

Reaktivität von Dihypersilyl- halogenorganylplumbanen

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

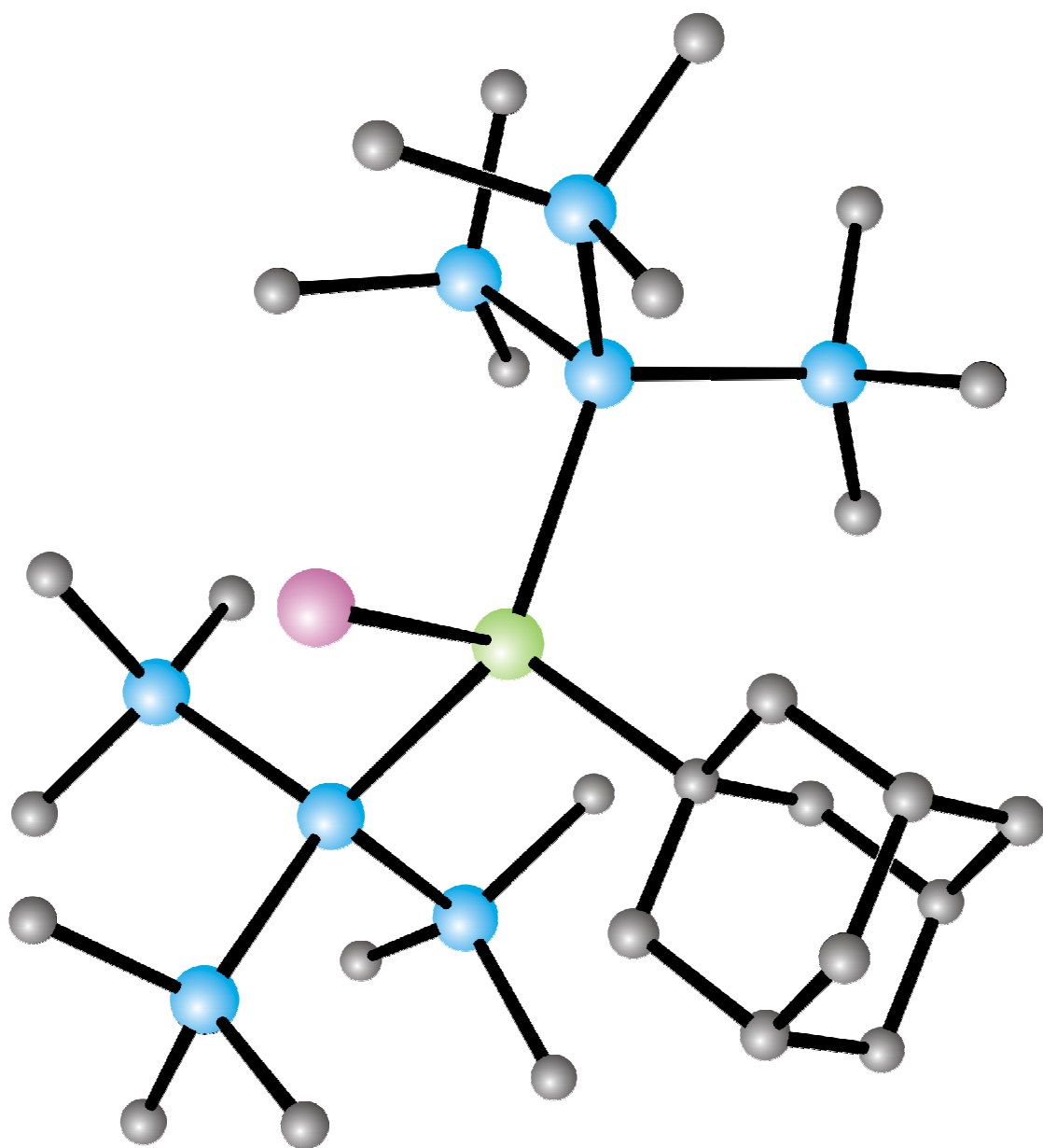
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes-Gutenberg-Universität-Mainz

Marco Becker
geb. 11.1.1978 in Groß-Gerau

Mainz, 2010

Marco Becker

Reaktivität von Dihypersilylhalogenorganylplumbanen



INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS	V
--------------------------	---

A: EINLEITUNG.....	9
--------------------	---

B: GANG DER UNTERSUCHUNGEN.....	31
---------------------------------	----

B.1 EINLEITUNG	31
<i>B.1.1 – Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit.....</i>	<i>31</i>
B.2 HALOGENORGANYLTETRANE ALS ADDUKTE.....	35
<i>B.2.1 – Einleitung: Bekannte Synthesewege von Tetranen.....</i>	<i>35</i>
<i>B.2.2 – Synthese und Eigenschaften der Halogenorganyltetrane</i>	<i>38</i>
<i>B.2.3 – Darstellung und Untersuchung der Alkylhalogenplumbane 01-07.....</i>	<i>57</i>
<i>B.2.4 – Darstellung und Untersuchung der Arylplumbane (11-19).....</i>	<i>87</i>
<i>B.2.5 – Umsetzungen mit Dihalogenalkanen und –arenen.....</i>	<i>120</i>
<i>B.2.6 – Vergleichende Untersuchungen an Halogenorganylstananen (101-111).....</i>	<i>143</i>
B.3 THERMOLYSEN DER HALOGENORGANYLTETRANE	149
<i>B.3.1 – Einleitung: Bekannte Synthesewege von Tetrylenen.....</i>	<i>149</i>
<i>B.3.2 – Zerfall in Abwesenheit koordinierender Basen</i>	<i>154</i>
<i>B.3.3 – Lewis-Basen-stabilsierter Zerfall.....</i>	<i>166</i>
<i>B.3.4 – Unbekannte Zerfallswege bestimmter Plumbane</i>	<i>184</i>
B.4 DARSTELLUNG VON ORGANYLTETRANIDEN.....	191
<i>B.4.1 – Einleitung: Bekannte Synthesewege von Tetraniden.....</i>	<i>191</i>
<i>B.4.2 – Organylplumbanide durch Reduktion von Halogenorganylplumbanen.....</i>	<i>195</i>
<i>B.4.3 – Organylplumbanide durch Addition an Dihypersilyllumbylen.....</i>	<i>215</i>
B.5 PLUMBYL-RADIKALE	229
<i>B.5.1 – Einleitung: Bekannte Synthesewege von Tetrylradikalen.....</i>	<i>229</i>
<i>B.5.2 – Plumbylradikale durch Oxidation von Plumbaniden oder Reduktion von Plumbanen.....</i>	<i>236</i>
<i>B.5.3 – Zusammenfassung und Überblick über EPR-spektroskopische Untersuchungen.....</i>	<i>250</i>
B.6 BEGLEITENDE UNTERSUCHUNGEN	255
<i>B.6.1 – Reaktion von Plumbylen mit Iod</i>	<i>255</i>
<i>B.6.2 – Reaktion von Hypersilyliodid mit Kaliumhypersilanid.....</i>	<i>255</i>
<i>B.6.3 – Fluoridierung von Halogenalkyl- und -arylplumbanen.....</i>	<i>256</i>

C: EXPERIMENTELLER TEIL.....	257
C.1 ALLGEMEINES.....	257
<i>C.1.1 – Arbeitsweise</i>	<i>257</i>
<i>C.1.2 – Spektrometrie</i>	<i>258</i>
<i>C.1.3 - Kristallstrukturanalysen.....</i>	<i>260</i>
C.2 DARSTELLUNG DER DIHYPERSILYL TETRYLENE.....	263
<i>C.2.1 – Präparation des Hypersilylrestes</i>	<i>263</i>
<i>C.2.2 – Synthese von Dihypersilylplumbylen</i>	<i>265</i>
<i>C.2.3 – Synthese von Dihypersilylstannylen.....</i>	<i>265</i>
C.3 REAKTIONEN VON DIHYPERSILYLPLUMBYLEN MIT HALOGEN-ALKANEN UND -ARENEN.....	267
<i>C.3.1 – Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Halogenplumbanen.....</i>	<i>267</i>
<i>C.3.2 – Umsetzungen von Dihypersilylplumbylen mit Halogenalkanen (Synthese der Alkylhalogenplumbane 01-07)</i>	<i>269</i>
<i>C.3.3 – Umsetzungen von Dihypersilylplumbylen mit Halogenarenen (Synthese der Arylhalogenplumbane 11-17)</i>	<i>281</i>
<i>C.3.4 – Umsetzungen von Plumbylen mit Dihalogenalkanen</i>	<i>290</i>
<i>C.3.5 – Umsetzungen von Plumbylen mit Dihalogenarenen.....</i>	<i>293</i>
C.4 REAKTIONEN VON DIHYPERSILYLPLUMBYLEN MIT LITHIUM-ALKYLEN UND –ARYLEN	299
<i>C.4.1 – Allg. Vorschrift zur Darstellung von Organylplumbaniden aus Dihypersilylplumbylen und Metallorganyl.....</i>	<i>299</i>
<i>C.4.2 – Umsetzungen von Plumbylen mit Lithiumalkylen</i>	<i>301</i>
<i>C.4.3. – Umsetzungen von Plumbylen mit Lithiumarylen.....</i>	<i>304</i>
C.5 THERMOLYSE UND REDUKTION DER HALOGENORGANYLPLUMBANE	305
<i>C.5.1 – Thermolyse und Lewis-basenfreier Zerfall der Plumbane</i>	<i>305</i>
<i>C.5.2 – Lewis-basenstabilisierter Zerfall der Plumbane</i>	<i>309</i>
<i>C.5.3 – Reduktionen mit Lithium-triethylboranat.....</i>	<i>312</i>
<i>C.5.4 – Reduktionen mit elementarem Kalium.....</i>	<i>315</i>
<i>C.5.5 – Reduktionen mit Kaliumgraphit.....</i>	<i>317</i>
<i>C.5.6 – Reduktionen mit Kaliumhypersilanid.....</i>	<i>319</i>
C.6 OXIDATIONEN DER ORGANYLPLUMBANIDE	323
<i>C.6.1 – Allgemeine Vorschrift zur Oxidation der Plumbanide und zur Synthese von Plumbylradikalen.....</i>	<i>323</i>
<i>C.6.2 – Oxidation der Plumbanide mit Bleiamid</i>	<i>324</i>
C.7 VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN AN DIHYPERSILYLSTANNYLEN	329
<i>C.7.1 – Darstellung von Halogenstannanen</i>	<i>329</i>
<i>C.7.2 – Thermolyse von Halogenstannanen.....</i>	<i>333</i>
C.8 ANDERE REAKTIONEN	335
<i>C.8.1 – Reaktion von Plumbylen mit Iod.....</i>	<i>335</i>
<i>C.8.2 – Reaktion von Hypersilyliodid mit Kaliumhypersilanid</i>	<i>335</i>
D: ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	337

E: ANHANG.....	357
E.1 TABELLEN UND RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRISCHE DATENSAMMLUNG	357
<i>E.1.1 – PbHyp₂Ime (01a).....</i>	<i>357</i>
<i>E.1.2 – PbHyp₂Me₂ (01d).....</i>	<i>361</i>
<i>E.1.3 – [Li(Et₂O)₃][PbHyp₂Me] (01l)</i>	<i>363</i>
<i>E.1.4 – PbHyp₂IEt (02a).....</i>	<i>367</i>
<i>E.1.5 – PbHyp₂IPr (03^aa).....</i>	<i>370</i>
<i>E.1.6 – PbHyp₂^cHxI (06^ca).....</i>	<i>373</i>
<i>E.1.7 – PbHyp₂AdI (07a).....</i>	<i>376</i>
<i>E.1.8 – PbHyp₂AdBr (07b).....</i>	<i>379</i>
<i>E.1.9 – PbHyp₂AdCl (07c).....</i>	<i>384</i>
<i>E.1.10 – PbHyp₂IPh (11a).....</i>	<i>389</i>
<i>E.1.11 – PbHyp₂BrPh (11b).....</i>	<i>393</i>
<i>E.1.12 – [Li(THF)₄][PbHyp₂Ph] (11l)</i>	<i>397</i>
<i>E.1.13 – PbHyp₂^fTol (12a).....</i>	<i>403</i>
<i>E.1.14 – PbHyp₂^mTol (13a).....</i>	<i>411</i>
<i>E.1.15 – PbHyp₂^fTol (14a).....</i>	<i>415</i>
<i>E.1.16 – [K(THF)₃][PbHyp₂^fTol] (14k).....</i>	<i>418</i>
<i>E.1.17 – PbHyp₂BrNaph (16b).....</i>	<i>422</i>
<i>E.1.18 – PbHyp₂(C₆F₅)I (18a).....</i>	<i>425</i>
<i>E.1.19 – PbHyp₂(C₆F₅)₂ (18d).....</i>	<i>429</i>
<i>E.1.20 – { [TMEDA]PbHyp(CH₂C₆H₄)₂ }₂ (24yy)</i>	<i>432</i>
<i>E.1.21 – [(TMEDA)₃H][PbHyp₂I] (90h).....</i>	<i>436</i>
<i>E.1.22 – [(THF)₃Li][PbHyp₂I] (90l)</i>	<i>440</i>
<i>E.1.23 – [Pb₄I]Hyp₄(C₆F₅) (99a).....</i>	<i>448</i>
<i>E.1.24 – SnHyp₂Ime (101a).....</i>	<i>453</i>
<i>E.1.25 – SnHyp₂AdI (107a).....</i>	<i>457</i>
E.2 NMR-SPEKTROMETRISCHE DATENSAMMLUNG	461
E.3 LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN.....	475
<i>Liste der abgekürzten Gruppen und Molekülfragmente.....</i>	<i>475</i>
E.4 NUMMERIERUNG DER VERBINDUNGEN.....	476
<i>E.4.1 - Schema der Nummerierung</i>	<i>476</i>
<i>E.4.2 – Tabellarischer Überblick.....</i>	<i>478</i>
<i>E.4.3 – Numerische Liste.....</i>	<i>479</i>
E.5 ANMERKUNGEN ZUR NOMENKLATUR.....	481
E.6 QUANTENMECHANISCH BERECHNETE ENERGIEN	482
E.7 LISTE DER PUBLIKATIONEN	483
E.8 LEBENS LAUF	485
F: LITERATURVERZEICHNIS.....	487

A: EINLEITUNG

Elementorganische Verbindungen aus Gruppe 14

Elementorganische Verbindungen umfassen - in Erweiterung des ursprünglichen Begriffs der reinen Metallorganyle – auch solche Verbindungen, in denen ein organischer Rest an ein Element E gebunden ist, das zwar im elementaren Zustand kein Metall ist, aber eine niedrige Elektronegativität aufweist (im Vergleich zu Kohlenstoff). Hierzu zählen beispielsweise Organylderivate des Bors oder Verbindungen der schweren Elemente der Gruppen 14 (ehemals IV. Hauptgruppe), 15 (V. HG) und 16 (VI. HG).¹

Elementorganische Verbindungen im engeren Sin enthalten stets E-C-Bindungen. Wegen struktureller aber auch chemischer Ähnlichkeiten erscheint aber eine erneute Erweiterung des Begriffes auf Verbindungen sinnvoll, in denen Organylgruppen gegen isolobale Gruppen ausgetauscht sind, deren verknüpfendes Atom kein Kohlenstoff ist, wie Silyl-, Germyl- oder Sulfanyl-Gruppen. Hierin zeigt sich eindrucksvoll die Sonderstellung der Elementorganylchemie im Überlappungsbereich von anorganischer und organischer Chemie. Neben Einfach- kommen auch Mehrfachbindungen zu E in vor, wobei insbesondere höheren Bindungsordnungen in letzter Zeit ein großes Interesse der weltweit tätigen Arbeitsgruppen gilt (sogar Vier- und Fünffachbindungen sind mittlerweile literaturbekannt^[1, 2])

Elementorganische Verbindungen sind häufig sehr reaktiv gegenüber Wasser und Sauerstoff, daher sind sie unter atmosphärischen Bedingungen selten stabil und in natürlicher Umgebung kaum anzutreffen. Ein Beispiel für eine natürlich vorkommende elementorganische Verbindung ist das Vitamin B12 (Coenzym B₁₂), das eine Kobalt-Kohlenstoffbindung (Cyanocobalamin, Methylcobalamin) enthält.

¹ Nicht zu den Elementorganylen zählt man binäre oder quasibinäre Verbindungen wie Carbide und Salze organischer Säuren

Die ersten synthetisierten elementorganischen Verbindungen, die technische Bedeutung erhielten (und bis heute innehaben) waren die als Grignard-Verbindungen bekannt gewordenen Magnesiumorganyle² [3].

Weitere Meilensteine der Organometallchemie waren die Entdeckung des Ferrocens im Jahre 1951 und die Direktsynthese von organylsubstituierten Chlorsilanen durch Müller und Rochow, die eine Gruppe von elementorganischen Verbindungen, den Siliconen, den Weg ins tägliche Leben gebahnt haben.^[4]

Im Weiteren wird bei der Betrachtung der Elementorganyle der Tetrele³ der Schwerpunkt auf die Verbindungen des Zinns und des Bleis gelegt, da sie zentraler Gegenstand dieser Arbeit sind und weil die Behandlung bekannter, strukturell charakterisierter Verbindungen der leichteren Glieder aus dieser Hauptgruppe den Rahmen dieser Übersicht sprengen würde. Außerdem unterscheiden sich die Synthese und Eigenschaften der Vertreter mit schweren Zentralatomen oft erheblich von denen der früheren Perioden.

Der folgende Überblick über relevante elementorganische Derivate der schweren Tetrele Zinn und Blei gliedert sich nach Stoffklassen, wobei die Reihenfolge erstens durch die Koordinationszahl (CN) und zweitens durch die Anzahl der gebundenen Tetrelatome gegeben ist. Sofern zulässig und sinnvoll, wird bisweilen auch eine Differenzierung nach formaler Oxidationsstufe des Zentralteilchens vorgenommen.

² Grignard erhielt hierfür 1912 den Nobelpreis für Chemie

³ IUPAC-Empfehlung für die Elemente der Gruppe 14, ehemals IV. Hauptgruppe. Für die Elemente anderer Gruppen werden entsprechend Triele, Pentele etc. vorgeschlagen; landläufig werden jedoch die allgemein bekannteren Trivialnamen weiter verwendet.

Tetrane (CN = 4)

Als Tetrane werden die vierfach koordinierten Verbindungen, der Elemente der Gruppe 14 (ehemals IV. Hauptgruppe) bezeichnet.

Die Anzahl strukturell charakterisierter Vertreter dieser Klasse nimmt mit der Ordnungszahl der beteiligten Tetrelatome in der Reihenfolge von Alkanen⁴ über Silane, Germane, und Stannane hin zu den Plumbanen deutlich ab.

