

Journal of Organometallic Chemistry, 415 (1991) 349–362
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21940

Über gemischte Gruppe 14–Gruppe 14-Bindungen

IV *. Hexa-*p*-tolylethan-Analoga $p\text{-Tol}_6\text{Sn}_2$, $p\text{-Tol}_6\text{PbSn}$ und $p\text{-Tol}_6\text{Pb}_2$: Darstellung, Homöotype Strukturen, NMR-Kopplungen und Valenzschwingungen

Claudia Schneider ** und Martin Dräger *

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

(Eingegangen den 5. April 1991)

Abstract

$p\text{-Tol}_6\text{PbSn}$ has been synthesized by reaction of $p\text{-Tol}_3\text{PbLi}$ with $p\text{-Tol}_3\text{SnI}$ in THF/ether (1:2) at -78°C . The crystal structures of $p\text{-Tol}_4\text{Pb}$ ($I\bar{4}$) and of $p\text{-Tol}_6\text{Sn}_2$, $p\text{-Tol}_6\text{PbSn}$ and $p\text{-Tol}_6\text{Pb}_2$ have been determined. The three dinuclear compounds crystallize not strictly isomorphous. They exhibit the same space group ($R\bar{3}$) and rather similar unit cell dimensions. Yet according to the solvent of crystallization, two types with differing atomic position parameters can be distinguished ("homoeotypism with differences of parameters" in the definition of Laves). In both types, the individual molecules have a chiral C_3 -symmetric conformation and the non-chiral unit cell encloses both enantiomers. The metal-metal distances are Sn–Sn = 2.777(1), Pb–Sn = 2.813(2) and Pb–Pb = 2.851(1) Å. NMR (^{13}C , ^{119}Sn , ^{207}Pb) and Raman data are given ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 4570$, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{207}\text{Pb}) = 3640$ Hz; $\nu(\text{Sn}-\text{Sn}) = 131$, $\nu(\text{Pb}-\text{Sn}) = 114$, $\nu(\text{Pb}-\text{Pb}) = 105$ cm^{-1}).

Zusammenfassung

Reaktion von $p\text{-Tol}_3\text{PbLi}$ mit $p\text{-Tol}_3\text{SnI}$ in THF/Ether (1:2) bei -78°C gibt $p\text{-Tol}_6\text{PbSn}$. Die Kristallstrukturen von $p\text{-Tol}_4\text{Pb}$ ($I\bar{4}$) und von $p\text{-Tol}_6\text{Sn}_2$, $p\text{-Tol}_6\text{PbSn}$ und $p\text{-Tol}_6\text{Pb}_2$ wurden bestimmt. Die drei zweikernigen Verbindungen kristallisieren nicht im strengen Sinne isomorph. Sie besitzen dieselbe Raumgruppe ($R\bar{3}$) und recht ähnliche Gitterkonstanten. Doch können in Abhängigkeit vom Lösungsmittel der Kristallisation zwei Typen mit differierenden Lageparametern der Atome unterschieden werden ("Homöotypie mit Unterschieden in den Parametern" gemäß der Definition von Laves). In beiden Typen besitzen die Einzelmoleküle eine chirale C_3 -symmetrische Konformation und die achirale Elementarzelle enthält beide Enantiomere. Die Metall-Metall-Abstände sind Sn–Sn = 2.777(1), Pb–Sn = 2.813(2) und Pb–Pb = 2.851(1) Å. NMR- (^{13}C , ^{119}Sn , ^{207}Pb) und Raman-Daten wurden ermittelt ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 4570$, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{207}\text{Pb}) = 3640$ Hz; $\nu(\text{Sn}-\text{Sn}) = 131$, $\nu(\text{Pb}-\text{Sn}) = 114$, $\nu(\text{Pb}-\text{Pb}) = 105$ cm^{-1}).

* III. Mitteilung siehe Lit. 1.

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

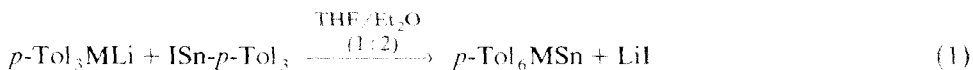
Einleitung

Im Zuge unserer Bemühungen um Klärung der Bindungsverhältnisse bei homo- und heteronuklearer Verknüpfung zwischen Elementen der Gruppe 14 [2] synthetisierten wir Sn–Sn-, Pb–Pb- und Sn–Pb-Ethan-Analoga mit *p*-Tolyl-Substitution und verglichen diese zweikernigen Verbindungen mit ihren einkernigen Homologen *p*-Tol₄Sn und *p*-Tol₄Pb. Untersuchungsmethoden waren neben der Röntgenstrukturanalyse, die NMR- (¹³C, ¹¹⁹Sn, ²⁰⁷Pb) und die Raman-Spektroskopie. Strukturell sind die drei Ethan-Analoga nur bei oberflächlicher Betrachtung streng isomorph. Eine genauere Analyse der gefundenen Atomlagen zeigt, daß die drei Verbindungen je nach Lösungsmittel in einer von zwei Modifikationen kristallisieren, die durch eine Raumgruppen-fremde Symmetrieeoperation ineinander überführbar sind. Ein solcher Isomorphie-Zusammenhang wird in der Nomenklatur der Göttinger Isomorphie-Besprechung von 1943 als "Homöotypie mit Unterschieden in den Parametern" bezeichnet (Laves [3]).

Synthesen

Das Monostannan *p*-Tol₄Sn entsteht nach Krause [4] durch Umsetzung von Grignard-Reagenz mit SnCl₄. Die analoge Reaktion mit PbCl₂ führt nach Willemssens [5] zum Diplumban *p*-Tol₆Pb₂, das bei 240 °C zum Monoplumban *p*-Tol₄Pb und elementarem Blei disproportioniert.

Die Wurtz-analoge Kopplung von *p*-Tol₃PbLi mit *p*-Tol₃SnI bei –78 °C in einem THF/Et₂O-Gemisch ergibt *p*-Tol₆PbSn (Gl. 1). Die homonukleare Verbindung *p*-Tol₆Sn₂ entsteht bei 20 °C aus *p*-Tol₃SnLi und *p*-Tol₃SnI (Gl. 1).



