

## 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  $\text{Ph}_3\text{PbLi}$  with  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  or  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  gives  $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$  and  $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ , respectively; there is no reaction with  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$ .  $\text{Ph}_3\text{SiLi}$  reacts with  $\text{Ph}_3\text{PbCl}$  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:  $^{207}\text{Pb}$  NMR chemical shifts with respect to  $\text{PbMe}_4$  – 79.8 ( $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$ ), – 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  $\text{cm}^{-1}$  (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  $\text{Ph}_3\text{PbLi}$  mit  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$ , bzw.  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  führt zu  $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$  und  $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ , mit  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$  findet keine Reaktion statt. Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{SiLi}$  mit  $\text{Ph}_3\text{PbCl}$  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:  $^{207}\text{Pb}$ -NMR chemische Verschiebung gegen  $\text{PbMe}_4$  – 79.8 ( $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$ ), – 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  $\text{cm}^{-1}$  (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  $\text{Pb}_5^{2-}$  [7] und  $\text{Pb}_9^{4-}$  [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  $-50^\circ\text{C}$  in THF gewonnen (Gl. 1) [4,6].

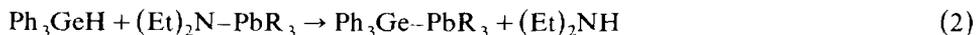


(M, M' = Pb oder Sn)

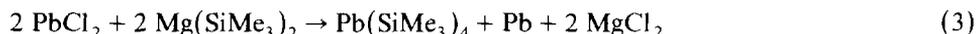
Neben Pb–Sn-Zweierketten [4] gibt es die von Tetrakis(triphenylplumbyl)plumban abgeleiteten neopentananaloge Verbindungen, bei denen entweder das zentrale oder die vier äusseren Pb-Atome durch Sn ersetzt sind [4,6]. Methylsubstituierte Plumbylstannane [9,10] und die Käfig-Anionen  $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{9-x})^{4-}$  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  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  (bis 1982 96 Chemical Abstracts-Zitate), an dem auch die bisher einzige Röntgenstrukturanalyse eines Diplumbans durchgeführt wurde [13]. In Fortführung unserer Untersuchungen am  $\text{Ge}_2\text{Ph}_6$  [14] wandten wir uns jetzt dem  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  und seinen Analoga  $\text{Ph}_3\text{Pb}-\text{MPh}_3$  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  $\text{Ph}_3\text{Pb}-\text{SnPh}_3$  und  $\text{Ph}_3\text{Pb}-\text{GePh}_3$  wurde  $\text{Ph}_3\text{PbLi}$  gemäss Gl. 1 mit  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$ , bzw.  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  bei  $-50^\circ\text{C}$  in THF umgesetzt. Es erwies sich als vorteilhaft, die Produkte unter Inertgas bei  $-78^\circ\text{C}$  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  $\text{H}_2\text{O}$ -Ausschluss nicht erforderlich.

Der Zersetzungspunkt eines so gewonnenen  $\text{Ph}_3\text{Pb}-\text{SnPh}_3$  entspricht mit  $110^\circ\text{C}$  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  $1.77 \text{ g cm}^{-3}$  und lag damit deutlich höher als die röntgenographisch ermittelte Dichte von  $1.69 \text{ g cm}^{-3}$ . Eine Lösung

