

JOM 23241

Über gemischte Gruppe 14–Gruppe 14-Bindungen

VII *. Ein Inkrementsystem für ^{13}C -NMR chemische Verschiebungen bei arylierten Gruppe 14-Verbindungen

Claudia Schneider-Koglin **, Bernd Mathiasch 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 8. September 1992)

Abstract

To assign ^{13}C -NMR chemical shifts of aryl groups bonded to Group 14 elements, an incremental system for estimating such shifts is presented. The system gives consistent assignments for a broad range of linear compounds (Ar_4M , Ar_6M_2 , $\text{Ar}_6\text{MM}'$, Ar_mGe_n) and also for some tin-sulphur and lead-sulphur heterocycles (Ar_2MS)₃. The influence of the Group 14 elements on the ^{13}C (*ipso*, *ortho*, *meta*, *para*) chemical shifts is discussed.

Zusammenfassung

Um ^{13}C -NMR chemische Verschiebungen von an Gruppe 14 gebundenen Arylgruppen zuordnen zu können, wird ein Inkrementsystem zur Abschätzung solcher Verschiebungen entwickelt. Anwendung auf eine grosse Anzahl von linearen Verbindungen (Ar_4M , Ar_6M_2 , $\text{Ar}_6\text{MM}'$, Ar_mGe_n) und auf einige Zinn-Schwefel- und Blei-Schwefel-Heterocyclen (Ar_2MS)₃ führt zu konsistenten Zuordnungen. Der Einfluss von Gruppe 14 Elementen auf die Lage von ^{13}C (*ipso*, *ortho*, *meta*, *para*) chemischen Verschiebungen wird diskutiert.

1. Einleitung

Im Rahmen unserer Arbeiten über Synthese und Charakterisierung von homo- und heteronuklearen

Gruppe 14-Ketten mit unterschiedlichen Aryl-Substituenten [1,2] ergab sich das Problem der Zuordnung von ^{13}C -NMR-Signalen auf unterschiedliche Ringpositionen. Theoretische Ansätze hierzu beruhen auf quantitativen Zusammenhängen zwischen chemischer Verschiebung, Elektronendichte und Bindungslängen [3,4]. Die meisten theoretischen Ansätze vernachlässigen nichtlokale Beiträge zur Abschirmung, die je-

Correspondence to: Prof. Dr. M. Dräger.

* VI. Mitteilung, siehe Lit. 1.

** Mit Teilen der geplanten Dissertation von C. Schneider-Koglin.

doch bei Bindung an grosse Atome erheblichen Anteil gewinnen [5]. Empirische Zuordnungen mit Hilfe von Inkrementsystemen beinhalten die Additivität von Substituenteneffekten [6]. De Vos und Wolters bestätigen eine solche Additivität auch für Tetraarylbleiverbindungen [7].


2. Ergebnisse

Ein Inkrementsystem für die ¹³C-NMR chemischen Verschiebungen der sechs Ringatome von beliebig mehrfach substituierten Benzolderivaten stützt sich auf eine Vielzahl von untersuchten monosubstituierten Benzolen (Lit. [4], S. 283; vgl. auch [8]). Für die chemische Verschiebung in substituierten Benzolen gilt Formel (1) mit 128.5 ppm als Grundwert für unsubstituiertes Benzol. $\Delta\delta$ ist das Substituenteninkrement des Ringatoms in der jeweiligen Position. Die Summation erfolgt über alle Substituenten.

$$\delta = 128.5 + \sum \Delta\delta \text{ (ppm)} \quad (1)$$

Tabelle 1 enthält Inkremente für metallorganische Substituenten der Gruppe 14 und für einige weitere nachfolgend benötigte Gruppen. Die Ermittlung dieser

TABELLE 1. Substituenteninkremente $\Delta\delta$ zur Ermittlung von ¹³C-NMR chemischen Verschiebungen in mehrfach substituierten Benzolen (bezogen auf den δ -Wert 128.5 ppm von Benzol, Lösungsmittel CDCl₃)