(M = Pb, Sn)

Der Verlauf der Kopplungsreaktionen ist stark lösungsmittelabhängig: Synthesen nur in gut solvatisierendem THF führen zu Nebenreaktionen (Lithium-Halogen austausch und Wanderung aromatischer Gruppen).

Röntgenstrukturanalysen

p-Tol₄Pb

Tetra-*p*-tolylplumban kristallisiert isomorph zu *p*-Tol₄Sn [6] in der Raumgruppe *I* $\bar{4}$ (Nr. 82). Die Struktur wurde bis *R* = 0.0272 verfeinert. Tabelle 1 enthält die Lage- und Temperaturparameter. Fig. 1 zeigt das S₄-symmetrische *p*-Tol₄Pb-Molekül.

In Tabelle 2 ist die Bindungsgeometrie von *p*-Tol₄Pb dem Ph₄Pb (Raumgruppe *P* $\bar{4}$ ₂*c* [7]) und dem *p*-Tol₄Sn [6] gegenübergestellt. Die Differenz im Pb–C-Abstand zwischen Ph₄Pb und *p*-Tol₄Pb liegt im Bereich der Fehlergrenzen. Der Tetraeder um Pb, bzw. um Sn, ist bei *p*-Tol-Substitution entlang der S₄-Achse stärker gestaucht als bei Ph-Substitutionen. Die Ausrichtung einer jeden Tolylgruppe relativ zu den drei anderen Pb–C-Bindungen ist entsprechend der S₄-Symmetrie für alle vier *p*-Tol-Gruppen gleich.

Tabelle 1

Atomlagen und Temperaturfaktoren von $p\text{-Tol}_4\text{Pb} - \bar{I}4$

Gruppe	Atom	x	y	z	U_{eq}^a
	Pb	0.00000	0.00000	0.00000	0.0417(1)
$p\text{-Tol}$	C(1)	-0.0337(4)	0.1313(4)	0.1866(11)	0.045(2)
	C(2)	-0.1155(5)	0.1843(5)	0.1350(14)	0.062(4)
	C(3)	-0.1392(6)	0.2664(6)	0.2501(17)	0.071(4)
	C(4)	-0.0833(5)	0.2970(5)	0.4149(15)	0.066(4)
	C(5)	-0.0018(5)	0.2430(5)	0.4661(18)	0.061(4)
	C(6)	0.0223(4)	0.1614(5)	0.3542(11)	0.053(3)
	C(7)	-0.1091(8)	0.3866(7)	0.5468(23)	0.098(9)

^a $U_{\text{eq}} = 1/3$ der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors. $p\text{-Tol}_6\text{Pb}_2$, $p\text{-Tol}_6\text{PbSn}$ und $p\text{-Tol}_6\text{Sn}_2$

Die drei Substanzen sind nur bezüglich Raumgruppe ($R\bar{3}$, Nr. 148) und Gitterkonstanten der Elementarzelle (Tab. 9 und 10) isomorph. Bezüglich der Lageparameter treten zwei Typen **A** und **B** auf, wobei Kristalle des Typs **A** aus Chloroform, Kristalle des Typs **B** aus Benzol gewonnen wurden. Tabelle 3 stellt die Parameter beider Typen für $p\text{-Tol}_6\text{Sn}_2$ einander gegenüber.

Die Parameter der Sn-Atome sind in beiden Typen gleich. Für die C-Atome gilt der Zusammenhang Typ **A**: $C(x, y, z)$ entspricht Typ **B**: $C(\bar{x}, x - y, z)$.

Diese Operation ist in der vorliegenden Raumgruppe $R\bar{3}$ nicht enthalten. Es ist eine Spiegelung an einer Symmetrieebene der nicht-isomorphen Obergruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166). Figur 2 zeigt beide Typen des $p\text{-Tol}_6\text{Sn}_2$ in Projektion auf die xy -Ebene; die Pseudo-Symmetrieebene des Übergang von Typ **A** zu Typ **B** ist miteingezeichnet.

Eine solche Isomorphiebeziehung wird—wie einleitend ausgeführt—nach Laves [3] als "Homöotypie mit Unterschieden in den Parametern" bezeichnet. Ein gleich-

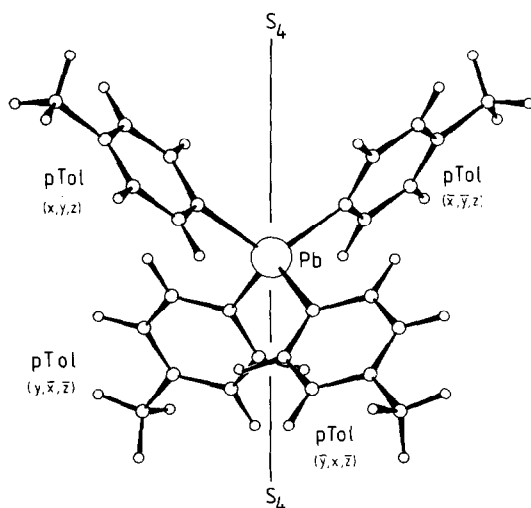


Fig. 1. Gefundenes $p\text{-Tol}_4\text{Pb}$ -Molekül mit eingezeichneter S_4 -Achse und dadurch erzeugten Punktlagen an den vier äquivalenten $p\text{-Tol}$ -Gruppen.

Tabelle 2

Bindungsgeometrie von Ph_4Pb , $p\text{-Tol}_4\text{Pb}$ und $p\text{-Tol}_4\text{Sn}$

Atome	Ph_4Pb [7] $P\bar{4}2_1c$	$p\text{-Tol}_4\text{Pb}$ $I\bar{4}$	$p\text{-Tol}_4\text{Sn}$ [6] $I\bar{4}$
<i>Bindungslängen [Å]</i>			
M–C(1)	2.19(3)	2.217(6)	2.147(6)
$\overline{\text{C}}\text{--}\overline{\text{C}}_{\text{Ring}}$	1.397	1.382	1.392
C–C _{Me}		1.54(1)	1.510(13)
<i>Bindungswinkel [°]</i>			
C(1)–M–C(1) (\bar{x}, \bar{y}, z)	111.5	115.4(3)	114.4(3)
C(1)–M–C(1) (y, \bar{x}, \bar{z})	108.4	106.6(1)	107.0(2)
$\overline{\text{C}}\text{--}\overline{\text{C}}\text{--}\overline{\text{C}}$		120.3	120.4
<i>Verdrillung einer p-Tol-Gruppe [°] ^a</i>			
C(1)–C(6)–M–C(1) (\bar{x}, \bar{y}, z)	+ 58.9	+ 48.0(3)	+ 49.1
C(1)–C(6)–M–C(1) (y, \bar{x}, \bar{z})	– 60.5	– 70.1(3)	– 69.3
C(1)–C(6)–M–C(1) (\bar{y}, x, \bar{z})	– 1.8	– 13.9(3)	– 13.2

