

## Über blei-haltige Heterocyclen

### III \*. Trimeres Diphenyl-Bleisulfid und Diphenyl-Zinnsulfid, Molekülstrukturen, Ringsegment-Austausch in Lösung und Adduktbildung im FD-Massenspektrum

Barbara M. Schmidt 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 12. Juni 1990)

#### Abstract

Crystal structures of alternating six-membered rings  $[\text{Ph}_2\text{PbS}]_3\text{-P}2_1/c$  and  $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3\text{-P}2_1/n$  have been determined by X-ray methods. Both heterocycles exhibit a  $C_2$ -symmetric twisted boat conformation with tetrahedral coordination of the metal atoms [ $d_{\text{Pb-S}} 2.491 \text{ \AA}$  ( $d_{\text{Sn-S}} 2.401 \text{ \AA}$ ),  $d_{\text{Pb-C}} 2.19 \text{ \AA}$  ( $d_{\text{Sn-C}} 2.129 \text{ \AA}$ )]. No additional intermolecular contacts have been found. A ring-segment exchange reaction in solution has been observed by NMR. In the resulting equilibrium new cyclic compounds containing both tin and lead atoms with coupling constants  $^2J(^{207}\text{Pb-S-}^{119}\text{Sn}) 226 \text{ Hz}$  have been detected. FD-mass spectra indicate formation of dimeric molecular units.

#### Zusammenfassung

Die Kristallstrukturen der alternierenden Metall<sup>IV</sup>-Schwefel-Sechsringe  $[\text{Ph}_2\text{PbS}]_3\text{-P}2_1/c$  und  $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3\text{-P}2_1/n$  wurden bestimmt. Beide Heterocyclen besitzen die  $C_2$ -symmetrische Twist-Wanne Konformation. Die Schweratome sind tetraedrisch koordiniert [ $d_{\text{Pb-S}} 2.491 \text{ \AA}$  ( $d_{\text{Sn-S}} 2.401 \text{ \AA}$ ),  $d_{\text{Pb-C}} 2.19 \text{ \AA}$  ( $d_{\text{Sn-C}} 2.129 \text{ \AA}$ )], zusätzliche intermolekulare Kontakte werden nicht beobachtet. In Lösung wurde ein Ringsegment-Austausch NMR-spektroskopisch untersucht, der zur Bildung neuer cyclischer Strukturen mit gleichzeitig  $\text{Ph}_2\text{Sn}$ - und  $\text{Ph}_2\text{Pb}$ -Gliedern führte. Die Kopplungskonstanten  $^2J(^{207}\text{Pb-S-}^{119}\text{Sn})$  betragen 226 Hz. In den FD-Massenspektren wird Adduktbildung nachgewiesen.

#### Einleitung

Die Verbindung  $[\text{Ph}_2\text{PbS}]_3$  wurde erstmals im Jahre 1887 beschrieben (Polis [2]) aber bis heute nur oberflächlich charakterisiert. Nach Molekulargewichtsbestimmungen (Lile, Menzies [3], Bahadir [4]) wird ein trimerer Charakter der Substanz vermutet. Auf dieser Basis werden auch Schwingungsspektren interpretiert (Schu-

\* II. Mitteilung siehe Lit. 1.

mann [5], Bahadir [4]). Systematische spektroskopische Untersuchungen wurden bisher nicht durchgeführt, NMR-Daten sind nicht bekannt und ein Beweis für die angenommene Sechsringstruktur fehlt bis heute. Röntgenographische Untersuchungen zinnhaltiger Heterocyclen finden sich in grosser Zahl in der metallorganischen Literatur [6]. Erstaunlicherweise wurde von  $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3$  bisher keine vollständige Röntgenstrukturanalyse veröffentlicht: eine frühe Arbeit (Dittmar [7] zit. bei Schumann [5], 1967) vermittelt einen ersten Eindruck von der Anordnung der Schweratome, die C-Atome wurden als ideale Sechsringe eingefügt. Kunchur und Borhani [8] bestimmten Gitterkonstanten in der Raumgruppe  $P2_1$ .

In der vorliegenden Arbeit wird über Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen an  $[\text{Ph}_2\text{PbS}]_3$  und  $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3$  berichtet. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung von Austauschphänomenen der beiden Heterocyclen in Lösung und eine Adduktbildung im FD-Massenspektrum wird beschrieben.

### Röntgenstrukturanalysen

Die Strukturen der Verbindungen  $[\text{Ph}_2\text{PbS}]_3$ - $P2_1/c$  und  $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3$ - $P2_1/n$  wurden bestimmt und bis  $R = 0.0693$  bzw.  $R = 0.0333$  verfeinert. Die Tabellen 1 und 2 enthalten Lage- und Temperaturparameter, Fig. 1 zeigt die gefundenen Moleküle. In den Tabellen 3 und 4 sind die wichtigsten Bindungsparameter aufgeführt.

### Diskussion der Molekülstrukturen

Beide Heterocyclen weisen im Festkörper den gleichen Konformerentyp des Grundgerüsts auf. Die Abfolge der Vorzeichen der endocyclischen Torsionswinkel entspricht den Voraussetzungen für die chirale twist-Wanne-Anordnung mit  $C_2$ -Symmetrie. Fig. 2 zeigt eine schematische Darstellung der Twist-Konformation.

Von den drei Substituentenpaaren nehmen zwei axial/equatoriale und eines isokline Positionen ein (Fig. 2 oben). Im unteren Teil der Abbildung sind die möglichen Enantiomeren eines sechsgliedrigen Ringsystems in twist-Wanne-Form gezeigt (Blickrichtung auf die Ebene der Schweratome, isokline Phenylgruppen auf der linken Seite). Durch die Zentrosymmetrie der Raumgruppen  $P2_1/c$  und  $P2_1/n$  liegen in den Elementarzellen Bild und Spiegelbild nebeneinander vor. Für  $[\text{Ph}_2\text{PbS}]_3$  wurde Enantiomer 2 (Fig. 1a) und von  $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3$  Enantiomer 1 (Fig. 1b) ausgewertet. Im Idealfall sollten die Torsionswinkel auf beiden Seiten der zweizähligen Achse bei gleichem Vorzeichen den gleichen Betrag aufweisen. In der Praxis zeigen die Molekülstrukturen mehr oder weniger starke Abweichungen von dieser Bedingung, die nach Duax et al. [10] quantitativ als Asymmetrieparameter  $\Delta$  ( $C_2$ ) beschrieben werden können.