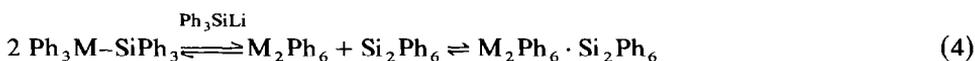
ausgelesener Kristalle zeigte im  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum neben dem  $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ -Signal ein  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$ -Signal. Die beiden isostrukturellen Verbindungen (s.u.) bilden demnach Mischkristalle variabler Zusammensetzung, wobei der  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$ -Gehalt 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  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal des  $\text{Sn}_2\text{Ph}_6$  ( $\delta -143.6$  ppm gegen  $\text{SnMe}_4$ ) 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  $227^\circ\text{C}$  (Zersetzung) an, während sich die Verbindung nach Reaktion 1 bei maximal  $195^\circ\text{C}$  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  $\text{Ph}_3\text{PbLi}$  mit  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$ . Auch beim Erwärmen bis  $+20^\circ\text{C}$  fand offenbar keine Reaktion statt; denn durch anschliessendes Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  konnte aus der Mutterlauge ausser sehr wenig  $\text{PbPh}_4$  (Nebenprodukt der  $\text{Ph}_3\text{PbLi}$ -Darstellung) nichts ausgefroren werden. Bei der nachfolgenden Hydrolyse in wasserhaltigem Methanol zersetzte sich das unumgesetzte  $\text{Ph}_3\text{PbLi}$  quantitativ zu  $\text{PbO}$ . Mit den "umgepolten" Ausgangsmaterialien  $\text{Ph}_3\text{PbCl}$  und  $\text{Ph}_3\text{SiLi}$  bildete sich sofort ein feinkristalliner Niederschlag mit einem Zersetzungspunkt von  $189^\circ\text{C}$ . Umkristallisationsversuche ergaben in Chloroform zunächst eine klare Lösung, aus der sich nach wenigen Minuten  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$  abzuscheiden begann (Fp:  $363\text{--}370^\circ\text{C}$ ). Aus dem Filtrat konnten durch Ausfällen mit Petroleumbenzin oder Ausfrieren bei  $-35^\circ\text{C}$  etwa 10% der eingesetzten Substanz wiedergewonnen werden. Eindampfen der restlichen Lösung ergab nur  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$ . Erneute Umkristallisationsversuche mit dem zurückgewonnenen Produkt führten wieder zu einer etwa 90%igen Aufspaltung in  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  und  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$  im Molverhältnis 1/1. Das Massenspektrum (s.u.) enthielt den Molekülpeak von  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$ , aber kein Fragment mit Si-Pb-Gerüst. Die  $^{207}\text{Pb}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren lieferten nur Signale mit der chemischen Verschiebung von  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  und  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$  ( $\delta(^{29}\text{Si}) -24.1$  ppm gegen TMS) ohne  $^{207}\text{Pb}$ - $^{29}\text{Si}$ -Kopplungssatelliten.

Diese Befunde deuten darauf hin, dass keine Pb-Si-Verbindung, sondern eine kristalline Mischphase aus  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  und  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$  vorlag. Tatsächlich konnte aus einer heiss gesättigten Lösung von  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$  in Chloroform, die einen grossen Überschuss an  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  (wesentlich besser löslich als  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$ ) 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  $\text{Sn}_2\text{Ph}_6$  und  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$  konnte eine isostrukturelle  $\text{Sn}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ -Mischphase dargestellt werden. Dagegen ergab die Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{SiLi}$  mit  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  anstatt  $\text{Ph}_3\text{PbCl}$  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  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  zuerst die  $\text{Pb-M}$ -Bindung fragmentiert. Der weitere Abbau des  $\text{PbPh}_3^+$ -Ions erfolgt durch Abspaltung von Diphenyl (Redox-Reaktion), so dass  $\text{PbPh}_2^+$  nicht auftritt.  $\text{MPh}_3^+$  zerfällt dagegen durch schrittweise Abspaltung von Ph zu  $\text{MPh}_2^+$ ,  $\text{MPh}^+$  und  $\text{M}^+$ .

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

Tabelle 2 enthält die in  $\text{CDCl}_3$ -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  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$ ,  $\text{Sn}_2\text{Ph}_6$  und  $\text{Ge}_2\text{Ph}_6$ . 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  $\text{C}_{ipso}$  nennenswerte Unterschiede zwischen hetero- und homonuclearen Verbindungen: 3 ppm Hochfeldverschiebung für  $\text{PbPh}_3$  und 1 ppm Tieffeldverschiebung für  $\text{SnPh}_3$  und  $\text{GePh}_3$ .