^a Relativ zu den drei anderen Pb–C-Bindungsachsen.

zeitiges Vorkommen beider Typen im gleichen Kristallindividuum würde zu meroedrischen Zwillingen, d.h. zu einer idealen Überlagerung ihrer reziproken Gitter führen. Tests nach der Methode von Britton [8] schlossen diese Möglichkeit für alle vier durchgeführten Kristallstrukturanalysen aus. Tabelle 4 enthält die gefundenen Parameter für Typ A der Verbindungen $p\text{-Tol}_6\text{Pb}_2$ und $p\text{-Tol}_6\text{PbSn}$. In letzterer Verbindung sind die Pb- und Sn-Atome statistisch 1:1 auf identischen Plätzen angeordnet. Qualitativ besitzen alle drei Ethan-Analoga mit Sn–Sn-, Pb–Pb- und Pb–Sn-Bindungsachse die gleiche C_3 -symmetrische Gestalt. Figur 3 zeigt das $p\text{-Tol}_6\text{PbSn}$ -Molekül mit eingezeichneter dreizähliger Achse.

Die Bindungsgeometrien von $p\text{-Tol}_6\text{Pb}_2$ (Typ A), $p\text{-Tol}_6\text{PbSn}$ (Typ A) und $p\text{-Tol}_6\text{Sn}_2$ (Typ A und B) sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Das gemäß den Parametern der Tabelle 3 betrachtete $p\text{-Tol}_6\text{Sn}_2$ -Molekül vom Typ B ist enantiomer zu den drei Molekülen vom Typ A; die achirale Elementarzelle enthält in allen vier Fällen beide Enantiomere. Die Metall–Metall-Abstände stimmen mit den Summen der kovalenten Radien und den bei Phenyl-Substitution gefundenen Werten [2.9] überein. Die Metall–Kohlenstoff-Abstände liegen in den erwarteten Bereichen. Die Metalle sind annähernd tetraedrisch koordiniert, wobei beide Tetraeder entlang der C_3 -Bindungsachse gedehnt sind: der C–M–C-Winkel ist verkleinert und der M–M–C-Winkel aufgeweitet. Die C–M–M–C-Torsionswinkel weichen vom Idealwert 60° für gestaffelte Konformation ab (siehe Fig. 2), wodurch die Centrosymmetrie deutlich verletzt wird (Abweichung der Torsionswinkel bis zu 30°). Die Tolygruppen zeigen eine propellerartige Verdrillung.

Spektroskopie

¹³C-NMR-Daten

Tabelle 6 enthält die ¹³C-NMR-Daten der p -Tolyl-substituierten mononuklearen Ar_4M - und dinuklearen Ar_6M_2 - und $\text{Ar}_6\text{MM}'$ -Verbindungen im Vergleich zu

Tabelle 3

Atomlagen und Temperaturfaktoren von p -Tol₆Sn₂ (Typ A und Typ B)— $R\bar{3}$

Gruppe	Atom	p -Tol ₆ Sn ₂ (Typ A)			p -Tol ₆ Sn ₂ (Typ B)			U_{eq} ^a			
		x	y	z	x	y	z	x	y	z	
	Sn(1)	0.00000	0.00000	0.33777(2)	0.00000	0.00000	0.33763(1)	0.00000	0.00000	0.33763(1)	0.0553(2)
	Sn(2)	0.00000	0.00000	0.41333(2)	0.0591(3)	0.00000	0.41325(1)	0.00000	0.00000	0.41325(1)	0.0570(2)
p -Tol(1)	C(10)	0.1684(4)	0.1184(4)	0.3163(1)	0.053(3)	0.0492(3)	0.31608(9)	0.1681(3)	0.0492(3)	0.31608(9)	0.053(1)
	C(11)	0.2378(5)	0.2285(5)	0.3307(1)	0.065(3)	0.0080(3)	0.3305(1)	0.2374(3)	0.0080(3)	0.3305(1)	0.066(2)
	C(12)	0.3461(5)	0.3034(5)	0.3160(1)	0.070(4)	0.0408(3)	0.3159(1)	0.3456(3)	0.0408(3)	0.3159(1)	0.067(2)
	C(13)	0.3876(4)	0.2716(5)	0.2864(1)	0.065(3)	0.1141(3)	0.2862(1)	0.3879(3)	0.1141(3)	0.2862(1)	0.065(2)
	C(14)	0.3200(5)	0.1629(5)	0.2721(1)	0.065(3)	0.1562(3)	0.2718(1)	0.3195(3)	0.1562(3)	0.2718(1)	0.064(2)
	C(15)	0.2117(5)	0.0871(5)	0.2862(1)	0.062(3)	0.1242(3)	0.2864(1)	0.2125(3)	0.1242(3)	0.2864(1)	0.062(2)
C(16)	0.5058(5)	0.3571(6)	0.2699(1)	0.096(5)	0.1471(4)	0.2701(1)	0.5054(4)	0.1471(4)	0.2701(1)	0.097(3)	
p -Tol(2)	C(20)	0.1207(4)	0.1681(4)	0.4353(1)	0.053(3)	-0.0470(3)	0.43513(9)	0.1201(3)	-0.0470(3)	0.43513(9)	0.053(1)
	C(21)	0.2059(4)	0.1823(5)	0.4596(1)	0.062(3)	0.0244(3)	0.4595(1)	0.2063(3)	0.0244(3)	0.4595(1)	0.060(2)
	C(22)	0.2782(5)	0.2887(5)	0.4753(1)	0.066(3)	-0.0100(3)	0.4756(1)	0.2793(3)	-0.0100(3)	0.4756(1)	0.065(2)
	C(23)	0.2672(4)	0.3841(4)	0.4676(1)	0.060(3)	-0.1162(3)	0.4677(1)	0.2683(3)	-0.1162(3)	0.4677(1)	0.061(2)
	C(24)	0.1822(5)	0.3703(5)	0.4432(1)	0.063(3)	-0.1881(3)	0.4433(1)	0.1823(3)	-0.1881(3)	0.4433(1)	0.062(2)
	C(25)	0.1104(4)	0.2646(5)	0.4276(1)	0.062(3)	-0.1549(3)	0.4272(1)	0.1107(3)	-0.1549(3)	0.4272(1)	0.060(2)
C(26)	0.3455(6)	0.5004(5)	0.4863(1)	0.093(4)	-0.1539(4)	0.4861(1)	0.3466(4)	-0.1539(4)	0.4861(1)	0.091(3)	

