

ÜBER GEMISCHTE BINDUNGEN IN DER IV. HAUPTGRUPPE

I. HEXAPHENYLETHAN-ANALOGA $\text{Ph}_3\text{Pb-MPh}_3$, $\text{M} = \text{Pb, Sn, Ge, Si}$

NORBERT KLEINER und MARTIN DRAGER*

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

(Eingegangen den 28. Februar 1984)

Summary

The reaction of Ph_3PbLi with Ph_3SnCl or Ph_3GeCl gives $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ and $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$, respectively; there is no reaction with Ph_3SiCl . Ph_3SiLi reacts with Ph_3PbCl to form a regular 1 : 1 $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ phase. The compounds have been investigated by mass, NMR and vibrational spectra: ^{207}Pb NMR chemical shifts with respect to PbMe_4 – 79.8 (Pb_2Ph_6), – 256.5 ($\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$), – 271.5 ppm ($\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$); stretching vibrations 112 (Pb–Pb), 125 (Pb–Sn), 138 cm^{-1} (Pb–Ge). The crystal structures have been determined and refined to $R = 0.061$ ($\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$, – 40 °C), 0.053 ($\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$, – 50 °C), 0.068 ($\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$, 20 °C); bond lengths 285 (Pb–Pb), 283 (Pb–Sn), 262 pm (Pb–Ge).

Zusammenfassung

Reaktion von Ph_3PbLi mit Ph_3SnCl , bzw. Ph_3GeCl führt zu $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ und $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$, mit Ph_3SiCl findet keine Reaktion statt. Reaktion von Ph_3SiLi mit Ph_3PbCl ergibt eine geordnete 1 : 1-Mischphase $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$. Die Verbindungen wurden durch Massen-, NMR- und Schwingungsspektren charakterisiert: ^{207}Pb -NMR chemische Verschiebung gegen PbMe_4 – 79.8 (Pb_2Ph_6), – 256.5 ($\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$), – 271.5 ppm ($\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$); Valenzschwingungen 112 (Pb–Pb), 125 (Pb–Sn), 138 cm^{-1} (Pb–Ge). Die Strukturen wurden bestimmt und verfeinert bis $R = 0.061$ ($\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$, – 40 °C), 0.053 ($\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$, – 50 °C), 0.068 ($\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$, 20 °C): Abstände 285 (Pb–Pb), 283 (Pb–Sn), 262 pm (Pb–Ge).

Einleitung

Während es für die homonucleare Si–Si-, Ge–Ge- und Sn–Sn-Verknüpfung jeweils einige hundert Verbindungsbeispiele gibt [1–3], sind nur relativ wenige Verbindungen mit Pb–Pb-Bindung bekannt, nach unserer Kenntnis ca. 40 Diplom-

bane, 2 Neopentan-Analoga [4–6] und 2 Käfig-Anionen Pb_5^{2-} [7] und Pb_9^{4-} [8]. Noch spärlicher sind Untersuchungen über die heteronucleare Verknüpfung Pb–Sn, Pb–Ge und Pb–Si.

Die wenigen isolierten Plumbylstannane wurden durch Umsetzung von Lithiumverbindungen mit Halogeniden bei -50°C in THF gewonnen (Gl. 1) [4,6].

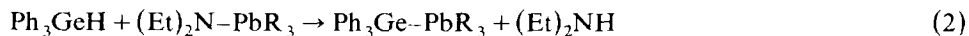


(M, M' = Pb oder Sn)

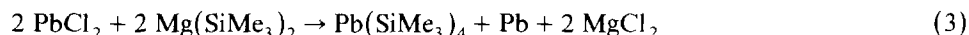
Neben Pb–Sn-Zweierketten [4] gibt es die von Tetrakis(triphenylplumbyl)plumban abgeleiteten neopentananaloge Verbindungen, bei denen entweder das zentrale oder die vier äusseren Pb-Atome durch Sn ersetzt sind [4,6]. Methylsubstituierte Plumbylstannane [9,10] und die Käfig-Anionen $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{9-x})^{4-}$ mit $x = 1$ bis 9 [8] wurden NMR-spektroskopisch nachgewiesen, aber nicht rein isoliert.

Analog der von $\text{Pb}(\text{PbPh}_3)_4$ abgeleiteten Pb–Sn-Verbindungen wurden die entsprechenden Pb–Ge-Derivate gewonnen. Mit Ge als Zentralatom erhält man ein stabiles gelbes Produkt, dagegen konnte $\text{Pb}(\text{GePh}_3)_4$ wegen seiner Zersetzlichkeit nicht rein isoliert werden [4,6].

Einige linear gebaute Pb–Ge-Verbindungen wurden durch Umsetzung von Triphenylgermaniumhydrid mit bleiorganischen Amiden hergestellt (Gl. 2) [11].



Die erste Verbindung mit Pb–Si-Bindung synthetisierten 1983 Rösch und Starke (Gl. 3) [12].



Das meistuntersuchte Diplumban ist das Hexaphenylethan-Analogon Pb_2Ph_6 (bis 1982 96 Chemical Abstracts-Zitate), an dem auch die bisher einzige Röntgenstrukturanalyse eines Diplumbans durchgeführt wurde [13]. In Fortführung unserer Untersuchungen am Ge_2Ph_6 [14] wandten wir uns jetzt dem Pb_2Ph_6 und seinen Analoga $\text{Ph}_3\text{Pb--MPh}_3$ mit M = Sn, Ge und Si zu. Während wir für M = Sn die Literatureigenschaften [4] bestätigen konnten, trifft dies für M = Ge nicht zu ([11], s.u.). Die Verbindung mit M = Si ist bisher noch unbekannt.

Synthese

Zur Synthese von $\text{Ph}_3\text{Pb--SnPh}_3$ und $\text{Ph}_3\text{Pb--GePh}_3$ wurde Ph_3PbLi gemäss Gl. 1 mit Ph_3SnCl , bzw. Ph_3GeCl bei -50°C in THF umgesetzt. Es erwies sich als vorteilhaft, die Produkte unter Inertgas bei -78°C aus der Mutterlauge auszufrieren, bevor sie der Luft ausgesetzt wurden. Hydrolytische Aufarbeitung der THF-Lösungen führte zur Zersetzung. Dagegen war beim Umkristallisieren der Produkte aus Chloroform, Benzol oder Cyclohexan H_2O -Ausschluss nicht erforderlich.

Der Zersetzungspunkt eines so gewonnenen $\text{Ph}_3\text{Pb--SnPh}_3$ entspricht mit 110°C dem Literaturprodukt, jedoch waren die gefundenen C/H-Werte stets niedriger, die Pb-Werte stets höher als berechnet. Für Einkristalle streute die gemessene Dichte verschiedener Ansätze im Bereich von 1.73 bis 1.77 g cm^{-3} und lag damit deutlich höher als die röntgenographisch ermittelte Dichte von 1.69 g cm^{-3} . Eine Lösung

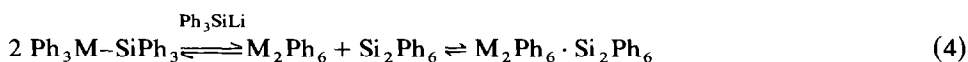
ausgelesener Kristalle zeigte im ^{207}Pb -NMR-Spektrum neben dem $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ -Signal ein Pb_2Ph_6 -Signal. Die beiden isostrukturellen Verbindungen (s.u.) bilden demnach Mischkristalle variabler Zusammensetzung, wobei der Pb_2Ph_6 -Gehalt bei unseren Darstellungen von 20–40% schwankte. Eine zu $\text{Ph}_3\text{Pb-SiPh}_3$ analoge Zersetzung (s.u.) des $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ zu Diplumban und Distannan tritt dagegen nicht auf; in einer Lösung des Rohproduktes wurde kein ^{119}Sn -NMR-Signal des Sn_2Ph_6 ($\delta -143.6$ ppm gegen SnMe_4) gefunden.

Neumann und Kühlein [11] gewannen $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ gemäss Gl. 2 (Hydrogermolysse) und gaben für ihr Produkt einen Schmelzpunkt von 227°C (Zersetzung) an, während sich die Verbindung nach Reaktion 1 bei maximal 195°C zersetzt, und zwar auch in Form ausgelesener Einkristalle, die sich bei der Röntgenstrukturanalyse gut bewährten (s.u.). Bei der Literaturangabe [11] handelt es sich also entweder um eine andere Substanz oder um einen Druckfehler.

