

Journal of Organometallic Chemistry, 234 (1982) 277–285
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

UNTERSUCHUNGEN ZUM ELEKTRONISCHEN EINFLUSS VON ORGANYLLIGANDEN

IV *. ^{13}C -NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DER GEGEN- SEITIGEN BEEINFLUSSUNG VON ORGANYLLIGANDEN IN TRIETHYLZINNORGANYLVERBINDUNGEN

DIRK STEINBORN *, MICHAEL BUTHGE, RUDOLF TAUBE, REINER RADEGLIA,
KLAUS SCHLOTHAUER und KARIN NOWAK

*Technische Hochschule "Carl Schorlemmer", Leuna—Merseburg, Sektion Chemie und
Sektion Physik, 4200 Merseburg (D.D.R.)*

(Eingegangen den 4. März 1982)

Summary

By means of ^{13}C NMR spectroscopy, the coupling constants $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{\text{Et}})$ of 18 compounds of the SnEt_3R type (R = organo group) have been measured. These coupling constants have been shown to reflect the change induced by R in the s-content of the tin hybrid orbitals of the $\text{Sn}-\text{C}_{\text{Et}}$ bonds. The series of the influence of R obtained on the basis of the coupling constant mentioned as a parameter is compared with a *trans*-influence series of R obtained on organo-mercury compounds. Occurring differences are attributed to different modes of bonding of the group R at the central atom.

Zusammenfassung

Von 18 Verbindungen des Typs SnEt_3R (R = Organylgruppe) wurde ^{13}C -NMR-spektroskopisch die Kopplungskonstante $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{\text{Et}})$ gemessen. Es wird gezeigt, dass diese die durch R induzierte Änderung des s-Charakters der Zinnhybridorbitale in den $\text{Sn}-\text{C}_{\text{Et}}$ -Bindungen widerspiegelt. Die mit dieser Kopplungskonstante als Parameter erhaltene Einflussreihe von R wird mit einer an Quecksilberorganylen aufgestellten *trans*-Einfluss-Serie von R verglichen. Auftretende Differenzen werden auf unterschiedliche Bindungsverhältnisse der Reste R am Zentralatom zurückgeführt.

* III. Mitteilung vgl. Lit. 1.

Einleitung

Untersuchungen zum elektronischen Einfluss von Organylliganden sind von grundlegender Bedeutung für ein tieferes Verständnis von Reaktivität und Stabilität metallorganischer Verbindungen und haben in letzter Zeit ein zunehmendes Interesse erlangt. Wir konnten kürzlich zeigen [2], dass für Verbindungen des Typs $\text{RHgCH}_2\text{CHMe}_2$ (R = Organylgruppe) die Kopplungskonstante $^1J(^{199}\text{Hg}-^{13}\text{C}_{\text{i-Bu}})$ ein theoretisch begründetes Mass für den *trans*-Einfluss von R darstellt.

Die gegenseitige koordinationschemisch bedingte Beeinflussung von Liganden ("mutual influence of ligands") hängt in gewissem Ausmass auch vom untersuchten Komplexotyp ab, (vgl. z.B. [3,4]). Um diesen Aspekt bei Organylliganden zu untersuchen, haben wir Verbindungen SnEt_3R synthetisiert und die Grösse der $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{\text{Et}})$ Kopplungskonstanten gemessen. Zinnorganyle dieses Typs erschienen uns besonders geeignet, weil die analoge Kopplungskonstante in den Methylkomplexen SnMe_3R durch den Fermi-Kontakt-Term in ΔE -Näherung beschrieben werden kann [1]. Um mit der genannten *trans*-Einfluss-Serie von Carbanionen vergleichbare Resultate zu erhalten und insbesondere

TABELLE 1

ÜBERSICHT ÜBER DIE ^{13}C -NMR-SPEKTREN DER TRIETHYLZINNORGANYLDERIVATE SnEt_3R (chemi) Verschiebungen in ppm bezogen auf TMS; Kopplungskonstanten in Hz; Genauigkeit der Kopplungskonstanten ± 1 Hz; Lösungsmittel: CDCl_3 ; Konzentration: 3 mol/l)