^a $U_{eq} = 1/3$ der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

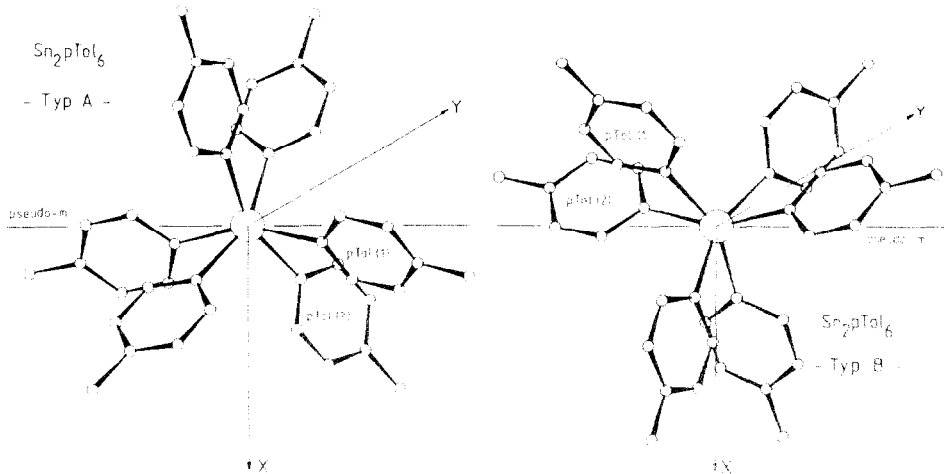


Fig. 2. Typ A (links) und Typ B (rechts) des $p\text{-Tol}_6\text{Sn}_2$ in Projektion auf die π -Ebene mit eingezeichneter Pseudo-Symmetrieebene des Übergangs.

Literaturdaten der Phenylderivate. Die chemischen Verschiebungen der Phenyl-Verbindungen sind in der Reihung $C(1) > C(2/6) > C(3/5) > C(4)$ nach tiefem Feld gegenüber Benzol verschoben. Bei den p -Tolyl-Derivaten findet sich für Zinn und Blei die Folge Sn: $C(4) > C(2/6) > C(1) > C(3/5)$, Pb: $C(1) > C(4) \geq C(2/6) > C(3/5)$. Für die entschirmende Wirkung der Methylgruppe gilt demnach $\text{Pb} > \text{Methyl} > \text{Sn}$.

Ebenfalls in der Tabelle aufgeführt sind die Kopplungskonstanten $J(\text{Sn}-\text{C})$ bzw. $J(\text{Pb}-\text{C})$ für die Substanzen, deren Stabilität in Lösung für die benötigte lange Meßzeit ausreichend ist. Die Abnahme um 200 Hz für $^1J(\text{Pb}-\text{C})$ beim Übergang von Ar_4Pb zu Ar_6Pb_2 läßt sich mit den veränderten Bindungsverhältnissen bei Ersatz eines Phenylrings durch eine Ar_3Pb -Gruppe erklären. Mit Ausnahme der Diplumbane variieren die Beträge der Kopplungskonstanten gemäß $C(1) > C(3/5) > C(2/6) > C(4)$. Für Diplumbane gilt $C(1) > C(2/6) > C(3/5) > C(4)$.

^{119}Sn - und ^{207}Pb -NMR-Daten

In Tabelle 7 sind die ^{119}Sn - und ^{207}Pb -NMR-Daten der p -Tolylsubstituierten mono- und dinuklearen Substanzen den Phenylderivaten gegenübergestellt.

Das Blei-Atom reagiert sensibler auf Veränderungen der Bindungsverhältnisse als das Zinnatom. So zeigen die Verbindungen in der Reihe $\text{Ar}_6\text{Pb}_2 < \text{Ar}_4\text{Pb} < \text{Ar}_6\text{PbSn}$ einen Hochfeldshift des ^{207}Pb -Signals von 180 ppm, während der Ersatz eines Zinnatoms durch ein Bleiatom in Ar_6Sn_2 einen Tieffeldshift des ^{119}Sn -Signals um 80 ppm bewirkt. Die Kopplungskonstanten $^1J(\text{Pb}-\text{Sn})$ liegen im Bereich um 3500 Hz.

Der Übergang von Phenyl- zu p -Tolyl-Substitution bewirkt nur eine geringfügige Verschiebung der ^{119}Sn - und ^{207}Pb -Signale zu tiefem Feld. Deutlicher ausgeprägt ist ein leichtes Anwachsen der Kopplungen $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$ und $^1J(^{119}\text{Sn}-^{207}\text{Pb})$.

