

JOM 23240

## Über gemischte Gruppe 14–Gruppe 14-Bindungen

### VI \*. Hexa-*o*-tolylethan-Analoga $o\text{-Tol}_6\text{Sn}_2$ , $o\text{-Tol}_6\text{PbSn}$ und $o\text{-Tol}_6\text{Pb}_2$ : ein Vergleich von Bindungsstärke und Polarität in der Reihung Sn–Sn, Pb–Sn, Pb–Pb

Claudia Schneider-Koglin\*\*, Kerstin Behrends und Martin Dräger

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

(Eingegangen den 8. September 1992)

#### Abstract

The lead-tin compounds  $o\text{-Tol}_6\text{PbSn}$ ,  $o\text{-Tol}_3\text{PbSnPh}_3$  and  $\text{Mes}_3\text{PbSnPh}_3$  have been synthesized from Li and halide precursors in THF/ether at low temperatures. The crystal structures of the  $S_4$  symmetric  $o\text{-Tol}_4\text{Pb}$  and of the three isomorphous title compounds have been determined ( $d(\text{Sn-Sn})$  2.883 (1),  $d(\text{Pb-Sn})$  2.845 (2),  $d(\text{Pb-Pb})$  2.895 (2) Å). The long Sn–Sn distance is in accordance with the Raman data for the pairs of  $p\text{-Tol}_6/o\text{-Tol}_6$  substituents ( $\nu(\text{Sn-Sn})$  131/123,  $\nu(\text{Pb-Sn})$  114/114,  $\nu(\text{Pb-Pb})$  105/103  $\text{cm}^{-1}$ ). The sequence of the  $^{119}\text{Sn}$  and  $^{207}\text{Pb}$  chemical shifts shows clearly a polarity  $\text{Pb}^{\delta-}\text{-Sn}^{\delta+}$  for all lead-tin compounds investigated. The  $^1J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{207}\text{Pb})$  and  $^1J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{119}\text{Sn})$  couplings of identically substituted compounds depend upon another in a nearly linear manner.

#### Zusammenfassung

Die Blei-Zinn-Verbindungen  $o\text{-Tol}_6\text{PbSn}$ ,  $o\text{-Tol}_3\text{PbSnPh}_3$  und  $\text{Mes}_3\text{PbSnPh}_3$  wurden aus Li- und Halogenid-Vorstufen in THF/Ether bei tiefer Temperatur erhalten. Die Kristallstrukturen des  $S_4$ -symmetrischen  $o\text{-Tol}_4\text{Pb}$  und der drei isomorphen Titelverbindungen wurden bestimmt ( $d(\text{Sn-Sn})$  2.883 (1),  $d(\text{Pb-Sn})$  2.845 (2),  $d(\text{Pb-Pb})$  2.895 (2) Å). Der lange Sn–Sn-Abstand steht in Übereinstimmung mit den Raman-Daten für die Substituentenpaare  $p\text{-Tol}_6/o\text{-Tol}_6$  ( $\nu(\text{Sn-Sn})$  131/123,  $\nu(\text{Pb-Sn})$  114/114,  $\nu(\text{Pb-Pb})$  105/103  $\text{cm}^{-1}$ ). Die Abfolge der  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{207}\text{Pb}$  chemischen Verschiebungen spricht deutlich für eine Polarität  $\text{Pb}^{\delta-}\text{-Sn}^{\delta+}$  in allen untersuchten Blei-Zinn-Verbindungen. Die  $^1J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{207}\text{Pb})$  und  $^1J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{119}\text{Sn})$  Kopplungskonstanten von gleich substituierten Verbindungen hängen nahezu linear voneinander ab.

#### 1. Einleitung

Während  $^1J$ -NMR-Kopplungen zwischen  $^{119}\text{Sn}$ -Atomen bereits eingehend untersucht wurden [2], sind bislang nur wenige  $^1J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{207}\text{Pb})$ -Kopplungskonstanten bekannt [3–6]. Durch Vergleich von gleich substituierten Ethan-Analoga  $\text{R}_6\text{Sn}_2$  und  $\text{R}_6\text{PbSn}$  kann ein Zusammenhang zwischen beiden Kopplungskon-

stanten gefunden werden. Die Strukturanalyse der Verbindungen gibt die Bindungsabstände  $d(\text{Sn-Sn})$ ,  $d(\text{Pb-Sn})$  und  $d(\text{Pb-Pb})$ . Ferner konnten asymmetrisch substituierte Pb–Sn-Verbindungen synthetisiert werden. Ein Vergleich der Ethan- mit den Methan-Analoga liefert weitere Erkenntnisse über die Bindungsverhältnisse in Verbindungen der schweren Elemente der Gruppe 14.

#### 2. Synthesen

Nach einer modifizierten Vorschrift von Krause [7] entstehen Monostannane durch Umsetzung des Grig-

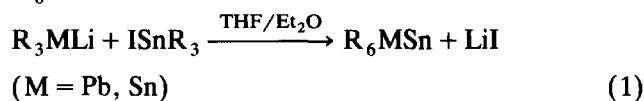
Correspondence to: Prof. Dr. M. Dräger.

\* V. Mitteilung, siehe Lit. 1.

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

nard-Reagenz mit SnCl<sub>4</sub> in THF in sehr guten Ausbeuten. Das Monoplumban *o*-Tol<sub>4</sub>Pb läßt sich nach Austin [8] durch Kochen von *o*-Tol<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub> in Xylol erhalten. *o*-Tol<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub> wird aus PbCl<sub>2</sub> und Grignard-Reagenz in THF nach Willemsens [9] dargestellt.

Wurtz-analoge Kopplung von R<sub>3</sub>M Li (M = Sn, Pb) mit R<sub>3</sub>SnI [3] führt zu symmetrisch substituierten homo- und heteronuklearen Verbindungen R<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub> und R<sub>6</sub>PbSn (Gl. (1)).



Die Kopplung von R<sub>3</sub>PbLi mit Ph<sub>3</sub>SnCl liefert analog asymmetrisch substituierte PbSn-Verbindungen.

### 3. Röntgenstrukturanalysen

#### 3.1. *o*-Tol<sub>4</sub>Pb

Isomorph zu *o*-Tol<sub>4</sub>Sn [10] kristallisiert Tetra-*o*-tolylplumban in der Raumgruppe  $P\bar{4}2_1c$  (Nr. 114). Tabelle 1 enthält Lage- und Temperaturparameter, Abb. 1 zeigt das S<sub>4</sub>-symmetrische Molekül mit Blick auf die S<sub>4</sub>-Achse.

In Tabelle 2 sind die Bindungsgeometrien von *o*-Tol<sub>4</sub>Pb und *o*-Tol<sub>4</sub>Sn einander gegenübergestellt. Die Substitution der Methyl-Gruppe am Phenylring bedingt eine Verlängerung der Metall-Kohlenstoff-Bindung in der Reihung Phenyl-*p*-Tolyl-*o*-Tolyl. Bezüglich der Abfolge der Bindungswinkel um Pb und Sn, d.h. Stauchung des Substituenten-Tetraeders entlang der S<sub>4</sub>-Achse und Verdrehung der aromatischen Gruppen liegen *o*-Tol<sub>4</sub>Pb und *o*-Tol<sub>4</sub>Sn zwischen den Verbindungen Ph<sub>4</sub>M und *p*-Tol<sub>4</sub>M.

#### 3.2. *o*-Tol<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>, *o*-Tol<sub>6</sub>PbSn und *o*-Tol<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub>.

