

Über Tetraaryl-Methan-Analoga in der Gruppe 14

III*. Ar₄Sn/Pb (Ar = Ph, *p*-, *m*-, *o*-Tol, 2,4-Xyl und 2,5-Xyl): Gegenüberstellung von Bindungslängen und Winkeln, von NMR chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten und von Schwingungsdaten

Claudia Schneider-Koglin **, Bernd Mathiasch und Martin Dräger

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität, D-55099 Mainz (Deutschland)

(Eingegangen den 28. Juli 1993)

Abstract

The title compounds have been synthesized by Grignard reactions or pyrolysis of diplumbanes respectively. The crystal structures of *m*-Tol₄Pb and Ph₄Pb (redetermination) have been determined. All eight compounds (Ph/Tol)₄(Sn/Pb) are S₄ symmetric and contracted along this unique axis. The ¹³C-NMR chemical shifts and the couplings ¹J(¹¹⁹Sn/²⁰⁷Pb–¹³C) as well depend additively upon the methyl substituents. The ratios ¹K(²⁰⁷Pb–¹³C):¹K(¹¹⁹Sn–¹³C) of the reduced coupling constants are all near to 1.61; a comparison with values from the literature for alkyl, alkenyl and alkynyl substituents is given. The ratio δ(²⁰⁷Pb):δ(¹¹⁹Sn) results in 2.28. IR (700 down to 200 cm⁻¹) and Raman (700 down to 50 cm⁻¹) data are given.

Zusammenfassung

Die Titelverbindungen wurden dargestellt durch Grignard-Reaktionen oder durch Pyrolyse von Diplumbanen. Die Kristallstrukturen von *m*-Tol₄Pb und Ph₄Pb (erneute Bestimmung) wurden ermittelt. Alle acht Verbindungen (Ph/Tol)₄(Sn/Pb) besitzen S₄ Symmetrie und sind entlang dieser Achse gestaucht. Sowohl die ¹³C-NMR chemischen Verschiebungen als auch die Kopplungskonstanten ¹J(¹¹⁹Sn/²⁰⁷Pb–¹³C) verhalten sich additiv bezüglich der Methyl Substituenten. Die Verhältnisse ¹K(²⁰⁷Pb–¹³C):¹K(¹¹⁹Sn–¹³C) der reduzierten Kopplungskonstanten liegen alle nahe 1.61; zu Werten aus der Literatur für Alkyl-, Alkenyl- und Alkynyl-Substituenten wird ein Vergleich gezogen. Das Verhältnis δ(²⁰⁷Pb):δ(¹¹⁹Sn) ergibt sich zu 2.28. Die Schwingungsdaten IR (700 bis 200 cm⁻¹) und Raman (700 bis 50 cm⁻¹) werden aufgeführt.

Key words: Tin; Lead; Group 14; Vibrational data; Nuclear magnetic resonance; Crystal structure

1. Einleitung

Die Methananaloga R₄M der schweren Elemente der Gruppe 14 (M = Ge, Sn, Pb) dienen uns als Modellsubstanzen für die Strukturaufklärung der homo-

und heteronuklearen Ethananaloga R₆MM' [2–4]. Untersuchungen am Festkörper liefern Daten über die Bindungsgeometrien (Kristallstrukturanalyse) und über die Schwingungen des Schweratomgerüsts (FT-IR- und Raman-Spektroskopie). Die Substituenteneinflüsse in Lösung werden durch die NMR-Spektroskopie wiedergegeben. Die Relation zwischen den chemischen Verschiebungen (¹¹⁹Sn und ²⁰⁷Pb) und die Kopplungskonstanten (ⁿJ(¹³C–¹¹⁹Sn) und ⁿJ(¹³C–²⁰⁷Pb)) geben einen Einblick in elektronische Verhältnisse innerhalb der Gruppe 14.

Correspondence to: Prof. Dr. M. Dräger.

* II. Mitteilung siehe Lit. 1.

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

TABELLE 1. Atomlagen und Temperaturfaktoren von Ph_4Pb und $m-Tol_4Pb$: $P\bar{4}2_1c$

Gruppe	Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Ph_4Pb	Pb	0.00000	0.00000	0.00000	0.0384(2)
Ph	C(1)	0.1487(8)	-0.0188(7)	0.1891(14)	0.043(5)
	C(2)	0.1568(9)	-0.1032(9)	0.3302(20)	0.049(5)
	C(3)	0.2496(9)	-0.1166(9)	0.4512(15)	0.054(6)
	C(4)	0.3360(9)	-0.0414(10)	0.4279(19)	0.058(6)
	C(5)	0.3287(8)	0.0430(9)	0.2940(16)	0.058(6)
	C(6)	0.2347(9)	0.0528(8)	0.1735(17)	0.050(5)
$m-Tol_4Pb$	Pb	0.00000	0.00000	0.00000	0.0422(3)
m-Tol	C(1)	0.0055(12)	-0.1482(7)	0.1545(11)	0.042(4)
	C(2)	0.0665(9)	-0.1503(10)	0.3040(14)	0.045(5)
	C(3)	0.0714(8)	-0.2443(10)	0.4022(13)	0.044(5)
	C(4)	0.0142(12)	-0.3367(9)	0.3550(15)	0.056(6)
	C(5)	-0.0484(10)	-0.3354(9)	0.2100(17)	0.058(6)
	C(6)	-0.0499(9)	-0.2432(12)	0.1096(15)	0.059(6)
	C(7)	-0.2426(11)	-0.2426(11)	0.5582(14)	0.064(7)