Nach einer kurzen Einführung soll ausschließlich auf die Chemie von Zinn- und Bleiorganylverbindungen eingegangen werden. Silane und Germane sind für das weitere Verständnis der Arbeit von untergeordneter Bedeutung. Lediglich leicht zugängliche verzweigte Silylreste treten als Substituenten auf; ihre Abbauprodukte bilden in der Regel den Großteil der Zerfalls- und Nebenprodukte bei den untersuchten Synthesen.

Silane. Seit längerer Zeit bekannt sind die Silane, die Siliciumwasserstoffe. Dabei handelt es sich nur formal um Alkanhomologe, bei denen die Kohlenstoffatome durch Siliciumatome ersetzt wurden. In ihren Eigenschaften weichen sie aber deutlich von denen analoger, isoelektronischer Kohlenstoffe ab. Dementsprechend wird die Stammverbindung SiH_4 auch als (Mono)Silan und nicht als Silamethan bezeichnet.

Erstmalig von Friedrich Wöhler 1854 experimentell erzeugt, wurde die Untersuchung der Silane verstärkt seit Beginn des 20. Jahrhunderts betrieben. 1902 gelang dem späteren Nobelpreisträger Ferdinand Frédéric Henri Moissan (u. a. Entdeckung des Siliciumcarbids und erstmalige Herstellung elementaren Fluors) der Nachweis des Monosilans (als Protolyseprodukt von Lithiumsilicid). Intensiviert wurden die Untersuchungen schließlich seit 1916 durch Alfred Stock, dem die Synthese der höheren Homologen Disilan und Trisilan glückte. Die Darstellung längererkettiger Silane gelang hingegen erst nach 1970 Peter Plichta et al.^[5], die insbesondere die überraschend hohe Stabilität der Silane höheren Siliciumgehalts sowie das abweichende Reaktionsverhalten der Silane im Vergleich zu Alkanen untersuchten.

⁴ Die Nomenklatur der Verbindungen des Kohlenstoffs weicht aufgrund der früheren Entdeckung und ihrer Häufigkeit in der Regel von der Systematik höherer Perioden ab. Vgl. *Silylene* statt *Silene*

Aktuelle Untersuchungen widmen sich stärker den Derivaten ungesättigter Siliciumwasserstoffe, den Silenen, den Silinen und in jüngster Zeit Verbindungen mit Si-Si-Bindungen noch höherer Bindungsordnung.

Innerhalb der Gruppe der Catenasilane, also der gesättigten Vertreter (n-, neo- und iso-Silane) sind zwar insgesamt deutlich weniger Spezies bekannt, als bei den Alkanen, dennoch übersteigt die heute bekannte Zahl an technisch synthetisierbaren Silanen inzwischen überschaubare Bereiche und würde hier den Rahmen sprengen.^[6, 7]

Germane. Bekannte Vertreter der Germane sind deutlich weniger zahlreich. Obgleich die chemische Beständigkeit der Germane bei gleicher Kettenlänge höher ist als die der Silane, ist das Nonagerman aktuell das längste in Substanz isolierte geradkettige German, während bei den Silanen alle Glieder bis zu einer Kettenlänge von 15 synthetisiert und charakterisiert wurden^[8, 9].

Stannane und Plumbane. Das Gebiet der Stannane und der Plumbane der (bislang) schwersten alkanhomologe Tetrane, ist ungleich weniger umfangreich als das der vorangehend beschriebenen Tetrane, wobei festzuhalten ist, dass insbesondere eine geringere Zahl an Plumbanen den zahlreicheren Stannanen gegenübersteht.

Im Folgenden soll ein kurzer Abriss des aktuellen, relevanten Forschungsstands zu den Zinn- und Blei-organischen Verbindungen genügen.

Einkernige Stannane und Plumbane (CN = 4)

Die einfachsten Vertreter der Klasse, das (Mono-)Plumban PbH_4 sowie das entsprechende Stannan SnH_4 sind bei Raumtemperatur gasförmig und im Gegensatz zum analogen Methan CH_4 instabil und zerfallen schon bei Raumtemperatur rasch in die Elemente.

Bedeutend stabiler sind etliche Derivate, wie etwa das Tetramethyl- bzw. das Tetraethylplumban $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ bzw. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, das im Jahre 1859 erstmals von Buckton über eine Reaktion von Blei(II)chlorid mit Diethylzink dargestellt und charakterisiert wurde.^[10, 11] Der französische Chemiker Cahours stellte 1862 hierfür erstmals die korrekte

Reaktionsgleichung auf^[12, 13], und 1879 fanden Frankland und Lawrence einen effektiveren Syntheseweg.^[14]

Die so darstellbaren Tetraalkylplumbane erlangten große technische Bedeutung vor allem im vorigen Jahrhundert als Antiklopfmittel, Treibstoffadditive für Ottomotoren.^[15] Insbesondere das Tetraethylplumban, das unter der Bezeichnung Tetraethylblei (TEL) oder Bleitetraethyl bekannt wurde, stellte im 20. Jahrhundert die mengenmäßig meistproduzierte elementorganische Verbindung dar. Aufgrund ihrer cancerogenen und ihrer katalysatorschädlichen Wirkung haben die Alkylplumbane seit den 1980er Jahren an Bedeutung verloren und sind heute weltweit weitgehend durch Alkyl-tert-butylether ersetzt.

Ab etwa 1904 wurden beispielsweise von Pfeifer und Truskier^[16], Krause und Schlöttig^[17], Gilman, Robinson et al.^[18,19] und Kocheshkov^[20] etliche Versuche unternommen, mit Hilfe der kurz zuvor neu entdeckten Grignard-Verbindungen weitere Tetraarylplumbane zu synthetisieren, die etwa in die erfolgreiche Darstellung von Tetraphenylblei mündeten.

Die röntgenographische Charakterisierung dieses Plumbans (und des analogen Stannans) per Röntgendiffraktion gelang erstmals 1970 Chieh und Trotter^[21] bzw. Signor et al.^[22, 23]. Für die einfachsten Analoga, Tetramethylblei und -zinn existieren bislang keine Röntgenstrukturanalysen, jedoch sind sie durch Elektronenbeugungsexperimente charakterisiert worden^[24, 25].

Darüber hinaus sind auch einige einfache Zinnorganyle zu großtechnischer Bedeutung gelangt, wie beispielsweise das Tributylzinn (Tributylstannan) das als Stabilisator in Kunststoffen benutzt wird und dessen Derivate zum Schutz von Schiffsrümpfen Verwendung finden.

Auffällig und bereits an dieser Stelle festzuhalten sei, dass die homoleptischen, das heißt, gleichartig substituierten Aryltetrane die mit Abstand größte Gruppe innerhalb der synthetisierten charakterisierten Tetrane ^[26, 27, 28] bilden. (Dieser Umstand gilt bis heute praktisch unverändert.)

Bei diesen homoleptischen Vertretern weichen die R-E-R-Winkel zwischen den Substituenten nur wenig vom Tetraederwinkel ab (vgl. PbPh_4 mit 108° - $111,2^\circ$ ^[21]), wohingegen sich bei den selteneren heteroleptischen Tetranen mit zunehmendem Unterschied bezüglich des sterischen

Anspruchs der verschiedenen Substituenten markante Abweichungen von diesem Idealwert finden. Dieser Effekt wurde auch im Rahmen dieser Arbeit beobachtet, an Hand von systematischen Versuchsreihen bzw. der Gegenüberstellung typischer Vertreter untersucht und beschrieben.

Ein prominentes Beispiel aus der Literatur für diesen Effekt stellt das Diphenylbis(tris(trimethylsilyl)germyl)plumban $\text{PbPh}_2[\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ von Geanangel et al.^[29] dar, bei dem ein markant aufgeweiteter Ge-Pb-Ge-Winkel ($135,0^\circ$) auf Kosten eines verkleinerten C-Pb-C-Winkels (100°) festzustellen ist. Noch deutlicher ist der Effekt beim Dichlordihypersilylstannan⁵ (Cl-Sn-Cl: $108,8^\circ$, Hyp-Sn-Hyp: $142,5^\circ$)^[30].

Inzwischen sind auch tetrasilylsubstituierte Stannane und Plumbane bekannt. So erzeugten jüngst Förster und Klinkhammer in unserer Arbeitsgruppe mittels Metathese (Salzeliminierung von Kaliumchlorid) aus dem Kaliumplumbanid KPbEsi_3 ^{6,7} und dem Silylchlorid Me_3SiCl das heteroleptische $\text{PbEsi}_3(\text{SiMe}_3)$. Ebenso gelang ihnen die Darstellung und Charakterisierung des homoleptischen PbEsi_4 , das beim Zerfall des Radikals $\bullet\text{PbEsi}_3$ entsteht.^[89, 157] Dazu und zu den genannten Ausgangsverbindungen später an geeigneter Stelle mehr.

⁵ Hypersilyl- (Hyp-) = Tris(trimethylsilyl)silyl- = $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ - (nach N. Wiberg)

⁶ Esi = Ethyl-bis(trimethylsilyl)silyl- = $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)\text{Et}$

⁷ Das Plumbanid liegt als Etherat vor, in dem das K^+ -Kation von zwei Einheiten Diethlether koordiniert ist

Mehrkernige Stannane und Plumbane

Lineare Tetrane (CN = 4)

Die Literatur kennt darüber hinaus seit Mitte des 19. Jahrhunderts die ersten Vertreter aus den Reihen der längerkettigen Alkanhomologen.

Das Hexaethyldiplumban $\text{Et}_3\text{Pb-PbEt}_3$ war vermutlich die erste bleiorganische Verbindung überhaupt. Seine Darstellung gelang vermutlich bereits 1853 dem deutschen Chemiker Carl Jakob Löwig aus einer Reaktion von Ethyliodid mit einer Blei-Natrium-Legierung.^[31, 32] Er gilt darüber hinaus auch als Entdecker der ersten Organylhalogenplumbane, die das zentrale Thema der vorliegenden Arbeit darstellen.

Unter den einfachsten Tetranen ist zunächst das Distannan, das Analoge des Ethans zu nennen. Die einfachsten strukturell charakterisierten Verbindungen aus dieser Gruppe sind dann auch die ethanhomologen Hexaphenylditetrane $\text{Ph}_3\text{Sn-SnPh}_3$ ^[33] und $\text{Ph}_3\text{Pb-PbPh}_3$ ^[34, 35].

Der Austausch einzelner Arylreste durch andere Substituenten führt zu weiteren, literaturbekannten Ditetranen, wobei auch hier bei den meisten Vertretern alle Substituenten oder zumindest alle Substituenten an einem Tetrelzentrum identisch sind. Bekannte Reste sind dabei neben Phenyl auch Toly (insbesondere o- und p-Tolyl).

Darüber hinaus sind sogar gemischte Ditetrane der Form $\text{R}^i_3\text{Pb-SnR}^j_3$ dargestellt und charakterisiert worden (wobei R^i und R^j verschieden sein können).^[36, 37, 38, 39]

Alle genannten Verbindungen fallen durch geringe Dissoziationsenergien, also durch eine vergleichsweise schwache E-E-Bindung, auf. Bereits in der ersten Hälfte der 1990er Jahre wurden erste Versuche unternommen, durch elektropositive Substituenten die Tetrel-Tetrel-Bindung zu stabilisieren. Als Substituenten wurden dahingehend Experimente mit dem Hypersilylrest Hyp sowie dem Trisylrest Tsi⁸ unter anderem von Geanangel, Pannell und

⁸ Trisyl (Tsi) = Tris(trimethylsilyl)methyl- = $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-}$

Marschner durchgeführt, die zu neuen Ditetranen führten: $\text{Hyp}_2\text{PhPb-PbPhHyp}_2$ ^[40], $\text{Me}_2\text{TsiPb-PbTsiMe}_2$ ^[41], $(\text{Me}_3\text{Si})\text{Sn-Sn}(\text{SiMe}_3)$ ^[42, 43].

Verzweigte, cyclische und Cluster-artige Stannane und Plumbane

Verzweigte Gerüste sowie Cluster sind ebenfalls bekannt, wobei auch hier die Anzahl der vollständig strukturell charakterisierten Stannane die der Plumbane bei weitem übersteigt.

Darüber hinaus treten Stannane auch in Form von Ringen auf^[44, 45, 46, 47, 48, 49], jedoch konnte bislang nur ein einziges echtes unverzweigtes Oligoplumban, ein Triplumbiran (Cyclotriplumban) nachgewiesen werden (Stabenow, Weidenbruch et al. 2003^[50, 51]).

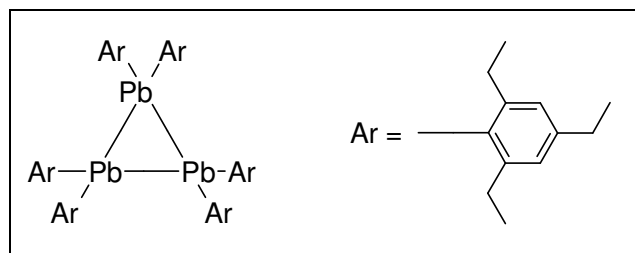


Fig. 1 Erstes bekanntes und strukturell charakterisiertes Cyclotriplumban nach Stabenow und Weidenbruch.

Ursächlich für die geringere Stabilität der höheren Oligoplumbane dürfte einerseits die geringere Bindungsstärke der Pb-Pb-Bindung im Vergleich zur Sn-Sn-Bindung sein (innerhalb der Gruppe der Tetrele verstärkt sich dieser Effekt von C hin zu Pb), des Weiteren erleichtern im selben Maße niedriger werdende Aktivierungsenergien Dismutierungen, also ein Ausweichen hin zu stabileren (in der Regel kürzerkettigen) Bleiverbindungen.^[52]

Weiteres geschlossenes Verzweigen (Polycyclisieren) der Oligotetrane führt zu Clustern verbunden mit sinkender durchschnittlicher Oxidationsstufe (ON) bei gleichzeitig ebenfalls sinkendem Verhältnis V_{SC} zwischen der Anzahl an Substituenten und strukturegebenden Atomen. Bei $V_{\text{SC}}=2$ ist auch $\text{ON}=2$ (sofern die α -Atome der Substituenten elektronegativer sind als die strukturegebenden Atome) und man spricht von molekularen Clustern. Im Gegensatz dazu nähert man sich mit sinkendem V_{SC} und abnehmender ON dem elementaren Zustand und spricht dann ab $V_{\text{SC}} \leq 1$ von metalloiden Clustern.

In diesem Sinne kann man die meisten bekannten Cluster zwischen Vertretern wie den von Sita et al. charakterisierten Stannapropellannen Sn_5R_6 ($\text{on}=V_{\text{SC}}=1,2$)^[53, 54 55 56] und den von

Wiberg et al. untersuchten prismatischen Stannacubananionen $[\text{Sn}_8\text{R}_6]^{2-}$ ($\text{ON}=0,5$; $V_{\text{SC}}=0,75$)^[57] einordnen. Ein besonderer Extremfall, das Clusteranion Pb_9^{3-} , wird an späterer Stelle behandelt, da seine radikalische Eigenschaft noch bedeutsamer ist als seine Cluster-Struktur.^[58]

In der Literatur finden sich inzwischen etliche Beispiele für Vertreter dieser Klasse, etwa Hexastannaprismane von Wiberg et al. aus dem Jahre 1999 (Sn_6Ssi_6)^[59] und Kirsten und Klinkhammer (2007, $\text{Sn}_6\text{Prosi}_6$)^[90] mit nahezu exakt gleichseitigen Sn-Sn-Sn-Dreiecken (60° , 2,84-2,87 Å) als parallele (Deck- und Boden-)Flächen und nahezu exakten Quadraten (90° ; 2,83-2,85 Å) als Sn-Sn-Sn-Sn-Seitenflächen.

Das Einbringen von unsubstituierten Zinnatomen in das Gerüst senkt V_{SC} sogar noch weiter ab, als Extrempunkte seien Sn_8Phdm_4 ¹¹ als kleinster Vertreter ($\text{ON}=V_{\text{SC}}=0,5$) bzw. $\text{Sn}_{15}\text{Nsx}_6$ ($\text{Nsx} = \text{Nsm}$ oder Nsp)¹² als zinnreichstes Beispiel ($\text{ON}=V_{\text{SC}}=0,4$) zu nennen.

Bei den Bleiclustern sind bislang lediglich zwei strukturell untersuchte Vertreter bekannt, beide entstammen Arbeiten aus unserer Arbeitsgruppe von Yao^[60,120] (Klinkhammer et al.): $\text{Pb}_{12}\text{Hyp}_6$ und $\text{Pb}_{10}\text{Hyp}_6$. In beiden Fällen handelt es sich um metalloide Cluster mit teilweise unsubstituierten („nackten“) strukturegebenden Bleiatomen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein weiterer Clustertyp, ein Heteroatomcluster des Typs $[\text{Pb}_4\text{I}]\text{Hyp}_4\text{R}$ gefunden.

Die vergleichsweise geringe Anzahl an Blei-Clustern kann ebenfalls unter anderem mit der im Vergleich zu Zinn geringeren Pb-Pb-Bindungsenergie erklärt werden.

⁹ -Ssi = Supersilyl- = $-\text{Si}^t\text{Bu}_3$

¹⁰ -Prosi = $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Pr}$

¹¹ -Phdm = 2,6-Dimesitylphenyl- = $-\text{C}_6\text{H}_3\text{Mes}_2\text{-2,6}$

¹² -Nsm = $-\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{C}_6\text{H}_3\text{Pr}_2\text{-2,6})$

-Nsp = $-\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_3\text{Pr}_2\text{-2,6})$

Metallsubstituierte Tetrane - Plumbanide und Stannanide (CN = 3 oder 4)

Tetranide sind salzartige Verbindungen, in denen das Tetrelatom das Zentralteilchen des Anions ist und in erster Näherung dreifach koordiniert mit einem zusätzlichen „freien“ Elektronenpaar vorliegt. In Abhängigkeit von Gegenkation $[\text{ML}_n]^+$ und Lösungsmittel L treten im Festkörper Kontaktpaare oder solvensgetrennte Ionen auf.

Die häufig anzutreffenden kleinen Winkel (nahe an 90°) zwischen den Substituenten, die nur durch sterisch sehr anspruchsvolle Substituenten, wie etwa den Hypersilylrest, eine Aufweitung erfahren, sind einerseits einerseits anschaulich durch den erhöhten Raumbedarf gegenüber bindender Elektronendichte und andererseits durch einen sehr hohen, die negative Ladung stabilisierenden, s-Charakter des Orbitals des freien Elektronenpaares, zu verstehen. So liegen bei den sterisch weniger raumgreifenden Alkyl- und Arylresten und ähnlich durchschnittlich sperrigen Gruppen tatsächlich R-E-R-Winkel im Bereich von $87\text{--}99^\circ$ vor [62, 63, 73, 74, 67] und für vergleichsweise größere Reste wie Hyp bei $108\text{--}109^\circ$ [69, 70, 71].

