

ÜBER POLYPLUMBANE

I. ASYMMETRISCH SUBSTITUIERTE DIPLUMBANE

NORBERT KLEINER und MARTIN DRÄGER*

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

(Eingegangen den 9. April 1985)

Summary

Diplumbanes $\text{Pb}_2\text{R}_3\text{R}'_3$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Ph}, o\text{-Tol}, p\text{-Tol}$) have been synthesized from R_3PbLi and $\text{R}'_3\text{PbCl}$ at -60°C in THF. Mass, ^{13}C and ^{207}Pb NMR spectra of the products exhibit migrations of R, R' in the transition state ($\text{R}_3\text{PbLi} + \text{ClPbR}'_3$) leading to a complex distribution of the substituents ($\delta(^{207}\text{Pb})$ with respect to PbMe_4 -70 to -95 ppm). The Pb–Pb stretching vibration (100 to 115 cm^{-1}) couples with a lattice vibration giving rise to a single intensive Raman line. The crystal structure of $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(p\text{-Tol})_3$ has been determined and refined to $R = 0.155$. Two independent molecules are disordered and have identical distribution of the substituents $\text{Ph}(p\text{-Tol})_2\text{Pb}-\text{PbPh}_2(p\text{-Tol})$ (distances Pb–Pb 283(2) and 286(1) pm). Products $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{OAc})_3$ with a Pb–Pb bond, already discussed in the literature, could not be verified.

Zusammenfassung

Durch Reaktion von R_3PbLi mit $\text{R}'_3\text{PbCl}$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Ph}, o\text{-Tol}, p\text{-Tol}$) bei -60°C in THF wurden asymmetrisch substituierte Diplumbane synthetisiert. Massen-, ^{13}C und ^{207}Pb -NMR-Spektren der Produkte zeigen Wanderungen der Reste R, R' im Übergangszustand ($\text{R}_3\text{PbLi} + \text{ClPbR}'_3$) mit resultierender komplizierter Substituentenverteilung ($\delta(^{207}\text{Pb})$ gegen PbMe_4 -70 bis -95 ppm). Die Pb–Pb-Valenzschwingung liegt im Bereich 100 bis 115 cm^{-1} und führt auf Grund von Kopplung mit einer Gitterschwingung zu einer einzigen intensiven Raman-Emission. Die Kristallstruktur des $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(p\text{-Tol})_3$ wurde bestimmt und bis $R = 0.155$ verfeinert. Zwei unabhängige Moleküle sind fehlgeordnet und besitzen identische Substituentenverteilung $\text{Ph}(p\text{-Tol})_2\text{Pb}-\text{PbPh}_2(p\text{-Tol})$ (Pb–Pb 283(2) und 286(1) pm). Postulierte Produkte $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{OAc})_3$ mit einer Pb–Pb-Bindung konnten nicht bestätigt werden.

Einleitung

Zinn enthält die Spin-1/2-Kerne ^{119}Sn und ^{117}Sn beide zu etwa 8%, so dass ^{119}Sn -NMR-Signale von Polystannanen jeweils von deutlichen ^{117}Sn -Satelliten umgeben sind. Auch für äquivalente Sn-Atome in Polystannanen sind so die Kopplungskonstanten $J(^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$, bzw. nach Umrechnung $J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$ leicht zugänglich [1,2]. Blei enthält dagegen nur ein Spin-1/2-Isotop, so dass ^{207}Pb -NMR-Spektren von symmetrischen Polyplumbanen keine Kopplungskonstanten liefern. Nur für Pb_2Me_6 ist eine aus einem heteronuclearen Doppelresonanz-Experiment gewonnene ^{207}Pb - ^{207}Pb -Kopplungskonstante bekannt [3]; diese ist mit nur +290 Hz gegenüber +4462 Hz für Sn_2Me_6 überraschend klein. Mit dem ursprünglichen Ziel der Gewinnung von weiteren ^{207}Pb - ^{207}Pb -Kopplungskonstanten beschäftigten wir uns deshalb mit der Synthese von asymmetrisch substituierten Diplumbanen $\text{R}_3\text{Pb}-\text{PbR}'_3$ durch Umsetzung von Plumbyllithiumlösung [4,5] in THF mit einem Monohalogenplumban bei tiefer Temperatur (Gl. 1).



Die nachfolgende spektroskopische Charakterisierung und eine Röntgenstrukturanalyse von $\text{Ph}_3\text{Pb}_2(p\text{-Tol})_3$ ergaben jedoch eine kompliziertere Verteilung der Substituenten auf die einzelnen Pb-Atome.

Bei bisherigen Darstellungsversuchen für Verbindungen vom Typ $\text{R}_2\text{R}'\text{Pb}-\text{PbR}'\text{R}_2$ [6] und $\text{R}_3\text{Pb}_3-\text{PbR}'_3$ [7] konnten meist nur Zersetzungsprodukte isoliert werden. Von den ca. 40 bekannten Diplumbanen sind nur zwei als asymmetrisch und stabil beschrieben [7,8]. Die Synthese des $\text{Ph}_3\text{Pb}-\text{Pb}(p\text{-Tol})_3$ nach Gl. 1 [7] ist reproduzierbar; Produkte der summarischen Zusammensetzung $\text{Pb}_2\text{R}_3(\text{OAc})_3$ ($\text{R} = \text{Ph}$ und $p\text{-Tol}$) die ebenfalls Pb-Pb-Bindungen enthalten sollen [8], konnten wir dagegen nicht bestätigen.

Synthese

Umsetzung von Plumbyllithiumverbindungen mit Monohalogenplumbanen

Tabelle 1 enthält unsere Versuchsergebnisse gemäss Reaktion 1. Entstandene asymmetrisch substituierte Diplumbane sind dort formal als $\text{R}_3\text{Pb}-\text{PbR}'_3$ angegeben.

Die Versuche 5 bis 8 zeigen, dass die Darstellung problemlos gelingt, wenn R und R' Phenylderivate sind. Eine Mischung von aromatischen und aliphatischen Substituenten am gleichen Pb-Pb-Gerüst war dagegen nicht möglich. Bei Versuch 1 und 2 entstand vermutlich das gewünschte Produkt, doch war es nicht isolierbar, sondern disproportionierte bereits unterhalb von 0°C (Gl. 2 und 3).



In beiden Fällen war es die Phenylgruppe, die zum benachbarten Pb-Atom wanderte, das gebildete PbPh_2 ergab bei der Hydrolyse Bleioxid und Benzen.

Bei Versuch 3 wurden zwei Substituenten eingesetzt, die aufgrund der Stabilität der entsprechenden symmetrischen Diplumbane vergleichbar geringe Umlagerungsneigung zeigen sollten. Tatsächlich wurde auch keine Disproportionierung, sondern

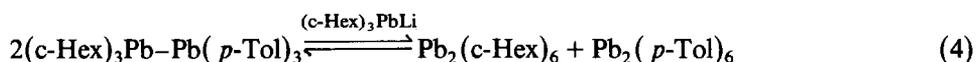
TABELLE 1

UMSETZUNG VON R_3PbLi MIT R'_3PbX

Ver- such Nr.	R_3PbLi	R'_3PbX	Produkt	Aus- beute (%) ^a
1	Ph_3PbLi	$(CH_3)_3PbCl$	$(CH_3)_3PbPh$ ^b	43 ^b
2	Ph_3PbLi	$(c-Hex)_3PbBr$	$(c-Hex)_3PbPh$	45
3	$(c-Hex)_3PbLi$	$(p-Tol)_3PbCl$	$Pb_2(c-Hex)_6$ $Pb_2(p-Tol)_6$	27 46
4	Ph_3PbLi	$C(PbPh_2Br)_4$	Pb_2Ph_6	27
5	Ph_3PbLi	$(p-Tol)_3PbCl$	$Ph_3Pb-Pb(p-Tol)_3$	89(87 ^b)
6	Ph_3PbLi	$(o-Tol)_3PbCl$	$Ph_3Pb-Pb(o-Tol)_3$	93
7	$(p-Tol)_3PbLi$	$(o-Tol)_3PbCl$	$(p-Tol)_3Pb-Pb(o-Tol)_3$	22 ^c
8	$(o-Tol)_3PbLi$	$(p-Tol)_3PbCl$	$(p-Tol)_3Pb-Pb(o-Tol)_3$	49

^a Bezogen auf eingesetzte Bleimenge. ^b Literaturangabe [7]. ^c Kristallisiert sehr schlecht, der Hauptanteil fällt als unreines Öl an und ist hier nicht berücksichtigt.

eine andere unerwünschte Reaktion beobachtet. In Gegenwart von R_3M^- kann ein Gleichgewicht zwischen drei Produkten vorliegen (Gl. 4 [9,10]).



In diesem Fall fällt das sehr schwer lösliche $Pb_2(c-Hex)_6$ aus und verschiebt die Lage des Reaktionsgleichgewichtes nach rechts, so dass praktisch nur die symmetrischen Diplumbane erhalten werden.

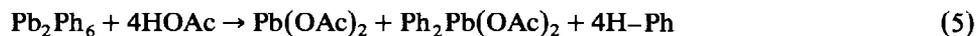
Umsetzung von $C(PbPh_2Br)_4$ [11] mit Ph_3PbLi (Versuch 4) führte nicht zu $C(-PbPh_2-PbPh_3)_4$ sondern zur völligen Spaltung des CPb_4 -Gerüsts. Nach der Hydrolyse wurden etwa 60% der eingesetzten Bleimenge in Form von PbO erhalten. Einziges bleiorganisches Produkt war Pb_2Ph_6 , auch bei wasserfreier Aufarbeitung durch Fällung mit Petroleumbenzin. Ein instabiles Nebenprodukt, das der Mutterlauge eine intensiv rote, dem hydrolysefrei gefällten Diplumban eine rötlichgelbe Farbe verlieh, lag in zu geringer Menge vor, um isoliert zu werden.

