

Molrefraktion elementorganischer Verbindungen, 1. Mitt.:

Einleitung. Die Refraktion der Sn—C-Bindung

Von

Jan J. Pohl*

(Eingegangen am 18. Januar 1968; endgültige Fassung am 2. Mai 1968)

Die Berechnung der Sn—C-Bindungsrefraktionskonstante anhand der Daten von 287 Verbindungen aus 112 Literaturzitaten ergibt die in Tabelle 5 zusammengefaßten Ergebnisse. Bei der Beteiligung eines aromatisch oder konjugiert mehrfach gebundenen Kohlenstoffatoms an der Sn—C-Bindung sind die gefundenen Sn—C-Bindungsrefraktionskonstanten wesentlich höher als im Falle eines primären oder sekundären Alkyl- oder isoliert mehrfach gebundenen Kohlenstoffatoms.

Results of the calculation of Sn—C bond refraction constants for 287 compounds, based on data from 112 references, are presented in table 5. Accordingly, Sn—C bond refraction constants appear to be essentially higher for carbon atoms with aromatic or conjugated multiple bonds than for primary or secondary carbon atoms in alkyl groups or carbon atoms with isolated multiple bonds.

Einleitung

„Neue organische Verbindungen sollten nicht nur durch den Schmelzpunkt und den Siedepunkt, sondern auch durch die Angabe der Dichte, des Brechungsindex, der Kristallform, von $[\alpha]$ und den spektralen Eigenschaften charakterisiert werden“, schrieb *van Weerden*¹ im Jahre 1941. Dieser Satz hat auch im Bereich der elementarorganischen Verbindungen seine Gültigkeit. Trotzdem findet man diese Daten in den großen Referateorganen nicht immer, weil es in der Originalliteratur üblich

* Österreichische Mineralölverwaltung A.G., Laboratorium für Verarbeitung, A-2320 Schwechat bei Wien.

¹ *W. J. van Weerden*, Chem. Weekblad 38, 51 (1941).

ist, auch elementorganische Verbindungen lediglich über Schmelzpunkt und Siedepunkt — eventuell durch spektrale Daten — zu charakterisieren und zu identifizieren.

Die Bestimmung von Brechungsindex und Dichte — durch zwei in den meisten Fällen einfach und rasch ausführbare Messungen — erlaubt eine einfache Kontrolle der Identität und der Reinheit des erhaltenen Produktes. Da die Daten des Brechungsindex und der Dichte allein noch zu wenig spezifisch sind, versuchte man schon frühzeitig, sie miteinander und mit anderen Molekülcharakteristika zu umfassenderen Aussagen zu verknüpfen.

„Will man die Additivität eines Moleküls in bezug auf den Brechungsexponenten ermitteln, so ist die erste Aufgabe, diesen mit der Molekülgröße in irgendeine Beziehung zu setzen. Der einfachste Ausdruck wäre das Produkt aus Molekulargewicht und dem Brechungsindex des Körpers, bezogen auf einen bestimmten Strahl und eine bestimmte Temperatur; gewählt wurde Natriumlicht und die Temperatur von 20°, womit der Ausdruck lautete $M \times n_D^{20}$, der als molekularer Brechungskoeffizient bezeichnet werden soll“, schrieb *Eisenlohr* im Jahre 1912². Obwohl er noch einige weitere Publikationen über dieses Thema veröffentlichte³, setzte sich seine Formel, wie mehrere andere rein empirisch abgeleitete Ausdrücke, indessen nicht durch.

Zur Berechnung der Molekularrefraktion verwendete man und verwendet man auch heute im allgemeinen den *Lorenz—Lorentz*schen Ausdruck $MR_L = (n^2 - 1)/(n^2 + 2) \cdot M/d$, der nach seiner Ableitung den Raum angibt, den das Molekül ohne seinen Schwingungsraum einnimmt. Wir sehen dementsprechend im Zahlenwert dieses Ausdruckes eine relative Angabe der Raumerfüllung (cm³ je Mol), wenn auch streng genommen die Ableitung nur mit bestimmten Einschränkungen gilt.