Alle drei Verbindungen kristallisieren isomorph in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2), obwohl die Kristalle aus verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol für *o*-Tol<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub>

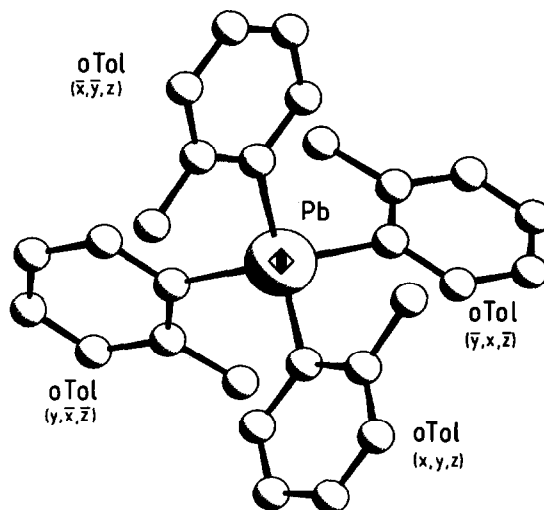


Abb. 1. Gefundenes *o*-Tol<sub>4</sub>Pb-Molekül mit Blick auf die S<sub>4</sub>-Achse und dadurch erzeugten Punktlagen an den vier äquivalenten *o*-Tol-Gruppen.

und 1,1,2,2-Tetrachlorethan für *o*-Tol<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub> und *o*-Tol<sub>6</sub>PbSn) erhalten wurden. Tabelle 3 enthält die Parameter für die beiden homonuklearen Substanzen, die Parameter des *o*-Tol<sub>6</sub>PbSn sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Abbildung 2 zeigt das *o*-Tol<sub>6</sub>PbSn-Molekül mit einem "Pseudo"-Inversionszentrum in der Mitte der Bindung.

Die Bindungsgeometrien von *o*-Tol<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>, *o*-Tol<sub>6</sub>PbSn und *o*-Tol<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub> sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Der *o*-Tolyl-Substituent bewirkt eine Verlängerung der Metall-Metall- und der Metall-Kohlenstoff-Bindung gegenüber Phenyl- und *p*-Tolyl-Substitution. Erstaunlich ist der lange Sn-Sn-Abstand von 2.88 Å im *o*-Tol<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>. Zur Verifizierung haben wir zwei Kristalle des *o*-Tol<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub> vermessen (vgl. Experimentelles): beide Strukturanalysen bringen innerhalb der Standard-

TABELLE 1. Atomlagen und Temperaturfaktoren von *o*-Tol<sub>4</sub>Pb —  $P\bar{4}2_1c$

Gruppe	Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> <sup>a</sup>
	Pb	0.00000	0.00000	0.00000	0.0519(2)
<i>o</i> -Tol	C(1)	0.4686(6)	0.3492(6)	0.3480(10)	0.054(4)
	C(2)	0.3875(8)	0.3436(9)	0.2244(13)	0.068(5)
	C(3)	0.3700(8)	0.2411(9)	0.1420(13)	0.079(7)
	C(4)	0.4331(8)	0.1523(8)	0.1828(13)	0.079(6)
	C(5)	0.5147(8)	0.1576(7)	0.2995(10)	0.077(6)
	C(6)	0.5329(7)	0.2570(7)	0.3837(11)	0.065(5)
	C(7)	0.3237(9)	0.4433(10)	0.1717(12)	0.095(8)

<sup>a</sup> U<sub>eq</sub> = 1/3 der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors.

TABELLE 2. Bindungsgeometrien von *o*-Tol<sub>4</sub>Pb und *o*-Tol<sub>4</sub>Sn [10]

	<i>o</i> -Tol <sub>4</sub> Pb	<i>o</i> -Tol <sub>4</sub> Sn
<b>Bindungslängen (Å)</b>		
M-C(1)	2.229(8)	2.152(5)
C-C <sub>Ring</sub>	1.390	1.381
C(2)-C <sub>Me</sub>	1.500(2)	1.489(9)
<b>Bindungswinkel (°)</b>		
C(1)-M-C(1) ( $\bar{x}, \bar{y}, z$ )	114.2(4)	112.6(3)
C(1)-M-C(1) ( $y, \bar{x}, \bar{z}$ )	107.1(2)	107.9(1)
C-C-C	120.0	120.0
<b>Verdrehung einer <i>o</i>-Tol-Gruppe (°)<sup>a</sup></b>		
C(1)-C(6)-M-C(1) ( $\bar{x}, \bar{y}, z$ )	-53.6(4)	-52.9
C(1)-C(6)-M-C(1) ( $y, \bar{x}, \bar{z}$ )	8.0(4)	8.3
C(1)-C(6)-M-C(1) ( $\bar{y}, x, \bar{z}$ )	64.9(4)	66.2

<sup>a</sup> Relativ zu den drei anderen M-C-Bindungsachsen.

TABELLE 3. Atomlagen und Temperaturfaktoren von *o*-Tol<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub> und *o*-Tol<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub> — P1

Gruppe	Atom	<i>o</i> -Tol <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> <sup>a</sup>			<i>o</i> -Tol <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub>			<i>U</i> <sub>eq</sub> <sup>b</sup>	
		x	y	z	x	y	z		
<i>o</i> -Tol (1)	Sn	0.45829(6)	0.44061(4)	0.35663(5)	0.0386(2)				
	Pb							0.0409(1)	
	C(11)	0.1913(7)	0.3741(6)	0.2124(6)	0.042(3)	0.45912(2)	0.35699(2)	0.044(2)	
	C(12)	0.1139(8)	0.4632(6)	0.2073(6)	0.042(3)	0.3735(5)	0.2089(5)	0.048(2)	
	C(13)	-0.0582(9)	0.4106(8)	0.1105(7)	0.055(4)	0.4628(5)	0.2045(5)	0.064(3)	
	C(14)	-0.1523(9)	0.2733(8)	0.0202(8)	0.064(4)	0.4130(7)	0.1090(6)	0.073(3)	
	C(15)	-0.0762(10)	0.1842(8)	0.0248(7)	0.063(4)	0.2736(8)	0.0195(7)	0.073(3)	
	C(16)	0.0960(9)	0.2334(7)	0.1209(7)	0.054(3)	0.1846(8)	0.0202(7)	0.056(2)	
	C(17)	0.2120(9)	0.6159(7)	0.3010(7)	0.055(4)	0.2327(6)	0.1179(5)	0.064(3)	
	<i>o</i> -Tol (2)	C(21)	0.4991(8)	0.2539(6)	0.3198(6)	0.042(3)	0.4997(6)	0.3197(5)	0.048(2)
		C(22)	0.4190(9)	0.1336(6)	0.3523(6)	0.047(3)	0.4211(7)	0.3515(5)	0.054(2)
		C(23)	0.4585(11)	0.0209(7)	0.3289(8)	0.060(4)	0.4577(10)	0.3282(7)	0.072(3)
		C(24)	0.5675(12)	0.0246(8)	0.2739(8)	0.067(5)	0.5690(11)	0.2756(8)	0.083(4)
		C(25)	0.6450(11)	0.1407(9)	0.2398(8)	0.068(5)	0.6456(11)	0.2383(8)	0.082(5)
		C(26)	0.6082(9)	0.2552(8)	0.2613(7)	0.054(4)	0.6098(8)	0.2591(6)	0.062(3)
		C(27)	0.2969(11)	0.1250(7)	0.4129(8)	0.064(4)	0.2986(9)	0.4148(8)	0.069(3)
	<i>o</i> -Tol (3)	C(31)	0.6113(8)	0.5869(6)	0.2853(6)	0.042(3)	0.6169(7)	0.2821(5)	0.048(2)
C(32)		0.7898(9)	0.6599(7)	0.3528(8)	0.050(3)	0.7938(7)	0.3508(7)	0.058(3)	
C(33)		0.8762(12)	0.7576(8)	0.3011(10)	0.071(5)	0.8815(10)	0.3028(10)	0.081(5)	
C(34)		0.7832(15)	0.7786(10)	0.1815(11)	0.076(6)	0.7890(14)	0.1769(10)	0.089(6)	
C(35)		0.6086(14)	0.7048(9)	0.1114(8)	0.068(6)	0.6118(13)	0.1073(8)	0.079(5)	
C(36)		0.5214(10)	0.6103(7)	0.1646(7)	0.052(4)	0.5242(9)	0.1600(6)	0.061(3)	
C(37)		0.8956(10)	0.6400(10)	0.4819(9)	0.069(5)	0.9002(8)	0.4816(8)	0.084(4)	

<sup>a</sup> Kristall 2, <sup>b</sup> *U*<sub>eq</sub> = 1/3 der Spur des orthogonalen *U*<sub>*i*</sub>-Tensors.

