

JOM 23218

Über Tetraaryl-Methan-Analoga in der Gruppe 14

II *. $\text{Ph}_{4-n}\text{Si-}p\text{-Tol}_n$ und $\text{Ph}_{4-n}\text{Sn-}p\text{-Tol}_n$ ($n = 0$ bis 4): Einfluß der p -Tolyl-Substituenten auf Struktur und NMR-chemische Verschiebungen

Michael Charissé **, Valérie Gauthey *** und Martin Dräger

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität, Johann Joachim-Becher-Weg 24, W-6500 Mainz (Deutschland)

(Eingegangen den 31. August 1992)

Abstract

The title compounds have been synthesized by Li and Grignard reactions. The crystal structure of $\text{Ph}_3\text{Si-}p\text{-Tol}$ has been determined. The substitution of only one phenyl by one p -tolyl group causes only a slight deviation from the ideal S_4 symmetry of Ph_4Si . Gradual replacement of phenyl by p -tolyl groups leads to increasing low field shifts for all $^{13}\text{C}(\text{ipso})$ atoms. The substitution of the first phenyl group by p -tolyl in Ph_4Si and Ph_4Sn results in a high field shift both for $\delta(^{29}\text{Si})$ (-0.3 ppm) and for $\delta(^{119}\text{Sn})$ (-1 ppm). Further replacement shows nearly linear dependencies ($\Delta\delta(^{29}\text{Si}) = -0.1$ ppm, $\Delta\delta(^{119}\text{Sn}) = +1.5$ ppm per p -tolyl group).

Zusammenfassung

Die Titelverbindungen wurden dargestellt durch Li- und Grignard-Reaktionen. Die Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{Si-}p\text{-Tol}$ wurde bestimmt. Der Ersatz nur einer Phenyl- durch eine p -Tolyl-Gruppe verursacht nur eine geringe Abweichung von der idealen S_4 -Symmetrie des Ph_4Si . Sukzessiver Ersatz von Phenyl- durch p -Tolyl-Gruppen führt zu zunehmendem Tieffeldshift für alle $^{13}\text{C}(\text{ipso})$ -Atome. Der Austausch einer ersten Phenyl- gegen eine p -Tolyl-Gruppe in Ph_4Si und Ph_4Sn äußert sich in einem Hochfeldshift sowohl für $\delta(^{29}\text{Si})$ (-0.3 ppm) als auch für $\delta(^{119}\text{Sn})$ (-1 ppm). Weiterer Ersatz zeigt nahezu lineare Abhängigkeiten ($\Delta\delta(^{29}\text{Si}) = -0.1$ ppm, $\Delta\delta(^{119}\text{Sn}) = +1.5$ ppm pro p -Tolyl-Gruppe).

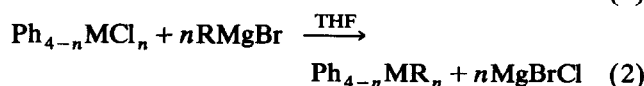
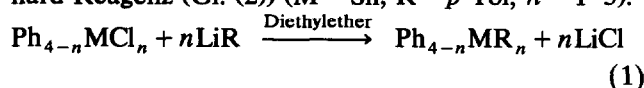
1. Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen über Gruppe 14-Ketten mit Tolyl-Substitution [2,3] untersuchen wir hier den Einfluß der p -Tolyl-Gruppe auf Struktur und Eigenschaften von Tetraarylmethananaloga der allgemeinen Form $\text{Ph}_{4-n}\text{M-}p\text{-Tol}_n$ mit $\text{M} = \text{Si}$ und Sn . Nachfolgend werden Synthesen, Röntgenstrukturana-

lyse des $\text{Ph}_3\text{Si-}p\text{-Tol}$ und NMR-spektroskopische Daten der beiden vollständigen Reihen mit $n = 0, 1, 2, 3$ und 4 aufgeführt.

2. Synthesen

Die Darstellung der Tetraarylmethananaloga erfolgte durch Reaktion chlorierter Ausgangsverbindungen mit Li-Organen (Gl. (1)) ($\text{M} = \text{Si}$, $\text{R} = p\text{-Tol}$, $n = 1-3$; $\text{M} = \text{Sn}$, $\text{R} = o\text{-Tol}$, $n = 2$) oder entsprechendem Grignard-Reagenz (Gl. (2)) ($\text{M} = \text{Sn}$, $\text{R} = p\text{-Tol}$, $n = 1-3$).



Correspondence to: Prof. Dr. M. Dräger.

* I. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Mit Teilen der geplanten Dissertation von M. Charissé.

*** Beiträge aus einer im Rahmen des Erasmus-Programmes der Europäischen Gemeinschaft an der Johannes Gutenberg-Universität angefertigten Maitrise-Arbeit (Université de Bourgogne, Dijon, 1992).