Versuch der selektiven $Pb-C$ -Spaltung im Pb_2Ph_6

Nach Kumar Das und Wells [8] erhält man $Ph_2(OAc)Pb-Pb(OAc)_2Ph$, wenn man Pb_2Ph_6 19 h lang unter Inertgas in einer Essigsäure/Acetanhydrid-Mischung (Siedepunkt ca. 125°C) kocht. Das mit Ether/Aceton (1/1) gefällte Produkt soll durch Sublimation bei 140°C und 0.1 Torr weisse Kristalle mit einem scharfen Zersetzungspunkt bei 187–188°C liefern.

Wir versuchten, die Reaktion nachzuvollziehen. Die gefällte Substanz war jedoch nicht sublimierbar und erwies sich als Blei(II)-acetat. Eindampfen des Filtrats ergab $Ph_2Pb(OAc)_2$, dessen ¹H-NMR-Spektrum in chemischer Verschiebung und Integralverhältnis der Ph- und CH_3 -Signale mit dem beschriebenen Produkt [8] gut übereinstimmt.

Die Spaltungsprodukte wurden im Molverhältnis 1/1 isoliert, es hatte eine Disproportionierung stattgefunden (Gl. 5).



Nach Untersuchungen von Willemsens [4] ist diese Reaktion schon durch die hohe Arbeitstemperatur zu erwarten. Er fand, dass sich eine Lösung des Ausgangsmaterials Pb_2Ph_6 bereits bei 110°C (siedendes Toluol) nach 8 h weitgehend thermisch zersetzt hat [4]. In Gegenwart von heisser Essigsäure sollten die intermediär gebildeten Verbindungen PbPh_4 und PbPh_2 entsprechend unserem Befund sofort zu $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$ und $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ weiterreagieren.

Zur Vermeidung der thermischen Zersetzung wurde eine Suspension von Pb_2Ph_6 in Essigsäure/Acetanhydrid nur bis maximal 80°C erwärmt. Bei dieser Temperatur ging das Diplumban plötzlich in Lösung, worauf die Reaktionsmischung sofort auf 0°C abgekühlt und aufgearbeitet wurde. Es zeigte sich, dass auch in diesem Fall Reaktion 5 mit praktisch 100% Umsatz stattgefunden hatte. Weitere Senkung der Arbeitstemperatur und Variation des Acetanhydrid-Gehaltes führten stets zu den gleichen Produkten.

Bei wasserfreier Umsetzung von Pb_2Ph_6 mit der äquimolaren Menge Essigsäure in siedendem Chloroform (Siedepunkt der Mischung ca. 65°C) waren nach 5 h Reaktionsdauer 50% des Plumbans unverändert, der Rest hatte zu Ph_3PbOAc und $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ abreagiert, d.h. auch hier wurde die Pb–Pb-Bindung gespalten.

Ähnliches wurde bei der Umsetzung von Essigsäure und ihren Derivaten mit Sn_2Ph_6 beobachtet. Man hielt die Produkte lange für Distannanderivate [12], bis röntgenographische Untersuchungen zeigten, dass es sich um komplexe Moleküle mit jeweils zwei Sn-Atomen (Oxidationsstufen +II und +IV) aber keiner Sn–Sn-Bindung handelt [13].

Offenbar erhielten Kumar Das und Wells unter speziellen Reaktionsbedingungen analoge Bleiverbindungen, deren Massenspektren Fragmente mit mindestens zwei Pb-Atomen aufweisen [8]. Gegen das Vorliegen einer Pb–Pb-Bindung spricht die hohe thermische Stabilität und das Fehlen [8] einer diplumban-typischen UV-Absorption [14] im Bereich von 290–300 nm.

Spektroskopische Daten

Massenspektren

Tabelle 2 enthält die oberhalb $m/e = 150$ beobachteten Massenfragmente der drei synthetisierten asymmetrisch substituierten Diplumbane, Tabelle 3 die Massenspektren der entsprechenden homosubstituierten Diplumbane. Nur das sehr stabile $\text{Pb}_2(o\text{-Tol})_6$ zeigt noch ein Fragment mit intakter Pb–Pb-Bindung ($\text{Pb}_2(o\text{-Tol})_5^+$). Ansonsten ist PbR_3^+ das schwerste beobachtete Fragment. Dieses zerfällt unter Abspaltung von R–R (Redox-Reaktion), so dass PbR_2^+ im allgemeinen nicht auftritt.

Bei den asymmetrisch substituierten Diplumbanen werden neben PbPh_3^+ und PbTol_3^+ auch die Ionen $\text{PbPh}_2(\text{Tol})^+$ und $\text{PbPh}(\text{Tol})_2$ mit hoher Intensität beobachtet. Wie Tabelle 3 zeigt, entstehen solche Bruchstücke nicht durch Zerfall von $\text{Pb}(\text{Tol})_3^+$. Man muss daher vermuten, dass die synthetisierten asymmetrisch substituierten Diplumbane nicht nur die Komponente $\text{R}_3\text{Pb–PbR}'_3$ sondern auch Komponenten $\text{R}_2\text{R}'\text{Pb–PbRR}'_2$ enthalten. Eine mögliche Substituentenumlagerung erst beim Bruch der Pb–Pb-Bindung ist nicht anzunehmen, da in diesem Fall Produkte des Typ $\text{PbR}_3\text{R}'$ mit dem entsprechenden intensiven Molekülpeak eines Monoplumbans auftreten müssten. Dieses konnte bei keinem der Diplumbane der Tabellen 2 und 3 beobachtet werden.

TABELLE 2

MASSENSPEKTREN DER GEMISCHT SUBSTITUIERTEN DIPLUMBANE, m/e (Relative Intensität in % des höchsten Peaks im Isotopenmuster)

Substanz Proben- heizung ^a	Ph ₃ Pb–Pb(<i>o</i> -Tol) ₃ 120°C	Ph ₃ Pb–Pb(<i>p</i> -Tol) ₃ 70°C	(<i>o</i> -Tol) ₃ Pb–Pb(<i>p</i> -Tol) ₃ 110°C
Ph–Ph [‡]	154 (88)	154 (95)	
Ph–Tol [‡]	168 (97)	168 (100)	
Tol–Tol [‡]	182 (58)	182 (82)	182 (100)
Pb [‡]	208 (42)	208 (52)	208 (15)
Pb–Ph ⁺	285 (89)	285 (51)	
Pb–Tol ⁺	299 (51)	299 (50)	299 (22)
PbPh(Tol) [‡]	375 (9)	–	
PbPh ₃ ⁺	439 (40)	439 (26)	
PbPh ₂ (Tol) ⁺	453 (100)	453 (59)	
PbPh(Tol) ₂ ⁺	467 (77)	467 (72)	
Pb(Tol) ₃ ⁺	481 (15)	481 (24)	481 (46)

^a Verdampfungstemperatur deutlich unterhalb der Zersetzungstemperatur im Kofler-Heizblock.

¹³C-NMR-Spektren

Tabelle 4 enthält die in CDCl₃-Lösung gefundenen ¹³C-NMR-Signale der sechs untersuchten Phenyl-, bzw. Toly-substituierten Diplumbane. Bei den gemischt substituierten Diplumbanen sind die Lagen der Signale gegenüber den symmetrischen Produkten kaum verändert, lediglich bei *o*-Tol ergibt sich für C(1) eine Hochfeldverschiebung von mehr als 1 ppm. Die Aufspaltung aller C(1)- und *o*-Tol-Methyl-Peaks lässt vermuten, dass die Moleküle nicht den Aufbau R₃Pb–PbR'₃ haben (Äquivalenz aller Substituenten R bzw. R'), sondern dass PbR₂R'- und PbR'₂R-Gruppen vorliegen.

Trotz der relativen Stabilität der Lösungen können im Gegensatz zu den homosubstituierten Diplumbanen kaum Kopplungskonstanten angegeben werden, weil die Satelliten meist von den zahlreichen, eng benachbarten Hauptsignalen überdeckt werden.

²⁰⁷Pb-NMR-Spektren

In Tabelle 5 sind ²⁰⁷Pb-NMR-Daten für Verbindungen des symmetrischen Typs

TABELLE 3

MASSENSPEKTREN DER HOMOSUBSTITUIERTEN DIPLUMBANE, m/e (Relative Intensität in % des höchsten Peaks im Isotopenmuster)

Substanz Proben- Heizung ^a	Pb ₂ Ph ₆ 130°C	Pb ₂ (<i>o</i> -Tol) ₆ 140°C	Pb ₂ (<i>p</i> -Tol) ₆ 130°C
R–R'	154 (91)	182 (100)	182 (100)
Pb [‡]	208 (39)	208 (8)	208 (29)
Pb–R ⁺	285 (48)	299 (5)	299 (27)
PbR ₂ [‡]	–	–	–
PbR ₃ ⁺	439 (100)	481 (15)	481 (58)
Pb ₂ R ₅ ⁺	–	871 (4)	–

^a Stets unterhalb der Zersetzungstemperatur im Kofler-Heizblock.