TABELLE 4. Atomlagen und Temperaturfaktoren von *o*-Tol<sub>6</sub>PbSn —  $P\bar{1}$ 

Gruppe	Atom	x	y	z	$U_{eq}^a$
	Pb	0.45983(5)	0.44175(4)	0.35936(4)	0.0430(2) <sup>b</sup>
	Sn	0.45983(5)	0.44175(4)	0.35936(4)	0.0430(2) <sup>b</sup>
<i>o</i> -Tol (1)	C(11)	0.1872(9)	0.3727(7)	0.2106(7)	0.051(4)
	C(12)	0.1108(9)	0.4636(8)	0.2053(7)	0.053(4)
	C(13)	-0.0613(10)	0.4109(10)	0.1083(9)	0.069(5)
	C(14)	-0.1539(11)	0.2743(10)	0.0201(9)	0.077(5)
	C(15)	-0.0788(11)	0.1839(10)	0.0237(9)	0.080(5)
	C(16)	0.0939(10)	0.2340(8)	0.1196(8)	0.064(5)
	C(17)	0.2082(11)	0.6151(8)	0.3007(9)	0.070(5)
<i>o</i> -Tol (2)	C(21)	0.5001(9)	0.2506(8)	0.3200(7)	0.055(4)
	C(22)	0.4194(10)	0.1313(8)	0.3523(8)	0.059(4)
	C(23)	0.4593(13)	0.0197(8)	0.3292(9)	0.075(5)
	C(24)	0.5708(15)	0.0235(10)	0.2739(10)	0.086(7)
	C(25)	0.6471(14)	0.1393(12)	0.2395(10)	0.087(7)
	C(26)	0.6109(11)	0.2528(10)	0.2612(9)	0.068(5)
	C(27)	0.2961(13)	0.1221(9)	0.4113(10)	0.081(6)
<i>o</i> -Tol (3)	C(31)	0.6139(10)	0.5894(7)	0.2843(7)	0.053(4)
	C(32)	0.7930(11)	0.6626(9)	0.3538(9)	0.067(5)
	C(33)	0.8789(13)	0.7608(10)	0.2999(12)	0.088(7)
	C(34)	0.7841(18)	0.7791(11)	0.1805(13)	0.095(9)
	C(35)	0.6092(16)	0.7050(10)	0.1115(10)	0.080(7)
	C(36)	0.5219(13)	0.6101(9)	0.1623(8)	0.069(5)
	C(37)	0.8975(12)	0.6408(12)	0.4798(11)	0.090(7)

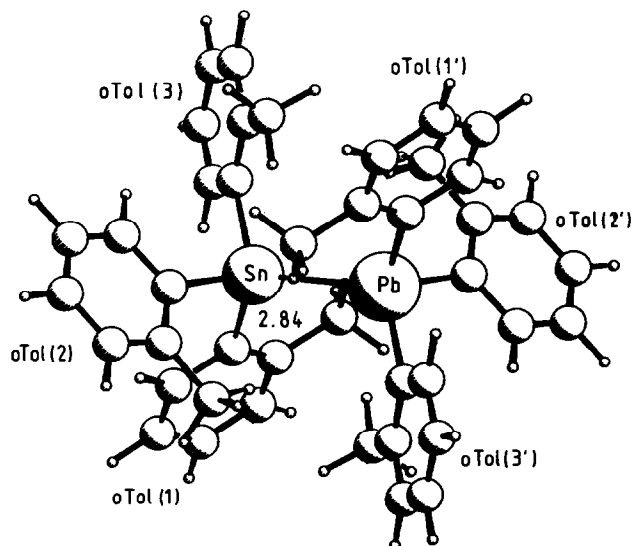
<sup>a</sup>  $U_{eq} = 1/3$  der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors. <sup>b</sup> Besetzung Pb:Sn jeweils 1:1 (Besetzungsfaktor 0.5).

abweichungen das gleiche Ergebnis. Die Abstandsfolge zwischen den Schweratomen wird dadurch

Pb–Sn < Sn–Sn ≈ Pb–Pb.

Tabelle 6 zeigt die Bindungslängen verschiedener  $R_6Sn_2$ -,  $R_6PbSn$  und  $R_6Pb_2$ -Verbindungen. Ein Vergleich der homonuklearen Dimetallane zeigt, daß die Sn–Sn-Bindung bei Substitution mit voluminösen Resten stärker beeinflusst wird als die längere und schwächere Pb–Pb-Bindung. Die längsten Metall–Metall–Abstände treten bei den *t*-Butyl-Verbindungen auf. Dies zeigt sich noch extremer bei den entsprechenden Silicium- und Germanium-Verbindungen [12,13].

Die Metalle sind annähernd tetraedrisch koordiniert, wobei der C–M–C-Winkel verkleinert und der M–M–C-Winkel vergrößert ist; bei den Einzelwerten besteht keine grosse Abweichung gegenüber der *p*-Tolyl-Substitution [3]. Die *o*-Tolyl-Gruppen stehen praktisch ideal gestaffelt und besitzen eine propellerartige Verdrillung: dadurch wird gewährleistet, dass die *ortho*-Methylgruppen den grösstmöglichen Raum einnehmen können.

Abb. 2. Gefundenes *o*-Tol<sub>6</sub>PbSn-Molekül.TABELLE 5. Bindungsgeometrien von *o*-Tol<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>, *o*-Tol<sub>6</sub>PbSn und *o*-Tol<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub> [11]

	<i>o</i> -Tol <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> <sup>a</sup>	<i>o</i> -Tol <sub>6</sub> PbSn	<i>o</i> -Tol <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub>
<b>Bindungslängen (Å)</b>			
M–M'	2.883(1) <sup>a</sup>	2.845(2)	2.895(2)
M–C(11)	2.171(1)	2.224(7)	2.242(5)
M–C(21)	2.172(1)	2.220(10)	2.249(7)
M–C(31)	2.161(1)	2.209(10)	2.245(7)
$\bar{C}-\bar{C}_{\text{Ring1}}$	1.388	1.390	1.396
$\bar{C}-\bar{C}_{\text{Ring2}}$	1.385	1.390	1.389
$\bar{C}-\bar{C}_{\text{Ring3}}$	1.388	1.392	1.391
C(12)–C <sub>Me</sub>	1.50(1)	1.51(1)	1.52(1)
C(22)–C <sub>Me</sub>	1.50(2)	1.50(2)	1.53(1)
C(32)–C <sub>Me</sub>	1.50(1)	1.49(2)	1.54(1)
<b>Bindungswinkel (°)</b>			
M'–M–C(11)	113.4(2)	113.7(2)	113.2(2)
M'–M–C(21)	112.2(2)	112.9(2)	112.1(2)
M'–M–C(31)	113.4(2)	114.1(2)	113.7(1)
C(11)–M–C(21)	106.0(2)	105.1(3)	105.9(2)
C(11)–M–C(31)	105.4(3)	104.7(3)	105.0(2)
C(21)–M–C(31)	105.7(3)	105.4(4)	106.2(3)
<b>Torsionswinkel (°)</b>			
C(11)–M–M'–C(21)'	-59.9(3)	-60.4(3)	-60.2(2)
C(11)–M–M'–C(31)'	59.9(3)	60.0(4)	60.3(3)
C(21)–M–M'–C(11)'	59.9(3)	60.4(3)	60.2(2)
C(21)–M–M'–C(31)'	-60.2(3)	-59.6(4)	-59.5(3)
C(31)–M–M'–C(11)'	-59.9(3)	-60.0(4)	-60.3(3)
C(31)–M–M'–C(21)'	60.2(3)	59.6(4)	59.5(3)
<b>Phenylgruppenverdrillung (°)</b>			
C(12)–C(11)–M–M'	54.1(3)	54.1(4)	54.5(6)
C(22)–C(21)–M–M'	56.1(2)	56.0(3)	56.0(4)
C(32)–C(31)–M–M'	53.0(3)	52.5(4)	51.6(7)