Grundkörper ^a		$\Delta\delta$				Lit.
		C-1	C-2/6	C-3/5	C-4	
Ph-MR						
Ph-CH ₃		9.2	0.7	-0.1	-3.1	[8]
Ph-OCH ₃		31.4	-14.4	1.0	-7.7	[8]
Ph-F		34.8	-13.0	1.6	-4.4	[8]
Ph-Cl		6.3	0.4	1.4	-1.9	[8]
Ph ₄ C ^b		18.7	2.9	-1.0	-2.6	[8]
Ph ₄ Si		5.8	8.0	-0.6	1.1	[9]
Ph ₄ Ge		7.7	6.9	-0.2	0.6	[9]
Ph ₄ Sn		9.4	8.7	0.1	0.6	[10]
Ph ₄ Pb		21.6	9.2	1.0	0.1	[7]
Ph ₆ Si ₂		6.2	8.1	-0.6	0.8	[9]
Ph ₆ Ge ₂		8.8	7.0	-0.3	0.1	[9]
Ph ₆ Sn ₂		10.6	8.9	0.1	0.2	
Ph ₆ Pb ₂		24.4	9.4	1.1	-0.3	
Ph ₃ Ge(GePh ₂)GePh ₃		8.9	7.2	-0.4	0.0	
Ph ₃ Ge(GePh ₂)GePh ₃		9.1	7.8	-0.3	0.0	
(Ph ₂ SnS) ₃		12.2	7.2	0.2	1.4	
(Ph ₂ PbS) ₃		30.4	6.8	1.4	0.8	

^a Direkt an Phenyl gebundenes Atom M fett gedruckt. ^b Gemessen in THF.

Inkremente erfolgte aus den angegebenen phenylierten Grundkörpern (Literaturwerte bzw. eigene Werte). Als Substituent fungiert das Gruppe 14 Atom mit daran gebundenen Resten. Der Einfachheit halber wird im weiteren Text nur das Gruppe 14 Atom angesprochen.

In den Tabellen 2–8 sind ¹³C-NMR chemische Verschiebungen von metallorganischen Verbindungen mit Elementen der Gruppe 14 zusammengefasst. Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand des Inkrementsystems unter Berücksichtigung der Intensitäten der Signale, sowie mit Hilfe der Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$ und $J(^{13}\text{C}-^{207}\text{Pb})$.

Wenn nicht anders vermerkt, wurden die Messungen in CDCl₃ bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Werte in Klammern sind mit Hilfe der Inkremente aus Tabelle 1 berechnet.

Im allgemeinen liegen die Abweichungen unter 1 ppm. Bei *ortho* Substitution ergibt die Berechnung für C(*ipso*)-1 einen kleineren und für C(*ortho*)-2 einen grösseren Wert als gemessen. Besonders deutlich wird dies bei den Anisyl-Verbindungen (Tab. 2).

Substituenten, wie -OCH₃ und Halogen mit in unterschiedlicher Richtung wirkenden I- und M-Effekten, bewirken eine Verletzung der Additivität (Tab. 2 und 3). Bei gemischt substituierten Dimetallanen beeinflussen sich die Arylreste untereinander. Dies macht sich jedoch nur am C(*ipso*)-1 bemerkbar (Tab. 4). Bei Diplumbanen kommt es während der Synthese zur Substituentenwanderung, so dass die gemessenen Verbindungen mit diesen Produkten verunreinigt sind [12]. Bei den Blei-Germanium- und Blei-Zinn-Verbindungen werden zur Berechnung die entsprechenden Dimetallane herangezogen. Der Wert δ C(*ipso*)-1 (Pb) wird bei solchen Verbindungen gegenüber dem im Diplumban durch Germanium bzw. Zinn verkleinert. Umgekehrt bewirkt eine Ar₃Pb-Gruppe am C(*ipso*)-1 der Ar₃Ge- bzw. Ar₃Sn-Gruppe eine Tieffeldverschiebung (Tab. 5 und 6). Dies zeigt einmal mehr nichtlokale, weitreichende Einflüsse von grossen Atomen auf die ¹³C-chemische Verschiebung. Verwendet man als Grundkörper für die Germaniumketten das Trigerman, so liegen die Abweichungen nur bei 0.7 ppm (Tab. 7). Auf Sn-S- und Pb-S-Heterocyclen (Tab. 8) lässt sich das Inkrementsystem ebenfalls anwenden. Näheres zur Struktur dieser Verbindungsklasse siehe [13].

3. Diskussion

Der Einfluss der Elemente der Gruppe 14 ist auf C(*ipso*)-1 und C(*ortho*)-2 am stärksten und entzieht

sich einer einfachen Erklärung nach I- und M-Effekten. Im folgenden werden die Einflüsse auf die einzelnen Positionen im Benzolkern getrennt behandelt:

C(ipsa)-1. Gegenüber Benzol wird stets eine Tieffeldverschiebung beobachtet. Den grössten Einfluss von ca. 20 ppm besitzt Blei, der bei den Pb-S-Heterocyclen auf 30 ppm ansteigt. Für Germanium und Zinn liegen die Werte zwischen 7 und 12 ppm je nach Verbindungsklasse. Den geringsten Einfluss hat Silicium mit nur 6 ppm.