3. Röntgenstrukturanalyse

Das $\text{Ph}_3\text{Si-}p\text{-Tol}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61). Die Struktur konnte bei einem Reflex/Parameter-Verhältnis von 12.2 (Si und Methyl-C anisotrop, aromatische C-Atome isotrop) bis $R = 0.0915$ verfeinert werden. Abbildung 1 zeigt das gefundene Molekül, Lage- und Temperaturparameter sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Tabelle 2 enthält Bindungsgeometrien des $\text{Ph}_3\text{Si-}p\text{-Tol}$ und Tabelle 3 die Verdrillung der Arylgruppen.

Bereits von uns vorgenommene Analysen der Geometrien und Symmetrien von Tetraaryl-Methan-Analoga der allgemeinen Form Ar_4M ($\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) [1] zeigen, daß für die Einnahme einer speziellen Molekülsymmetrie die Natur der Substituenten und die Größe des Zentralatoms verantwortlich ist. So besitzen die Moleküle für $\text{Ar} = \text{Ph}$ alle ideale S_4 -Symmetrie. Charakteristisch sind die zwei vom idealen Tetraederwinkel abweichenden C–M–C-Winkel, die zur Beschreibung des Moleküls mit S_4 -Gestalt dienen (Ph_4Si : $108.1^\circ, 110.1^\circ$ [4]). Ebenso sind zur Beschrei-

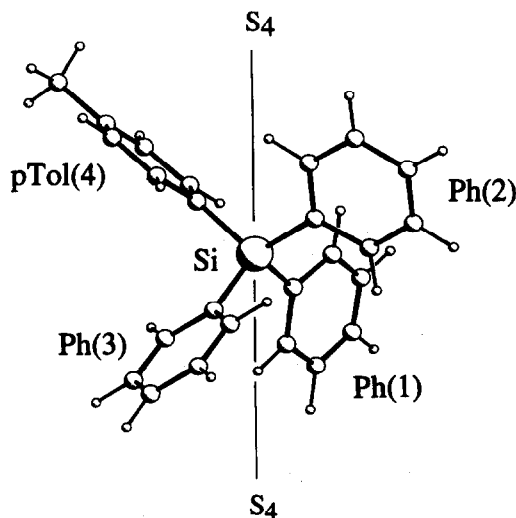


Abb. 1. Gefundenes $\text{Ph}_3\text{Si-}p\text{-Tol}$ -Molekül (Zuordnung der C-Atome zu den Ph- und *p*-Tol-Gruppen siehe Tabelle 1). Die eingezeichnete "fiktive" S_4 -Achse beschreibt näherungsweise die Symmetrie des Moleküls bezüglich Bindungswinkeln und Verdrillung der vier aromatischen als äquivalent angenommenen Gruppen. Das " C_1 -symmetrische" Gesamtmolekül ist entlang dieser Achse "gestaucht".

TABELLE 1. Atomlagen und Temperaturfaktoren von $\text{Ph}_3\text{Si-}p\text{-Tol}$

Gruppe	Atom	x	y	z	U_{eq}^a
	Si	0.0927(3)	0.1875(1)	0.13174(6)	0.056(1)
Ph(1)	C(11)	0.2512(10)	0.1216(4)	0.1014(1)	0.057(1) ^b
	C(12)	0.3943(11)	0.1579(4)	0.0802(2)	0.073(2) ^b
	C(13)	0.5131(12)	0.1111(5)	0.0567(2)	0.081(2) ^b
	C(14)	0.4920(13)	0.0294(5)	0.0548(2)	0.083(2) ^b
	C(15)	0.3579(11)	−0.0091(5)	0.0758(2)	0.082(2) ^b
	C(16)	0.2356(11)	0.0360(4)	0.0995(2)	0.068(2) ^b
Ph(2)	C(21)	0.2414(10)	0.2536(4)	0.1635(1)	0.056(1) ^b
	C(22)	0.3917(11)	0.2180(4)	0.1845(2)	0.066(2) ^b
	C(23)	0.4997(12)	0.2652(5)	0.2092(2)	0.078(2) ^b
	C(24)	0.4715(12)	0.3469(5)	0.2133(2)	0.085(2) ^b
	C(25)	0.3274(12)	0.3841(5)	0.1923(2)	0.093(2) ^b
	C(26)	0.2141(12)	0.3374(4)	0.1675(2)	0.076(2) ^b
Ph(3)	C(31)	−0.0658(10)	0.1206(4)	0.1617(1)	0.057(2) ^b
	C(32)	−0.1964(10)	0.0712(4)	0.1431(2)	0.068(2) ^b
	C(33)	−0.3164(12)	0.0195(4)	0.1643(2)	0.076(2) ^b
	C(34)	−0.3062(12)	0.0185(4)	0.2037(2)	0.078(2) ^b
	C(35)	−0.1812(11)	0.0673(4)	0.2230(2)	0.078(2) ^b
	C(36)	−0.0605(11)	0.1194(4)	0.2022(2)	0.070(2) ^b
<i>p</i> -Tol(4)	C(41)	−0.0584(10)	0.2520(4)	0.0996(1)	0.055(1) ^b
	C(42)	−0.0373(11)	0.2557(4)	0.0595(2)	0.067(2) ^b
	C(43)	−0.1580(11)	0.3029(4)	0.0364(2)	0.072(2) ^b
	C(44)	−0.2994(11)	0.3464(4)	0.0530(2)	0.065(2) ^b
	C(45)	−0.3225(11)	0.3455(4)	0.0920(2)	0.069(2) ^b
	C(46)	−0.2060(10)	0.2984(4)	0.1154(2)	0.064(2) ^b
Me(4)	C(47)	−0.4246(15)	0.3969(5)	0.0268(2)	0.121(8)

^a $U_{eq} = 1/3$ der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors. ^b Isotropes U .