TABELLE 4

¹³C-NMR-SIGNALE DER SYMMETRISCHEN UND ASYMMETRISCHEN DIPLUMBANE IN CDCl₃-LÖSUNG (0.1 bis 0.2 g/ml, 30°C), (chemische Verschiebung δ gegen TMS in ppm; J(²⁰⁷Pb-¹³C) in Hz)

	δ	Pb ₂ Ph ₆		Pb ₂ (<i>o</i> -Tol) ₆		Pb ₂ (<i>p</i> -Tol) ₆		Pb ₂ Ph ₃ (<i>o</i> -Tol) ₃		Pb ₂ Ph ₃ (<i>p</i> -Tol) ₃		Pb ₂ (<i>o</i> -Tol) ₃ (<i>p</i> -Tol) ₃	
		Ph	<i>o</i> -Tol	<i>o</i> -Tol	<i>p</i> -Tol	Ph	<i>o</i> -Tol	Ph	Ph	<i>p</i> -Tol	<i>o</i> -Tol	<i>p</i> -Tol	<i>p</i> -Tol
C(1)		152.9	155.4	149.4		153.4	154.8	153.1 ^a	149.3	154.6	149.5		
	¹ J	(176.7)		(180.4)									
	² J	(116.0)	(103.3)	(120.7)									
C(2)		137.9	144.9	137.8		137.9	144.8	137.9	137.8	144.9	137.7		
	² J	(70.4)	(55.7)	(72.6)		(72.5)		(69.7)	(73.4)				
	³ J	(13.0)		(8.2)									
C(3)		129.6	128.5	130.3		129.5	128.6	129.5	130.3	128.5 ^c	130.2		
	³ J	(66.4)		(68.4)		(64.2)		(66.0)	(69.1)		(68.4)		
	⁴ J	(8.0)	(14.8)	(13.3)									
C(4)		128.2	129.9	137.7		128.0	129.9	128.1	137.9 ^b	129.8	137.7 ^d		
	⁴ J	(16.7)	(7.7)	(15.9)									
C(5)			126.6				126.7			126.4			
	³ J		(65.3)										
C(6)			137.6				137.5			137.9			
	² J		(72.7)										
CH ₃			25.7	21.3			26.4		21.4	26.6	21.3		
							26.2			26.4			
							26.1						
	J		(46.4)	(10.3)					(10.2)		(9.9)		

^a Zwei Signale bei 153.1 ppm (gerade noch aufgelöst). ^b Vermutlich überlagert von Ph-C(2)-Signal. ^c Überlagert von Satellit des *p*-Tol-C(3)-Signals. ^d Vermutlich überlagert von *p*-Tol-C(2)-Signal.

TABELLE 5

^{207}Pb -NMR-SPEKTREN VON VERBINDUNGEN DES TYPUS Pb_2R_6 (chemische Verschiebung δ gegen PbMe_4 (TML))

Substanz	δ (ppm)	Lösungsmittel
Pb_2Me_6 ^a	-281	Ether [15]
	-281	Benzen [16]
$\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ [17]	+80.2	Benzen- <i>d</i> ₆
	+80.8	THF/Benzen- <i>d</i> ₆ (7/3)
	+81.2	CS ₂ /Benzen- <i>d</i> ₆ (7/3)
Pb_2Ph_6	-79.8	CDCl ₃
	-86.1 ^b	CDCl ₃
	-75 ^c	CDCl ₃ [18]
	-73.2 ^d	CS ₂ /Benzen (5/1) [19]
$\text{Pb}_2(o\text{-Tol})_6$	-88.7	CDCl ₃
$\text{Pb}_2(p\text{-Tol})_6$	-80.1	CDCl ₃

^a $^1J(^{207}\text{Pb}-^{207}\text{Pb})$ 290 ± 10 Hz, INDOR-Messung [3]. ^b Proben temperatur -43°C (230 K). ^c Externer Standard: 80% TML + 20% Toluol. ^d Externer Standard: TML, 3.7 molare Lösung in Toluol.

Pb_2R_6 unter Einschluss von Literaturdaten [3,15–19] zusammengestellt. Die vier verschiedenen δ -Werte von Pb_2Ph_6 zeigen, dass die Messbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, externe Standardlösung) einen merklichen Einfluss haben können. Der geringe Lösungsmittelleffekt bei Pb_2Me_6 und $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ ist wohl die Ausnahme; gezielte Untersuchungen ergaben, dass das Lösungsmittel bei anderen Bleiorganyle Änderungen von mehr als 100 ppm verursachen kann [18]. Vergleichbare ^{207}Pb -NMR-Daten sollten möglichst mit demselben Gerät und unter gleichen Bedingungen gemessen werden.

Die ^{207}Pb -NMR-Signale der symmetrischen Ausgangsverbindungen Pb_2R_6 , mit $\text{R} = \text{Ph}$, *o*-Tol und *p*-Tol, liegen maximal 9 ppm oder 150 Hz auseinander. Der Signalabstand bei einem Diplumban, das zwei verschiedene der oben genannten Substituenten und zwei unterscheidbare Pb-Atome enthält, sollte sich in der gleichen Größenordnung bewegen. Nimmt man an, dass die Kopplungskonstante $^1J(^{207}\text{Pb}-^{207}\text{Pb})$ ähnlich wie bei Pb_2Me_6 etwa 290 Hz [3] beträgt, also grösser als der Unterschied der chemischen Verschiebungen der beiden Pb-Kerne ist, kann man ein Spektrum vom *AB*-Typ erwarten. Es sollte zwei Hauptsignale enthalten, zwischen denen von beiden jeweils ein Satellit mit maximal 1/4 der Intensität liegt. Ein zweiter kleinerer Satellit zu jedem Hauptsignal müsste mehr als 9 ppm oder 150 Hz davon entfernt liegen. Bei sehr geringem Unterschied von δ könnte sich auch die gesamte Intensität auf einen einzelnen, nicht aufgelösten Peak pro Molekül konzentrieren.

Die tatsächlich gemessenen Spektren lassen sich mit einem Molekülbau der Form $\text{R}_3\text{Pb}-\text{PbR}'_3$ nicht erklären. Sie sind mit übereinstimmenden Signalnummern in Tabelle 6 und Fig. 1 bis 3 wiedergegeben.

Wie bereits aus den Massen- und ^{13}C -NMR-Spektren hervorgeht, enthalten die Produkte Pb-Atome, die jeweils zwei verschiedene Substituenten tragen. Nimmt man lediglich die Möglichkeit eines intramolekularen Austausches an, dann liegt eine

TABELLE 6

^{207}Pb -NMR-SPEKTREN VON VERBINDUNGEN DES TYPS $\text{Pb}_2\text{R}_3\text{R}'_3$, (chemische Verschiebung δ (ppm) gegen PbMe_4) (Relative Signalthöhe in % des höchsten Peaks)

Signal Nr.	$\text{Pb}_2\text{Ph}_3(o\text{-Tol})_3$	$\text{Pb}_2\text{Ph}_3(p\text{-Tol})_3$	$\text{Pb}_2(o\text{-Tol})_3(p\text{-Tol})_3$
1	-76.5 (44)	-72.1 (4)	-76.1 (-, 27) ^d
2	-77.8 (100)	-72.6 (2)	-79.2 (-, 79)
3	-79.7 ^a (84)	-74.7 (26)	-79.6 (56, 100)
4	-79.9 (39)	-77.4 (63)	-80.1 ^c (100, 11)
5	-80.1 (38)	-79.6 (14)	-80.3 (71, 25)
6	-80.6 (91)	-80.0 ^c (100)	-80.7 (13, 29)
7	-80.8 (46)	-80.5 (13)	-81.2 (-, 17)
8	-81.8 (37)	-82.7 (61)	-81.5 (72, 24)
9	-82.0 (83)	-85.5 (21)	-81.9 (-, 11)
10	-83.1 (45)	-87.7 (2)	-82.4 (-, 12)
11	-83.9 (17)	-88.2 (4)	-82.8 (9, 98)
12	-85.5 (9)		-84.0 (-, 77)
13	-86.8 (33)		-84.3 (-, 13)
14	-87.4 (17)		-87.9 (12, 18)
15	-88.9 ^b (7)		-88.1 (-, 12)
16	-90.3 (18)		-88.2 (-, 12)
17	-91.4 (10)		-90.5 (-, 22)
18			-94.8 (-, 15)
19			-94.9 (-, 15)

^a Könnte Pb_2Ph_6 (-79.8 ppm) sein. ^b Könnte $\text{Pb}_2(o\text{-Tol})_6$ (-88.7 ppm) sein, sehr geringe Intensität, daher Lagebestimmung ungenau. ^c Könnte $\text{Pb}_2(p\text{-Tol})_6$ (-80.1) sein. ^d Erster Wert für Spektrum von Reaktionsprodukt A (aus $(o\text{-Tol})_3\text{PbCl}$ und $(p\text{-Tol})_3\text{PbLi}$), zweiter für Produkt B (aus $(p\text{-Tol})_3\text{PbCl}$ und $(o\text{-Tol})_3\text{PbLi}$).

Mischung aus $\text{R}_3\text{Pb-PbR}'_3$ und $\text{R}_2\text{R}'\text{Pb-PbRR}'_2$ vor, die maximal vier unterscheidbare Hauptsignale ergibt. Gefunden wurden aber z.B. bei $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(o\text{-Tol})_3$ mindestens sieben intensive Peaks, die mit Sicherheit keine Kopplungssatelliten

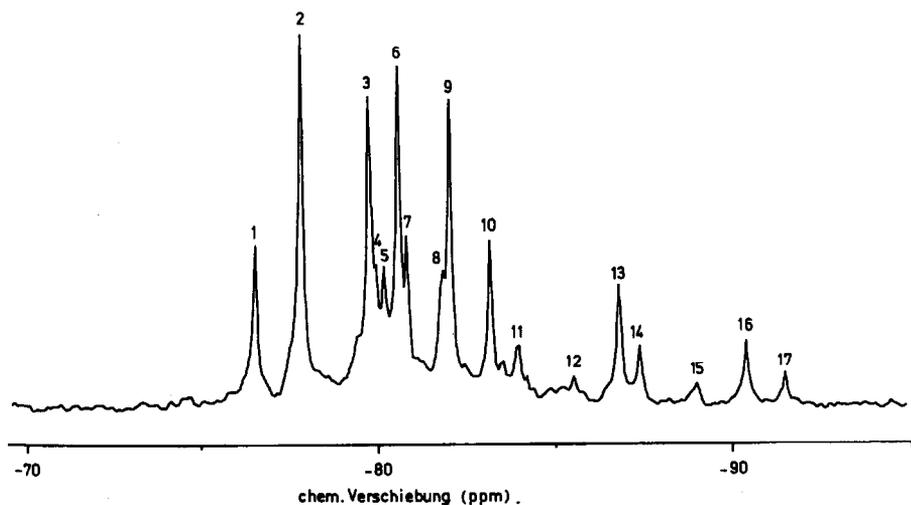


Fig. 1. ^{207}Pb -NMR-Spektrum von $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(o\text{-Tol})_3$ (Signal-Nummern wie in Tabelle 6).