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

2. Synthesen

Monostannane lassen sich nach einer modifizierten Vorschrift von Krause [5] durch Umsetzung von $SnCl_4$ mit dem entsprechenden Grignard-Reagenz in THF erhalten. Die Disproportionierung von Hexaaryldiplumbanen durch Pyrolyse führt zu Blei und den Tetraarylmonoplumbanen [6,7].

3. Röntgenstrukturanalysen

Im Gegensatz zu $m-Tol_4Sn$ (Raumgruppe $I4_1/a$ (Nr. 88) [8]) kristallisiert $m-Tol_4Pb$ wie Ph_4Pb in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ (Nr. 114). Tabelle 1 enthält Lage- und Temperaturparameter von Ph_4Pb und $m-Tol_4Pb$.

Abbildung 1 zeigt die beiden S_4 -symmetrischen Moleküle mit eingezeichneter S_4 -Achse (Ph_4Pb) und mit Blick in Richtung der S_4 -Achse ($m-Tol_4Pb$). Die Bindungsgeometrien der Tetraarylstannane und -plumbane mit Phenyl-, *p*-Tolyl-, *m*-Tolyl und *o*-Tolylsubstitution sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Für die Bindungslänge $d(M-C)$ ergibt sich für Zinn die Reihenfolge

Sn: Phenyl < *p*-Tolyl ≤ *m*-Tolyl < *o*-Tolyl

und für Blei

Pb: *m*-Tolyl ≤ Phenyl < *p*-Tolyl < *o*-Tolyl

Bezüglich der Bindungswinkel verhalten sich Zinn und Blei gleich. Während bei der $m-Tol_4M$ -Verbindung ein fast ideales Tetraeder realisiert ist, liegen bei

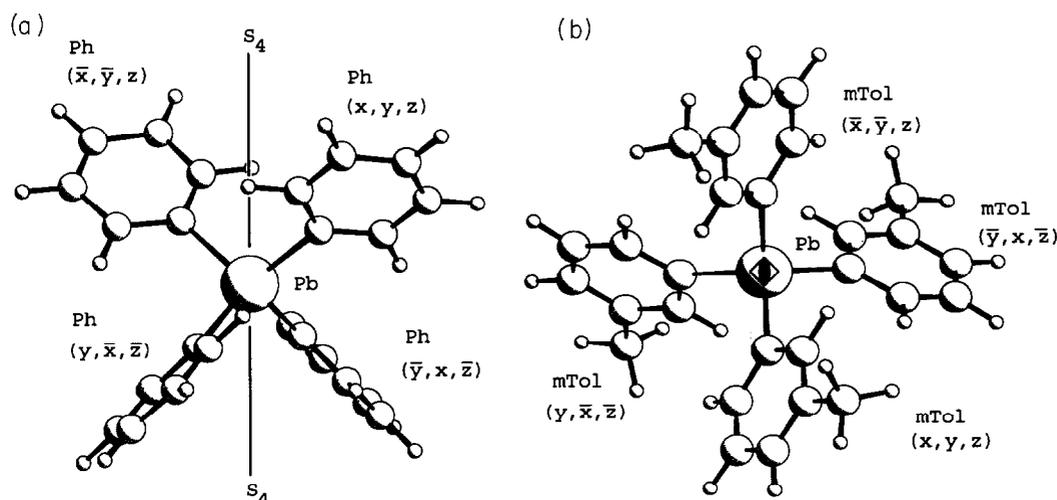


Abb. 1. Molekülstrukturen von Ph_4Pb und $m-Tol_4Pb$ (Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$) parallel zur S_4 -Achse (Ph_4Pb links) und in Aufsicht auf die S_4 -Achse ($m-Tol_4Pb$ rechts).

TABELLE 2. Bindungsgeometrien der Tetraarylstannane und -plumbane

Ar ₄ M	Raum-Gruppe	Bindungsgeometrie		
		Bindungslänge M–C(1) (4 ×) (Å)	Bindungswinkel C(1)–M–C(1) (\bar{x}, \bar{y}, z) (2 ×) (°)	C(1)–M–C(1) (y, \bar{x}, \bar{z}) (4 ×) (°)
Ph ₄ Sn [9]	$P\bar{4}2_1c$	2.139(4)	111.2(2)	108.6(1)
<i>p</i> -Tol ₄ Sn [10]	$I\bar{4}$	2.147(6)	114.4(3)	107.0(2)
<i>m</i> -Tol ₄ Sn [8]	$I\bar{4}_1/a$	2.150(3)	109.3(1)	109.6(1)
<i>o</i> -Tol ₄ Sn [9]	$P\bar{4}2_1c$	2.152(5)	112.6(3)	107.9(1)
Ph ₄ Pb ^a	$P\bar{4}2_1c$	2.202(9)	111.6(5)	108.4(2)
<i>p</i> -Tol ₄ Pb [2]	$I\bar{4}$	2.217(6)	115.4(3)	106.6(1)
<i>m</i> -Tol ₄ Pb	$P\bar{4}2_1c$	2.191(9)	110.5(5)	109.0(2)
<i>o</i> -Tol ₄ Pb [3]	$P\bar{4}2_1c$	2.229(8)	114.2(4)	107.1(2)