TABELLE 2. Bindungsgeometrie des gefundenen Ph₃Si-*p*-Tol-Moleküls

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Si-C(11)	1.878(7)	C(11)-Si-C(21)	108.2(3)
Si-C(21)	1.869(7)	C(11)-Si-C(31)	109.6(3)
Si-C(31)	1.883(7)	C(11)-Si-C(41)	109.8(3)
Si-C(41)	1.871(7)	C(21)-Si-C(31)	110.6(3)
		C(21)-Si-C(41)	110.8(3)
		C(31)-Si-C(41)	107.5(3)
Si-C	1.875		
C-C _{arom}	1.386	C-Si-C	109.5
C(44)-Me(4)	1.516(13)		

TABELLE 3. Verdrillung der aromatischen Gruppen des gefundenen Ph₃Si-*p*-Tol-Moleküls

Torsionswinkel (°)	
C(11)-Si-C(21)-C(22)	-47.2(6)
-C(31)-C(32)	-65.1(7)
-C(41)-C(42)	-6.7(7)
C(21)-Si-C(11)-C(12)	-51.9(7)
-C(31)-C(32)	+4.4(6)
-C(41)-C(42)	+67.3(6)
C(31)-Si-C(11)-C(12)	-7.2(6)
-C(21)-C(22)	+73.2(6)
-C(41)-C(42)	-53.7(6)
C(41)-Si-C(11)-C(12)	+69.1(7)
-C(21)-C(22)	-12.4(5)
-C(31)-C(32)	+54.5(7)

bung aller Phenylgruppenverdrillungen nur drei Torsionswinkel nötig (Ph₄Si: 7.6°, 52.0°, 68.3°, berechnet aus den Lageparametern bei Lit. 4).

Das Si-*p*-Tol₄ hingegen lässt auch näherungsweise keine ideale Molekülsymmetrie erkennen. Zur Beschreibung sind sechs verschiedene Bindungswinkel und 12 voneinander verschiedene Torsionswinkel nötig, die keinerlei Systematik erkennen lassen [1]. Die Mole-

külgestalt wird festgelegt durch ein Wechselspiel zwischen "Anziehung der aromatischen Bereiche" und "Abstoßung der aliphatischen Bereiche" der *p*-Tolyl-Gruppen (vgl. [5]).

Das Ph₃Si-*p*-Tol als Zwischenglied zwischen reiner Phenyl- und reiner *p*-Tolyl-Substitution besitzt ebenso

TABELLE 4. ¹³C-NMR-Daten der Phenylgruppen (δ (ppm), ⁿJ(¹³C-¹¹⁹Sn) (Hz)) in Ph_{4-n}Si-*p*-Tol_n und Ph_{4-n}Sn-*p*-Tol_n (CDCl₃, gesättigte Lösung)

Verbindung	C(1)(<i>ipso</i>)		C(2,6)(<i>ortho</i>)		C(3,5)(<i>meta</i>)		C(4)(<i>para</i>)	
	δ	¹ J	δ	² J	δ	³ J	δ	⁴ J
Ph ₄ Si [7]	134.3		136.5		127.9		129.6	
Ph ₃ Si- <i>p</i> -Tol	134.5		136.4		127.8		129.5	
Ph ₂ Si- <i>p</i> -Tol ₂	134.8		136.5		127.8		129.4	
PhSi- <i>p</i> -Tol ₃	135.1		136.5		127.8		129.4	
Ph ₄ Sn [8]	138.0	531	137.3	37.5	129.1	52.0	128.6	11.3
Ph ₃ Sn- <i>p</i> -Tol	138.2	529	137.3	36.8	128.6	50.8	129.1	11.7
Ph ₂ Sn- <i>p</i> -Tol ₂	138.4	^a	137.2	37.6	128.6	51.1	129.0	^a
PhSn- <i>p</i> -Tol ₃	138.6	^a	137.2	37.0	128.6	49.9	129.0	^a
Ph ₂ Sn- <i>o</i> -Tol ₂	138.8	^a	137.3	37.0	128.6	49.9	128.9	11.0

^a Kopplungs-Satelliten nicht eindeutig erkennbar.