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

Tabelle 3 enthält die in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung gewonnenen  $^{207}\text{Pb-NMR}$  chemischen

TABELLE 1

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

Substanz	$\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$	$\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$	$\text{Pb}_2\text{Ph}_6$ $\text{Si}_2\text{Ph}_6$	$\text{Pb}_2\text{Ph}_6^d$	$\text{Si}_2\text{Ph}_6^d$
Probenheizung ( $^\circ\text{C}$ )	80	160	120	130	190
$\text{Ph-Ph}^{\ddagger}$	154 (22)	154 (53)	154 (20)	154 (20)	154 (2)
$\text{M}^{\ddagger}$	120 (15)	74 (-) <sup>a</sup>	<sup>b</sup>		<sup>b</sup>
$\text{MPh}^+$	197 (24)	151 (27)	105 (4)		105 (8)
$\text{MPh}_2^+$	274 (22)	228 (17)	182 (9)		182 (8)
$\text{MPh}_3^+$	351 (63)	305 (100)	259 (100)		259 (100)
$\text{Pb}^{\ddagger}$	208 (42)	208 (33)	208 (9)	208 (9)	
$\text{PbPh}^+$	285 (45)	285 (98)	285 (10)	285 (11)	
$\text{PbPh}_3^+$	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) <sup>c</sup>		518 (4)

<sup>a</sup> Überlagert von Ph-Fragmenten. <sup>b</sup>  $\text{Si}^{\ddagger}$ :  $m/e = 28$  wie  $\text{N}_2^{\ddagger}$ , daher nicht messbar. <sup>c</sup> Molekülpeak von  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$ . <sup>d</sup> Zum Vergleich, Intensitäten auf  $\text{PbPh}_3^+$ - bzw.  $\text{SiPh}_3^+$ -Peak von  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$  skaliert.

TABELLE 2

<sup>13</sup>C-NMR-PHENYLSIGNALE in CDCl<sub>3</sub>-LOSUNG (δ (ppm) gegen TMS)

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

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

Verschiebungen der Verbindungen Ph<sub>3</sub>Pb-MPh<sub>3</sub> (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 Ph<sub>3</sub>Pb-MPh<sub>3</sub> (M = Pb, Sn, Ge) und der Mischphase Pb<sub>2</sub>Ph<sub>6</sub> · Si<sub>2</sub>Ph<sub>6</sub>. Die Pb-Pb-Valenzschwingung bei ca. 110 cm<sup>-1</sup> [18] ist im Pb<sub>2</sub>Ph<sub>6</sub>, im Ph<sub>3</sub>Pb-SnPh<sub>3</sub>/Pb<sub>2</sub>Ph<sub>6</sub>-Mischkristall (s.o.) und in der Pb<sub>2</sub>Ph<sub>6</sub> · Si<sub>2</sub>Ph<sub>6</sub>-Mischphase deutlich als intensive Raman-Bande zu erkennen. Diese Schwingung ist ebenso wie die Pb-Sn-Valenzschwingung bei 125 cm<sup>-1</sup> nicht IR-aktiv. Dagegen zeigt die Pb-Ge-Valenzschwingung bei 138 cm<sup>-1</sup> neben einer starken Raman-Emission auch schwache IR-Absorption. Die übrigen Schwingungsbanden bis 200 cm<sup>-1</sup> sind den Phenylgruppenschwingungen  $\chi$  und  $\nu$  ("mass sensitive modes" [19]) zuzuordnen.