Schwingungsdaten

Tabelle 8 zeigt die Metall-Metall-Valenzschwingungen aus den Raman-Spektren. Diese liegen im Bereich von $100\text{--}140\text{ cm}^{-1}$. Eine Erhöhung der Masse des Metall-

Tabelle 4
Atomlagen und Temperaturfaktoren von p -Tol₆Pb₂ und p -Tol₆PbSn — R3

Gruppe	p -Tol ₆ Pb ₂ (Typ A)				p -Tol ₆ PbSn (Typ A)			
	x	y	z	U_{eq}^a	x	y	z	U_{eq}^a
Pb(1)	0.00000	0.00000	0.33626(2)	0.0700(4)	0.00000	0.00000	0.33723(3)	0.0729(9) ^b
Sn(1)					0.00000	0.00000	0.33723(3)	0.0729(9) ^b
Pb(2)	0.00000	0.00000	0.41256(2)	0.0760(4)	0.00000	0.00000	0.41276(4)	0.085(1) ^b
Sn(2)					0.00000	0.00000	0.41276(4)	0.085(1) ^b
p -Tol(1)	C(10)	0.1700(8)	0.1248(9)	0.3141(3)	0.064(7)	0.1680(10)	0.3145(3)	0.073(4) ^c
	C(11)	0.2407(11)	0.2330(10)	0.3290(3)	0.075(8)	0.2405(11)	0.3297(3)	0.083(4) ^c
	C(12)	0.3494(10)	0.3123(9)	0.3158(3)	0.072(7)	0.3477(10)	0.3152(3)	0.073(4) ^c
	C(13)	0.3921(9)	0.2836(10)	0.2864(3)	0.075(8)	0.3919(11)	0.2861(3)	0.075(4) ^c
	C(14)	0.3248(10)	0.1720(10)	0.2706(2)	0.076(8)	0.3254(10)	0.2711(3)	0.079(4) ^c
	C(15)	0.2161(9)	0.0966(9)	0.2850(2)	0.066(7)	0.2165(10)	0.2853(3)	0.074(3) ^c
	C(16)	0.5103(10)	0.3686(11)	0.2706(3)	0.105(10)	0.5076(11)	0.2707(3)	0.117(5) ^c
p -Tol(2)	C(20)	0.1256(9)	0.1733(8)	0.4353(2)	0.063(6)	0.1222(10)	0.4353(3)	0.077(4) ^c
	C(21)	0.2097(10)	0.1845(10)	0.4599(3)	0.076(8)	0.2078(10)	0.4596(3)	0.074(4) ^c
	C(22)	0.2827(10)	0.2902(10)	0.4768(3)	0.074(7)	0.2798(10)	0.4761(3)	0.083(4) ^c
	C(23)	0.2742(10)	0.3858(9)	0.4691(3)	0.077(7)	0.2693(11)	0.4680(3)	0.073(4) ^c
	C(24)	0.1900(10)	0.3769(10)	0.4432(3)	0.071(7)	0.1866(10)	0.4433(2)	0.067(3) ^c
	C(25)	0.1181(9)	0.2723(10)	0.4276(3)	0.071(7)	0.1148(10)	0.4275(3)	0.078(4) ^c
	C(26)	0.3466(11)	0.5030(10)	0.4873(3)	0.107(10)	0.3456(11)	0.4878(11)	0.108(5) ^c

^a U_{eq} = 1/3 der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors. ^b Besetzung Pb(1): Sn(1) und Pb(2): Sn(2) jeweils 1:1 (Besetzungsfaktoren 0.16667). ^c Isotropes U .

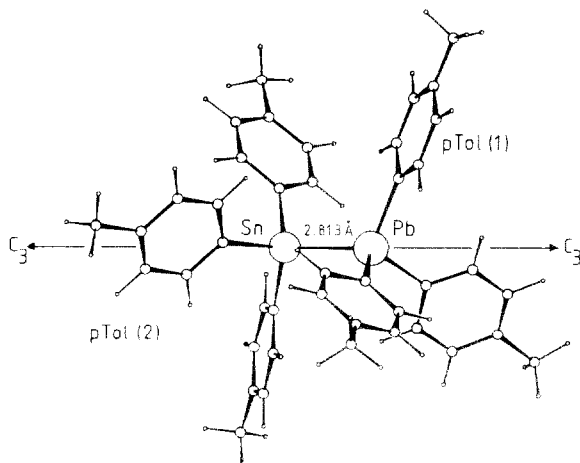


Fig. 3. Gefundenes $p\text{-Tol}_6\text{PbSn}$ -Molekül mit eingezeichneter C_3 -Achse.

atoms oder des organischen Restes führt zu einer Erniedrigung der Wellenzahlen der Metall–Metall-Schwingung.

Experimentelles

Darstellung der $p\text{-Tol}_3\text{MLi}$ -Lösungen

Die Spaltung der Blei–Blei-Bindung in Diplumbanen mit Lithium in THF erfolgt gemäß einer Vorschrift von Willemsens [17]. Die erhaltene Blei–Lithium-Lösung ist

Tabelle 5

Bindungsgeometrien von $p\text{-Tol}_6\text{Pb}_2$, $p\text{-Tol}_6\text{PbSn}$ und $p\text{-Tol}_6\text{Sn}_2$ (Typ A und B)

Atome	$p\text{-Tol}_6\text{Pb}_2$ Typ A	$p\text{-Tol}_6\text{PbSn}$ Typ A	$p\text{-Tol}_6\text{Sn}_2$ Typ A	Typ B ^a
<i>Bindungslängen [Å]</i>				
M(1)–M(2)	2.851(1)	2.813(2)	2.777(1)	2.778(1)
M(1)–C(10)	2.178(9)	2.16(1)	2.144(5)	2.139(4)
M(2)–C(20)	2.218(9)	2.18(1)	2.155(5)	2.139(5)
$\overline{C-C}_{\text{Ring}}$	1.38	1.39	1.382	1.385
$\overline{C-C}_{\text{M-C}}$	1.51	1.50	1.53	1.52
<i>Bindungswinkel [°]</i>				
M(1)–M(2)–C(10)	112.3(3)	113.0(3)	111.6(1)	111.7(1)
M(1)–M(2)–C(20)	112.5(3)	112.7(3)	112.0(1)	112.1(1)
C(10)–M(1)–C(10)′	106.5(3)	105.7(4)	107.3(1)	107.1(1)
C(20)–M(2)–C(20)′	106.3(3)	106.1(4)	106.8(1)	106.8(1)
<i>Torsionswinkel [°]</i>				
C(10)–M(1)–M(2)–C(20)	+ 30.3(6)	+ 32.1(7)	+ 32.7(3)	– 32.4(1)
C(10)–M(1)–M(2)–C(20)′	– 89.7(6)	– 87.9(7)	– 87.3(3)	– 87.6(1)
<i>Phenylgruppenverdrillung [°]</i>				
M(1)	– 40.3(5)	– 41.5(6)	– 42.0(3)	+ 42.2(1)
M(2)	+ 56.5(1.3)	+ 57.0(5)	+ 57.6(2)	– 57.5(1)

^a Anderes Enantiomer als bei Typ A. Die achirale Elementarzelle enthält beide Enantiomere.

