

DIE KOPPLUNGSKONSTANTEN ${}^nJ(\text{SnC})$ UND ${}^{n+1}J(\text{SnH})$ IN EINIGEN VERBINDUNGEN MIT DER TETRAMETHYLDIZINNGRUPPE

B. MATHIASCH

*Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität Mainz,
 Joh.-Joachim Becher-Weg, D-6500 Mainz (B.R.D.)*

(Eingegangen den 22. Juni 1977)

Summary

Comparison of data on seven compounds containing the group tetramethyl-ditin shows a variation in the coupling constants depending on the lone pair electrons of the substituents.

Zusammenfassung

Sieben Verbindungen, die die Gruppe Tetramethyldizinn enthalten, zeigen im Zusammenhang mit Vergleichswerten das unterschiedliche Verhalten von Kopplungskonstanten in Abhängigkeit von freien Elektronenpaaren der Substituenten.

Die Gruppe Tetramethyldizinn $((\text{CH}_3)_2\text{SnSn}(\text{CH}_3)_2)$ bietet eingebaut in Verbindungen die Möglichkeit der Erfassung der Messgrößen ${}^2J(\text{SnH})$, ${}^3J(\text{SnH})$ bzw. ${}^1J(\text{SnC})$ und ${}^2J(\text{SnC})$, die mit Bindungseigenschaften in Bezug gebracht werden können. Die an sieben diese Gruppe enthaltenden Verbindungen gemessenen Kernresonanzparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Eine qualitative Deutung für die Größenänderungen der Kopplungskonstanten ${}^2J(\text{SnH})$ ist die Änderung des s-Anteils im $5 sp^3$ -Hybrid, das die Bindung Sn—C bewerkstelligt. Mit diesem Ansatz, der hier bei gleicher lokaler Orbitalsymmetrie um das Zinnatom erlaubt ist [4], lassen sich die induktiven Effekte der Bindungspartner auf die Tetramethyldizinngruppe wiedergeben.

Ähnlich wie die Kopplungskonstanten ${}^2J(\text{SnH})$ verhalten sich die Beträge ${}^1J(\text{SnC})$ (gemittelter Quotient ${}^1J(\text{SnC})/{}^2J(\text{SnH})$ $4.91 \pm 5\%$).

Die Beträge ${}^2J(\text{SnC})$ und ${}^3J(\text{SnH})$, die Kopplungen über die Sn—Sn-Bindung ansprechen, ändern sich gegensinnig. Die Verbindungen I bis VI enthalten als Bindungspartner der Tetramethyldizinngruppe Atome mit freien Elektronenpaaren. Sie bilden untereinander eine Gruppe, die relativ kleine Beträge ${}^3J(\text{SnH})$ und grosse Werte ${}^2J(\text{SnC})$ zeigt, während das Distannan VII in jene Reihe von

TABELLE 1

¹H- UND ¹³C-NMR-PARAMETER VON VERBINDUNGEN, DIE DIE GRUPPE TETRAMETHYLDIZINN ENTHALTEN (¹¹⁹Sn-WERTE, Me = CH₃, δ (ppm), J(Hz))

Nr.	Verbindung	Lösungsmittel	¹ H			¹³ C		
			δ	² J	³ J	δ	¹ J	² J
I	Me ₆ Sn ₃ S ₂ [1] ^a	C ₆ D ₆	0.52	53.9	14.3	-1.53	259	75
II	Me ₆ Sn ₃ Se ₂ [2] ^a	C ₆ D ₆	0.57	50.9	15.5	-2.53	238	69
III	Me ₆ Sn ₃ Te ₂ [2] ^a	C ₆ D ₆	0.69	48.0	16.8	-3.57	218	57
IV	Me ₄ Sn ₂ Cl ₂ [3]	CDCl ₃	0.93	53.5	13.3	1.65	281	80
V	Me ₄ Sn ₂ Br ₂	CD ₂ Cl ₂	1.06	53.0	14.2	0.83	270	74
VI	Me ₄ Sn ₂ I ₂	CD ₂ Cl ₂	1.19	52.2	15.0	-0.98	257	70
VII	Me ₄ Sn ₂ H ₂	C ₆ D ₆	0.26	53.1	17.5	-13.1	270	45

^a Tetramethylzinngruppe in 2,2,4,4,5,5-Hexamethyl-1,3-dichalkogena-2,4,5-tristannolanen.

Tetramethylzinnderivaten gehört, die über Bindungspartner ohne freie Elektronenpaare verfügt. Hier sind die Beträge ³J(SnH) relativ gross bei kleinen Werten ²J(SnC), vgl. Me₆Sn : ³J(SnH) 17.3 und ²J(SnC) 56 Hz [5], Me₂Sn(SnMe₃)₂: ³J(SnH) 21.5 Hz [6], (Me₂Sn)₆: ³J(SnH) 20.6 Hz [7], Et₆Sn₂ und n-Bu₆Sn₂: ²J(SnC) 40 bzw. 41 Hz [8].