^a In dieser Arbeit bestimmte Werte; frühere Strukturbestimmungen enthalten hohe Standardabweichungen [11] oder geben keine Lageparameter [12].

der *p*-Tol₄M-Verbindung die typischen Bindungswinkel für ein gestauchtes Tetraeder ($2 \cdot 116^\circ$, $4 \cdot 106^\circ$) [13] vor. Der Übergang erfolgt in der Reihe

m-Tolyl → Phenyl → *o*-Tolyl → *p*-Tolyl

Im Ph₄Si und Ph₄Ge ist das Tetraeder entlang der S₄-Achse gedehnt (zwei kleine und vier große Winkel [14]).

4. Spektroskopie

4.1. ¹³C-NMR Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten

Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen erfolgte mit Hilfe eines auf Substituenten-Additivität beruhenden Inkrementsystems [15] und wurde durch

die auftretenden Kopplungen verifiziert. Die ¹³C-NMR chemischen Verschiebungen der Toly-Verbindungen sind in Lit. 15 aufgeführt. Tabelle 3 enthält die ¹³C-NMR Signale der Xylyl- und *p*-Anisyl-Verbindungen mit den nach dem Inkrementsystem berechneten Werten in Klammern.

Ebenso wie bei den ¹³C-NMR chemischen Verschiebungen zeigt sich bei den Kopplungen ¹J(M–¹³C) (M = ¹¹⁹Sn, ²⁰⁷Pb) eine Additivität der Substituenteneinflüsse. So bewirkt die *p*-Substitution mit –CH₃ bzw. –OCH₃ eine Erhöhung, die *m*- oder *o*-Substitution eine Erniedrigung des Betrages der ¹J(M–¹³C)-Kopplungskonstanten. Die Beträge der Kopplungskonstanten ⁿJ(M–¹³C), sowie die reduzierten Kopplungskonstanten ¹K(¹¹⁹Sn–¹³C) und ¹K(²⁰⁷Pb–¹³C) und deren Verhältnis sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

TABELLE 3. ¹³C-NMR chemische Verschiebungen von Ar₄M-Verbindungen, berechnete Werte [15] in Klammern, in CDCl₃ (gesättigte Lösungen)

Ar ₄ M	δ (ppm)						
	C–1	C–2	C–3	C–4	C–5	C–6	C–Me
<i>p</i> -Anisyl ₄ Sn	128.8 (130.2)	138.3 (138.2)	114.5 (114.2)	160.5 (160.5)	= C ₃ = C ₃	= C ₂ = C ₂	55.0
2,4-Xyl ₄ Sn	136.2 (135.5)	145.0 (146.3)	130.5 (130.0)	138.5 (138.2)	126.5 (126.2)	138.7 (137.0)	21.2 ^a 24.9
2,5-Xyl ₄ Sn	139.9 (138.5)	141.9 (143.3)	129.4 (129.2)	129.8 (129.7)	134.8 (135.6)	138.1 (137.8)	21.0 ^b 24.5
2,4-Xyl ₄ Pb	149.1 (147.7)	144.8 (146.8)	130.9 (130.9)	138.1 (137.7)	127.4 (127.1)	137.6 (137.5)	21.2 ^c 25.3
2,5-Xyl ₄ Pb	152.9 (150.7)	141.7 (143.8)	129.7 (130.1)	129.3 (129.2)	135.7 (135.6)	138.2 (138.3)	21.0 ^d 24.9

^a 21.2 für Methyl-C(*para*) und 24.9 für Methyl-C(*ortho*). ^b 21.0 für Methyl-C(*meta*) und 24.5 für Methyl-C(*ortho*). ^c 21.2 für Methyl-C(*para*) und 25.3 für Methyl-C(*ortho*). ^d 21.0 für Methyl-C(*meta*) und 24.9 für Methyl-C(*ortho*).