Tabelle 6

 ^{13}C -NMR-Daten der Phenyl- und *p*-Tolyl-Gruppen (δ (ppm), $J(^{13}\text{C}-^{207}\text{Pb})$ und $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$ (Hz)) für Pb- und Sn-Verbindungen in CDCl_3 (gesättigte Lösungen)

Verbindung	C(1) (<i>ipso</i>)		C(2,6) (<i>ortho</i>)		C(3,5) (<i>meta</i>)		C(4) (<i>para</i>)		C(Me)	
	δ	1J	δ	2J	δ	3J	δ	4J	δ	δ
Ph_4Sn [10]	138.0		137.3	37.3	129.1	50.6	128.6	5.0		
<i>p</i> - ToI_4Sn	134.5		137.2	38.6	129.4	52.7	138.8	11.4		21.5
Ph_4Pb [11]	150.1	481	137.7	68.0	129.5	80.0	128.6	20.0		
<i>p</i> - ToI_4Pb	146.4	492.4	137.4	69.8	130.1	82.9	138.1	19.5		21.3
Ph_6Sn_2 [11]	139.2		137.5	40.5	128.7	47.6	128.7			
<i>p</i> - ToI_6Sn_2	135.8		137.5	45.7	129.5	48.8	138.4			21.4
Ph_6Pb_2 [11]	153.0		137.9	70.4	129.7	65.9	128.2	16.1		
<i>p</i> - ToI_6Pb_2	149.5	180.2	137.8	72.5	130.3	68.5	137.8	8.0		21.3
<i>Ph_6PbSn</i>										
$\text{Ph}_3\text{Sn-}$ [12]	140.2		137.4		128.8		129.1			
$\text{Ph}_3\text{Pb-}$ [12]	150.1		138.0	66.9	129.3		127.9			
<i>p</i> - ToI_6PbSn										
<i>p</i> - $\text{ToI}_3\text{Sn-}$	139.7		137.4		129.6		137.3			21.3
<i>p</i> - $\text{ToI}_3\text{Pb-}$	146.7		137.9		130.1		137.7			21.3

Tabelle 7

^{119}Sn - und ^{207}Pb -NMR-Daten (δ (ppm) und 1J (Hz)) für Phenyl- und *p*-Tolyl-substituierte Verbindungen (gesättigte Lösungen in CDCl_3)

Verbindung	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$^1J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})^a$	$\delta(^{207}\text{Pb})$	$^1J(^{119}\text{Sn}-^{207}\text{Pb})$
Ph_4Sn [13]	-137			
<i>p</i> - To_4Sn	-124,6			
Ph_4Pb [14]			-179	
<i>p</i> - To_4Pb			-171,3	
Ph_6Sn_2 [15]	-144,7	4480		
<i>p</i> - To_6Sn_2	-141,9	4570		
Ph_6Pb_2 [12]			-79,8	
<i>p</i> - To_6Pb_2			-80,2	
Ph_6PbSn [12]	-62,1		-256,2	3469
<i>p</i> - To_6PbSn	-59,6		-254,2	3640

^a Messwert $^1J(^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) \cdot 1,0465$.

Tabelle 8

Schwingungsübergänge für Sn-Sn-, Pb-Pb- und Pb-Sn-Verbindungen im Raman-Spektrum ($\nu(\text{cm}^{-1})$)

Verbindung	$\nu(\text{MM}')$	Verbindung	$\nu(\text{MM}')$
Ph_6Sn_2 [16]	138	<i>p</i> - To_6Sn_2	131
Ph_6PbSn [12]	125	<i>p</i> - To_6PbSn	114
Ph_6Pb_2 [12]	112	<i>p</i> - To_6Pb_2	105

bei -30°C unter Argon mehrere Monate haltbar. *p*- To_3SnLi wird nach einer von Adams [1] modifizierten Vorschrift von Gilman [18] dargestellt. Im Gegensatz zur Blei-Lithium-Verbindung ist die Zinn-Lithium-Verbindung nicht haltbar und muß sofort eingesetzt werden.

Synthese des Hexa-*p*-tolyl-distannans

Zu einer Lösung von 6,2 g (12 mmol) *p*- To_3SnI in 150 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 12 mmol *p*- To_3SnLi in 100 ml THF innerhalb von 60 min zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 3 h nachgerührt. Die Mischung wird mit wenig H_2O hydrolysiert und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit ist nur während der Zugabe der *p*- To_3SnLi -Lösung notwendig. Ausbeute 6,0 g (64%); Schmelzpunkt bei 254°C (Lit. 145°C [19], 253 – 254°C [20]).

Synthese des Tri-*p*-tolylplumbyl-tri-*p*-tolylstannans

2,6 g (5 mmol) Tri-*p*-tolylzinniodid werden in 30 ml absolutem Diethylether gelöst und mit einer Methanol-Trockeneis-Kältemischung auf -78°C gekühlt. Unter Argonatmosphäre tropft man innerhalb 1 h 15 ml einer 5 mmol enthaltenden Tri-*p*-tolylplumbyllithiumlösung in THF hinzu. Nach 8 h Rühren unter Temperaturanstieg auf -10°C wird der weißgraue Niederschlag abgesaugt und das Produkt aus CHCl_3 umkristallisiert. Ausbeute 2,4 g (56%); Zersetzung unter Pb-Abscheidung bei 230°C . Analyse: Gef.: C, 57,73; H, 4,98. $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{PbSn}$ (872,69) ber.: C, 57,81; H, 4,85%.