Verbindung	R	1 2 $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{R}$							
		Et		R					
		$\delta(\text{C1})$	$\delta(\text{C2})$	$\delta(\text{C1})$	$\delta(\text{C2})$	$\delta(\text{C3})$	$\delta(\text{C4})$	$\delta(\text{C5})$	$\delta(\text{C6})$
I	Me	0.8	10.9	-14.5					
II	Et ^f	-0.3	11.0						
III	n-Pr	0.1	11.0	10.8	20.6	18.9			
IV	i-Pr	-0.9	11.0	13.1	21.7				
V	n-Bu	0.2	11.1	7.9	29.6	27.7	13.8		
VI	i-Bu	0.8	11.	20.1	27.4	26.8			
VII	t-Bu ^f	-0.6	11.2	24.0	30.8				
VIII	cyclo-C ₆ H ₁₁	-0.6	11.2	25.8	32.2	29.2	27.5		
IX	CH ₂ CH=CH ₂	0.3	10.8	14.9	137.6	109.3			
X	CH ₂ Ph	0.5	10.7	16.9	143.1	126.8	128.2	122.9	
XI	CH=CH ₂	0.6	10.8	137.8	134.0				
XII	Ph	0.8	10.9	140.9	136.6	128.0	128.0		
XIII	C≡CPh ^{f,g}	2.2	10.6	91.9	110.0	123.8	131.6	127.8	127.4
XIV	CH ₂ SiMe ₃	1.8 ^e	11.0	-8.1	(Si)	1.8 ^e			
XV	CH ₂ N(CH ₂) ₅	0.9	10.4	46.4	(N)	58.0	25.9	23.4	
XVI	CH ₂ OMe	0.0	10.6	63.2	(O)	62.7			
XVII	CH ₂ SPh	0.8	10.6	7.2	(S)	142.2	125.2	128.2	124.0
XVIII	CCl ₃	4.3	10.2	90.4					

^a J_{S} . ^b Im Spektrum ist infolge Überlagerung nur ein Satellit zu erkennen, weshalb der doppelte Wert seines Abstandes zum Zentralsignal angegeben wurde. ^c Kopplung aus Intensitätsgründen nicht gemessen. ^d $^5J(^{117}/^{119}\text{Sn}-\text{C})$ 13.4 Hz. ^e Zuordnung wurde durch ein off-resonance-Spektrum bewiesen. ^f Vgl. auch die in [5-7] angeführten Spektren. ^g Vgl. auch [8]. ^h Signale der Ethyl-C-Atome sind verbreitert, so dass die Kopplung nicht zu erkennen ist.

den Lösungsmiteleinfluss möglichst gering zu halten, wurden die ^{13}C -NMR-Spektren aller Verbindungen analog den Quecksilberderivaten in CDCl_3 vermessen und die vorhandenen Literaturangaben (vgl. z.B. [5–7]) nur bedingt verwertet.

Ergebnisse und Diskussion

Die den ^{13}C -NMR-Spektren der Triethylzinnorganyle SnEt_3R entnommenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tab. 1 wiedergegeben; ein typisches Spektrum ist in Fig. 1 gezeigt.

Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Spektrenvergleich mit den in der Literatur beschriebenen Methylderivaten sowie den entsprechenden symmetrisch substituierten Verbindungen. Die Signale der direkt am Zinnatom gebundenen Kohlenstoffatome werden von zwei Satellitenpaaren flankiert, die auf die ^{117}Sn – ^{13}C - und ^{119}Sn – ^{13}C -Kopplung zurückzuführen sind. In Tab. 1 sind die $^1J(^{119}\text{Sn}$ – $^{13}\text{C})$ Kopplungskonstanten als Mittelwert der gemessenen $^1J(^{119}\text{Sn}$ – $^{13}\text{C})$ Konstante und der durch Multiplikation von $^1J(^{117}\text{Sn}$ – $^{13}\text{C})$ mit dem Faktor $\gamma(^{119}\text{Sn})/\gamma(^{117}\text{Sn}) = 1.0465$ [9] (γ = gyromagnetisches Verhältnis) berechneten

t		R		
$J(^{119}\text{Sn}$ –C)	$2J(^{117}/^{119}\text{Sn}$ –C)	$^1J(^{119}\text{Sn}$ –C)	$2J(^{117}/^{119}\text{Sn}$ –C)	$3J(^{117}/^{119}\text{Sn}$ –C)
37.1	23.4	288.2		
20.4 ^a	23.4			
19.6	22.5	315.6 ^b	19.5	48.8
06.6	23.4	355.0	13.7 ^b	
20.1	23.4	314.2	19.5	49.8
19.6	23.4	312.6 ^b		37.1
94.6	23.4	c		
04.6	23.4	350.6	14.6	52.7
24.6	23.2	248.4	43.9	43.9
24.0	24.4	244.0		20.8 ^d
49.6	24.4	380.8		
45.2	h	c	29.3	40.3
88.3 ^b	26.9	c		
31.6	23.4	201.0		
05.8	24.4	339.0		31.7
27.0	24.4	372.0		43.9
41.4	24.4	211.0		
42.0	24.4	c		