TABELLE 4. Beträge der Kopplungskonstanten ${}^nJ(M-{}^{13}C)$, ($M = {}^{119}Sn, {}^{207}Pb$) (in Hz), reduzierte Kopplungskonstanten ${}^1K(M-{}^{13}C)$ (in $10^{20} N A^{-2} m^{-3}$) und Verhältnis ${}^1K({}^{207}Pb-{}^{13}C)/{}^1K({}^{119}Sn-{}^{13}C)$

Verbindung	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1	$\frac{{}^1K(Pb-C)^a}{{}^1K(Sn-C)}$
	1J	2J	3J	4J	3J	2J	1K	
Ph ₄ Sn [16]	531	37.5	52.0	11.3			47.17	
<i>p</i> -Tol ₄ Sn [2]	537	38.6	52.7	11.4			47.70	
<i>m</i> -Tol ₄ Sn	525	36.8	49.1	11.4	54.1	36.6	46.64	
<i>o</i> -Tol ₄ Sn [3]	521	32.1	42.3	10.5	51.8	41.0	46.28	
2,4-Xyl ₄ Sn	527	33.4	45.7	10.0	52.5	42.4	46.82	
2,5-Xyl ₄ Sn	515	31.4	45.1	11.4	51.3	40.6	45.75	
<i>p</i> -Anisyl ₄ Sn	549	42.8	55.2	11.7			48.77	
Ph ₄ Pb [17]	481	68.0	80.0	20.0			76.12	1.61
<i>p</i> -Tol ₄ Pb [2]	492	69.8	82.9	19.5			77.86	1.63
<i>m</i> -Tol ₄ Pb	472	65.8	78.9	19.4	84.4	67.1	74.70	1.60
<i>o</i> -Tol ₄ Pb [3]	459	53.8	63.3	17.7	82.4	78.3	72.64	1.57
2,4-Xyl ₄ Pb	470	56.1	65.0	17.6	84.6	78.6	74.38	1.59
2,5-Xyl ₄ Pb	450	53.6	67.1	18.2	81.0	76.3	71.22	1.56
<i>p</i> -Anisyl ₄ Pb [18]	522	79.0	89.0	19.0			82.61	1.69

^a Mittelwert 1.61.

Die Berechnung der reduzierten Kopplungskonstanten erfolgt nach Gl. (1):

$${}^nK(AB) = \frac{4\pi^2}{h\gamma_A\gamma_B} {}^nJ(AB) \quad (1)$$

Unter der Annahme, dass der Fermi-Kontakt-Term den Kopplungsmechanismus dominiert, gilt nach Pople und Santry [19],

$${}^1K(AB) = \frac{4e^2h^2}{9m^2c^2} \Psi_{ns}^2(0) \Psi_{ns}^2(0) \Pi_{AB} \quad (2)$$

wobei $\Psi_{ns}^2(0)$ die Elektronendichte der Valenz-s-Orbitale am Kernort und Π_{AB} die Atom-Atom-Polarisierbarkeit bezeichnet. Der Mittelwert der Verhältnisse ${}^1K({}^{207}Pb-{}^{13}C)/{}^1K({}^{119}Sn-{}^{13}C)$, 1.61 bei den Ar₄M-Verbindungen der Tabelle 4, stimmt mit dem Verhältnis $\Psi_{Pb}^2(0)/\Psi_{Sn}^2(0) = 1.62$ (berechnet nach "nicht-relativistischen" Wellenfunktionen [20]) überraschend gut überein. Tabelle 5 vergleicht verschiedene

TABELLE 5. Beträge der Kopplungskonstanten ${}^1J(M-{}^{13}C)$ ($M = {}^{119}Sn, {}^{207}Pb$) (in Hz), reduzierte Kopplungskonstanten ${}^1K(M-{}^{13}C)$, (in $10^{21} N A^{-2} m^{-3}$) und Verhältnis ${}^1K({}^{119}Sn-{}^{13}C)/{}^1K({}^{207}Pb-{}^{13}C)$ ausgewählter R₄M-Verbindungen

Verbindung	${}^1J(Sn-C)$	${}^1K(Sn-C)$	${}^1J(Pb-C)$	${}^1K(Pb-C)$	$\frac{{}^1K(Pb-C)}{{}^1K(Sn-C)}$
	Me ₄ M	337.8 [21]	3.00	250.0 [22]	3.96
Et ₄ M	320.3 [21]	2.85	200.0 [22]	3.21	1.13
Bu ₄ M	313.7 [21]	2.79	189.2 [22]	2.99	1.07
(H ₂ C=C) ₄ M	519.3 [21]	4.61	454.1 [22]	7.19	1.56
Ar ₄ M		siehe Tabelle 4			1.61 ^a
(MeC≡C) ₄ M	1168 [23]	10.38	1625 [23]	25.72	2.48

^a Mittelwert aus Tabelle 4.

tetrasubstituierte Zinn- und Blei-Verbindungen mit Alkyl, Alkenyl- und Alkynyl-Substituenten mit den Aryl-substituierten Verbindungen der Tabelle 4.

Nach Wrackmeyer [23] besteht bei den Alkynyl-Verbindungen kein Zusammenhang zwischen der sp-Hybridisierung des *c*-(*ipso*)-Atoms und den Kopplungskonstanten ${}^1J(M-{}^{13}C)$. Auch die Verringerung der Beträge der Kopplungskonstanten bei Kettenverlängerung des Alkylrestes lässt auf Beteiligung anderer Faktoren, als des s-Anteils des Bindungsorbitals des Kohlenstoffs, bei der Kopplung schließen.

Das Verhältnis ${}^1K({}^{207}Pb-{}^{13}C)/{}^1K({}^{119}Sn-{}^{13}C)$ variiert zwischen 1.07 (Bu₄M) und 2.48 ((MeC≡C)₄M). Theoretische Berechnungen von Pyykkö [24] für die Modellsubstanz ((HC≡C)₄M) auf der Basis nicht-relativistischer Hückel MO's (EHT) und relativistischer Hückel MO's (REX) ergeben Werte von 1.58 (EHT) und 2.89 (REX).