<sup>a</sup> Kristall 2; Sn–Sn'-Abstand für Kristall 1 2.886(1).

TABELLE 6. Bindungslängen von Verbindungen R<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>, R<sub>6</sub>PbSn und R<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub> (*d*(MM) und *d*(MM') in (Å))

R <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub>	<i>d</i> (Sn–Sn)	R <sub>6</sub> PbSn	<i>d</i> (Pb–Sn)	R <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub>	<i>d</i> (Pb–Pb)
Ph <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> [14]	2.770 <sup>a</sup>	Ph <sub>6</sub> PbSn [5]	2.829 <sup>a</sup>	Ph <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub> [15]	2.844 <sup>a</sup>
<i>p</i> -Tol <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> [3]	2.777(1)	<i>p</i> -Tol <sub>6</sub> PbSn [3]	2.813(2)	<i>p</i> -Tol <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub> [3]	2.851(1)
<i>o</i> -Tol <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> <sup>b</sup>	2.883(1)	<i>o</i> -Tol <sub>6</sub> PbSn	2.845(2)	<i>o</i> -Tol <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub> [11]	2.895(2)
<i>t</i> -Bu <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> [16]	2.894(1)			<i>t</i> -Bu <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub>	2.937 <sup>c</sup>
				<i>c</i> -Hex <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub> [6]	2.876(4)
Bz <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> [16]	2.823(1)				

<sup>a</sup> Mittelwerte aus jeweils zwei unabhängigen Molekülen. <sup>b</sup> Kristall 2; 2.886 (1) für Kristall 1. <sup>c</sup> Mittelwert der Pb–Pb-Abstände in vier unabhängigen centrosymmetrischen Molekülen (triklin *P* $\bar{1}$ , *Z* = 4, Einzelwerte: 2.881 (11), 2.961 (11), 2.947 (11), 2.957 (11) Å).

#### 4. Spektroskopie

##### 4.1. <sup>13</sup>C-NMR Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten

Die <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen der in dieser Arbeit interessierenden R<sub>4</sub>M-, R<sub>6</sub>M<sub>2</sub>- und R<sub>6</sub>PbSn-Verbindungen mit Phenyl-, *p*-Tolyl-, *o*-Tolyl- und Mesityl-Substituenten sind in Tabellen der nachfolgenden Arbeit [17] über ein <sup>13</sup>C-NMR-Inkrementensystem für metallorganische Verbindungen der Gruppe 14 enthalten. Tabelle 7 enthält die Kopplungskonstanten *J*(<sup>13</sup>C–<sup>119</sup>Sn) und *J*(<sup>13</sup>C–<sup>207</sup>Pb) für die Verbindungen R<sub>4</sub>M und R<sub>6</sub>M<sub>2</sub>. Mit deren Hilfe und dem Inkrementensystem [17] erfolgte die Zuordnung der Signale. Eine Ermittlung der Kopplungskonstanten für PbSn-Verbindungen ist infolge deren Instabilität in Lösung nicht möglich.

Durch die Einführung der Methyl-Gruppe in ortho-Stellung wird die chemische Verschiebung des C

(*ipso*)-1-Atoms nach tiefem Feld verschoben. Für alle Verbindungen gilt:

$$C(ipso)(o\text{-Tol}) > C(ipso)(\text{Phenyl}) > C(ipso)(p\text{-Tol}).$$

Durch die geringere Symmetrie der *o*-Tolyl-Gruppe erhält man 6 Signale, deren chemische Verschiebungen für Zinn und Blei in der Reihenfolge

$$\text{Sn: C-2} > \text{C-1} > \text{C-6} > \text{C-3} > \text{C-4} > \text{C-5}$$

$$\text{Pb: C-1} > \text{C-2} > \text{C-6} > \text{C-3} > \text{C-4} > \text{C-5}$$

abnehmen

Bei den Kopplungskonstanten gilt für die Verbindungen R<sub>4</sub>Sn, R<sub>4</sub>Pb und R<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>

$$|{}^1J| \gg |{}^3J| > |{}^2J| > |{}^4J|$$

und für R<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub>

$$|{}^1J| \gg |{}^2J| > |{}^3J| > |{}^4J|.$$

TABELLE 7. Beträge der Kopplungskonstanten der Phenyl-, *p*-Tolyl- und *o*-Tolyl-Gruppen (*J*(<sup>13</sup>C–<sup>207</sup>Pb) und *J*(<sup>13</sup>C–<sup>119</sup>Sn) (Hz)) für R<sub>4</sub>M- und R<sub>6</sub>M<sub>2</sub>-Verbindungen in CDCl<sub>3</sub> (gesättigte Lösungen)

Verbindung	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-Me
Ph <sub>4</sub> Sn [18]	<sup>1</sup> <i>J</i> = 531	<sup>2</sup> <i>J</i> = 37.5	<sup>3</sup> <i>J</i> = 52.0	<sup>4</sup> <i>J</i> = 11.3			
<i>p</i> -Tol <sub>4</sub> Sn [3]	<sup>1</sup> <i>J</i> = 537	<sup>2</sup> <i>J</i> = 38.6	<sup>3</sup> <i>J</i> = 52.7	<sup>4</sup> <i>J</i> = 11.4			
<i>o</i> -Tol <sub>4</sub> Sn	<sup>1</sup> <i>J</i> = 521	<sup>2</sup> <i>J</i> = 32.1	<sup>3</sup> <i>J</i> = 42.3	<sup>4</sup> <i>J</i> = 10.5	<sup>3</sup> <i>J</i> = 51.8	<sup>2</sup> <i>J</i> = 41.0	<sup>3</sup> <i>J</i> = 27
Ph <sub>4</sub> Pb [19]	<sup>1</sup> <i>J</i> = 481	<sup>2</sup> <i>J</i> = 68.0	<sup>3</sup> <i>J</i> = 80.0	<sup>4</sup> <i>J</i> = 20.0			
<i>p</i> -Tol <sub>4</sub> Pb [3]	<sup>1</sup> <i>J</i> = 492	<sup>2</sup> <i>J</i> = 69.8	<sup>3</sup> <i>J</i> = 82.9	<sup>4</sup> <i>J</i> = 19.5			
<i>o</i> -Tol <sub>4</sub> Pb	<sup>1</sup> <i>J</i> = 459	<sup>2</sup> <i>J</i> = 53.8	<sup>3</sup> <i>J</i> = 63.3	<sup>4</sup> <i>J</i> = 17.7	<sup>3</sup> <i>J</i> = 82.4	<sup>2</sup> <i>J</i> = 78.3	
Ph <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> [20]	<sup>1</sup> <i>J</i> = 410	<sup>2</sup> <i>J</i> = 40.0	<sup>3</sup> <i>J</i> = 48.6	<sup>4</sup> <i>J</i> = 11.2			
	<sup>2</sup> <i>J</i> = 62	<sup>3</sup> <i>J</i> = 8.1					
<i>p</i> -Tol <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> [3]		<sup>2</sup> <i>J</i> = 45.7	<sup>3</sup> <i>J</i> = 48.8	<sup>4</sup> <i>J</i> = 11.4			
<i>o</i> -Tol <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> <sup>a</sup>		<sup>2</sup> <i>J</i> = 34.0	<sup>3</sup> <i>J</i> = 37.9	<sup>4</sup> <i>J</i> = 11.9	<sup>3</sup> <i>J</i> = 48.0	<sup>2</sup> <i>J</i> = 41.4	
Ph <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub> [21]	<sup>1</sup> <i>J</i> = 177	<sup>2</sup> <i>J</i> = 70.4	<sup>3</sup> <i>J</i> = 66.4	<sup>4</sup> <i>J</i> = 16.7			
	<sup>2</sup> <i>J</i> = 116	<sup>3</sup> <i>J</i> = 13.0	<sup>4</sup> <i>J</i> = 8.0				
<i>p</i> -Tol <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub> [3]	<sup>1</sup> <i>J</i> = 180	<sup>2</sup> <i>J</i> = 72.5	<sup>3</sup> <i>J</i> = 68.5				
	<sup>2</sup> <i>J</i> = 121	<sup>3</sup> <i>J</i> = 13.3	<sup>4</sup> <i>J</i> = 8.0				
<i>o</i> -Tol <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub> [21]		<sup>2</sup> <i>J</i> = 55.7		<sup>4</sup> <i>J</i> = 14.8	<sup>3</sup> <i>J</i> = 65.3	<sup>2</sup> <i>J</i> = 72.7	<sup>3</sup> <i>J</i> = 46
	<sup>2</sup> <i>J</i> = 103		<sup>4</sup> <i>J</i> = 7.7				