Die ersten strukturell charakterisierten Verbindungen dieser Klasse meldeten Veith et al. 1988 (ein α -Furylstannanid mit durch Dioxan koordiniertem Lithium als Gegenion) [61], und im Jahre 1992 Stalke, Wright et al. (das Triphenylplumbanid $\text{Ph}_3\text{Pb-Li(PMDETA)}$)¹³ [62], Lappert et al. (das entsprechende Stannanid ($\text{Np}_3\text{Sn-KTol}_3$)¹⁴) [63, 64] sowie Gade et al. [65].

Auch silyl- und hypersilylsubstituierte Tetranide sind mittlerweile bekannt.

So etwa das einfachste Silylstannanid-Anion $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sn}^-$, das mehrere Salze mit verschiedenen Gegenionen bildet und je nach Kation und dessen Koordination sogar als Dimer vorliegen kann (Cardin, Uhlig, Mochida et al. [66, 67, 68]) $\text{Hyp}_3\text{Pb-K(Et}_2\text{O)}_3$ und $\text{Hyp}_3\text{Sn-Na(Tol)}_3$ (beide monomer [69, 70, 71]) sowie eine Reihe weiterer monomerer heteroleptischer Lithiumtetranide, bei denen einzelne Hypersilylreste durch Chlorid^[72], n-Butyl und Wasserstoff(Hydrid)^[71] ersetzt sind, wurden seit 2002 von Klinkhammer et al.

¹³ PMDETA = Pentamethyldiethylentriamin = $(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{NMe}$

¹⁴ Np = Neopentyl

Tol = Toluol

dargestellt. Besonders die beiden letztgenannten Verbindungen dienten als Inspiration für weitere Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit.

Als Beispiele für längerkettige Tetranide sind die Stannylstannanide und Plumbylplumbanide $[(\text{NH}_3)_4\text{Li}][(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{Sn}]$ und $[(\text{THF})_5\text{MgBr}][(\text{Ph}_3\text{Pb})_3\text{Pb}]$ mit MgBr^+ als Kation (Jacobs et al.^[73], Weidenbruch et al.^[74]) zu nennen.

Auch noch komplexere Strukturen sind bekannt, wie etwa das von Sekiguchi et al. untersuchte Silylstannanid^[75] $(^t\text{Bu}_2\text{MeSi})_3\text{Sn-Li(THF)}_2$ oder $-\text{Li(Benzol)}$ als Kontaktionenpaar, als Dimer mit einem basenfreien, verbrückenden Li^+ oder als getrenntes Ionenpaar mit K^+ als Kryptand-Komplex sowie Cäsiumdihypersilylbenzylstannanid als Doppelsalz mit Cäsiumamid $\text{BzHyp}_2\text{Sn-Cs} \cdot \text{CsNsi}^{15}$ (Klinkhammer et al.^[69, 70]).

Als ein Ergebnis aller bisherigen Untersuchungen auf dem Gebiet der Stannanide und Plumbanide ist festzuhalten, dass die mit elektropositiven Resten, insbesondere Silyl- und Hypersilylresten, substituierten Tetranide eine im Gegensatz zu alkyl- und arylsubstituierten Vertretern erhöhte Tendenz zur Bildung von entsprechenden, durch die genannten Reste stärker Lewis-aciden, Tetraniden aufweisen. ^[47, 69, 70, 72, 115, 146]

Die Tetranide sind bedeutsame stabile, aber sehr reaktive Zwischenprodukte auf dem Syntheseweg zu verschiedenen Stoffklassen. So lassen sich über sie Plumbyl- bzw. Stannylgruppen in Metathesen oder Salzeliminierungen übertragen. Jüngste Ergebnisse von Klinkhammer und Förster zeigen, dass auf diesem Wege etwa Tetrasilylplumbane (s. o.) zugänglich sind – eine bis dato beispiellose Klasse – ebenso wie die im Folgenden beschriebenen stabilen Plumbylradikale, die sich ebenso von Plumbaniden ableiten.^[89, 90, 157]

¹⁵ Bz = Benzyl = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$

Nsi = $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

Tetryl-Radikale (CN=3)

Von Kohlenstoff sind keine strukturell charakterisierten einkernigen Radikalmoleküle (Carbyle) bekannt, jedoch existieren inzwischen für alle schwereren Tetrele derartige Vertreter, für Blei allerdings erst seit 2007.

2002 meldeten Sekiguchi et al. die erfolgreiche Darstellung und vollständige Charakterisierung des ersten bekannten Silylradikals, des $\text{Si}(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)_3$.^[76, 77]

Das analoge Germylradikal, dessen Synthese der Arbeitsgruppe gleichzeitig gelang, war jedoch nicht das erste Germanium(III)-Radikal. Dieses hatten Lappert et al. bereits 1976 mit dem $\text{Ge}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ bzw. dem $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ dargestellt^[78, 79, 80]. Dabei wurden auch zwei ebenso interessante Arsanyl(ArsenII)- und Phosphanyl-Radikale erhalten.

Bereits drei Jahre zuvor, 1973, war der gleichen Arbeitsgruppe auf dem selben Wege die Synthese des weltweit ersten Tetrylradikals, des molekularen, einkernigen Zinn(III)-Radikals $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ gelungen, das vermutlich durch photochemische Disproportionierung des entsprechenden Stannylens $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ entstand^[76, 81, 82, 83]. (Fig 2)

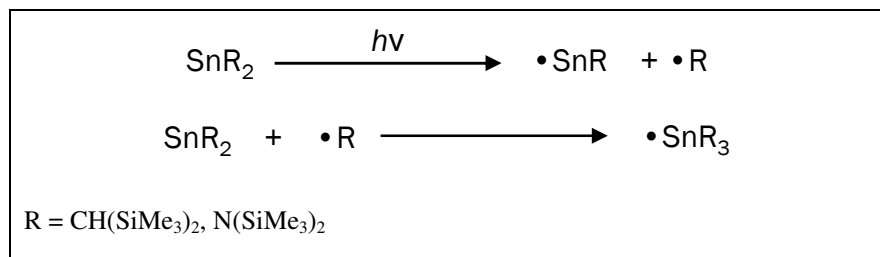


Fig. 2 Photochemische Bildung der Zinn(III)-Radikale $\text{Sn}[\text{T}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (mit $\text{T}=\text{N}, \text{CH}$)

Inzwischen sind auch komplexere Radikale mit höherem Tetrelgehalt und ionische Vertreter bekannt. Darunter finden sich mehrere Radikale des Typs $[\text{RSn-SnR}]^\bullet$ ($\text{R} = \text{Nsm}^{16}, \text{Nsp}^{17}$) mit Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über die beteiligten Zinnatome und verschiedenen

¹⁶ $\text{Nsm} = \text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Phdp}$ mit $\text{Phdp} = \text{C}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_{2-2,6}$

¹⁷ $\text{Nsp} = \text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})\text{Phdp}$ mit $\text{Phdp} = \text{C}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_{2-2,6}$

Kationen als Gegenionen ($\text{K}(\text{THF})_6^+$, $\text{Na}(\text{THF})_3^+$, $\text{K}(\text{18-K-6})(\text{THF})_2^+$).^[84, 85] Die Verbindungen dieses Typs zeigen eine starke trans-Abwinklung ($93,6\text{-}98^\circ$), wobei das C-Sn-Sn-C-Gerüst insgesamt planar ist.

Ebenfalls zu dieser Gruppe Radikale mit zwei Tetrelatomen gehört das Radikalanion $[\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}\underline{\text{Sn}}\text{-}\text{Sn}^*\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Me}]$ mit Zentrierung des ungepaarten Elektrons an einem der beiden Zinnatome und mit „freiem“ Elektronenpaar am anderen (hier als Unterstrich angedeutet). Dieses Radikal bildet sich durch Einelektronenreduktion des entsprechenden Distannens mit elementarem Kalium und weist eine markante Torsion von etwa 74° entlang der Sn-Sn-Verbindungsachse auf.^[118, 119]

Unter den radikalischen Verbindungen, in denen Blei strukturgebend ist, war lange Zeit einzig das Clusteranion Pb_9^{3-} bekannt, dessen Stabilität von der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das gesamte Gerüst herrührt.^[186]

Die Existenz von einkernigen, jedoch transienten Blei(III)-Radikalen in Lösung war durch EPR-spektrometrische Untersuchungen zwar bestätigt worden, jedoch gelang keine strukturelle Charakterisierung durch Röntgendiffraktion.^[80, 87, 88]

Das erste vollständig strukturell charakterisierte, einkernige Bleiradikal publizierten 2007 Förster und Klinkhammer in Form des stabilen PbEsi_3 ^{18 [89, 157]}, das als Nebenprodukt bei der Darstellung des entsprechenden Plumbylens PbEsi_2 entstand (Fig. 3).

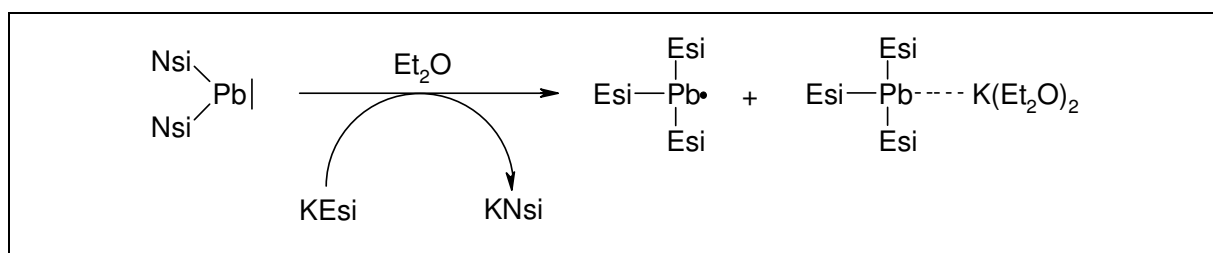


Fig. 3 Erste Darstellung eines einkernigen Plumbyl(Blei(III))-Radikals nach Förster und Klinkhammer 2007^[89, 157]

Das gleiche Molekül sowie weitere Vertreter der Klasse lassen sich gezielt durch Oxidation durch Oxidation der entsprechenden Tetranide bei tiefer Temperatur mit KNsi ¹⁹ oder

¹⁸ Esi = Ethylbis(trimethylsilyl)silyl-Rest = $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$

KOPhdb²⁰ (Fig. 4). Die entsprechende Methode wurde von Kirsten und Klinkhammer für weitere Silylreste verfeinert und damit die Anzahl bekannter radikalischer Tetrylspezies bereits 2007 weiter erhöht.^[90]

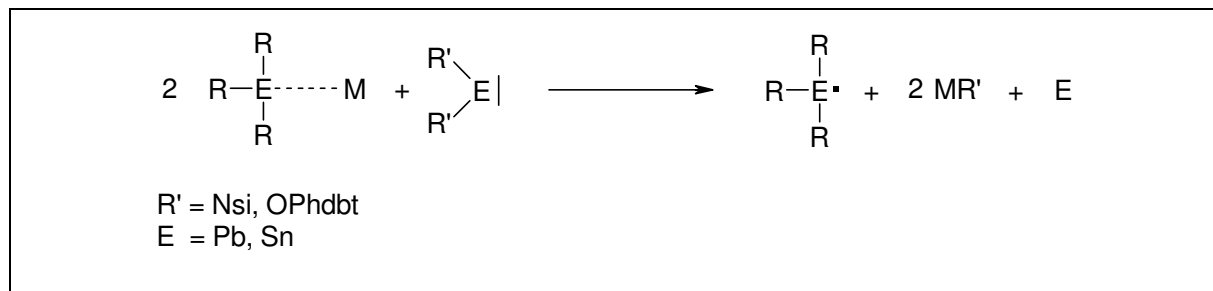


Fig. 4 Gezielte Darstellung von Tetrylradikalen durch Oxidation entsprechender Alkalitetranide^[89, 157, 90]

Die dargestellten Plumbanyl-Radikale sind in trockenem Zustand praktisch unbegrenzt lagerbar, zumindest hoch persistent. Auch in Lösung erfolgt nur langsame Disproportionierung (Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung $t_{1/2}^{RT} = 8,5h$) zu elementarem Blei und Tetrasilylplumban (Fig. 5).

Quantenmechanische Berechnungen von Klinkhammer et al. haben ergeben, dass die Aktivierungsenergie des Zerfalls wahrscheinlich aus der homolytischen Spaltung einer Pb-Si-Bindung erzielt wird wobei die daraus resultierende Bildung des Plumbylens und des Silylradikals der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

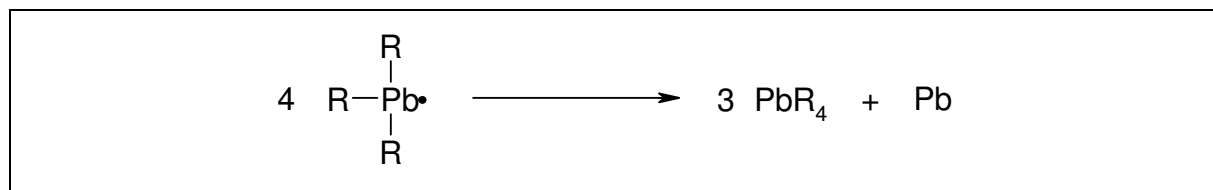


Fig. 5 Disproportionierender Zerfall des Plumbyl-Radikals^[89, 157]

¹⁹ Nsi = Bis(trimethylsilyl)amino-Rest = -N(SiMe₃)₂

²⁰ OPhdb = 2,6-Di-tert-butylphenolat-Rest = -O-C₆H₃(tBu)₂-2,6

Wie aus den Kristallstrukturen und den Hyperfeinwechselwirkungskonstanten zu entnehmen ist, weisen die bekannten Radikale sowohl im Feststoff als auch in Lösung einen annähernd planaren Bau auf.^[83, 91, 92, 157]

Im Detail unterscheidet man die Alkylradikale in drei strukturelle Gruppen (Fig. 6)^[83, 93, 157]:

Geometrie	Veranschaulichung	Eigenschaften und Voraussetzungen
pyramidal-starr		○ SOMO mit ausgeprägtem s-Charakter
pyramidal-flexibel		○ Substituenten mit σ-Akzeptor- und π-Donor-Charakter ○ Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über σ^*-Orbitale
trigonal-planar		○ SOMO mit reinem p-Charakter ○ Substituenten mit σ-Donor- und π-Akzeptor-Charakter ○ Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über leere π-Orbitale

Fig. 6 Für Alkylradikale im Allgemeinen in Frage kommende Geometrie-Typen^[157]

Tetrylene (CN=2)

Die Minimierung der Anzahl strukturgebender Tetrelatome und Substituenten führt zwangsläufig zu einer Reduktion der Oxidationszahl und zu Tetrylenen, in denen das Zentralatom formal zweiwertig und zweibindig vorliegt.

Bei den im Falle von Kohlenstoff als Tetrel vorliegenden Carbenen ICR_2 handelt es sich um wichtige und hochreaktive Zwischenprodukte. Einige formale Vertreter dieser Klasse, etwa das Kohlenmonoxid und Isonitrile sind bereits lange bekannt, werden aber klassischerweise nicht zu den Carbenhomolgen gerechnet.

Die Charakterisierung eines ersten stabilen Carbens meldeten 1991 Arduengo et al.^[94]. Die Stabilisierung wird durch freie Elektronenpaare in direkter Nachbarschaft zum Carben-

Kohlenstoff erreicht, zum Beispiel an Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- und Schwefelatomen, wodurch eine reduzierte Elektrophilie erreicht wird (Verminderung des Elektronenmangels durch eine zusätzliche π -Bindung²¹). Dieser Effekt lässt sich naturgemäß steigern, indem resonanzstabilisierte, aromatische π -Systeme gebildet werden (können).

Allgemein wird bei der Strukturen und Bindungsverhältnisse betreffenden Diskussion besonders innerhalb der Gruppe 14 häufig das Modell der Hybridisierung herangezogen. Grundlage für die Linearkombination der in Frage kommenden s- und p-Orbitale der Tetrelatome im Ausgangszustand ist vor allem die Ähnlichkeit der räumlichen und energetischen Größenordnung der Atomorbitale. Je schwerer das betreffende Tetrelatom, desto unähnlicher werden sich die Atomorbitale bezüglich der genannten Kenngrößen und desto unwahrscheinlicher ist die Bildung vollständiger Mischorbitale – anders gesagt, desto unterschiedlicher werden die Molekülorbitale des Zentralteilchens und desto stärker lässt sich an ihnen der Charakter der ursprünglichen Atomorbitale wiedererkennen.

Daraus ergibt sich bezüglich der grundsätzlichen Unterscheidung zwischen Singulett- und Triplett-Spinzuständen – also dem Vorliegen der beiden freien Elektronen gepaart oder ungepaart als Diradikal – eine stärker werdende Bevorzugung des Singulettzustands, da das s-Atomorbital-ähnliche Molekülorbital energetisch günstiger ist als das p-AO-ähnliche MO, das daher komplett unbesetzt bleibt während ersteres gemäß der Hundschen Regel doppelt besetzt wird.^[95, 96, 97, 98]

Schon ohne Substituenteneffekt ist somit die höhere Stabilität der Plumbylene (Plumbandiyle, Monoplumbene) erklärbar. Zusammen mit dem Inert-Pair-Effekt ergibt sich hieraus auch eine stärker werdende Bevorzugung der Oxidationsstufe II gegenüber IV, die einerseits bereits von einfachen Verbindungen wie PbO/PbO₂ PbCl₂ bekannt ist, aber andererseits auch die geringe Anzahl an (Cyclo)Oligoplumbanen erklärt, die als Oligomere der Tetrylene aufgefasst werden können.

²¹ In diesem Sinne ist auch die Stabilität der genannten Isonitrile und des CO erklärbar, auch hier wird der akute Elektronenmangel durch induktive und mesomere Effekte und π -Bindungen gemildert.

Die Energiedifferenz (HOMO-LUMO-Lücke) zwischen Triplett- und Singulettzuständen kann durch die Wahl geeigneter Substituenten, weiter vergrößert werden. Durch die Kombination starker π - und σ -Donorsubstituenten kann selbst ein Carben im Singulettzustand stabilisiert werden und als Nucleophil reagieren.

Im Singulettzustand übt das Elektronenpaar einen erheblichen sterischen Einfluss auf die Molekülgeometrie aus und bewirkt eine komplexere Chemie der E(II)-Verbindungen gegenüber der E(IV)-Verbindungen, indem es einerseits den R-E-R-Bindungswinkel (auf Werte deutlich über dem Tetraederwinkel) verkleinert und andererseits die E-R-Bindungslänge erhöht. Als Beispiele sollen das Amid ENSi_2 ²² (E=Pb: R-E-R=104,7°; E=Sn: R-E-R=103,6°)^[99], das Mesitylat EPhtf_2 ²³ (E=Pb: R-E-R=98,3°^[100]; E=Sn: R-E-R=94,5°^[101]) und das Phenolat EOPhdb_2 ²⁴ ^[156] genügen.

Darüber hinaus liegen in Fall 2 (Fig. 7) Lewis-amphotere Spezies vor, in denen ein und dasselbe Atom über saure und basische Eigenschaften verfügt.

