

ÜBER GEMISCHTE BINDUNGEN IN DER IV. HAUPTGRUPPE

III *. OCTAPHENYLPROPAN-ANALOGA $\text{Ph}_3\text{SnSiPh}_2\text{SnPh}_3$ UND $\text{Ph}_3\text{SnGePh}_2\text{SnPh}_3$, KORRELATION ZWISCHEN GEMINALEN NMR-KOPPLUNGEN $^2J(\text{Sn}-\text{M}-\text{Sn})$ UND NICHT-BINDENDEN $\text{Sn} \cdots \text{Sn}$ -ABSTÄNDEN

STEFAN ADAMS ** und MARTIN DRÄGER*

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

(Eingegangen den 31. Oktober 1986)

Summary

Reaction of Ph_3SnLi with Ph_2SiCl_2 or Ph_2GeCl_2 at -78°C in THF yields $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SiPh}_2$ (**1**) and $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{GePh}_2$ (**2**). The crystal structure of **1** ($R = 0.075$) exhibits Sn–Si distances of 257.2(4) and 257.9(5) pm, an Sn–Si–Sn angle of $118.5(2)^\circ$, and a central $\text{C}_3\text{Sn}-\text{SiC}_2-\text{SnC}_3$ molecular skeleton with symmetry close to C_2 . The geminal NMR coupling $^2J(^{119}\text{Sn} \cdots ^{119}\text{Sn})$ in **1**, and in a tri-, tetra- and pentastannane series shows a linear correlation to their respective non-bonded $d(\text{Sn} \cdots \text{Sn})$ distances ($\text{I}(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$: 20 Hz/496 pm; **1**: 724 Hz/443 pm).

Zusammenfassung

Reaktion von Ph_3SnLi mit Ph_2SiCl_2 oder Ph_2GeCl_2 bei -78°C in THF führt zu $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SiPh}_2$ (**1**) und $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{GePh}_2$ (**2**). Im Kristall zeigt **1** ($R = 0.075$) Sn–Si-Bindungslängen von 257.2(4) und 257.9(5) pm und einen Sn–Si–Sn-Winkel von $118.5(2)^\circ$ bei annähernder C_2 -Symmetrie des $\text{C}_3\text{Sn}-\text{SiC}_2-\text{SnC}_3$ Molekülgerüsts. Die geminale NMR-Kopplungskonstante $^2J(^{119}\text{Sn} \cdots ^{119}\text{Sn})$ in **1** und einer Reihe weiterer Tri-, Tetra- und Pentastannane korreliert linear mit dem betreffenden nicht-bindendem Abstand $d(\text{Sn} \cdots \text{Sn})$ ($\text{I}(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$: 20 Hz/ 496 pm; **1**: 724 Hz/443 pm).

* Mitteilung; auszugsweise präsentiert auf 5th Int. Conf. Ge, Sn and Pb [1]. II. Mitteilung siehe Lit. 2.

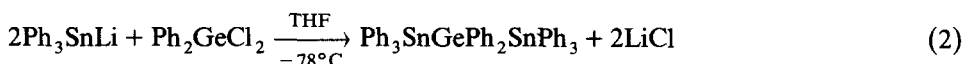
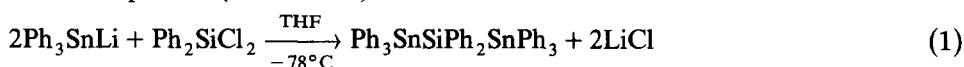
** Mit Teilen der geplanten Dissertation von S. Adams.

Einleitung

In Fortführung unserer Untersuchungen an propananalogen Germaniumverbindungen [3] berichten wir hier über Synthese und Charakterisierung der entsprechenden Zinn-Verbindungen $\text{Ph}_3\text{SnSiPh}_2\text{SnPh}_3$ und $\text{Ph}_3\text{SnGePh}_2\text{SnPh}_3$. Für diese Verbindungen und eine Reihe von weiteren Polystannanen schlagen wir einen Zusammenhang zwischen geminaler NMR-Kopplungskonstante $^2J(^{119}\text{Sn} \cdots ^{119}\text{Sn})$ und dem zugehörigen nichtbindenden 1,3-Sn $\cdots$ Sn-Abstand vor. Es ist dies eine Alternative zu bisherigen Diskussionen dieser Kopplung in Abhängigkeit von anderen Strukturparametern (z.B. Bindungswinkel [4] oder Taft'sche Konstanten [5]).

Synthese

Bis(triphenylstannyl)diphenylsilan und -german entstehen bei der Umsetzung von Triphenylstannyllithium-Lösung mit Diphenyldichlorsilan [6] bzw. -german bei tiefer Temperatur (Gl. 1 und 2).