<sup>a</sup> Gemessen in 1,1,2,2-Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>.

Bei der *o*-Tolyl-Gruppe bleibt diese Grundfolge erhalten. Jedoch werden die Kopplungskonstanten geringer, besonders  $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}/^{207}\text{Pb})$ . Für die Kopplungskonstanten am C (*ipso*) gilt:

$$|^1J(p\text{-Tolyl})| > |^1J(\text{Phenyl})| > |^1J(o\text{-Tolyl})|.$$

Die Reihenfolge der Signale bei den PbSn-Verbindungen stimmt mit denen der homonuklearen Verbindungen überein. Die chemische Verschiebung des C(*ipso*)-Atoms am Zinn wird durch die Ar<sub>3</sub>Pb-Gruppe nach tieferem Feld gegenüber dem Distannan verschoben. Entgegengesetzt erfolgt am C(*ipso*)-Atom des Bleis eine Verschiebung nach höherem Feld durch die Ar<sub>3</sub>Sn-Gruppe. Die anderen Signallagen werden durch den Ersatz eines der beiden Metallatome gegenüber den homonuklearen Verbindungen kaum verschoben.

#### 4.2. $^{119}\text{Sn}$ - und $^{207}\text{Pb}$ -NMR

Tabelle 8 gibt die  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Daten nebst den Kopplungskonstanten der homo- und heteronuklearen Verbindungen wieder.

Allgemein lässt sich sagen, dass die Elektronenhülle des Bleis sensibler auf Änderungen der chemischen Bindung reagiert als Zinn. Dies zeigt sich beim Vergleich der R<sub>4</sub>M- mit dem R<sub>6</sub>M<sub>2</sub>-Verbindungen. Vom Monoplumban zum Diplumban zeigt sich ein Tieffeld-

shift von 100 ppm, der sich beim Zinn in einen Hochfeldshift von 10 ppm umkehrt. Durch Veränderung der Substituenten folgt beim Diplumban ein Hochfeldshift beim Übergang von Phenyl über *o*-Tolyl zur Mesitylgruppe. Beim Distannan findet sich demgegenüber ein geringer Tieffeldshift. Ersatz eines Pb-Atoms durch ein Sn-Atom führt zu einem Hochfeldshift im  $^{207}\text{Pb}$ -NMR gegenüber dem Diplumban und einem Tieffeldshift im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR gegenüber dem Distannan in den PbSn-Verbindungen.

Offensichtlich ist die Pb-Sn-Bindung deutlich polar, wobei Blei den elektronegativeren Partner darstellt (Pb<sup>δ-</sup>-Sn<sup>δ+</sup>). Dies steht qualitativ im Einklang mit den klassischen thermochemischen Elektronegativitätswerten von Pauling (Sn/Pb 1.96/2.33) [24]. Beim weiteren Übergang zur Pb-Ge-Bindung erfolgt nur noch eine geringe Änderung der  $^{207}\text{Pb}$  chemischen Verschiebung ( $\delta(^{207}\text{Pb}) = -271.5$  für Ph<sub>6</sub>PbGe [5]). Dies legt eine vergleichbare Polarität zwischen Pb-Sn- und Pb-Ge-Bindungen nahe (Pauling-Elektronegativität von Ge 2.01 [24]). Eine solche empirische Bindungsdiskussion im intuitiven "Pauling-Bild" der Elektronegativitäten vernachlässigt alle Feinheiten und gegenläufigen Faktoren für die Ursachen der chemischen Verschiebungen bei den schweren Hauptgruppenelementen (für eine genauere Bindungsdiskussion dieser Elemente und zu "relativistisch-quantenmechanischen" Einflüssen

TABELLE 8.  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Daten ( $\delta(\text{ppm})$  und  $^1J(\text{Hz})$ ) für Phenyl-, *p*-Tolyl- und *o*-Tolyl-substituierte Verbindungen (gesättigte Lösungen in CDCl<sub>3</sub>)

		$\delta (^{119}\text{Sn})$	$^1J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})^a$	$\delta (^{207}\text{Pb})$	$^1J(^{119}\text{Sn}-^{207}\text{Pb})$
Ph <sub>4</sub> Sn	[22]	-128.1			
<i>p</i> -Tol <sub>4</sub> Sn	[3]	-124.6			
<i>o</i> -Tol <sub>4</sub> Sn		-124.5			
Ph <sub>4</sub> Pb	[23]			-179.0	
<i>p</i> -Tol <sub>4</sub> Pb	[3]			-171.3	
<i>o</i> -Tol <sub>4</sub> Pb				-166.7	
Ph <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub>	[20]	-144.7	4480		
<i>p</i> -Tol <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub>	[3]	-141.9	4570		
<i>o</i> -Tol <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> <sup>b</sup>		-136.8	4297		
Ph <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub>	[11]			-79.8	
<i>p</i> -Tol <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub>	[3]			-80.2	
<i>o</i> -Tol <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub>	[11]			-88.7	
Mes <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub>				-154.5	
Ph <sub>6</sub> PbSn	[5]	-62.1		-256.2	3469
<i>p</i> -Tol <sub>6</sub> PbSn	[3]	-59.6		-254.2	3640
<i>o</i> -Tol <sub>6</sub> PbSn				-225.0	
<i>o</i> -Tol <sub>6</sub> PbSn <sup>c</sup>		-61.6		-219.6	3119
<i>o</i> -Tol <sub>3</sub> PbSnPh <sub>3</sub>		-85.1		-265.2	3236
Mes <sub>3</sub> PbSnPh <sub>3</sub>				-449.8	
Mes <sub>3</sub> PbSnPh <sub>3</sub> <sup>d</sup>		-80.0		-453.1	

<sup>a</sup> Messwert  $^1J(^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) \cdot 1.0465$ . <sup>b</sup> Gemessen in 1,1,2,2-Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>. <sup>c</sup> Gemessen in 1,1,2,2-Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub> bei 90°C. <sup>d</sup> Gemessen in Benzol-*d*<sub>6</sub> bei 60°C.

beim Blei vgl. Lit. [25]), gibt jedoch die qualitativen Trends der Tabelle 8 in etwa richtig wieder.