Tabelle 9

Kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von p -Tol₄Pb, p -Tol₆Pb₂ und p -Tol₆PbSn

	p -Tol ₄ Pb	p -Tol ₆ Pb ₂	p -Tol ₆ PbSn
<i>Kristalldaten</i> ($M_0 \cdot K_{a1}$, $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$)			
Summenformel, Molmasse	$C_{28}H_{38}Pb$, 571.7	$C_{42}H_{42}Pb_2$, 961.2	$C_{42}H_{42}PbSn$, 872.7
Kristallform	lange Nadel	sechseckiges Plättchen	sechseckiges Plättchen
Flächenindizes (Abstand vom Ursprung im Kristallzentrum (mm))	110, $-1-10$ (0.036) 1-10, -110 (0.048) 001, $00-1$ (0.45)	001, $00-1$ (0.035) 100, -100 (0.235) 010, $0-10$ (0.22) $-110, 1-10$ (0.23)	001, $00-1$ (0.03) 100, -100 (0.095) 010, $0-10$ (0.095) $-110, 1-10$ (0.095)
Kristallfarbe	farblos	hellgelb	farblos
Symmetrie, Raumgruppe	tetragonal, $I\bar{4}$ (Nr. 82)	trigonal, $R\bar{3}$ (Nr. 148)	trigonal, $R\bar{3}$ (Nr. 148)
Gitterkonstanten	$a = 13.822(1) \text{ \AA}$ $c = 6.347(1) \text{ \AA}$	$a = 13.212(1) \text{ \AA}$ $c = 37.367(4) \text{ \AA}$	$a = 13.284(2) \text{ \AA}$ $c = 37.24(1) \text{ \AA}$
zentrierte Reflexe, θ -Bereich	50, 17-20°	48, 16-18°	100, 13-16°
Elementarzellvolumen, Z	1212(1) \AA^3 , 2	5648(1) \AA^3 , 6	5691(3) \AA^3 , 6
Dichten d_{font} , d_{exp}	1.567, 1.545 g/cm ³	1.69, 1.65 g/cm ³	1.53, 1.53 g/cm ³
<i>Datensammlung</i> ($M_0 \cdot K_{a1}$, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator)			
Messtemperatur (°C)	22	22	22
Aufnahmebereich			
$\omega/2\theta$ -scan, θ (°)	1.5-30	1.5-30	1.5-30
Messdauer (d)	2.5	4	4
Intensitätsabfall (%)	6	4	7
Korrektur	keine Korrektur	Direktanpassung	Direktanpassung
unabhängige Reflexe	1024	3646	3696
verwendete Reflexe			
mit $I > 2\sigma(I)$	982	1343	809
μ (cm ⁻¹)	69.94	90.01	50.8
Transmissionsbereich	keine Korrektur	0.533-0.062	0.739-0.437
<i>Lösung und Verfeinerung der Struktur</i>			
Parameterzahl (Refl./Param.)	69 (14)	136 (11)	66 (12)
R-Wert	0.0272	0.0457	0.0574
R_g -Wert	0.0317	0.0433	0.0287
Gewichts-Setzung w^{-1}	$\sigma^2(F) + 0.000749 \cdot F^2$	$\sigma^2(F) + 0.000253 \cdot F^2$	$\sigma^2(F) + 0.000000 \cdot F^2$
höchste Diff. -F.-Maxima	0.99 e ⁻ / \AA^3 (nahe Pb)	1.12 e ⁻ / \AA^3 (nahe Pb)	1.96 e ⁻ / \AA^3 (nahe Pb/Sn)

Röntgenstrukturanalysen

Einkristalle von p -Tol₄Pb wurden durch Eindiffusion von Petrolether in eine benzolische Lösung bei Raumtemperatur gewonnen. Einkristalle der Modifikation **A** von p -Tol₆Pb₂, p -Tol₆PbSn und p -Tol₆Sn₂ entstehen beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Lösung in Chloroform. Die p -Tol₆Sn₂-Einkristalle vom Typ **B** wurden durch Kristallisation bei 4°C aus Benzol erhalten. Die Kristallformen (sechseckige Plättchen) sind qualitativ identisch, besitzen jedoch unterschiedliche Indizes der begrenzenden Flächen (vgl. Tab. 10). Die Dichtebestimmungen erfolgten durch Schwebemethode in wässrigen Polywolframat-Lösungen.

Für die kristallographischen Untersuchungen mittels Weissenberg- und Precession-Aufnahmen (Goniometer der Fa. Huber) und zur Sammlung der Reflexintensitäten (Kappa-Diffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius) wurden die Einkristalle in Glaskapillaren festgeklebt und abgeschmolzen. Kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmungen sind in den Tabellen 9 und 10 zusammengefaßt. Patterson-Synthesen ergaben die Lagen der Schweratome. Fourier- und Differenzfourier-Synthesen die Lagen der C-Atome. Die Verfeinerungen erfolgten mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nicht-H-Atome (C nur isotrop für p -Tol₆PbSn), wobei für die anisotropen Koeffizienten der auf speziellen Lagen lokalisierten Pb- und Sn-Atome Restriktionen ($I\bar{4}$: $U_{11} = U_{22}$, $U_{23} = U_{13} = U_{12} = 0$, $U_{33} =$ freie Variable; $R\bar{3}$: $U_{11} = U_{22} = 2U_{12}$, $U_{23} = U_{13} = 0$, $U_{33} =$ freie Variable [21]) zu beachten sind. Die H-Atome wurden auf berechneten Lagen ("reitend") mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor eingeführt.

Im Falle des p -Tol₆PbSn ergab die Patterson-Synthese zwei Schweratomlagen, die gemäß Temperaturfaktor aus der Verfeinerung und Differenz-Fouriermaxima gleichzeitig mit Blei und Zinn besetzt sein müssen. Der Übergang zu einem festen Besetzungsfaktor von 1/6 (50 : 50) bei identischen Lage- und Temperaturparametern für jedes Atom pro Schweratomlage ergab realistische Bindungslängen und Temperaturfaktoren und ausgeglichene Differenz-Fouriermaxima für beide Schweratompositionen. Im ²⁰⁷Pb-NMR enthielt die mikrokristalline Verbindung stets geringe Mengen an p -Tol₆Pb₂ (dagegen keinerlei Distannan im ¹¹⁹Sn-NMR). Entsprechend wurden Verfeinerungszyklen unter Erhöhung des Pb- und Senkung des Sn-Besetzungsfaktors (0.51 : 0.49 und 0.52 : 0.48) gerechnet. Es trat keine Verbesserung ein. Die vorliegenden Einkristalle enthalten also im Einklang mit der Dichtebestimmung (siehe Tab. 9) und abweichend von Ph₆PbSn [12] offensichtlich nur p -Tol₆PbSn.