TABELLE 6. ¹¹⁹Sn- und ²⁰⁷Pb-NMR-Daten (δ (ppm)) für R₄M- und R₆M₂-Verbindungen (gesättigte Lösungen in CDCl₃)

	δ(¹¹⁹ Sn)	δ(²⁰⁷ Pb)
Ph ₄ M	-128.1 [25]	-179.0 [26]
<i>p</i> -Tol ₄ M	-124.6 [2]	-171.3 [2]
<i>m</i> -Tol ₄ M	-129.8	-179.5
<i>o</i> -Tol ₄ M	-124.5 [3]	-166.7 [3]
2,4-Xyl ₄ M	-120.6	-160.0
2,5-Xyl ₄ M	-124.6	-165.9
<i>p</i> -Anisyl ₄ M	-117.2	-152.0 [27]
Ph ₆ M ₂	-144.7 [28]	-79.8 [29]
<i>p</i> -Tol ₆ M ₂	-141.9 [2]	-80.2 [2]
<i>o</i> -Tol ₆ M ₂	-136.8 ^a [3]	-88.7 [29]
cHex ₆ M ₂	-70.6 ^b [30]	+80.2 ^b [30]

^a Gemessen in 1,1,2,2-Tetrachlorethan-*d*₂. ^b Gemessen in Benzol-*d*₆.

TABELLE 7. Schwingungsdaten der Tetraarylstannane ^{a,b}

	Ph ₄ Sn		<i>p</i> -Tol ₄ Sn		<i>m</i> -Tol ₄ Sn		<i>o</i> -Tol ₄ Sn		2,4-Xyl ₄ Sn		2,5-Xyl ₄ Sn	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
q-mode	1076s	1074w	1072s	1070w		1067w	1031m	1051m 1031m				1051m
ϕ_{CC}	700s	699w	696w		698s	697w		646m	703w			
r-mode	681w 657w	653s			663w	660s					671w	669m
β_{CCC}	619w	616w	578w 633w	571w 638w	524w 495w	526m 494w	542w 492w	541s 488w 388w	574m 536m	545w	516w	520w
ϕ_{CC}	445m		482s	480w	422m	420w	437w	437w	439s			472m
y-mode	457m										443s	446w
t-mode	270s 263s	271w 262w	287w 243w	286w	372w 260s	370w 266w	399w 262s	398w 261w	297w	250w	327m	325w
u-mode		211s			221s	222w			229s		229s	226w
x-mode		193w		190m		205s	206m	198s				198w
						184w		172w		175w		169w
						171w						132m
		155m								155w		
		109s		123m		129m						
		89s				97s				85s		95s
		71m		75s				102s				
		60s				64s		79s		60s		64s

^a q-mode [33]; IR 700 bis 200 cm⁻¹, Raman 700 bis 50 cm⁻¹. ^b Schwingungsformen nach Whiffen [33], Intensitäten: w schwach, m mittel, s stark.

4.2. ¹¹⁹Sn- und ²⁰⁷Pb-NMR

Tabelle 6 enthält die ¹¹⁹Sn- und ²⁰⁷Pb-NMR Daten der Ar₄M- und R₆M₂-Verbindungen.

Ausgehend von Ph₄M zeigt sich bei *ortho*- und *para*-Substitution durch eine CH₃- bzw. OCH₃-Gruppe ein Tieffeldshift, Substitution in *meta*-Position bewirkt

TABELLE 8. Schwingungsdaten der Tetraarylplumbane ^{a,b}

	Ph ₄ Pb		<i>p</i> -Tol ₄ Pb		<i>m</i> -Tol ₄ Pb		<i>o</i> -Tol ₄ Pb		2,4-Xyl ₄ Pb		2,5-Xyl ₄ Pb	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
q-mode	1062m	1061w	1060m	1060w		1063w	1024m	1021s		1043w 1021w		1044w
ϕ_{CC}	696s	697w	700w		696s	693w		641s	703w	702w		
r-mode			680m		656w	651s				666w	667w	664m
β_{CCC}	617w	649m 644s 614w	569m 633w	562w 636w	524w 491w	526m 491w	534w 491w	538s 486w 387w	567m 534m	563w 541m	516w	
ϕ_{CC}	445s	446w	478s	480w	422s	419w	432s	434w	435s	435w		470m
y-mode		435w										426w
t-mode	221s	220w	273s 202s	208w	366w 219s	368w 220w	393w 241m	393w 247w	295w		322w	324w
u-mode		213w				211w	214m		221w	240w	241w	
x-mode		199s				194s		188s			219w	
		184w		180s		177w		166w		166s		186w
						164w						162m
		152m						142m		153w		128w
		109s		122m		126m						
		86s				92s		98s				94m
		71m		72s				76s		76s		
		56s				63s						62s

^a q-mode [33]; IR 700 bis 200 cm⁻¹, Raman 700 bis 50 cm⁻¹. ^b Schwingungsformen nach Whiffen [33], Intensitäten: w schwach, m mittel, s stark.