Nach Cremer und Pople [11] lassen sich die verschiedenen Konformationen von Sechsringen in sphärischen Polarkoordinaten als Punkte auf einer Kugeloberfläche berechnen. Hierbei ist die Gesamtfaltungskoordinate  $Q$  ein Mass für die Wellung des Moleküls, der vertikale Winkel  $\Theta$  variiert von  $0^\circ$  (Sessel) bis  $90^\circ$  (Wannen- bzw. Twist-Form) und der Phasenwinkel  $\Phi$  beschreibt in der Äquatorebene des Kugelmodells die Pseudorotation [12], d.h. Umwandlung verschiedener Twist-Strukturen über  $C_5$ -symmetrische Wannenformen. In Tabelle 5 sind die Parameter zur Konformationsanalyse von  $[\text{Ph}_2\text{PbS}]_3$  und  $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3$  zusammengefasst. Betrachtet man die Konformationen der Gesamtmoleküle, lässt sich feststellen, dass

Tabelle 1

Atomlagen und Temperaturfaktoren von  $[\text{Ph}_2\text{PbS}]_3 \cdot \text{P}2_1/c$ 

| Gruppe     | Atom   | x          | y           | z           | $U_{\text{eq}}^a$      |
|------------|--------|------------|-------------|-------------|------------------------|
| Ring       | Pb(1)  | 0.63434(6) | 0.26992(9)  | 0.12004(3)  | 0.0210(4)              |
|            | Pb(2)  | 0.87354(6) | 0.3154(1)   | 0.12359(4)  | 0.0235(4)              |
|            | Pb(3)  | 0.74171(6) | 0.23519(9)  | -0.03263(4) | 0.0236(4)              |
|            | S(1)   | 0.7585(4)  | 0.3305(7)   | 0.1902(2)   | 0.032(3)               |
|            | S(2)   | 0.6422(4)  | 0.3764(6)   | 0.0179(2)   | 0.027(3)               |
|            | S(3)   | 0.8423(4)  | 0.1341(6)   | 0.0467(2)   | 0.030(3)               |
| Phenyl(10) | C(10)  | 0.5378(15) | 0.3853(24)  | 0.1578(10)  | 0.027(5) <sup>b</sup>  |
|            | C(101) | 0.5199(16) | 0.3656(26)  | 0.2206(10)  | 0.032(5) <sup>b</sup>  |
|            | C(102) | 0.4666(17) | 0.4436(27)  | 0.2441(11)  | 0.035(5) <sup>b</sup>  |
|            | C(103) | 0.4170(18) | 0.5339(28)  | 0.2055(11)  | 0.037(6) <sup>b</sup>  |
|            | C(104) | 0.4268(17) | 0.5482(26)  | 0.1467(11)  | 0.032(5) <sup>b</sup>  |
|            | C(105) | 0.4849(17) | 0.4759(28)  | 0.1232(11)  | 0.036(6) <sup>b</sup>  |
| Phenyl(11) | C(11)  | 0.6235(14) | 0.0485(23)  | 0.1167(9)   | 0.022(4) <sup>b</sup>  |
|            | C(111) | 0.5573(16) | -0.0163(26) | 0.0859(10)  | 0.031(5) <sup>b</sup>  |
|            | C(112) | 0.5500(18) | -0.1509(28) | 0.0839(11)  | 0.037(6) <sup>b</sup>  |
|            | C(113) | 0.6113(23) | -0.2215(35) | 0.1165(14)  | 0.056(8) <sup>b</sup>  |
|            | C(114) | 0.6903(26) | -0.1680(41) | 0.1457(17)  | 0.069(10) <sup>b</sup> |
|            | C(115) | 0.6932(19) | -0.0246(30) | 0.1466(12)  | 0.042(6) <sup>b</sup>  |
| Phenyl(20) | C(20)  | 0.9777(14) | 0.2224(23)  | 0.1792(9)   | 0.023(4) <sup>b</sup>  |
|            | C(201) | 0.9944(18) | 0.2575(26)  | 0.2421(11)  | 0.035(5) <sup>b</sup>  |
|            | C(202) | 1.0548(18) | 0.2050(27)  | 0.2793(11)  | 0.037(6) <sup>b</sup>  |
|            | C(203) | 1.1171(24) | 0.1166(38)  | 0.2492(15)  | 0.062(9) <sup>b</sup>  |
|            | C(204) | 1.1026(20) | 0.0821(31)  | 0.1893(13)  | 0.044(7) <sup>b</sup>  |
|            | C(205) | 1.0328(23) | 0.1381(35)  | 0.1544(15)  | 0.057(8) <sup>b</sup>  |
| Phenyl(21) | C(21)  | 0.8914(14) | 0.5117(22)  | 0.0852(9)   | 0.021(4) <sup>b</sup>  |
|            | C(211) | 0.9714(20) | 0.5478(31)  | 0.0676(12)  | 0.045(7) <sup>b</sup>  |
|            | C(212) | 0.9890(18) | 0.6756(28)  | 0.0446(11)  | 0.037(6) <sup>b</sup>  |
|            | C(213) | 0.9178(15) | 0.7645(23)  | 0.0388(9)   | 0.024(4) <sup>b</sup>  |
|            | C(214) | 0.8453(17) | 0.7389(27)  | 0.0559(11)  | 0.035(5) <sup>b</sup>  |
|            | C(215) | 0.8302(18) | 0.6110(28)  | 0.0779(12)  | 0.038(6) <sup>b</sup>  |
| Phenyl(30) | C(30)  | 0.7900(13) | 0.3798(21)  | -0.0961(8)  | 0.017(4) <sup>b</sup>  |
|            | C(301) | 0.7876(15) | 0.5163(24)  | -0.0786(10) | 0.028(5) <sup>b</sup>  |
|            | C(302) | 0.8102(24) | 0.6150(37)  | -0.1213(15) | 0.063(9) <sup>b</sup>  |
|            | C(303) | 0.8452(21) | 0.5728(33)  | -0.1784(14) | 0.051(7) <sup>b</sup>  |
|            | C(304) | 0.8441(16) | 0.4334(25)  | -0.1930(10) | 0.028(5) <sup>b</sup>  |
|            | C(305) | 0.8076(17) | 0.3355(28)  | -0.1520(11) | 0.037(6) <sup>b</sup>  |
| Phenyl(31) | C(31)  | 0.6875(18) | 0.0556(27)  | -0.0779(11) | 0.035(6) <sup>b</sup>  |
|            | C(311) | 0.6740(19) | -0.0585(29) | -0.0426(12) | 0.042(6) <sup>b</sup>  |
|            | C(312) | 0.6474(19) | -0.1844(31) | -0.0712(13) | 0.045(6) <sup>b</sup>  |
|            | C(313) | 0.6368(21) | -0.1837(33) | -0.1362(13) | 0.050(7) <sup>b</sup>  |
|            | C(314) | 0.6560(20) | -0.0705(31) | -0.1725(13) | 0.046(7) <sup>b</sup>  |
|            | C(315) | 0.6784(21) | 0.0526(32)  | -0.1429(13) | 0.050(7) <sup>b</sup>  |

<sup>a</sup>  $U_{\text{eq}} = 1/3$  der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors [9]. <sup>b</sup> Isotropes  $U$ .

die Bedingungen für eine  $C_2$ -Achse für die zentralen Schweratomgerüste weitgehend erfüllt sind, bei der Verdrillung der Phenylgruppen die Symmetrie aber zumindest für ein Substituentenpaar verletzt wird.