### Röntgendaten

Tabelle 5 enthält die Kristalldaten von Ph<sub>3</sub>Pb-SnPh<sub>3</sub>, Ph<sub>3</sub>Pb-GePh<sub>3</sub> und Pb<sub>2</sub>Ph<sub>6</sub> · Si<sub>2</sub>Ph<sub>6</sub> sowie den Vergleichsverbindungen Pb<sub>2</sub>Ph<sub>6</sub> [13] und Ge<sub>2</sub>Ph<sub>6</sub> [14]. Die Kristallstrukturen der drei Verbindungen wurden bestimmt und bis zu R-Werten

(Fortsetzung s.S. 161)

TABELLE 3

<sup>207</sup>Pb-NMR CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ (ppm) gegen PbMe<sub>4</sub>)

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

<sup>a</sup> δ(<sup>119</sup>Sn) - 62.1 ppm gegen SnMe<sub>4</sub>; <sup>1</sup>J(<sup>207</sup>Pb-<sup>119</sup>Sn) 3469 Hz.

TABELLE 4

IR- UND RAMAN-ÜBERGÄNGE<sup>a</sup> 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  $\text{cm}^{-1}$ 

Zuordnung	$\text{Pb}_2\text{Ph}_6$		$\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$		$\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$		$\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$	
	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) <sup>b</sup>				113vs

<sup>a</sup> Lagen ( $\text{cm}^{-1}$ ): Intensitätsangaben: v = sehr, w = schwach, m = mittel, s = stark. <sup>b</sup>  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  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  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  [13] UND  $\text{Ge}_2\text{Ph}_6$  [14]

Kristall- klasse	$\text{Pb}_2\text{Ph}_6$		$\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$		$\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$		$\text{Ge}_2\text{Ph}_6$		$\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$	
	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 <sup>b</sup>	20	20	-50 <sup>b</sup>	20	20 <sup>b</sup>	20 <sup>b</sup>	20 <sup>b</sup>
<i>a</i> (pm)	1716 (1)	1716.9(3)	1711.2(3)	879.8(3)	874.2(1)	874.2(1)	884.9(6)	907.9(1)	907.9(1)	907.9(1)
<i>b</i> (pm)	941.0(2)	939.5(2)	937.1(2)	977.7(3)	976.2(1)	976.2(1)	974.4(5)	1083.2(2)	1083.2(2)	1083.2(2)
<i>c</i> (pm)	2066 (2)	2062.4(9)	2075.4(6)	1075.4(3)	1071.3(2)	1071.3(2)	1046.5(4)	1565.7(3)	1565.7(3)	1565.7(3)
$\alpha$ (Grad)				96.63(4)	96.51(1)	96.51(1)	97.43(6)	79.91(1)	79.91(1)	79.91(1)
$\beta$ (Grad)				110.94(4)	111.03(1)	111.03(1)	110.34(12)	86.77(2)	86.77(2)	86.77(2)
$\gamma$ (Grad)				112.82(4)	112.72(1)	112.72(1)	113.66(3)	85.28(1)	85.28(1)	85.28(1)
$V \times 10^{-6}$ (pm <sup>3</sup> )	3113	3105	3072	761	753	753	736	1510	1510	1510
<i>M</i>	877.0	788.5		742.4		607.8		1395.8		1395.8
<i>Z</i>	4	4		1		1		1		1
$d_{\text{romt}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.87	1.69	1.70	1.62	1.64	1.64	1.37	1.54	1.54	1.54
$d_{\text{exp}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.88	1.74		1.62		1.34		1.57		1.57
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	109.0		60.2			63.6		54.2		54.2

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

TABELLE 6

ATOMPARAMETER VON  $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$  BEI  $-40^\circ\text{C}$  (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  $-50^\circ\text{C}$  (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  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$  durch  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  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)

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 ( $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ), 0.053 ( $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ ,  $-50^\circ\text{C}$ ) und 0.068 ( $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ) verfeinert. Die Tabellen 6 bis 8 enthalten Lage- und Temperaturparameter.  $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$  ist isostrukturell mit  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$ ,  $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$  isostrukturell mit  $\text{Ge}_2\text{Ph}_6$ . 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  $3\sigma$  mit denen der Tabelle 8 übereinstimmen.