Als Nebenprodukt entstandenes Hexaphenyldistannan Ph_6Sn_2 wird durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt. Die Reinheitskontrolle der Kristallfraktionen erfolgt durch Dünnschichtchromatographie.

Röntgenuntersuchungen an $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SiPh}_2$ und $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{GePh}_2$

Beide Substanzen kristallisieren isostrukturell im gleichen Zelltyp, Tabelle 1 stellt die gefundenen Kristalldaten einander gegenüber.

TABELLE 1

KRISTALLDATEN VON $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SiPh}_2$ UND $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{GePh}_2$

	$(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SiPh}_2^a$	$(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{GePh}_2^b$
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
<i>a</i> (pm)	2068.5(4)	2094
<i>b</i> (pm)	979.7(2)	988
<i>c</i> (pm)	2177.2(4)	2196
β (°)	111.13(2)	111
V_{EZ} ($\times 10^6$ pm ³)	4115	4240
Mol. Masse	882.32	926.82
Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{SiSn}_2$	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{GeSn}_2$
<i>Z</i>	4	4
$d_{\text{rönt}}$ (g cm ⁻³)	1.42	1.45
d_{exp} (g cm ⁻³)	1.44	1.49
μ (cm ⁻¹)	11.63	

^a Mo- K_{α_1} -Strahlung λ 70.926 pm, Diffraktometermessung. ^b Cu- K_{α} -Strahlung λ 154.18 pm, Weissenberg-Aufnahmen an einem Zwillingskristall.

TABELLE 2

LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON BIS(TRIPHENYLSTANNYL)DIPHENYLSILAN
 $\text{Ph}_3\text{SnSiPh}_2\text{SnPh}_3$ MIT STANDARDABWEICHUNGEN (Ph(1) C(11) BIS C(16) USW.; Ph(3) LEICHT
 FEHLGEORDNET)

Atom	x	y	z	U
Sn(1)	0.75096(5)	0.1124(1)	0.28354(5)	
Sn(2)	0.22579(5)	0.4405(1)	0.02156(5)	
Si(1)	0.6965(1)	−0.0069(4)	0.3588(1)	
C(11)	0.8246(7)	−0.0137(15)	0.2609(6)	0.060(3)
C(12)	0.8940(8)	0.0159(17)	0.2888(7)	0.069(4)
C(13)	0.9434(10)	−0.0578(21)	0.2735(9)	0.094(5)
C(14)	0.9214(10)	−0.1673(22)	0.2300(9)	0.099(5)
C(15)	0.8541(9)	−0.1982(19)	0.2006(8)	0.083(4)
C(16)	0.8032(8)	−0.1211(17)	0.2146(7)	0.073(4)
C(21)	0.6641(6)	0.1631(14)	0.1956(6)	0.056(3)
C(22)	0.5987(8)	0.1185(17)	0.1860(7)	0.075(4)
C(23)	0.5420(8)	0.1569(18)	0.1313(8)	0.079(4)
C(24)	0.5488(9)	0.2438(19)	0.0855(8)	0.085(4)
C(25)	0.6141(15)	0.2898(32)	0.0938(13)	0.149(9)
C(26)	0.6736(13)	0.2459(27)	0.1506(12)	0.128(7)
C(31)	0.8079(8)	0.2996(17)	0.3204(7)	0.074(4)
C(32)	0.8383(11)	0.3601(23)	0.2797(10)	0.105(6)
C(33)	0.8773(13)	0.4958(31)	0.3038(13)	0.138(8)
C(34)	0.8753(14)	0.5384(29)	0.3610(14)	0.137(8)
C(35)	0.8498(12)	0.4920(27)	0.3980(11)	0.121(7)
C(36)	0.8110(10)	0.3523(24)	0.3814(10)	0.106(6)
C(41)	0.6592(6)	−0.1741(14)	0.3171(6)	0.053(3)
C(42)	0.5885(7)	−0.2004(15)	0.2910(6)	0.063(3)
C(43)	0.5650(9)	−0.3274(19)	0.2591(8)	0.084(4)
C(44)	0.6086(8)	−0.4248(17)	0.2509(7)	0.076(4)
C(45)	0.6794(8)	−0.3998(17)	0.2789(7)	0.074(4)
C(46)	0.7049(8)	−0.2750(17)	0.3116(7)	0.072(4)
C(51)	0.6273(6)	0.1085(14)	0.3713(6)	0.054(3)
C(52)	0.6247(7)	0.2474(15)	0.3552(6)	0.062(3)
C(53)	0.5794(9)	0.3323(19)	0.3710(8)	0.084(4)
C(54)	0.5372(8)	0.2804(18)	0.4026(7)	0.078(4)
C(55)	0.5383(9)	0.1434(19)	0.4161(8)	0.083(4)
C(56)	0.5840(7)	0.0545(15)	0.4010(6)	0.062(3)
C(61)	0.8696(6)	−0.1615(14)	0.4936(6)	0.056(3)
C(62)	0.8921(10)	−0.2641(21)	0.5401(9)	0.093(5)
C(63)	0.9625(13)	−0.3217(27)	0.5518(12)	0.127(7)
C(64)	0.9971(12)	−0.2707(26)	0.5174(11)	0.120(7)
C(65)	0.9742(12)	−0.1769(25)	0.4653(11)	0.118(7)
C(66)	0.9075(9)	−0.1171(20)	0.4567(8)	0.089(5)
C(71)	0.8044(7)	0.1210(15)	0.5370(6)	0.058(3)
C(72)	0.8703(10)	0.1314(21)	0.5818(9)	0.096(5)
C(73)	0.8937(11)	0.2521(24)	0.6201(10)	0.108(6)
C(74)	0.8517(10)	0.3611(21)	0.6113(9)	0.094(5)
C(75)	0.7842(12)	0.3566(26)	0.5665(11)	0.122(7)
C(76)	0.7615(11)	0.2317(24)	0.5285(10)	0.113(6)
C(81)	0.7109(7)	−0.1853(15)	0.5182(6)	0.062(3)
C(82)	0.6871(8)	−0.3086(18)	0.4882(8)	0.081(4)
C(83)	0.6436(10)	−0.3904(22)	0.5125(10)	0.101(5)
C(84)	0.6290(10)	−0.3463(22)	0.5645(10)	0.101(5)
C(85)	0.6492(9)	−0.2270(20)	0.5928(8)	0.089(5)
C(86)	0.6911(9)	−0.1382(19)	0.5686(8)	0.084(4)