Insgesamt zeigt Tabelle 1 eine Zunahme der Tieffeldverschiebung in der Reihe Si < Ge < Sn << Pb. Dies zeigt einen erheblichen Beitrag von Anisotropieeffekten zu $\delta C(ipsa)$ -1 neben mesomeren Effekten, die mehr bei Elementen der ersten Periode wirksam werden und damit den Wert $\delta C(ipsa)$ -1 von 19 ppm für Ph₄C kontrollieren.

C(ortho)-2/6. Gegenüber Benzol wird stets eine Tieffeldverschiebung beobachtet.

TABELLE 2. ¹³C-NMR chemische Verschiebungen von Ar₄M-Verbindungen, berechnete Werte in Klammern

Ar ₄ M	δ (ppm)						
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-Me
<i>p</i> -Tol ₄ Si	131.3 (131.2)	136.4 (136.4)	128.7 (128.6)	139.3 (138.8)	= C ₃ = C ₃	= C ₂ = C ₂	21.5
<i>p</i> -Tol ₄ Ge	133.1 (133.1)	135.4 (135.3)	129.0 (129.0)	138.7 (138.3)	= C ₃ = C ₃	= C ₂ = C ₂	21.4
<i>p</i> -Tol ₄ Sn	134.5 (134.8)	137.2 (137.1)	129.4 (129.3)	138.8 (138.3)	= C ₃ = C ₃	= C ₂ = C ₂	21.5
<i>m</i> -Tol ₄ Sn	138.1 (137.8)	138.0 (137.9)	137.8 (137.8)	129.9 (129.8)	128.4 (128.5)	134.3 (134.1)	21.5
<i>o</i> -Tol ₄ Sn	139.8 (138.6)	145.1 (146.4)	129.6 (129.3)	129.2 (129.0)	125.8 (125.5)	137.5 (137.1)	24.9
<i>p</i> -F-Ph ₄ Sn [11]	132.1 (133.5)	138.7 (138.8)	116.2 (115.6)	164.3 (163.9)	= C ₃ = C ₃	= C ₂ = C ₂	
<i>m</i> -F-Ph ₄ Sn [11]	138.1 (139.5)	122.4 (124.2)	162.2 (163.4)	115.8 (116.1)	129.6 (130.2)	131.8 (132.8)	
<i>p</i> -Tol ₄ Pb	146.4 (147.0)	137.4 (137.6)	130.1 (130.2)	138.1 (137.8)	= C ₃ = C ₃	= C ₂ = C ₂	21.3
<i>m</i> -Tol ₄ Pb	150.1 (150.0)	138.0 (138.4)	138.7 (138.7)	129.2 (129.3)	129.2 (129.4)	134.5 (134.6)	21.5
<i>o</i> -Tol ₄ Pb	152.8 (150.8)	144.9 (146.9)	130.0 (130.2)	128.6 (128.5)	126.6 (126.4)	137.6 (137.6)	25.4
<i>p</i> -Cl-Ph ₄ Pb [7]	146.6 (148.2)	138.3 (139.1)	129.8 (129.9)	135.4 (134.9)	= C ₃ = C ₃	= C ₂ = C ₂	
<i>m</i> -Cl-Ph ₄ Pb [7]	150.5 (151.5)	136.6 (138.1)	136.4 (135.8)	129.5 (129.0)	130.9 (130.9)	135.1 (135.8)	
<i>p</i> -Anisyl ₄ Pb [7]	140.4 (142.4)	138.4 (138.7)	115.2 (115.1)	160.0 (160.0)	= C ₃ = C ₃	= C ₂ = C ₂	55.0
<i>m</i> -Anisyl ₄ Pb [7]	151.0 (151.1)	123.0 (123.3)	160.4 (160.9)	113.9 (114.2)	130.2 (130.5)	130.0 (130.0)	55.0
<i>o</i> -Anisyl ₄ Pb [7]	141.9 (135.7)	162.9 (169.1)	110.0 (115.1)	129.2 (129.6)	121.8 (121.8)	138.1 (138.7)	55.2
2,4-Anisyl ₄ Pb [7]	132.5 (128.0)	164.2 (170.1)	98.0 (100.7)	161.4 (161.0)	106.1 (107.4)	138.5 (139.7)	55.1 ^a
2,5-Anisyl ₄ Pb [7]	143.0 (136.7)	157.1 (161.4)	110.6 (116.1)	114.1 (115.2)	154.8 (153.2)	123.6 (124.3)	55.7 ^b 56.0

^a 1 Signal für Methoxy-C(*para*) und Methoxy-C(*ortho*). ^b 55.7 für Methoxy-C(*meta*) und 56.0 für Methoxy-C(*ortho*).