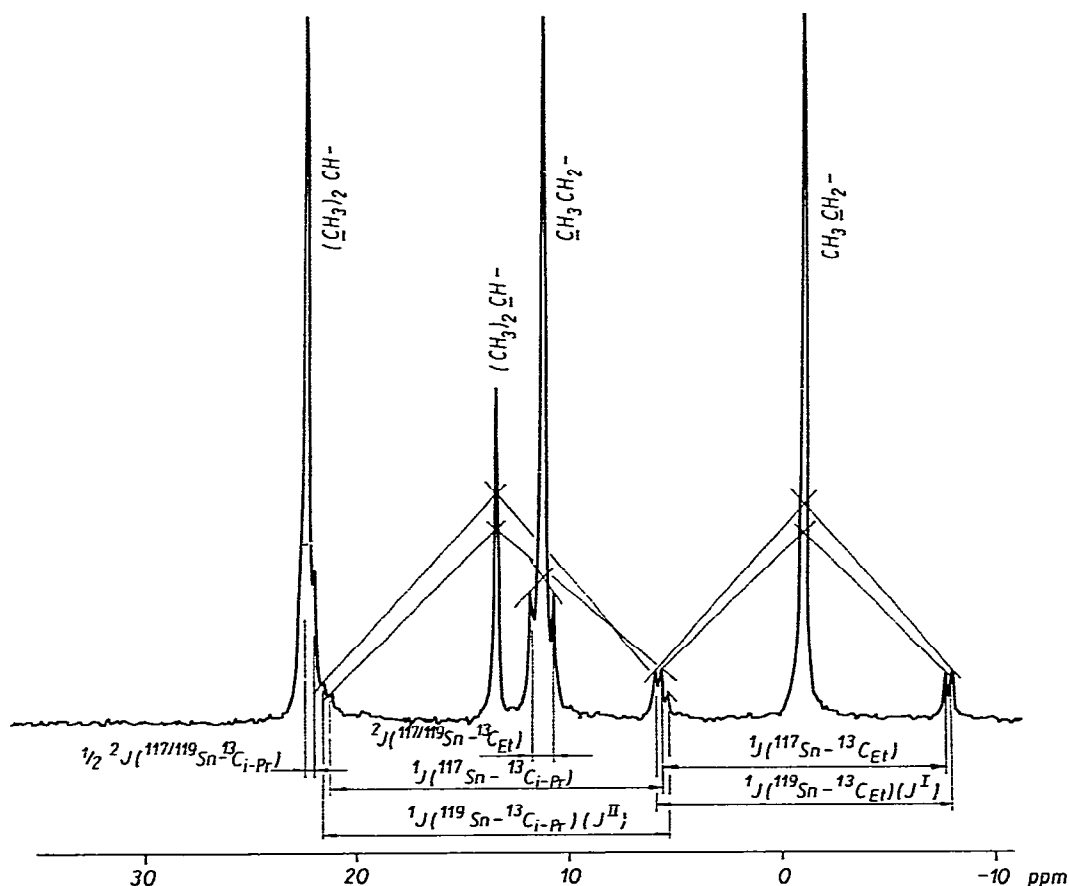


Fig. 1. 22.635 MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{SnEt}_3\text{-i-Pr}$ in CDCl_3 (4600 Akkumulationen; protonen-rauschentkoppelt; Konzentration: 3 mol/l).

Konstante angegeben. Die Abweichungen beider Einzelwerte betragen maximal 2 Hz und liegen in den meisten Fällen unter 1 Hz.

Alle Verbindungen wurden in einer Konzentration von 3 mol/l in CDCl_3 als Lösungsmittel zur Messung eingesetzt.

Die $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{\text{Et}})$ Kopplungskonstante (J^I) ist proportional der entsprechenden Kopplungskonstanten in den Methylkomplexen SnMe_3R :

$$^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{\text{Et}}) = (0.84 \pm 0.05) ^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{\text{Me}}) + (49.3 \pm 15.1)^{*,**} \quad (1)$$

Die gute Korrelation ($r = 0.997$; $n = 13$ Verbindungen) weist auf die Konsistenz des vorliegenden Datenmaterials hin. Weiterhin zeigt die Übereinstim-

* Die Vertrauensintervalle sind hier und im folgenden für 95% Wahrscheinlichkeit angegeben.