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

In der Kristallstruktur des  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  [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  $\text{Ph}_3\text{M}$ -Gruppierungen ( $\text{M} = \text{Pb}$  oder  $\text{Sn}$ , 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  $4^\circ$  und ist bei der angenommenen Ungenauigkeit der Schweratompositionen ohne Bedeutung. Der geometrische Unterschied zwischen den beiden unabhängigen

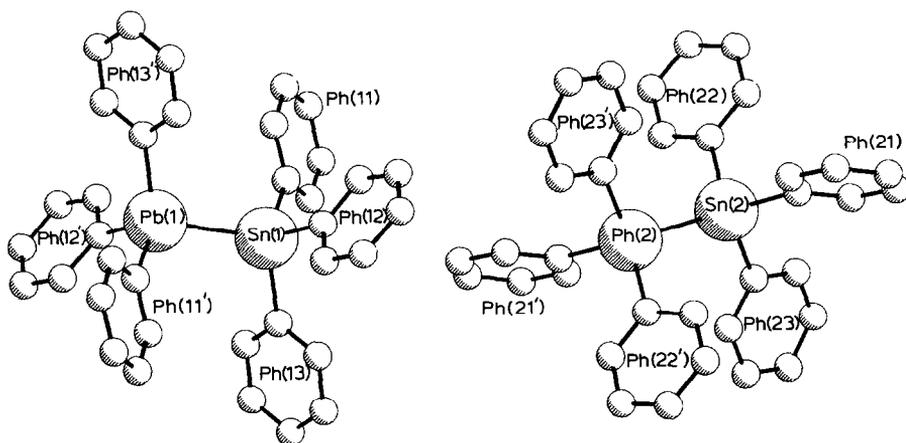


Fig. 1. Unabhängige "zentrosymmetrische"  $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ -Moleküle (Bezeichnung "Sn" und "Pb" willkürlich und innerhalb eines Moleküls austauschbar).

TABELLE 9

 BINDUNGSLANGEN UND BINDUNGSWINKEL AN Pb, BZW. Sn<sup>a</sup> IN DEN Ph<sub>3</sub>Pb-SnPh<sub>3</sub>-MOLEKULEN MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Bindungslangen (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 } Sn-C }	221	C(27)-Pb(2)-C(213)	110.1(4)
		Mittelwerte	
		C-Pb-C } C-Sn-C }	108.7
		Pb-Sn-C } Sn-Pb-C }	110.3

<sup>a</sup> 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 Ph<sub>3</sub>Pb-GePh<sub>3</sub>

Bei Ph<sub>3</sub>Pb-GePh<sub>3</sub> treten wie beim Ph<sub>3</sub>Pb-SnPh<sub>3</sub> zwei entgegengesetzte Molekülorientierungen auf (Ph<sub>3</sub>Pb → GePh<sub>3</sub> und Ph<sub>3</sub>Ge ← PbPh<sub>3</sub>, 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 Ph<sub>3</sub>Pb-GePh<sub>3</sub> und Ge<sub>2</sub>Ph<sub>6</sub> [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

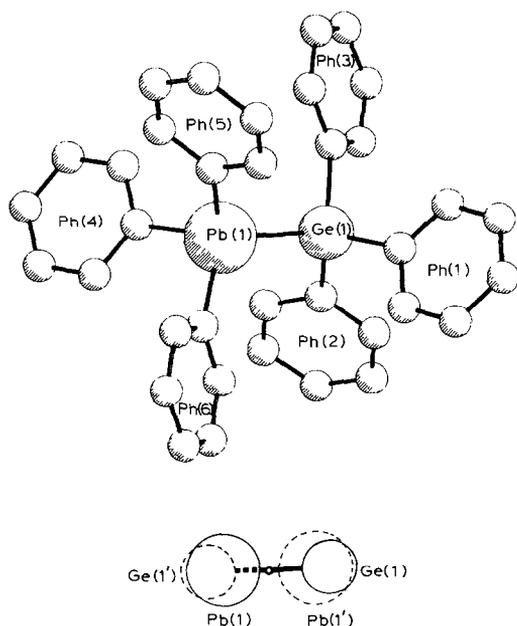


Fig. 2. Gefundenes  $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ -Molekül (im Kristall abwechselnde Orientierung  $\text{Pb} \rightarrow \text{Ge}$ ,  $\text{Ge} \leftarrow \text{Pb}$ ; Raumgruppe  $\bar{P}1$ ,  $Z = 1$ ; Abstand der Schweratomzentren ca. 33 pm).

