

MARIA-REGINA KULA, CORNELIUS G. KREITER
und JÖRG LORBERTH

PMR-Spektren von Organozinn-diäthylamiden

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 7. Dezember 1963)

Die PMR-Spektren der Organozinn-diäthylamide $R_n\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{4-n}$ mit $R = \text{CH}_3$, C_6H_5 und $n = 0, 1, 2, 3$ werden mitgeteilt und diskutiert. Sie sprechen für eine rein kovalente Bindung zwischen Zinn und Stickstoff.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zur Reaktivität der Zinn-Stickstoff-Bindung haben wir die PMR-Spektren einiger Zinn-diäthylamide aufgenommen. Die sehr einfachen PMR-Spektren der Verbindungen $R_n\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{4-n}$ mit $R = \text{CH}_3$, C_6H_5 und $n = 0, 1, 2, 3$ erlauben eine eindeutige Zuordnung der Protonensignale. Wie bei anderen Zinnverbindungen der allgemeinen Formel $R_n\text{SnX}_{4-n}^{1-3}$, lassen sich auch hier mit der Änderung der Art und Anzahl der Reste R lineare Gesetzmäßigkeiten erkennen.

Besonders bemerkenswert ist die Spin-Spin-Kopplung der Methylenprotonen der *N*-Äthylgruppen mit den Zinnisotopen ^{117}Sn und ^{119}Sn . Die Kopplung mit ^{115}Sn wird wegen dessen geringer natürlicher Konzentration von 0.34% außer Acht gelassen. Das Auftreten dieser Kopplungskonstanten spricht eindeutig für eine rein kovalente Bindung zwischen Zinn- und Stickstoffatom. Eine Spinkopplung der Zinnkerne mit den Methylprotonen der *N*-Äthylgruppen wird, wie zu erwarten, nicht beobachtet.

Protonensignale der Zinn-Methyl- und Zinn-Phenyl-Gruppen

In der Verbindungsreihe $(\text{CH}_3)_n\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{4-n}$ erfährt das scharfe Methylsingulett mit steigendem n eine geringfügige Verschiebung nach höheren Feldstärken. Die gleiche Tendenz zeigen auch die breiten Banden der *ortho*ständigen Protonen in der Reihe $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{4-n}$, während die Signale der *meta*- und *para*ständigen Phenylprotonen im wesentlichen an der gleichen Stelle verharren. Die chemische Verschiebung zwischen den *ortho*ständigen Phenylprotonen auf der einen und den *meta*- und *para*ständigen Phenylprotonen auf der anderen Seite ist somit in der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ am kleinsten und in der Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ am größten. Es sei hier daran erinnert, daß bei Zinnverbindungen der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{H}, \text{C}_5\text{H}_5$) diese Verschiebung so klein ist, daß die Phenylprotonen nur ein einziges, recht scharfes Signal zeigen.

¹) N. FLITCROFT und H. D. KAESZ, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1377 [1963].

²) E. AMBERGER, H. P. FRITZ, C. G. KREITER und M. R. KULA, Chem. Ber. **96**, 3270 [1963].

³) H. P. FRITZ und C. G. KREITER, Metallorg. im Druck.

Spin-Spin-Kopplung $^{117,119}\text{Sn}-\text{CH}_3$

Die Spinkopplung der Methylprotonen mit den benachbarten Zinnkernen nimmt in der Reihe $(\text{CH}_3)_n\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{4-n}$ mit wachsender Anzahl der *N*-Äthylgruppen stark zu. Die Satellitensignale sind deutlich aufgespalten, so daß sich auf Grund der relativen Intensitäten, wie auch aus dem Vergleich der magnetischen Momente der Zinnisotopen 117 und 119 die Proton-Zinn-Kopplungskonstanten zuordnen lassen.