** Berechnet für die Verbindungen I–XIII; die $^1J(\text{Sn}-\text{C})$ Konstanten der Methylderivate wurden der in [1] gegebenen Zusammenstellung sowie der dort zitierten Literatur entnommen; vgl. auch [5–8].

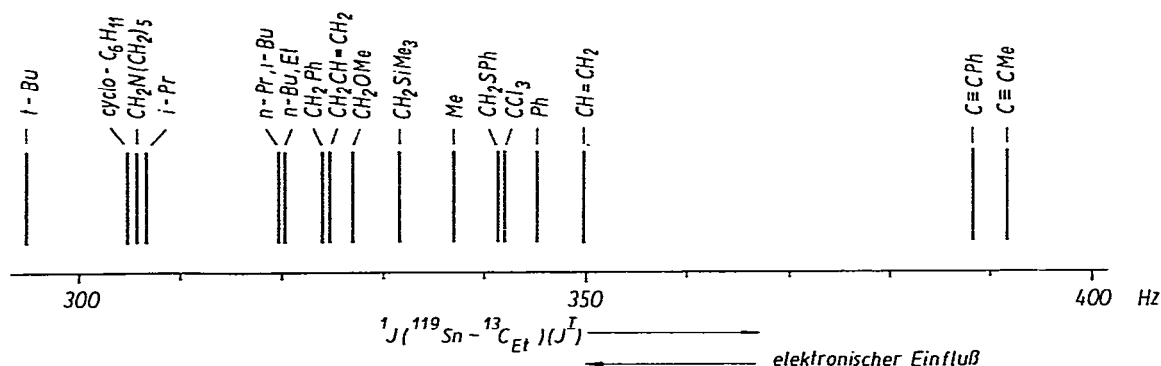


Fig. 2. Durch die Kopplungskonstante $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{\text{Et}})$ (J^{I}) charakterisierte Einflussreihe der Organylliganden R in Komplexen des Typs SnEt_3R . (J^{I} von $\text{SnEt}_3\text{C}\equiv\text{CMe}$ wurde aus [7] entnommen).

mung der aus der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung in ΔE -Näherung auf Basis des einfachen Hybridorbitalmodells abgeleiteten Beziehung (2) [1] mit der an 9 Verbindungen ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{n-Pr}, \text{i-Pr}, \text{n-Bu}, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}\equiv\text{CMe}$) experimentell ermittelten Gl. 3 sowie deren Korrelationskoeffizient, dass bei J^{I} der Fermi-Kontakt-Beitrag dominiert und andere Kopplungsmechanismen keinen bzw. einen annähernd konstanten Beitrag liefern.

$$J^{\text{I}}/J_s^{\text{I}} = -0.33 J^{\text{II}}/J_s^{\text{II}} + 1.33 \quad (2)$$

$$J^{\text{I}}/J_s^{\text{I}} = -(0.32 \pm 0.02) J^{\text{II}}/J_s^{\text{II}} + (1.32 \pm 0.02) \quad (3)$$

($r = -0.996$; $n = 9$ Verbindungen)

($J^{\text{I}} \equiv ^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{\text{Et}})$ in SnEt_3R)

($J^{\text{II}} \equiv ^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{\text{R}})$ in SnEt_3R)

($J_s^{\text{I}} \equiv ^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{\text{Et}})$ in SnEt_4)

($J_s^{\text{II}} \equiv ^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{\text{R}})$ in SnR_4 *)

Somit spiegelt J^{I} die durch R induzierte Änderung des s-Charakters des entsprechenden Zinnhybridorbitals wider und ist ein geeigneter Parameter für den Einfluss des Organylrestes R auf die Bindungen zwischen dem Zentralatom und den Ethylgruppen.