Tabelle 2

Atomlagen und Temperaturfaktoren von  $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3\text{-P}2_1/n$ 

| Gruppe     | Atom   | x          | y          | z          | $U_{\text{eq}}$ |
|------------|--------|------------|------------|------------|-----------------|
| Ring       | Sn(1)  | 0.59779(2) | 0.12065(1) | 0.82158(2) | 0.0412(1)       |
|            | Sn(2)  | 0.82212(2) | 0.15822(1) | 0.64805(2) | 0.0430(1)       |
|            | Sn(3)  | 0.80824(2) | 0.00054(1) | 0.76142(2) | 0.0433(1)       |
|            | S(1)   | 0.6546(1)  | 0.01719(6) | 0.8581(1)  | 0.0647(7)       |
|            | S(2)   | 0.9200(1)  | 0.09108(6) | 0.76441(9) | 0.0589(6)       |
|            | S(3)   | 0.62540(9) | 0.14946(6) | 0.65524(8) | 0.0517(6)       |
| Phenyl(10) | C(10)  | 0.4246(3)  | 0.1191(2)  | 0.8370(3)  | 0.055(2)        |
|            | C(101) | 0.3657(4)  | 0.1724(3)  | 0.8250(4)  | 0.076(3)        |
|            | C(102) | 0.2540(5)  | 0.1739(4)  | 0.8426(6)  | 0.108(5)        |
|            | C(103) | 0.2053(5)  | 0.1208(5)  | 0.8729(5)  | 0.117(6)        |
|            | C(104) | 0.2643(6)  | 0.0670(5)  | 0.8851(6)  | 0.118(6)        |
|            | C(105) | 0.3735(5)  | 0.0661(3)  | 0.8663(5)  | 0.088(4)        |
| Phenyl(11) | C(11)  | 0.6704(3)  | 0.1857(1)  | 0.9242(3)  | 0.044(2)        |
|            | C(111) | 0.7076(4)  | 0.2417(2)  | 0.8936(3)  | 0.059(2)        |
|            | C(112) | 0.7442(5)  | 0.2862(2)  | 0.9628(4)  | 0.077(3)        |
|            | C(113) | 0.7437(5)  | 0.2747(2)  | 1.0611(4)  | 0.076(3)        |
|            | C(114) | 0.7062(5)  | 0.2192(2)  | 1.0928(3)  | 0.074(3)        |
|            | C(115) | 0.6694(4)  | 0.1743(2)  | 1.0243(3)  | 0.062(2)        |
| Phenyl(20) | C(20)  | 0.8903(3)  | 0.2455(2)  | 0.6874(3)  | 0.054(2)        |
|            | C(201) | 0.9479(5)  | 0.2563(2)  | 0.7771(4)  | 0.071(3)        |
|            | C(202) | 0.9933(6)  | 0.3147(3)  | 0.7974(6)  | 0.103(5)        |
|            | C(203) | 0.9773(6)  | 0.3602(3)  | 0.7330(7)  | 0.100(5)        |
|            | C(204) | 0.9203(5)  | 0.3509(3)  | 0.6402(6)  | 0.092(5)        |
|            | C(205) | 0.8774(4)  | 0.2935(2)  | 0.6183(4)  | 0.067(3)        |
| Phenyl(21) | C(21)  | 0.8409(4)  | 0.1405(2)  | 0.4965(3)  | 0.054(2)        |
|            | C(211) | 0.9338(5)  | 0.1643(3)  | 0.4586(4)  | 0.079(4)        |
|            | C(212) | 0.9472(7)  | 0.1553(3)  | 0.3576(5)  | 0.102(5)        |
|            | C(213) | 0.8706(7)  | 0.1253(3)  | 0.2990(4)  | 0.097(5)        |
|            | C(214) | 0.7784(6)  | 0.1016(3)  | 0.3379(4)  | 0.096(4)        |
|            | C(215) | 0.7629(5)  | 0.1096(3)  | 0.4386(3)  | 0.076(3)        |
| Phenyl(30) | C(30)  | 0.9053(3)  | -0.0662(1) | 0.8426(2)  | 0.044(2)        |
|            | C(301) | 0.8734(4)  | -0.1278(2) | 0.8397(3)  | 0.057(2)        |
|            | C(302) | 0.9372(5)  | -0.1705(2) | 0.8951(4)  | 0.071(3)        |
|            | C(303) | 1.0296(4)  | -0.1524(2) | 0.9547(3)  | 0.066(3)        |
|            | C(304) | 1.0604(4)  | -0.0928(2) | 0.9573(3)  | 0.066(3)        |
|            | C(305) | 0.9989(4)  | -0.0495(2) | 0.9022(3)  | 0.054(2)        |
| Phenyl(31) | C(31)  | 0.7614(4)  | -0.0261(2) | 0.6126(3)  | 0.054(2)        |
|            | C(311) | 0.8446(5)  | -0.0357(2) | 0.5507(3)  | 0.073(3)        |
|            | C(312) | 0.8161(8)  | -0.0535(3) | 0.4536(4)  | 0.098(5)        |
|            | C(313) | 0.7101(9)  | -0.0610(3) | 0.4190(5)  | 0.111(5)        |
|            | C(314) | 0.6278(7)  | -0.0520(3) | 0.4789(5)  | 0.100(5)        |
|            | C(315) | 0.6514(5)  | -0.0341(2) | 0.5790(4)  | 0.073(3)        |

Die Bindungslängen Metall-Schwefel und Metall-Kohlenstoff liegen in den erwarteten Bereichen und entsprechen den Summen der Kovalenzradien. Die endocyclischen Bindungswinkel M-S-M sind durch den Raumbedarf der freien Elektronenpaare und die Einbindung in das Sechsringsystem (Winkel im offenkett-

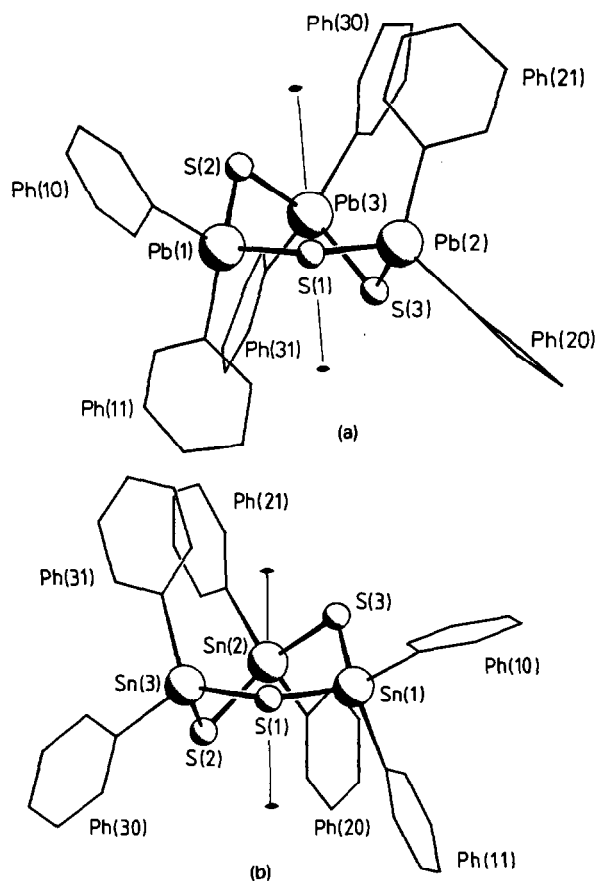


Fig. 1. Enantiomer 2 von  $[\text{Ph}_2\text{PbS}]_3\text{-}P2_1/c$  (a), Enantiomer 1 von  $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3\text{-}P2_1/n$  (b) (Bezeichnung der Enantiomere s. Fig. 2 unten).

tigen  $\text{Ph}_3\text{Pb-S-PbPh}_3$ :  $107.1^\circ$  [13] gegenüber den Werten für ideale Tetraeder verengt:  $104.4^\circ$  für  $[\text{Ph}_2\text{PbS}]_3$  bzw.  $104.8^\circ$  für  $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3$ . Die exocyclischen Winkel C-M-C sind für den bleihaltigen Heterocyclus mit  $116.8^\circ$  deutlich stärker aufgeweitet als für  $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3$  mit  $110.4^\circ$ . Eine Erweiterung der tetraedrischen Koordinationssphäre um die Schweratome durch intermolekulare Metall-Schwefel-Wechselwirkungen wird nicht beobachtet.