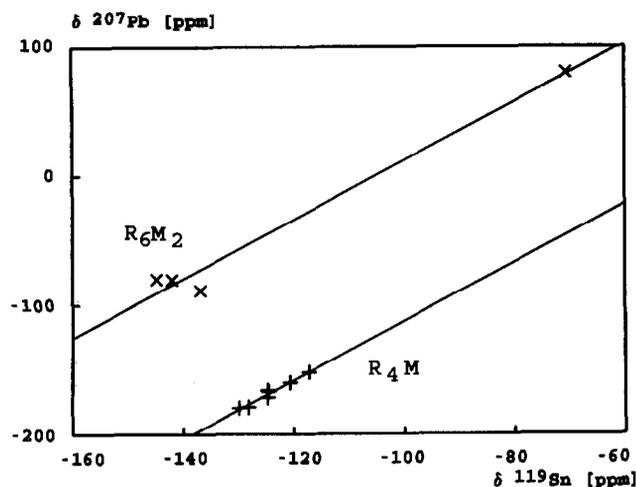


Abb. 2. Auftragung von $\delta(^{207}\text{Pb})$ gegen $\delta(^{119}\text{Sn})$ für die Verbindungen R_4M und R_6M_2 der Tabelle 6.

einen geringen Hochfeldshift. Dieser Einfluss auf die ^{119}Sn - und ^{207}Pb -NMR chemische Verschiebung ist, wie die Xylyl-Verbindungen zeigen, additiv. Wir erwarten somit für die Verbindungen Mes_4Sn $\delta(^{119}\text{Sn}) = -117$ ppm und für Mes_4Pb $\delta(^{207}\text{Pb}) = -147$ ppm.

Die Auftragung $\delta(^{207}\text{Pb}) \rightarrow \delta(^{119}\text{Sn})$ in Abb. 2 zeigt zwei parallele Geraden mit einer Steigung von 2.28 für Ar_4M ($r = 0.98$) und R_6M_2 ($r = 0.99$). Mitchell [31] erhält aus einer Reihe sehr verschiedenartiger Verbindungen eine Gerade mit der Steigung 2.42.

Aus der Annahme, dass der paramagnetische Term für die ^{119}Sn -NMR und ^{207}Pb -NMR chemischen Verschiebungen entscheidend ist, folgt für die Steigung eine annähernde Abhängigkeit vom Verhältnis $\langle r^{-3} \rangle_{np}$ (Erwartungswert für den Radius der p-Orbitale) der beiden Elemente. Für das Verhältnis $\langle r^{-3} \rangle_{6p}(\text{Pb}) / \langle r^{-3} \rangle_{5p}(\text{Sn})$ geben Jameson und Gutowsky [32] einen Wert von 1.9 an. Dieses weicht nicht weit vom experimentellen Ergebnis ab.

4.3. Schwingungsspektroskopie

Von den Tetraarylstannanen und -plumbanen wurden FT-IR-Spektren im Bereich $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ und

Ramanspektren im Bereich $1600\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Schwingungen unter Beteiligung des Schweratoms werden, ausser bei etwa $1080\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Sn-C})$ q-mode und $1065\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Pb-C})$ q-mode, unterhalb 700 cm^{-1} beobachtet. Die Tabellen 7 und 8 enthalten die Schwingungsdaten der Monostannane und Monoplumbane unterhalb 700 cm^{-1} .

Die Nomenklatur erfolgt nach Whiffen [33], der an monosubstituierten Benzolen 6 massensensitive Schwingungen formuliert. q-, r- und t-mode beinhalten Arylrest-M-Streckschwingungen. Der u-mode stellt eine in-plane Aryl-M-Deformationsschwingung und x- und y-mode eine out-of-plane Aryl-M-Deformationsschwingung dar. Desweiteren wurden Arbeiten von Green [34] über p-, m- und o-Methyl substituierte Halogenbenzole zur Zuordnung hinzugezogen.

5. Experimenteller Teil

5.1. Synthese der Tetraarylstannane

43 mmol SnCl_4 in THF werden unter Kühlung zu 290 mmol Aryl-Mg-Br in THF getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man 12 h unter Rückfluss. Anschliessend wird mit verd. HCl hydrolysiert und je nach Arylrest aus Toluol oder Toluol/Ethanol umkristallisiert. Tabelle 9 fasst die experimentellen Ergebnisse zusammen.

5.2. Synthese der Tetraarylplumbane

Durch Pyrolyse der entsprechenden Diplumbane bei Temperaturen nahe ihrem Schmelzpunkt erhält man die Monoplumbane. Die Disproportionierung von o-Tol₆Pb₂ zum o-Tol₄Pb erfolgt durch 12 h Kochen in Xylol. Umkristallisation erfolgt je nach Arylrest in Toluol oder Toluol/Ethanol. Tabelle 10 enthält die experimentellen Ergebnisse.