Die Synthese von $\text{Ph}_3\text{Pb-SiPh}_3$ gelang nicht durch Umsetzung von Ph_3PbLi mit Ph_3SiCl . Auch beim Erwärmen bis $+20^\circ\text{C}$ fand offenbar keine Reaktion statt; denn durch anschliessendes Abkühlen auf -78°C konnte aus der Mutterlauge ausser sehr wenig PbPh_4 (Nebenprodukt der Ph_3PbLi -Darstellung) nichts ausgefroren werden. Bei der nachfolgenden Hydrolyse in wasserhaltigem Methanol zersetzte sich das unumgesetzte Ph_3PbLi quantitativ zu PbO . Mit den "umgepolten" Ausgangsmaterialien Ph_3PbCl und Ph_3SiLi bildete sich sofort ein feinkristalliner Niederschlag mit einem Zersetzungspunkt von 189°C . Umkristallisationsversuche ergaben in Chloroform zunächst eine klare Lösung, aus der sich nach wenigen Minuten Si_2Ph_6 abzuscheiden begann (Fp: $363\text{--}370^\circ\text{C}$). Aus dem Filtrat konnten durch Ausfällen mit Petroleumbenzin oder Ausfrieren bei -35°C etwa 10% der eingesetzten Substanz wiedergewonnen werden. Eindampfen der restlichen Lösung ergab nur Pb_2Ph_6 . Erneute Umkristallisationsversuche mit dem zurückgewonnenen Produkt führten wieder zu einer etwa 90%igen Aufspaltung in Pb_2Ph_6 und Si_2Ph_6 im Molverhältnis 1/1. Das Massenspektrum (s.u.) enthielt den Molekülpeak von Si_2Ph_6 , aber kein Fragment mit Si-Pb-Gerüst. Die ^{207}Pb - und ^{29}Si -NMR-Spektren lieferten nur Signale mit der chemischen Verschiebung von Pb_2Ph_6 und Si_2Ph_6 ($\delta(^{29}\text{Si}) -24.1$ ppm gegen TMS) ohne ^{207}Pb - ^{29}Si -Kopplungssatelliten.

Diese Befunde deuten darauf hin, dass keine Pb-Si-Verbindung, sondern eine kristalline Mischphase aus Pb_2Ph_6 und Si_2Ph_6 vorlag. Tatsächlich konnte aus einer heiss gesättigten Lösung von Si_2Ph_6 in Chloroform, die einen grossen Überschuss an Pb_2Ph_6 (wesentlich besser löslich als Si_2Ph_6) enthielt, das gleiche Produkt wie oben gewonnen werden. Zersetzungspunkt und Debye-Scherrer-Aufnahmen stimmten überein. Mit diesem Verfahren gelang auch die Herstellung von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse, sie bestätigte eine 1/1-Zusammensetzung $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ (s.u.).

Aus Sn_2Ph_6 und Si_2Ph_6 konnte eine isostrukturelle $\text{Sn}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ -Mischphase dargestellt werden. Dagegen ergab die Reaktion von Ph_3SiLi mit Ph_3SnCl anstatt Ph_3PbCl unter sonst völlig gleichen Bedingungen das bereits bekannte Produkt $\text{Ph}_3\text{Sn-SiPh}_3$ [15]. Es unterschied sich in Schmelzverhalten, Debye-Scherrer-Aufnahme und Massenspektrum eindeutig von der Mischphase gleicher elementarer Zusammensetzung [16]. Im Gleichgewichtssystem (4) ist wohl im Falle von $\text{M} = \text{Sn}$



das Stannylsilan $\text{Ph}_3\text{Sn-SiPh}_3$, im Falle von $\text{M} = \text{Pb}$ die feste Mischphase das schwerer lösliche Produkt, das die Reaktionsrichtung bestimmt.

Spektroskopische Daten

Massenspektren

Tabelle 1 enthält die oberhalb $m/e = 150$ beobachteten Massenfragmente der beiden Verbindungen $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ und $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$. Dem Spektrum der Mischphase $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ sind die entsprechend normierten Spektren der reinen Komponenten gegenübergestellt; die Übereinstimmung ist gut.

$\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ zeigt einen Molekülpeak und die um 1, bzw. 2 Phenylgruppen leichteren Fragmente. Beim $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ wird ebenso wie beim Pb_2Ph_6 zuerst die Pb-M -Bindung fragmentiert. Der weitere Abbau des PbPh_3^+ -Ions erfolgt durch Abspaltung von Diphenyl (Redox-Reaktion), so dass PbPh_2^+ nicht auftritt. MPh_3^+ zerfällt dagegen durch schrittweise Abspaltung von Ph zu MPh_2^+ , MPh^+ und M^+ .

$^{13}\text{C-NMR-Spektren}$

Tabelle 2 enthält die in CDCl_3 -Lösung gefundenen $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale der Verbindungen $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ und $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ zusammen mit Literaturdaten [17] für Pb_2Ph_6 , Sn_2Ph_6 und Ge_2Ph_6 . Die Lösungen wurden nach kurzer Zeit trübe, so dass längere Messungen nicht möglich waren. Nur die direkte Kopplung $^{207}\text{Pb-C}_{ortho}$ liess sich deshalb mit Sicherheit zuordnen.

Bei den chemischen Verschiebungen zeigt nur C_{ipso} nennenswerte Unterschiede zwischen hetero- und homonuclearen Verbindungen: 3 ppm Hochfeldverschiebung für PbPh_3 und 1 ppm Tieffeldverschiebung für SnPh_3 und GePh_3 .

$^{207}\text{Pb-NMR-Spektren}$

Tabelle 3 enthält die in CDCl_3 -Lösung gewonnenen $^{207}\text{Pb-NMR}$ chemischen

TABELLE 1

MASSENSPEKTREN DER Pb-M-VERBINDUNGEN ($\text{M} = \text{Sn, Ge und Si}$), m/e (Relative Intensität in % des höchsten Peaks)

Substanz	$\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$	$\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$	Pb_2Ph_6 Si_2Ph_6	Pb_2Ph_6^d	Si_2Ph_6^d
Probenheizung ($^\circ\text{C}$)	80	160	120	130	190
Ph-Ph^{\ddagger}	154 (22)	154 (53)	154 (20)	154 (20)	154 (2)
M^{\ddagger}	120 (15)	74 (-) ^a	^b		^b
MPh^+	197 (24)	151 (27)	105 (4)		105 (8)
MPh_2^+	274 (22)	228 (17)	182 (9)		182 (8)
MPh_3^+	351 (63)	305 (100)	259 (100)		259 (100)
Pb^{\ddagger}	208 (42)	208 (33)	208 (9)	208 (9)	
PbPh^+	285 (45)	285 (98)	285 (10)	285 (11)	
PbPh_3^+	439 (100)	439 (13)	439 (22)	439 (22)	
$\text{PbMPh}_4^{\ddagger}$	-	588 (8)			
$\text{PbMPh}_5^{\ddagger}$	-	655 (80)			
Molekülpeak	-	742 (<1)	518 (22) ^c		518 (4)

^a Überlagert von Ph-Fragmenten. ^b Si^{\ddagger} : $m/e = 28$ wie N_2^{\ddagger} , daher nicht messbar. ^c Molekülpeak von Si_2Ph_6 . ^d Zum Vergleich, Intensitäten auf PbPh_3^+ - bzw. SiPh_3^+ -Peak von $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ skaliert.

TABELLE 2

¹³C-NMR-PHENYLSIGNALE in CDCl₃-LOSUNG (δ (ppm) gegen TMS)

Verbindung		δ(C(1)) <i>ipso</i>	δ(C(2,6)) <i>ortho</i>	² J(²⁰⁷ Pb- ¹³ C) ^a (Hz)	δ(C(3,5)) <i>meta</i>	δ(C(4)) <i>para</i>
Pb ₂ Ph ₆ [17]	Pb-Ph	153.0	137.9	70.4	129.7	128.2
Ph ₃ Pb-SnPh ₃	Pb-Ph	150.1	138.0	66.9	129.3	127.9
	Sn-Ph	140.2	137.4		128.8	129.1
Sn ₂ Ph ₆ [17]	Sn-Ph	139.2	137.5		128.7	128.7
Ph ₃ Pb-GePh ₃	Pb-Ph	150.1	137.9	60.2	129.1	127.7
	Ge-Ph	138.4	135.3		128.5	128.4 ^b
Ge ₂ Ph ₆ [17]	Ge-Ph	137.3	135.5		128.2	128.6

^a Weitere Kopplungssatelliten auf Grund der Instabilität der Lösungen nicht mit Sicherheit zuordenbar.^b Schulter an C(3,5)-signal.

Verschiebungen der Verbindungen Ph₃Pb-MPh₃ (M = Pb, Sn, Ge) zusammen mit den Literaturdaten [10] für einige methylierte Vergleichsverbindungen. Der Ersatz von M = Pb durch Sn oder Ge führt zu einer deutlichen Hochfeldverschiebung des verbleibenden Pb-Signals.

Schwingungsspektren

Tabelle 4 enthält die IR- und Raman-Übergänge der Verbindungen Ph₃Pb-MPh₃ (M = Pb, Sn, Ge) und der Mischphase Pb₂Ph₆ · Si₂Ph₆. Die Pb-Pb-Valenzschwingung bei ca. 110 cm⁻¹ [18] ist im Pb₂Ph₆, im Ph₃Pb-SnPh₃/Pb₂Ph₆-Mischkristall (s.o.) und in der Pb₂Ph₆ · Si₂Ph₆-Mischphase deutlich als intensive Raman-Bande zu erkennen. Diese Schwingung ist ebenso wie die Pb-Sn-Valenzschwingung bei 125 cm⁻¹ nicht IR-aktiv. Dagegen zeigt die Pb-Ge-Valenzschwingung bei 138 cm⁻¹ neben einer starken Raman-Emission auch schwache IR-Absorption. Die übrigen Schwingungsbanden bis 200 cm⁻¹ sind den Phenylgruppenschwingungen χ und ν ("mass sensitive modes" [19]) zuzuordnen.