Die Werte ²J(SnC) korrelieren gut mit den ersten atomaren Ionisierungspotentialen [9] der Bindungspartner in Verbindungen I bis VI, ²J(SnC)/IP 1.201 ± 7% Hz mol kJ⁻¹. Daraus wird die starke Abhängigkeit dieser Kopplungskonstanten von der Orbitalenergie der p-Elektronen deutlich. Im zweiten Fall, wo diese p-Elektronen nicht definiert sind (sp³-Hybride bei C und Sn), muss obiger Ansatz scheitern, ²J(SnC)/IP 0.715 ± 23%. Die gleiche Gruppenbildung ist für die Werte ³J(SnH) festzustellen: die Produkte ³J(SnH) · IP gemäss dem Pople-Santry Formalismus [10], zeigen in der Reihe I bis VI ähnliche Werte, 3645 ± 6.5%, aber im Falle der Bindungspartner H, C und Sn 5109 ± 11%. Obwohl diese Betrachtungen die Einflüsse freier Elektronenpaare auf die Kopplungskonstanten in der Tetramethylzinngruppe andeuten, sollte daran gedacht werden, dass atomare Ionisierungspotentiale nur Näherungen für Moleküle darstellen.

Darstellungen

Verbindungen V und VI wurden in analoger Weise dargestellt, vgl. auch IV [3]. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten sind in Tab. 2 angegeben. Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (Ar) durchgeführt.

Verbindungen V und VI. Ein Molteil Dimethylzinnndihydrid in Diäthyläther wurde bei Raumtemperatur mit einem Molteil Dimethylzinnndihalogenid versetzt. Nach 3 min ergab sich eine klare Lösung, aus der sich nach Zugabe von 2 Tropfen Pyridin spontan Wasserstoff entwickelte. Nach 24 h bei 280 K war die Wasserstoffentwicklung abgeschlossen. Die ausgeschiedenen farblosen Kristalle wurden durch Absaugen von gelborangen Nebenprodukten getrennt und aus Dichlormethan umkristallisiert.

Verbindung VII. VII wurde durch Reduktion von IV mit Lithiumalanat in Diäthyläther dargestellt, vgl. auch Darstellung von Butylhomologen [11,12]. Die ätherische Reaktionsmischung wurde mit entgastem, eiskaltem Wasser behandelt,

TABELLE 2

ANSÄTZE, AUSBEUTEN UND ANALYTISCHE DATEN VON V, VI UND VII

Ausgangsverb. und Menge (mmol)	Ausbeute (%)	Fp. (K) (Kp. (K/Torr))	Analysen (Gef. (Ber.) (%))			
			C	H	Sn	X
V Me_2SnBr_2 (20)	45	350 Zers.	10.5 (10.5)	2.53 (2.64)	52.0 (51.9)	33.9 (34.9)
VI Me_2SnI_2 (20)	36	340 Zers.	8.77 (8.71)	1.99 (2.19)	42.5 (43.1)	(46.0)
VII $\text{Me}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ (10)	80	(363/15)	(16.0)	(4.71)	77.0 (79.3)	— —

über Natriumsulfat getrocknet und vom Diäthyläther bei 293 K befreit. Zurück blieb eine farblose, ölige Flüssigkeit, die ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde. Es wird ein Kp. von 363 K bei 15 Torr berichtet [13]. Verbindung VII entflammt bei Wärmezufuhr an der Luft und kann deswegen nur mit verdünnten Säuren HNO_3 oder H_2SO_4 oxidiert werden!

Literatur

- 1 B. Mathiasch, *J. Organometal. Chem.*, **122** (1976) 345.
- 2 B. Mathiasch, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **432** (1977) 269.
- 3 B. Mathiasch, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **13** (1977) 13.
- 4 B. de Poorter und M. Gielen, *J. Organometal. Chem.*, **124** (1977) 161.
- 5 W. McFarlane, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1630.
- 6 J.D. Kennedy und W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 1219.
- 7 T.L. Brown und G.L. Morgan, *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 736.
- 8 T.N. Mitchell, *J. Organometal. Chem.*, **59** (1973) 189.
- 9 J. Barrett, *Die Struktur der Atome und Moleküle*, Chemie, Weinheim, 1970, S. 119.
- 10 J.A. Pople und D.P. Santry, *Mol. Phys.*, **8** (1964) 1.
- 11 A.K. Sawyer und H.G. Kuivila, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 1010.
- 12 R. Sommer, B. Schneider und W.P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.*, **692** (1966) 12.
- 13 W.P. Neumann, private Mitteilung.