TABELLE 5. ¹³C-NMR-Daten der *p*-Tolyl-Gruppen (δ (ppm), ⁿJ(¹³C-¹¹⁹Sn) (Hz)) in Ph_{4-n}Si-*p*-Tol_n und Ph_{4-n}Sn-*p*-Tol_n (CDCl₃, gesättigte Lösung)

Verbindung	C(1)(<i>ipso</i>)		C(2,6)(<i>ortho</i>)		C(3,5)(<i>meta</i>)		C(4)(<i>para</i>)		C(Me)
	δ	¹ J	δ	² J	δ	³ J	δ	⁴ J	
Ph ₃ Si- <i>p</i> -Tol	130.5		136.4		128.8		139.6		21.4
Ph ₂ Si- <i>p</i> -Tol ₂	130.8		136.4		128.7		139.5		21.5
PhSi- <i>p</i> -Tol ₃	131.1		136.5		128.7		139.4		21.5
Si- <i>p</i> -Tol ₄	131.3		136.4		128.7		139.3		21.5
Ph ₃ Sn- <i>p</i> -Tol	134.0	^a	137.3	36.8	129.6	52.3	139.0	12.6	21.4
Ph ₂ Sn- <i>p</i> -Tol ₂	134.2	^a	137.2	37.6	129.5	^a	138.9	^a	21.4
PhSn- <i>p</i> -Tol ₃	134.4	539	137.2	39.1	129.5	52.5	138.9	11.4	21.4
Sn- <i>p</i> -Tol ₄ [2]	134.5	537	137.2	38.6	129.4	52.7	138.8	11.4	21.5

^a Kopplungs-Satelliten nicht eindeutig erkennbar.

TABELLE 6. ^{13}C -NMR-Daten der *o*-Tolyl-Gruppen (δ (ppm), $^nJ(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$ (Hz)) in $\text{Ph}_2\text{Sn-}o\text{-Tol}_2$ und $\text{Sn-}o\text{-Tol}_4$ (CDCl_3 , gesättigte Lösung)

Verbindung	C(1)(<i>ipso</i>)		C(2)(<i>ortho</i>)		C(3)(<i>meta</i>)		C(4)(<i>para</i>)		C(5)(<i>meta</i>)		C(6)(<i>ortho</i>)		C(Me)	
	δ	1J	δ	2J	δ	3J	δ	4J	δ	3J	δ	2J	δ	3J
$\text{Ph}_2\text{Sn-}o\text{-Tol}_2$	139.2	517	145.2	32.3	129.6	43.0	129.4	8.9	125.6	52.9	137.7	40.4	25.2	28.0
$\text{Sn-}o\text{-Tol}_4$ [9,10]	139.8	521	145.1	32.1	129.6	42.3	129.2	10.5	125.8	51.8	137.5	41.0	24.9	27.0

wie das $\text{Si-}p\text{-Tol}_4$ keine ideale kristallographische Symmetrie. Bildet man jedoch für die C–M–C-Bindungswinkel zwei mittlere Werte (jeweils aus den beiden kleinsten und den vier größten Winkeln) vom Betrag $107.9^\circ \pm 0.4^\circ$ und $110.3^\circ \pm 0.5^\circ$, so stellt man nur geringe Abweichungen von den Ph_4Si -Werten fest. Bei den Torsionswinkeln erhält man drei Werte mit nahezu gleicher Standardabweichung $7.7^\circ \pm 3.4^\circ$, $51.8^\circ \pm 3.3^\circ$, $68.7^\circ \pm 3.4^\circ$, die sich ebenfalls von den Verdrillungen des Ph_4Si kaum unterscheiden.

Das $\text{Ph}_3\text{Si-}p\text{-Tol}$ steht demnach strukturell dem Ph_4Si noch sehr nahe: der Ersatz von nur einer Phenyl-Gruppe durch eine *p*-Tolyl-Gruppe bewirkt nur eine geringe Abweichung von der idealen S_4 -Symmetrie.

4. NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen der Phenylkohlenstoffatome der Si- und Sn-Verbindungen zeigt Tabelle 4. Die Werte der *p*-Tolyl- und *o*-Tolyl-Gruppen finden sich in den Tabellen 5 und 6. Beim Ersatz eines Si-Atoms durch ein Sn-Atom kommt es bei gleichen Substituenten zu systematischen Veränderungen der jeweiligen C-Atomsorten. So werden die direkt gebundenen C(*ipso*)-Atome am stärksten zu tieferem Feld verschoben (Phenyl-Gruppen: 3.5–3.7 ppm, *p*-Tolyl-Gruppen: 3.2–3.5 ppm), die C(*ortho*)- (Phenyl- und *p*-Tolyl-Gruppen: 0.7–0.9 ppm) und C(*meta*)-Atome (Phenyl-Gruppen: 0.8–1.2 ppm, *p*-Tolyl-Gruppen: 0.7–0.8 ppm) weniger ausgeprägt. Bei den C(*para*)-Atomen zeigt sich ein Hochfeldshift um 0.4–1.0 ppm (Phenyl-Gruppen) bzw. 0.5–0.6 ppm (*p*-Tolyl-Gruppen). Die bei einem Ersatz des Siliciums durch Zinn in homologen Verbindungen auftretende gleichmässige Tieffeldverschiebung der C(*ipso*)-Atome lässt auf eine höhere Elektronegativität des Zinns gegenüber

Silicium schliessen (thermochemische Pauling-Elektronegativitäten 1.90 für Si und 1.96 für Sn [6]).