fortgesetzt

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn(1)	0.0464(5)	0.0474(5)	0.0643(6)	0.0016(4)	0.0167(4)	0.0018(4)
Sn(2)	0.0510(5)	0.0554(6)	0.0548(5)	0.0003(4)	0.0114(4)	-0.0121(4)
Si(1)	0.042(1)	0.051(2)	0.051(1)	0.003(1)	0.013(1)	0.008(1)

$(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{GePh}_2$ neigt stark zur Zwillingsbildung. Bei mehreren Kristallisationen aus verschiedenen Lösungsmitteln wurden keine sauberen Einkristalle erhalten.

Struktur des $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SiPh}_2$

Die Struktur wurde gelöst und bis $R = 0.075$ verfeinert, Tabelle 2 enthält Lage- und Temperaturparameter. Figur 1 zeigt das gefundene Molekül (Ph(1) C(11) bis C(16) usw.), in Tabelle 3 sind die wichtigsten Abstände und Winkel aufgeführt.

$\text{Ph}_3\text{SnSiPh}_2\text{SnPh}_3$ enthält die ersten röntgenographisch in einer metallorganischen Verbindung bestimmten Sn–Si–Abstände. Die Einzelwerte stimmen gut mit der Summe der Bindungsradien in den tetraedrisch koordinierten Elementen ($140.5 + 117.6 = 258.1$ pm [7]) überein. Die sterisch anspruchsvollen SnPh_3 -Gruppen bedingen eine Aufweitung des Sn–Si–Sn-Bindungswinkels (118.5° ; 121.3° im analogen Ge_3Ph_8 mit Ge–Ge 244.0 pm [8]). Die Konformation der Substituenten um die Sn–Si-Bindungen ist mit Torsionswinkeln zwischen 50 und 71° gut gestaffelt (Figur 2; Ge_3Ph_8 49 – 70° [8]). Sowohl die Abfolge der Bindungswinkel (Tabelle 3) als auch der Torsionswinkel um die Sn–Si-Bindungen (Figur 2) zeigt eine näherungsweise C_2 -Symmetrie des Molekülskeletts (2-zählige Achse durch Si). Anders als im analogen $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{GeMe}_2$ [3] wird diese C_2 -Symmetrie in der Verdrehung der Phenylgruppen nicht fortgeführt.