Die Zuverlässigkeit mit der J^{I} diesen Einfluss beschreibt lässt sich mit Hilfe von Gl. 2 abschätzen. Für die Organyle mit den Resten $\text{R} = \text{Me}, \text{n-Pr}, \text{n-Bu}, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}=\text{CH}_2$ und $\text{C}\equiv\text{CMe}$ wurden Abweichungen der gemessenen Kopplungskonstanten $J_{\text{gem.}}^{\text{I}}$ von den nach Gl. 2 aus $J_s^{\text{I}}, J^{\text{II}}$ und J_s^{II} berechneten Konstanten $J_{\text{ber.}}^{\text{I}}$ zwischen 0.1 und 2.5 Hz ermittelt, während für $\text{R} = \text{i-Pr}$ die Abweichung 5.4 Hz beträgt. Berücksichtigt man die Messungenauigkeit der in die Berechnung eingehenden Kopplungskonstanten von jeweils ± 1 Hz, erhöht sich dieser Wert auf ca. 2–4 und bei $\text{R} = \text{i-Pr}$ auf 7 Hz. Die gleichen Aussagen werden bei Anwendung der in [10] angegebenen Gl. 5 erhalten. Bei den anderen Organylgruppen liegt eine der Kopplungskonstanten $J_s^{\text{I}}, J^{\text{II}}$ oder

* Die Kopplungskonstanten J_s^{II} wurden der in [1] gegebenen Zusammenstellung und die $^1J(\text{Sn}-\text{C})$ Konstanten von $\text{Sn}(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ sowie $\text{SnEt}_3\text{C}\equiv\text{CMe}$ und $\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CMe})_4$ [5] bzw. [7] entnommen.

J_s^{II} nicht vor, so dass mittels Gl. 2 nicht überprüft werden kann, inwieweit der elektronische Einfluss von R durch J^I exakt beschrieben wird.

In Fig. 2 sind alle $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{\text{Et}})$ Kopplungskonstanten (J^I) nach steigender Grösse, d.h. sinkendem Einfluss auf die Sn—C_{Et}-Bindungen, geordnet, der erwartungsgemäss mit dem s-Gehalt des Hybridorbitals des Organylrestes abnimmt (Alkyl > Aryl ~ Vinyl > Alkynyl) [3,11,12]. Uns interessierte besonders die Stellung der α -heteroatomsubstituierten Organylliganden des Typs CH_2XR_n ($\text{XR}_n = \text{SiR}_3, \text{NR}_2, \text{OR}, \text{SR}$), bei denen allerdings die NMR-Spektren der symmetrischen Derivate $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{XR}_n)_4$ nicht bekannt sind, so dass die Gültigkeit von Gl. 2 für diese Organylreste nicht überprüft werden konnte. Auffallend ist der relativ grosse elektronische Einfluss dieser Liganden insbesondere der von den Resten $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5$ und CH_2OMe . Möglicherweise kommt darin eine zusätzliche Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares des Heteroatoms mit der Triethylzinnguppe zum Ausdruck.