Phenyl- und *p*-Tolyl-Gruppen liegen mit ihren chemischen Verschiebungen teilweise weit auseinander. Die C(*ipso*)-Atome der *p*-Tolyl-Gruppen sind in gleichen Molekülen gegenüber denen der Phenyl-Gruppen um 4.0–4.5 ppm hochfeldverschoben. Der Unterschied bei den C(*ortho*)- und C(*meta*)-Atomen ist nicht grösser als 1 ppm. Die C(*para*)-Atome werden um 9.9–10.1 ppm hochfeldverschoben, unabhängig davon ob Silicium oder Zinn das Zentralatom ist.

Innerhalb einer Verbindungsreihe mit gleichem Zentralatom bewirkt der sukzessive Ersatz einer Phenyl-Gruppe durch eine *p*-Tolyl-Gruppe bei den C(*ipso*)-Atomen beider Substituenten einen Tieffeldshift um 0.2–0.3 ppm pro ausgetauschter Gruppe: *p*-Tolyl-Substituenten im Molekül wirken auf die C(*ipso*)-Atome der Aryl-Gruppen entschirmend.

Tabelle 7 enthält die ^{29}Si -NMR chemischen Verschiebungen aller fünf möglichen Tetraarylmethan-analoga des Si mit Ph- und *p*-Tol-Substitution $\text{Ph}_{4-n}\text{-Si-}p\text{-Tol}_n$. Mit zunehmender Anzahl der *p*-Tolyl-Gruppen wird das ^{29}Si -Signal hochfeldverschoben. Dabei bewirkt der Ersatz der ersten Phenylgruppe durch eine *p*-Tolyl-Gruppe mit $\Delta\delta = 0.3$ ppm eine deutlichere Veränderung als der weiterer Gruppen; pro weitere eingeführte *p*-Tolyl-Gruppe tritt nur noch ein Hochfeldshift um -0.1 ppm auf. Abbildung 2 zeigt eine Auftragung der chemischen Verschiebungen gegen die Anzahl der *p*-Tolyl-Gruppen im Molekül. Für $n = 1$ –4 wurde eine Trend-Gerade eingezeichnet, die die stärkere Abweichung des Ph_4Si -Wertes verdeutlicht.

Bei den ^{119}Sn -NMR chemischen Verschiebungen der Verbindungen $\text{Ph}_{4-n}\text{Sn-}p\text{-Tol}_n$ ($n = 0$ –4) aus Tabelle 8

TABELLE 7. ^{29}Si -NMR chemische Verschiebungen der Verbindungen $\text{Ph}_{4-n}\text{Si-}p\text{-Tol}_n$ (CDCl_3 , gesättigte Lösung, δ (ppm))

Ph_4Si [11]	$\text{Ph}_3\text{Si-}p\text{-Tol}$	$\text{Ph}_2\text{Si-}p\text{-Tol}_2$	$\text{PhSi-}p\text{-Tol}_3$	$\text{Si-}p\text{-Tol}_4$ [1]
– 13.98	– 14.29	– 14.36	– 14.42	– 14.55

TABELLE 8. ^{119}Sn -NMR chemische Verschiebungen der Verbindungen $\text{Ph}_{4-n}\text{Sn-}p\text{-Tol}_n$ ^a (CDCl_3 , gesättigte Lösung, δ (ppm))

Ph_4Sn	$\text{Ph}_3\text{Sn-}p\text{-Tol}$	$\text{Ph}_2\text{Sn-}p\text{-Tol}_2$	$\text{PhSn-}p\text{-Tol}_3$	$\text{Sn-}p\text{-Tol}_4$ [2]
– 128.1 ^b	– 129.1 ^c	– 127.7	– 126.1	– 124.6

^a $\delta(\text{Ph}_2\text{Sn-}o\text{-Tol}_2) = -124.7$; $\delta(\text{Sn-}o\text{-Tol}_4) = -124.5$ [10]. ^b Stark schwankende Literaturangaben. Der angegebene Wert [12] trifft nach unseren Beobachtungen zu. ^c -67.4 ppm (CH_2Cl_2) in Tab. 2 von Lit. 13; die Ursache der Diskrepanz gegenüber unserem Wert ist unklar.

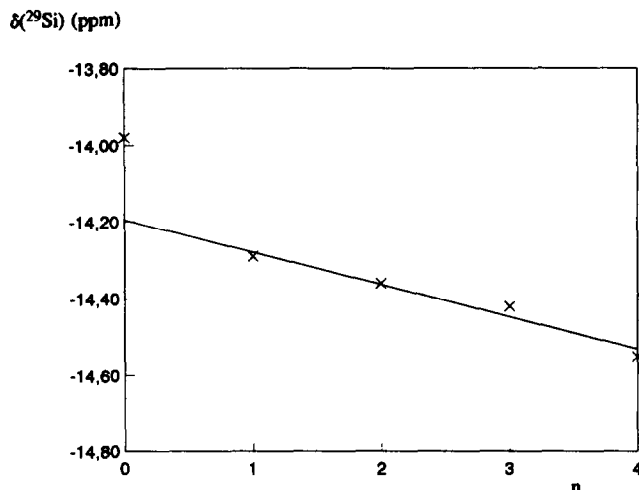


Abb. 2. Auftragung von ^{29}Si -NMR chemischen Verschiebungen gegen die Anzahl der *p*-Tolyl-Gruppen bei $\text{Ph}_{4-n}\text{Si-p-Tol}_n$ mit eingezeichneter Ausgleichsgerade für $n = 1-4$.