Röntgendaten

Tabelle 5 enthält die Kristalldaten von Ph₃Pb-SnPh₃, Ph₃Pb-GePh₃ und Pb₂Ph₆ · Si₂Ph₆ sowie den Vergleichsverbindungen Pb₂Ph₆ [13] und Ge₂Ph₆ [14]. Die Kristallstrukturen der drei Verbindungen wurden bestimmt und bis zu R-Werten

(Fortsetzung s.S. 161)

TABELLE 3

²⁰⁷Pb-NMR CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ (ppm) gegen PbMe₄)

Verbindung	Lösungsmittel	δ
Pb ₂ Ph ₆	CDCl ₃	-79.8
Ph ₃ Pb-SnPh ₃ ^a	CDCl ₃	-256.5
Ph ₃ Pb-GePh ₃	CDCl ₃	-271.5
Ph ₂ Me ₆ [10]	Ether	-281
Me ₃ Pb-SnMe ₃ [10]	Benzol	-324
Me ₃ Pb-SnPh ₃ [10]	Benzol	-263

^a δ(¹¹⁹Sn) - 62.1 ppm gegen SnMe₄; ¹J(²⁰⁷Pb-¹¹⁹Sn) 3469 Hz.

TABELLE 4

IR- UND RAMAN-ÜBERGÄNGE^a FÜR $\text{Ph}_3\text{Pb-MPh}_3$ (M = Pb, Sn, Ge) UND DIE MISCHPHASE $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ IM BEREICH 200–100 cm^{-1}

Zuordnung	Pb_2Ph_6		$\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$		$\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$		$\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
	196s	204m	199m	201s	201s	204m	197s	205s
		193w	192m		190m	189w	189m	195w
	183m		183m		181w	179w		178w
		171w	171w	170w	168w			
			160w			163vw	157w	
	145w		153w					
			147m	148w	144w			
$\nu(\text{Pb-Ge})$					135w	138s		
$\nu(\text{Pb-Sn})$				125s				
$\nu(\text{Pb-Pb})$		112vs		(111s) ^b				113vs

^a Lagen (cm^{-1}): Intensitätsangaben: v = sehr, w = schwach, m = mittel, s = stark. ^b Pb_2Ph_6 im Mischkristall mit $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$.

TABELLE 5

KRISTALLDATEN VON $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$, $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$, $\text{Pb}_2\text{Ph}_6\cdot\text{Si}_2\text{Ph}_6$ UND DEN VERGLEICHVERBINDUNGEN Pb_2Ph_6 [13] UND Ge_2Ph_6 [14]

Kristall- klasse	Pb_2Ph_6		$\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$		$\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$		Ge_2Ph_6		$\text{Pb}_2\text{Ph}_6\cdot\text{Si}_2\text{Ph}_6$	
	monoklin $P2_1/n^a$	monoklin $P2_1/n$	monoklin $P2_1/n$	triklin $P\bar{1}$	triklin $P\bar{1}$	triklin $P1$	triklin $P\bar{1}$	triklin $P\bar{1}$		
Raumgruppe										
Mess- temperatur (°C)	20	20	-40 ^b	20	-50 ^b	20	20 ^b	20 ^b		
<i>a</i> (pm)	1716 (1)	1716.9(3)	1711.2(3)	879.8(3)	874.2(1)	884.9(6)	907.9(1)			
<i>b</i> (pm)	941.0(2)	939.5(2)	937.1(2)	977.7(3)	976.2(1)	974.4(5)	1083.2(2)			
<i>c</i> (pm)	2066 (2)	2062.4(9)	2075.4(6)	1075.4(3)	1071.3(2)	1046.5(4)	1565.7(3)			
α (Grad)				96.63(4)	96.51(1)	97.43(6)	79.91(1)			
β (Grad)		111.1(2)	111.39(2)	110.94(4)	111.03(1)	110.34(12)	86.77(2)			
γ (Grad)				112.82(4)	112.72(1)	113.66(3)	85.28(1)			
$V \times 10^{-6}$ (pm ³)	3113	3105	3072	761	753	736	1510			
<i>M</i>	877.0	788.5		742.4		607.8	1395.8			
<i>Z</i>	4	4		1		1	1			
d_{romt} (g cm ⁻³)	1.87	1.69	1.70	1.62	1.64	1.37	1.54			
d_{exp} (g cm ⁻³)	1.88	1.74		1.62		1.34	1.57			
μ (cm ⁻¹)	109.0		60.2		63.6	21.9	54.2			

^a Reduzierte Zelle; die Originalarbeit [13] verwendete die Aufstellung $P2_1/c$ mit c 2160(2) pm und β 116.8(2)°. ^b Messtemperatur bei Bestimmung der Intensitätsdaten.

TABELLE 6

ATOMPARAMETER VON $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ BEI -40°C (M = Pb oder Sn mit einer jeweiligen Besetzungswahrscheinlichkeit von 50%)

Atom	x	y	z	U		
M(1)	0.02661(4)	0.05905(8)	0.06734(4)			
M(2)	0.02798(4)	0.48316(7)	0.57378(4)			
Ph(11)						
C(11)	0.0661(7)	-0.1203(11)	0.1421(5)	0.079(5)		
C(12)	0.1447(7)	-0.1203(11)	0.1952(5)	0.067(4)		
C(13)	0.1694(7)	-0.2360(11)	0.2407(5)	0.066(4)		
C(14)	0.1155(7)	-0.3517(11)	0.2331(5)	0.073(5)		
C(15)	0.0369(7)	-0.3517(11)	0.1800(5)	0.079(5)		
C(16)	0.0122(7)	-0.2360(11)	0.1345(5)	0.067(4)		
Ph(12)						
C(17)	-0.0750(6)	0.1805(11)	0.0855(6)	0.055(4)		
C(18)	-0.1082(6)	0.1308(11)	0.1341(6)	0.082(5)		
C(19)	-0.1669(6)	0.2126(11)	0.1502(6)	0.094(6)		
C(110)	-0.1925(6)	0.3440(11)	0.1177(6)	0.084(5)		
C(111)	-0.1594(6)	0.3937(11)	0.0691(6)	0.085(5)		
C(112)	-0.1006(6)	0.3119(11)	0.0530(6)	0.074(5)		
Ph(13)						
C(113)	0.1294(5)	0.2102(10)	0.0803(5)	0.056(4)		
C(114)	0.1235(5)	0.3512(10)	0.0997(5)	0.063(4)		
C(115)	0.1883(5)	0.4470(10)	0.1062(5)	0.071(5)		
C(116)	0.2591(5)	0.4018(10)	0.0933(5)	0.068(4)		
C(117)	0.2650(5)	0.2608(10)	0.0738(5)	0.067(4)		
C(118)	0.2001(5)	0.1650(10)	0.0673(5)	0.068(4)		
Ph(21)						
C(21)	0.0551(5)	0.4094(10)	0.3804(5)	0.047(3)		
C(22)	0.0224(5)	0.3667(10)	0.3109(5)	0.060(4)		
C(23)	0.0725(5)	0.2917(10)	0.2820(5)	0.079(5)		
C(24)	0.1553(5)	0.2594(10)	0.3227(5)	0.076(5)		
C(25)	0.1880(5)	0.3022(10)	0.3923(5)	0.082(5)		
C(26)	0.1379(5)	0.3772(10)	0.4211(5)	0.068(4)		
Ph(22)						
C(27)	-0.0337(6)	0.7438(9)	0.3986(5)	0.055(4)		
C(28)	0.0035(6)	0.7914(9)	0.3524(5)	0.069(4)		
C(29)	0.0010(6)	0.9358(9)	0.3354(5)	0.100(7)		
C(210)	-0.0388(6)	1.0327(9)	0.3646(5)	0.100(6)		
C(211)	-0.0762(6)	0.9851(9)	0.4108(5)	0.093(6)		
C(212)	-0.0736(6)	0.8407(9)	0.4278(5)	0.067(4)		
Ph(23)						
C(213)	-0.1529(4)	0.4171(11)	0.3757(5)	0.045(3)		
C(214)	-0.1983(4)	0.4324(11)	0.3046(5)	0.069(4)		
C(215)	-0.2757(4)	0.3648(11)	0.2746(5)	0.084(5)		
C(216)	-0.3077(4)	0.2819(11)	0.3155(5)	0.072(5)		
C(217)	-0.2623(4)	0.2666(11)	0.3866(5)	0.073(5)		
C(218)	-0.1849(4)	0.3342(11)	0.4167(5)	0.056(4)		
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M(1)	0.0472(4)	0.0372(5)	0.0410(4)	-0.0016(3)	0.0157(3)	0.0001(3)
M(2)	0.0363(3)	0.0278(4)	0.0406(4)	0.0041(3)	0.0169(3)	0.0006(3)

TABELLE 7

ATOMPARAMETER VON $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ BEI -50°C (Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z=1$ mit Besetzungswahrscheinlichkeit 50% für alle Atomlagen)