Chemische Verschiebung der N-Äthylgruppen

Im Vergleich zu Diäthylamin mit den chemischen Verschiebungen 62.5 Hz und 155.2 Hz für die Methyl- bzw. Methylenprotonen ist bei den Sn-Verbindungen vor allem auf die Verschiebung des Methylsignals nach niederen Feldstärken um 30 Hz in der Phenylreihe und um 20 Hz in der Methylreihe hinzuweisen. Hingegen erscheinen in allen untersuchten Verbindungen die Methyltripletts nahezu an der gleichen Stelle wie bei Diäthylamin. Auch die Spin-Spin-Kopplung der Methyl- und Methylenprotonen in den *N*-Äthylgruppen der Zinnverbindungen ist von gleicher Größe wie die im Diäthylamin.

Spin-Spin-Kopplung $^{117,119}\text{Sn}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Auf beiden Seiten des in ein Quartett aufgespaltenen Methylsignals der *N*-Äthylgruppen erscheinen symmetrisch Satellitenbanden, die auf Spin-Spin-Kopplung der Zinnisotopen 117 und 119 mit den Methylenprotonen zurückgeführt werden müssen. Eine deutliche Aufspaltung der Satellitensignale in die den beiden Isotopen zugehörigen Sätze ist allerdings nicht erkennbar, was der geringfügigen Signalverbreiterung durch Quadrupolwechselwirkung von ^{14}N mit den benachbarten Kernen zuzuschreiben ist. Die $^{117,119}\text{Sn}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ -Kopplungskonstanten sind wiederum abhängig von Art und Anzahl der Substituenten am Zinn. Die größte Kopplungskonstante von fast 50 Hz zeigt $\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$. Steigende Substitution der *N*-Äthylgruppen verkleinert die Konstante, wobei die Wirkung der Methylgruppen stärker als die der Phenylgruppen ist.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. WIBERG für sein Interesse und die Förderung der Arbeit. Dem MINISTERIUM FÜR WISSENSCHAFT UND FORSCHUNG danken wir für die Überlassung des PMR-Spektrometers und Fräulein BÜHLER für ihre Mithilfe bei der Aufnahme der Spektren. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT gebührt unser Dank für zwei Stipendien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsmaterial: Mit Ausnahme von Methylzintrichlorid wurden alle für die Umsetzungen benötigten Methyl- und Phenylzinthalogenide nach einem von K. A. KOTSCHESKOW⁴⁾ beschriebenen Verfahren dargestellt und durch Destillation bzw. Umkristallisieren gereinigt. Methylzintrichlorid wurde durch Umsetzung von Methyl-triphenylstannan mit Zinntetrachlorid im Molverhältnis 1 : 3 erhalten und von dem dabei gleichfalls entstehenden Phenylzintrichlorid durch fraktionierte Destillation getrennt⁵⁾.

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1661 [1933]; 62, 996 [1929].

⁵⁾ M. E. PAWLOWSKAJA und K. A. KOTSCHESKOW, C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 49, 263 [1945], C. A. 40, 5696 [1946].

Organozinn-diäthylamide: Verbindungen des Typs $R_n\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{4-n}$ ($R = \text{CH}_3$ oder C_6H_5) ließen sich mit guten Ausbeuten nach den in der Literatur angegebenen Vorschriften⁶⁻⁹⁾ herstellen. Das benötigte *Lithiumdiäthylamid*¹⁰⁾ war nach einem von D. SCHMID⁸⁾ modifizierten Verfahren in absol. Diäthylamin erhältlich und wurde als feine Suspension eingesetzt.