### NMR-Spektroskopie

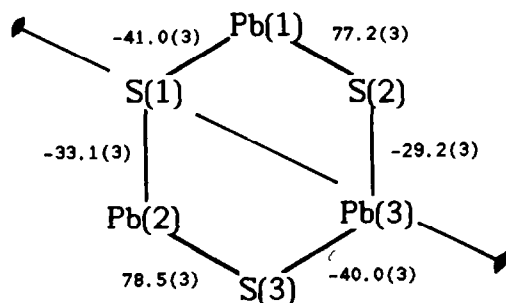
In den NMR-Spektren der untersuchten Heterocyclen werden für die Schweratome jeweils ein Signal ( $^{207}\text{Pb}$  bzw.  $^{119}\text{Sn}$ ), für die Phenylgruppen vier  $^{13}\text{C}$ -Resonanzlinien beobachtet. In Lösung sind somit alle Metall- bzw. C-Atome magnetisch äquivalent. Die im Festkörper nachgewiesene twist-Wanne-Konformation mit ihren unterschiedlichen Anordnungen der Substituenten (ax/eq, iso/iso) unterliegt in Lösung schnellen Umwandlungen durch Pseudorotation [12]. Für  $[\text{Me}_2\text{SnS}]_3$  (ebenfalls in twist-Wanne-Form [14]) können magnetisch nicht äquivalente Zinnatome im  $^{119}\text{Sn}$ -Festkörper-NMR-Spektrum [15] identifiziert werden.

Tabelle 3

Geometrische Grössen<sup>a</sup> von  $[\text{Ph}_2\text{PbS}]_3\text{-}P2_1/c$ 

| Bindungslängen (Å) |          | Bindungswinkel (°) |          |
|--------------------|----------|--------------------|----------|
| Pb(1)–S(1)         | 2.499(6) | S(1)–Pb(1)–S(2)    | 109.9(2) |
| Pb(1)–S(2)         | 2.491(6) | Pb(1)–S(2)–Pb(3)   | 104.6(2) |
| Pb(2)–S(1)         | 2.492(7) | S(2)–Pb(3)–S(3)    | 109.4(2) |
| Pb(2)–S(3)         | 2.488(6) | Pb(3)–S(3)–Pb(2)   | 105.0(2) |
| Pb(3)–S(2)         | 2.489(7) | S(3)–Pb(2)–S(1)    | 108.9(2) |
| Pb(3)–S(3)         | 2.488(6) | Pb(2)–S(1)–Pb(1)   | 103.7(2) |
| Pb–S               | 2.491    | S–Pb–S             | 109.4    |
|                    |          | Pb–S–Pb            | 104.4    |
| Pb(1)–C(10)        | 2.18(3)  | C(10)–Pb(1)–C(11)  | 118.7(7) |
| Pb(1)–C(11)        | 2.21(2)  | C(20)–Pb(2)–C(21)  | 118.1(9) |
| Pb(2)–C(20)        | 2.20(2)  | C(30)–Pb(3)–C(31)  | 113.7(9) |
| Pb(2)–C(21)        | 2.16(2)  |                    |          |
| Pb(3)–C(30)        | 2.20(2)  | C–Pb–C             | 116.8    |
| Pb(3)–C(31)        | 2.19(3)  |                    |          |
| Pb–C               | 2.191    |                    |          |

Torsionswinkel (°)

<sup>a</sup> Enantiomer 2 (siehe Text).

Für zinnhaltige Ringmoleküle sind Austauschreaktionen in Lösung bekannt [16]. Es sollte nun durch Zugabe von Bleiheterocyclen versucht werden, Ringbausteine neu zu kombinieren und die entstandenen Produkte NMR-spektroskopisch nachzuweisen.

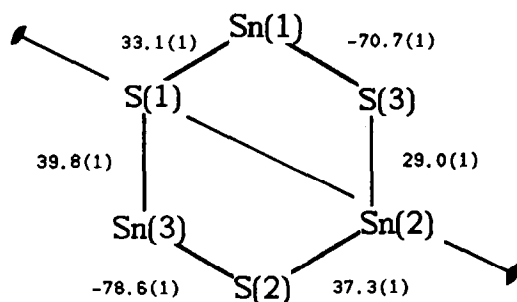
In einem Austauschexperiment wurde eine äquimolare Mischung der beiden Heterocyclen  $[\text{Ph}_2\text{PbS}]_3$  und  $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3$  in  $\text{CDCl}_3$  gelöst und  $^{207}\text{Pb}$ - sowie  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Es werden bereits bei Beginn der Messung mehrere Signale beobachtet, die auf einen Austausch von Ringfragmenten schliessen lassen. Spektren nach 1 bzw. 2 h zeigen unveränderte Intensitätsverhältnisse: die Gleichgewichtseinstellung erfolgt relativ zur Geschwindigkeit der Messmethode schnell. Für ein Studium der Kinetik müssten wesentlich empfindlichere Heterokern-NMR-Messverfahren eingesetzt werden. An den methylsubstituierten Heterocyclen  $[\text{Me}_2\text{SnS}]_3$  und  $[\text{Me}_2\text{SnSe}]_3$  können Austauschprozesse unter Beteiligung von Chalkogenatomen über die Protonenresonanz verfolgt werden (Blecher [16]).

Tabelle 4

Geometrische Grössen <sup>a</sup> von [Ph<sub>2</sub>SnS]<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>/n

| Bindungslängen (Å) |          | Bindungswinkel (°) |          |
|--------------------|----------|--------------------|----------|
| Sn(1)–S(1)         | 2.396(1) | S(1)–Sn(1)–S(3)    | 112.4(1) |
| Sn(1)–S(3)         | 2.393(1) | Sn(1)–S(3)–Sn(2)   | 106.0(1) |
| Sn(2)–S(2)         | 2.398(1) | S(3)–Sn(2)–S(2)    | 111.6(1) |
| Sn(2)–S(3)         | 2.418(1) | Sn(2)–S(2)–Sn(3)   | 103.7(1) |
| Sn(3)–S(1)         | 2.402(2) | S(2)–Sn(3)–S(1)    | 109.6(1) |
| Sn(3)–S(2)         | 2.396(1) | Sn(3)–S(1)–Sn(1)   | 104.7(1) |
| Sn–S               | 2.401    | S–Sn–S             | 111.2    |
|                    |          | Sn–S–Sn            | 104.8    |
| Sn(1)–C(10)        | 2.140(5) | C(10)–Sn(1)–C(11)  | 107.9(2) |
| Sn(1)–C(11)        | 2.129(4) | C(20)–Sn(2)–C(21)  | 109.6(2) |
| Sn(2)–C(20)        | 2.126(5) | C(30)–Sn(3)–C(31)  | 113.6(2) |
| Sn(2)–C(21)        | 2.122(5) |                    |          |
| Sn(3)–C(30)        | 2.126(4) | C–Sn–C             | 110.4    |
| Sn(3)–C(31)        | 2.133(5) |                    |          |
| Sn–C               | 2.129    |                    |          |

Torsionswinkel (°)

<sup>a</sup> Enantiomer 1 (siehe Text).