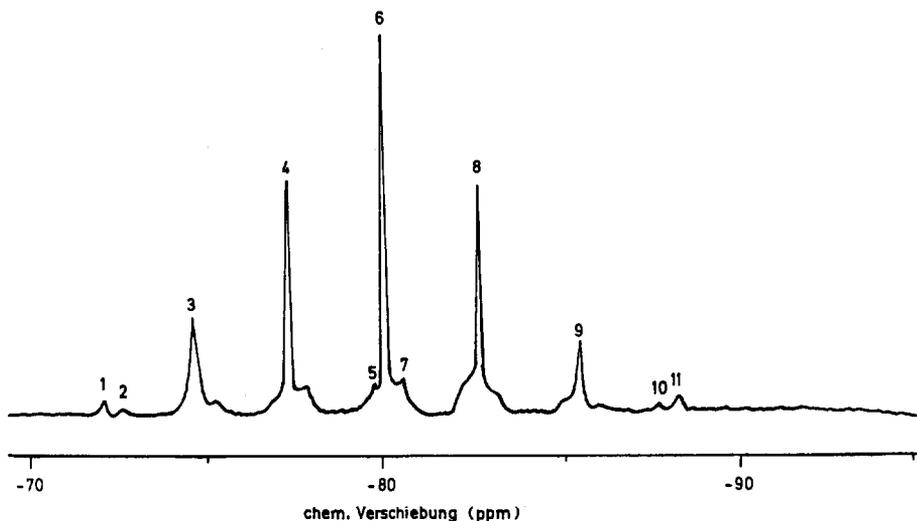


Fig. 2. ^{207}Pb -NMR-Spektrum von $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(p\text{-Tol})_3$ (Signal-Nummern wie in Tabelle 6).

darstellen. Sie können auch nicht von Zersetzungsprodukten wie PbR_4 oder überschüssigen Ausgangsverbindungen wie R_3PbCl (R_3PbLi hydrolysiert beim Aufarbeiten) herrühren, die völlig andere chemische Verschiebungen aufweisen (PbPh_4 -182.7 , $\text{Pb}(o\text{-Tol})_4$ -166.3 , $\text{Pb}(p\text{-Tol})_4$ -171.3 , Ph_3PbCl $+33.0$, $(o\text{-Tol})_3\text{PbCl}$ $+72.3$, $(p\text{-Tol})_3\text{PbCl}$ $+53.9$ ppm).

Eine Erklärung für die grosse Zahl der Signale liefert die Annahme, dass bei der Reaktion Diplumban-Moleküle entstehen, an denen die eingesetzten Substituenten in allen denkbaren Kombinationen auftreten (Tabelle 7). Man erhält nach diesem Modell 10 verschiedene Molekülsorten mit 16 durch ihre Substituenten unterscheidbaren Pb-Atomarten, die im Extremfall ebensoviele aufgelöste Hauptsignale liefern können. In Tabelle 6 sind Peaks mit der gleichen chemischen Verschiebung wie ein Pb_2R_6 -Molekül (einheitliches R) durch Fussnoten gekennzeichnet. Eine Zuordnung von Kopplungssatelliten wird erschwert durch die fehlende Symmetrie bei Lage und Intensität und die Überlagerung durch Hauptsignale. Bei $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(o\text{-Tol})_3$, der Substanz mit dem kompliziertesten Spektrum, könnten beispielsweise die gerade noch aufgelösten Signale 4 und 8 die höheren Satelliten von 3 und 9 sein, die niedrigeren im Abstand von ± 290 Hz (geschätzt) sind ihrem geringen Intensitätsanteil entsprechend nicht zu finden.

$\text{Pb}_2\text{Ph}_3(p\text{-Tol})_2$ ergibt ein fast symmetrisches Spektrum, bei dem viele Signale zusammenfallen, was wegen der geringen Verschiebungsdifferenz (0.3 ppm) der Ausgangsprodukte Pb_2Ph_6 und $\text{Pb}_2(p\text{-Tol})_6$ zu erwarten ist. Dass sich die Peaks dennoch auf einen relativ grossen Bereich von 16 ppm verteilen, könnte an der niedrigeren Symmetrie der gemischt substituierten Moleküle liegen.

Um festzustellen, ob die unterschiedliche Verteilung der Substituenten auf einem dynamischen Gleichgewicht beruht, dessen Lage temperaturabhängig sein sollte, wurde von $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(p\text{-Tol})_3$ ein zweites Spektrum bei -23°C (250 K) aufgenommen. Dabei blieben im Vergleich zur Messung bei $+30^\circ\text{C}$ die Signale in ihren Intensitätsverhältnissen unverändert, sie waren lediglich etwas verbreitert und wiesen eine von Nr. 1 (-4.2 ppm) zu Nr. 8 (-4.5 ppm) leicht zunehmende Hochfeld-

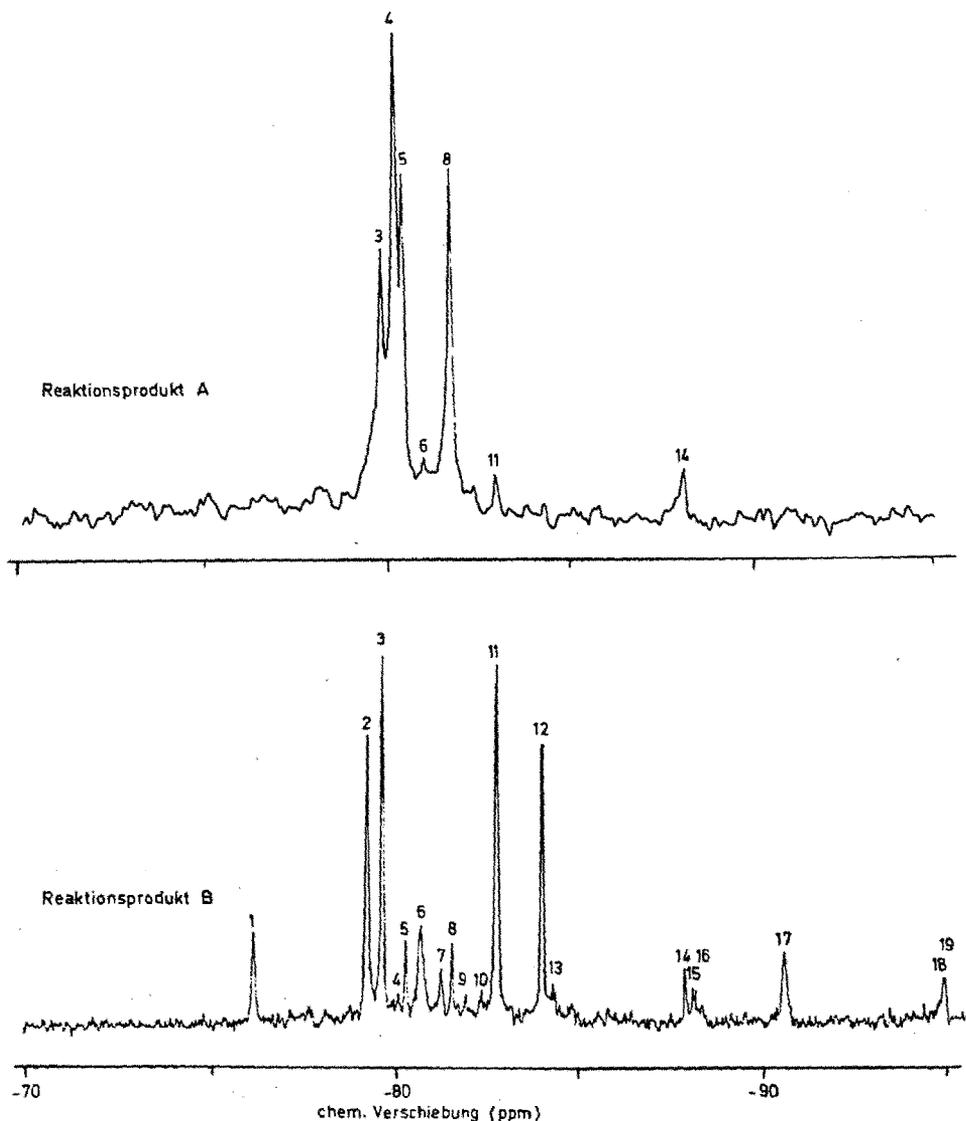


Fig. 3. ^{207}Pb -NMR-Spektren von $\text{Pb}_2(o\text{-Tol})_3(p\text{-Tol})_3$: Reaktionsprodukt A aus $(o\text{-Tol})_3\text{PbCl}$ und $(p\text{-Tol})_3\text{PbLi}$; Reaktionsprodukt B aus $(p\text{-Tol})_3\text{PbCl}$ und $(o\text{-Tol})_3\text{PbLi}$ (Signal-Nummern wie in Tabelle 6).

verschiebung auf, was sich mit der höheren Dichte und Viskosität der kalten Lösung leicht erklären lässt. Eine Lösung, die Pb_2Ph_6 und $\text{Pb}_2(p\text{-Tol})_6$ im Molverhältnis 1/1 enthielt, ergab auch nach mehrstündigem Stehen lediglich die beiden Signale der Ausgangsverbindungen. Ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den Molekülen in Tabelle 7 liegt also nicht vor.