Atom	x	y	z	U
Pb(1)	0.5267(2)	0.5445(2)	0.6137(1)	
Ge(1)	0.4567(7)	0.4345(5)	0.3536(3)	
Ph(1)				
C(1)	0.4924(13)	0.2449(7)	0.3312(9)	0.026(2)
C(2)	0.3762(13)	0.1160(7)	0.3547(9)	0.048(3)
C(3)	0.3915(13)	-0.0211(7)	0.3373(9)	0.050(3)
C(4)	0.5230(13)	-0.0294(7)	0.2963(9)	0.044(2)
C(5)	0.6392(13)	0.0994(7)	0.2728(9)	0.055(3)
C(6)	0.6239(13)	0.2366(7)	0.2903(9)	0.044(2)
Ph(2)				
C(7)	0.2003(10)	0.3870(9)	0.2330(7)	0.019(2)
C(8)	0.1313(10)	0.4897(9)	0.2560(7)	0.055(4)
C(9)	-0.0488(10)	0.4562(9)	0.1677(7)	0.065(4)
C(10)	-0.1600(10)	0.3201(9)	0.0562(7)	0.066(4)
C(11)	-0.0911(10)	0.2174(9)	0.0332(7)	0.064(4)
C(12)	0.0890(10)	0.2509(9)	0.1215(7)	0.049(4)
Ph(3)				
C(13)	0.6336(11)	0.6118(9)	0.3030(8)	0.034(2)
C(14)	0.8146(11)	0.7166(9)	0.3983(8)	0.039(2)
C(15)	0.9265(11)	0.8281(9)	0.3564(8)	0.048(2)
C(16)	0.8575(11)	0.8348(9)	0.2192(8)	0.038(2)
C(17)	0.6765(11)	0.7301(9)	0.1238(8)	0.032(2)
C(18)	0.5646(11)	0.6186(9)	0.1657(8)	0.041(2)
Ph(4)				
C(19)	0.4803(14)	0.7460(8)	0.6473(11)	0.044(3)
C(20)	0.6004(14)	0.8877(8)	0.6429(11)	0.038(2)
C(21)	0.5756(14)	1.0188(8)	0.6704(11)	0.050(3)
C(22)	0.4308(14)	1.0082(8)	0.7022(11)	0.051(3)
C(23)	0.3107(14)	0.8665(8)	0.7065(11)	0.058(3)
C(24)	0.3355(14)	0.7354(8)	0.6791(11)	0.055(3)
Ph(5)				
C(25)	0.8075(11)	0.6145(11)	0.7698(11)	0.078(8)
C(26)	0.8819(11)	0.5110(11)	0.7718(11)	0.042(3)
C(27)	1.0621(11)	0.5558(11)	0.8692(11)	0.050(3)
C(28)	1.1680(11)	0.7041(11)	0.9645(11)	0.047(3)
C(29)	1.0936(11)	0.8076(11)	0.9624(11)	0.046(3)
C(30)	0.9134(11)	0.7628(11)	0.8651(11)	0.036(2)
Ph(6)				
C(31)	0.3452(12)	0.3891(9)	0.6805(9)	0.036(2)
C(32)	0.1606(12)	0.2970(9)	0.5850(9)	0.063(4)
C(33)	0.0397(12)	0.1903(9)	0.6242(9)	0.057(3)
C(34)	0.1034(12)	0.1758(9)	0.7590(9)	0.046(2)
C(35)	0.2880(12)	0.2679(9)	0.8545(9)	0.044(2)
C(36)	0.4090(12)	0.3745(9)	0.8153(9)	0.031(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb(1)	0.0276(4)	0.0215(4)	0.0346(5)	0.0041(4)	0.0133(4)	0.0074(3)
Ge(1)	0.0243(8)	0.016(1)	0.033(1)	-0.0002(9)	0.006(1)	0.0040(7)

TABELLE 8

ATOMPARAMETER DER KRISTALLINEN MISCHPHASE $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ (ca. 10% des Si_2Ph_6 durch Pb_2Ph_6 besetzt)

Atom	x	y	z	U'		
Pb(1)	0.49757(3)	0.39504(2)	0.45681(2)			
Si(1)	0.9468(1)	0.0883(1)	1.0376(1)			
Ph(1)						
C(1)	0.6126(7)	0.2282(5)	0.5360(3)	0.043(1)		
C(2)	0.6691(7)	0.2391(5)	0.6151(3)	0.054(2)		
C(3)	0.7450(7)	0.1358(5)	0.6640(3)	0.064(2)		
C(4)	0.7644(7)	0.0216(5)	0.6339(3)	0.075(3)		
C(5)	0.7078(7)	0.0106(5)	0.5547(3)	0.092(4)		
C(6)	0.6319(7)	0.1139(5)	0.5058(3)	0.065(2)		
Ph(2)						
C(7)	0.6160(7)	0.4319(5)	0.3276(3)	0.043(1)		
C(8)	0.6746(7)	0.5480(5)	0.3001(3)	0.058(2)		
C(9)	0.7565(7)	0.5704(5)	0.2216(3)	0.077(3)		
C(10)	0.7798(7)	0.4765(5)	0.1705(3)	0.089(3)		
C(11)	0.7212(7)	0.3604(5)	0.1981(3)	0.077(3)		
C(12)	0.6393(7)	0.3381(5)	0.2766(3)	0.059(2)		
Ph(3)						
C(13)	0.2725(6)	0.3483(6)	0.4317(4)	0.046(1)		
C(14)	0.2363(6)	0.3512(6)	0.3459(4)	0.064(2)		
C(15)	0.0958(6)	0.3222(6)	0.3276(4)	0.080(3)		
C(16)	-0.0084(6)	0.2903(6)	0.3951(4)	0.102(4)		
C(17)	0.0277(6)	0.2875(6)	0.4809(4)	0.119(5)		
C(18)	0.1682(6)	0.3164(6)	0.4992(4)	0.081(3)		
Ph(4)						
C(19)	0.8277(6)	0.1968(5)	0.9563(3)	0.050(2)		
C(20)	0.8900(6)	0.2523(5)	0.8767(3)	0.062(2)		
C(21)	0.8033(6)	0.3356(5)	0.8183(3)	0.067(2)		
C(22)	0.6544(6)	0.3634(5)	0.8393(3)	0.068(2)		
C(23)	0.5921(6)	0.3080(5)	0.9189(3)	0.071(2)		
C(24)	0.6788(6)	0.2247(5)	0.9774(3)	0.055(2)		
Ph(5)						
C(25)	0.8400(6)	0.0153(6)	1.1366(3)	0.048(1)		
C(26)	0.8820(6)	0.0352(6)	1.2172(3)	0.062(2)		
C(27)	0.7997(6)	-0.0103(6)	1.2924(3)	0.088(3)		
C(28)	0.6755(6)	-0.0757(6)	1.2870(3)	0.077(3)		
C(29)	0.6335(6)	-0.0956(6)	1.2065(3)	0.074(3)		
C(30)	0.7157(6)	-0.0501(6)	1.1313(3)	0.064(2)		
Ph(6)						
C(31)	1.1074(6)	0.1757(5)	1.0649(4)	0.048(1)		
C(32)	1.2277(6)	0.1104(5)	1.1085(4)	0.060(2)		
C(33)	1.3384(6)	0.1763(5)	1.1343(4)	0.068(2)		
C(34)	1.3289(6)	0.3074(5)	1.1164(4)	0.066(2)		
C(35)	1.2086(6)	0.3726(5)	1.0728(4)	0.066(2)		
C(36)	1.0979(6)	0.3068(5)	1.0470(4)	0.058(2)		
<hr/>						
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb(1)	0.0347(2)	0.0382(2)	0.0427(2)	-0.0104(1)	-0.0009(1)	-0.0050(1)
Si(1)	0.0158(7)	0.0274(8)	0.0229(7)	0.0013(6)	-0.0023(6)	-0.0039(6)

0.061 ($\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$, -40°C), 0.053 ($\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$, -50°C) und 0.068 ($\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$, 20°C) verfeinert. Die Tabellen 6 bis 8 enthalten Lage- und Temperaturparameter. $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ ist isostrukturell mit Pb_2Ph_6 , $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ isostrukturell mit Ge_2Ph_6 . Die Vermessung und Verfeinerung eines zweiten $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ -Kristalls aus einer unabhängigen Präparation führte zu Parametern, die innerhalb von 3σ mit denen der Tabelle 8 übereinstimmen.

Struktur des $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$

In der Kristallstruktur des Pb_2Ph_6 [13] liegen zwei kristallographisch unabhängige zentrosymmetrische Moleküle vor. Ihre Inversionszentren fallen mit den Symmetriezentren der Raumgruppe $P2_1/n$ bei $[0,0,0]$ und $[0,1/2,1/2]$ zusammen. Im isostrukturellen $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ nehmen die Moleküle die gleichen Punktlagen ein, wobei sie zwei entgegengesetzte Orientierungsmöglichkeiten besitzen ($\text{Ph}_3\text{Pb} \rightarrow \text{SnPh}_3$ oder $\text{Ph}_3\text{Sn} \leftarrow \text{PbPh}_3$), die in statistischer Verteilung mit jeweils 50% Wahrscheinlichkeit auftreten.

Die asymmetrische Einheit des $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ besteht also aus zwei unabhängigen Ph_3M -Gruppierungen ($\text{M} = \text{Pb}$ oder Sn , jeweilige Besetzungswahrscheinlichkeit 50%). Durch Inversion ergeben sich die beiden kompletten Moleküle in Fig. 1.

Tabelle 9 enthält die Bindungsabstände und Bindungswinkel. Bei diesen Werten ist zu berücksichtigen, dass die Koordinaten der Metallatome eine Mittelung zwischen Pb- und Sn-Positionen darstellen, die in guter Näherung, aber nicht exakt identisch sind. Zusätzlich zur angegebenen Standardabweichung muss ein Fehler von etwa 2 pm (halbe Differenz der kovalenten Radien) einkalkuliert werden.