Diese beträgt für die Elemente Silicium bis Blei 7 bis 10 ppm, für Kohlenstoff 3 ppm. Die Verringerung der Tieffeldverschiebung gegenüber C(*ipso*)-1 ist für Blei und Kohlenstoff am deutlichsten. Silicium hat auf die *ortho*-Position einen stärkeren Einfluss als auf die *ipso*-Position, was auf eine Überlagerung gegenläufiger Effekte hindeutet. Ähnliches zeigt sich bei den längeren Germaniumketten, bei denen die *ortho*-Position der mittleren Phenylgruppen stärker beeinflusst wird als in den terminalen Gruppen.

C(*meta*)-3/5. Gegenüber Benzol treten sowohl Hoch- wie Tieffeldverschiebungen auf. Die *meta*-Position wird durch Sn kaum beeinflusst. Kohlenstoff, Silicium und Germanium bewirken eine Hochfeldverschiebung, die sich in den Germaniumketten mit steigender Ket-

tenlänge verstärkt. Blei verursacht hingegen eine Tieffeldverschiebung von 1 ppm.

C(*para*)-4. Gegenüber Benzol treten sowohl Hoch- wie Tieffeldverschiebungen auf. Der geringste Effekt findet sich bei Ge, der sich bei den mittleren Phenylgruppen der längeren Ketten etwas verstärkt. Sn und Si ergeben eine Tieffeldverschiebung. In den Dimetalanen bewirkt Blei eine Hochfeldverschiebung, sonst eine Tieffeldverschiebung. Kohlenstoff hat mit -3 ppm den grössten Einfluss auf die *para*-Position, was wiederum auf Mesomerieeffekte hindeutet.

4. Experimentelles

Die Verbindungen wurden nach bekannten Verfahren dargestellt: Ar₄M, Ar₆M₂ und Ar₆MM' [1,2,12],

TABELLE 3. ¹³C-NMR chemische Verschiebungen von Ar₆M₂-Verbindungen, berechnete Werte in Klammern

Ar ₆ M ₂	δ (ppm)						
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-Me
<i>p</i> -Tol ₆ Ge ₂	134.4 (134.2)	135.5 (135.4)	128.9 (128.9)	138.2 (137.8)	= C ₃ = C ₃	= C ₂ = C ₂	21.4
<i>p</i> -Tol ₆ Sn ₂	135.8 (136.0)	137.5 (137.3)	129.5 (129.3)	138.4 (137.9)	= C ₃ = C ₃	= C ₂ = C ₂	21.4
<i>o</i> -Tol ₆ Sn ₂ ^a	141.7 (139.8)	145.2 (146.6)	129.6 (129.3)	129.0 (128.6)	125.6 (125.5)	137.8 (137.3)	25.3
<i>p</i> -Tol ₆ Pb ₂	149.5 (149.8)	137.8 (137.8)	130.3 (130.3)	137.8 (137.4)	= C ₃ = C ₃	= C ₂ = C ₂	21.3
<i>m</i> -Tol ₆ Pb ₂	153.1 (152.8)	138.7 (138.6)	138.9 (138.8)	128.8 (128.9)	129.1 (129.5)	134.8 (134.8)	21.4
<i>o</i> -Tol ₆ Pb ₂	155.4 (153.6)	144.9 (147.1)	129.9 (130.3)	128.5 (128.1)	126.6 (126.5)	137.6 (137.8)	25.7
2,4-Xyl ₆ Pb ₂	151.9 (150.5)	144.8 (147.0)	130.7 (131.0)	137.6 (137.3)	127.3 (127.2)	137.9 (137.7)	21.2 ^b 25.6
2,5-Xyl ₆ Pb ₂	155.9 (153.5)	141.7 (144.0)	129.6 (130.2)	129.1 (128.8)	135.8 (135.7)	138.6 (138.5)	20.9 ^c 25.3
Mes ₆ Pb ₂ ^d	^e (151.2)	144.6 (146.9)	128.8 (127.9)	137.0 (137.2)	= C ₃ = C ₃	= C ₂ = C ₂	20.8 ^f 26.7
<i>p</i> -Anisyl ₆ Pb ₂	143.5 (145.2)	138.8 (138.9)	115.4 (115.2)	159.8 (159.6)	= C ₃ = C ₃	= C ₂ = C ₂	55.7