Es wird erwartet, dass im Gleichgewichtszustand die in Schema 1 aufgeführten Species nebeneinander vorliegen. Magnetisch nicht äquivalente Kerne sind mit (A) bis (F) gekennzeichnet. Die Existenz der erwarteten Heterocyclen kann mit <sup>207</sup>Pb-NMR (B,C,E) und <sup>119</sup>Sn-NMR (A,D,F) nachgewiesen werden. Da in den neu gebildeten Ringmolekülen die Schweratome (D) und (E) jeweils zweimal enthalten sind, sollte für ihre Kernresonanzsignale die doppelte Intensität gegenüber (C) und (F) beobachtet werden. Hiermit liegen erstmals alternierende Metall-Schwefel-Ringsysteme vor, die gleichzeitig Sn- und Pb-Atome enthalten. Ein Weg zur gezielten Isolierung solcher Substanzen wurde noch nicht gefunden.

Figur 3 zeigt die NMR-Spektren des Austauschgemischs. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Neben den bekannten Signalen der Ausgangssubstanzen (A und B) treten je zwei neue Peaks im ungeführten Intensitätsverhältnis 1 : 2 auf, die den Austauschprodukten zuzuordnen sind. Im dynamischen Gleichgewicht findet ständig ein Austausch von Ringfragmenten statt, bei dem die Wahrscheinlichkeit der möglichen Re-

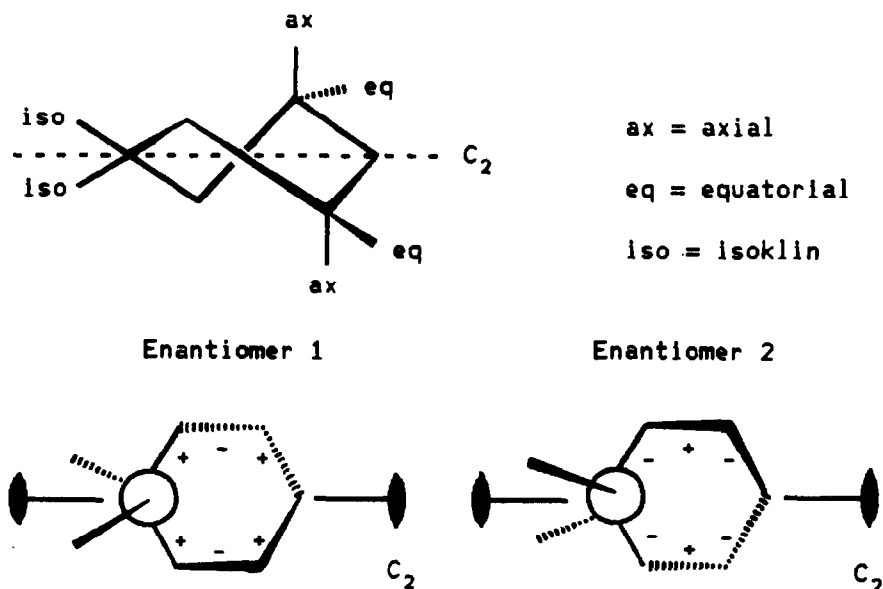


Fig. 2. Sechsringmolekül in  $C_2$ -symmetrischer twist-Wanne Konformation mit Angabe der Substituentenstellungen (oben); mögliche Enantiomere mit Vorzeichenfolge der Ringtorsionswinkel (unten).

kombinationen die Zusammensetzung des Gemischs bestimmt. Die Konzentrationen aller vorliegenden Species (Schema 1) verhalten sich wie 1:3:3:1; keines der Ringsysteme ist energetisch bevorzugt, d.h. die Austauschreaktion gehorcht statistischen Gesetzen. Von analogen Ergebnissen berichten Wrackmeyer [16] für das System  $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3/[\text{Me}_2\text{SnS}]_3$  und Mathiasch [16] für den Schweratomaustausch an den entsprechenden Se- und Te- verbrückten Zinncyclen.

Bei Ersatz von  $\text{Ph}_2\text{Pb}$ -Gruppierungen durch  $\text{Ph}_2\text{Sn}$  im reinen Bleiheterocyclen (B) verlagern sich die  $^{207}\text{Pb}$ -chemischen Verschiebungen um 2.9 ppm (E) und nochmals um 3.7 ppm (C) zu höherem Feld. Wird im Ringmolekül  $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3$  (A) eine  $\text{Ph}_2\text{Sn}$ -Gruppe durch  $\text{Ph}_2\text{Pb}$  ausgetauscht, resultiert eine Tieffeldverschiebung der  $^{119}\text{Sn}$ -Kernresonanz um jeweils 5 ppm (D,F). Der Einfluss von Pb-Atomen im Molekül auf die  $^{119}\text{Sn}$ -chemische Verschiebung ist also stärker und in der Richtung entgegengesetzt zur Auswirkung von Sn auf die  $\delta$ -Werte im  $^{207}\text{Pb}$ -NMR.

Auffallend in beiden NMR-Spektren (Fig. 3) sind Kopplungssatelliten, die symmetrisch um die Hauptsignale angeordnet sind. Im  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum treten

Tabelle 5

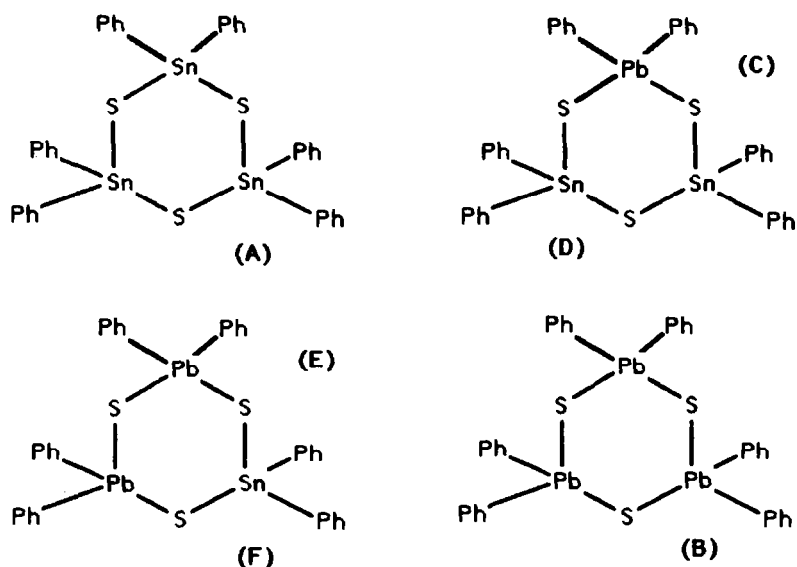
Parameter zur Beschreibung der Ringkonformationen von  $[\text{Ph}_2\text{PbS}]_3$  und  $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3$

| Verbindung                                | $\Delta (C_2)^a$ | $Q^b$ | $\theta^c$    | $\Phi^d$       |
|---|------------------|-------|---------------|----------------|
| $[\text{Ph}_2\text{PbS}]_3\text{-}P2_1/c$ | $6.2^\circ$      | 1.501 | $89.53^\circ$ | $206.25^\circ$ |
| $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3\text{-}P2_1/n$ | $7.7^\circ$      | 1.390 | $92.57^\circ$ | $29.77^\circ$  |

<sup>a</sup> Asymmetrieparameter nach Duax [10]. <sup>b</sup> Gesamtfaltungskoordinate nach Cremer und Pople [11].