Quantenmechanische Rechnungen von Klinkhammer^[69] lieferten das überraschende Ergebnis, dass die Lewis-Säurestärke bei diesen dihypersilylsubstituierten Tetrylenen im Vergleich zu diorganylsubstituierten Derivaten deutlich erhöht und die Lewis-Basizität deutlich erniedrigt sein sollte, obwohl der Hypersilylrest aufgrund der geringeren Elektronegativität des Siliciums (1,8) gegenüber Kohlenstoff (2,5) ein stark elektronenliefernder Substituent ist und somit die Acidität des Zentralatoms verringern und die Basizität erhöhen sollte.

Im Rahmen weiterer Untersuchungen von Klinkhammer et al. 2003 (u. a. vorhergehende Arbeit des Autors) bestätigte sich diese Vermutung und sowohl das Dihypersilylstannylen als auch das –plumbylen und modifizierte Plumbylene (etwa das PbEsi_2 ²⁵) zeigten erhöhte Reaktivität in Richtung glatter Additionen gegenüber Lewis-Basen wie Pyridin, Bipyridyl, THF, NH_3 , TMEDA^[71, 102, 103, 157, 104], verhielten sich jedoch nahezu inert gegenüber

²² Nsi = Bis(trimethylsilyl)amido-Rest = $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

²³ Phtf = $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3$ -2,4,6

²⁴ OPhdb = 2,6-Di-tert-butylphenolat-Rest = $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$ -2,6

²⁵ -Esi = $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$

klassischen Lewis-Säuren wie den Boranen und Indanen $T(\text{Tmsm})_3$ ²⁶ ($T=\text{B}, \text{In}$) als Elektronenmangelverbindung sowie gegenüber dem Lewis-Ampholyten $\text{Mg}(\text{Tmsm})_2$ ^[50]. Die Acidität der Plumbylene und Stannylene lässt sich gezielt ausnutzen, um sie je nach Situation mit Lewis-Basen in koordinierter Form abzufangen und/oder zu stabilisieren.

Ditetrene (CN = 2)

Durch Dimerisierung der Tetrylene erhält man die beschriebenen Oligocyclotetrane oder Ditetrene, formal alkenhomologe Verbindungen mit jedoch im Falle der Stannylene und Plumbylene stark von den Verhältnissen in Alkenen abweichenden elektronischen und strukturellen Situationen, die nicht zuletzt aus dem Singulettzustand der monomeren Tetrylene resultieren.

Das erste strukturell charakterisierte Distannen $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HC})_2\text{Sn}=\text{Sn}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ ist bereits seit 1976 bekannt (Lappert et al.^[105]) wohingegen das erste Diplumben erst 1998 von Klinkhammer et al. in Form des $\text{PhdbOHypPb}=\text{PbHypOPhdb}$ ²⁷ dargestellt und charakterisiert wurde.^[106] Die beiden genannten Tetrylene dissoziieren in Lösung, wodurch sie sich maßgeblich von niedrigeren Tetrylenen, vor allem den Ethenen unterscheiden.

Die in dieser Arbeit als Edukte eingesetzten Dihypersilyltetrylene EHyp_2 ($\text{E}=\text{Sn}, \text{Pb}$) liegen in Lösung als Monomer vor, das Stannylene im Feststoff jedoch als Distannen.^[70] Da diese einerseits Ausgangspunkt der Synthesen in dieser Arbeit sind und andererseits besonders die Darstellung neuer Tetrylene im Mittelpunkt der ursprünglichen Zielsetzungen standen, soll die Einleitung mit einer näheren Betrachtung der Doppelbindung bei den Ditetrenen abschließen, die das Bild über die Eigenschaften der Tetrylene und damit auch über die Ausgangslage späterer mechanistischer Überlegungen abrundet.

Nach der Doppelbindungsregel von Goubeau sind derartige Dimere nur dann gegen Oligomerisierung stabil, wenn das an der Bindung beteiligte Atompaar eine

²⁶ -Tmsm = Trimethylsilylmethyl- = $-\text{CH}_2-\text{SiMe}_3$

²⁷ OPhdb = 2,6-Di-tert-butylphenolat-Rest = $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2-2,6$

Elektronegativitätssumme von mindestens 5 erreicht. Dies ist in der Regel nur dann möglich, wenn mindestens ein Element der (relativ elektronegativen) zweiten Periode an der Doppelbindung beteiligt ist. Nach dem quantenmechanisch abgeleiteten CMGT-Modell (Carter, Goddard, Malrieu, Trinquier)^[107, 108, 109, 110] hängt die Bildungstendenz eines Dimers hauptsächlich davon ab, ob die Energie, die notwendig ist, um ein s-Elektron zur Bindung zur Verfügung zu stellen, durch die Summe der erwarteten Bindungsenergien $\Delta E_{\sigma+\pi}$ kompensiert werden kann.

Die aufzubringende Energie entspricht in etwa der Energielücke (Promotionsenergie) zwischen dem niedrigsten Singulett-Zustand S_0 (in dem das Monomer im nicht angeregten Zustand vorliegt) mit gepaarten Elektronen vergleichsweise hohen s-Charakters und dem niedrigsten Triplett-Zustand T_0 (der gemäß der klassischen Doppelbindungskonzepten zur Doppelbindung führt) mit ungepaarten Elektronen vergleichsweise hohen p-Charakters $\sum \Delta E_{ST} = \sum (E(T_0) - E(S_0))$.

Dabei ergeben sich drei mögliche Fälle:

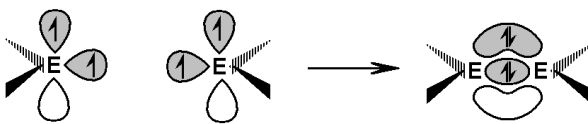
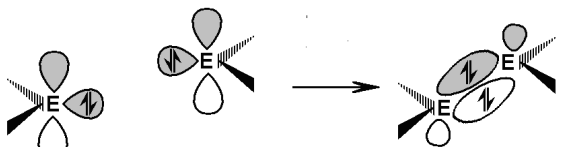
1. $\sum \Delta E_{ST} \leq \frac{1}{2} E_{\sigma+\pi}$	klassische Doppelbindung mit planarem Gerüst. (D_{2h}-Symmetrie): 
2. $\frac{1}{2} E_{\sigma+\pi} \leq \sum \Delta E_{ST} \leq E_{\sigma+\pi}$	Donor-Akzeptor-Doppelbindung mit trans-abgewinkeltem Gerüst. (C_{2h}-Geometrie): 
3. $E_{\sigma+\pi} \leq \sum \Delta E_{ST}$	Keine Doppelbindung.

Fig. 7. Klassische und Donor-Akzeptor-Doppelbindung

Alternativ kann die Doppelbindung im Dimeren in Fall 2 auch als doppelte Donor-Akzeptor-Bindung beschrieben werden. Die resultierende trans-abgewinkelte Struktur (C_{2h} -Symmetrie)

lässt sich dann als Folge einer Jahn-Teller-Verzerrung der oben beschriebenen planaren Konstitution verstehen.^[111]

Für disubstituierte Silandiyle (Silylene) R_2Si trifft im Allgemeinen der erste oder der zweite Fall zu, disubstituierte Germandiyle (Germylene) R_2Ge und Stannandiyle (Stannylene) R_2Sn in der Regel der zweite, selten der dritte Fall, während Plumbandiyle (Plumbylene) zumeist der dritten Gruppe angehören und nur selten unter Punkt 2 fallen (bei Wahl günstiger Substituenten).

Genauere Berechnungen von Ziegler et al.^[111] für ein Modellsystem EH_2 zeigen eine drastische Zunahme von $\sum \Delta E_{St}$ von CH_2 hin zu PbH_2 .^[112, 69] und ordnen die Dimerisierung von CH_2 und SiH_2 Fall 1 zu und GeH_2 und SnH_2 fallen unter Fall 2. PbH_2 mit einer durch relativistische Effekte (Kontraktion von 6s) gegenüber den vorgenannten Vertretern überproportional vergrößerten HOMO-LUMO-Lücke ist Fall 3 zuzuordnen.

EH_2	$\sum \Delta E_{St}$	$E_{\sigma+\pi}$	$\frac{1}{2} E_{\sigma+\pi}$	Fall gemäß Fig. 7	Geometrie
CH_2	-130	397	794	1	planar
SiH_2	148	214	427	1	planar
GeH_2	192	189	377	2	trans-abgewinkelt
SnH_2	194	156	311	2	trans-abgewinkelt
PbH_2	286	131	262	3	Kein Dimer

Fig. 8. Berechnete Summe der Singulett-Triplett-Energien von Modellsystemen EH_2 , Dimerisierungsenergien und erwartete Molekülgeometrien für die Dimere (Energien in kJ/mol).^[111]

Diese Energiebarriere lässt sich durch die Verwendung elektropositiver Reste verkleinern, in dem sowohl der Singulettgrundzustand S_0 als auch der Erste angeregte Singulettzustand S_1 destabilisiert werden – S_0 jedoch schwächer als S_1 , was sich effektiv in einer Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes auswirkt. Der Effekt lässt sich durch sterisch anspruchsvolle Substituenten und dadurch erzwungene große R-E-R-Winkel verstärken.^[113, 114]

Quantenchemische Berechnungen bestätigten diese Vermutung

Modellverbindung	$\text{Me}_2\text{Pb}=\text{PbMe}_2$	$(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Pb}=\text{Pb}(\text{SiH}_3)_2$
Dissoziationsenergie [kJ/mol]	46	102
Pb-Pb-Bindungslänge	3,021	2,885

Fig. 9. Berechnete Dissoziationsenergien [kJ/mol] und Bindungslängen [Å] von silylsubstituierten im Vergleich zu alkylsubstituierten Diplumbenen.

Das in dieser Arbeit verwendete Dihypersilylstannandiyl²⁸ (**100**) (Klinkhammer 1995^[115]) ist im Festzustand tatsächlich ein Dimer (**100₂**). Der große Raumbedarf der Hypersilylgruppen bewirkt neben einer Aufweitung des Si-Sn-Si-Winkels (Bent'sche Regel: elektropositive Reste führen zu einer höheren Beteiligung der s-Orbitale an den E-R-Bindungen und damit zu einer Aufweitung des R-E-R-Winkels) auch eine markante Torsion der beiden Stannylene-Fragmente gegeneinander.

Und auch für das entsprechende Plumbylen war die Bildung eines Diplumbens erwartet worden, jedoch liegt PbHyp_2 (**00**) als Monomer vor.^[70,115] Ursächlich ist der sterische Anspruch des Hypersilylrests, der trotz des günstigen elektronischen Anspruchs eine Dimerisierung unterbindet. Beim schon erwähnten ersten Diplumben (HypPhdbOPb)₂ hingegen mit dem OPhdb-Rest ist die Sterik gegenüber $(\text{Hyp}_2\text{Pb})_2$ verbessert, die elektronische Situation hingegen soweit beibehalten, dass eine Dimerisierung schließlich gelang.

In Lösung und in der Gasphase hingegen zeigen die meisten inzwischen bekannten Diplumbene und Distannene die Tendenz zur Dissoziation^[39, 149, 150]. Nur einige Zinnverbindungen bilden davon Ausnahmen und bleiben oligomer: $\text{Phtp}_2\text{Sn}=\text{SnPhtp}_2$ ²⁹ (1985, Masamune et al.)^[116]; das Tristannacyclopropen Pb_3Ssi_4 ³⁰ (1999, Wiberg et al.)^[117]; $(^t\text{Bu}_2\text{MeSi})_2\text{Sn}=\text{Sn}(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)_2$ (2004, Sekiguchi et al.)^[118, 119]

²⁸ Hypersilyl (Hyp) = $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$

²⁹ Phtp = $\text{C}_6\text{H}_2\text{Pr}_{3-2,4,6}$

³⁰ Ssi = Supersilyl = $\text{Tris}(-\text{tert-butyl}) = \text{Si}^t\text{Bu}_3$

B: GANG DER UNTERSUCHUNGEN

B.1 EINLEITUNG

B.1.1 – Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit

B.1.1.1 - Ursprüngliche Zielsetzung

Die ursprüngliche Zielsetzung dieser Arbeit bestand darin, aus den intensiv untersuchten carbenhomologen Verbindungen Dihypersilylstannylen und Dihypersilylplumbylen neue, heteroleptische Tetrylene zu synthetisieren und zu charakterisieren, bei denen mindestens eine Hypersilylgruppe durch einen anderen organischen Rest substituiert ist (Fig. 10)

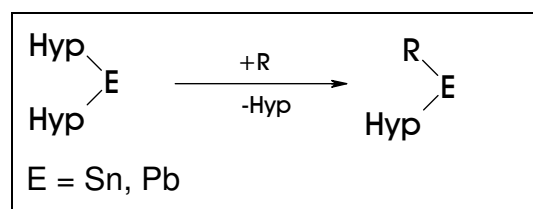


Fig. 10 Schematisierte, angestrebte Substitution am homoleptischen Dihypersilyltetrylen.

Da diese auf dem Wege einer direkten Substitution nicht zugänglich sind, sollte eine Synthese über eine isolierbare Zwischenstufe mit tetravalentem Zinn bzw. Blei entwickelt werden.

Dazu sollten die genannten, in guter Quantität darstellbaren Tetrylene zunächst durch oxidative α -Addition in Organylhalogenettrane überführt werden und diese sollten dann über eine α -Eliminierung die heteroleptischen Zielverbindungen liefern (Fig. 11).

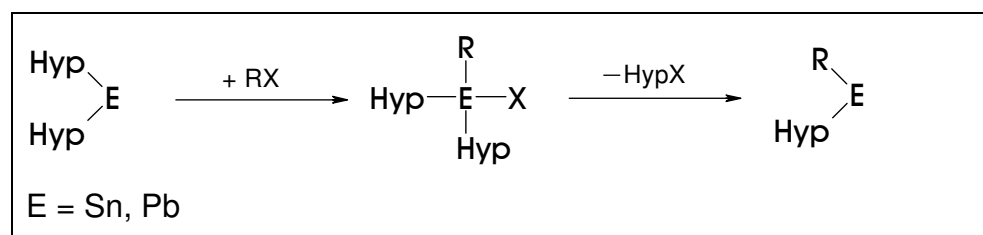


Fig. 11 Darstellung von heteroleptischen Tetrylenen über isolierbare Organylhalogenettrane

Eine derartige α -Addition und damit die mögliche Eröffnung eines solchen Synthesewegs wurde kürzlich von Yao und Klinkhammer^[120] bei einer Umsetzung von Dihypersilylplumbylen mit Iodbenzol beobachtet. Genauere Untersuchungen standen jedoch noch aus.

An genau dieser Stelle begannen die in der vorliegenden Arbeit geschilderten Untersuchungen, indem eine stöchiometrische Umsetzung der genannten Reagenzien vorgenommen wurde und es daraufhin gelang, das Produkt in einkristalliner Form zu isolieren.

Die sich anschließenden Untersuchungen bestätigten nicht nur die quantitative Addition des Halogenarens an das Plumbylen (Fig. 12), sondern zeigten darüber hinaus eine gegenüber dem Plumbylen deutlich erhöhte thermische Stabilität sowie eine geringere Hydrolyseempfindlichkeit des gebildeten Produkts.

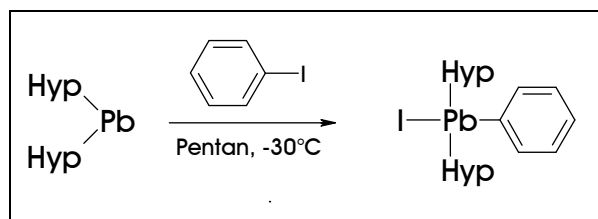


Fig. 12 *Iodphenylplumban 11a als erstes gefundenes stabiles Addukt aus Dihypersilylplumbylen und Iodbenzol.*

Die weiteren Experimente und Überlegungen widmeten sich zunächst der Synthese weiterer, mit Alkyl- und Arylresten substituierter Plumbane sowie dem Vergleich mit der Darstellung analoger Stannane.

Die ausgeprägte thermische Stabilität aller gebildeten Addukte begründete weitergehende Überlegungen, die darauf zielten, die stabilen Plumbane und Stannane als leicht zugängliche Zwischenstufen bei der Synthese der genannten heteroleptischen Plumbylene und Stannylene zu nutzen.

Der erste große Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich daher mit Synthese und Charakterisierung der als Zwischenstufe anzusehenden Plumbane und Stannane. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Untersuchung der entsprechenden Blei-Verbindungen.

Analogien und Abweichungen im Reaktionsverhalten der homologen Zinn-Verbindungen sollten in einem zweiten, untergeordneten Schritt ermittelt werden.

In der Folge wurde die Möglichkeit untersucht, durch reduktive Eliminierung geeigneter Moleküle, vorzugsweise der Hypersilylhalogenide, aus den beschriebenen Tetranen heteroleptische Plumbylene und Stannylene zu erzeugen (Fig. 13).

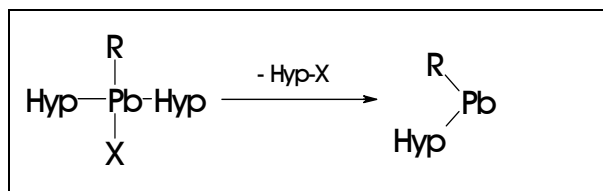


Fig. 13 Reduktive Eliminierung von Hyper-silylhalogenid (Halogensilan) mit Bildung eines heteroleptischen Plumbans.

Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, dass einige der eingesetzten Organylhalogenide aufgrund spezieller elektronischer oder struktureller Eigenheiten ein abweichendes Reaktionsverhalten zeigten.

Die Untersuchungen hierzu lieferten neue Erkenntnisse über das Verhalten vor allem der Plumbane hinsichtlich Thermolyse in verschiedenen Medien und Verhalten gegenüber verschiedenen Reduktionsmitteln.

Vorweggenommen werden soll an dieser Stelle, dass im Verlauf der Untersuchungen eine erfolgreiche, reproduzierbare Darstellung insbesondere Lewis-Basen-freier Tetrylene für die sterisch wenig anspruchsvollen und vergleichsweise elektropositiven Alkyl-Substituenten zunächst nicht erreicht werden konnte.

Später erzielte Ergebnisse ließen jedoch eine Einordnung der anfänglichen, scheinbaren Misserfolge zu und brachten neue, teilweise überraschende Ergebnisse.

B.1.1.2 - Erweiterung des Untersuchungsgebietes

Motiviert und angeregt durch die erwähnten Ergebnisse der vorangegangenen Versuchsreihen und durch die Erfolge von Förster zur Erzeugung stabiler Plumbyl- und Stannylradikale, wurde – in Erweiterung der ursprünglichen Zielsetzung – die Eignung der hier erzeugten Halogentetrane für die Darstellung solcher Radikale untersucht.