Das obere Spektrum von $\text{Pb}_2(o\text{-Tol})_3(p\text{-Tol})_3$ (Ansatz A, s. Exp. Teil) enthält nur vier hohe Signale. Da die δ -Werte der Ausgangsverbindungen etwa 9 ppm auseinanderliegen, ist hier im Gegensatz zu $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(p\text{-Tol})_3$ ein häufiges Zusammenfallen von Peaks unwahrscheinlich. Vermutlich waren einige Komponenten der Mischung überwiegend im verworfenen, nicht kristallisierbaren Anteil des Rohpro-

TABELLE 7

VERTEILUNGSMÖGLICHKEITEN VON ZWEI UNTERSCHIEDBAREN SUBSTITUENTEN IN DIPLUMBANDERIVATEN

Summenformel	Strukturformel	Molekül-Nr. ^a	Anzahl der unterscheidbaren Pb-Atome pro Molekül ^b
Pb ₂ R ₆	R ₃ Pb-PbR ₃	1	1
Pb ₂ R ₅ R' ₁	R ₃ Pb-PbR ₂ R' ₁	2	2
	R ₂ R' ₁ Pb-PbR ₃	2	-
Pb ₂ R ₄ R' ₂	R ₃ Pb-PbR ₁ R' ₂	3	2
	R ₂ R' ₁ Pb-PbR ₂ R' ₁	4	1
	R ₁ R' ₂ Pb-PbR ₃	3	-
Pb ₂ R ₃ R' ₃	R ₃ Pb-PbR' ₃	5	2
	R ₂ R' ₁ Pb-PbR ₁ R' ₂	6	2
	R ₁ R' ₂ Pb-PbR ₂ R' ₁	6	-
	R' ₃ Pb-PbR ₃	5	-
Pb ₂ R ₂ R' ₄	R ₂ R' ₁ Pb-PbR' ₃	7	2
	R ₁ R' ₂ Pb-PbR ₁ R' ₂	8	1
	R' ₃ Pb-PbR ₂ R' ₁	7	-
Pb ₂ R ₁ R' ₅	R ₁ R' ₂ Pb-PbR ₃	9	2
	R' ₃ Pb-PbR ₁ R' ₂	9	-
Pb ₂ R' ₆	R' ₃ Pb-PbR' ₃	10	1
			Summe = 16

^a Chemisch nicht unterscheidbare Moleküle haben die gleiche Nummer. ^b Identische Molekülstrukturen nur einmal berücksichtigt.

duktes enthalten. Da hier alle Moleküle und Substituenten jeweils die gleiche Summenformel besitzen, macht sich eine solche Abreicherung bei den Elementaranalysenwerten und den Massenspektren nicht bemerkbar.

Die vier hohen Signale des Spektrums von Ansatz A (Nr. 3, 4, 5 und 8 in Tabelle 6) unterscheiden sich in der chemischen Verschiebung kaum von Pb₂(*p*-Tol)₆, während im Gebiet um 88.7 ppm (δ von Pb₂(*o*-Tol)₆) nur ein einzelner niedriger Peak (Nr. 7) liegt. Ein Vergleich innerhalb der beiden gut aufgelösten Signalgruppen im ¹³C-NMR-Spektrum ergibt Höhenverhältnisse für C(1) *o*-Tol/*p*-Tol 0.20 und CH₃ 0.17. Beide NMR-Spektren (²⁰⁷Pb und ¹³C) sprechen also dafür, dass die isolierte kristalline Phase mit überwiegend *p*-Tol-substituierten Molekülen, die verworfene zähflüssige Phase mit überwiegend *o*-Tol-substituierten Molekülen angereichert war. Das deckt sich mit dem experimentellen Befund, dass Pb₂(*p*-Tol)₆ gut, Pb₂(*o*-Tol)₆ aber sehr schlecht kristallisiert.

Den Beweis für diese Annahme lieferten die ²⁰⁷Pb- und ¹³C-NMR-Spektren von Ansatz B. Hier wurde mit "umgepolten" Reaktanten gearbeitet und zur Vermeidung von An- und Abreicherungen einzelner Komponenten das Rohprodukt direkt eingesetzt. Figur 3 zeigt mehrere zusätzliche ²⁰⁷Pb-NMR-Signale und völlig veränderte Intensitätsverhältnisse. Da mehr als 16 aufgelöste Peaks auftreten, muss es sich bei einigen schwächeren um Kopplungssatelliten handeln; jedoch ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Das ¹³C-Spektrum von Ansatz B ergab praktisch gleiche Intensitäten für die C(1)- und (CH₃)-Signale von *o*-Tol und *p*-Tol, d.h. diesmal war keiner der Substituenten stärker angereichert.

Eine dünnschicht-chromatographische Trennung der Komponenten gelang bei keinem der vier Produkte.

TABELLE 8

RAMAN-EMISSION IM BEREICH 100 BIS 120 cm^{-1} (Signal überaus intensiv)

Verbindung	$\nu(\text{Pb-Pb})$ (cm^{-1})
Pb_2Ph_6	112
$\text{Pb}_2(o\text{-Tol})_6$	103
$\text{Pb}_2(p\text{-Tol})_6$	104
$\text{Pb}_2\text{Ph}_3(o\text{-Tol})_3$	106
$\text{Pb}_2\text{Ph}_3(p\text{-Tol})_3$	110
$\text{Pb}_2(o\text{-Tol})_3(p\text{-Tol})_3$	108 ^a

^a Lage für beide kristalline Reaktionsprodukte A und B (Fig. 3) identisch.

Folgerung aus den Massen- und NMR-Spektren

Die Massen-, ^{13}C -NMR- und ^{207}Pb -NMR-Spektren zusammen ergeben, dass in den Verbindungen des Typs $\text{Pb}_2\text{R}_3\text{R}'_3$ nicht nur einheitlich substituierte Plumbylgruppen (PbR_3 und PbR'_3) auftreten, sondern dass es darin Pb-Atome mit zwei unterschiedlichen Substituenten, also $\text{PbR}_2\text{R}'$ und PbRR'_2 , gibt. Das bedeutet, dass die nucleophile Substitution eines Halogenatoms durch einen Plumbylrest unter Austausch der organischen Reste R und R' an den beteiligten Pb-Atomen verläuft.

Eine Erklärung für die Austauschreaktion könnte in der Struktur von R_3PbLi liegen. Kleinwinkel-Röntgenstreuung an Lösungen des verwandten Et_3GeLi in THF ergaben konkrete Hinweise auf Assoziatbildung mit Ge-Ge-Abständen von 400 pm [20]. Sollten auch bei R_3PbLi solche höhermolekularen Gebilde vorliegen, kann man davon ausgehen, dass der Substituentenaustausch während eines Zwischenschrittes erfolgt, bei dem der $\text{R}'_3\text{Pb}$ -Rest in das Assoziat eingebaut ist ("Reaktions-Komplex").

Schwingungsspektren

Die IR- und Raman-Spektren der sechs untersuchten kristallinen Diplumbane im Bereich 120 bis 4000 cm^{-1} geben Schwingungsübergänge der Pb-substituierten Aromaten wieder und sind weitgehend mit den Spektren der entsprechenden Monoplumbane PbR_4 identisch, bzw. zeigen eine einfache Überlagerung der Spektren von zwei Monoplumbanen. Einzig ein Raman-Signal im Bereich 100 bis 120 cm^{-1} ist für das Diplumban-Gerüst spezifisch. Diese Raman-Emission (Tabelle 8) ist überaus intensiv und kann in erster Näherung als Pb-Pb-Valenzschwingung interpretiert werden [21].

In allen sechs Fällen tritt bei den Festkörperproben nur ein einziges Raman-Signal (IR-Spektren nur bis 120 cm^{-1} reproduzierbar) ohne Andeutung einer Aufspaltung auf. Dieses scheint der oben gezogenen Folgerung von Substanzgemischen im Falle der asymmetrisch substituierten Diplumbane zu widersprechen. Eine Erklärung bietet die Annahme einer einheitlichen Kristallstruktur bei von Molekül zu Molekül variierender Substituentenverteilung für R und R' und einer Schwingungskopplung zwischen $\nu(\text{Pb-Pb})$ und einer Gitterschwingung. Die beiden Reaktionsprodukte A und B für $\text{Pb}_2(o\text{-Tol})_3(p\text{-Tol})_3$ (Fig. 3) besitzen das gleiche röntgenographische Pulverdiagramm und ein identisches Raman-Signal. In die gleiche Richtung weist die gefundene Fehlordnung in der Kristallstruktur des $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(p\text{-Tol})_3$ (s.u.).