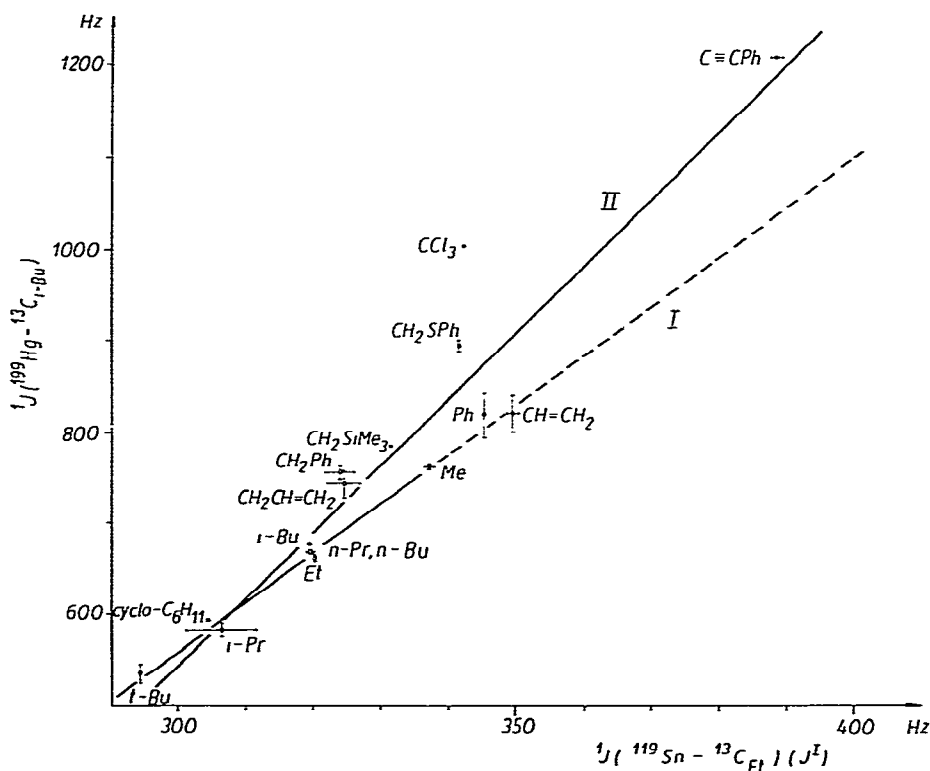


Fig. 3. Vergleich des durch die Kopplungskonstanten $^1J(^{199}\text{Hg}-^{13}\text{C}_{i\text{-Bu}})$ und $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{\text{Et}})$ (J^I) charakterisierten elektronischen Einflusses der Organylliganden R im System $\text{RHgCH}_2\text{CHMe}_2$ [2] und SnEt_3R .

Die Gerade I stellt die Regressionsgerade der unsubstituierten Alkyle (Verbindungen I—VIII) und die Gerade II die Regressionsgerade aller aufgeführten Verbindungen dar.

Die eingezeichneten Strecken verdeutlichen die Zuverlässigkeit der Kopplungskonstanten und entsprechen dem Wert $^1J(\text{M}-\text{C}) \pm |^1J(\text{M}-\text{C})_{\text{ber.}} - ^1J(\text{M}-\text{C})_{\text{gem.}}|$. (Die Berechnung von $^1J(\text{M}-\text{C})_{\text{ber.}}$ erfolgte nach Gl. 9 in [2] bzw. Gl. 2. Bei der Verbindung $\text{SnEt}_3\text{C}\equiv\text{CPh}$ ist der für $\text{SnEt}_3\text{C}\equiv\text{CMe}$ berechnete Wert von ± 0.8 Hz angegeben).

In Fig. 3 ist der Zusammenhang zwischen dem Parameter für den *trans*-Einfluss von R in den Verbindungen $\text{RHgCH}_2\text{CHMe}_2$ $^1J(^{199}\text{Hg}-^{13}\text{C}_{\text{i-Bu}})$ [2] und J' dargestellt. Die Regressionsanalyse der unsubstituierten Alkyle (Verbindungen I–VIII) ergibt Gl. 4 (Gerade I in Fig. 3) und die aller Verbindungen Gl. 5 (Gerade II in Fig. 3).

$$^1J(^{199}\text{Hg}-^{13}\text{C}_{\text{i-Bu}}) = (5.39 \pm 0.59) ^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{\text{Et}}) - (1057.3 \pm 186.0) \\ (r = 0.994; n = 8 \text{ Verbindungen}) \quad (4)$$

$$^1J(^{199}\text{Hg}-^{13}\text{C}_{\text{i-Bu}}) = (7.31 \pm 1.42) ^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{\text{Et}}) - (1648.6 \pm 468.9) \\ (r = 0.947; n = 16 \text{ Verbindungen}) \quad (5)$$

Gl. 4 weist aus, dass innerhalb der Alkyle eine recht gute Korrelation zwischen den beiden Einflussparametern besteht, die auf prinzipiell gleiche Bindungsverhältnisse der einfachen Alkylreste in beiden Systemen schliessen lässt. Die grosse Abweichung zwischen den Gleichungen 4 und 5 sowie der relativ schlechte Korrelationskoeffizient von Gl. 5 zeigt, dass beide Grössen über den gesamten Variationsbereich der Organylgruppen nur grob miteinander korrelieren. Auftretende Differenzen können auf abweichende Bindungsverhältnisse der Reste R an der Isobutylquecksilber- und Triethylzinnguppe zurückgeführt werden. Die grössten Unterschiede treten bei den Liganden auf, die prinzipiell mit dem Zentralatom in π - oder hyperkonjugative-Wechselwirkungen treten können. Ob die Raumerfüllung der Liganden R in beiden Systemen einen unterschiedlichen Einfluss ausübt, lässt sich aus den vorliegenden Werten nicht ableiten.