Die Strukturen der dinuklearen Verbindungen wurden auf Verzwilligung der Kristalle durch eine Spiegelebene der nicht isomorphen Obergruppe $R\bar{3}m$, welche die Verknüpfung zwischen den beiden Strukturtypen **A** und **B** darstellt, getestet [8]. Es ließen sich keine Anzeichen für eine Verzwilligung der Kristalle finden.

Alle Berechnungen wurden im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Mainz (HB-DPS-8/70) mit SHELX86, SHELX76 [22] und lokalen Programmen (z.B. Zwillingstest [23]) durchgeführt. Tabellen der F_o/F_c -Werte und der vollständigen Lage- und Temperaturparameter können angefordert werden.

NMR-Spektroskopie

Spektrometer Bruker WP 80 DS; Messfrequenzen: ¹³C bei 20.15 MHz, ¹¹⁹Sn bei 29.88 MHz, ²⁰⁷Pb bei 16.74 MHz; externe Standards: Me₄Pb bzw. Me₄Sn; Lösungen von 100–200 mg/3 ml CDCl₃ (Aldrich Nr. 15, 182–3).

Tabelle 10

Kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von *p*-Tol₆Sn₂ (Typ A und B)

	<i>p</i> -Tol ₆ Sn ₂	
	Typ A	Typ B
<i>Kristalldaten</i> (<i>Mo</i> -K _{α1} , λ = 0.70926 Å)		
Summenformel, Molmasse	C ₄₂ H ₄₂ Sn ₂ , 784.2	C ₄₂ H ₄₂ Sn ₂ , 784.2
Kristallform	sechseckiges Plättchen	sechseckiges Plättchen
Flächenindizes	001, 00-1 (0.055),	001, 00-1 (0.12)
(Abstand vom Ursprung im Kristallzentrum (mm),	110, -1-10 (0.115), 2-10, -210 (0.115), -120, 1-20 (0.115)	100, -100 (0.17) 010, 0-10 (0.17) -110, 1-10 (0.225)
Kristallfarbe	farblos	farblos
Symmetrie, Raumgruppe	trigonal, R $\bar{3}$ (Nr. 148)	trigonal, R $\bar{3}$ (Nr. 148)
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 13.303(1) Å <i>c</i> = 36.757 (6) Å	<i>a</i> = 13.275(1) Å <i>c</i> = 36.733(5) Å
zentrierte Reflexe, θ-Bereich	40, 20-22°	50, 20-22°
Elementarzellvolumen, <i>Z</i>	5634(1) Å ³ , 6	5606(1) Å ³ , 6
Dichten <i>d</i> _{rönt} , <i>d</i> _{exp}	1.387, 1.388 g/cm ³	1.394, - g/cm ³
<i>Datensammlung</i> (<i>Mo</i> -K _α , λ = 0.71069 Å, Graphitmonochromator)		
Messtemperatur (°C)	22	22
Aufnahmebereich ω/2θ-scan, θ (°)	1.5-30	1.5-30
Messdauer (d)	4	4.5
Intensitätsabfall (%)	4	2
Korrektur	keine Korrektur	keine Korrektur
unabhängige Reflexe	3651	3057
verwendete Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1483	2211
μ (cm ⁻¹)	12.4	12.46
Transmissionsbereich	0.8737-0.7698	keine Korrektur
<i>Lösung und Verfeinerung der Struktur</i>		
Parameterzahl (Refl./Param.)	137 (11)	136 (16)
<i>R</i> -Wert	0.0373	0.0357
<i>R</i> _g -Wert	0.0373	0.0391
Gewichts-Setzung w ⁻¹	σ ² (<i>F</i>) + 0.000325 · <i>F</i> ²	σ ² (<i>F</i>) + 0.000805 · <i>F</i> ²
höchste Diff. - <i>F</i> · Maxima	0.43 e ⁻ /Å ³	0.837 e ⁻ /Å ³ (nahe Sn)

Ramanspektroskopie

Spektrometer SPEX 1403; Anregung mit He/Ne-Laser bei 633 nm, Anregung mit Kr-Laser bei 647 nm; Proben mikrokristallin in Kapillare.

Dank

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

Literatur

- 1 S. Adams und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 323 (1987) 11.
- 2 M. Dräger, *Comments Inorg. Chem.*, 5 (1986) 201; S. Adams und M. Dräger, *Main Group Met. Chem.*, 11 (1988) 151.

- 3 F. Laves, *Angew. Chem. (Die Chemie)*, 57 (1944) 30; *Z. Kristallogr.*, 151 (1980) 21.
- 4 E. Krause und M. Schmitz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 52 (1919) 2150.
- 5 L.C. Willemsens und G.J.M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 123.
- 6 A. Karipides und K. Wolfe, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 31 (1975) 605.
- 7 V. Busetti, M. Mammi, A. Signor und A. Del Pra, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 424.
- 8 D. Britton, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 28 (1972) 296; M. Catti und G. Ferraris, *ibid.*, 32 (1976) 163.
- 9 H. Preut, H.-J. Haupt und F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 396 (1973) 81; H. Preut und F. Huber, *ibid.*, 419 (1976) 92.
- 10 M.J. Vaickus und D.G. Anderson, *Org. Magn. Reson.*, 14 (1980) 278.
- 11 D. de Vos und J. Wolters, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 97 (1978) 219.
- 12 N. Kleiner und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 151.
- 13 J.D. Kennedy, W. McFarlane, G.S. Pyne, P.L. Clarke und J.L. Wardell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1975) 1234.
- 14 T.N. Mitchell, J. Gmehling und F. Huber, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 960.
- 15 S. Adams, M. Dräger und B. Mathiasch, *J. Organomet. Chem.*, 326 (1987) 173.
- 16 P.A. Bulliner, C.O. Quicksall und T.G. Spiro, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 13.
- 17 L.C. Willemsens und G.J.M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 117.
- 18 H. Gilman, O.L. Marrs und S.-Y. Sim, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 4232.
- 19 E. Krause und R. Becker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 53 (1920) 173.
- 20 G. Tagliavini, S. Faleschini, G. Pilloni und G. Plazzogna, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 136.
- 21 W.J.A.M. Peterse und J.H. Palm, *Acta Crystallogr.*, 20 (1966) 147.
- 22 G. Sheldrick, *SHELX76*, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1976; *SHELX86*, Göttingen, 1986.
- 23 M. Dräger, Programm *ZWILLING*, Mainz, 1989.