Innerhalb der symmetrisch substituierten PbSn-Verbindungen zeigt sich im <sup>207</sup>Pb-NMR ein Tieffeldshift beim Übergang von der Phenyl- zur *o*-Tolyl-Gruppe. Im <sup>119</sup>Sn-NMR lässt sich dagegen keine wesentliche Änderung erkennen. Deutlichere Veränderungen treten bei den asymmetrisch substituierten Verbindungen auf: das <sup>119</sup>Sn-Signal wird bei *o*-Tolyl- bzw. Mesityl-Substitution des Bleis nach höherem Feld verschoben. Im <sup>207</sup>Pb-NMR zeigt sich der gleiche Hochfeldshift wie bei den Diplumbanen.

Abbildung 3 zeigt einen in etwa linearen Zusammenhang zwischen den <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>207</sup>Pb)- und der <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>119</sup>Sn)-Kopplungskonstanten von gleich substituierten Pb-Sn- und Sn-Sn-Verbindungen.

#### 4.3. Schwingungsdaten

In Tabelle 9 sind die Metall-Metall-Valenzschwingungen aus den Raman-Spektren zusammengefasst. Die Valenzschwingungen der Pb-Sn-Verbindungen liegen zwischen denen der homologen Verbindungen. Für die Paare *p*-Tol<sub>6</sub>/*o*-Tol<sub>6</sub>PbSn und *p*-Tol<sub>6</sub>/*o*-Tol<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub> werden jeweils die gleichen Raman-Emissionen von 114, bzw. 104 cm<sup>-1</sup> gefunden: dies legt vergleichbare Pb-Sn- und Pb-Pb-Bindungsstärken innerhalb dieser Paare nahe. Im Gegensatz dazu erniedrigt sich die Sn-Sn-Valenzschwingung von 131 auf 123 cm<sup>-1</sup> beim Übergang von *p*-Tol<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub> zu *o*-Tol<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>,

TABELLE 9. Schwingungsübergänge der Phenyl-, *p*-Tolyl- und *o*-Tolyl-substituierten Verbindungen im Raman-Spektrum ( $\nu(\text{cm}^{-1})$ )

Verbindung	$\nu$ (SnSn)	Verbindung	$\nu$ (PbSn)	Verbindung	$\nu$ (PbPb)
Ph <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> [20]	138	Ph <sub>6</sub> PbSn [5]	125	Ph <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub> [5]	112
<i>p</i> -Tol <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> [3]	131	<i>p</i> -Tol <sub>6</sub> PbSn [3]	114	<i>p</i> -Tol <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub> [3]	105
<i>o</i> -Tol <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub>	123	<i>o</i> -Tol <sub>6</sub> PbSn	114	<i>o</i> -Tol <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub>	103
		<i>o</i> -Tol <sub>3</sub> PbSnPh <sub>3</sub>	121		
		Mes <sub>3</sub> PbSnPh <sub>3</sub>	114	Mes <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub>	78

d.h. es erfolgt eine deutliche Abnahme der Sn-Sn-Bindungsstärke. Dies steht im Einklang mit der gefundenen, unerwartet langen Sn-Sn-Bindung von 2.883 Å im *o*-Tol<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>.

#### 5. Experimentelles

Alle Synthesen wurden unter Feuchtigkeitsausschluss in Argon-Atmosphäre durchgeführt.

##### 5.1. Synthese des Hexa-*o*-tolyl-distannans

Zu 6.2 g (12 mmol) *o*-Tol<sub>3</sub>SnI, gelöst in 100 ml Diethylether, wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 12 mmol *o*-Tol<sub>3</sub>SnLi in 100 ml THF innerhalb von 2 h getropft. Nach 3 h Rühren wird mit verd. HCl hydrolysiert, der entstandene Niederschlag abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute 6.24 g (66%); Schmelzpunkt bei 285°C (Lit. 208–210°C [26], 298–

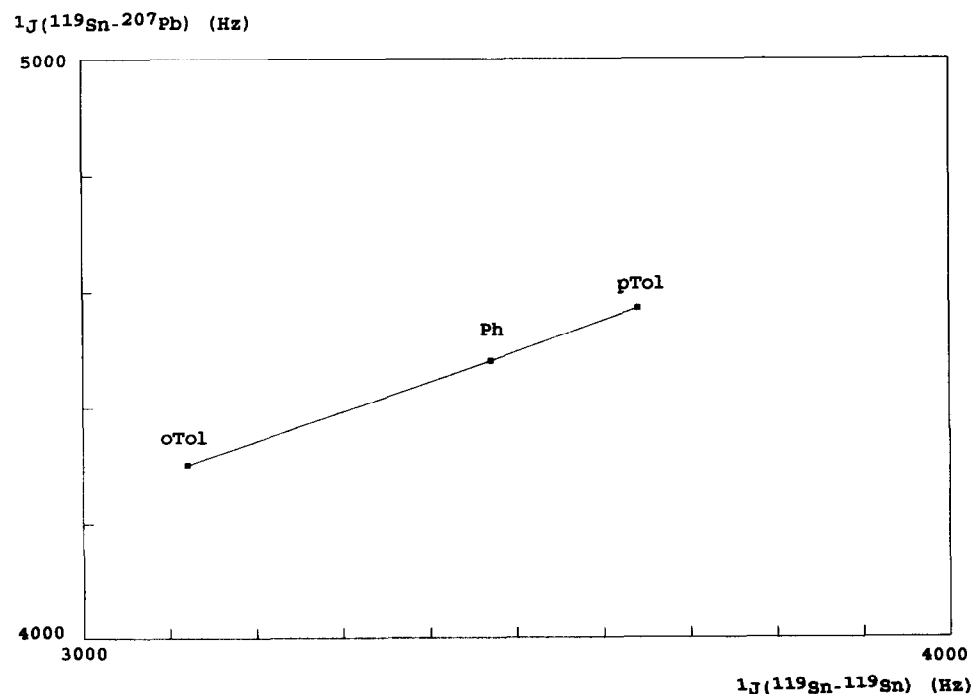


Abb. 3. Auftragung von <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>207</sup>Pb) gegen <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>119</sup>Sn) für die Paare *o*-Tol<sub>6</sub>-Ph<sub>6</sub>-*p*-Tol<sub>6</sub>-Sn<sub>2</sub> und -PbSn.

300°C [27]). Analyse: Gef.: C, 64.33; H, 5.40. C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>Sn<sub>2</sub> (784.18) ber.: C, 64.33; H, 5.40%.

### 5.2. Synthese des Tri-*o*-tolylplumbyl-tri-*o*-tolylstannans

Bei -78°C werden zu einer Lösung von 2.6 g (5 mmol) *o*-Tol<sub>3</sub>SnI in 60 ml Diethylether 15 ml einer Lösung von 5 mmol *o*-Tol<sub>3</sub>PbLi in THF innerhalb von 3 h zugetropft. Nach 12 h Rühren unter Temperaturanstieg auf 0°C wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und aus CHCl<sub>3</sub> umkristallisiert. Ausbeute 2.47 g (57%); Zersetzung unter Pb-Abscheidung bei 242°C. Analyse: Gef.: C, 57.82; H, 4.72. C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>PbSn (872.69) ber.: C, 57.81; H 4.85%.