Der Vergleich des durch die Kopplungskonstanten $^1J(\text{M}-^{13}\text{C}_{\text{R}'})$ ($\text{M} = ^{199}\text{Hg}$, $\text{R}' = \text{i-Bu}$; $\text{M} = ^{119}\text{Sn}$, $\text{R}' = \text{Et}$) charakterisierten elektronischen Einflusses der verschiedenen Organylliganden R in den Verbindungen $\text{RHgCH}_2\text{CHMe}_2$ [2] und SnEt_3R auf die Bindung zwischen dem Metall und dem Indikatorliganden i-Bu bzw. Et zeigt, dass die durch R induzierte Änderung des Hybridzustandes des Zentralatoms ausser vom Liganden R auch vom Zentralatom bzw. Komplexotyp abhängt. Demzufolge ist die Übertragung einer Einflussreihe der Organylgruppen R von einer Substanzklasse auf eine andere nicht bzw. nur bedingt möglich, wenn sich die Bindungscharakteristik des Zentralatoms ändert. Eine universelle Einflussreihe von R kann demnach offenbar nur in groben Zügen formuliert werden. Unterschiede und Übereinstimmungen liefern jedoch wesentliche Anhaltspunkte für eine differenzierte Charakterisierung der koordinativen Bindung von Carbanionen und ihrer elektronischen Wirkung in Metallorganylen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Experimenteller Teil

Darstellung von Triethylzinchlorid

In Anlehnung an eine Vorschrift von Ziegler und Neumann [13] tropft man unter Rühren zu einer 10%igen Lösung von AlEt_3 in Toluol bei -25°C im Molverhältnis 1/1/2–3 erst SnCl_4 und dann Ether zu, lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt 2 h auf 80°C . Das Reaktionsgemisch wird bei -50°C mit 3%iger Salzsäure hydrolysiert, die organische Phase wird abgetrennt,

TABELLE 2

SIEDEPUNKTE UND BRECHUNGSINDIZES DER TRIETHYLZINNORGANYLVERBINDUNGEN

Verbindung	R	Kp. in °C (P in Torr)	n_D^{20}	n_D^{20} [Literatur] ^a
I	Me	35 (7)	1.4668	1.4656–1.5024 [20]
II	Et	33 (2)	1.4735	1.4670–1.4743 [21]
III	n-Pr	51 (3)	1.4729	1.4726–1.4729 [20]
IV	i-Pr	48 (3)	1.4732	1.4730 [22]
V	n-Bu	62 (2)	1.4729	1.4730–1.4795 [20]
VI	i-Bu	64 (3.5)	1.4730	1.4731 [23]
VII	t-Bu	51 (3)	1.4790	
VIII	cyclo-C ₆ H ₁₁	94 (1.5)	1.5011	
IX	CH ₂ CH=CH ₂	62 (5)	1.4905	1.4900 [24]
X	CH ₂ Ph	115 (4)	1.5420	
XI	CH=CH ₂	36 (3)	1.4791	1.4758–1.4809 [20]
XII	Ph	110 (6)	1.5347	1.5313–1.5349 [20]
XIII	C≡CPh	121 (2)	1.5576	1.5500–1.5588 [20]
XIV	CH ₂ SiMe ₃	62–64 (2)	1.4771	
XV	CH ₂ N(CH ₂) ₅	97–100 (1.5)	1.5114	
XVI	CH ₂ OMe	36.5 (1)	1.4730	1.4754 [25]
XVII	CH ₂ SPh	128–129 (1)	1.5718	
XVIII	CCl ₃	b		

^a Beim Vorliegen verschiedener Literaturwerte ist nur der tiefste und höchste Wert angegeben. ^b Die Verbindung wurde nach Abdestillieren des Lösungsmittels als Rückstand erhalten.

mit Ether gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels fraktioniert man den Rückstand im Ölpumpenvakuum, wobei als Vorlauf bezogen auf eingesetztes SnCl₄ ca. 15% SnEt₄ (II) und als Hauptlauf ca. 80% SnEt₃Cl (Kp. (1.5 Torr): 51°C, n_D^{20} : 1.5072; Lit. Kp. (2 Torr): 50°C, n_D^{20} : 1.5030–1.5080 [14]) erhalten werden.

Darstellung der Verbindungen I, III–XVIII

Zur Darstellung der Verbindungen I, III–XII und XIV tropft man unter Rühren bei –10°C zu einer Lösung von SnEt₃Cl in Ether oder THF im Molverhältnis 1/1.1 die entsprechende in Ether oder THF bereitete Grignardlösung, lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt eine Stunde bei dieser Temperatur. Das Reaktionsgemisch wird auf –50°C abgekühlt und tropfenweise mit einer wässrigen NH₄Cl-Lösung versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit NH₄Cl-Lösung und Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels fraktioniert man den Rückstand im Vakuum.