Dabei sollte das Halogenettran durch geeignete Reduktionsmittel entweder unter Halogenabspaltung direkt oder über Zwischenstufen, wie thermolabile Hydride zum Radikal reduziert werden. Besondere Aufmerksamkeit sollte der Untersuchung der Metallisierbarkeit des Tetranes zum Tetranid durch Halogen-Metall-Austausch (Salzeliminierung) gewidmet werden. Hierzu wurde die Wirkungsweise verschiedener Metallisierungsreagenzien untersucht und verglichen. In einem zweiten Reaktionsschritt sollte dann (unter formaler Oxidation) die Tetrel-Alkalimetall-Bindung gespalten und damit ein Radikal erzeugt werden (Fig. 14).

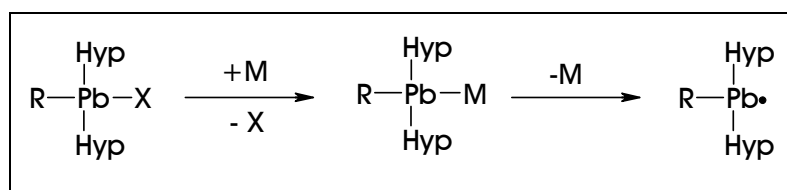


Fig. 14 Abspaltung eines halben Moleküls Halogen und Bildung eines Plumbylradikals

Als Alternative zum beschriebenen Syntheseweg bot sich auch die Darstellung von Tetrylradikalen aus Tetraniden an, die zuvor durch α -Addition von Metallorganen an Tetrylene (ähnlich der oben beschriebenen Darstellung von Tetranen) erhalten worden waren (Fig. 15).

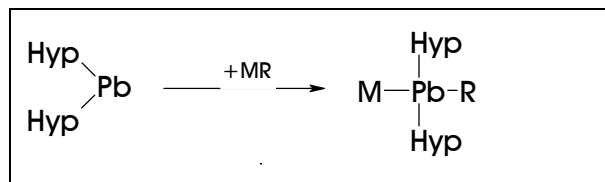


Fig. 15 Alternativer, direkter Darstellungsweg eines Organylplumbanids zur weiteren Synthese

B.2 HALOGENORGANYLTETRANE ALS ADDUKTE

B.2.1 – Einleitung: Bekannte Synthesewege von Tetranen

Untersuchungen von Lappert, Power, Slade et al.^[121] sowie West et al.^[122] hatten bereits gezeigt, dass sowohl organyl- oder aminosubstituierte Stannylene als auch Silylene und Disilene mit Brombenzol zu entsprechenden Bromphenyltetranen reagieren. Dieser Reaktionsweg sollte in der vorliegenden Arbeit für das Dihypersilylstannylen einerseits und andererseits erstmalig auch für Plumbylene, speziell das Dihypersilylplumbylen, untersucht werden.

Im Jahre 2003 fanden Banaszak Holl, et. al jedoch unter bestimmten Bedingungen ein abweichendes Reaktionsverhalten für Germylene³¹ und konnten diese alternativen Reaktionswege 2006 auch für Stannylene reproduzieren^[123, 124].

Insbesondere in verdünnten Lösungen werden dabei durch die Mischung von Tetrylen und Arylhalogenid (zumeist Iodbenzol) Radikale aus den verwendeten Lösungsmitteln (Alkane, THF, Cyclopentan, Cyclohexan, Et₂O) erzeugt, die sich in Ausbeuten von bis zu 40% in entsprechenden Alkylhalogenettranen wiederfinden. Die oben beschriebene α -Addition des Halogenarens wird zwar ebenfalls beobachtet, wird von den Autoren jedoch als langsame Nebenreaktion beschrieben.

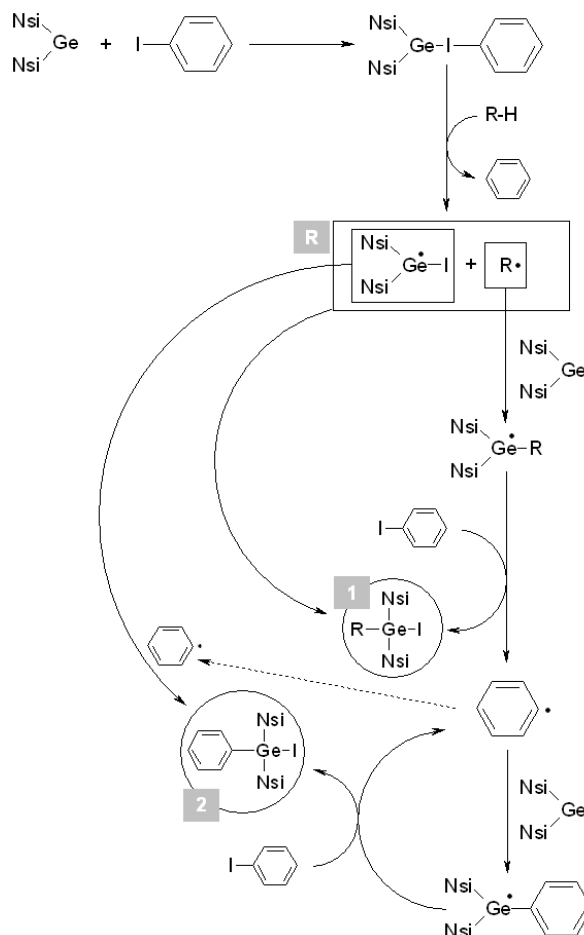
Als Mechanismus dieser effektiven C-H-Aktivierung schlagen die Autoren einen achtstufigen, radikalischen Prozess in drei Phasen vor (siehe Fig. 16):

In einer Initiationsphase bildet sich ein intermediäres Lewis-Säure-Base-Addukt $\text{Nsi}_2\text{E-X-Ar}$. In der darauf folgenden Propagationsphase in 5 Schritten werden durch Reaktion dieses Zwischenprodukts mit einem Lösungsmittelmolekül H-R ein Radikal $\text{R}\cdot$ sowie ein Radikal $\text{R}_2\text{XE}\cdot$ erzeugt, während das hierbei gebildete dehalogenierte Arylhalogenid aus der Reaktion ausscheidet. An dieser Stelle (in Fig. 16 mit **R** gekennzeichnet) findet möglicherweise die Entscheidung statt, welches der beiden zentralen Produkte - **1** oder **2** - hauptsächlich

³¹ GeNsi_2 und $\text{Ge}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit $\text{Nsi} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ Bis[trimethylsilyl]amino-Gruppe

gebildet wird, Nach Meinung der Autoren ist auch der deutliche Überschuss des Solvens dabei entscheidend.

Fig. 16 Reaktionsschema zur Bildung von Alkyl- und Arylplumbanen unter Mitwirkung des Solvens frei nach Banaszak Holl, Wells et al.^[124, 123]. Die Schlüsselstelle des hypothetischen, achsstufigen Prozess ist die Bildung der Radikale (eckige Kästen). Von dort aus ist ein Reaktionsverlauf hin zu dem von Banaszak, Holl et al. gefundenen Hauptprodukt Nsi_2GeRI (Kreis 1) ebenso wie zu dem in dieser Arbeit praktisch ausschließlich dargestellten Plumban Nsi_2GeArI (Kreis 2) möglich.



Die Untersuchungsergebnisse der hier vorliegenden Arbeit können diesen Mechanismus nicht bestätigen, jedoch seine Existenz auch nicht widerlegen.

Auf den ersten Blick erscheint die Argumentation der Arbeitsgruppe um Banaszak Holl und Well plausibel, nach der eine radikalische C-H-Aktivierung stattfindet und die bekannten Produkte als Haupt- (**1**) bzw. Abfangprodukt (**2**) interpretierbar sind. Auf den zweiten Blick müssen jedoch Fragen und Zweifel aufkommen.

So ist einerseits nicht eindeutig erklärbar, welche Einflüsse dafür verantwortlich sind, dass der eine oder der andere Reaktionsweg bevorzugt eingeschlagen wird. Wäre allein die Konzentration entscheidend, so müsste generell bevorzugt Produkt **1** entstehen, denn das

Solvens ist auch bei den Untersuchungen in dieser Arbeit immer im Überschuss. Folglich könnte die Ursache für die Wahl des Reaktionswegs in der unterschiedlichen Reaktivität der Aryl- und Alkylradikale liegen.

Diese Annahme jedoch führt zu einem neuen Widerspruch: Denn es bleibt festzuhalten, dass auch für Halogenalkane in dieser Arbeit immer nur Produkt **2** gefunden wurde.

Eine Bevorzugung der Reaktion mit R-I statt R-H kann nur noch über das Halogenatom als Substituenten erklärt werden. In diesem Fall müsste dies jedoch auch für Arylhalogenide gelten und der Erklärungsversuch des vorhergehenden Absatzes wäre hinfällig.

Letztlich bliebe zu beleuchten, inwiefern die Wahl des Tetrylens entscheidend ist. Banaszak, Holl und Wells wählten für ihre Untersuchungen das Bisaminogermolen GeNsi_2 und das Germolen $\text{Ge}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ bzw. die entsprechenden Stannylene. Insbesondere letzteres ist dem Dihypersilylplumbylen nicht in einem Maße unähnlich, dass ein vollkommen anderer Mechanismus angenommen werden sollte.

Ein zusätzliches, schwächeres, wenn auch nicht von der Hand zu weisendes Argument gegen den Mechanismus aus Fig. 16, ist schlichtweg dessen Komplexität. Zumindest im vorliegenden Fall einer schnellen und insbesondere praktisch quantitativen Reaktion (noch dazu bei tiefer Temperatur) erscheint ein derart komplizierter, verzweigungsreicher und noch dazu radikalischer Mechanismus als eher unwahrscheinlich. Einem einfacheren Reaktionsverlauf wäre vor allem aufgrund der hohen Ausbeute der Vorzug zu geben.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass in keinem einzigen der vielen in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen und charakterisierten Verbindungen eines der von Banaszak Holl, Wells et al. beschriebenen Produkte nachgewiesen werden konnte.

B.2.2 – Synthese und Eigenschaften der Halogenorganyltetrane

Der Abschnitt B.2.2 gibt einen kurzen, ersten Überblick über die in der vorliegenden Arbeit charakterisierten Halogentetrane. Eine nähere Charakterisierung der speziellen Verbindungen im Einzelnen und Abweichungen im Reaktionsverhalten von den genannten, allgemein gehaltenen Erläuterungen finden sich bei der Beschreibung der untersuchten Substanzen in den Kapiteln des Abschnitts B.2.3.

B.2.2.1 – Synthese von Halogenplumbanen und -stannanen durch Addition

Die Umsetzung von basenfreiem Dihypersilylplumbylen PbHyp_2 mit Halogenalkanen und -arenen bei tiefer Temperatur in unpolaren Lösungsmitteln führt meist quantitativ zu Alkyl- bzw. Arylhalogendihypersilylplumbanen. Analoges gilt für die Bildung von Stannanen aus dem homologen Stannylen bzw. Distannen³². Dabei erfolgt die Anlagerung eines Moleküls Halogenorganyls an das Plumbylen formal gemäß einer oxidativen α -Addition.

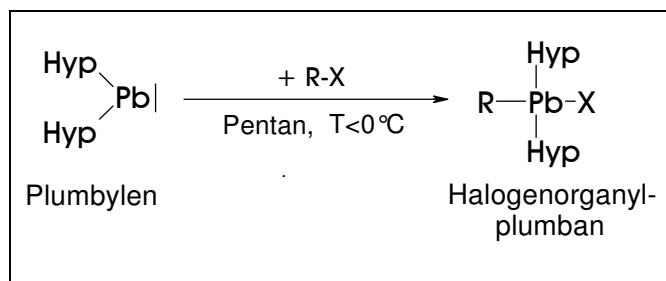


Fig. 17 Darstellung von Halogenorganylplumbanen als Addukt aus Plumbylen und Organylhalogenid.

$R = \text{Me, Et, } ^n\text{Pr, } ^i\text{Pr, } ^t\text{Bu, Hx, } ^c\text{Hx, Ad, Ph, C}_6\text{F}_5, ^o\text{To, } ^m\text{To, } ^p\text{To, Naph, Anthr}$
 $X = \text{I, Br, Cl}$

Der genaue Reaktionsmechanismus blieb bis zum Abschluss der vorliegenden Arbeit ungeklärt.

Jedoch gibt es einige theoretische Anhaltspunkte, die in die weiteren Überlegungen mit einbezogen werden sollten. So ist einerseits die prinzipielle Lewis-Amphoterie der Tetrylene

³² Dihypersilylstannylen liegt im Festkörper und in Lösung als Dimer (Tetrahypersilyldistannen) vor. Die Bezeichnung Stannylen im weiteren Verlauf bezeichnet, sofern nichts anderes gesagt wird, Monomer und Dimer. Entsprechend beziehen sich Angaben von Stoffmengen oder die Bezeichnung „Molekül“ jeweils auf das Monomer.

in den vorhergehenden Abschnitten bereits diskutiert worden, andererseits ist die ausgeprägte Lewis-Acidität der Hypersilyltetrylene bereits eingehend dokumentiert worden. Insofern ist davon auszugehen, dass der Tetranbildung durch „Addition“ die Bildung eines Lewis-Säure-Base-Adduktes aus dem Alkylhalogenid als Lewis-Base und dem Tetrylen vorgelagert ist. Hierbei wird Elektronendichte an das Tetrelatom übertragen und dieses entsprechend stärker nukleophil, während das α -C-Atom des Alkylrestes elektronenärmer und somit stärker elektrophil wird. Die weitere Reaktion ist somit als nukleophile Substitution des Halogenid-Ions durch das Tetrylen-Fragment deutbar. Damit ergäb sich ein Mechanismus einer „nukleophilen Substitution“.

Verschiebungen der Abläufe innerhalb dieses postulierten Reaktionsmechanismus ergeben sich bei der Betrachtung des Ablaufes der Addition von Halogenarenen an ein Tetrylen. Hier liegt aufgrund der hohen Gruppenelektro negativität des Arylrestes eine Verschiebung der Elektronendichte vom Halogenid hin zum Arylrest vor, die sowohl eine Abschwächung des nukleophilen Charakters des Halogenids als auch der Elektrophilie des aromatischen C-Atomes bewirkt und somit alle Schritte der Reaktion bremst. Diese Theorie des direkten Zusammenhangs von Reaktivität und Nucleophilie des Halogenatoms in Form einer positiven Korrelation deckt sich mit zwei wichtigen Ergebnissen der Untersuchungen:

1. *Halogenaryle* reagieren tendenziell langsamer mit Dihypersilylplumbylen als vergleichbaren *Halogenalkyle*.

Ursache hierfür kann die wie beschrieben in Gegenwart von Arylresten herabgesetzte Nucleophilie des Halogenids sein.

2. Die Reaktivität gegenüber Dihypersilylplumbylen fällt von Iodiden über Bromide hin zu Chloriden deutlich ab.

Dies deckt sich mit einer Abnahme der Nucleophile der entsprechenden Halogenide in Folge geringer werdender Polarisierbarkeit (gemäß HSAB-Konzepts) trotz zunehmender negativer Ladungsdichte.

Außerdem wird die C-Hal-Bindung in der gleichen Richtung deutlich stärker, was in einer erhöhten Aktivierungsenergie für die entsprechende Bindungsspaltung resultiert.

Durch Kristallisation aus der Reaktionslösung lassen sich die Produkte in hoher Reinheit und in Ausbeuten über 50% erhalten. Bei exakter Einhaltung der Stöchiometrie lassen sich auch durch bloßes Abdestillieren des Lösungsmittels im dynamischen Vakuum bei tiefer Temperatur Produkte hoher Reinheit erzeugen, die den Anforderungen weiterer Synthesen und Untersuchungen genügen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der α -Addition ist im Allgemeinen auch bei tiefen Temperaturen hoch, variiert jedoch innerhalb der Reihe der dargestellten Verbindungen zum Teil erheblich. Insbesondere ist eine deutliche Abnahme der Umsetzungsgeschwindigkeit von den Iodiden über die Bromide hin zu den Chloriden beobachtbar. Darüber hinaus setzen sich bei vergleichbarer molarer Masse und Molekülgröße Halogenalkane schneller als –arene mit Plumbylen um. Analoge Beobachtungen macht man auch bei der α -Addition an Stannylene.

B.2.2.2 – Überblick: Allgemeine Eigenschaften der synthetisierten Halogentetrane

Löslichkeiten der Halogentetrane

Alle gefundenen Alkyl- und Aryltetrane sind unter Normalbedingungen sehr gut löslich (bzw. nahezu unbegrenzt mischbar unter fließendem Übergang von der Bildung zäher Öle bis zu dünnflüssigen Lösungen) in Benzol, Toluol, Aceton, Essigsäureethylester, Diethylether, Tetrahydrofuran, Acetonitril und Tetramethylethyldiamin.

Erwartungsgemäß steigt die Löslichkeit der Alkyltetrane in Pentan mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes an, für kleine Reste (Me-, Et-, ⁿPr-, ⁱPr) ist ihre Löslichkeit bei vor allem bei tiefen Temperaturen eher mäßig bis schlecht (Größenordnung 0,05-0,1g/ml Pentan), bei Raumtemperatur hingegen nahezu ebenso gut, wie bei den längerkettigen Vertretern (R = Hx, ^cHx, Ad,...) (0,2-0,5g/mL oder höher unter Bildung von Ölen). Die Aryltetrane lösen sich generell mäßig bis schlecht in Pentan.

Stabilität der Tetrane

Generell sind die Plumbane und Stannane wie die meisten ihrer bekannten blei- und zinnorganischen Verwandten luft- und vor allem hydrolyseempfindliche Verbindungen. Wie bei etlichen Halogenorganylen war insbesondere bei den Iodoplumbanen auch mit einer gewissen UV-Empfindlichkeit zu rechnen. Jedoch muss konstatiert werden, dass ihre Beständigkeit deutlich größer ist, als zunächst angenommen. Im trockenen Zustand sind die Plumbane über kürzere Zeit bei Raumtemperatur stabil, die Stannane gar scheinbar unbeschränkt.³³

Auch die Stabilität der Tetrane gegenüber Luft erwies sich als erstaunlich hoch.

So erfolgt die Zersetzung der Feststoffe durch Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit zu Blei- bzw. Zinnhalogeniden und Silanolen und anderen Zerfallsprodukten nur langsam. Im Gegensatz zu den umgesetzten Tetrylenen ist keines der synthetisierten Plumbane und Stannane pyrophor.

In Lösung ist die Stabilität der Plumbane anders als die der Stannane herabgesetzt und es erfolgt oberhalb von -60°C eine sich mit steigender Temperatur beschleunigende Zersetzung unter Abscheidung eines Spiegels aus elementarem Blei und unter Bildung trivialer Produkte wie Tetrakis(trimethylsilyl)silan, nicht aber unter Rückbildung der Edukte. Die Stabilität in Lösung nimmt dabei von den Iodiden über die Bromide hin zu den Chloriden in auffälliger Weise ab, was in Kombination mit der in gleicher Richtung ebenfalls abnehmenden Bildungsgeschwindigkeit die Synthese vor allem der Chloride in reiner Form erschwerte bzw. zumindest verlangsamte.