Erst in den letzten anderthalb Jahrzehnten griffen *A. I. Vogel* und Mitarbeiter sowie *Sayre* den alten Ausdruck von *Eisenlohr* auf, bewiesen seine Nützlichkeit und führten die Bezeichnung $MR_E = M \cdot n_D^{20}$ ein. *Vogel* veröffentlichte erstmalig⁴ 36 Atomrefraktionskonstanten, die auf Grund von eigenen Messungen an einer großen Anzahl von organischen Verbindungen nach *Lorenz—Lorentz*, aber auch nach *Eisenlohr*, berechnet wurden.

Einen zweiten bedeutsamen Schritt tat *Vogel* mit der Übernahme des Bindungsrefraktionskonzeptes von *Denbigh*⁵: danach muß die Refraktion eher den Bindungselektronen zwischen den Atomen als den

² *F. Eisenlohr*, *Spektrochemie organischer Verbindungen*, Enke, Stuttgart, 1912, S. 12—14.

³ *F. Eisenlohr* und *E. Wohlisch*, *Ber. dtseh. chem. Ges.* **53**, 1746 (1920); *F. Eisenlohr* und *L. Schulze*, *ibid.* **57**, 1808 (1925); *F. Eisenlohr*, *ibid.* **53**, 2053 (1920); **54**, 299 (1921); *Z. angew. Chem.* **34**, 266 (1921); *Fortschr. Chem. Phys. u. physikal. Chem.* **18**, 521 (1925).

⁴ *A. I. Vogel*, *J. chem. Soc.* **1948**, 1842.

⁵ *K. G. Denbigh*, *Trans. Farad. Soc.* **36**, 936 (1940); *B. C. Vickery* und *K. G. Denbigh*, *ibid.* **45**, 61 (1949).

Atomen selbst zugeschrieben werden. Dieses Konzept wurde anhand der *Lorenz—Lorentz*schen Formel ausgesprochen und konnte auf dem Gebiete der Organosiliciumverbindungen von *Warrick*⁶, für Organozinnverbindungen von *West* und *Rochow*⁷ sowie für verschiedene Organometallverbindungen von *Vogel*⁸ erfolgreich verwendet werden. *Vogel* hat die ermittelten Bindungsrefraktionskoeffizienten (nach *Sayre*⁹ besser als Bindungsrefraktionskonstanten benannt) nach der Formel von *Lorenz—Lorentz* (BR_L) und die korrespondierenden nach dem Ausdruck von *Eisenlohr* (BR_E) zusammengefaßt¹⁰.

Sayre bewies später^{9, 11, 12} anhand von Daten für P-, Sn- und Si-organische Verbindungen so eindeutig die Überlegenheit des Bindungsrefraktionskonzeptes, daß in der vorliegenden Arbeit unter völliger Vernachlässigung von Atomrefraktionskonstanten nur mit Bindungsrefraktionskonstanten gerechnet wird.

Extrapolation von Dichte- und Brechungsindexdaten

Daten der Dichte und des Brechungsindex von zinnorganischen Verbindungen, die bei anderen Temperaturen als bei 20° gemessen waren, wurden unter Verwendung des Koeffizienten 0,0011/°C für d - und 0,00047/°C für n -Werte umgerechnet. Die Werte dieser Koeffizienten ließen sich auf Grund der in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßten Daten von chemisch-analytisch durchwegs als rein charakterisierten zinnorganischen Verbindungen ermitteln. Die Molekulargewichte der behandelten Verbindungen wurden unter Verwendung einer Atomgewichtstabelle aus dem Jahre 1966 errechnet.

Die verwendeten Bindungsrefraktionskonstanten

Zur Berechnung der Molrefraktionsdaten werden in der vorliegenden Arbeit in Übereinstimmung mit⁸ und¹¹ — und im Gegensatz zu *West* und *Rochow*, die Werte von *Denbigh* u. a. verwendeten — vorwiegend die von *Vogel* u. a. vorgeschlagenen Bindungsrefraktionswerte¹⁰ herangezogen. Tab. 3 gibt eine Übersicht über die benützten Konstanten.