<sup>c</sup> Vertikaler Winkel,  $90^\circ = \text{Wanne}(C_2)$  bzw.  $\text{Twist-Wanne}(C_2)$ . <sup>d</sup> Phasenwinkel,  $30^\circ, 90^\circ, 150^\circ, 210^\circ, 270^\circ = \text{Twist-Wanne}$ .





Schema 1.

diese paarweise auf und resultieren aus Kopplungen mit den beiden NMR-aktiven Kernen  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{117}\text{Sn}$  (relative Häufigkeit 8.58%/7.61%). Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum des Austauschgemischs werden Kopplungen  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{S}-^{207}\text{Pb})$  und  $^2J(^{119}\text{SnS}-^{17}\text{Sn})$  beobachtet. Ausgangssubstanz (A) zeigt als reine Zinnverbindung lediglich eine Kopplung zu  $^{117}\text{Sn}$ , deren Betrag in guter Übereinstimmung steht mit Messergebnissen von Berwe [17] und Lockhart et al. [18]; Ringfragment (F) enthält nur ein Sn-Atom, das als einzige Möglichkeit mit  $^{207}\text{Pb}$  koppeln kann. Der Betrag aller Kopplungskonstanten  $^2J(^{207}\text{Pb}-\text{S}-^{119}\text{Sn})$  ist mit  $226 \pm 1$  Hz in beiden Spektren gleich.

### Felddesorptions-Massenspektren

In den FD-Massenspektren beider Heterocyclen fallen Massenpeaks jenseits der erwarteten Molekulargewichte  $M^+$  auf. Betrachtet man die Bedingungen des Experiments (sehr geringe Substanzmengen, Hochvakuum), so erscheinen Anlagerungsprozesse von Atomgruppen oder Kombinationen zweier Molekülfragmente in der Gasphase unwahrscheinlich. Denkbar ist eine Bildung von Moleküladdukten beim Kristallisationsprozess auf dem Emitterfaden. Durch intermolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkungen fixiert, wäre dann eine kurzzeitige Existenz dimerer Einheiten möglich: z.B. zeigt ein FD-MS der stabilen Zinnverbindung  $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3$  den 100%-Peak eindeutig beim doppelten Molekulargewicht. Figur 4 zeigt das Massenspektrum dieser Substanz.

Um der Probe die Felddesorptionsenergie zuzuführen, wird der Anodendraht leicht geheizt. Bei  $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3$  erscheint zunächst das Dimere, beim Zuführen thermischer Energie wird nur noch der Sechsring nachgewiesen. Die stark instabilen Addukte des Pb-S-Heterocyclen zerfallen rasch bei Erhöhung der Temperatur und

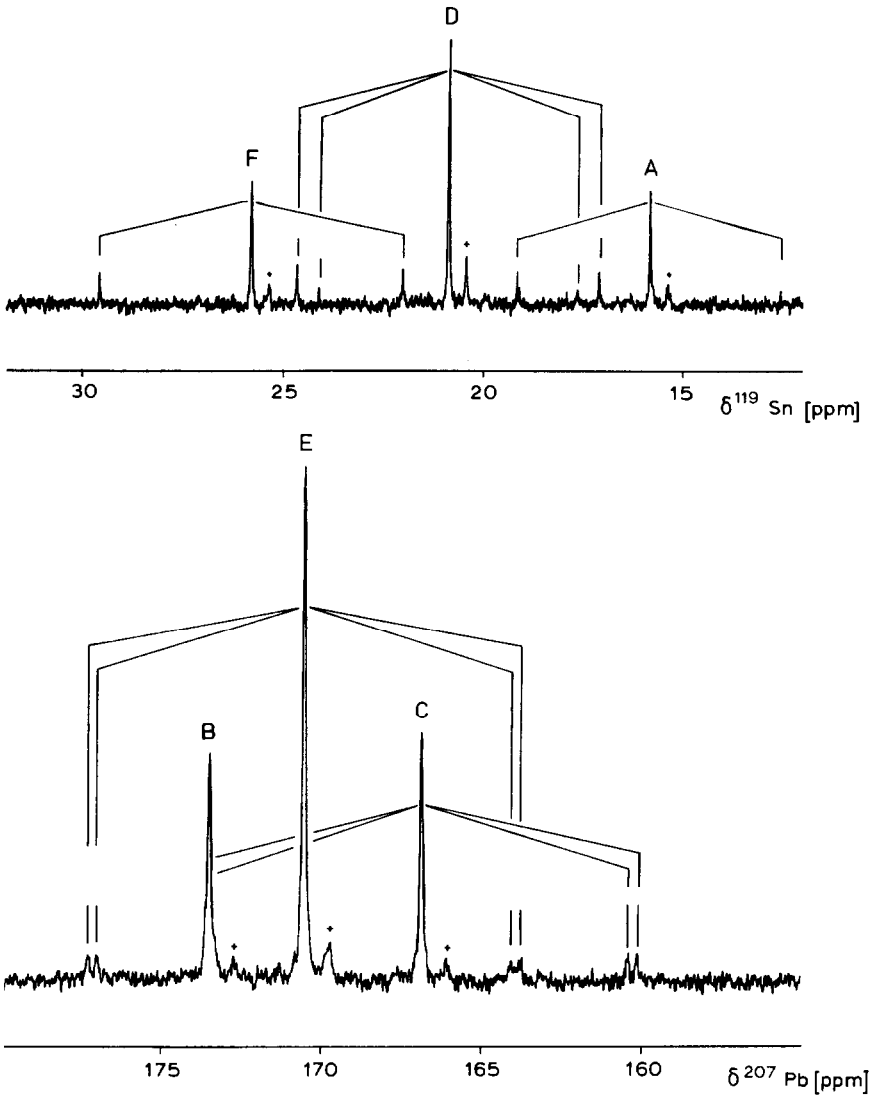


Fig. 3. NMR-Spektren des Austauschexperiments  $[\text{Ph}_2\text{PbS}]_3$ — $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3$ ,  $^{207}\text{Pb}$  (oben),  $^{119}\text{Sn}$  (unten), (“+”: Signale von Zersetzungsprodukten).

Tabelle 6

NMR-Parameter des Austauschexperiments  $[\text{Ph}_2\text{PbS}]_3$ — $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3$

| Komponente  | $\delta^{207}\text{Pb}$<br>(ppm) | $^2J(^{207}\text{Pb}-\text{S}-^{119}\text{Sn})$<br>(Hz) | $^2J(^{207}\text{Pb}-\text{S}-^{117}\text{Sn})$<br>(Hz) |
|---|----------------------------------|---|---|
| (B) $[\text{Ph}_2\text{PbS}]_3$                       | 173.4                            | —   | —   |
| (E) $\text{Ph}_2\text{SnS} [\text{Ph}_2\text{PbS}]_2$ | 170.5                            | 227.3   | 216.6   |
| (C) $\text{Ph}_2\text{PbS} [\text{Ph}_2\text{SnS}]_2$ | 166.8                            | 225.2   | 216.6   |
| Komponente  | $\delta^{119}\text{Sn}$<br>(ppm) | $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{S}-^{207}\text{Pb})$<br>(Hz) | $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{S}-^{117}\text{Sn})$<br>(Hz) |
| (A) $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3$                       | 15.8                             | —   | 196.1   |
| (D) $\text{Ph}_2\text{PbS} [\text{Ph}_2\text{SnS}]_2$ | 20.9                             | 225.7   | 192.9   |
| (F) $\text{Ph}_2\text{SnS} [\text{Ph}_2\text{PbS}]_2$ | 25.8                             | 226.2   | —   |