Im einzelnen wurde wie folgt verfahren: In einer geschlossenen, vollkommen trockenen und mit Stickstoff gefüllten Apparatur wurde in absol. Petroläther suspendiertes *Lithiumdiäthylamid* vorgelegt. Unter kräftigem magnetischem Rühren ließ man das jeweilige *Zinnhalogenid* entweder rein oder in absol. Petroläther zutropfen. Lithiumdiäthylamid wurde dabei im Überschuß eingesetzt, und zwar auf 0.8 Mol R_3SnX , 0.4 Mol R_2SnX_2 , 0.3 Mol RSnX_3 und 0.2 Mol SnX_4 jeweils 1 Mol $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Anschließend wurde die Lösung vom Lithiumhalogenid und überschüss. Lithiumdiäthylamid abfiltriert und durch fraktionierte Destillation aufgearbeitet. Dabei war auf peinlichsten Feuchtigkeitsausschluß zu achten. Die Ausbeuten an *Organozinn-diäthylamiden* (vgl. Tab. 1) lagen zwischen 40 und 80% der Theorie.

Tab. 1. Nach obigem Verfahren dargestellte Organozinn-diäthylamide

Verbindung	Eigenschaft	Sdp. (°C/Torr)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	farblose Flüssigkeit	140/720
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	farblose Flüssigkeit	65/0.1
$\text{CH}_3\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	farblose Flüssigkeit	92/0.1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	hellgelbe Kristalle	165–170/0.1 (Schmp. 40°)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	hellgelbe Flüssigkeit	145–150/0.1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	hellgelbe Flüssigkeit	130/0.1
$\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$	hellgelbe Flüssigkeit	116/0.1

Aufnahme der Spektren: Die Spektren wurden bei 32° mit einem A 60 Analytical NMR-Spektrometer der Varian-Ass., Palo Alto, an 20-proz. CCl_4 -Lösungen mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die Angaben der chemischen Verschiebungen δ (Tab. 2 und 3)

Tab. 2. Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J für Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)_n\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{4-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$)

Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten	$\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$	$\text{CH}_3\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SnN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
$\delta \text{CH}_3\text{—Sn}$		21.5	15.5	11.7
$J \text{CH}_3\text{—}^{119}\text{Sn}$		68.8	59.8	55.0
$J \text{CH}_3\text{—}^{117}\text{Sn}$		66.0	57.2	52.4
$\delta \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—N}$	66.5	62.2	60.0	59.2
$\delta \text{CH}_2\text{—N}$	184.7	179.5	176.7	173.5
$J \text{CH}_2\text{—N—}^{117}, ^{119}\text{Sn}$	49.8	47.0	45.5	44.4
$J \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—N}$	7.0	7.0	7.0	7.0

⁶⁾ E. WIBERG und R. RIEGER, Dtsch. Bundes-Pat. 1 121 050, C. A. 56, 14 328 [1962].

⁷⁾ Dissertat. R. RIEGER, Univ. München 1962.

⁸⁾ Dissertat. D. SCHMID, Univ. München 1963.

⁹⁾ I. M. THOMAS, Canad. J. Chem. 39, 1386 [1961].

¹⁰⁾ K. ZIEGLER, Liebigs Ann. Chem. 511, 64 [1937]; Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IV/2, S. 760, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

beziehen sich auf das TMS-Signal in Hz, wobei nach niedrigeren Feldstärken positive Werte angegeben werden. Die Genauigkeit der Ausmessung der Spektren wird auf ± 0.5 Hz geschätzt.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J für Verbindungen des Typs $(C_6H_5)_nSn[N(C_2H_5)_2]_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3$)

Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten	$C_6H_5Sn[N(C_2H_5)_2]_3$	$(C_6H_5)_2Sn[N(C_2H_5)_2]_2$	$(C_6H_5)_3SnN(C_2H_5)_2$
$\delta \text{ CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}$	63.4	64.6	63.6
$\delta \text{ CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}$	184.2	185.0	188.2
$J \text{ CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}$	7.0	7.0	7.0
$J \text{ CH}_2-\text{N}-^{117, 119}\text{Sn}$	47.5	46.2	45.2
$\tau (o)\text{C}_6\text{H}_5-\text{Sn}$	2.50	2.48	2.40
$\tau (m,p)\text{C}_6\text{H}_5-\text{Sn}$	2.64	2.66	2.64