⁶ *E. L. Warrick*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2455 (1946).

⁷ *R. West* und *E. G. Rochow*, *ibid.* **74**, 2490 (1952).

⁸ *A. I. Vogel*, *W. T. Cresswell* und *J. Leicester*, J. Physic. Chem. **58**, 174 (1954).

⁹ *R. Sayre*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5438 (1958).

¹⁰ *A. I. Vogel*, *W. T. Cresswell*, *G. J. Jeffery* und *J. Leicester*, J. chem. Soc. **1952**, 531, 535.

¹¹ *R. Sayre*, J. chem. and engng. Data **6**, 560 (1961).

¹² *R. Sayre*, *ibid.* **9**, 146 (1964).

Die Refraktion der Sn—C-Bindung

Die ständig wachsende Bedeutung der Chemie der zinnorganischen Verbindungen erfordert eine Ergänzung und Korrektur der in ⁷, ⁸ und ¹¹ angegebenen Werte der Bindungsrefraktionskonstanten für diese Verbindungsklasse. Dies ist um so leichter möglich, als die in den letzten Jahren in der Literatur veröffentlichten Daten der Eigenschaften neu synthetisierter zinnorganischer Verbindungen eine geeignete, immer breiter werdende Grundlage für die Berechnung dieser Konstanten darstellen.

Als erstes sei die Sn—C-Bindungsrefraktionskonstante diskutiert. Die Länge der C—Sn-Bindung ist mit 2,17 Å größer als die der C—C-, C—Si- bzw. C—Ge-Bindung mit 1,54, 1,94 bzw. 1,99 Å. Die Reaktivität der Sn—C-Bindung ist höher, die thermische Beständigkeit der Stannane dagegen kleiner als die der Alkane, Silane oder Germane. Im Falle der Elemente der IVA-Gruppe treten — mit Ausnahme des Kohlenstoffs — unter Beteiligung ihrer d-Orbitale d_{π} — p_{π} -Bindungen auf. Nachfolgend wird die Sn—C-Bindung in Abhängigkeit des Bindungszustandes des an ihr beteiligten C-Atoms untersucht.

Aus den in Tab. 4 zusammengefaßten Bindungsrefraktionskonstanten ist ersichtlich, daß für Sn—C-Bindungen, die ein aliphatisch bzw. aromatisch gebundenes Kohlenstoffatom enthalten, verschiedene Werte vorgeschlagen wurden. Eine derartige Unterteilung erscheint immer dann als sinnvoll, wenn die dadurch bedingte Verfeinerung der vorgeschlagenen Werte die durch die wahrscheinlichen Fehler der Einzelmessungen bedingte Schwankung der Größe der Konstanten merklich übersteigt.

Eine Durchsicht des von *West* und *Rochow*, *Vogel* u. a. und *Sayre* verwendeten Datenmaterials zeigt, daß in ⁷ und ⁸ nur die Daten von nicht substituierten Tetraalkylstannanen verwendet wurden, während in ¹¹ die Daten von alkyl- und alkenylsubstituierten Stannanen zur Berechnung der Sn—C_{al}-Konstante herangezogen wurden.

Auf Grund des nun wesentlich größeren vorliegenden Datenmaterials ist zu ersehen, daß sich besonders die BR_E -Werte der vierfach mit primären Alkylgruppen substituierten Stannane [Auswertung von 58 Verbindungen, z. B. $(CH_3)_2Sn(C_2H_5)_2$] von denen solcher Stannane unterscheiden, die primäre Alkylgruppen mit funktionellen Gruppen im weiteren Sinne enthalten [Auswertung von 80 Verbindungen, z. B. $(CH_3)_3SnCH_2Cl$ oder $({}^n C_4H_9)_3SnCH_2CH=CH_2$]. Sie sind im Falle der letzteren durchwegs merklich größer.