Struktur des Triphenyl-tri-*p*-tolyl-di-plumbans

Die Kristallstruktur des $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\textit{p}\text{-Tol})_3$ bei -40°C (triklin, Raumgruppe $P1$, Nr. 1, a 969.8(4), b 1106.8(4) c 1639.2(7) pm, α 80.97(3), β 83.07(3), γ 85.60(3)°, V 1722×10^6 pm³, Mol.-Masse 919.10 ($\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{Pb}_2$), $Z = 2$, $d_{\text{rönt}}$ 1.77, d_{exp} (20°C) 1.74(2) g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 94.1 cm⁻¹) wurde bestimmt und bis $R = 0.155$ verfeinert. Die Elementarzelle (Fig. 4) enthält zwei unabhängige Moleküle, von denen Molekül 1 leicht, Molekül 2 stärker fehlgeordnet ist. Tabelle 9 enthält Lage- und Temperaturparameter. Nach den vier Pb-Atomen der beiden unabhängigen Moleküle folgen die aromatischen C_6 -Ringe. Die recht ungenauen Parameter der sechs Methyl-C-Atome sind anschliessend separat aufgeführt; sie liegen teilweise nicht in den angegebenen, sondern in den invertierten Positionen. Der schlechte R -Wert erklärt sich aus der erwähnten Fehlordnung, einer Pseudo-Centrosymmetrie bei asymmetrischen Molekülen und acentrischer Raumgruppe und aus nur 8 Messreflexen pro verfeinertem Parameter der Tabelle 9.

Aufgrund der ungenauen C-Atomlageparameter und der beim Verfeinern vorgegebenen Pb-C-Bindungsabstände (223 pm) ist eine tabellarische Angabe von Zahlenwerten nicht sinnvoll. Mit befriedigender Genauigkeit konnten lediglich die Schweratom-Abstände bestimmt werden: Pb(11)-Pb(12) 283(2), Pb(21)-Pb(22) 286(1) pm.

Literaturwerte für Pb-Pb-Abstände sind 284.8(4) und 283.9(4) (Pb_2Ph_6 [22]), 284.6(1) ($\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ -Mischphase [5]) und 287.6(4) pm ($\text{Pb}_2(\textit{c}\text{-Hex})_6$ [17]).

Die weitere Beschreibung der Moleküle muss sich auf qualitative Angaben beschränken. In beiden Fällen liegt folgende Substituentenverteilung vor: Molekül 1: $\text{Ph}(\textit{p}\text{-Tol})_2\text{Pb}(11)\text{-Pb}(12)\text{Ph}_2(\textit{p}\text{-Tol})$, Molekül 2: $\text{Ph}(\textit{p}\text{-Tol})_2\text{Pb}(21)\text{-Pb}(22)\text{Ph}_2(\textit{p}\text{-Tol})$. Sieht man von den Methylgruppen ab, sind die Moleküle praktisch centrosymmetrisch aufgebaut, die Konformation der Pb-C-Bindungen um die Pb-Pb-Achsen ist also gestaffelt.

Bei der Verdrillung der C_6 -Ringe zeigen sich Parallelen zur Struktur der Mischphase $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ [5]. Molekül 1 weist wie Si_2Ph_6 durchweg propellerartige Verdrehung auf, d.h. für die aromatischen Gruppen am gleichen Pb-Atom haben die Pb-Pb-C-C-Torsionswinkel gleiches Vorzeichen, die Beträge liegen im Bereich 20 bis 50° . Molekül 2 ähnelt Pb_2Ph_6 in der Mischphase, auch hier stehen an jedem Pb-Atom zwei Substituenten (Ph(21), *p*-Tol(21) und *p*-Tol(23), Ph(23)) mit ihren Flächen praktisch parallel zur Pb-Pb-Achse ("Schaufelrad-Anordnung"), während jeweils eine Gruppe (*p*-Tol(22) und Ph(22)) mit Pb-Pb-C-C-Torsionswinkel um 75° wie ein einzelner Propellerflügel angeordnet ist.

Experimenteller Teil

Ausgangskemikalien und Referenzproben: Pb_2R_6 durch Umsetzung von PbCl_2 mit R-MgBr in Ether ($\text{R} = \text{Ph}$, *o*-Tol, *p*-Tol [23], $\text{R} = \textit{c}\text{-Hex}$ [24,17]); R_3PbLi -Lösung in THF durch Spaltung von Pb_2R_6 mit Li-Pulver [5,17]; PbPh_4 und $\text{Pb}(\textit{p}\text{-Tol})_4$ durch trockene Pyrolyse [23], $\text{Pb}(\textit{o}\text{-Tol})_4$ durch 30-std. Kochen in Xylol [25] des entsprechenden Diplumbans; R_3PbCl durch Einleiten von HCl in die entsprechenden PbR_4 -Lösungen [26,27]; $(\textit{c}\text{-Hex})_3\text{PbBr}$ durch Spaltung von $\text{Pb}_2(\textit{c}\text{-Hex})_6$ mit Brom [24]; $\text{C}(\text{PbPh}_3)_4$ durch Reaktion von CCl_4 mit 4 mol Ph_3PbLi und Umsetzung mit Brom zu $\text{C}(\text{PbPh}_2\text{-Br})_4$ [11]; $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$ aus PbPh_4 in siedendem

TABELLE 9

ATOMPARAMETER VON $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(p\text{-Tol})_3$ BEI -40°C , MOLEKÜL 1 LEICHT, MOLEKÜL 2 STÄRKER FEHLGEORNET (Methyl-C-Atome teilweise in invertierten Positionen)

	Atom	x	y	z	U
	Pb(11)	0.1408(14)	0.0057(11)	-0.0121(7)	
	Pb(12)	-0.1507(14)	0.0058(11)	-0.0188(7)	
	Pb(21)	0.05973	0.59183	0.43739	
	Pb(22)	-0.0571(11)	0.4085(9)	0.5643(6)	
<i>Ph(11)</i>	C(11)	0.2274(62)	0.0299(56)	0.1038(23)	^a
	C(12)	0.3404(62)	0.0976(56)	0.1097(23)	0.128(27)
	C(13)	0.3793(62)	0.1072(56)	0.1875(23)	0.106(26)
	C(14)	0.3052(62)	0.0492(56)	0.2594(23)	0.047(22)
	C(15)	0.1922(62)	-0.0184(56)	0.2535(23)	0.053(22)
	C(16)	0.1533(62)	-0.0280(56)	0.1756(23)	0.048(22)
<i>p-Tol(11)</i>	C(17)	0.2456(47)	0.1405(36)	-0.1107(22)	^a
	C(18)	0.3848(47)	0.1200(36)	-0.1409(22)	^a
	C(19)	0.4557(47)	0.2138(36)	-0.1918(22)	0.063(23)
	C(110)	0.3875(47)	0.3282(36)	-0.2124(22)	0.034(20)
	C(111)	0.2483(47)	0.3487(36)	-0.1821(22)	0.029(19)
	C(112)	0.1774(47)	0.2549(36)	-0.1312(22)	0.095(26)
<i>p-Tol(12)</i>	C(113)	0.2720(69)	-0.1677(39)	-0.0172(50)	0.192(28)
	C(114)	0.3845(69)	-0.2416(39)	0.0115(50)	0.066(24)
	C(115)	0.4417(69)	-0.3372(39)	-0.0304(50)	0.036(21)
	C(116)	0.3865(69)	-0.3588(39)	-0.1012(50)	0.083(25)
	C(117)	0.2741(69)	-0.2849(39)	-0.1300(50)	0.119(27)
	C(118)	0.2168(69)	-0.1894(39)	-0.0880(50)	0.082(25)
<i>Ph(12)</i>	C(119)	-0.1746(56)	-0.0321(49)	-0.1387(16)	0.165(28)
	C(120)	-0.2911(56)	-0.0977(49)	-0.1405(16)	^a
	C(121)	-0.3278(56)	-0.1202(49)	-0.2162(16)	0.029(19)
	C(122)	-0.2480(56)	-0.0771(49)	-0.2901(16)	^a
	C(123)	-0.1315(56)	-0.0115(49)	-0.2884(16)	0.059(23)
	C(124)	-0.0948(56)	0.0110(49)	-0.2127(16)	^a
<i>Ph(13)</i>	C(125)	-0.1800(66)	-0.1794(28)	0.0617(35)	0.258(28)
	C(126)	-0.3162(66)	-0.1492(28)	0.0934(35)	^a
	C(127)	-0.3880(66)	-0.2325(28)	0.1532(35)	0.104(26)
	C(128)	-0.3237(66)	-0.3459(28)	0.1813(35)	0.033(20)
	C(129)	-0.1876(66)	-0.3761(28)	0.1497(35)	^a
	C(130)	-0.1157(66)	-0.2929(28)	0.0899(35)	0.185(28)
<i>p-Tol(13)</i>	C(131)	-0.2675(48)	0.1689(32)	0.0328(32)	^a
	C(132)	-0.3854(48)	0.2229(32)	-0.0024(32)	0.035(20)
	C(133)	-0.4705(48)	0.3097(32)	0.0360(32)	0.185(28)
	C(134)	-0.4376(48)	0.3426(32)	0.1098(32)	0.176(28)
	C(135)	-0.3197(48)	0.2886(32)	0.1451(32)	0.025(19)
	C(136)	-0.2346(48)	0.2018(32)	0.1066(32)	0.052(22)
<i>Ph(21)</i>	C(21)	0.103(10)	0.4949(94)	0.3268(43)	0.087(25)
	C(22)	0.083(10)	0.3734(94)	0.3206(43)	0.198(28)
	C(23)	0.106(10)	0.3328(94)	0.2434(43)	0.114(26)
	C(24)	0.149(10)	0.4138(94)	0.1724(43)	0.159(27)
	C(25)	0.169(10)	0.5353(94)	0.1786(43)	0.249(28)
	C(26)	0.146(10)	0.5759(94)	0.2558(43)	0.130(27)

TABELLE 9 (fortgesetzt)