5.4. Röntgenstrukturanalysen

Einkristalle von Ph_4Pb wurden aus Toluol erhalten. Die Kristalle von m-Tol₄Pb entstanden durch

TABELLE 9. Experimentelle Daten der Tetraarylstannane

$Ar_4\text{Sn}$	Smp. (°C)	Smp. ^a (°C)	Ausbeute (%)	Elementaranalyse			
				C (%) gef.	C (%) ber.	H (%) gef.	H (%) ber.
Ph_4Sn	232	220–233	^b	67.42	67.49	4.62	4.72
p-Tol ₄ Sn	230	230–241	93	71.65	69.59	6.01	5.84
m-Tol ₄ Sn	125	122–129	85	69.67	69.59	5.91	5.84
o-Tol ₄ Sn	219	200–219	82	69.44	69.59	5.73	5.84
2,4-Xyl ₄ Sn	197	224	59	69.65	71.26	6.09	6.73
2,5-Xyl ₄ Sn	272	278	61	72.30	71.26	7.01	6.73
p-Anisyl ₄ Sn	130	130–135	33	60.02	61.46	4.85	5.16

^a Lit. 35. ^b Spende der Fa. Hoechst, Werk Gendorf.

TABELLE 10. Experimentelle Daten der Tetraarylplumbane

Ar ₄ Pb	Smp. (°C)	Smp. ^a (°C)	Elementaranalyse			
			C (%) gef.	C (%) ber.	H (%) gef.	H (%) ber.
Ph ₄ Pb	230	222–232	55.37	55.91	3.76	3.91
<i>p</i> -Tol ₄ Pb	243	238–248	59.31	58.82	5.04	4.94
<i>m</i> -Tol ₄ Pb	120	120–124	57.94	58.82	5.59	4.94
<i>o</i> -Tol ₄ Pb	199	198–201	58.84	58.82	4.94	4.94
2,4-Xyl ₄ Pb	188	–	60.76	61.22	5.70	5.78
2,5-Xyl ₄ Pb	263	255	61.24	61.22	5.77	5.78

^a Lit. 12.

langsameres Abkühlen einer ethanologischen Lösung. Für die Untersuchungen mittels Weissenberg-Aufnahmen (Goniometer der Fa. Huber) und zur Sammlung der Reflexintensitäten (Kappa-Diffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius) wurden die Einkristalle in Glaskapillaren festgeklebt und eingeschmolzen. Die Bestimmung der Dichten erfolgte in wässriger Na-poly-

wolfratatlösung. Die kristallographischen Daten und Details der Strukturen sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Teplý und Maly [36] bestimmten für *m*-Tol₄Pb die Raumgruppe *I*4₁/*a* (Nr. 88), was sich bei unseren Kristallen nicht bestätigen liess.

Aus den Fourier-Synthesen ergaben sich die Lagen der C-Atome, die anisotrop verfeinert wurden. Für die Pb-Atome auf der speziellen Position (0, 0, 0) wurden für die anisotropen Koeffizienten folgende Restriktionen verwendet: $U_{11} = U_{22}$, $U_{23} = U_{13} = U_{12} = 0$ und U_{33} freie Variable [37]. Die H-Atome wurden auf berechneten Lagen ("reitend") mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor eingeführt.

Alle Berechnungen wurden im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Mainz (Vax-Cluster) mit SHELX86, SHELX76 [38] und lokalen Programmen durchgeführt. Tabellen der F_o/F_c -Werte und der vollständigen Lage- und Temperaturparameter können angefordert werden.

TABELLE 11. Kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von Ph₄Pb und *m*-Tol₄Pb

	Ph ₄ Pb	<i>m</i> -Tol ₄ Pb
Kristalldaten (<i>Mo</i> -K _{α1} , λ = 0.70926 Å)		
Summenformel, Molmasse	C ₂₄ H ₂₀ Pb, 516.62	C ₂₈ H ₂₈ Pb, 571.73
Kristallform	Quader	Lange Nadel
Flächenindizes	1 1 0, -1 - 1 0 (0.08), 1 - 1 0, - 1 1 0 (0.04), 0 0 1 (0.19), 1 - 1 - 1 (0.10)	1 0 0, - 1 0 0, 0 1 0, 0 - 1 0 (0.035), 0 0 1, 0 0 - 1 (0.45), 1 - 1 0, - 1 1 0 (0.040)
(Abstand vom Ursprung im Kristallzentrum (mm))		
Kristallfarbe: farblos		
Symmetrie, Raumgruppe: tetragonal, <i>P</i> 4̄ ₂ <i>c</i> (Nr. 114)		
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 12.144(1) Å <i>c</i> = 6.547(1) Å	<i>a</i> = 12.134(3) Å <i>c</i> = 8.081(1) Å
zentrierte Reflexe, Θ-Bereich	25, 21–22.5°	25, 18–20.5°
Elementarzellvolumen (Å ³), <i>Z</i>	965(1), 2	1190(1), 2
Dichten <i>d</i> _{rönt} , <i>d</i> _{exp} (g/cm ³)	1.774, 1.75	1.596, 1.55
Datensammlung (<i>Mo</i> -K _{α1} , λ = 0.71069 Å)		
Messtemperatur (°C)	22	24
Aufnahmebereich: (ω/2Θ-scan)		
Θ (°), sin Θ _{max} /λ (Å ⁻¹)	1.5–32, 0.7456	1.5–30, 0.7104
Messdauer (<i>d</i>), Intensitätsabfall (%): Korrektur mit Ausgleichsgerade	3, 3	3, 2
unabhängige Reflexe, verwendete Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	964, 590	1000, 591
numerische Absorptionskorrektur mit Flächenindizes:		
μ (cm ⁻¹)	87.78	71.27
Transmissionsbereich	0.5170–0.3402	0.6523–0.5827
Lösung und Verfeinerung der Struktur		
Parameterzahl, (Ref./Param.)	60, (9.8)	70, (8.4)
<i>R</i> -Wert	0.0325	0.0346
<i>R</i> _w -Wert	0.0382	0.0417
Gewichtssetzung (w ⁻¹)	σ ² (<i>F</i>) + 0.000255 · <i>F</i> ²	σ ² (<i>F</i>) + 0.001404 · <i>F</i> ²
Höchste Diff.-F.-Maxima	0.68 e ⁻ Å ³ (nahe Pb)	2.0 e ⁻ Å ³ (nahe Pb)