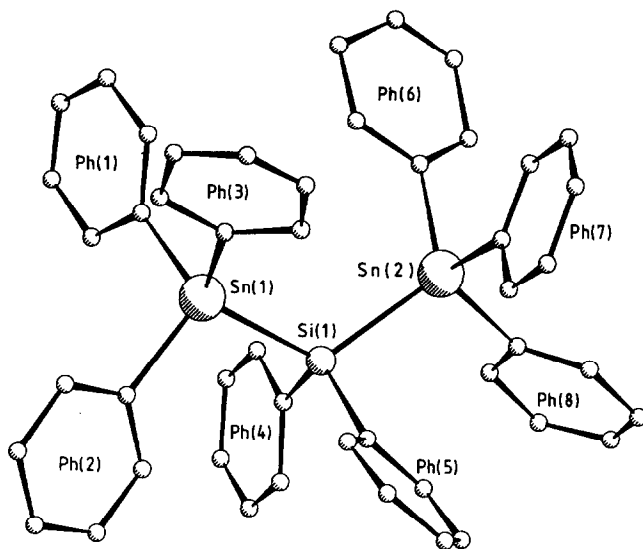


Fig. 1. Gefundenes $\text{Ph}_3\text{SnSiPh}_2\text{SnPh}_3$ -Molekül (Ph(1) C(11) bis C(16) usw.).

TABELLE 3

ABSTÄNDE (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) IM $\text{Ph}_3\text{SnSiPh}_2\text{SnPh}_3$ -MOLEKÜL MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn(1)–Si(1)	257.9(5)	Sn(1)–Si(1)–Sn(2)	118.5(2)
Sn(2)–Si(1)	257.2(4)		
Sn(1)–C(11)	215(2)	Si(1)–Sn(1)–C(11)	113.1(5)
Sn(1)–C(21)	216(2)	Si(1)–Sn(1)–C(21)	104.7(5)
Sn(1)–C(31)	217(2)	Si(1)–Sn(1)–C(31)	116.8(6)
Sn(2)–C(61)	213(2)	Si(1)–Sn(2)–C(61)	117.2(4)
Sn(2)–C(71)	214(2)	Si(1)–Sn(2)–C(71)	112.4(4)
Sn(2)–C(81)	219(2)	Si(1)–Sn(2)–C(81)	109.1(6)
$\overline{\text{Sn}}-\text{C}$	216	Sn(1)–Si(1)–C(41)	106.5(5)
		Sn(2)–Si(1)–C(41)	108.0(5)
Si(1)–C(41)	190(2)	Sn(1)–Si(1)–C(51)	110.0(5)
Si(1)–C(51)	192(2)	Sn(2)–Si(1)–C(51)	101.5(4)
		C(11)–Sn(1)–C(21)	111.2(6)
		C(11)–Sn(1)–C(31)	116.8(6)
		C(21)–Sn(1)–C(31)	107.5(6)
		C(61)–Sn(2)–C(71)	103.9(6)
		C(61)–Sn(2)–C(81)	109.1(6)
		C(71)–Sn(2)–C(81)	108.5(7)
		C(41)–Si(1)–C(51)	112.4(7)

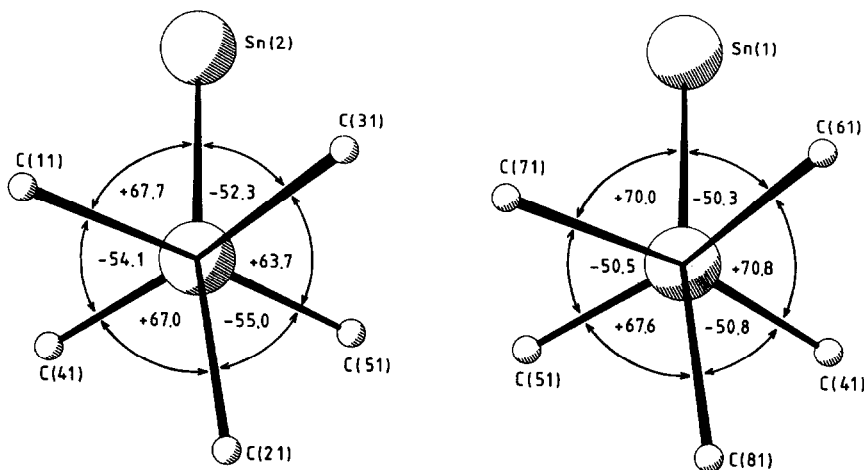


Fig. 2. Newman-Projektion um die Sn(1)–Si(1)-Achse (links) und die Sn(2)–Si(1)-Achse (rechts) im $\text{Ph}_3\text{SnSiPh}_2\text{SnPh}_3$ -Molekül mit Torsionswinkeln (Grad; Standardabweichungen 0.4–0.7°).