^a Gemessen in 1,1,2,2-Tetrachlorethan-*d*₂. ^b 21.2 für Methyl-C(*para*) und 25.6 für Methyl-C(*ortho*). ^c 20.9 für Methyl-C(*meta*) und 25.3 für Methyl-C(*ortho*). ^d Gemessen in Benzol-*d*₆ bei 60°C. ^e Konzentration der Lösung zu gering, um C(*ipso*) zu bestimmen. ^f 20.8 für Methyl-C(*para*) und 26.7 für Methyl-C(*ortho*).

Ar_mGe_n [14] und (Ar₂MS)₃ [13]. Die Messungen wurden am Spektrometer Bruker WP 80 DS, Messfrequenz ¹³C bei 20.15 MHz, durchgeführt; digitale Auflösung ca. 0.6 Hz/Pkt., Kalibrierung auf ¹³CDCl₃

(δ = 77.0 ppm). Die Lösungen enthielten 100–200 mg Substanz in 4 ml CDCl₃ (Aldrich Nr. 15, 182–3), 1,1,2,2-Tetrachlorethan-*d*₂ (Merck Nr. 3495) oder Benzol-*d*₆ (Merck Nr. 1789).

TABELLE 4. ¹³C-NMR chemische Verschiebungen von gemischt substituierten Diplumbanen, berechnete Werte in Klammern

Ar ₃ PbPbAr ₃ '	δ (ppm)						
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-Me
Ph ₃ Pb ^a	153.1	137.9	129.5	128.1	= C ₃	= C ₂	
	(150.1)	(137.7)	(129.5)	(128.6)	= C ₃	= C ₂	
<i>p</i> -Tol ₃ Pb	149.3	137.8	130.3	137.9	= C ₃	= C ₂	21.4
	(149.8)	(137.8)	(130.3)	(137.4)	= C ₃	= C ₂	
Ph ₃ Pb ^a	153.2	147.9	129.5	128.0	= C ₃	= C ₂	
	(150.1)	(137.7)	(129.5)	(128.6)	= C ₃	= C ₂	
<i>o</i> -Tol ₃ Pb	154.8	144.8	129.9	128.6	126.7	137.5	26.1
	(153.6)	(147.1)	(130.3)	(128.1)	(126.5)	(137.8)	
<i>p</i> -Tol ₃ Pb ^a	149.5	137.7	130.2	137.7	= C ₃	= C ₂	21.3
	(149.8)	(137.8)	(130.3)	(137.4)	= C ₃	= C ₂	
<i>o</i> -Tol ₃ Pb	154.6	144.9	129.8	128.5	126.4	137.9	26.4
	(153.6)	(147.1)	(130.3)	(128.1)	(126.5)	(137.8)	
<i>p</i> -Tol ₃ Pb	150.5	137.7	130.7	137.5	= C ₃	= C ₂	21.4
	(149.8)	(137.8)	(130.3)	(137.4)	= C ₃	= C ₂	
2,5-Xyl ₃ Pb	154.4	141.7	129.6	129.3	136.0	138.7	21.0 ^b
	(153.5)	(144.0)	(130.2)	(128.8)	(135.7)	(138.5)	26.1
<i>o</i> -Tol ₃ Pb	155.7	145.0	129.9	128.4	126.6	137.8	25.9
	(153.6)	(147.1)	(130.3)	(128.1)	(126.5)	(137.8)	
2,5-Xyl ₃ Pb	155.8	141.6	129.7	129.2	135.9	138.6	20.9 ^c
	(153.5)	(144.0)	(130.2)	(128.8)	(135.7)	(138.5)	25.2
<i>m</i> -Tol ₃ Pb	154.0	138.6	138.8	129.2	129.3	134.6	21.4
	(152.8)	(138.6)	(138.8)	(128.9)	(129.5)	(134.8)	
2,5-Xyl ₃ Pb	154.6	141.8	129.2	129.1	135.9	138.6	20.9 ^d
	(153.5)	(144.0)	(130.2)	(128.8)	(135.7)	(138.5)	26.0
<i>p</i> -Tol ₃ Pb	150.4	137.6	130.2	137.5	= C ₃	= C ₂	21.2
	(149.8)	(137.8)	(130.3)	(137.4)	= C ₃	= C ₂	
2,4-Xyl ₃ Pb	150.5	144.8	130.7	137.9	127.5	138.2	21.3 ^e
	(150.5)	(147.0)	(131.0)	(137.3)	(127.2)	(137.7)	26.6
<i>o</i> -Tol ₃ Pb ^a	155.7	144.9	129.9	128.3	126.6	138.1	25.7
	(153.6)	(147.1)	(130.3)	(128.1)	(126.5)	(137.8)	
2,4-Xyl ₃ Pb	152.0	144.8	130.8	137.7	127.4	137.9	21.2 ^f
	(150.5)	(147.0)	(131.0)	(137.3)	(127.2)	(137.7)	25.6
<i>m</i> -Tol ₃ Pb	154.0	138.8	138.8	128.6	129.0	134.5	21.3
	(152.8)	(138.6)	(138.8)	(128.9)	(129.5)	(134.8)	
2,4-Xyl ₃ Pb	150.6	144.9	130.8	138.0	127.5	138.2	21.2 ^g
	(150.5)	(147.0)	(131.0)	(137.3)	(127.2)	(137.7)	26.5

