

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

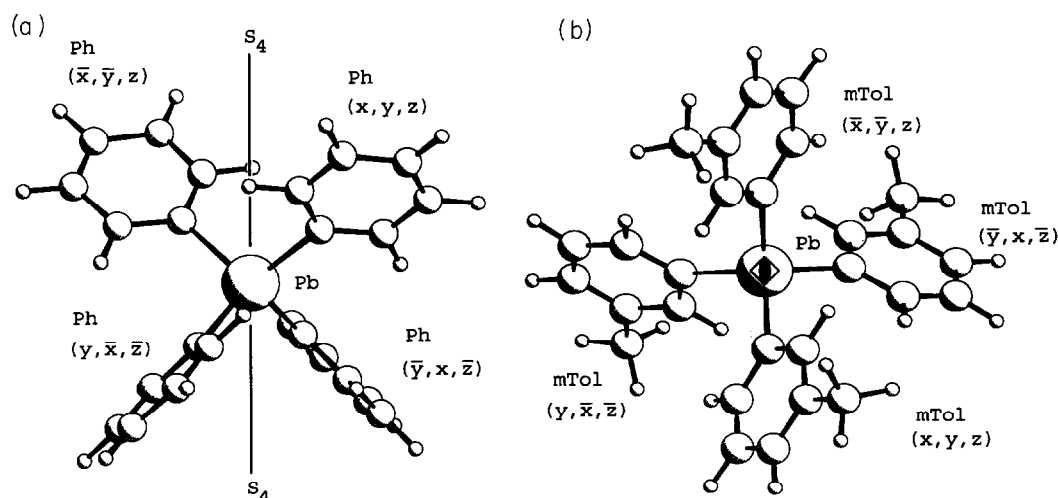


Abb. 1. Molekülstrukturen von Ph_4Pb und $m-Tol_4Pb$ (Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$) parallel zur S_4 -Achse (Ph_4Pb links) und in Aufsicht auf die S_4 -Achse ($m-Tol_4Pb$ rechts).

TABELLE 2. Bindungsgeometrien der Tetraarylstannane und -plumbane

Ar ₄ M	Raum-Gruppe	Bindungsgeometrien		
		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. ${}^{119}Sn$ - und ${}^{207}Pb$ -NMR-Daten (δ (ppm)) für R₄M- und R₆M₂-Verbindungen (gesättigte Lösungen in CDCl₃)

	$\delta({}^{119}Sn)$	$\delta({}^{207}Pb)$
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 435w	478s	480w	422s	419w	432s	434w	435s	435w		470m
y-mode											439s	426w
t-mode	221s	220w 213w	273s 202s	208w	366w 219s	368w 220w	393w 241m	393w 247w	295w	240w	322w 241w	324w
u-mode		199s				194s		188s				186w
x-mode		184w		180s		177w		166w		166s		162m
						164w						128w
		152m						142m		153w		
		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.

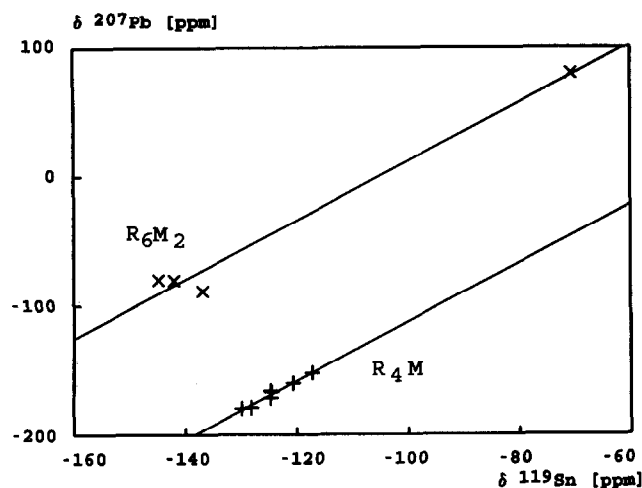


Abb. 2. Auftragung von $\delta(^{207}\text{Pb})$ gegen $\delta(^{119}\text{Sn})$ für die Verbindungen R_4M und R_6M_2 der Tabelle 6.

einen geringen Hochfeldshift. Dieser Einfluss auf die ^{119}Sn - und ^{207}Pb -NMR chemische Verschiebung ist, wie die Xylol-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 0 0, -1 0 0, 0 1 0, 0 -1 0
(Abstand vom Ursprung im Kristallzentrum (mm))	-1 1 0 (0.04), 0 0 1 (0.19), 1 -1 -1 (0.10)	(0.035), 0 0 1, 0 0 -1 (0.45), 1 -1 0, -1 1 0 (0.040)
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 (Å³), Z	965(1), 2	1190(1), 2
Dichten <i>d</i>_{rönt}, <i>d</i>_{exp} (g/cm³)	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 (d), Intensitätsabfall (%): Korrektur mit Ausgleichsgerade	3, 3	3, 2
unabhängige Reflexe, verwendete Reflexe mit I > 2σ(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)
R-Wert	0.0325	0.0346
R_g-Wert	0.0382	0.0417
Gewichtsetzung (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. Teply und J. Maly, *Chem. Zvesti*, **7** (1953) 463; J. Maly und J. Teply, *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.