### 5.3. Synthese des Tri-*o*-tolylplumbyl-tri-phenylstannans

Zu einer Lösung von 1.93 g (5 mmol) Ph<sub>3</sub>SnCl in 30 ml Diethylether werden bei -60°C 15 ml (5 mmol) *o*-Tol<sub>3</sub>PbLi-Lösung in THF getropft. Nach 24 h Rühren unter Temperaturanstieg auf -10°C wird der Niederschlag abgesaugt und aus CHCl<sub>3</sub> umkristallisiert. Ausbeute 2.8 g (67%); Zersetzung unter Pb-Abscheidung bei 220°C. Analyse: Gef.: C, 54.69; H, 4.44. C<sub>39</sub>H<sub>36</sub>PbSn (830.21) ber.: C, 56.38; H, 4.37%.

### 5.4. Synthese des Tri-mesitylplumbyl-tri-phenylstannans

70 ml einer tiefroten Mes<sub>3</sub>PbLi-Lösung, aus 5.7 g (5 mmol) Mes<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub> in THF dargestellt, werden bei -60°C zu 3.86 g (10 mmol) Ph<sub>3</sub>SnCl, gelöst in 50 ml THF, getropft. Nach 2-3 h Rühren bei maximal -45°C ist die Reaktion beendet. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und aus CHCl<sub>3</sub> umkristallisiert. Ausbeute 4 g (44%); Zersetzung unter Pb-Abscheidung bei 215°C. Analyse: Gef.: C, 58.98; H, 5.05. C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>PbSn (914.71) ber.: C, 59.08; H, 5.29%.

### 5.5. Röntgenstrukturanalysen

Einkristalle von *o*-Tol<sub>4</sub>Pb wurden durch langsames Abkühlen einer ethanolschen Lösung über Nacht gewonnen. Die Einkristalle von *o*-Tol<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub> entstanden durch langsames Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung in Toluol. Die Einkristalle von *o*-Tol<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub> und *o*-Tol<sub>6</sub>PbSn wurden durch langsames Abkühlen im Wasserbad aus 1,1,2,2-Tetrachlorethan erhalten. Die kristallographischen Daten und Details der Strukturanalyse sind in den Tabellen 10 und 11 zusammengefasst. Zur Bestätigung des langen Sn-Sn-Abstandes im *o*-Tol<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub> wurden zwei verschiedene Kristalle vermessen: die Auswertung ergab praktisch identische Ergebnisse. Die Tabellen enthalten die Daten für Kristall 2.

Die Bestimmung der Dichten erfolgte mit der Schwebemethode in wässriger Na-Polywolframatlösung. Die Kristalle wurden für die Untersuchungen mittels Weissenberg-Aufnahmen (Goniometer der Fa. Huber)

TABELLE 10. Kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von *o*-Tol<sub>4</sub>Pb

<i>o</i> -Tol <sub>4</sub> Pb	
<i>Kristalldaten</i> ( <i>Mo</i> Kα <sub>1</sub> , λ = 0.70926 Å)	
Summenformel, Molmasse	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> Pb, 571.7
Kristallform	lange Nadel
Flächenindizes	100, -100 (0.05),
(Abstand vom Ursprung im Kristallzentrum (mm))	010, 0-10 (0.05), 001, 00-1 (0.5)
Kristallfarbe	farblos
Symmetrie, Raumgruppe	tetragonal, P4̄2 <sub>1</sub> c (Nr. 114)
Gitterkonstanten	a = 12.161 (1) Å c = 7.964 (3) Å
zentrierte Reflexe, θ-Bereich	50, 21-23°
Elementarzellvolumen (Å <sup>3</sup> ), Z	1178 (1), 2
Dichten d <sub>rönt</sub> , d <sub>exp</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.612, 1.62
<i>Datensammlung</i> ( <i>Mo</i> -Kα, λ = 0.71069 Å)	
Messtemperatur (°C)	22
Aufnahmebereich: (ω/2θ-scan)	
θ (°), sin θ <sub>max</sub> /λ (Å <sup>-1</sup> )	1.5-30, 0.7104
Messdauer (d)	2
Intensitätsabfall (%)	4
Korrektur unabhängige Reflexe	Ausgleichsgerade 985
verwendete Reflexe mit I > 2σ (I)	621
μ (cm <sup>-1</sup> )	71.99
<i>Lösung und Verfeinerung der Struktur</i>	
Parameterzahl, (Refl./Param.)	69, (9)
R-Wert	0.0330
R <sub>g</sub> -Wert	0.0328
Gewichtssatzung w <sup>-1</sup>	σ <sup>2</sup> (F) + 0.000249 · F <sup>2</sup>
höchste Diff.-F.-Maxima	1.2 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> (nahe Pb)

und zur Sammlung der Reflexintensitäten (Kappa-Diffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius) in Glaskapillaren festgeklebt und abgeschmolzen. Die Flächenindizierung für die Absorptionskorrektur ergab sich aus den Winkeln zwischen den Flächennormalen (optisches Zweikreisgoniometer der Fa. Huber und Programm Kristin [28]), bzw. durch Anfahren und Indizieren auf dem Einkristalldiffraktometer (micror/micros der CAD4-software). Die Lagen der Schweratome erhielten wir aus den Patterson-Synthesen, die der C-Atome aus den Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert, wobei für die anisotropen Koeffizienten der speziellen Position des Pb-Atoms bei *o*-Tol<sub>4</sub>Pb folgende Restriktionen (U<sub>11</sub> = U<sub>22</sub>, U<sub>23</sub> = U<sub>13</sub> = U<sub>12</sub> = 0, U<sub>33</sub> = freie Variable [29]) zu beachten sind. Die H-Atome wurden, ausser bei *o*-Tol<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub>, rechnerisch "reitend" mit gemeinsamen Temperaturfaktoren, jedoch getrennt nach aromatischen H-Atomen und Methyl-H-Atomen, eingeführt. Bei der *o*-Tol<sub>6</sub>PbSn-



Verbindung wurde die Schweratomlage 50:50 mit Pb und Sn besetzt und anisotrop mit gemeinsamen Temperaturfaktoren verfeinert.

Die abschliessende Differenz-Fourier-Synthese enthält bei den Ethan-Analoga ausser der normalen, symmetrisch um die Schweratome verteilten Restelektroendichte ("Anharmonizität" der Schwingungsellipsoide) in allen vier Fällen ein asymmetrisch zwischen den Schweratomen angeordnetes Maximum. Das Symmetriezentrum erzeugt hieraus eine zweite, zur Haupt-

achse verdrehte Schweratombindung, die sich bei Einsetzung mit 2% (98% Hauptkomponente) konsistent verfeinern lässt (Schweratomabstände *ca.* 2.8 Å) und zu leichten Verbesserungen im R-Wert führt: am "Hauptmolekül" ändert sich dadurch nichts, insbesondere bleiben die Schweratom-Schweratom-Abstände gleich. Wir verzichteten deshalb auf die Einfügung dieser untergeordneten "Fehlorderungs-Komponente".