	Atom	x	y	z	U	
<i>p</i> -Tol(21)	C(27)	-0.0588(68)	0.7705(35)	0.4062(47)	0.182(28)	
	C(28)	-0.1170(68)	0.7796(35)	0.3315(47)	0.106(26)	
	C(29)	-0.2018(68)	0.8825(35)	0.3053(47)	^a	
	C(210)	-0.2285(68)	0.9763(35)	0.3539(47)	0.068(24)	
	C(211)	-0.1704(68)	0.9672(35)	0.4285(47)	0.141(27)	
	C(212)	-0.0856(68)	0.8643(35)	0.4547(47)	0.103(26)	
<i>p</i> -Tol(22)	C(213)	0.2585(40)	0.6534(68)	0.4679(50)	0.079(25)	
	C(214)	0.3007(40)	0.5880(68)	0.5415(50)	0.181(28)	
	C(215)	0.4240(40)	0.6141(68)	0.5693(50)	0.138(27)	
	C(216)	0.5050(40)	0.7056(68)	0.5235(50)	0.104(26)	
	C(217)	0.4627(40)	0.7710(68)	0.4499(50)	0.216(28)	
	C(218)	0.3395(40)	0.7449(68)	0.4221(50)	0.027(19)	
<i>p</i> -Tol(23)	C(219)	-0.0412(84)	0.4761(71)	0.6838(27)	0.207(28)	
	C(220)	-0.0088(84)	0.5886(71)	0.7024(27)	0.092(25)	
	C(221)	-0.0521(84)	0.6207(71)	0.7808(27)	0.049(22)	
	C(222)	-0.1277(84)	0.5403(71)	0.8407(27)	^a	
	C(223)	-0.1601(84)	0.4277(71)	0.8221(27)	0.129(27)	
	C(224)	-0.1168(84)	0.3956(71)	0.7436(27)	0.165(28)	
<i>Ph</i> (22)	C(225)	0.0812(57)	0.2378(35)	0.5710(40)	0.046(22)	
	C(226)	0.1400(57)	0.1971(35)	0.6448(40)	0.047(22)	
	C(227)	0.1970(57)	0.0773(35)	0.6604(40)	^a	
	C(228)	0.1953(57)	-0.0018(35)	0.6022(40)	0.078(24)	
	C(229)	0.1364(57)	0.0387(35)	0.5285(40)	0.161(28)	
	C(230)	0.0794(57)	0.1586(35)	0.5129(40)	0.118(27)	
<i>Ph</i> (23)	C(231)	-0.2723(30)	0.3558(63)	0.5579(46)	^a	
	C(232)	-0.3390(30)	0.4119(63)	0.4898(46)	0.190(28)	
	C(233)	-0.4605(30)	0.3658(63)	0.4726(46)	0.133(27)	
	C(234)	-0.5153(30)	0.2637(63)	0.5235(46)	0.090(25)	
	C(235)	-0.4486(30)	0.2076(63)	0.5916(46)	0.274(28)	
	C(236)	-0.3271(30)	0.2537(63)	0.6088(46)	0.167(28)	
<i>Methyl-C-Atome</i>						
<i>p</i> -Tol(11)	C(137)	0.520(12)	0.374(11)	-0.2922(83)	0.051(22)	
<i>p</i> -Tol(12)	C(138)	0.523(18)	-0.422(17)	-0.199(13)	0.121(27)	
<i>p</i> -Tol(13)	C(139)	-0.502(15)	0.426(13)	0.1061(97)	0.068(24)	
<i>p</i> -Tol(21)	C(237)	-0.286(16)	0.107(14)	-0.665(10)	0.089(25)	
<i>p</i> -Tol(22)	C(238)	0.623(17)	0.728(15)	0.535(11)	0.109(26)	
<i>p</i> -Tol(23)	C(239)	-0.124(12)	0.600(10)	0.9261(79)	0.051(22)	
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb(11)	0.040(1)	0.065(2)	0.082(3)	-0.003(1)	-0.013(1)	-0.005(1)
Pb(12)	0.040(1)	0.065(2)	0.082(3)	-0.003(1)	-0.013(1)	-0.005(1)
Pb(21)	0.133(4)	0.130(4)	0.088(4)	-0.002(3)	-0.009(3)	-0.044(3)
Pb(22)	0.133(4)	0.130(4)	0.088(4)	-0.002(3)	-0.009(3)	-0.044(3)

^a Wert von U kleiner als Standardabweichung, daher Angabe nicht sinnvoll.

Eisessig [4]. C/H-Analysen im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Mainz, Blei-Bestimmung komplexometrisch nach Aufschluss mit Nitriersäure. Zersetzungspunkte: Kofler-Block, Zers. unter Pb-Abscheidung,

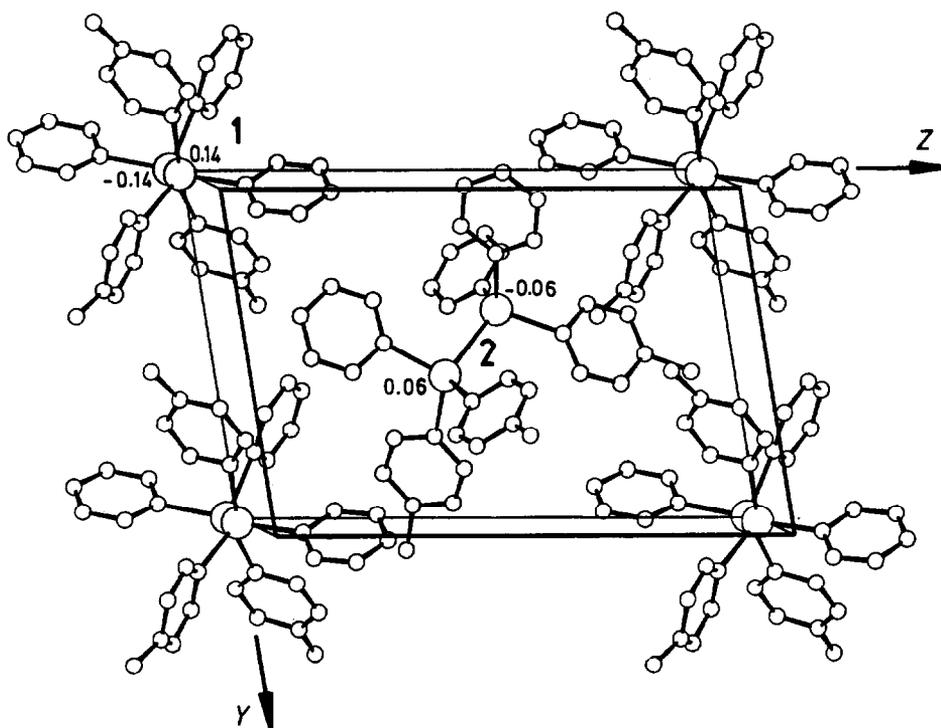


Fig. 4. Kristallstruktur von $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(p\text{-Tol})_3$ in Projektion auf die y, z -Ebene.

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 [28]. NMR-Spektren: Spektrometer WP 80 DS der Fa. Bruker; Konzentrationen 0.1 bis 0.2 g/ml CDCl_3 ; Proben temperatur 30°C ; externer Standard PbMe_4 für $\delta(^{207}\text{Pb})$ in Form von 1 ml einer käuflichen Mischung (Fa. AK Chemie, Biebesheim) von 60 Volumen-% Toluol und 40 Volumen-% PbMe_4 , verdünnt mit 2 ml CDCl_3 . Schwingungsspektren: FIR ($700\text{--}120\text{ cm}^{-1}$), Proben als Polyethylenpresslinge, Gerät Bruker IFS 113; Raman $3100\text{--}50\text{ cm}^{-1}$), Proben mikrokristallin in Kapillare, Gerät Coderg T 800, Anregung Ar-Lager 488 nm. Röntgenbeugung: Kappa-Diffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius; Rechnungen im Rechenzentrum der Universität Mainz (HB-66/80) mit SHELX-76 [29] und lokalen Programmen. Dichtebestimmung: Schwebemethode in Thoulet'scher Lösung.

Allgemeine Synthesevorschrift für Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{Pb}_2\text{R}'_3$

Zu 0.011 mol $\text{R}'_3\text{PbCl}$ in 20 ml THF werden bei -60°C unter Rühren 25 ml einer R_3PbLi -Lösung aus 0.0057 mol Pb_2R_6 innerhalb von 10 min zugetropft. Man rührt noch etwa 2 h weiter, während man die Badtemperatur allmählich auf 20°C ansteigen lässt; dabei löst sich ein anfangs ausgefallener Niederschlag wieder auf, und die hellgelbe bis bräunliche Lösung wird fast klar. Das Produkt wird durch Zugabe von 200 ml eiskaltem Methanol ausgefällt. Zur Reinigung fällt man aus einer konzentrierten Lösung in Benzen oder Chloroform erneut mit Methanol.

Darstellung von Tri-p-tolyl-triphenyldiplumban

Ausgangsverbindungen: (*p*-Tol)₃PbCl und Ph₃PbLi. Ausbeute: 9.0 g (89%) farb-
loser Feststoff, Zers. 132°C (Lit. 7: 87%, 132°C). Analyse: Gef.: C, 50.61; H, 3.82;
Pb, 45.0; C₃₉H₃₆Pb₂ (919.10) ber.: C, 50.97; H, 3.95; Pb, 45.1%.

Einkristalle: Eine gesättigte Lösung in einer 1/1-Mischung aus Chloroform/
Ethanol wurde im Abzug eingedunstet. Die entstandenen Kristallquader waren
durchweg verwachsen, doch liessen sich für röntgenographische Untersuchungen
geeignete Bruchstücke abtrennen. Aus Cyclohexan lassen sich gut ausgebildete
hexagonale Kristallplättchen der Zusammensetzung Pb₂Ph₃(*p*-Tol)₃ · 1Cyclohexan
[7] gewinnen, deren Struktur jedoch durch Lösungsmittelabgabe sehr schnell zusam-
menbricht; Versuche der Präparation unter Cyclohexan scheiterten.