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  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  (Pb-C 222 pm) [13] und die Ge-C-Abstände grösser als bei  $\text{Ge}_2\text{Ph}_6$  (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  $8^\circ$  vom Idealwert  $109.5^\circ$ .

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)	Ge(1)-Pb(1)-C(19)	113.1(3)
Pb(1)-C(25)	218.8(9)	Ge(1)-Pb(1)-C(25)	115.5(4)
Pb(1)-C(31)	212.9(1.1)	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)

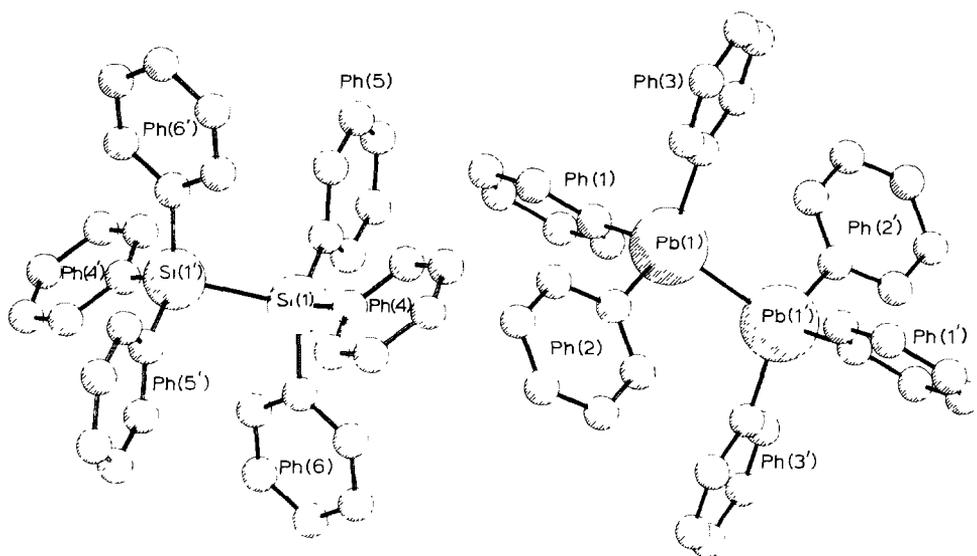


Fig. 3. Unabhängige zentrosymmetrische Moleküle im  $Pb_2Ph_6 \cdot Si_2Ph_6$ .

### 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  $5^\circ$  vom idealen Tetraederwinkel beobachtet.

Die Struktur des reinen  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$  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%  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$ -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  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$  sind gestaffelt angeordnet und besitzen durchweg propellerartige Verdrillung mit Torsionswinkeln um  $60^\circ$ , d.h. die angenäherte Punktsymmetrie des  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$  ist  $S_6$ . Kraftfeldberechnungen ergaben für isolierte  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$ -Moleküle eine Bevorzugung von  $D_3$ -Symmetrie [22], jedoch ist der Energieunterschied gegenüber  $S_6$  mit nur  $3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  gering und kann sicherlich leicht beim Kristallisieren aufgebracht werden.

Die Anordnung der Phenylgruppen im  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$ -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  $2.0^\circ$ ); dies kann als Schaufelrad-Anordnung bezeichnet werden.