liegt die Systematik anders als bei den ^{29}Si -Werten: auf einen anfänglichen Hochfeldsprung von $\Delta\delta = -1$ ppm folgt eine kontinuierliche Tieffeldverschiebung um $+1.5$ ppm pro Ersatz einer Ph- durch eine *p*-Tol-Gruppe. In Abb. 3 sind die chemischen Verschiebungen gegen die Anzahl der *p*-Tolyl-Gruppen im Molekül aufgetragen.

5. Experimentelles

5.1. Darstellung von $\text{Ph}_3\text{Si-p-Tol}$

Zu 20 mmol *p*-TolLi (in 50 ml Diethylether) tropft man bei Raumtemperatur innerhalb 3 h 5.75 g (20

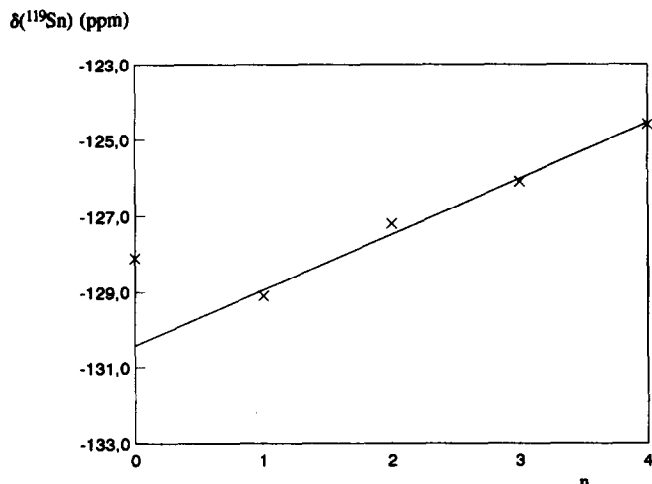


Abb. 3. Auftragung von ^{119}Sn -NMR chemischen Verschiebungen gegen die Anzahl der *p*-Tolyl-Gruppen bei $\text{Ph}_{4-n}\text{Sn-p-Tol}_n$ mit eingezeichneter Ausgleichsgerade für $n = 1-4$.

mmol) Ph_3SiCl (in 50 ml Diethylether) und lässt das Reaktionsgemisch weitere 15 h rühren. Nach vorsichtiger Hydrolyse mit 50 ml einer 1 N HCl trennt man beide Phasen, trocknet die Etherphase über Na_2SO_4 und rotiert bis zur Trockne ein. Den verbleibenden Rückstand kristallisiert man aus Ethanol/Toluol (4/1) um. Ausbeute 3.28 g (48%) weißes Pulver, Schmelzpunkt $135-137^\circ\text{C}$. Analyse: Gef.: C, 85.47; H, 6.38. $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{Si}$ (350.54) ber.: C, 85.66; H, 6.33%.

5.2. Darstellung von $\text{Ph}_2\text{Si-p-Tol}_2$

Zu 7.60 g (30 mmol) frisch destilliertem Ph_2SiCl_2 , vorgelegt in 50 ml Diethylether, tropft man innerhalb 3 h 60 mmol *p*-TolLi (in 50 ml Diethylether) und läßt die Mischung 15 h bei Raumtemperatur und anschließend 1 h unter Rückfluß rühren. Nach vorsichtiger Hydrolyse mit 50 ml einer 1 N HCl trennt man beide Phasen, trocknet die Etherphase über Na_2SO_4 und rotiert bis zur Trockne ein. Den verbleibenden leicht gelblichen Rückstand kristallisiert man zweimal aus Ethanol um. Ausbeute 4.49 g (41%) weißes Pulver, Schmelzpunkt $115-116^\circ\text{C}$. Analyse: Gef.: C, 85.49; H, 6.73. $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Si}$ (364.56) ber.: C, 85.66; H, 6.64%.

5.3. Darstellung von PhSi-p-Tol_3

Zu 80 mmol *p*-TolLi (in 50 ml Diethylether) tropft man bei Raumtemperatur innerhalb 3 h 5.55 g (26 mmol) frisch destilliertes PhSiCl_3 (in 50 ml Diethylether) und läßt das Reaktionsgemisch weitere 15 h rühren. Nach vorsichtiger Hydrolyse mit 50 ml einer 1 N HCl trennt man beide Phasen, trocknet die Etherphase über Na_2SO_4 und rotiert bis zur Trockne ein. Den verbleibenden Rückstand kristallisiert man aus Ethanol/Toluol (1/1) um. Ausbeute 4.28 g (44%) weißes Pulver, Schmelzpunkt 176°C . Analyse: Gef.: C, 85.55; H, 6.96. $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{Si}$ (378.59) ber.: C, 85.66; H, 6.92%.