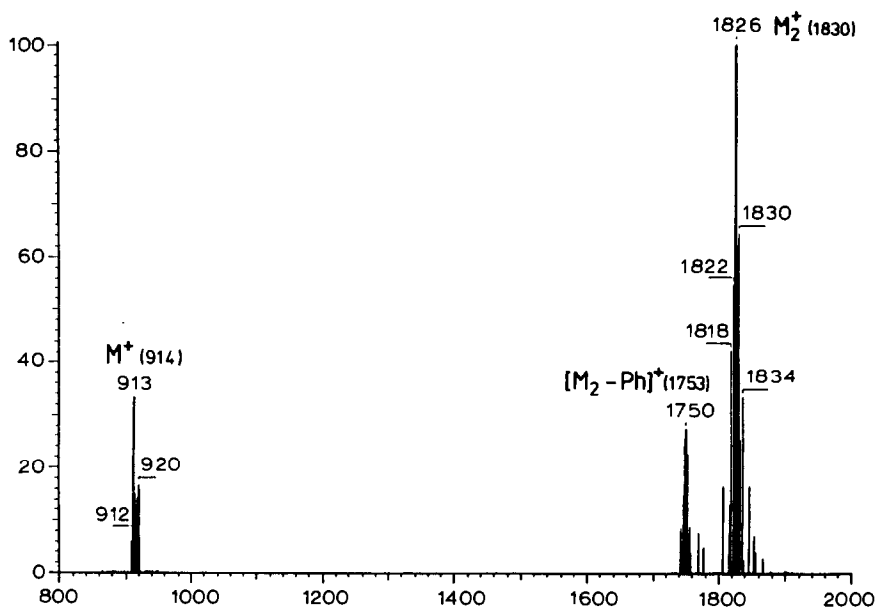


Fig. 4. FD-Massenspektrum von  $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3$  im Bereich  $m/z = 800\text{--}2000$ , berechnete Fragmentmassen in Klammern.

erreichen nur als Fragmente den Detektor. In Tabelle 7 sind die nachgewiesenen Bruchstücke aufgelistet.

### Diskussion

Die trimeren Diphenyl-Metallsulfide  $[\text{Ph}_2\text{PbS}]_3$  und  $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3$  wurden nach Literaturvorschriften [2,17] synthetisiert. Durch Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen konnte für beide Moleküle die vermutete Sechsringstruktur bestätigt werden. Die zentralen Schweratomgerüste liegen im Festkörper in der chiralen twist-Wanne-Konformation mit  $C_2$ -Symmetrie vor. Mischt man die beiden Heterocyclen in Lösung, findet ein zwischenmolekularer Ringsegmentaustausch statt. NMR-spektroskopisch konnten neue cyclische Strukturen nachgewiesen werden, die Zinn- und Bleiatome im selben Molekül enthalten (Kopplungskonstante  $^2J[{}^{207}\text{Pb}\text{--}\text{S}\text{--}{}^{119}\text{Sn}]$ : 226 Hz). Die Existenz der von Moedritzer [19] postulierten offenkettigen Species als Träger der Austauschprozesse liess sich im  ${}^{207}\text{Pb}$ - und  ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Experiment nicht belegen. Eine bessere Erklärung bietet eine mögliche Adduktbildung zwischen zwei oder mehr Sechsringen, bei der sich ein Gleichgewicht zwischen intra- und intermolekularen Wechselwirkungen einstellen könnte.

Bei Untersuchungen der Substanzen mit der Felddesorptions-Massenspektrometrie werden Fragmente hoher Intensitäten beobachtet, die durch Oligomerisierung entstanden sein müssen. Bei "ungeordneter Kristallisation" (Abdampfen des Lösungsmittels) auf der Oberfläche des Emitterfadens wird damit eine Zusammenlagerung von Ringmolekülen wahrscheinlich; dies stützt unsere Erklärung des Ringsegment-Austauschmechanismus.

Tabelle 7

FD-Massenspektren <sup>a</sup> von [Ph<sub>2</sub>PbS]<sub>3</sub> und [Ph<sub>2</sub>SnS]<sub>3</sub>

|             | [Ph <sub>2</sub> PbS] <sub>3</sub>                                    | [Ph <sub>2</sub> SnS] <sub>3</sub>                                      |
|-------------|---|---|
| M (Monomer) | 1180  | 914   |
| M (Dimer)   | 2361  | 1830  |
|             | 1346: 100%<br>Pb <sub>2</sub> SPh <sub>9</sub><br>(1347)              | 913: 36%<br>Sn <sub>3</sub> S <sub>3</sub> Ph <sub>6</sub><br>(914)     |
|             | –   | –   |
|             | 1376: 30%<br>Pb <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Ph <sub>9</sub><br>(1379) | 1750: 26%<br>Sn <sub>6</sub> S <sub>6</sub> Ph <sub>11</sub><br>(1753)  |
|             | –   | –   |
|             | 1616: 53%<br>Pb <sub>4</sub> S <sub>3</sub> Ph <sub>9</sub><br>(1619) | 1826: 100%<br>Sn <sub>6</sub> S <sub>6</sub> Ph <sub>12</sub><br>(1830) |
|             | –   | –   |
|             | 1847: 8%<br>Pb <sub>4</sub> S <sub>3</sub> Ph <sub>12</sub><br>(1850) |   |

<sup>a</sup> Fragmentmassen in *m/z* als Kationen vorliegend, relative Intensitäten bezogen auf den 100%-Peak, berechnete Massen in Klammern.

## Experimentelles

### Röntgenstrukturanalysen

Die Sammlung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem Diffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius mit Tieftemperatur-Anlage FR558NH Liquid Nitrogen Cryostat von Enraf-Nonius; Rechnungen wurden im Rechenzentrum der Universität Mainz (HB-DPS-8/70) mit SHELX-86, SHELX-76 [20] und lokalen Programmen durchgeführt, Ringfaltungskordinaten mit Programm RING [11] berechnet.

Kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Listen der berechneten und gemessenen Strukturparameter sowie Tabellen der vollständigen Lage- und Temperaturparameter können angefordert werden.

Einkristalle wurden bei Raumtemperatur durch Eindiffusion von Petrolether (Siedebereich 50–70 °C) in toluolische Lösungen der Substanzen gewonnen. Bei [Ph<sub>2</sub>PbS]<sub>3</sub> ist hierbei auf Lichtausschluss zu achten.

[Ph<sub>2</sub>PbS]<sub>3</sub>: Erste röntgenographische Untersuchungen dieser Substanz wurden von Bahadir [4] durchgeführt (Berechnung der Gitterkonstanten sowie Indizierung von Pulverdiffraktogrammen). Eine dort zusätzlich erwähnte orthorhombische Modifikation von [Ph<sub>2</sub>PbS]<sub>3</sub> konnte nicht bestätigt werden. Unabhängig von der Länge der sargförmigen Kristalle wurde am Diffraktometer stets die monokline Elementarzelle gefunden. Nach 14 Tagen Messdauer hatte sich die lichtempfindliche Substanz dunkelgelb verfärbt.