^{119}Sn -NMR-Parameter: Abhängigkeit der geminalen Kopplung vom Sn–Sn-Abstand

Auf der Suche nach empirischen Zusammenhängen zwischen Sn–Sn-NMR-Kopplungskonstanten und Substituenteneffekten in Organopolystannanen ist bisher eine Abhängigkeit der direkten Sn–Sn-Kopplung $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$ von Taft'schen

TABELLE 4

GEMINALE KOPPLUNGSKONSTANTEN ${}^2J({}^{119}\text{Sn}-\text{M}-{}^{119}\text{Sn})$ IN ORGANOPOLYSTANNANEN

Verbindung ^a	$ ^2J $ (Hz)	Φ (°)	Bindungslängen (pm)		Abstand (pm)	
			d_1	d_2	$d(\text{Sn} \cdots \text{Sn})$	
$\text{Ph}_3\text{SnSn-t-Bu}_2\text{Sn-t-Bu}_2\text{Sn-t-Bu}_2\text{SnPh}_3$	[10]	b	119.0	292	291	502
$\text{I-t-Bu}_2\text{SnSn-t-Bu}_2\text{Sn-t-Bu}_2\text{Sn-t-Bu}_2\text{I}$	[9]	20 ^c	117.0	290	292	496
$\text{Ph}_3\text{SnSn-t-Bu}_2\text{Sn-t-Bu}_2\text{Sn-t-Bu}_2\text{SnPh}_3$	[10]	107	114.8	283	292	484
$\text{Ph}_3\text{SnSn-t-Bu}_2\text{Sn-t-Bu}_2\text{Sn-t-Bu}_2\text{SnPh}_3$	[10]		112.7	291	285	479
$\text{Ph}_3\text{SnSn-t-Bu}_2\text{Sn-t-Bu}_2\text{SnPh}_3$	[10]	248	117.8	282	287	487
$\text{Ph}_3\text{SnSn-t-Bu}_2\text{SnPh}_3$	[10]	586 ^c	106.9	280	279	449
$\text{Ph}_3\text{SnSiPh}_2\text{SnPh}_3$		724 ^c	118.5	258	257	443
$\text{Ph}_3\text{SnGePh}_2\text{SnPh}_3$		725 ^c				

^a Koppelnde Kerne kursiv. ^b Nicht aufgelöst vom Hauptsignal, Halbwertsbreite ca. 5 Hz. ^c Kopplung ${}^2J({}^{119}\text{Sn}-{}^{119}\text{Sn}) = \text{Messwert } {}^2J({}^{119}\text{Sn}-{}^{117}\text{Sn}) \times 1.0465$.

Substituenten-Konstanten mit befriedigender Korrelation beobachtet worden [5]. Zur geminalen Sn-Sn-Kopplung in den dort untersuchten Tristannanen wird ein merklicher Beitrag der Bindungsgeometrie am Scheitelatom zusätzlich vermutet [5]. Für ${}^1J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})$ und ${}^2J({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H})$ in Methylzinn(IV)verbindungen ist ein Zusammenhang zum Bindungswinkel am zentralen Zinnatom gesichert [4].

Bei der vorliegenden Struktur des $\text{Ph}_3\text{SnSiPh}_2\text{SnPh}_3$ bemerkten wir eine Korrelation zwischen geminaler NMR-Kopplung ${}^{119}\text{Sn}-\text{M}-{}^{119}\text{Sn}$ und nichtbindenden Sn $\cdots$ Sn-Abständen zwischen den koppelnden Kernen, die uns in entsprechender Form zuerst bei Strukturdaten von Verbindungen der Typen $\text{I}(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$ [9] und $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_n\text{SnPh}_3$ ($n = 1, 2, 3$) [10] auffiel. Tabelle 4 gibt eine Übersicht der vorhandenen Daten, Figur 3 zeigt eine Auftragung ${}^2J({}^{119}\text{Sn}-\text{M}-{}^{119}\text{Sn})$ gegen $d(\text{Sn} \cdots \text{Sn})$.

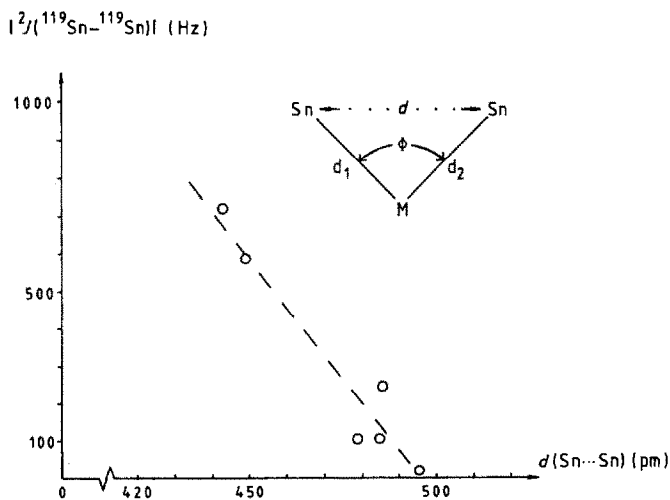


Fig. 3. Korrelation von $|{}^2J({}^{119}\text{Sn}-\text{M}-{}^{119}\text{Sn})|$ mit nichtbindendem 1,3-Sn $\cdots$ Sn-Abstand.