Der Pb-Sn-Abstand (Mittelwert 283 pm) liegt in dem erwarteten Bereich zwischen den Metallatomabständen der symmetrischen $\text{Ph}_3\text{M-MPh}_3$ -Verbindungen (Pb-Pb 284 [13], Sn-Sn 277 pm [20]). Gleiches gilt für die M-C-Bindungslängen (Mittelwert 221 pm), die im Mittel für Pb-C 222 [13] und für Sn-C 218 pm [20] betragen. Die gemessene Abweichung der Bindungswinkel vom idealen Tetraeder beträgt maximal 4° und ist bei der angenommenen Ungenauigkeit der Schweratompositionen ohne Bedeutung. Der geometrische Unterschied zwischen den beiden unabhängigen

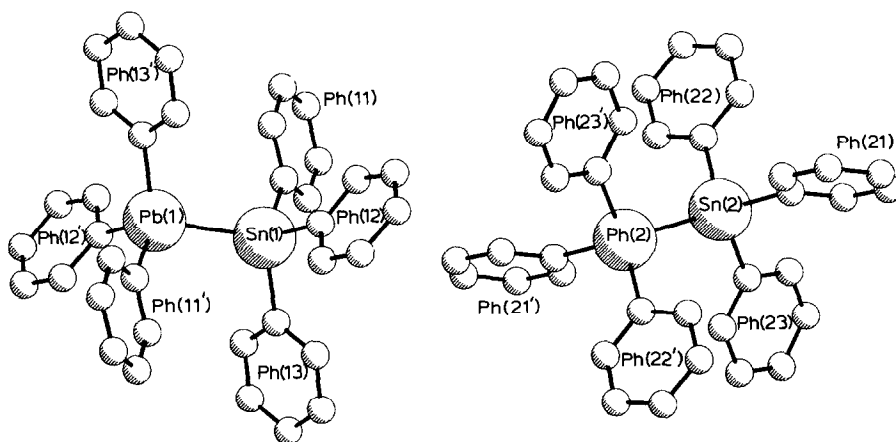


Fig. 1. Unabhängige "zentrosymmetrische" $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ -Moleküle (Bezeichnung "Sn" und "Pb" willkürlich und innerhalb eines Moleküls austauschbar).

TABELLE 9

BINDUNGSLANGEN UND BINDUNGSWINKEL AN Pb, BZW. Sn^a IN DEN Ph₃Pb-SnPh₃-MOLEKULEN MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Bindungslängen (pm)		Bindungswinkel (Grad)	
Pb(1)–Sn(1)	280.9(2)	Pb(1)–Sn(1)–C(11)	107.0(3)
Pb(2)–Sn(2)	284.8(2)	Pb(1)–Sn(1)–C(17)	112.1(3)
		Pb(1)–Sn(1)–C(113)	109.3(3)
Pb(1)–C(11)	221(1)	Pb(2)–Sn(2)–C(21)	112.6(2)
Pb(1)–C(17)	222(1)	Pb(2)–Sn(2)–C(27)	110.4(3)
Pb(1)–C(113)	220(1)	Pb(2)–Sn(2)–C(213)	110.2(3)
Pb(2)–C(21)	221(1)		
Pb(2)–C(27)	220(1)	C(11)–Pb(1)–C(17)	109.4(5)
Pb(2)–C(213)	222(1)	C(11)–Pb(1)–C(113)	112.2(4)
		C(17)–Pb(1)–C(113)	106.9(4)
Mittelwerte:		C(21)–Pb(2)–C(27)	107.8(5)
Pb–Sn	282.9	C(21)–Pb(2)–C(213)	105.6(4)
Pb–C	221	C(27)–Pb(2)–C(213)	110.1(4)
Sn–C			
		Mittelwerte	
		C–Pb–C	108.7
		C–Sn–C	
		Pb–Sn–C	110.3
		Sn–Pb–C	

^a Wegen der identischen Lageparameter kann anstelle von Pb(1) jeweils auch Sn(1), anstelle von Pb(2) auch Sn(2) geschrieben werden.

Molekülen besteht in der Verdrillung der Phenylgruppen relativ zur Pb–Sn-Bindung. Dieses ist in Molekül 1 eine normale Propelleranordnung (Torsionswinkel um 60°), während in Molekül 2 die Gruppen Ph(21) und Ph(23) fast parallel zur Pb–Sn-Achse stehen (Torsionswinkel 9.0 und 21.6°).

Struktur des Ph₃Pb–GePh₃

Bei Ph₃Pb–GePh₃ treten wie beim Ph₃Pb–SnPh₃ zwei entgegengesetzte Molekülorientierungen auf (Ph₃Pb → GePh₃ und Ph₃Ge ← PbPh₃, Wahrscheinlichkeit jeweils 50%), die durch das Inversionszentrum in [1/2, 1/2, 1/2] symmetrieäquivalent sind. Allerdings haben hier die beiden enantiomeren Moleküle keine identischen Lageparameter, die Koordinaten ihrer Schweratomzentren sind vielmehr entlang einer gemeinsamen Pb–Ge-Bindungsgeraden um ca. 33 pm gegeneinander verschoben (Fig. 2, unten).

Die Verbindungen Ph₃Pb–GePh₃ und Ge₂Ph₆ [14] bilden isostrukturelle triklone Kristalle mit jeweils einem Molekül pro Elementarzelle. Erstaunlicherweise kristallisiert das prinzipiell zentrosymmetrische Digerman-Molekül in der azentrischen Raumgruppe P1, während das nicht-zentrosymmetrische Plumbylgerman-Molekül infolge seiner statisch wechselnden Anordnung zentrosymmetrische Kristalle der Raumgruppe P $\bar{1}$ bildet.

Tabelle 10 enthält Bindungsabstände und Winkel. Der Pb–Ge-Abstand von 262

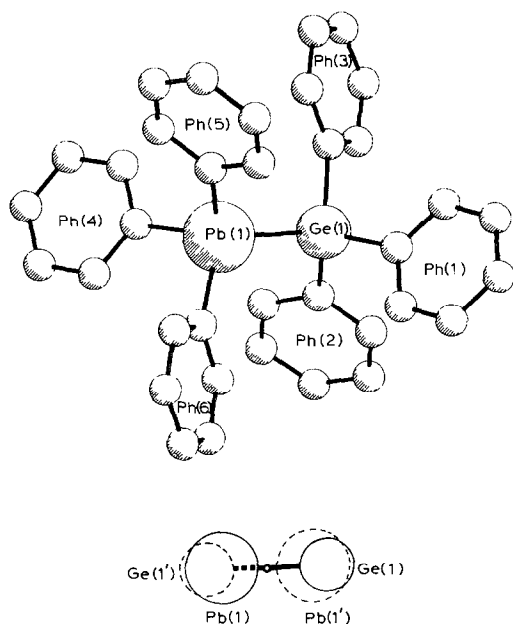


Fig. 2. Gefundenes $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ -Molekül (im Kristall abwechselnde Orientierung $\text{Pb} \rightarrow \text{Ge}$, $\text{Ge} \leftarrow \text{Pb}$; Raumgruppe $\bar{P}1$, $Z = 1$; Abstand der Schweratomzentren ca. 33 pm).

pm entspricht in guter Näherung der Summe der kovalenten Radien von Pb und Ge ($142 + 122 = 264$ pm). Dagegen sind die Pb–C-Abstände durchweg kleiner als bei Pb_2Ph_6 (Pb–C 222 pm) [13] und die Ge–C-Abstände grösser als bei Ge_2Ph_6 (Ge–C 196 pm) [14]. Diese Abweichungen sind vermutlich auf eine rechnerische Verfälschung der Lageparameter beim Verfeinern zurückzuführen (Korrelation zwischen C-Atomparametern). Gleiche Ursache haben wahrscheinlich die Abweichungen der Bindungswinkel bis zu 8° vom Idealwert 109.5° .

TABELLE 10

BINDUNGSLÄNGEN UND BINDUNGSWINKEL AN Pb UND Ge IM $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ -MOLEKÜL MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Bindungslängen (pm)		Bindungswinkel (Grad)	
Pb(1)–Ge(1)	262.3(5)	Pb(1)–Ge(1)–C(1)	110.1(3)
		Pb(1)–Ge(1)–C(7)	108.0(4)
Ge(1)–C(1)	199.5(1.1)	Pb(1)–Ge(1)–C(13)	107.6(3)
Ge(1)–C(7)	197.3(1.0)	C(1)–Ge(1)–C(7)	111.0(4)
Ge(1)–C(13)	210.5(1.0)	C(1)–Ge(1)–C(13)	111.9(6)
		C(7)–Ge(1)–C(13)	108.0(4)
Pb(1)–C(19)	217.3(1.1)		
Pb(1)–C(25)	218.8(9)	Ge(1)–Pb(1)–C(19)	113.1(3)
Pb(1)–C(31)	212.9(1.1)	Ge(1)–Pb(1)–C(25)	115.5(4)
		Ge(1)–Pb(1)–C(31)	113.6(2)
		C(19)–Pb(1)–C(25)	105.7(4)
		C(19)–Pb(1)–C(31)	101.3(5)
		C(25)–Pb(1)–C(31)	106.5(4)