5.5. 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: Me₄Sn bzw. Me₄Pb; Lösungen von 100–400 mg/3 ml CDCl₃ (Aldrich Nr. 15, 182–3), 1,1,2,2-Tetrachlorethan-*d*₂ (Merck Nr. 3495) oder Benzol-*d*₆ (Merck Nr. 1789).

5.6. Schwingungsspektroskopie

FT-IR: Spektrometer Galaxy 2030 (Fa. Mattson); 4000–200 cm⁻¹; Proben als CsI-Preßlinge.

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

5.7. Elementaranalyse

C, H-Werte mit einem CHN-Analyzer 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, V. Gauthey und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, **448** (1993) 47.
- C. Schneider und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, **415** (1991) 349.
- C. Schneider-Koglin, K. Behrends und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, **448** (1993) 29.
- H.-J. Koglin, K. Behrends und M. Dräger, *Organometallics*, eingereicht.
- E. Krause und M. Schmitz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **52** (1919) 2150.
- H. Gilman und J.C. Bailie, *J. Am. Chem. Soc.*, **61** (1939) 731.
- P.R. Austin, *J. Am. Chem. Soc.*, **53** (1931) 1548.
- A. Karipides und M. Oertel, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **334** (1978) 3494.
- V.K. Belsky, A.A. Simonenko, V.O. Reikhsfeld und I.E. Saratov, *J. Organomet. Chem.*, **244** (1983) 125.
- A. Karipides und K. Wolfe, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **31** (1975) 605.
- V. Busetti, M. Mammi, A. Signor und A. Del Pra, *Inorg. Chim. Acta*, **1** (1967) 424.
- Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie, Organolead Compounds*, Part 3, Springer, Berlin 1992.
- U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Stuttgart, 1991, S.79.
- P.C. Chieh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1207.
- C. Schneider-Koglin, B. Mathiasch und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, **448** (1993) 39.
- B. Mathiasch, *Org. Magn. Reson.*, **17** (1981) 296.
- D. de Vos, *J. Organomet. Chem.*, **104** (1976) 193.
- D. de Vos, J. Wolters, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **97** (1978) 219.
- J.A. Pople und D.P. Santry, *Mol. Phys.*, **8** (1964) 1.
- R.W. Kunz, *Helv. Chim. Acta*, **63** (1980) 2054.
- H.G. Kuivila, J.L. Considine, R.H. Sarma und R.J. Mynott, *J. Organomet. Chem.*, **111** (1976) 179.
- R.H. Cox, *J. Magn. Reson.*, **33** (1979) 61.
- B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.*, **42** (1981) 287.
- P. Pyykkö, *J. Organomet. Chem.*, **232** (1982) 21.
- 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.
- D.C. Van Beelen, H.O. Van der Kooi und J. Wolters, *J. Organomet. Chem.*, **179** (1979) 37.
- S. Adams und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, **326** (1987) 173.
- A. Sebald und R.K. Harris, *Organometallics*, **9** (1990) 2096.
- N. Kleiner und M. Dräger, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 477.
- T.N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.*, **255** (1983) 279.
- C.J. Jameson und H.S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, **40** (1964) 1714.
- D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1350.
- J.H.S. Green, *Spect. Acta*, **26A** (1970) 1503; J.H.S. Green, *Spect. Acta*, **26A** (1970) 1523; J.H.S. Green, *Spect. Acta*, **26A**, (1970) 1913.
- Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie, Zinn-organische Verbindungen*, Teil 1, Springer, Berlin 1975.
- J. Teplý und J. Maly, *Chem. Zvesti*, **7** (1953) 463; J. Maly und J. Teplý, *Chem. Zvesti*, **7** (1953) 553; C.A. (1954) 10 401.
- W.J.A.M. Peterse und J.H. Palm, *Acta Crystallogr.*, **20** (1966) 147.
- G.M. Sheldrick, SHELX76, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, 1976; SHELX86, Göttingen, 1986.