Darstellung von Tri-o-tolyl-triphenyldiplumban

Ausgangsverbindungen: (*o*-Tol)₃PbCl und Ph₃PbLi. Ausbeute: 9.4 g (93%) blass-
gelber Feststoff, Zers. 168°C. Analyse: Gef.: C, 50.66; H, 3.82; Pb, 44.9; C₃₉H₃₆Pb₂
(919.10) ber.: C, 50.97; H, 3.95; Pb, 45.1%.

Darstellung von Tri-o-tolyl-tri-p-tolyldiplumban

Ausgangsverbindungen: (*o*-Tol)₃PbCl und (*p*-Tol)₃PbLi (Reaktion A in Tabelle
6 und Fig. 3). Das feuchte Rohprodukt wurde in 60 ml Chloroform gelöst, filtriert,
das Filtrat mit 100 ml Methanol versetzt und eingeeengt, bis sich ein Niederschlag
bildete (Restvolumen ca. 20 ml). Ausbeute 1.8 g (22%). Weitere Aufarbeitung der
Lösung ergab ein zähes öliges Produkt, das nicht zur Kristallisation zu bringen war.
Für die Elementaranalyse wurde ein Teil des Festproduktes aus siedendem Methanol
umkristallisiert; in 250 ml lösten sich etwa 0.1 g. Blassgelber Feststoff, Zers. 155°C.
Analyse: Gef.: C, 52.18; H, 4.13; Pb, 42.7; C₄₂H₄₂Pb₂ (961.18) ber.: C, 52.48; H,
4.40; Pb, 43.1%.

Ausgangsverbindungen: (*p*-Tol)₃PbCl und (*o*-Tol)₃PbLi (Reaktion B in Tabelle
6 und Fig. 3). Aufarbeitung wie oben, Ausbeute 5.2 g (49%), geringerer Anteil an
nicht kristallisierbarem Produkt.

Umsetzung von Ph₃PbLi mit C(PbPh₂Br)₄

Zu 2.0 g (0.0011 mol) C(PbPh₂Br)₄ in 20 ml THF wurden bei -50°C unter
Rühren 30 ml einer Ph₃PbLi-Lösung aus 0.0022 mol Pb₂Ph₆ innerhalb von 40 min
zutropft, dabei trat eine stetig zunehmende Rotfärbung auf. Die klare Lösung
wurde weitere 2 h bei allmählicher Temperatursteigerung auf 0°C gerührt und mit
100 g Eis versetzt, wonach die Farbe allmählich zu hellgelb verblasste. Der ausgefal-
lene Niederschlag (4.0 g) wurde abgesaugt, im Vakuum bei 40°C auf 100 ml
eingeeengt und mit 150 ml Methanol versetzt. Dabei fielen 2.1 g Pb₂Ph₆ aus, das
entspricht 27% der eingesetzten Bleimenge.

Bei einem zweiten Ansatz wurde nicht hydrolysiert, sondern die Produkte durch
Zugabe von 50 ml wasserfreiem Petroleumbenzin und Einengen im Vakuum gefällt.
Aus den 2.6 g rötlich verfärbtem Niederschlag konnte ebenfalls nur Pb₂Ph₆ als
einzige bleiorganische Verbindung isoliert werden.

Umsetzung von Pb₂Ph₆ mit Essigsäure / Acetanhydrid

Unter Reinstickstoffatmosphäre wurden 60 ml Essigsäure (MERCK p.a. mit

Garantieschein, Wassergehalt maximal 4% oder 0.14 mol in 60 ml) zur Entfernung von Wasser 3 h lang mit 28 ml (30 g bzw. 0.29 mol) Acetanhydrid unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Zugabe von 10.0 g (0.0088 mol) Pb_2Ph_6 wurde unter Rühren die Temperatur innerhalb einer Stunde bis zum Siedepunkt gesteigert. Bei etwa 80°C löste sich das suspendierte Diplumban plötzlich auf. Nach weiteren 20 h Kochen wurde die klare hellgelbe Lösung abgekühlt und in 500 ml einer eiskalten 1/1-Mischung aus Ether/Aceton gegossen, wobei ein farbloser Niederschlag von $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ fiel, der nach Trocknen im Vakuum über KOH 3.1 g (0.0095 mol) wog. Die restliche Lösung ergab beim Eindampfen im Vakuum (20 Torr, Bad 80°C) 3.7 g (0.077 mol) $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$. Bei weiteren Ansätzen wurde (A) die Reaktion abgebrochen, sobald sich das Pb_2Ph_6 bei knapp 80°C gelöst hatte, (B) bei maximal 50°C gerührt, dabei ging Pb_2Ph_6 im Verlauf von 3 h allmählich in Lösung.

In beiden Fällen ergab die Aufarbeitung auch mengenmässig die gleichen Produkte wie beim ersten Ansatz. Der Nachweis erfolgte durch Mischschmelzpunkt und Debye-Scherrer-Diagramm.

Röntgenmessung an $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(p\text{-Tol})_3$

Vermessen wurde das Fragment eines flachen Plättchens (Ausmasse $0.35 \times 0.15 \times 0.10$ mm), das auf die Spitze eines Glasfadens geklebt und gegen Feuchtigkeitskondensation (Messtemperatur -40°C) durch eine übergezogene Glaskapillare geschützt war. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte im $\omega/2\theta$ -Modus mit monochromatisierter Mo-K_α -Strahlung. Der Reflexverlauf der Standardreflexe zeigte einen Intensitätsabfall um 6%, der linear korrigiert wurde. Nach den üblichen Korrekturen verblieben 6051 unabhängige Reflexe (bis $\sin \theta/\lambda$ 0.0059 pm^{-1}); 4455 davon hatten $I < 2\sigma(I)$ und wurden nicht weiter verwendet.

Kristallstrukturbestimmung von $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(p\text{-Tol})_3$

Die ursprüngliche Lösung der Struktur (Patterson-Synthese - Verfeinerung - Differenz-Fourier-Synthesen - Verfeinerung) war nur in der centrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ möglich und ergab centrosymmetrische $\text{Pb}_2(\text{C}_6)_6$ -Grundgerüste für die beiden unabhängigen Moleküle. Übergang zur acentrischen Raumgruppe $P1$ und mehrere Differenz-Fourier-Synthesen ergaben die Methylgruppenverteilung der Fig. 4. Aufgrund der starken centrosymmetrischen Korrelationen war eine weitere Verfeinerung erst möglich, nachdem die korrelierenden Pb-Atome identische anisotrope Temperaturfaktoren erhalten hatten und die Pb-C-Abstände auf 223 pm fixiert waren. Molekül 1 ist leicht, Molekül 2 stärker fehlgeordnet; eine Auflösung war bei dem ohnehin schlechten Reflex/Parameter-Verhältnis (1596/190) nicht möglich. Endverfeinerung: $R = 0.155$ ($R_w = 0.163$ mit $w = k/(\sigma^2(F) + gF^2)$ und $g = 0.111$). Tabellen der gemessenen und berechneten Strukturamplituden können angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Dr 109/6-3) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 T.N. Mitchell und G. Walter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1977) 1842.
- 2 S. Adams und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 295.
- 3 J.D. Kennedy und W. McFarlane, *J. Organomet. Chem.*, 80 (1974) C47; J.D. Kennedy, W. McFarlane und B. Wrackmeyer, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1299.
- 4 L.C. Willemsens, *Investigations in the Field of Organolead Chemistry*, Schotanus and Jens, Utrecht, 1965.
- 5 N. Kleiner und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 151.
- 6 H. Gilman und R.W. Leeper, *J. Org. Chem.*, 16 (1951) 466.
- 7 L.C. Willemsens und G.J.M. van der Kerk, *Progress Report No. 25, Internat. Lead and Zinc Research Organ., Proj. LC-18* (1966).
- 8 V.G. Kumar Das und P.R. Wells, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1970) 143.
- 9 R.E. Dessy und P.M. Weissmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5129.
- 10 E.J. Bulten und J.G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, 11 (1968) P19; *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 91 (1972) 1041.
- 11 L.C. Willemsens und G.J.M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1970) 471.
- 12 E. Wiberg und H. Behringer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 329 (1964) 290.
- 13 T. Birchall und J.P. Johnson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 69.
- 14 W. Drenth, M.J. Janssen, G.J.M. van der Kerk und J.A. Vliegthart, *J. Organomet. Chem.*, 2 (1964) 265.
- 15 J.D. Kennedy, W. McFarlane und G.S. Pyne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 2332.
- 16 R.J.H. Clark, A.G. Davies, R.J. Puddephatt und W. McFarlane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1334.
- 17 N. Kleiner und M. Dräger, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 477.
- 18 T.N. Mitchell, J. Gröhling und F. Huber, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 960.
- 19 G.E. Maciel und J.L. Dallas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3039.
- 20 V.I. Korunsky, M.B. Taraban, T.V. Leshina, O.I. Margorskaya und N.S. Vyazankin, *J. Organomet. Chem.*, 215 (1981) 179.
- 21 P.A. Bulliner, C.O. Quicksall und T.G. Spiro, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 13.
- 22 H. Preut und F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 419 (1976) 92.
- 23 E. Krause und G.G. Reissaus, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 55 (1922) 888.
- 24 E. Krause, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 54 (1921) 2060.
- 25 P.R. Austin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53 (1931) 1548.
- 26 H. Gilman und J.D. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51 (1929) 3112.
- 27 P.R. Austin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53 (1931) 3514.
- 28 B. Mattson und E. Carberry, *J. Chem. Educ.*, 50 (1973) 511.
- 29 G. Sheldrick, *Cambridge* 1976.