Alle Berechnungen wurden im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Mainz (Vax-Cluster und

TABELLE 11. Kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung für die drei isomorphen Verbindungen *o*-Tol<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>, *o*-Tol<sub>6</sub>PbSn, *o*-Tol<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub>

<i>o</i> -Tol <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> <sup>a</sup>	<i>o</i> -Tol <sub>6</sub> PbSn	<i>o</i> -Tol <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub>
<i>Kristalldaten</i> ( <i>Mo</i> -K $\alpha_1$ , $\lambda = 0.70926$ Å)		
Summenformel, Molmasse		
C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> Sn <sub>2</sub> , 784.2	C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> PbSn, 872.7	C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> Pb <sub>2</sub> , 961.2
Kristallform: schräger Quader		
Flächenindizes: (0 1 0, 0 -1 0), (0 0 1, 0 0 -1), (1 0 -1, -1 0 1)		
Abstand vom Ursprung im Kristallzentrum (mm)		
0.040, 0.038, 0.080	0.032, 0.031, 0.073	0.075, 0.125, 0.092
Symmetrie, Raumgruppe: triklin, $P\bar{1}$ (Nr.2)		
Gitterkonstanten		
<i>a</i> 9.348 (1) Å	9.359 (2) Å	9.356 (1) Å
<i>b</i> 10.703 (2) Å	10.725 (3) Å	10.744 (2) Å
<i>c</i> 10.939 (3) Å	10.983 (4) Å	10.990 (5) Å
$\alpha$ 99.03 (2)°	99.99 (4)°	99.08 (4)°
$\beta$ 111.30 (2)°	111.31 (4)°	111.19 (2)°
$\gamma$ 111.40 (1)°	111.29 (2)°	111.23 (2)°
zentrierte Reflexe, $\theta$ -Bereich		
75, 18–20.5°	25, 18–21.5°	50, 21.7–22.5°
Elementarzellvolumen (Å <sup>3</sup> ), Z		
895 (1), 1	903 (1), 1	906 (1), 1
Dichten $d_{\text{rönt}}$ , $d_{\text{exp}}$ (g/cm <sup>3</sup> )		
1.454, 1.44	1.607, 1.61	1.76, 1.72
<i>Datensammlung</i> ( <i>Mo</i> -K $\alpha$ , $\lambda = 0.71069$ Å)		
Messtemperatur 22°C, Aufnahmebereich ( $\omega/2\theta$ -scan) $\theta$ (°), $\sin \theta_{\text{max}}/\lambda$ (Å <sup>-1</sup> )		
1.5–30, 0.7104	1–30, 0.7104	1–30, 0.7104
Messdauer, Intensitätsabfall: Korrektur der Reflexe mit Ausgleichsgerade		
5 Tage, 4%	10 Tage, 6%	7.5 Tage, 15%
unabhängige Reflexe, verwendete Reflexe ( $I > n\sigma$ (I))		
5190, 3101 (3 $\sigma$ )	5213, 2929 (2 $\sigma$ )	5272, 4330 (2 $\sigma$ )
numerische Absorptionskorrektur mit Flächenindizes: $\mu$ (cm <sup>-1</sup> ), Transmissionsbereich		
13.01, 0.9248–0.8841	53.38, 0.7869–0.7053	93.53, 0.3260–0.2093
<i>Lösung und Verfeinerung der Struktur</i>		
Parameterzahl, (Ref./Param.), R-Wert, R <sub>g</sub> -Wert		
203, 15.3, 0.0517, 0.0607	203, 14.4, 0.0446, 0.0448	201, 21.5, 0.0364, 0.0440
Gewichtssetzung $w^{-1}$		
$\sigma^2(F) + 0.000918 * F^2$	$\sigma^2(F) + 0.000597 * F^2$	$\sigma^2(F) + 0.001337 * F^2$
Höchstes Diff.-F.-Maximum nahe den Schweratomen (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )		
2.6	1.8	1.8
Diff.-F.-Maximum asymm. zwischen den Schweratomen (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )		
1.4 (2.31 und 1.69 Å)	1.9 (2.26 und 1.68 Å)	2.4 (2.34 und 1.66 Å)

<sup>a</sup> Kristall 2. Kristall 1: unabhängige Reflexe 5189, verwendete Reflexe 3065 (3 $\sigma$ ), Transmissionsbereich 0.9139–0.8703, R-Wert 0.0549, R<sub>g</sub>-Wert 0.0721, Gewichtssetzung  $\sigma^2(F) + 0.002135 * F^2$ , höchstes Diff.-F.-Max. nahe Sn 3.2, Diff.-F.-Max. asymmetrisch zwischen den Schweratomen 1.2 (2.32 und 1.69 Å).

IBM-RISC) mit SHELX86, SHELX76 [30] und lokalen Programmen durchgeführt. Tabellen der  $F_0/F_c$ -Werte und der vollständigen Lage- und Temperaturfaktoren können angefordert werden.

### 5.6. NMR-Spektroskopie

Spektrometer Bruker WP 80 DS; Messfrequenzen: <sup>13</sup>C bei 20.15 MHz, <sup>119</sup>Sn bei 29.88 MHz, <sup>207</sup>Pb bei 16.74 MHz; externe Standards: Me<sub>4</sub>Sn bzw. Me<sub>4</sub>Pb; Lösungen von 100–200 mg/3 ml CDCl<sub>3</sub> (Aldrich Nr. 15, 182-3), 1,1,2,2-Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub> (Merck Nr. 3495) oder Benzol-*d*<sub>6</sub> (Merck Nr. 1789).

### 5.7. Ramanspektroskopie

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

### 5.8. Elementaranalyse

C,H-Werte mit einem CHN-Analyser 240 von Perkin-Elmer im Institut für Organische Chemie der Universität Mainz.

### Dank

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

### Literatur

- M. Charissé, M. Mathes, D. Simon und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, **445** (1993) 39.
- S. Adams und M. Dräger, *Main Group Met. Chem.*, **11** (1988) 151.
- C. Schneider und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, **415** (1991) 349.
- B. Wrackmayer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **16** (1985) 73.
- N. Kleiner und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, **270** (1984) 151.
- N. Kleiner und M. Dräger, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 477.
- E. Krause und M. Schmitz, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **52** (1919) 2150.
- P. R. Austin, *J. Am. Chem. Soc.*, **53** (1931) 1548.
- L. C. Willemsens und G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.*, **21** (1970) 123.
- V. K. Belsky, A. A. Simonenko, V. O. Reikhsfeld und I. E. Saratov, *J. Organomet. Chem.*, **244** (1983) 125.
- A. Sebald und R. K. Harris, *Organometallics*, **9** (1990) 2096.
- N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon und K. Peters, *Angew. Chem.*, **98** (1986) 100; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25** (1986) 79.
- M. Weidenbruch, F.-T. Grimm, M. Herrndorf, A. Schäfer, K. Peters und H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, **341** (1988) 335.
- H. Preut, H.-J. Haupt und F. Huber, *Z. anorg. allg. Chem.*, **396** (1973) 81.
- H. Preut und F. Huber, *Z. anorg. allg. Chem.*, **419** (1976) 92.
- H. Puff, B. Breuer, G. Gehrke-Brinkmann, P. Kind, H. Reuter, W. Schuh, W. Wald und G. Weidenbrück, *J. Organomet. Chem.*, **363** (1989) 265.
- C. Schneider-Koglin, B. Mathiasch und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, **448** (1993) 39.
- B. Mathiasch, *Org. Magn. Res.*, **17** (1981) 296.
- D. de Vos, *J. Organomet. Chem.*, **104** (1976) 193.
- S. Adams und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, **326** (1987) 173.
- N. Kleiner und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, **293** (1985) 323.
- J. Holecek, M. Nadvornik, K. Handlir und A. Lycka, *J. Organomet. Chem.*, **241** (1983) 177.
- T. N. Mitchell, J. Gmehling und F. Huber, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 960.
- A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17** (1961) 215.
- W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.*, **96** (1984) 262; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23** (1984) 272.
- H. Morris, W. Byerly und P. W. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **64** (1942) 1727.
- H. Gilman und S. D. Rosenberg, *J. Org. Chem.*, **18** (1953) 1554.
- S. Roller, KRISTIN, Programm zur Indizierung von Einkristallflächen, Mainz, 1986.
- W. J. A. M. Peterse und J. H. Palm, *Acta Crystallogr.*, **20** (1966) 147.
- G. Sheldrick, *SHELX76, Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, 1976; *SHELX86*, Göttingen, 1986.