5.4. Darstellung von $\text{Ph}_3\text{Sn-p-Tol}$

8.74 g (23 mmol) Ph_3SnCl (in 40 ml THF) werden langsam zu 34 mmol *p*-TolMgBr (in 65 ml THF) zugetropft und das Reaktionsgemisch weitere 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach vorsichtiger Hydrolyse mit 50 ml einer 1 N HCl wird die Mischung am Rotationsverdampfer bis zum Ausfallen eines Feststoffes einrotiert. Der abfiltrierte und getrocknete Rückstand wird einer Extraktion nach Soxhlet mit Toluol unterworfen und das Produkt aus Ethanol/Toluol (3/1) umkristallisiert. Ausbeute 5.60 g (55%) weiße Nadeln, Schmelzpunkt 119°C (Lit.: 124°C [14]). Analyse: Gef.: C, 67.67; H, 4.94. $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{Sn}$ (441.14) ber.: C, 68.07; H, 5.03%. Für Mößbauer-Daten vgl. Lit. 15.

5.5. Darstellung von $\text{Ph}_2\text{Sn-}p\text{-Tol}_2$

7.91 g (23 mmol) Ph_2SnCl_2 (in 40 ml THF) werden langsam zu 68 mmol *p*-TolMgBr (in 65 ml THF) zugetropft und das Reaktionsgemisch weitere 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach vorsichtiger Hydrolyse mit 50 ml einer 1 N HCl wird am Rotationsverdampfer einrotiert bis zum Ausfallen eines Feststoffes. Der abfiltrierte und getrocknete Rückstand wird einer Extraktion nach Soxhlet mit Toluol unterworfen und das Produkt aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 5.65 g (54%) weißes Pulver, Schmelzpunkt 108°C. Analyse: Gef.: C, 68.71; H, 5.36. $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Sn}$ (455.17) ber.: C, 68.61; H, 5.31%.

5.6. Darstellung von $\text{PhSn-}p\text{-Tol}_3$

6.00 g (20 mmol) Ph_3SnCl (in 40 ml THF) tropft man langsam zu 102 mmol *p*-TolMgBr (in 65 ml THF) und erhitzt die Mischung weitere 7 h unter Rückfluß. Nach Hydrolyse mit 50 ml einer 1 N HCl wird das Rohprodukt durch Zugabe von Ethanol ausgefällt, abfiltriert, getrocknet und aus Ethanol/Toluol (1/1) umkristallisiert. Ausbeute 6.61 g (61%) weiße Nadeln, Schmelzpunkt 156°C. Analyse: Gef.: C, 69.10; H, 5.59. $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{Sn}$ (469.19) ber.: C, 69.12; H, 5.59%.

5.7. Darstellung von $\text{Ph}_2\text{Sn-}o\text{-Tol}_2$

20 mmol *o*-TolLi (in 50 ml Diethylether) tropft man bei Raumtemperatur innerhalb 3 h zu 3.44 g (10 mmol) Ph_2SnCl_2 (in 50 ml Diethylether) und rührt das Reaktionsgemisch weitere 12 h. Die Reaktionslösung wird durch Zugabe von etwas fein gepulvertem NH_4Cl , Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer und Extraktion aus der Hülse mit Chloroform aufgearbeitet. Das erhaltene Rohprodukt kristallisiert man aus Ethanol/Toluol (3/1) um. Ausbeute 2.00 g (44%) weiße Nadeln, Schmelzpunkt 129–130°C. Analyse: Gef.: C, 68.57; H, 5.41. $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Sn}$ (455.17) ber.: C, 68.61; H, 5.31%.

5.8. Röntgenstrukturanalyse

Während die symmetrischen Verbindungen Ar_4M alle gut kristallisieren, bereitet die Gewinnung von Einkristallen der asymmetrisch substituierten Methan-Analoga große Schwierigkeiten.

Einkristalle des $\text{Ph}_3\text{Si-}p\text{-Tol}$ wurden erhalten durch Herstellung einer halbgelösten Lösung in siedendem Ethanol und langsames Absenken der Temperatur von 60 auf 38°C mit einem Gradienten von 1°C Tag⁻¹. Es resultieren dünne lange Nadeln von meist niedriger Qualität. Die Dichtebestimmung erfolgte in wässriger Polywolframat-Lösung durch Schwebemethode. Zur kristallographischen Untersuchung durch Weißberg-Aufnahmen (Goniometer der Fa. Huber and Stoe) und zur Sammlung der Reflexintensitäten (Kappa-Dif-

TABELLE 9. Kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von $\text{Ph}_3\text{Si-}p\text{-Tol}$