[Ph<sub>2</sub>SnS]<sub>3</sub>: Im Gegensatz zu Kunchur und Borhani [8] (vgl. Fußnote a in Tabelle 8) fand Dittmar [7] die gleiche Zelle und Raumgruppe wie wir; die Struktur wurde dort bis *R* = 0.137 verfeinert.

Tabelle 8

## Kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung

|  | [Ph <sub>2</sub> PbS] <sub>3</sub>                                       | [Ph <sub>2</sub> SnS] <sub>3</sub>                                      |
|--|--|---|
| <i>Kristalldaten</i> (Mo-K <sub>α1</sub> , λ = 0.70926 Å)                      |  |   |
| Summenformel, M <sub>w</sub>   | C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Pb <sub>3</sub> S <sub>3</sub> , 1180.43 | C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Sn <sub>3</sub> S <sub>3</sub> , 914.90 |
| Kristallform, -flächen   | sargförmige Platte   | rautenförmige Platte  |
| (Abstand vom Ursprung<br>im Kristallzentrum (mm))                              | {100}(0.08), {001}(0.12),<br>{110}(0.19), {1 $\bar{1}$ 0}(0.17)          | {10 $\bar{1}$ }(0.07), {110}(0.26),<br>{1 $\bar{1}$ 0}(0.26)            |
| Kristallfarbe  | hellgelb   | farblos   |
| Symmetrie  | monoklin, P2 <sub>1</sub> /c<br>(Nr. 14)                                 | monoklin, P2 <sub>1</sub> /n <sup>a</sup><br>(Nr. 14)                   |
| Elementarzelle (Å, °)  | a = 16.330(3)  | a = 12.205(2)   |
| bei Messtemperatur   | b = 9.959(3)   | b = 21.769(2)   |
| (s.u.)   | c = 21.922(3)  | c = 13.571(1)   |
|  | β = 95.53(2)   | β = 94.66(1)  |
| EZ-Volumen (Å <sup>3</sup> ), Z  | 3548(2), 4   | 3594(1), 4  |
| Dichten d <sub>rönt</sub> , d <sub>exp</sub> (g/cm <sup>3</sup> )              | 2.21, 2.12 (20 °C)   | 1.69, 1.69  |
| <i>Datensammlung</i> (Mo-K <sub>α</sub> , λ = 0.71069 Å, Graphitmonochromator) |  |   |
| Präparation  | auf Glasfaden geklebt<br>in Kapillare                                    | in Glaskapillare  |
| Messtemperatur (°C)  | -120   | 20  |
| Aufnahmebereich  |  |   |
| ω/2θ-scan, θ (°)   | 1.5–28.0   | 1.5–28.5  |
| Messdauer (d)  | 14   | 11  |
| Intensitätsabfall (%)  | 30   | 10  |
| Korrektur  | linear   | linear  |
| unabhängige Reflexe  | 8516   | 9101  |
| verwendete Reflexe   |  |   |
| mit I > 2σ(I)  | 4996   | 6842  |
| μ (cm <sup>-1</sup> )  | 138.5  | 20.92   |
| Transmissionsbereich   | 0.047–0.171  | 0.292–0.771   |
| <i>Strukturlösung und -verfeinerung</i>  |  |   |
| Strukturlösung   | direkte Methoden<br>(SHELX-86)   | direkte Methoden<br>(SHELX-86)  |
| H-Atome  | –  | berechnet in festem<br>Abstand zu C, "reitend"                          |
| C-Atome  | isotrop  | anisotrop   |
| Parameterzahl, (Ref./Param.)   | 201(25)  | 382(18)   |
| R-Wert   | 0.0693   | 0.0333  |
| R <sub>g</sub> -Wert   | 0.0715   | 0.0543  |
| Gewichts-g   | 0.0025   | 0.0038  |

<sup>a</sup> Gitterkonstanten in Aufstellung P2<sub>1</sub>/c: a = 12.205(2), b = 21.769(2), c = 17.499(2) Å, β = 129.38°; Lit. 8, Raumgruppe P2<sub>1</sub>: a = 9.499(3), b = 21.739(5), c = 8.732(3) Å, β = 96.2°, V = 1786 Å<sup>3</sup>.

*NMR-Experiment*

Spektrometer Bruker WP80DS; Messfrequenzen: <sup>207</sup>Pb bei 16.74 MHz, <sup>119</sup>Sn bei 29.88 MHz; externe Standards: Me<sub>4</sub>Pb bzw. Me<sub>4</sub>Sn jeweils 1 mol/l in Benzol-d<sub>6</sub> bzw. CDCl<sub>3</sub>; Konzentration je Ausgangssubstanz 0.07 mmol/ml in CDCl<sub>3</sub>; Messdauer: 18 h.

*Massenspektren*

Spektrometer Finnigan-MAT 8230, Felddesorptionsspannung: 6–8 kV, Eintauchen des Emitterfadens in eine gesättigte Lösung der Heterocyclen in  $\text{CHCl}_3$ .

**Dank**

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

**Literatur**

- 1 M. Dräger und N. Kleiner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 522 (1985) 48.
- 2 A. Polis, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 20 (1887) 3331.
- 3 W.J. Lile und R.J. Menzies, *J. Chem. Soc.*, (1950) 617.
- 4 M. Bahadir, Dissertation, Bonn, 1975.
- 5 H. Schumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 354 (1967) 192.
- 6 Cambridge Crystallographic Database, Crystallographic Data Centre, Cambridge, 1978, Update Sept. 1987.
- 7 G. Dittmar, Diplomarbeit, Marburg, 1965; G. Dittmar, Dissertation, Darmstadt, 1976.
- 8 N.R. Kunchur und S. Borhani, *J. Appl. Crystallogr.*, 9 (1976) 508.
- 9 W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 609.
- 10 W.L. Duax, C.M. Weeks und D.C. Rohrer, in E.L. Eliel und N.L. Allinger, *Top. Stereochem.*, 9 (1974) 279.
- 11 D. Cremer und J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1354; D. Cremer, RING, Quantum Chemical Program Exchange, Program Nr. 288, University of Indiana, Bloomington, Indiana.
- 12 J.B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7047.
- 13 J. Steffen, Diplomarbeit, Mainz, 1983.
- 14 H.J. Jacobsen und B. Krebs, *J. Organomet. Chem.*, 136 (1976) 333; P. Menzies und P. Bleckmann, *ibid.*, 91 (1975) 291.
- 15 R.K. Harris und A. Sebald, *Magn. Reson. Chem.*, 27 (1989) 81; I.D. Gay, C.H.W. Jones und R.D. Shama, *J. Magn. Reson.*, 84 (1989) 501.
- 16 A. Blecher, Diplomarbeit, Mainz, 1975; A. Blecher, Dissertation, Mainz, 1980; B. Mathiasch und A. Blecher, Heterocycles with Tin and Mixed Chalkogenes; B. Mathiasch und M. Dräger, Ring Compounds with Tin-Tellurium-Bonds, 3<sup>rd</sup> Intern. Sympos. on Inorg. Ring Systems, Graz, 17.8.-22.8. 1981; B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, 16 (1985) 73.
- 17 H. Berwe und A. Haas, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1175.
- 18 T.P. Lockhart, H. Puff, W. Schuh, H. Reuter und T.N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.*, 366 (1989) 61.
- 19 K. Moedritzer und J.R. van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1708.
- 20 G. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1976; G. Sheldrick, SHELX-86, Göttingen, 1986.