Hydrolyse in Lösung führt regelmäßig zur Bildung von Hexakis(trimethylsilyl)disilan (Bihypersilyl)³⁴ und Tris(trimethylsilyl)silan (Hypersilan)³⁵ neben bleihaltigen Abbauprodukten und vermutlich Silanolen. Vor allem der Zerfall unter Bildung von

³³ Eine Probe des Iodmethylstannans wurde über 18 Monate lang in einem verschlossenen Schlenk-Gefäß unter Schutzgas Ar (Spezifikation 4.8) bei Raumtemperatur aufbewahrt, ohne dass eine signifikante Änderung des NMR-Spektrums konstatiert werden konnte.

³⁴ Im Folgenden kurz als Disilan bezeichnet.

³⁵ Auch im Folgenden als Hypersilan bezeichnet.

Tetrakis(trimethylsilyl)silan wird durch Ether als Solventien begünstigt. Vor allem bei der Verwendung von THF kristallisierte dieses in polaren Lösungen schlechter lösliche Nebenprodukt zusammen mit der Zielverbindung aus, was deren Isolierung in einkristalliner Form beträchtlich behinderte.

Unterhalb von -60°C sind die Plumbane auch in Lösung praktisch unbegrenzt haltbar, NMR-spektrometrisch konnte auch über längere Zeiträume kein signifikanter Zerfall festgestellt werden.

Ebenso wie im festen Zustand zeichnen sich die Stannane auch in Lösung³⁶ durch besonders hohe thermische Stabilität aus. So widerstanden die Lösungen der untersuchten Stannane³⁷ einer mehrere Monate dauernden Einwirkung von Sonnenlicht bei Raumtemperatur und auch mehrstündigem Erhitzen auf 60°C in Benzol.

B.2.2.3 – Überblick: NMR-spektrometrische Untersuchungen

In den Protonen-NMR-Spektren fällt beim Übergang von Dihypersilylplumbylen ($\delta=0,54\text{ ppm}$) hin zu den Plumbanen eine Hochfeldverschiebung der Signale der Hypersilylgruppe auf, die für Arylreste noch stärker ausfällt als für Alkylreste. So liegen die Signale der Protonen der Hyp-Gruppe bei den Alkylplumbanen 01-07 im Bereich von $\delta = 0,36\text{ ppm}$ ³⁸ bis $\delta = 0,47\text{ ppm}$ ³⁹ und bei den Arylplumbanen zwischen $\delta = 0,30\text{ ppm}$ und $\delta = 0,37\text{ ppm}$.

Da die Signale der Stannane bei etwa identischen chemischen Verschiebungen auftreten, fällt die Hochfeldverschiebung im Vergleich zum Dihypersilylstannylen ($\delta = 0,42\text{ ppm}$) in Relation geringer aus.

Darüber hinaus ist eine nur wenig signifikante Verringerung der chemischen Verschiebung beim Übergang von Iodiden über Bromide hin zu Chloriden zu beobachten. Der Ersatz des

³⁶ Lösungsmittel C_6D_6

³⁷ Iodmethylstannan (**101a**), Adamantylodstannan (**107a**) und Iodphenylstannan (**111a**)

³⁸ Hyp-Signal des Bromethylplumbans (**02b**) als Bromoplumban mit kleinstem Rest

³⁹ Hyp-Signal des Adamantylodplumbans (**07a**) als Iodoplumban mit größtem Rest

Halogenatoms durch eine weitere Alkylgruppe bewirkt darüber hinaus, wie am Vergleich von Dihypersilyliodmethylplumban (**01a**) mit Dihypersilyldimethylplumban (**01d**) zu erkennen ist, eine zusätzliche Hochfeldverschiebung ($\delta = 0,35$ ppm).

Die Ursachen für die literaturbekannte Hochfeldverschiebung der Substituentensignale beim Übergang von Blei(II) hin zu Blei(IV) sind vielschichtig und komplex. Populationsanalysen an aus DFT-Rechnungen ermittelten Wellenfunktionen könnten eventuell dabei helfen, Einflüsse, die über rein induktive elektronische Effekte hinausgehen, tiefergehend aufzuklären.

Diesbezügliche Unterschiede zwischen Blei- und Zinnverbindungen beruhen möglicherweise größtenteils auf dem markanten Unterschied in der Spin-Bahn-Kopplung durch relativistische Einflüsse des Bahndrehimpulses, der durch seine direkte Proportionalität zum Bahnradius und zum Quadrat der effektiven Kernladung beim Blei um mehr als eine Größenordnung höher liegt als beim Zinn. Daraus ergibt sich beim Blei eine verstärkte Aufspaltung innerhalb der p-Orbitale, bei denen nur noch für $m = \pm 1$ eine (virtuelle) Entartung angenommen werden kann und für $m = 0$ keine energetische Gleichheit mehr erreicht wird. In Folge dessen sind Verbindungen mit Pb-H-Bindungen trotz ähnlicher Bindungsenergie deutlich instabiler als analoge Derivate mit einer Sn-H-Bindung.

B.2.2.4 – Überblick: Kristallstrukturen der Halogenettrane

Allgemeines

Die Einkristallstrukturanalysen an Alkylhalogenplumbanen wurden an Kristallen, die in aller Regel aus Pentan bei tiefer Temperatur erhalten worden waren, durchgeführt. In einigen Fällen erwiesen sich die Verbindungen als schwerlöslich in Pentan, so dass aus Kristallisierungsversuchen bei tiefer Temperatur, bedingt durch zu schnelles Wachstum der Kristalle, qualitativ minderwertige Exemplare resultierten. Da andererseits jedoch die Sicherstellung der Stabilität der Verbindungen ein Arbeiten bei tiefen Temperaturen erforderte, musste entweder die Konzentration der Verbindungen in der Kristallisationslösung erniedrigt oder aber die Löslichkeit erhöht werden. Es erschien daher geraten, in einigen Fällen, insbesondere bei den polareren Vertretern mit kurzkettingen Alkylresten, dem Solvens

geringe Mengen Toluol oder Benzol zuzusetzen. Dies führte in keinem der untersuchten Fälle zu einer Beeinflussung der Kristallstruktur durch kokristallisiertes Toluol oder Benzol. Hingegen fand sich bei zwei der diffraktometrisch untersuchten Plumban-Kristalle kokristallisiertes n-Pentan, nämlich beim Cyclohexylplumban **06^ca** und bei Modifikation 2 des o-Tolylplumbans **12a**.

Bei einigen der untersuchten Plumbane befinden sich in der asymmetrischen Einheit zwei symmetrieunabhängige Moleküle der dargestellten Verbindung. Vom bereits genannten o-Tolylplumban wurden zwei Modifikationen gefunden, die sich auch in der Anzahl der in der Zelle enthaltenen Moleküle unterscheiden.

Bei einer großen Anzahl der untersuchten Verbindungen liegen Lagefehlordnungen vor, zumeist innerhalb der Hypersilylgruppe. In einigen Fällen ist der gesamte Hyp-Substituent fehlgeordnet, in anderen nur eine oder mehrere Trimethylsilylreste. Dabei sind die fehlgeordneten Isomere zueinander stets Rotamere.

Auch im zentralen Bereich des Moleküls rund um das Blei-Atom und innerhalb der Alkylreste treten teilweise Lagefehlordnungen auf.

Bindungswinkel

Si-Pb-Si-Winkel: Auffällig ist der bei allen Halogentetranen stark vergrößerte Si-Pb-Si-Winkel zwischen den Hypersilylgruppen am zentralen Bleiatom, der regelmäßig über 130° liegt. In Folge dessen sind die Winkel um das Halogenatom auf etwa 100° und weniger reduziert, während um das α -Kohlenstoffatom des Alkylrests der Winkel in der Größenordnung des idealen Tetraeders oder nur knapp darunter liegt. Der größte Hyp-Hyp-Winkel eines Plumbans findet sich mit 143,1° beim (Pentafluorphenyl)iodplumban **18a**, der kleinste liegt beim Adamantylodplumban **07a** mit 132,4° jedoch noch immer sehr hoch.

Bei den Stannanen sind die Si-Sn-Si-Winkel kleiner als die der analogen Plumbane und liegen zwischen 130,6° (Iodmethylstannan **101a**) und 133° (Adamantylodstannan **107a**).

Der in den Untersuchungen dieser Arbeit insgesamt kleinste Wert für einen derartigen Winkel eines Blei(IV)-Derivates mit zwei Hypersilylsubstituenten liegt beim 128,9° im Dimethylplumban **01d**.

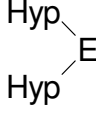
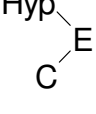
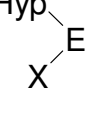
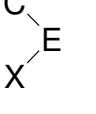
Winkel → zentrales Tetrelatom ↓				
Pb	132,4 - 143,1 X=I: <u>132,4-143,1</u> X=Br: 133,1-141,4 X=Cl: 133,3-133,6	98,5 - 112,1 X=I: 99,5-110,7 X=Br: <u>98,5</u> -111,2 X=Cl: 109,4- <u>112,1</u>	94,2 - 103,0 X=I: 96,2- <u>103,0</u> X=Br: <u>94,2</u> -101,8 X=Cl: 94,9-99,3	87,7 - 107,2 X=I: <u>87,7-107,2</u> X=Br: 95,3-99,4 X=Cl: 97,4-99,2
Sn	130,6 - 133,0	99,7 - 104,7	97,7 - 104,7	103,4 - 107,4

Fig. 18 Kurzer Überblick über die Größenordnungen der gefundenen Winkel [°].

Winkel an Pb um X: Die Aufweitung des Hyp-Si-Hyp-Winkels geht auf Kosten der anderen Winkel rund um das zentrale Tetrelatom, was sich insbesondere in den stark verkleinerten Winkeln rund um das tetrelgebundene Halogenatom manifestiert. Der größte Hyp-Pb-X-Winkel findet sich erwartungsgemäß beim Iodmethylplumban **01a** mit 103°, da hier der kleinsten Alkylrest Me und das größte Halogenatom aufeinandertreffen. Dementsprechend überrascht nicht, dass der kleinste Hyp-Pb-X-Winkel beim Adamantylbromplumban **07b** (nur knapp größer als beim Chloranalogen **07c**) mit 94,2° in Nachbarschaft des sperrigsten Alkylrestes Ad anzutreffen ist. Die Winkelsummen zu Iodatomen bewegen sich bei den Plumbanen zwischen 293° (Iod-o-tolylplumban **12a**) und 303,9° (Iodmethylplumban **01a**) mit den beiden darüber hinausgehenden Extremwerten von 288° und 308° für die bereits erwähnten Isomere des Iod-n-propylplumbans. Die Winkel zu Bromatomen sind erwartungsgemäß kleiner und bewegen sich zwischen 292° (Adamantylbromplumban **07b**) und 299,1° (Bromphenylplumban). Der insgesamt kleinste Wert findet sich mit 291,6° für das Adamantylchlorplumban **07c**. Bei den Stannanen liegen größere Winkel vor, sie liegen zwischen 304° und 311,8°.

Winkelsumme um Pb: Die höchste Winkelsumme rund um Blei wurde bei einem der symmetrieunabhängigen Moleküle des Iod-n-propylplumbans **03a** mit 654° gefunden, die kleinste Summe fand sich mit 643° bei dem anderen. Insofern ist davon auszugehen, dass sich die beiden Konformationsisomere sterisch und elektronisch beeinflussen. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache ist auch bei der Betrachtung der Winkelsumme das

(Pentafluorphenyl)iodplumban **18a** der Vertreter mit dem höchsten Wert. Die kleinste Winkelsumme unter den Plumbanen weist das Bromnaphthylplumban **16b** mit 646,6° auf.

Bei den Stannanen liegen die Winkelsummen höher als bei allen Plumbanen (zwischen 652,6° und 655,9°), was insofern interessant ist, als die Hyp-E-Hyp-Winkel bei den Stannanen markant kleiner waren als bei den Plumbanen.

Winkel an Pb um C(α) Zu erwarten waren in dieser Kategorie Winkelmaße, die einerseits der Aufweitung des Hyp-Hyp-Winkels und andererseits den Größenunterschieden zwischen den Halogenatomen Rechnung tragen, in Folge dessen entsprechend verkleinert sein sollten. Tatsächlich ergibt die Auswertung der Daten der Kristallstrukturanalysen Werte zwischen 98,5° (Bromphenylplumban **11b**) und 111,2° bzw. 111,9° (Bromadamantylplumban **07b**) für die C-Pb-Hyp-Winkel und Werte zwischen 95,3° (Bromnaphthylplumban **16a**) und 103,2° (Iodmethylplumban **01a**) für die C-Pb-X-Winkel. Dies ist insofern bemerkenswert, da insbesondere der kleine Methylrest auf größeren Abstand zum Halogenatom gebracht wird während größere Reste wie Adamantyl (96,5°-99,4°) und Naphthyl näher an das Halogenatom heranrücken. Bei näherer Betrachtung fällt hingegen auf, dass diese Reihenfolge sich bei den Winkeln zwischen Halogenatom und Hypersilylrest in etwa umkehrt, so dass sich bei den Winkelsummen um das α -Kohlenstoffatom des Organylrestes wieder in etwa die erwartete Reihenfolge einstellt unter Berücksichtigung des sterischen Anspruchs des Organylsubstituenten. So ergeben sich für die kleinen Reste wie Methyl und Ethyl relativ kleine Winkelsummen im Bereich 310° - 315° während sich große Reste wie Cyclohexyl und Adamantyl im Bereich um 320° einordnen. Festzuhalten bleibt dennoch, dass sämtliche Arylreste bei kleineren Winkelsummen als die untersuchten Alkylsubstituenten zu liegen kommen. Speziell die C-Pb-Si-Winkel sind im Einzelnen für nahezu alle und im Schnitt tatsächlich für alle Arylplumbane kleiner als für die Alkylplumbane. Ebenso verhält es sich für die C-Pb-X-Winkel. Hier kann man vermuten, dass elektrostatische Effekte – Anziehung zwischen negativ polarisierten Arylresten und positiv polarisierten Hypersilylgruppen – und sterische Effekte – Arylreste sind durch ihre Planarität in einer Raumrichtung wenig sterisch anspruchsvoll – Hand in Hand arbeiten.

Verzerrungen

Ebenentorsion am Tetrelatom Trotz der großen Abweichungen der Substituentenwinkel vom idealen Tetraederwinkel findet sich zwischen der Hyp-E-Hyp-Ebene sowie der Ebene durch das Tetrelatom und die übrigen Substituenten ein Winkel τ (siehe Fig. 19) von nahezu 90° . Als Maß für die sterische Spannung des Gesamtmoleküls wurde die Abweichung dieses Winkels vom Idealmaß des rechten Winkels untersucht. Dabei musste jedoch festgestellt werden, dass keine signifikanten Tendenzen und Regelmäßigkeiten festgestellt werden konnten, siehe Fig. 22. Erklärbar ist die Molekülgeometrie beispielsweise durch eine Abweichung von

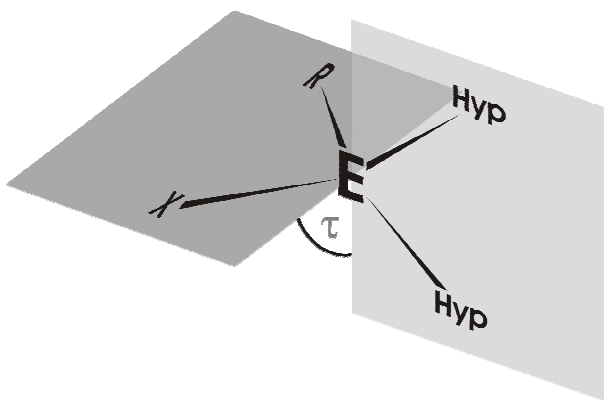


Fig. 19 Schematische Darstellung der Lage des Ebenen-Torsionswinkels τ

der sp^3 -Hybridgeometrie – ausgehend vom Plumbylen als Edukt mit Bindungen und freiem Elektronenpaar (Singulett-Zustand) in Molekülorbitalen mit hohen ungemischten s- und p-Anteilen – wenn dieser AO-ähnliche Charakter beim Addukt erhalten bleibt.

Insbesondere für die beiden Pb-Hyp-Bindungen kommt eine Molekülorbitalanordnung mit hohem s- und mittleren p-Anteilen in Betracht, für die

anderen Bindungen mit entsprechend höherem p-Anteil gegenüber reduziertem s-Anteil. Anders betrachtet kann ausgehend von einer sp^3 -Hybridisierung innerhalb der bindenden Orbitale der s-Anteil erhöht werden, um zu größeren Winkeln zu kommen und der p-Anteil erhöht werden, um Winkel näher an 90° erreichen. Auf diese Weise ist es denkbar, dass die übrigen Winkel nahe an den Werten für ein ideales Tetraeder verbleiben. Insgesamt muss jedoch angemerkt werden, dass die Hybridisierung zwar einerseits als Linearkombination eine rein mathematische Operation ist. Realistischerweise muss diese Vorgehensweise des Anwendens eines Modells im Einzelfall immer hinterfragt werden, wenn von den ursprünglichen Verwendungsfeldern des Modells abgewichen wird, wie im vorliegenden Fall,

bei dem die Orbitalgrößen und –energieniveaus sich so deutlich unterscheiden und auch die Bindungen merklich schwächer werden.

Verzerrung des Hypersilyl-Restes

Ebenfalls untersucht wurde die Abweichung der Mittelsenkrechte auf die Ebene durch die peripheren Siliciumatome des Hypersilylrestes vom Bindungsvektor E-Si zum zentralen Siliciumatom des Hyp-Substituenten. Bei einem sterisch entspannten Hypersilylrest sollte davon ausgegangen werden können, dass die genannten Achsen identisch sein sollten. Tatsächlich finden sich mehr oder weniger große Abwei-

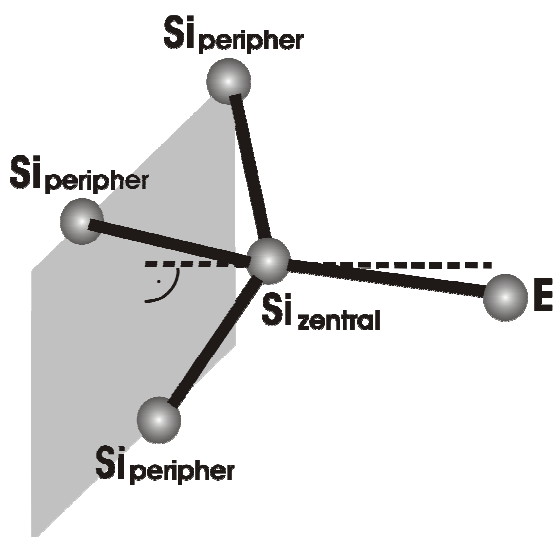


Fig. 20 Schematische Darstellung der Abweichung der Si-E-Bindungsachse von der Ebenennormalen durch die peripheren Silicium-Atome

chungen von bis zu $7,8^\circ$ (Iod-o-tolylplumban **12a**), wobei keine generelle Tendenz zu konstatieren ist, siehe Fig. 22. Dennoch sind diese Werte im Einzelnen von Interesse und von größerer Bedeutung, als etwa die genannten Winkelsummen. Von Diskussionen bezüglich Orbitalgeometrien bindender Orbitale und Dichteverteilungen bindender Elektronendichte soll an dieser Stelle abgesehen werden. Die Anschauung des räumlichen Ausweichens der Silicium-gebundenen Trimethylsilylgruppen des Hypersilylrestes, um sterische Spannungen, abzubauen soll insofern genügen, als zum gegenwärtigen Zeitpunkt der Untersuchungen

und bei der vorliegenden Stichprobe an charakterisierten Verbindungen ohnehin keine systematische Tendenz, die einen Zusammenhang zwischen der Größe der beteiligten Reste (Alkylgruppe und Halogenatom) und dem Ausmaß der Verzerrung, festzustellen und zu diskutieren ist.