XIII und XVII werden analog durch Umsetzung von PhC≡CNa bzw. PhSCH₂-Li [15] (vgl. auch [16]) mit SnEt₃Cl erhalten. XV und XVI wurden nach [17,18] bzw. [16] durch Reaktion von SnEt₃Li mit (CH₂)₅NCH₂SPh bzw. MeOCH₂Cl und XVIII aus SnEt₃NEt₂ und CHCl₃ [19] dargestellt.

Alle Verbindungen bis auf XVIII sind durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt und unter Argon bei –20°C aufbewahrt worden. Die Siedepunkte und Brechungsindizes sind in Tab. 2 angeführt. Bis auf die Verbindungen VII, XIII, XV und XVIII, deren ¹³C-NMR-Spektren mit geringer Intensität Signale von Verunreinigungen aufweisen, sind die Komplexe NMR-spektroskopisch rein.

Aufnahme der Spektren

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden von 3 molaren luftfreien Lösungen der Verbindungen in CDCl_3 bei Raumtemperatur mit einem HX 90 R der Firma "Bruker" im FT-Betrieb bei 22.635 MHz unter ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -Breitbandentkopplung aufgenommen. Das CDCl_3 diente als interner Lock und dessen mittleres Signal als innerer Standard. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen wurden auf TMS bezogen ($\delta(\text{CDCl}_3)$ 77.03 ppm). Die Kopplungskonstanten sind genauer als ± 1 Hz.

Literatur

- 1 D. Steinborn, R. Taube und R. Radeglia, *J. Organometal. Chem.*, **229** (1982) 159.
- 2 D. Steinborn, R. Taube, R. Radeglia und W. Höbold, *J. Organometal. Chem.*, **210** (1981) 139.
- 3 T.G. Appleton, H.C. Clark und L.E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.*, **10** (1973) 335.
- 4 M.M. Gofman und V.I. Nefedov, *Inorg. Chim. Acta*, **28** (1978) 1.
- 5 H.G. Kuivila, J.L. Considine, R.H. Sarma und R.J. Mynott, *J. Organometal. Chem.*, **111** (1976) 179.
- 6 T.N. Mitchell und G. Walter, *J. Organometal. Chem.*, **121** (1976) 177; T.N. Mitchell, *Org. Magn. Reson.* **8** (1976) 34.
- 7 B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.*, **42** (1981) 287.
- 8 B. Wrackmeyer, *J. Organometal. Chem.*, **166** (1979) 353.
- 9 H.C.E. McFarlane, W. McFarlane und C.J. Turner, *Mol. Phys.*, **37** (1979) 1639.
- 10 R. Radeglia, D. Steinborn und R. Taube, *Z. Chem.*, **21** (1981) 365.
- 11 R. Taube, H. Dreus und D. Steinborn, *Z. Chem.*, **18** (1978) 425.
- 12 K.P. Butin, I.P. Beletskaya und O.A. Reutov, *J. Organometal. Chem.*, **64** (1974) 323.
- 13 K. Ziegler und W.P. Neumann, *DBP* **1** 157 617 (1959/63); zit. in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band XIII/6, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 274.
- 14 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, achte Auflage, Zinn-Organische Verbindungen, Teil 5, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1978, S. 98.
- 15 E.J. Corey und D. Seebach, *J. Org. Chem.*, **31** (1966) 4097.
- 16 D.J. Peterson, *Organometal. Chem. Rev. A*, **7** (1972) 295.
- 17 D.J. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 4027.
- 18 E.W. Abel und R.J. Rowley, *J. Organometal. Chem.*, **97** (1975) 159.
- 19 A.G. Davies und T.N. Mitchell, *J. Chem. Soc. (C)*, (1969) 1896.
- 20 Vgl. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur achten Auflage, Band 29, Zinn-Organische Verbindungen, Teil 2, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1975.
- 21 Vgl. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur achten Auflage, Band 26, Zinn-Organische Verbindungen, Teil 1, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1975.
- 22 Y.A. Aleksandrov und B.A. Radbil, *Zh. Obshch. Khim.*, **37** (1967) 2345.
- 23 R. Sayre, *J. Chem. Eng. Data*, **6** (1961) 560.
- 24 L.K. Freidlin, I.F. Zhukova und V.F. Mironov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1960) 2258.
- 25 V.V. Khrapov, V.I. Goldanskii, A.K. Prokof'ev und R.G. Kostyanovskii, *Zh. Obshch. Khim.*, **37** (1967) 3.