^a Weitere C-1 Signale infolge von Substituenten-Wanderung bei der Synthese [12]. ^b 21.0 für Methyl-C(*meta*) und 26.1 für Methyl-C(*ortho*). ^c 20.9 für Methyl-C(*meta*) und 25.2 für Methyl-C(*ortho*). ^d 20.9 für Methyl-C(*meta*) und 26.0 für Methyl-C(*ortho*). ^e 21.3 für Methyl-C(*para*) und 26.6 für Methyl-C(*ortho*). ^f 21.2 für Methyl-C(*para*) und 25.6 für Methyl-C(*ortho*). ^g 21.2 für Methyl-C(*para*) und 26.5 für Methyl-C(*ortho*).

TABELLE 5. ¹³C-NMR chemische Verschiebung von Blei-Germanium-Verbindungen, berechnete Werte in Klammern

Verbindung	δ (ppm)						
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-Me
Ph ₃ Pb	150.1	137.9	129.1	127.7	= C ₃	= C ₂	
	(152.9)	(137.9)	(129.6)	(128.2)	= C ₃	= C ₂	
Ph ₃ Ge	138.4	135.3	128.5	128.4	= C ₃	= C ₂	
	(137.3)	(135.5)	(128.2)	(128.6)	= C ₃	= C ₂	
<i>p</i> -Tol ₃ Pb	147.1	137.9	129.9	137.3	= C ₃	= C ₂	21.3
	(149.8)	(137.8)	(130.3)	(137.4)	= C ₃	= C ₂	
<i>p</i> -Tol ₃ Ge	135.5	135.3	129.3	138.9	= C ₃	= C ₂	21.3
	(134.2)	(135.4)	(128.9)	(137.8)	= C ₃	= C ₂	
<i>o</i> -Tol ₃ Pb	155.8	144.7	130.3	128.0	126.4	137.8	25.6
	(153.6)	(147.1)	(130.3)	(128.1)	(126.5)	(137.8)	
<i>o</i> -Tol ₃ Ge	138.6	144.3	129.7	128.0	125.7	136.3	24.0
	(138.0)	(144.7)	(128.9)	(128.5)	(125.1)	(135.4)	
Ph ₃ Pb	151.0	138.1	129.4	127.7	= C ₃	= C ₂	
	(150.1)	(137.7)	(129.5)	(128.6)	= C ₃	= C ₂	
<i>p</i> -Tol ₃ Ge	135.3	134.3	129.2	139.1	= C ₃	= C ₂	21.4
	(134.2)	(135.4)	(128.9)	(137.8)	= C ₃	= C ₂	
<i>o</i> -Tol ₃ Pb	152.8	145.0	129.5	128.1	126.3	138.1	26.5
	(153.6)	(147.1)	(130.3)	(128.1)	(126.5)	(137.8)	
<i>p</i> -Tol ₃ Ge	135.7	135.3	129.2	138.8	= C ₃	= C ₂	21.4
	(134.2)	(135.4)	(128.9)	(137.8)	= C ₃	= C ₂	
<i>p</i> -Tol ₃ Pb	146.7	137.9	130.0	137.4	= C ₃	= C ₂	21.3
	(149.8)	(137.8)	(130.3)	(137.4)	= C ₃	= C ₂	
Ph ₃ Ge	138.8	135.4	128.6	129.2	= C ₃	= C ₂	
	(137.3)	(135.5)	(128.2)	(128.6)	= C ₃	= C ₂	
<i>o</i> -Tol ₃ Pb	152.4	144.9	129.6	128.2	126.4	138.1	26.3
	(153.6)	(147.1)	(130.3)	(128.1)	(126.5)	(137.8)	
Ph ₃ Ge	139.1	135.4	128.5	129.1	= C ₃	= C ₂	
	(137.3)	(135.5)	(128.2)	(128.6)	= C ₃	= C ₂	
2,4-Xyl ₃ Pb	148.6	144.8	130.1	137.7	127.2	138.1	21.2 ^a
	(150.5)	(147.0)	(131.0)	(137.3)	(127.2)	(137.7)	26.1
Ph ₃ Ge	139.1	135.4	128.5	129.1	= C ₃	= C ₂	
	(137.3)	(135.5)	(128.2)	(128.6)	= C ₃	= C ₂	