<i>Kristalldaten</i> (<i>Mo Kα1</i> , λ = 0.70926 Å)	
Summenformel, Molmasse	$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{Si}$, 350.54
Kristallform	Nadel mit sechseckigem Querschnitt
Flächenindizes	100, –100 (0.70)
(Abstand vom Ursprung im Kristallzentrum (mm))	010, 0–10 (0.06) 001, 00–1 (0.09) 01–1, 0–11 (0.09)
Kristallfarbe	farblos
Symmetrie	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 7.157(2) Å <i>b</i> = 16.263(3) Å <i>c</i> = 34.512(6) Å
zentrierte Reflexe, θ-Bereich	61, 16–21°
Elementarzellvolumen (Å ³), Z	4017(1), 8
Dichten <i>d</i> _{rönt} , <i>d</i> _{exp} (g/cm ³)	1.160, 1.159
<i>Datensammlung</i> (<i>Mo Kα</i> , λ = 0.71069 Å)	
Messtemperatur (°C)	22
Aufnahmebereich ω-scan,	
θ (°), sin θ _{max} / λ	1.5–28, 0.661
Messdauer (d)	10
Intensitätsabfall (%)	3
Korrektur	linear
unabhängige Reflexe	4854
verwendete Reflexe	
mit <i>I</i> > 1σ(<i>I</i>)	1454
μ (cm ⁻¹)	0.87
Transmissionsbereich	0.9896–0.9826
<i>Lösung und Verfeinerung der Struktur</i>	
Parameterzahl, (Refl./Param.)	119 (12.2)
<i>R</i> -Wert	0.0915
<i>R</i> _w -Wert	0.0896
Gewichtssatzung <i>w</i> ⁻¹	σ ² (<i>F</i>) + 0.00074 <i>F</i> ²

fraktometer CAD4 der Fa. Enraf–Nonius) wurden die Einkristalle in Glaskapillaren so an einer Ecke festgeklebt, daß eine Indizierung noch problemlos möglich war. Kristallographische Daten und Details zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 9 aufgeführt. Die Bestimmung der Si-Lage erfolgte durch Direktmethode. Fourier- und Differenzfourier-Synthesen lieferten die C-Atome. Der zur Intensitätsmessung verwendete Kristall bildete einen Kompromiß zwischen Kristallqualität und -Größe; trotzdem übertrafen nur 1454 der 4854 unabhängigen Reflexe die Meßintensität um mehr als eine Standardabweichung. Zur Erreichung eines noch akzeptablen Reflex/Parameter-Verhältnisses von 12.2 wurde nur das Si-Atom und das Methyl-C-Atom anisotrop verfeinert: hieraus erklärt sich der schlechte *R*-Wert. Die Lagen der H-Atome wurden rechnerisch bestimmt ("reitend") und mit je einem gemeinsamen Temperaturfaktor für die aromatischen bzw. Methyl-H-Atome behandelt (Methyl-H-Atome: Fixierung des

Temperaturfaktors auf 0.20). Die abschließende Differenzfourier-Synthese ergab keinerlei Hinweis auf eine mögliche statistische Verteilung der *p*-Methylgruppe über die vier aromatischen Gruppen. Alle Berechnungen wurden im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Mainz (VAX-Cluster) mit SHELX-76, SHELX-86 [16] und lokalen Programmen durchgeführt. Tabellen der F_o/F_c -Werte und der vollständigen Lage- und Temperaturfaktoren können angefordert werden.

5.9. NMR-Spektroskopie

Spektrometer Bruker WP80/DS DEPT-Pulsfolge bei 20°C; Meßfrequenzen: ^{13}C bei 20.15 MHz; ^{29}Si bei 15.92 MHz; ^{119}Sn bei 29.88 MHz (externer Standard: Me_4Sn); Lösungen von 100–200 mg/3 ml CDCl_3 (Aldrich Nr. 15, 182-3).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 M. Charissé, S. Roller und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 427 (1992) 23.
- 2 C. Schneider und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 415 (1991) 349.
- 3 N. Kleiner und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 323.
- 4 V. Gruhnert, A. Kirfel, G. Will, F. Wallrafen und K. Recker, *Z. Kristallogr.*, 163 (1983) 53.
- 5 C. A. Hunter und J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 5525.
- 6 A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17 (1961) 215.
- 7 M. J. Vaickus und D. G. Anderson, *Org. Magn. Res.*, 14 (1980) 278.
- 8 B. Mathiasch, *Org. Magn. Res.*, 17 (1981) 296.
- 9 C. Schneider-Koglin, K. Behrends und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 448 (1993) 29.
- 10 C. Schneider-Koglin, B. Mathiasch und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 448 (1993) 39.
- 11 R. H. Cragg und R. D. Lane, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 199.
- 12 B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, 16 (1985) 73; J. Holecek, M. Nadvornik, K. Handlir und A. Lycka, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 177.
- 13 J. D. Kennedy, W. McFarlane und G. S. Pyne, *J. Chem. Soc.*, (1975) 1234.
- 14 E. Krause und M. Schmitz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 52 (1919) 2150; F. B. Kipping, *J. Chem. Soc.*, (1928) 2365.
- 15 V. V. Khrapov, V. I. Gol'danskii, A. K. Prokof'ev und R. G. Kostyanovskii, *Zh. Obshch. Khim.*, 37 (1967) 3; *J. Gen. Chem. USSR*, 37 (1967) 1; *Chem. Abstr.*, 66 (1967) 109968k.
- 16 G. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, 1976; SHELX-86, Göttingen, 1986.