Es ist ein deutlicher Abfall im Betrag $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{M}-^{119}\text{Sn})$ mit wachsender Entfernung der koppelnden Kerne voneinander zu erkennen; der in etwa stetige Verlauf lässt auf ein gleiches Vorzeichen der beobachteten Kopplungen schliessen. Da sehr verschiedene Substituenten (rein organisch Ph, t-Bu; metallorganisch Sn-t-Bu₂I, Sn-t-Bu₂SnPh₃, SnPh₃; anorganisch I) die koppelnden Kerne umgeben, widerspiegelt in den stark variierenden Bindungslängen und -winkeln, stellen diese Verbindungen einen repräsentativen Teil der kettenförmigen Polystannane dar. Eine einfache Beziehung zwischen 2J und dem direkten Bindungswinkel Φ oder direkten Bindungslängen d_1 und d_2 besteht nicht. Die von uns postulierte lineare Abhängigkeit von $d(\text{Sn} \cdots \text{Sn})$ berücksichtigt die drei direkten Strukturparameter gemäss der Cosinus-Beziehung in Gl. 3. Die in dieser Arbeit untersuchte Verbindung mit Sn-Si-Sn-Skelett setzt den an Polystannanen beobachteten Trend linear fort und weist auf eine allgemeinere Gültigkeit unserer Annahme hin.

$$d(\text{Sn} \cdots \text{Sn})^2 = d_1^2 + d_2^2 - 2d_1d_2 \cos \Phi \quad (3)$$

Experimenteller Teil

Ausgangskemikalien: Ph₃SnCl (Hoechst AG, Werk Gendorf), Lithium-Pulver (Metallgesellschaft AG, Frankfurt/M.), Ph₂SiCl₂ (Bayer AG, Leverkusen), Ph₂GeCl₂ [11].

Die Synthesen wurden unter trockener und sauerstofffreier Argon-Atmosphäre durchgeführt. THF wurde mit Benzophenon-Kalium gekocht und frisch destilliert eingesetzt. Zur Reinheitskontrolle wurden DC-Alufolien Kieselgel 60 F254 (Art. 5549, Fa. Merck, Darmstadt) mit Cyclohexan/Toluol (3/1) als Laufmittel verwendet. C/H-Analyse: mikroanalyt. Labor des Institutes für Organische Chemie der Universität Mainz. Schmelzpunkte: Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert, Wien. Massenspektren: Spektrometer CH4 der Fa. Varian-MAT; Elektronenstossionisierung 70 eV; Simulation der Isotopenmuster mit dem Programm PEEKS [12]. NMR-Spektren: Spektrometer WP80DS der Fa. Bruker. Schwingungsspektren: IR 4000–400 cm⁻¹, Proben als KBr-Presslinge, Gerät JASCO IRA-2, Fa. Japan Spectroscopic Co; FIR 700–100 cm⁻¹, Proben als Polyethylenpresslinge (4 mg/70 mg), Gerät Bruker IFS 113. Röntgenbeugung: Weissenberg-Kamera der Fa. Huber, Rimsting; Kappa-Diffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius. Rechnungen im Rechenzentrum der Universität Mainz (HB-DPS-8/70) mit SHELX-76 [13] und lokalen Programmen. Dichtebestimmung: Schwebemethode in Thouletscher Lösung.

Darstellung von Triphenylstannyllithium-Lösung [14]

Zu 4.63 g (12 mmol) Ph₃SnCl, gelöst in 10 ml absolutem THF, werden 200 mg (30 mmol) Li-Pulver gegeben und bei Raumtemperatur unter trockener Ar-Atmosphäre kräftig gerührt. Nach einigen Minuten ist ein Anspringen der Reaktion unter Erwärmung und schwacher Grünfärbung zu erkennen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 3 h unter ständiger THF-Zugabe (ca. 80 ml) weitergerührt. Abfiltrieren des überschüssigen Li-Pulvers (Fritte GO) unter Schutzgas ergibt eine gebrauchsfertige Lösung.