Bindungslängen

Bindung → zentrales Tetrelatom ↓	E—Si [Hyp]	E—X	E—C [R]
Pb	2,600 – 2,713 X=I: <u>2,600-2,713</u> X=Br: 2,665-2,713 X=Cl: 2,693-2,707	2,536 – 2,884 X=I: 2,827- <u>2,884</u> X=Br: 2,668-2,681 X=Cl: <u>2,536</u> -2,541	2,216 – 2,331 X=I: <u>2,216-2,331</u> X=Br: 2,265-2,309 X=Cl: 2,296-2,298
Sn	2,560 – 2,658	2,737 – 2,780	2,206 – 2,356

Fig. 21 Kurzer Überblick über die Größenordnungen der gefundenen Bindungslängen [Å].

Tetrel-Halogen-Abstand Die Untersuchungen zeigen, dass der Blei-Halogen-Abstand erwartungsgemäß von den Chloriden hin zu den Iodiden zunimmt. Fig. 21 gibt einen ersten Überblick über die gefundenen Bindungslängen, detailliertere Daten finden sich in Fig. 22. Die Bindungslängen der Iodide bewegen sich zwischen 2,86 Å und 2,88 Å und damit im oberen Bereich literaturbekannter, typischer Pb-I-Abstände^{[125] [126] [127]}. Ganz ähnlich verhält es sich bei den Pb-Br-Abständen (2,54 Å bis 2,68 Å) wobei die Literaturwerte weit streuen, jedoch eine Häufung von Werten um einen mittleren Bereich von 2,58 Å^[128] zeigen. In diesem Sinne ebenso im hohen Bereich bekannter Werte um 2,42 Å anzufinden sind auch die Pb-Cl-Distanzen (2,54 Å). Eine Ursache für die vergleichsweise langen Element-Halogenbindungen ist in der Substitution mit elektropositiven Substituenten zu suchen. Insofern sind selbst die Alkylreste als elektropositiv anzusehen, da die meisten Literaturstellen Pb-X-Bindungen nur am Beispiel der Verbindungen PbX₂ diskutieren, jedes Halogenatom also einem weiteren, elektronegativen Halogenatom benachbart ist. Hinzu kommt, wie an diesem Punkt deutlich herausgestellt werden muss, dass insbesondere für Blei immer von Dihalogeniden ausgegangen wird, da Tetrahalogenide mit Ausnahme der nicht behandelten Fluoride nicht stabil sind. Die Ursache wird in der Literatur oft pauschal mit dem Effekt des inerten Paares angegeben, wobei dieser regelmäßig vereinfachend mit der erhöhten effektiven Kernladung begründet wird. Dies widerspricht jedoch den beobachteten Ionisierungsenergien, die an sich auch eine Oxidationsstufe von Pb(IV) für reine Halogenide erlauben würden. Tatsächlich existieren Verbindungen mit stabiler Oxidationsstufe IV für Blei, ebenso wie für Zinn, wie eingangs in diesem Kapitel und in der Einleitung dieser Arbeit

beschrieben. Insbesondere für elementorganische Verbindungen des Bleis wird die Oxidationsstufe IV bevorzugt und ist die Oxidationsstufe II im Allgemeinen als instabil zu bezeichnen, wie in der Einleitung im Zusammenhang mit den Tetrylenen diskutiert. So muss als Ursache für den inert pair effect viel mehr von einem Zusammenwirken von einerseits für schwerere Elemente erhöhter Promotionsenergie und andererseits von relativistischen Effekten ausgegangen werden. Letztere bewirken vor allem für kernnahe Orbitale, speziell s-Orbitale, die unter dem Einfluss höherer effektiver Kernladung stehen und einen höheren Bahndrehimpuls besitzen, eine Schrumpfung der Orbitale und somit eine schlechtere Mischbarkeit und Hybridisierung bzw. entsprechend eine Stabilisierung der nichtbindenden Elektronen im s-Orbital. Für Bleiorganische Verbindungen ist dieser Effekt jedoch durch elektronische und nicht selten auch sterische Einflüsse aufgehoben bzw. überkompensiert. Darüber hinaus weisen die Dihalogenide des Bleis eine polymere Struktur auf und weichen damit deutlich von den untersuchten, monomeren Verbindungen ab.

Damit kann insgesamt davon ausgegangen werden, dass dadurch in der Summe viele der in der Literatur angegebenen Pb-X-Bindungsparameter vermutlich nicht oder nur sehr eingeschränkt auf die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen übertragbar sind.

Bei den Stannanen fällt auf den ersten Blick eine verhältnismäßig lange Sn-I-Bindung auf. Die gefundenen Werte zwischen 2,737 Å und 2,780 Å liegen recht deutlich über den meisten einschlägigen Werten aus der Literatur für Sn(IV)-I-Bindung in zinnorganischen Verbindungen, wo sich Längen zumeist im Bereich um 2,4-2,5 Å finden. Auf einen Vergleich mit Zinnchlorid wurde aus oben für Blei ausführlich beschriebenen Gründen direkt verzichtet, jedoch muss angemerkt werden, dass nicht viele Organozinnhalogen-Verbindungen mit nur einem gebundenen Halogenatom bei gleichzeitig vorhandenen, elektropositiven Resten, bekannt sind. Lorberth und Nöth beispielsweise fanden bei ihren Untersuchungen an teilweise vergleichbaren, einfachen Verbindungen vom Typ $\text{SnCl}_n\text{R}_{4-n}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, {}^n\text{Bu}, \text{Ph}$) eine mit zunehmender Anzahl n der gebundenen Chloratomen abnehmende Sn-Cl-Bindungslänge, einhergehend mit einer Zunahme der Polarität.^[129] Dieser Effekt, wenn auch bisher nicht explizit untersucht und nachgewiesen, sollte auf Organozinniodverbindungen übertragbar sein. Tatsächlich zeigt eine Auswahl von nicht-zusammenhängenden Literaturstellen dieses Verhalten, beginnend mit SnI_4 (2,650 Å)^[130] über $\text{SnI}_2\text{PhBu-}$ (2,698 Å-2,711 Å)^[131] bis hin

zum strukturell mit dem den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Stannanen ähnlichen $\text{SnIPh}_2\text{Me-R}$ ($2,7745 \text{ \AA}$)^[132]. insofern sind die in dieser Arbeit gefundenen Sn-I-Abstände absolut im Einklang mit vergleichbaren Untersuchungen zu sehen und nur auf den ersten Blick auffällig. (Das Verhalten der Zunahme der Bindungslänge mit der Anzahl der Iodsubstituenten zeigt sich im Übrigen auch für Sn(II) und $n=1-3$, also auch für Stannate(II)^[133, 134])

Tetrel-Silizium (Hypersilyl)-Abstand Für die Hypersilylgruppe wurden Abstände zum zentralen Bleiatom gefunden, die sich zwischen $2,600 \text{ \AA}$ und $2,713 \text{ \AA}$ bewegen. Es fällt auf, dass Maximum und Minimum der gemessenen Distanzen beide für Iodide nachgewiesen wurden. Die Werte für die Bromide und das Chlorid verschwinden zwischen diesen Grenzen. Insofern scheint das Halogenatom auf den ersten Blick keinen Einfluss auf die Pb-Si-Bindungslänge auszuüben. Tatsächlich jedoch zeigt auch der Blick auf Fig. 22, dass dieser Eindruck durch die Auswahl der Verbindungen entsteht und dass tatsächlich die meisten Iodide kürzere Pb-Si-Abstände aufweisen, als die Bromide und das Chlorid (wobei letztere jedoch tatsächlich praktisch keinen Unterschied aufweisen). Insofern kann schlussgefolgert werden, dass bei den Iodiden insbesondere die vergleichsweise herausragende Größe sowie die hohe Polarisierbarkeit bei gleichzeitig geringer Polarisierung des gesamten zentralen Bereichs durch nur schwache induktive Effekte eine auffällige Veränderung an der Struktur der Verbindung hinsichtlich der Pb-Si-Bindung bewirkt, während diese Effekte beim Bromid gegenüber dem Chlorid noch nicht zum Tragen kommen.

Die gefundenen Pb-Si-Distanzen bewegen sich damit weitgehend im Rahmen derer literaturbekannter Silylplumbane mit sterisch anspruchsvollen Substituenten. Gegenüber tetrasilylsubstituierten Plumbanen, wie den von Förster charakterisierten Spezies^[157] ($d(\text{Pb},\text{Si}) = 2,68-2,74 \text{ \AA}$), findet man einen um einige ppm kürzeren Atomabstand, was möglicherweise auf die Anwesenheit der elektronegativen Substituenten, insbesondere des Halogenids zurückzuführen ist. Auch die von Mallela, Geanangel et al. charakterisierten Blei(IV)-Verbindungen, darunter heteroleptische Arylsilylplumbane und –diplumbane^[40] zeigen vergleichbare Pb-Si-Bindungslängen. So findet sich etwa im 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-bis((trimethylsilyl)silyl)diplumban eine ebenfalls gegenüber Pb(II) mit einer Länge von $2,658(2) \text{ \AA}$ verkürzte Pb-Si-Bindung. Die Pb-Si-Bindungslänge im

Hypersilyltris(trimethylsilylmethylsilyl)plumban $\text{PbHyp}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$, das in der vorhergehenden Arbeit des Autors^[103] charakterisiert wurde, ist mit 2,635(2) Å in der gleichen Größenordnung angesiedelt.

Interessanterweise findet sich gegenüber dem Edukt Plumbylen Hyp_2Pb (im Mittel 2,702 Å) trotz des Übergangs von Blei(II) hin zu Blei (IV) keine signifikante Veränderung der Blei-Silizium-Bindungslänge.

Die Sn-Si-Bindungen der in dieser Arbeit charakterisierten Verbindungen (Methyl- und Adamantylodstannan) weisen mit 2,61 bzw. 2,65 Å weitgehend unauffällige und im Bereich der Werte des Edukts, des Tetrahypersilyldistannens, liegende Bindungslängen auf

Tetrel-Kohlenstoff (R)-Abstand Die Pb-C-Abstände nehmen Werte zwischen 2,216 Å (p-Tolylplumban) und 2,331 Å (Ethyliodplumban) an, wobei die Alkylplumbane mit Werten zwischen 2,266 und 2,331 Å im Mittel längere Blei-Kohlenstoffbindungen aufweisen, als die Arylplumbane (2,216-2,329 Å). Eine Miteinbeziehung der unterschiedlichen Halogenid-Substituenten zeigt für die Alkylplumbane einen Einfluss auf die Pb-C-Bindung in Form einer Zunahme der Bindungslänge von Chlor über Brom bis zu Iod. Der Vergleich mit literaturbekannten silyl- und organylsubstituierten Plumbanen zeigt weitgehend Werte in der identischen Größenordnung^[40, 30, 29, 103].

Edukt	Addukt-No.	Längen E- [Å]					Winkel -E- [°]										Winkelsummen [°]			Verzerr. [°]	
		-Si			-C	-X	Si-E-Si	Si-E-C		Winkel		Si-E-X		C-E-X		um C	um X	um E	Hyp	Te	
		Hyp ¹	Hyp ²	Ø(Si,Si)				Hyp(1)	Hyp(2)	Ø(Si,C)	Hyp(1)	Hyp(2)	Ø(Si,X)	C,X	Ø(C,X)						
Me-I	01a (A)	2,637	2,661	<u>2,647</u>	2,294	2,861	136,3	103,5	109,1	106,1	98,8	<u>103,0</u>	100,6	100,6	101,9	313,2	302,4	651,3	5,3 / 3,8	3,2	
	01a (B)	<u>2,600</u>	2,690		2,300	<u>2,827</u>	136,8	103,2	108,4		97,7	<u>103,0</u>		103,2		314,8	303,9	652,3	5,5 / 7,1	3,5	
Et-I	02a	2,654	2,683	2,669	<u>2,331</u>	2,837	136,7	105,2	108,8	107,0	99,3	102,9	<u>101,1</u>	96,2	<u>96,2</u>	310,2	298,4	649,1	4,4 / 4,4	3,3	
iPr-I	03a (A)	2,656	2,649	2,653	2,266	2,874	138,3	101,1	106,6	106,1	99,0	101,8	100,4	<u>107,2</u>	97,2	314,9	308,0	654,0	7,4 / 4,0	0,5	
	03a (B)	2,656	2,649		2,266	2,874	138,3	111,9	104,9		99,0	101,8		304,0		288,0	643,1	identisch	3,1		
cHx-I	06a	2,678	2,664	2,671	2,305	2,870	133,1	110,6	108,3	109,5	101,7	<u>96,2</u>	<u>98,9</u>	100,0	100,0	319,0	297,9	650,0	4,0 / 7,5	2,1	
Ad-I	07a	<u>2,713</u>	2,712	<u>2,713</u>	2,314	<u>2,884</u>	<u>132,4</u>	109,9	<u>110,7</u>	<u>110,3</u>	102,9	96,3	99,6	96,5	96,5	317,0	295,7	648,6	1,7 / 5,0	3,3	
Ad-Br	07b (1)	2,707	<u>2,708</u>	<u>2,704</u>	<u>2,309</u>	<u>2,681</u>	134,6	111,1	109,5	<u>110,2</u>	<u>94,2</u>	98,9	<u>97,3</u>	98,9	<u>99,2</u>	319,5	292,0	647,1	<u>6,1</u> / 1,6	2,5	
	07b (2)	2,698	2,703		2,305	2,677	<u>133,1</u>	<u>111,2</u>	109,1		97,9	98,2		<u>99,4</u>		319,7	295,5	648,9	1,8 / 1,0	<u>0,6</u>	
Ad-Cl	07c (1)	2,704	2,693	2,702	2,296	<u>2,536</u>	133,3	109,4	110,8	110,5	97,6	98,3	97,5	99,2	98,3	319,5	295,1	648,7	1,9 / 2,3	<u>0,1</u>	
	07c (2)	2,707	2,703		2,298	2,541	133,6	109,6	<u>112,1</u>		94,9	99,3		97,4		319,1	291,6	646,8	1,1 / 6,3	2,6	
Ph-I	11a (1)	2,662	2,661	2,664	2,238	2,872	141,0	106,4	103,8	105,1	97,5	101,7	99,4	98,5	98,7	308,7	297,7	648,9	2,4 / 4,1	2,4	
	11a (2)	2,663	2,670		2,258	2,879	141,8	104,5	105,5		99,4	98,8		98,8		308,8	297,0	648,8	5,6 / 3,2	0,4	
Ph-Br	11b (A)	2,661	2,658	2,660	2,270	<u>2,668</u>	137,7	104,8	110,3	<u>106,0</u>	98,5	98,8	<u>99,5</u>	98,5	98,5	313,6	295,8	648,6	1,4 / 4,1	1,0	
	11b (B)	2,661	2,658		2,270	<u>2,668</u>	<u>141,4</u>	<u>98,5</u>	110,3		<u>101,8</u>	98,8		98,5		307,3	299,1	649,3	3,0 / 4,1	<u>4,5</u>	
oTo-I	12a ^{Mod1}	2,682	2,670	2,678	2,276	2,872	138,6	106,2	108,8	107,7	99,9	97,1	<u>98,9</u>	97,1	96,5	312,1	294,0	647,6	4,1 / 4,4	1,8	
	12a ^{Mod2} (1)	2,686	2,672		2,227	2,872	135,8	108,5	108,3		101,1	98,3		96,4		313,2	295,8	648,4	7,8 / 4,8	1,2	
	12a ^{Mod2} (2)	2,680	2,680		2,221	2,872	139,4	107,2	107,3		97,8	99,3		95,9		310,4	293,0	646,9	4,1 / 2,7	0,6	
mTo-I	13a (A)	2,675	2,666	2,667	2,263	2,860	139,8	106,3	106,9	105,0	99,0	96,6	99,7	100,4	100,4	313,6	296,0	649,1	6,0 / <u>8,4</u>	1,2	
	13a (B)	2,667	2,661		2,263	2,860	140,6	<u>99,5</u>	107,3		102,5	100,5		100,3		307,1	303,3	650,7	5,2 / 2,5	<u>3,6</u>	
pTo-I	14a	2,664	2,658	2,661	<u>2,216</u>	2,874	139,7	104,9	107,3	106,1	98,5	100,0	99,3	98,6	98,6	310,8	297,1	649,0	<u>1,3</u> / 3,5	<u>0,1</u>	
Naph-Br	16b	<u>2,665</u>	2,682	<u>2,674</u>	<u>2,265</u>	2,678	139,2	108,3	106,3	107,3	98,4	99,0	98,7	<u>95,3</u>	<u>95,3</u>	309,9	292,8	646,6	<u>0,7</u> / 4,4	0,7	
C ₆ F ₅ -I	18a (1)	2,674	2,667	2,674	2,329	2,860	142,9	100,9	105,6	<u>103,3</u>	101,5	97,3	99,7	102,9	<u>102,9</u>	309,4	301,7	651,1	4,7 / 4,6	2,4	
	18a (2)	2,665	2,691		2,329	2,875	<u>143,1</u>	100,9	105,6		100,3	99,6		102,9		309,4	302,8	652,4	2,2 / 3,9	1,6	
Me-I	101a (A)	2,560	2,641	2,606	2,356	2,751	133,0	110,4	99,7	105,6	99,7	104,7	102,2	107,4	107,4	317,5	311,8	654,9	4,4 / 5,7	4,9	
	101a (B)	2,641	2,582			2,349	2,737	132,0	105,7	106,5		99,7	104,7		107,4		319,6	311,8	655,9	5,2 / 6,5	1,8
Ad-I	107a	2,658	2,651	2,654	2,206	2,780	130,6	109,7	108,4	109,0	97,7	102,9	100,3	103,4	103,4	321,5	304,0	652,6	2,3 / 4,2	2,5	

Fig. 22 Vergleichende Zusammenstellung der wichtigsten Strukturparameter der untersuchten Dihypersilylalkylhalogenetetrane. Zur besseren Übersicht sind die Iodide dunkler grau eingefärbt, die Bromide heller und die Chloride am hellsten. Die Extremwerte bei den Plumbanen innerhalb einer Halogenid-Art sind fett (nicht für Chlorid), die globalen Extremwerte über alle Halogenide innerhalb einer Spalte (inclusive Chlorid) sind zusätzlich unterstrichen.