Die Verwendung getrennter Konstanten für Sn—C_{prim.} und Sn—C_{sek.}, wie ursprünglich von *West* und *Rochow* vorgeschlagen wurde, kann in Übereinstimmung mit *Vogel* u. a.⁸ auch auf Grund des erweiterten

Datenmaterials (Auswertung von 31 Verbindungen mit sekundären Alkylgruppen) nicht empfohlen werden: der Unterschied der BR_L -Werte ist kleiner als bei obigen Autoren. Konstanten für Sn—C_{tert.} konnten nicht bestimmt werden. Die Werte für Sn—C_{ar} in ⁷ und ⁸ zeigen zur Genüge, daß wegen eventueller Meßfehler zur Ermittlung von Bindungsrefraktionskonstanten die Daten von nur zwei bis drei Verbindungen nicht ausreichen.

Das Datenmaterial für Sn—C-Bindungen unter Beteiligung von doppelt (Auswertung von 28) und dreifach (Auswertung von 49 Verbindungen) gebundenen Kohlenstoffatomen beweist einen derart starken Einfluß einer eventuellen Konjugation dieser Mehrfachbindung auf die Sn—C-Bindungsrefraktionskonstanten, daß es notwendig erscheint, getrennte Werte für die Ab- bzw. Anwesenheit einer Konjugation zu bestimmen. Die Konstanten erhalten im Falle des Auftretens konjugierter Mehrfachbindungen stark erhöhte Werte (12 bzw. 21 untersuchte Beispiele).

Aus den Daten für die Berechnung der Sn—C_{ar}-Bindungsrefraktionskonstanten (Auswertung von 41 Verbindungen) ist in Übereinstimmung mit *Sayre*¹¹ ersichtlich, daß die Sn—C_{ar}-Bindung infolge der schon oben erwähnten Wirkung der Nachbarschaft konjugierter Mehrfachbindungen eindeutig höhere BR_L - und BR_E -Werte aufweist als die Sn—C_{al}-Bindung.

Eine Zusammenstellung der erhaltenen Bindungsrefraktionskonstanten unter Berücksichtigung des Bindungszustandes des an der Sn—C-Bindung beteiligten Kohlenstoffatoms ist in Tab. 5 gegeben. Der Einfluß des Bindungszustandes des an einer Sn—C-Bindung beteiligten Kohlenstoffatoms auf die Länge und Polarisierung — und damit auf die Refraktionskonstante — der Sn—C-Bindung spiegelt sich in den Daten dieser Tabelle eindeutig wider.

Für näherungsweise Berechnungen erscheint die Verwendung der in der ersten und letzten Spalte von Tab. 5 angegebenen Refraktionskonstanten der Sn—C_{al}- und Sn—C_{ar}-Bindung im allgemeinen als hinreichend genau. Es muß jedoch nochmals betont werden, daß bei der Verwendung der in Tab. 3 angegebenen Bindungsrefraktionskonstanten im Falle der Nachbarschaft konjugierter Mehrfachbindungen die Sn—C-Bindungskonstante so stark erhöhte Werte erhält, daß in diesem Fall die Verwendung der Mittelwerte für die Sn—C_{al}-Bindung unter keinen Umständen empfohlen werden kann. Eine spätere Untersuchung soll klären, wieweit die Verwendung getrennter Konstanten für konjugierte und nichtkonjugierte C—C-Mehrfachbindungen die Unterschiede der angegebenen Detailwerte mindern.

Zu berücksichtigen wäre weiterhin, daß das behandelte Datenmaterial zwangsläufig einen willkürlichen Ausschnitt aus dem gesamten möglichen

Datenbereich darstellt. Die Existenzberechtigung der hier vorgeschlagenen Werte liegt folglich nur in ihrer praktischen Verwendbarkeit. Aus der gleichen Überlegung heraus wurden einige Literaturdaten, die eher mit einem Druck- als mit einem Meßfehler behaftet schienen, in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

Die Diskussion der Sn—C-Bindungsrefraktionskonstanten zeigt, daß die Nachbarschaft von (C—C)- π -Elektronensystemen infolge Überlappung mit freien Sn-d-Orbitalen niedriger Energie Doppelbindungsanteile in der Sn—C-Bindung bewirkt. Die Sn—C-Bindungsrefraktionskonstanten ändern dadurch ziemlich stark ihre mittleren Normalwerte.