Darstellung von Bis(triphenylstannyl)diphenylsilan

Zu einer kräftig gerührten Lösung von 1.52 g (6 mmol) Ph_2SiCl_2 in 20 ml THF wird bei -78°C die frisch hergestellte Ph_3SnLi -Lösung in 1/2 h zugetropft. Die zuletzt verbleibende leichte Grünfärbung verschwindet beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur. Nach Hydrolyse mit 100 ml halbkonzentrierter wässriger NH_4Cl -Lösung wird die organische Phase abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das anfangs entstehende Öl verfestigt sich beim Abkühlen zu einer niedrig schmelzenden Masse. Fraktionierte Kristallisation aus PE/CHCl_3 (1/1) ergibt 1.44 g (1.6 mmol; 27% d. Th.) noch mit Spuren Ph_6Sn_2 verunreinigtes Rohprodukt vom Schmelzpunkt $185\text{--}188^\circ\text{C}$. Die reine Substanz (farblose Stäbchen) verliert bei 186°C ihre äussere Form und schmilzt bei $192\text{--}198^\circ\text{C}$ (Lit. 28%, 188°C sintern, Fp. $198\text{--}199^\circ\text{C}$ [6]).

Analyse: Gef.: C, 65.25; H, 4.83. $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{SiSn}_2$ (882.32) ber.: C, 65.34; H, 4.57%. Schwingungsspektren: Ph-q: 1097w, 1090sh, 1072m; Ph-r 660vw; Ph-y: 488w, 458sh, 449st cm^{-1} (Benennung q, r und y nach [15]). Massenspektrum (Probenheizung 162°C): Ionen (m/e des intensivsten Peaks im Isotopenmuster, % rel. Intensität) $\text{Sn}_2\text{SiPh}_8^+$ (M^+ 882, 4), Sn_2Ph_6^+ (700, 2), Sn_2Ph_4^+ (546, 34), SnSiPh_5^+ (533, 29), SnSiPh_4^+ (456, 62), SnPh_3^+ (351, 53), SiPh_4^+ (336, 41), SnPh_2^+ (274, 20), SiPh_3^+ (260, 100), SnPh^+ (197, 65), SiPh_2^+ (182, 62), $\text{SiC}_{12}\text{H}_9^+$ (181, 25), Ph_2^+ (154, 16), SiPh_3^{2+} (130, 12), Sn^+ (120, 25), SiPh^+ (105, 34).

Darstellung von Bis(triphenylstannyl)diphenylgerman

Es wird analog zur Darstellung von $\text{Ph}_8\text{Sn}_2\text{Si}$ verfahren und die filtrierte Ph_3SnLi -Lösung (12 mmol) bei -78°C langsam zu einer Lösung von 1.80 g (6.0 mmol) Ph_2GeCl_2 in 25 ml THF getropft. Aufarbeiten und fraktionierte Kristallisation führt zu 2.11 g (2.3 mmol, 38% d.Th.) mit etwas Ph_6Sn_2 verunreinigtem Rohprodukt. Umkristallisieren aus $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{C}_6\text{H}_6$ (1/1) ergibt die reine Substanz (farblose 6-eckige Plättchen) vom Schmelzpunkt $190\text{--}193^\circ\text{C}$, die bei $168\text{--}170^\circ\text{C}$ eine Umwandlung unter Erhalt der Kristallform zeigt (Lit. Schmelzpunkt $169\text{--}178^\circ\text{C}$ [16]).

Analyse: Gef.: C, 62.24; H, 4.55. $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{GeSn}_2$ (926.82) ber.: C, 62.21, H, 4.35%. Schwingungsspektren: Ph-q: 1082w, 1071m; Ph-r: 670vw, 655vw; Ph-y: 462st, 451sh, 446vst cm^{-1} . Massenspektrum (Probenheizung 250°C): Ionen (m/e des intensivsten Peaks im Isotopenmuster, % rel. Intensität) $\text{Sn}_2\text{GePh}_8^+$ (M^+ 926, 3), SnGePh_5^+ (577, 7), Sn_2Ph_4^+ (546, 14), SnGePh_4^+ (500, 30), SnPh_3^+ (351, 35), GePh_3^+ (305, 100), SnPh_2^+ (274, 14), GePh_2^+ (228, 14), $\text{GeC}_{12}\text{H}_9^+$ (227, 14), SnPh^+ (197, 63), Ph_2^+ (154, 38), GePh^+ (151, 19), Sn^+ (120, 26).

^{119}Sn -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR Daten von $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SiPh}_2$ und $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{GePh}_2$

Tabelle 5 fasst die an Bis(triphenylstannyl)diphenylsilan und -german beobachteten ^{119}Sn -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Parameter zusammen. Es wurden gesättigte Lösungen (230 mg/2 ml $(\text{Ph}_8\text{SiSn}_2)$ bzw. 300 mg/1.6 ml $(\text{Ph}_8\text{GeSn}_2)$) in CDCl_3 bei Raumtemperatur vermessen.

Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SiPh}_2$

Die Bestimmung der Reflexintensitäten erfolgte an einem Kristall der Flächenausbildung {100, 010 und 001} mit den Abmessungen $0.10 \times 0.35 \times 0.14$ mm, der in eine Glaskapillare eingeschmolzen war. Gemessen wurde im $\omega/2\theta$ -Modus

TABELLE 5

^{119}Sn -, ^{13}C - UND ^{29}Si -DATEN DER VERBINDUNGEN $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SiPh}_2$ UND $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{GePh}_2$ (δ in ppm; J in Hz)

	$(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SiPh}_2$		$(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{GePh}_2$	
	Ph_3Sn	Ph_2Si	Ph_3Sn	Ph_2Ge
$\delta(^{119}\text{Sn})$	-167		-147	
$^2J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})^d$	724		725	
$\delta(\text{C}_{ipso})$	139.1	133.9	139.1	138.0
1J	413 ^a	22.3 ^b	419 ^a	
2J	10.6 ^b			
3J	6.2 ^a		12.2 ^a	
$\delta(\text{C}_{ortho})$	137.6	136.5	137.5	136.0
2J	37.3 ^a		38.3 ^a	
3J		17.9 ^a		16.5 ^a
$\delta(\text{C}_{meta})$	128.4 ^c	128.4 ^c	128.5 ^c	128.5 ^c
3J	46.6 ^a		47.7 ^a	
$\delta(\text{C}_{para})$	128.4 ^c	128.4 ^c	128.5 ^c	128.6
$\delta(\text{Si})$		-26.7		
$^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si})$		515		

^a $^nJ(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$. ^b $^nJ(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C})$. ^c Signale im jeweiligen Spektrum nicht aufgelöst. ^d Kopplung $^2J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = \text{Messwert } ^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) \times 1.0465$.

mit monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung. Der Intensitätsverlauf dreier Standardreflexe (Messinstabilität des Diffraktometers 0.03) zeigte einen isotropen Abfall um 12%, an den alle Reflexe linear angepasst wurden. Nach den üblichen Korrekturen verblieben 8040 unabhängige $|F|^2$ -Werte (bis $\sin \theta/\lambda = 0.00617 \text{ pm}^{-1}$); 4063 davon hatten $I < 2\sigma(I)$ und wurden ausser zur Bestimmung der E -Werte nicht weiter verwendet.

Die Auswertung der Patterson-Synthese ergab die zwei unabhängigen Sn-Lagen, zwei Fourier-Synthesen zunächst die Si-Position und dann alle C-Atome. Verfeinert wurden die C-Atome isotrop, die Sn- und Si-Atome anisotrop (Vollmatrix, 222 Parameter bei 3977 Observablen): Konvergenz bei $R = 0.075$ (gewichtetes $R = 0.099$, Gewichtssetzung gemäss $w = k/(\sigma^2(F) + g \cdot F^2)$ mit $g = 0.0033$). Tabellen der gemessenen und berechneten Strukturamplituden können angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Dr 109/6-3) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Der Firma Hoechst AG (Werk Gendorf) gilt unser Dank für eine Spende an Ph_3SnCl .

Literatur

- 1 S. Adams und M. Dräger, 5th Int. Conf. Organomet. and Coord. Chem. Ge, Sn, Pb, Abstr., (1986) 46.
- 2 N. Kleiner und M. Dräger, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 477.
- 3 M. Dräger und D. Simon, J. Organomet. Chem., 306 (1986) 183.
- 4 T.P. Lockhart und W.F. Manders, Inorg. Chem., 25 (1986) 892; T.P. Lockhart, W.F. Manders und F.E. Brinckman, J. Organomet. Chem., 286 (1985) 153.
- 5 T.N. Mitchell und G. Walter, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, (1977) 1842.

- 6 E. Wiberg, O. Stecher, H.J. Andrascheck, L. Kreuzbichler und E. Staude, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 516; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2 (1963) 507.
- 7 J. Donohue, *The Structures of the Elements*, John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 1974, S. 262 und 273.
- 8 S. Roller, D. Simon und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 301 (1986) 27.
- 9 S. Adams und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 295.
- 10 S. Adams und M. Dräger, Publikation in Vorbereitung.
- 11 K. Kühlein und W.P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.*, 702 (1967) 17.
- 12 B. Mattson und E. Carberry, *J. Chem. Educ.*, 50 (1973) 511.
- 13 G. Sheldrick, Cambridge 1976.
- 14 H. Gilman, O.L. Marrs und S.-Y. Sim, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 4232.
- 15 D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1350.
- 16 H.M.J.C. Creemers und J.G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 237.