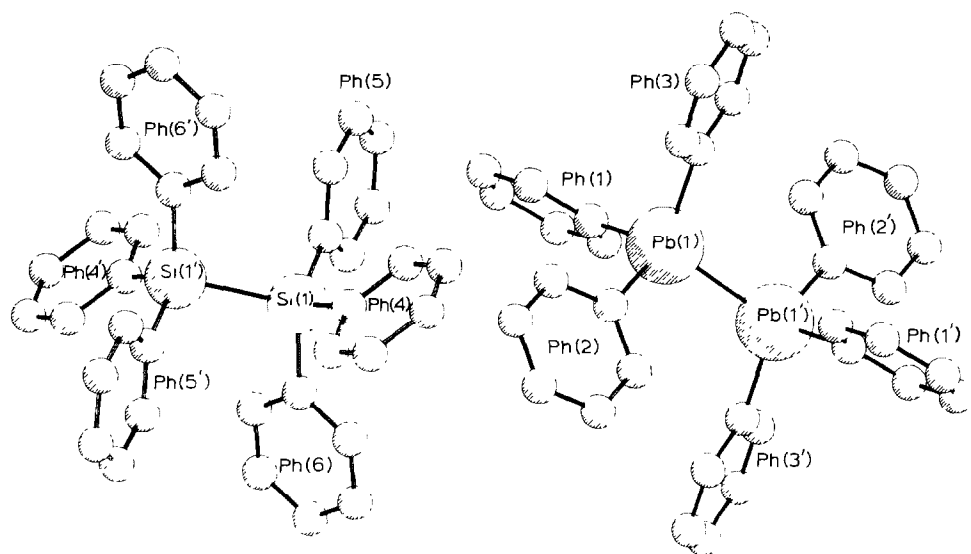


Fig. 3. Unabhängige zentrosymmetrische Moleküle im $Pb_2Ph_6 \cdot Si_2Ph_6$.

Struktur der Mischphase $Pb_2Ph_6 \cdot Si_2Ph_6$

Die asymmetrische Einheit der $Pb_2Ph_6 \cdot Si_2Ph_6$ -Struktur besteht aus zwei Halbmolekülen $PbPh_3$ und $SiPh_3$. Durch die Symmetriezentren auf den M-M-Bindungen ergeben sich zwei vollständige Moleküle, diese verdoppelte asymmetrische Einheit ist in Fig. 3 wiedergegeben.

Tabelle 11 enthält die Bindungsabstände und Bindungswinkel. Die Werte des Pb_2Ph_6 -Moleküls bewegen sich im gleichen Rahmen wie bei der monoklinen Struk-

TABELLE 11

BINDUNGLANGEN UND BINDUNGSWINKEL AN Pb UND Si IM $Pb_2Ph_6 \cdot Si_2Ph_6$ MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Bindungslängen (pm)		Bindungswinkel (Grad)	
Pb(1)–Pb(1')	284.6(1)	Pb(1')–Pb(1)–C(1)	108.9(2)
Si(1)–Si(1')	251.9(4)	Pb(1')–Pb(1)–C(7)	110.4(2)
		Pb(1')–Pb(1)–C(13)	114.2(2)
Pb(1)–C(1)	222.4(5)	C(1)–Pb(1)–C(7)	108.2(2)
Pb(1)–C(7)	222.4(5)	C(1)–Pb(1)–C(13)	108.9(2)
Pb(1)–C(13)	221.7(7)	C(7)–Pb(1)–C(13)	106.0(2)
Si(1)–C(19)	189.6(6)	Si(1')–Si(1)–C(19)	106.3(2)
Si(1)–C(25)	187.0(6)	Si(1')–Si(1)–C(25)	106.9(2)
Si(1)–C(31)	190.9(7)	Si(1')–Si(1)–C(31)	107.9(2)
Mittelwerte:			
Pb–C	222.2	C(19)–Si(1)–C(25)	113.4(3)
Si–C	189.2	C(19)–Si(1)–C(31)	109.5(3)
		C(25)–Si(1)–C(31)	122.5(3)
		Mittelwerte:	
		Pb–Pb–C	111.2
		C–Pb–C	107.7
		Si–Si–C	107.0
		C–Si–C	111.8

tur des reinen Hexaphenyldiplumbans [13]. Auch dort werden Winkelabweichungen bis zu 5° vom idealen Tetraederwinkel beobachtet.

Die Struktur des reinen Si_2Ph_6 konnte auf Grund von Verzwillingung und Fehlordnung bisher nicht bestimmt werden, jedoch liegen die Si–Si-Abstände in etwa 30 untersuchten Verbindungen alle im Bereich 231–241 pm [21]. Der gefundene Si–Si-Abstand von 252 pm ist deshalb eindeutig zu lang. Dies kann durch Überlagerung von etwa 10% Pb_2Ph_6 -Molekülen erklärt werden (s. Exp. Teil). Die hohe Elektronendichte des Pb-Atoms täuscht auch bei nur 10%iger Besetzung eine deutliche Verlängerung der Si–Si-Achse vor, während die C-Atomlagen als noch weitgehend korrekt bezüglich der wahren Si-Positionen angenommen werden können. Entsprechend sind die Si–C-Abstände und Si–Si–C-Winkel gegenüber den Erwartungswerten verkleinert, die C–Si–C-Winkel aufgeweitet.

Die Phenylgruppen im Si_2Ph_6 sind gestaffelt angeordnet und besitzen durchweg propellerartige Verdrillung mit Torsionswinkeln um 60° , d.h. die angenäherte Punktsymmetrie des Si_2Ph_6 ist S_6 . Kraftfeldberechnungen ergaben für isolierte Si_2Ph_6 -Moleküle eine Bevorzugung von D_3 -Symmetrie [22], jedoch ist der Energieunterschied gegenüber S_6 mit nur 3.8 kJ mol^{-1} gering und kann sicherlich leicht beim Kristallisieren aufgebracht werden.

Die Anordnung der Phenylgruppen im Pb_2Ph_6 -Molekül ist ähnlich wie im Molekül 2 des $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$. Die Gruppen Ph(1) und Ph(2) stehen mit ihren Flächen noch weitgehender parallel zur Pb–Pb-Achse (Torsionswinkel -1.4 und 2.0°); dies kann als Schaufelrad-Anordnung bezeichnet werden.

Experimenteller Teil

Ausgangskemikalien und Referenzproben: Li-Pulver der Metallgesellschaft AG; Ph_3SiCl der Fa. Alfa Products; Ph_3GeCl aus GePh_4 und GeCl_4 mit AlCl_3 -Katalysator [23]; Ph_3SnCl der Hoechst AG; Ph_3PbCl durch Einleiten von HCl in eine PbPh_4 -Lösung [24]; Pb_2Ph_6 durch Umsetzung von PbCl_2 mit PhMgBr in Ether [25]; PbPh_4 durch thermische Zersetzung von Pb_2Ph_6 [25]; Si_2Ph_6 aus Ph_3SiCl mit Na in Xylol [26]. C/H-Analysen im mikroanalytischen Labor des Inst. für Org. Chemie der Univ. Mainz. Zur komplexometrischen Pb-Bestimmung in wässriger Lösung wurden die Substanzen durch Abrauchen mit Nitriersäure in anorganisches Pb^{II} überführt; hierbei entstanden feine NO_2 -Niederschläge, die durch Absorption von Pb^{2+} die Schärfe und Reproduzierbarkeit des Umschlagpunktes beeinträchtigten. Zersetzungspunkte: Kofler-Block, Zers. unter Pb-Abscheidung, Temperaturen innerhalb von $\pm 3^\circ\text{C}$ reproduzierbar. Massenspektren: Spektrometer CH 4 der Fa. Varian-MAT; Elektronenstossionisierung 70 eV; Simulation der Isotopenmuster mit dem Programm PEEKS [27]. NMR-Spektren: Spektrometer WP 80 DS der Fa. Bruker. Schwingungsspektren: FIR, Proben als Polyethylenpresslinge, Gerät Bruker IFS 113; Raman, Proben mikrokristallin in Kapillare, Gerät Coderg T 800, Anregung Ar-Laser 488 nm. Röntgenbeugung: Kappa-Diffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius. Dichtebestimmung: Schwebemethode in Thouletscher Lösung.

Darstellung einer Triphenylplumbyllithium-Lösung [4]

Unter N_2 -Atmosphäre werden 30 g Pb_2Ph_6 in ca. 100 ml absolutem THF gelöst, auf ein Gesamtvolumen von 150 ml aufgefüllt und mit einem Eis-Kochsalz-Bad auf etwa -20°C gekühlt. Nach Zugabe der 2,2-fachen molaren Menge an Li-Pulver

(Einwaage unter Ar) wird 24 h gerührt (Magnetrührer, ca. 800 min^{-1}), wobei die Badtemperatur allmählich auf 0°C ansteigen kann. Nach spätestens 3 h sollte die Reaktion angesprungen sein, was an einer Braunfärbung der Lösung und metallischen Glanz des ursprünglich grauen Li-Pulvers erkennbar ist. Ist die Lithiumoberfläche zu stark oxidiert, tritt erst nach mehr als 10 h eine sichtbare Verfärbung ein. Der Ansatz muss dann meist verworfen werden, weil selbst mehrtägiges Rühren nur noch zu unvollständiger Umsetzung führt. Nach Reaktionsende lässt man die trübe, dunkle Lösung noch einige Stunden ruhig stehen, wobei sich ein feiner schwarzer Niederschlag grösstenteils absetzt. Danach filtriert man unter leichtem Stickstoffüberdruck durch ein Frittenrohr in einen Vorratskolben. Nach einigen Tagen hat sich die restliche Trübung abgesetzt, die klare hellbraune Lösung ist unter sorgfältigem Luftausschluss bei Raumtemperatur monatelang haltbar.