Die Verwendung dieser Sn—C_{al}-Bindungskonstante für den Fall der Beteiligung eines konjugiert doppelt- oder dreifachgebundenen Kohlenstoffatoms an der Sn—C-Bindung würde zu falschen Resultaten führen.

Die in Tab. 5 zusammengestellten Konstanten ermöglichen die Berechnung der Molrefraktion zinnorganischer Verbindungen unter Vermeidung systematischer Fehler.

Eine tabellarische Zusammenfassung der Daten der ausgewerteten Verbindungen sowie eine Liste der verwendeten Literaturstellen können beim Autor angefordert werden.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. U. Wannagat, Braunschweig, für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Dichte einiger zinnorganischer Verbindungen von der Temperatur

Verbindung	$d_4^{t_1}$	t_1	Lit.	$d_4^{t_2}$	t_2	Lit.	$\Delta d/^\circ\text{C}$
Diäthyl- ϵ -brom-pentylzinnbromid	1,7113	20,0	¹³	1,7071	25,3	¹³	0,0008
Triäthyl- ϵ -brom-pentylstannan	1,3723	20	¹³	1,3699	22,6	¹³	0,0009
Hexaäthyl-distannan	1,3795	17,8	¹⁴	1,3774	20	¹⁴	0,0010
1,1,2,2-Tetraäthyl-1,2-di-n-propylstannan	1,3346	16,5	¹⁴	1,3313	20	¹⁴	0,0010
Tetramethylstannan	1,2905	25	¹⁵	1,2817	30	¹⁵	0,0018
Tetraäthylstannan	1,1916	25	¹⁵	1,1857	30	¹⁵	0,0012

¹³ G. Gruttner, E. Krause und M. Wiernik, Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 1549 (1917).

¹⁴ G. Gruttner, ibid. **50**, 1808 (1917).

¹⁵ H. Korsching, Z. Naturforsch. **1**, 219 (1946).

¹⁶ G. Gruttner und E. Krause, Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 1802 (1917).

¹⁷ E. Krause, ibid. **51**, 1447 (1918).

Tabelle 2. Abhängigkeit des Brechungsindex einiger zinnorganischer Verbindungen von der Temperatur

Verbindung	$n_D^{t_1}$	t_1	Lit.	$n_D^{t_2}$	t_2	Lit.	$\Delta n/^\circ\text{C}$
Diäthyl- ϵ -brom-pentylzinnbromid	1,54707	20,3	¹³	1,54018	35,6	¹³	0,00045
Tri-n-propylzinnchlorid	1,49102	28,0	¹⁶	1,48774	35,4	¹⁶	0,00044
Tri-n-propylzinnjodid	1,54082	21,0	¹⁶	1,53673	30,4	¹⁶	0,00044
Triäthyl- ϵ -brom-pentylstannan	1,50563	19,1	¹³	1,49897	35,0	¹³	0,00042
Triisobutylzinnbromid	1,50460	20	¹⁶	1,49540	41,6	¹⁶	0,00043
Tetra-n-propylstannan	1,47448	20,2	¹⁶	1,46144	50,8	¹⁶	0,00043
Tetramethylstannan	1,4415	20	¹⁵	1,4354	30	¹⁵	0,0006
Dimethyl- ϵ -brom-pentylzinnbromid	1,54983	24,0	¹³	1,54665	32,0	¹³	0,00040
Tetraäthylstannan	1,4693	25	¹⁵	1,4668	30	¹⁵	0,0005
1,1,2,2-Tetraäthyl-1,2-di-n-propylstannan	1,53541	15,3	¹⁴	1,52926	29,0	¹⁴	0,00045
Zinntetrabromid	1,66762	22,4	¹⁶	1,65850	37,8	¹⁶	0,00059
Trimethylzinnjodid	1,57238	28,0	¹⁶	1,56586	39,0	¹⁶	0,00059
Tetraisopentylstannan	1,47242	16,0	¹⁷	1,46597	30,9	¹⁷	0,00043
1,10-Bis-triäthylzinn-n-decan	1,49835	20,7	¹³	1,48692	49,2	¹³	0,00040