## Experimenteller Teil

Ausgangschemikalien und Referenzproben: Li-Pulver der Metallgesellschaft AG;  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$  der Fa. Alfa Products;  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  aus  $\text{GePh}_4$  und  $\text{GeCl}_4$  mit  $\text{AlCl}_3$ -Katalysator [23];  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  der Hoechst AG;  $\text{Ph}_3\text{PbCl}$  durch Einleiten von HCl in eine  $\text{PbPh}_4$ -Lösung [24];  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  durch Umsetzung von  $\text{PbCl}_2$  mit  $\text{PhMgBr}$  in Ether [25];  $\text{PbPh}_4$  durch thermische Zersetzung von  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  [25];  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$  aus  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$  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  $\text{Pb}^{\text{II}}$  überführt; hierbei entstanden feine  $\text{NO}_2$ -Niederschläge, die durch Absorption von  $\text{Pb}^{2+}$  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  $\text{N}_2$ -Atmosphäre werden 30 g  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  in ca. 100 ml absolutem THF gelöst, auf ein Gesamtvolumen von 150 ml aufgefüllt und mit einem Eis-Kochsalz-Bad auf etwa  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Zugabe der 2,2-fachen molaren Menge an Li-Pulver

(Einwaage unter Ar) wird 24 h gerührt (Magnetrührer, ca.  $800 \text{ min}^{-1}$ ), wobei die Badtemperatur allmählich auf  $0^\circ\text{C}$  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)  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$  und 0.6 g (0.086 mol) Li-Pulver in 30 ml absolutem THF unter  $\text{N}_2$ -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  $\text{N}_2$ -Überdruck über mehrere Stunden hin.

#### *Darstellung von Triphenylplumbyl-triphenylstannan [4]*

Zu einer Lösung von 10.0 g (0.026 mol)  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  in 50 ml THF werden bei  $-50^\circ\text{C}$  unter Rühren 0.025 mol  $\text{Ph}_3\text{PbLi}$  in 50 ml THF innerhalb von 30 min zugetropft, wobei ein farbloser Niederschlag fällt. Man rührt unter Temperaturanstieg auf  $-30^\circ\text{C}$  noch 1 h, anschliessend 2 h bei  $-78^\circ\text{C}$ , 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  $\text{Ph}_3\text{PbLi}$ ) farbloses Kristallpulver abscheiden. Zers.:  $110^\circ\text{C}$  (allmähliche Zersetzung bereits bei Raumtemp.); Lit. 4:  $110^\circ\text{C}$ . 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  $50^\circ\text{C}$  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%  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$ .

#### *Darstellung von Triphenylplumbyl-triphenylgerman*

Analog zur Darstellung von  $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$  werden 8.8 g (0.026 mol)  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  mit 0.025 mol  $\text{Ph}_3\text{PbLi}$  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.  $195^\circ\text{C}$  (allmähliche Zersetzung bereits bei Raumtemp.); Lit. 11:  $227^\circ\text{C}$ . 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 <sup>a</sup> bis			
$\sin \vartheta / \lambda$ ( $pm^{-1}$ )	0.0059	0.0070	0.0062
Intensitätsverlust (%)	7 <sup>b</sup>	0	10 <sup>b</sup>
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 <sup>d</sup>	0.053	0.068
gewichtetes R <sup>c</sup>	0.065	0.057	0.072
Gewichts-g <sup>c</sup>	0.0008	0.0028	0.0094

<sup>a</sup> Monochromatisierte Mo-Strahlung,  $\omega/2\vartheta$ -modus. <sup>b</sup> Lineare Korrektur. <sup>c</sup> Gewichtssetzung gemäss  $W = k / (\sigma^2(F) + gF^2)$ . <sup>d</sup>  $R = 0.0605$  ( $R_w = 0.0648$ ) 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  $^{207}\text{Pb}$ -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  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$  (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  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$ -Positionen zum Teil mit  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  besetzt sind. Dadurch ist das mittlere Maximum der Elektronendichte etwas weiter vom Molekülzentrum entfernt als bei reinem  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$ . 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%  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  und 45%  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$  ergibt. Etwa jedes zehnte  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$ -Molekül ist demnach durch ein  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$ -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  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$ .

## 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.