Darstellung einer Triphenylsilyllithium-Lösung [28]

Es werden 3.0 g (0.0058 mol) Si_2Ph_6 und 0.6 g (0.086 mol) Li-Pulver in 30 ml absolutem THF unter N_2 -Atmosphäre 5 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Da die tief rotbraune Lösung nicht völlig stabil ist, wird sie zur weiteren Umsetzung noch am gleichen Tag durch ein Frittenrohr in einen Tropftrichter filtriert. Dabei empfiehlt es sich, das überschüssige Li vor der Fritte durch einen etwa 3 cm langen, lose gestopften Glaswollepfropf abzufangen. Das Umfüllen dauert so nur wenige Minuten. Ohne Glaswolle wird die Fritte verstopft, und die Filtration zieht sich selbst bei 50 Torr N_2 -Überdruck über mehrere Stunden hin.

Darstellung von Triphenylplumbyl-triphenylstannan [4]

Zu einer Lösung von 10.0 g (0.026 mol) Ph_3SnCl in 50 ml THF werden bei -50°C unter Rühren 0.025 mol Ph_3PbLi in 50 ml THF innerhalb von 30 min zugetropft, wobei ein farbloser Niederschlag fällt. Man rührt unter Temperaturanstieg auf -30°C noch 1 h, anschliessend 2 h bei -78°C , um das Produkt auszufrieren. Die kalte Suspension wird rasch auf einer Nutsche abgesaugt (Inertgasatmosphäre nicht mehr notwendig) und der Rückstand im Vakuumexsikkator getrocknet. Das Rohprodukt (11.4 g) wird in 50 ml Chloroform gelöst, wenig fester Rückstand abfiltriert und das Filtrat mit 200 ml Petroleumbenzin (Kp. $40\text{--}60^\circ\text{C}$) versetzt, wobei sich 7.5 g (38% bezogen auf Ph_3PbLi) farbloses Kristallpulver abscheiden. Zers.: 110°C (allmähliche Zersetzung bereits bei Raumtemp.); Lit. 4: 110°C . Analyse: Gef.: C, 52.22; H, 3.59; Pb, ca. 35. $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{PbSn}$ (788.52) ber.: C, 54.84; H, 3.83; Pb, 26.3%.

Zur Züchtung von Einkristallen wird eine bei 50°C gesättigte $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ -Lösung in Cyclohexan filtriert, etwas verdünnt und im Abzug bei Raumtemperatur auf etwa $1/3$ des ursprünglichen Volumens eingedunstet. Die Kristalle sind entsprechend den Analysenwerten und den Dichten (s.o.) Mischkristalle mit einem Gehalt von 20–40% Pb_2Ph_6 .

Darstellung von Triphenylplumbyl-triphenylgerman

Analog zur Darstellung von $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ werden 8.8 g (0.026 mol) Ph_3GeCl mit 0.025 mol Ph_3PbLi umgesetzt. Das Produkt ist weniger gut löslich als $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$, daher wird zum Umfällen der Rohsubstanz das doppelte Volumen an Chloroform und Petroleumbenzin verwendet. Reinausbeute 37%, farbloses Kristallpulver. Zers. 195°C (allmähliche Zersetzung bereits bei Raumtemp.); Lit. 11: 227°C . Analyse:

Gef.: C, 57.77; H, 4.27; Pb, ca. 30. $C_{36}H_{30}GePb$ (742.42) ber.: C, 58.24; H, 4.07; Pb, 27.9%.

Einkristalle analog zu $Ph_3Pb-SnPh_3$ durch Eindunsten einer Lösung in Cyclohexan. Die erhaltenen Kristalle bestehen einheitlich aus $Ph_3Pb-GePh_3$.

Versuchte Darstellung von Triphenylplumbyl-triphenylsilan aus Ph_3PbLi und Ph_3SiCl

Analoge Reaktionsführung wie für $Ph_3Pb-SnPh_3$ mit den gleichen molaren Ansätzen an Ph_3PbLi und Halogenverbindung führt zu keiner Umsetzung. Kühlt man den Kolben anschliessend 3 Tage lang auf $-78^\circ C$, fällt als einziger Niederschlag ca. 0.2 g $PbPh_4$, ein Nebenprodukt der Ph_3PbLi -Darstellung. Das Filtrat der Mutterlauge wird in 250 ml wasserhaltiges Methanol gegossen, dabei hydrolysiert das unumgesetzte Ph_3PbLi zu 5.4 g (ca. 97%) PbO , die Si-haltigen Produkte bleiben gelöst.

Versuchte Darstellung von Triphenylplumbyl-triphenylsilan aus Ph_3SiLi und Ph_3PbCl

Zu 5.8 g (0.0122 mol) Ph_3PbCl in 50 ml THF wird bei $-50^\circ C$ unter Rühren eine Ph_3SiLi -Lösung (30 ml) aus 3.0 g (0.0058 mol) Si_2Ph_6 innerhalb von 15 min zugetropft, dabei entfärbt sich jeder Tropfen der rotbraunen Flüssigkeit sofort, und ein farbloser Niederschlag fällt aus. Anschliessend wird weitere 30 min bei $-78^\circ C$ gerührt und die kalte Suspension auf eine Nutsche gegossen. Der Rückstand wird zuerst einige Minuten mit durchgesaugter Luft, dann bei $70^\circ C$ getrocknet. Ausbeute 5.0 g (62% bezogen auf Si_2Ph_6) farbloses, feines Pulver der Mischphase $Pb_2Ph_6 \cdot Si_2Ph_6$.

In Chloroform lösen sich etwa 3 g/100 ml, die anfangs klare Lösung trübt sich nach wenigen Minuten durch Si_2Ph_6 -Abscheidung. Etwa 10% des Produktes können wieder ausgefällt werden, wenn man das Filtrat in das doppelte Volumen Petroleumbenzin giesst oder auf das halbe Volumen einengt und über Nacht bei $-35^\circ C$ lagert. Si_2Ph_6 schwimmt an der $CHCl_3$ -Oberfläche, die ausgefallenen Kristalle der Mischphase haben eine geringfügig höhere Dichte als die Lösung und sinken ab.

Das umkristallisierte Produkt bildet einheitliche Kriställchen (Mikroskop), die deutlich grösser sind als bei der Rohsubstanz, die Zersetzungstemperatur ($189^\circ C$) bleibt unverändert. Analyse: Gef.: C, 60.96; H, 4.25; Pb, ca. 30. $C_{72}H_{60}Pb_2Si_2$ (1395.84) ber.: C, 61.96; H, 4.33; Pb, 29.7%.

Darstellung der kristallinen Mischphase $Pb_2Ph_6 \cdot Si_2Ph_6$ aus Pb_2Ph_6 und Si_2Ph_6

Man löst 0.5 g (0.00096 mol) Si_2Ph_6 in 125 ml siedendem Chloroform, lässt auf etwa $40^\circ C$ abkühlen und gibt 17 g (0.019 mol) Pb_2Ph_6 in 50 ml Chloroform zu. Die anfänglich klare Lösung trübt sich nach wenigen Minuten durch die Abscheidung feiner, schwebender Kriställchen. Man lässt über Nacht bei maximal $20^\circ C$ ruhig stehen, saugt ab und wäscht den noch feuchten Niederschlag auf der Nutsche sofort mit etwa 30 ml Petroleumbenzin (Kp. $40-60^\circ C$) nach, damit sich durch Eintrocknen der anhaftenden Mutterlauge kein Pb_2Ph_6 abscheidet. Ausbeute 0.95 g (71% bezogen auf Si_2Ph_6), farbloses Kristallpulver, Zersetzung um $189^\circ C$.

Das überschüssige Pb_2Ph_6 wird folgendermassen zurückgewonnen: Man engt das Filtrat (ca. 200 ml einschliesslich Petroleumbenzin) auf das halbe Volumen ein, lässt über Nacht bei $0^\circ C$ stehen, filtriert die ausgefallene Mischung aus weiterem $Pb_2Ph_6 \cdot Si_2Ph_6$ und Pb_2Ph_6 -Zersetzungsprodukten ab und versetzt mit 150 ml Methanol, wodurch der grösste Teil des Pb_2Ph_6 wieder rein auskristallisiert.

Einkristalle der $Pb_2Ph_6 \cdot Si_2Ph_6$ -Mischphase

In einem Reagenzglas werden 0.02 g Si_2Ph_6 in 5 ml heissem Chloroform gelöst, nach kurzem Abkühlen 0.68 g Pb_2Ph_6 zugegeben und mit einem Stopfen verschlossen. Aus der anfangs klaren Lösung scheidet sich bei Raumtemperatur über Nacht ein grob-kristalliner, verwachsener Niederschlag ab, von dem etwa 3/4 abgetrennt werden, den Rest löst man unter Erwärmen erneut in der Mutterlauge. Aufbewahrung in einem Styroporblock sorgt für eine verzögerte Abkühlung. Nach 2 Tagen werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit Petroleumbenzin gewaschen.

Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 12 enthält Angaben über die untersuchten Kristalle, die Gewinnung der Intensitätsdaten und das Ergebnis der Verfeinerung. Die Schweratomlagen wurden Patterson-Synthesen entnommen, die C-Atomlagen gewichteten Differenz-Fourier-Synthesen. Die Verfeinerung der Phenylgruppen erfolgte als starres regelmässiges Sechseck (C-C 139.5 pm) mit variablen isotropen Temperaturfaktoren für alle C-Atome. Die statistisch geordneten Lagen der Einzelmoleküle erforderten für alle drei Verbindungen eine gesonderte Verfeinerungstechnik, die im nachfolgenden erläutert ist. Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe des Programmsystems SHELX-76 [29] und lokalen Programmen (Zeichnungen: PLUTO-78 [30]) auf einer HB-66/80-Rechenanlage im Rechenzentrum der Universität Mainz. Tabellen der gemessenen und berechneten Strukturamplituden können angefordert werden.

Verfeinerung der Struktur des $Ph_3Pb-SnPh_3$

Zur rechnerischen Behandlung von "zentrosymmetrischen" $Ph_3Pb-SnPh_3$ -Molekülen erwies sich nach verschiedenen Versuchen das folgende Verfahren als geeignet. Für jedes unabhängige Molekül wurde ein Pb- und ein Sn-Atom mit vorgegebener Besetzungswahrscheinlichkeit von jeweils 50% eingegeben, und deren Lage- und Temperaturparameter als identische freie Variablen verfeinert, d.h.

TABELLE 12
ÜBERBLICK ZU DEN STRUKTURBESTIMMUNGEN

	$Ph_3Pb-SnPh_3$	$Ph_3Pb-GePh_3$	$Pb_2Ph_6 \cdot Si_2Ph_6$
Kristallform	Prismensaule, 6eck Querschnitt	flaches Prisma, 6eck Querschnitt	Prismensaule, 6eck Querschnitt
Kristallausmasse (mm)	$0.46 \times 0.25 \times 0.10$	$0.60 \times 0.16 \times 0.07$	$0.70 \times 0.39 \times 0.15$
Messtemperatur ($^{\circ}C$)	-40	-50	+20
Messbereich ^a bis			
$\sin \vartheta / \lambda$ (pm^{-1})	0.0059	0.0070	0.0062
Intensitätsverlust (%)	7 ^b	0	10 ^b
Unabhängige Reflexe	5582	4383	5920
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3445	3633	5318
Verfeinerte Parameter	92	91	91
Reflexe pro Parameter	34	40	58
R	0.061 ^d	0.053	0.068
gewichtetes R ^c	0.065	0.057	0.072
Gewichts-g ^c	0.0008	0.0028	0.0094

^a Monochromatisierte Mo-Strahlung, $\omega/2\vartheta$ -modus. ^b Lineare Korrektur. ^c Gewichtssetzung gemäss $W = k / (\sigma^2(F) + gF^2)$. ^d $R = 0.0605$ ($R_w = 0.0648$) für Pb-Besetzungsfaktor 0.5 (Tabelle 6); $R = 0.0603$ (0.0645) für Pb 0.6.

$x(\text{Pb}(1)) = x(\text{Sn}(1))$, $x(\text{Pb}(2)) = x(\text{Sn}(2))$ usw. Die Phenylgruppen konnten mit Besetzungsfaktor 100% und einfacher Eingabe jedes unabhängigen C-Atoms verfeinert werden.

Dichte und ^{207}Pb -NMR-Spektrum sprechen für einen erhöhten Pb-Gehalt der Kristalle, d.h. einzelne $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ -Moleküle sind durch $\text{Ph}_3\text{Pb-PbPh}_3$ ersetzt. Zur röntgenographischen Überprüfung wurde der Pb-Besetzungsfaktor im Bereich 0.50 bis 0.70 in Schritten von 0.05 erhöht, der Sn-Besetzungsfaktor entsprechend gesenkt und in vier Zyklen bis zur Konvergenz der Parameter verfeinert. Das Minimum von R stellte sich bei einem Pb-Besetzungsfaktor von 0.60 ein. Die Änderung der Lageparameter war unbedeutend; die Werte in Tabelle 6 entsprechen einem Besetzungsfaktor von 0.5.

Verfeinerung der Struktur des $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$

Die in Fig. 1 gezeigte Anordnung der Moleküle wurde bei der anfänglichen Verfeinerung in der Raumgruppe $P1$ erkennbar; denn der isotrope Temperaturparameter des Pb-Atoms ($U = 0.055$) wurde sehr viel grösser als der des leichteren Ge-Atoms ($U = 0.003$). Ferner betrug der Pb-Ge-Abstand lediglich 245 pm.

Nach Übergang zu Raumgruppe $P\bar{1}$ und Eingabe eines vollständigen Moleküls mit festem Besetzungsfaktor 0.5 für alle Atome ergaben sich realistische Bindungslängen und Temperaturparameter. Aufgrund des (rechnerisch) geringen Abstandes der beiden azentrischen Teilstrukturen (siehe Fig. 1) traten beim Verfeinern stets Korrelationen (einige Matrixelemente bis 0.95) zwischen pseudosymmetrieäquivalenten Atomen auf, was zu einer leichten Verfälschung der Lageparameter führte. Ein "Zusammenrutschen" einzelner Atomlagen erfolgte jedoch nicht. Die Konvergenz beim Verfeinern war gut; im letzten Verfeinerungszyklus lagen alle Parameteränderungen deutlich unterhalb von 20% der jeweiligen Standardabweichung.

Verfeinerung der Struktur des $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$

Auffallend war bei der Verfeinerung der lange Si-Si-Abstand im Si_2Ph_6 (252 pm) und der kleine isotrope Temperaturfaktor des Si-Atoms ($U = 0.006$ gegenüber 0.021 für Pb). Eine Erklärung liefert die Annahme, dass im Kristall auch die Si_2Ph_6 -Positionen zum Teil mit Pb_2Ph_6 besetzt sind. Dadurch ist das mittlere Maximum der Elektronendichte etwas weiter vom Molekülzentrum entfernt als bei reinem Si_2Ph_6 . Erhärtet wird diese Vermutung durch die gemessene Dichte (s. Tabelle 5), die signifikant höher ist als aus Gitterkonstanten und Molekulargewicht berechnet und eine Zusammensetzung von 55% Pb_2Ph_6 und 45% Si_2Ph_6 ergibt. Etwa jedes zehnte Si_2Ph_6 -Molekül ist demnach durch ein Pb_2Ph_6 -Molekül ersetzt. In einer Fourier-Synthese oder bei der Verfeinerung waren die unterschiedlichen Lagen nicht auflösbar.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Dr 109/6-2) 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 E. Hengge, *Topics Curr. Chem.*, 51 (1974) 1.
- 2 M. Dräger, L. Ross und D. Simon, *Rev. Silicon, Germanium, Tin and Lead Comp.*, 7 (1983) 299.
- 3 W.P. Neumann in A.L. Rheingold (Hrsgb.), *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, Elsevier Scient. Publ. Comp., Amsterdam-Oxford-New York, 1977, S. 277.
- 4 L.C. Willemsens, *Investigations in the Field of Organolead Chemistry*, Schotanus en Jens, Utrecht, 1965.
- 5 L.C. Willemsens und G.J.M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.*, 2 (1964) 271
- 6 L.C. Willemsens und G.J.M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.*, 2 (1964) 260.
- 7 P.A. Edwards und J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 903.
- 8 R.W. Rudolph, W.L. Wilson, F. Parker, R.C. Taylor und D.C. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4629; F. Teixidor, M.L. Luetkens und R.W. Rudolph, *ibid.*, 105 (1983) 149.
- 9 J.D. Kennedy, W. McFarlane und B. Wrackmeyer, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1299.
- 10 J.D. Kennedy, W. McFarlane und G.S. Pyne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 2332
- 11 W.P. Neumann und K. Kühlein, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 3419.
- 12 L. Rösch und U. Starke, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 557.
- 13 H. Preut und F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 419 (1976) 92.
- 14 M. Dräger und L. Ross, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 460 (1980) 207 und 469 (1980) 115.
- 15 H. Gilman und S.D. Rosenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 531, L. Tamborski, F.E. Ford und E.J. Soloski, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 181.
- 16 S. Adams, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1983.
- 17 M.J. Vaickus und D.G. Anderson, *Org. Magn. Resonance*, 14 (1980) 278.
- 18 P.A. Bulliner, C.O. Quicksall und T.G. Spiro, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 13.
- 19 D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1350.
- 20 H. Preut, H.-J. Haupt und F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 396 (1973) 81.
- 21 M. Dräger und K.G. Walter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 479 (1981) 65.
- 22 W.D. Hounshell, D.A. Dougherty, J.P. Hummel und K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1916.
- 23 K. Kühlein und W.P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.*, 702 (1967) 17
- 24 H. Gilman und J.D. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51 (1929) 3112.
- 25 E. Krause und G.G. Reissaus, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 55 (1922) 888
- 26 H. Gilman und T.C. Wu, *J. Org. Chem.*, 18 (1953) 753.
- 27 B. Mattson und E. Carberry, *J. Chem. Educ.*, 50 (1973) 511.
- 28 H. Gilman und G.D. Lichtenwalter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 608.
- 29 G. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1976.
- 30 S. Motherwell, *PLUTO-78*, Plotting Program for Cambridge Crystallographic Data, Cambridge, 1978.