Tabelle 3. Die verwendeten Bindungsrefraktionskonstanten

Bindung	BR_L	Lit.	BR_E	Lit.	Bindung	BR_L	Lit.	BR_E	Lit.
C—H	1,676	¹⁰	3,87	¹⁰	C—C	1,296	¹⁰	12,86	¹⁰
C=C	4,17	¹⁰	19,39	¹⁰	C \equiv C _{terminal}	5,87	¹⁰	25,04	¹⁰
C \equiv C _{non term.}	6,24	¹⁰	24,83	¹⁰	C—C _{cycloprop}	1,49	¹⁰	11,28	¹⁰
C—C _{cyclobut}	1,37	¹⁰	11,44	¹⁰	C—C _{cyclopent}	1,26	¹⁰	11,95	¹⁰
C—C _{cyclohex}	1,27	¹⁰	12,24	¹⁰	C _{ar} —C _{ar}	2,688	¹⁰	15,67	¹⁰
C _{al} —C _{ar}	1,424	¹²	14,26	¹²	C—F	1,44*	¹⁰	28,27	¹⁰
C—Cl	6,51	¹⁰	56,80	¹⁰	C—Br	9,39	¹⁰	124,51	¹⁰
C—J	14,61	¹⁰	202,46	¹⁰	C—O _{ather.}	1,54	¹⁰	17,71	¹⁰
C—O _{acetal.}	1,46	¹⁰	17,46	¹⁰	C=O	3,32	¹⁰	29,39	¹⁰
C=O _{methylket}	3,49	¹⁰	29,50	¹⁰	C—S	4,61	¹⁰	32,84	¹⁰
C—N	1,57	¹⁰	14,51	¹⁰	C \equiv N	4,82	¹⁰	29,91	¹⁰
O—H _{alkohol.}	1,66	¹⁰	13,15	¹⁰	Si—C _{al}	2,47	¹²	18,57	¹²
Si—H	3,17	¹²	10,39	¹²	Si—O	1,83	¹²	21,93	¹²

* Dieser Wert kann nicht empfohlen werden. Ein korrigierter Wert wird demnächst vorgeschlagen.

Tabelle 4. Literaturangaben der Refraktionskonstanten der Sn—C-Bindung

Bindung	BR_L	Lit.	BR_L	Lit.	BR_L	Lit.	BR_E	Lit.
Sn—C _{al}	4,09 (prim.)	7	4,16	8	4,170	¹¹	54,09	¹¹
	4,24 (sec.)	7						
Sn—C _{ar}	3,54	7	3,78	8	4,548	¹¹	64,14	¹¹

Tabelle 5. Die ermittelten Refraktionskonstanten der Sn—C-Bindung

Struktur	BR_L	Anzahl Verb.	Mittlere Abweichung	BR_L	Anzahl Verb.	Mittlere Abweichung
Sn—C _{al}	4,155	199	0,336	56,92	246	1,84
Sn—C _{pr} in Stannanen mit nichtsubstituierten Alkylgruppen	4,128	49	0,102	54,18	58	0,37
Sn—C _{pr} in Stannanen, die mit funktionellen Gruppen substituierte Alkylgruppen enthalten	4,038	57	0,486	58,17	80	2,69
Sn—C _{sec}	4,190	25	0,267	56,32	31	1,23
Sn—C= (nicht konjugiert)	3,986	15	0,258	54,40	16	1,50
Sn—C≡ (nicht konjugiert)	3,639	25	0,327	55,62	28	2,22
Sn—C= (konjugiert)	4,971	11	0,633	63,65	12	2,67
Sn—C≡ (konjugiert)	4,954	17	0,503	60,40	21	2,78
Sn—C _{ar}	5,006	22	0,925	61,43	41	3,79

al = aliphatisch, pr = primär, sec = sekundär, ar = aromatisch.