^a 21.2 für Methyl-C(*para*) und 26.1 für Methyl-C(*ortho*).TABELLE 6. ¹³C-NMR Chemische Verschiebung von Blei-Zinn-Verbindungen, berechnete Werte in Klammern

Ar ₃ PbSnAr ₃	δ (ppm)						
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-Me
Ph ₃ Pb	150.1	138.0	129.3	127.9	= C ₃	= C ₂	
	(152.9)	(137.9)	(129.6)	(128.2)	= C ₃	= C ₂	
Ph ₃ Sn	140.2	137.4	128.8	129.1	= C ₃	= C ₂	
	(139.1)	(137.4)	(128.6)	(128.7)	= C ₃	= C ₂	
<i>p</i> -Tol ₃ Pb	146.7	137.9	130.1	137.4	= C ₃	= C ₂	21.3
	(149.8)	(137.8)	(130.3)	(137.4)	= C ₃	= C ₂	
<i>p</i> -Tol ₃ Sn	137.1	137.4	129.6	138.8	= C ₃	= C ₂	21.3
	(136.0)	(137.3)	(129.3)	(137.9)	= C ₃	= C ₂	
<i>o</i> -Tol ₃ Pb ^a	154.0	144.9	130.1	128.2	126.4	137.9	25.8
	(153.6)	(147.1)	(130.3)	(128.1)	(126.5)	(137.8)	
<i>o</i> -Tol ₃ Sn	142.2	145.2	129.7	129.3	125.8	137.7	25.8
	(139.8)	(146.6)	(129.3)	(128.6)	(125.5)	(137.3)	
<i>o</i> -Tol ₃ Pb	151.4	144.9	129.6	128.5	126.6	138.0	26.8
	(153.6)	(147.1)	(130.3)	(128.1)	(126.5)	(137.8)	
Ph ₃ Sn	140.9	137.3	128.8	128.9	= C ₃	= C ₂	
	(139.1)	(137.4)	(128.6)	(128.7)	= C ₃	= C ₂	
Mes ₃ Pb ^b	154.3	144.3	128.3	137.5	= C ₃	= C ₂	21.1 ^c
	(151.2)	(146.9)	(127.9)	(137.2)	= C ₃	= C ₂	27.7
Ph ₃ Sn	143.6	137.3	128.3	128.5	= C ₃	= C ₂	
	(139.1)	(137.4)	(128.6)	(128.7)	= C ₃	= C ₂	

^a Gemessen in 1,1,2,2-Tetrachlorethan-*d*₂ bei 60°C. ^b Gemessen in Benzol-*d*₆ bei 60°C. ^c 21.1 für Methyl-C(*para*) und 27.7 für Methyl-C(*ortho*).

TABELLE 7. ¹³C-NMR chemische Verschiebungen von p-Tolyl-substituierten Germaniumketten, berechnete werte in Klammern

Ar _m Ge _n	δ (ppm) ^a				
	C-1	C-2/6	C-3/5	C-4	C-Me
<i>p</i> -Tol ₃ Ge(GepTol ₂)Ge <i>p</i> -Tol ₃	134.5 (134.3)	135.7 (135.6)	128.7 (128.8)	137.8 (137.7)	21.4
<i>p</i> -Tol ₃ Ge(Ge <i>p</i> -Tol ₂)Ge <i>p</i> -Tol ₃	134.5 (134.5)	136.4 (136.2)	128.7 (128.9)	137.6 (137.7)	21.4
<i>p</i> -Tol ₃ Ge(Ge <i>p</i> -Tol ₂) ₂ Ge <i>p</i> -Tol ₃	134.8 (134.3)	135.7 (135.6)	128.6 (128.8)	137.6 (137.7)	21.4
<i>p</i> -Tol ₃ Ge(Ge <i>p</i> -Tol ₂) ₂ Ge <i>p</i> -Tol ₃	134.7 (134.5)	136.6 (136.2)	128.5 (128.9)	137.3 (137.7)	21.4
<i>p</i> -Tol ₂ Ge(Ge <i>p</i> -Tol ₂ Ge <i>p</i> -Tol ₃) ₂	134.6 (134.3)	135.7 (135.6)	128.4 (128.8)	137.4 (137.7)	21.4
<i>p</i> -Tol ₂ Ge(Ge <i>p</i> -Tol ₂ Ge <i>p</i> -Tol ₃) ₂	135.0 (134.5)	136.6 (136.2)	128.3 (128.9)	137.1 (137.7)	21.3
<i>p</i> -Tol ₂ Ge(Ge <i>p</i> -Tol ₂ Ge <i>p</i> -Tol ₃) ₂	134.8 (134.5)	136.7 (136.2)	128.3 (128.9)	137.0 (137.7)	21.3

^a Für die fett gedruckten *p*-Tol-Gruppen.**Dank**

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

Literatur

- 1 C. Schneider-Koglin, K. Behrends und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 448 (1993) 29.
- 2 C. Schneider und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 415 (1991) 349.
- 3 H. Sterk und W. Fabian, *Org. Magn. Reson.*, 7 (1975) 274.
- 4 H.-O. Kalinowsky, S. Berger und S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.

TABELLE 8. ¹³C-NMR chemische Verschiebungen für Sn-S- und Pb-S-Heterocyclen, berechnete Werte in Klammern

(Ar ₂ MS) ₃	δ (ppm)						
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-Me
(<i>p</i> -Tol ₂ SnS) ₃	137.4 (137.6)	135.4 (135.6)	129.4 (129.4)	139.7 (139.1)	= C ₃ = C ₃	= C ₂ = C ₂	21.5
(<i>m</i> -Tol ₂ SnS) ₃	140.8 (140.6)	135.9 (136.4)	138.2 (137.9)	130.7 (130.6)	128.4 (128.6)	132.4 (132.6)	21.4
(<i>o</i> -Tol ₂ SnS) ₃	141.1 (141.4)	143.6 (144.9)	129.9 (129.4)	129.7 (129.8)	125.9 (125.6)	135.9 (135.6)	24.1
(<i>p</i> -Tol ₂ PbS) ₃	155.9 (155.8)	135.2 (135.2)	130.4 (130.6)	139.1 (138.5)	= C ₃ = C ₃	= C ₂ = C ₂	21.3
(<i>o</i> -Tol ₂ PbS) ₃	159.7 (159.6)	142.9 (144.5)	130.5 (130.6)	129.3 (129.2)	127.1 (126.8)	135.2 (135.2)	24.1
(3,4-Xyl ₂ PbS) ₃	156.3 (155.7)	136.2 (135.9)	137.7 (139.8)	138.0 (139.2)	130.7 (130.5)	132.8 (132.1)	19.6 ^a
(2,5-Xyl ₂ PbS) ₃	159.7 (159.5)	139.7 (141.4)	130.1 (130.5)	130.1 (129.9)	136.3 (136.0)	135.8 (135.9)	21.1 ^b 23.6
(2,4-Xyl ₂ PbS) ₃	156.8 (156.5)	142.6 (144.4)	131.2 (131.3)	138.9 (138.4)	127.6 (127.5)	135.2 (135.1)	21.2 ^c 24.0

^a 1 Signal für Methyl-C(*para*) und Methyl-C(*meta*). ^b 21.1 für Methyl-C(*meta*) und 23.6 für Methyl-C(*ortho*). ^c 21.2 für Methyl-C(*para*) und 24.0 für Methyl-C(*ortho*).

- 5 B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spect.*, 16 (1985) 73.
- 6 D. M. Grant und E. G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2984.
- 7 D. de Vos und J. Wolters, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 97 (1978) 219.
- 8 D. F. Ewing, *Org. Magn. Reson.*, 12 (1979) 499.
- 9 M. J. Vaickus und D. G. Anderson, *Org. Magn. Reson.*, 14 (1980) 278.
- 10 B. Mathiasch, *Org. Magn. Reson.*, 17 (1981) 296.
- 11 H. Berwe, *Dissertation*, Bochum, 1986.
- 12 N. Kleiner und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 323; P. Granger, C. Brevard und M. Devand, *J. Magn. Reson.*, 76 (1988) 232.
- 13 B. M. Schmidt und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 63.
- 14 S. Roller und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 57.