B.2.2.5 – Überblick: Quantenmechanische Berechnungen

Die an vereinfachten Modellsystemen durchgeführten quantenmechanischen Berechnungen ergaben Energiewerte, die sich in hervorragende Deckung mit den während der experimentellen Untersuchungen gefundenen Beobachtungen bringen lassen.

Für die Edukte (Methylhalogenide und Disilylplumbylen), die Addukte (Halogenmethylplumbane) sowie die Spaltprodukte (heteroleptisches Methylsilylplumbylen und Silylhalogenide) wurden auf B3Lyp-Niveau Bildungsenergien und Nullpunktsenergien ermittelt. Ebenfalls mit berücksichtigt wurden Übergangszustände zwischen den beiden Reaktionsschritten.

Und obwohl statt des Hypersilylrestes die einfachere Silylgruppe für die Rechnungen verwendet wurde, finden sich für beide Reaktionsschritte – Bildung und Zerfall – bemerkenswerte Ergebnisse und Übereinstimmungen mit den experimentellen Ergebnissen.

Die Bildung der Halogenmethylplumbane als Addukt aus Methylhalogenid und Disilylplumbylen liefert die negativsten Gesamtenergieterme für die Iodide (Iodplumbane, –113,3kJ/mol). Die Bildung der Halogenplumbane der leichteren Homologen ist energetisch weniger begünstigt (-104,9kJ/mol für das Bromid, –97,5kJ/mol für das Chlorid und –70,6kJ/mol für das Fluorid). Dies entspricht exakt der beobachteten bevorzugten (das heißt bei vergleichbarer kinetischer Hemmung auch schnelleren) Bildung der Iodoplumbane als Addukte. Für die Bromide und Chloride ergibt sich entsprechend eine geringere Neigung.

Dies wird um so einleuchtender, wenn auch die Übergangszustände mit einbezogen werden: Es zeigt sich dann, dass insbesondere die Annäherung der Eduktmoleküle aneinander für die kleineren, elektronegativeren, aber schwerer polarisierbaren Halogenide schnell sehr große Werte annimmt (+111,6kJ/mol für das Iodid, aber bereits +139,8kJ/mol für das Chlorid und beeindruckende +162,2kJ/mol für das Fluorid). Dieser Anstieg kann nicht mehr vollständig durch die freiwerdende Enthalpie bei der Bindungsknüpfung und Molekülstabilisierung kompensiert werden, obwohl das betragsmäßige Maximum diesbezüglich nicht für das Iodid sondern, sogar für das Chlorid angenommen wird, da sie keine so große Abhängigkeit vom Halogenid zeigt, wie die Bildungsenthalpie der Übergangszustände.

Für den „Zerfall“ der Halogenmethylplumbane in eine Einheit Silylhalogenid und eine Einheit Silylmethylplumbylen ergaben die Berechnungen für die auch experimentell untersuchten Plumbane (also unter Ausnahme der Fluoride) durchweg positive Gesamtenthalpien. Dies deckt sich mit der allgemein beobachteten Stabilität der Halogenplumbane – nur Energiezufuhr auf dem Wege einer Thermolyse oder in Form (redox)chemischen Potentials kann zur Bildung eines der gesuchten Plumbylene führen. Darüber muss der generellen Bevorzugung der Rückreaktion entgegengewirkt werden – was eine bedachte Wahl des Lösungsmittels erfordert sowie möglicherweise eine Abtrennung eines Produktes im Sinne eines Gleichgewichtsentzuges beispielsweise durch ein geeignetes Abfangreagenz erfordert.

Von den Absolutwerten her ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen (also ohne Berücksichtigung der Fluoride) der Zerfall des Chlorids mit dem geringsten Energieaufwand realisierbar (+18,4kJ/mol), während er für die schwereren Halogenide weniger wahrscheinlich wird (Bromid +36,0kJ/mol; Iodid +54,6kJ/mol).

Festzuhalten bleibt darüber hinaus:

- 1.) Die Summe beider Schritte ist in allen Fällen exergon. Bei geeigneter Wahl des Reaktionsweges, das heißt Umgehung hoher Aktivierungsschwellen und geschickter Stabilisierung der Endprodukte sollte eine Plumbylensynthese auf dem gezeigten Wege durchaus möglich sein.
- 2.) Die im Rahmen dieser Arbeit nicht untersuchten Fluorplumbane scheinen unter energetischer Betrachtung besonders geeignete Ausgangsprodukte zur Darstellung von heteroleptischen Plumbylenen zu sein, insbesondere das Silylfluorid erscheint als Austrittsmolekül geeignet.⁴⁰

⁴⁰ Die Ergebnisse der quantenmechanischen Berechnungen lagen erst vor, als der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit bereits abgeschlossen war. Das ursprüngliche Untersuchungsgebiet war in Vorversuchen abgesteckt worden. Da diese für die Umsetzung mit Fluoriden keine Adduktbildung beobachten ließen, wurden die Fluoride zunächst ausgeschlossen. Später wurden Versuche unternommen, die gebildeten Chloro-, Bromo- und Iodoplumbane in einem Folgeschritt zu fluoridieren, um Ausgangsstoffe für die Plumbylenbildung zu erhalten.

	$\text{CH}_3\text{-X} + \begin{array}{c} \text{H}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{Pb} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{Si} \end{array} \xrightarrow{\text{ÜZ}} \begin{array}{c} \text{SiH}_3 \\ \\ \text{X-Pb-CH}_3 \\ \\ \text{SiH}_3 \end{array} \xrightarrow{\text{ÜZ}} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{Pb} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} + \text{H}_3\text{Si-X}$					
Halogen X	Energien [kJ/mol]	Edukte→ÜZ	ÜZ→Addukt	Addukt→ÜZ	ÜZ→Produkte	
		Edukte → Addukt		Addukt → Produkte		
X = I		+111,6	-224,9	+113,0	- 58,4	
		-113,3		+ 54,6		
X = Br		+128,0	-232,9	+105,9	- 69,9	
		-104,9		+ 36,0		
X = Cl		+139,8	-237,4	+ 97,5	- 79,1	
		- 97,5		+ 18,4		
X = F		+162,2	-232,8	+ 50,4	-102,8	
		- 70,6		- 52,4		

Fig. 23 Tabellarische Übersicht über quantenmechanisch berechnete Energien für die Bildung der Methylplumbane („Addukt“, erster Schritt mit Übergangszustand „ÜZ“) und den Zerfall in die heteroleptischen Methylplumbylene und die Silylhalogenide („Produkte“, zweiter Schritt mit Übergangszustand „ÜZ“). Vereinfachend wurde statt des Hypersilylrestes der einfachere Sil(ameth)yl-Rest verwendet.^[135, 136, 137, 138]

Methode: CH_3X , $\text{Pb}(\text{SiH}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{SiH}_3)_2(\text{CH}_3)\text{X}$, $\text{Pb}(\text{SiH}_3)(\text{CH}_3)$, H_3SiX : B3Lyp;

Si, C, H: cc-pvdz (Dunning) Basis-Satz;

Pb, I, Br, Cl, F:: quasirelativistische Pseudopotentiale und dazugehörige Basen.

Die zu Grunde liegenden einzelnen Energien (mit Nullpunktsenergien) finden sich im Anhang E.6

B.2.3 – Darstellung und Untersuchung der Alkylhalogenplumbane 01-07

B.2.3.1 - Iodmethylplumban PbMeIHyp₂ (01a)

Durch Umsetzung von Dihypersilylplumbylen mit Iodmethan in n-Pentan bei tiefer Temperatur (-30°C) entsteht praktisch quantitativ das Plumban **01a** als Addukt.

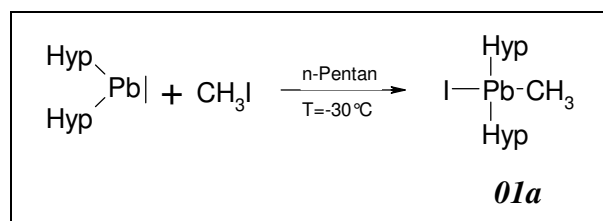


Fig. 24 Darstellung des Dihypersilyliodmethylplumbans (01a) als direktes Addukt aus Dihypersilylplumbylen und Iodmethan.

Die Reaktion zeigt sich durch einen markanten Farbumschlag der blauen Plumbylenlösung hin zu einem gelben Farbton. **01a** ist bei tiefen Temperaturen nur mäßig löslich und fällt in Form eines hellen Niederschlags an. Auch die Kristalle der Verbindung sind praktisch farblos, teilweise schwach gelb-grün gefärbt. Lösungen von **01a** in apolaren Lösungsmitteln sind ebenso wie Verreibungen des Feststoffes intensiver gelb bis grün gefärbt. Bei Verwendung polarer Solventien vertieft sich der Farbton weiter. In polarer Lösung erfolgt der Zerfall schneller als in unpolaren Lösungsmitteln und es bilden sich vollkommen farblose Lösungen mit dunklem Bodensatz. Details hierzu in Kap.B.3.2.

Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 01a

Summenformel	PbSi ₈ C ₁₉ H ₅₇ I		
Molmasse [g/mol]	844,46	Daten/Parameter	9393 (+90) / 342
Temperatur [K]	193(2)	GOF	1,008
Kristallsystem	triklin	R1	0,0593 / 0,0975
Raumgruppe	C1	wR2	0,1526
Formeleinheiten	4		
Metrik [Å, °]			
a	16,9481(6)	α	89,12(10)
b	9,3731(3)	β	106,35(10)
c	25,1651(8)	γ	89,28(10)

Fig. 25 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **01a**

Die Einkristallstrukturanalyse wurde an einem Individuum direkt aus der aufbereiteten Reaktionslösung durchgeführt, das bei -60° aus n-Pentan und Toluol enthalten wurde. Die

dabei bestimmte Kristallstruktur zeigt bereits die meisten typischen Merkmale der untersuchten Plumbane.

Die Molekülstruktur von **01a** im Speziellen enthält eine Lagefehlordnung im zentralen Bereich mit einem Besetzungszahlverhältnis von etwa 18:82, wobei sich die Isomere durch Spiegelung an einer Ebene durch die zentralen Si-Atome der Hypersilylgruppen in einander überführen lassen. Die Hypersilylgruppen sind lagestationär, enthalten jedoch jeweils eine durch Rotation um die Verbindungsachse vom zentralen zum entsprechenden peripheren Si-Atom fehlgeordnete Trimethylsilylgruppe.

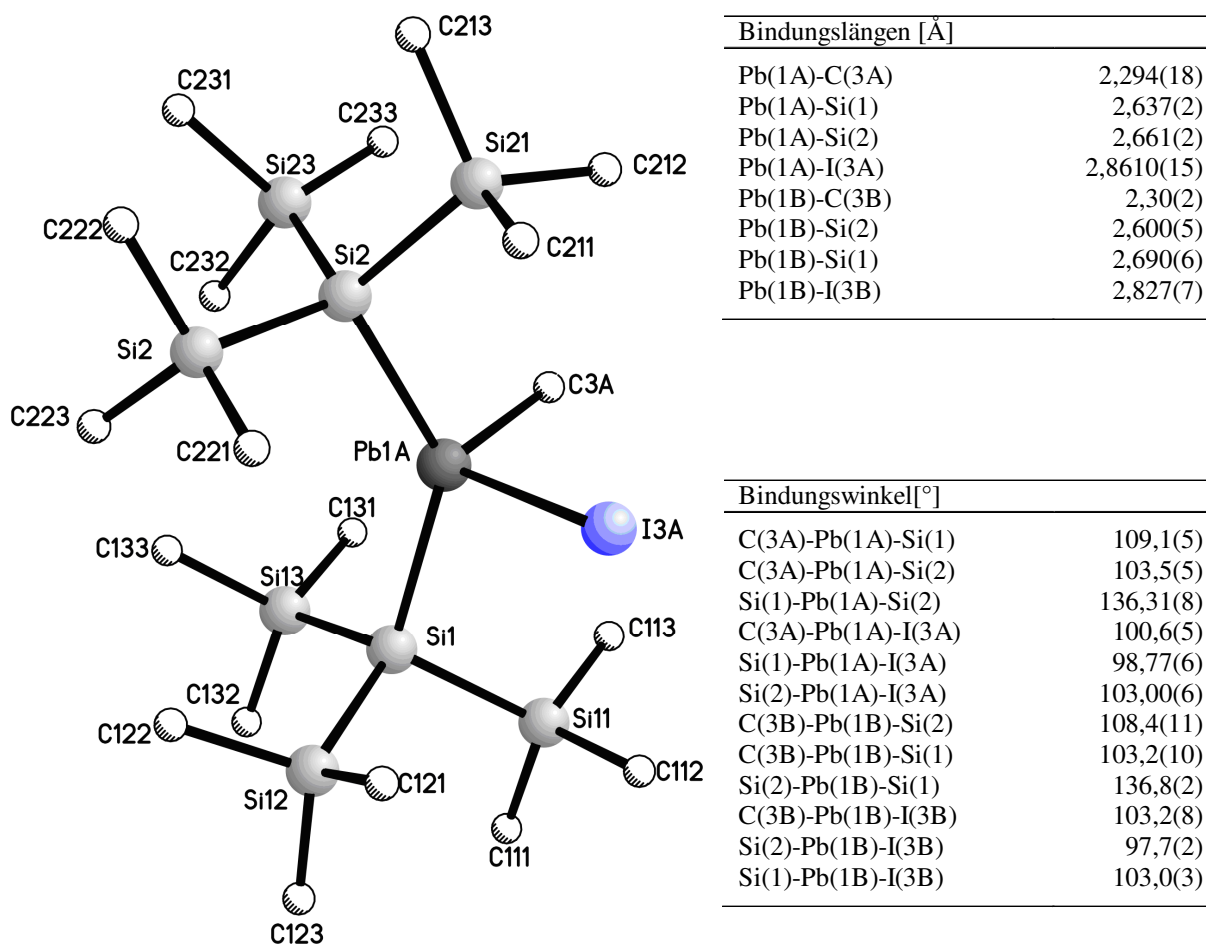


Fig. 26 Molekülstruktur von Verbindung **01a** ohne Fehlordnung und mit ausgewählten Parametern. Die komplette Struktur mit Darstellung der Lagefehlordnungen sowie ausführlichen Parametern (Atomkoordinaten, Bindungslängen und Bindungswinkeln) finden sich im Anhang E.1 in Fig. 194ff.

Der Betrag des Winkels zwischen den Hypersilylgruppen liegt mit $136,3^\circ$ (bzw $136,8^\circ$ für die sich durch die Lagefehlordnung ergebende zweite Anordnung) im Mittelfeld der gemessenen Winkel (zwischen $132,4^\circ$ und $143,1^\circ$). Der ursprünglichen Hypothese, dass durch den geringen sterischen Anspruch des Methylrestes praktisch keine Beeinflussung der Hypersilylsubstituenten im äußeren Bereich stattfindet und diese eine sterisch minimal gespannte Stellung einnehmen, widersprechen darüber hinaus mehrere Beobachtungen: Einerseits findet man beim Ethylrest einen sehr ähnlichen und bei der noch raumgreifenderen n-Propyl-Gruppe sogar einen vergrößerten Si-Pb-Si-Winkel, erst noch größere Reste wie Cyclohexyl und Adamantyl führen zu der erwarteten Verringerung des Winkels. Andererseits zeigt Verbindung **01a** einige Abweichungen von der rechnerischen Norm der Molekülgeometrie. So liegt zwischen den Ebenen am Pb-Atom (idealerweise 90° für Tetraeder) eine Winkelreduktion von $3,2^\circ$ bzw $3,5^\circ$ vor, Werte aus dem hohen Bereich aller diesbezüglich gefundenen Abweichungen. Bei der Wahl der Ebenen wurden willkürlich die Hypersilylgruppen mit dem Bleiatom in die eine Ebene und die kleineren Substituenten in die andere gelegt, was jedoch nichts an der prinzipiellen Aussage der Abweichung ändert.

Darüber liegen innerhalb der Hypersilylgruppe Verzerrungen von $3,8^\circ$ bis 7° vor, was nicht für eine sterisch entspannte Anordnung spricht. Als Ursache kommt das Größen- und Einflussverhältnis zwischen Alkylgruppe und Halogenid in Frage, das für das Plumban **01a** den Extremwert aller Untersuchungen annimmt.

Bezüglich der Bindungslängen ist das Methylplumban in einigen Belangen auffällig und wird seiner Sonderstellung gerecht.

So ist der Abstand Pb-I mit $2,861 \text{ \AA}$ einer der kürzesten der untersuchten Iodoplumbane (Werte zwischen $2,860 \text{ \AA}$ und $2,884 \text{ \AA}$) und der kürzeste unter den Alkylplumbanen. Die Ursachen sind nicht vollständig klärbar, Einfluss nimmt sicherlich unter anderem der geringe induktive elektronische Effekt, der vom Methylrest ausgehend auf die benachbarten Atome übertragen wird.

Der geringste gefundene Pb-Si-Abstand zwischen dem zentralen Bleiatom und den Hypersilylgruppen mit $2,600 \text{ \AA}$ findet sich bei **01a**, ebenso der zweitgeringste ($2,631 \text{ \AA}$). Die anderen Pb-Si-Abstände sind allerdings größer ($2,661 \text{ \AA}$ bzw. $2,690 \text{ \AA}$), so dass sich insgesamt ein Mittelwert von etwa $2,65 \text{ \AA}$ ergibt.

B.2.3.2 - Ethyliodplumban PbEtIHyp₂ (02a)

Analog zu **01a** bildet sich das höhere Homologe **02a** aus Iodethan und Plumbylen.

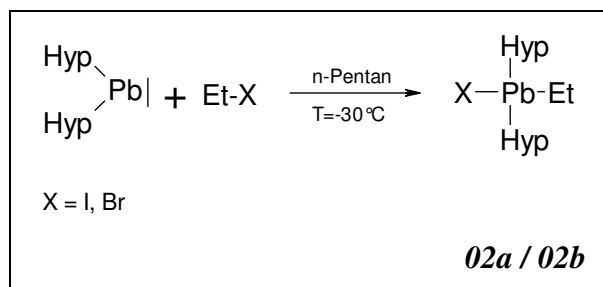


Fig. 27 Darstellung der Dihypersilyl-ethylplumbane (**02a** und **02b**) als direkte Addukte aus Dihypersilylplumbylen und Methylhalogeniden.

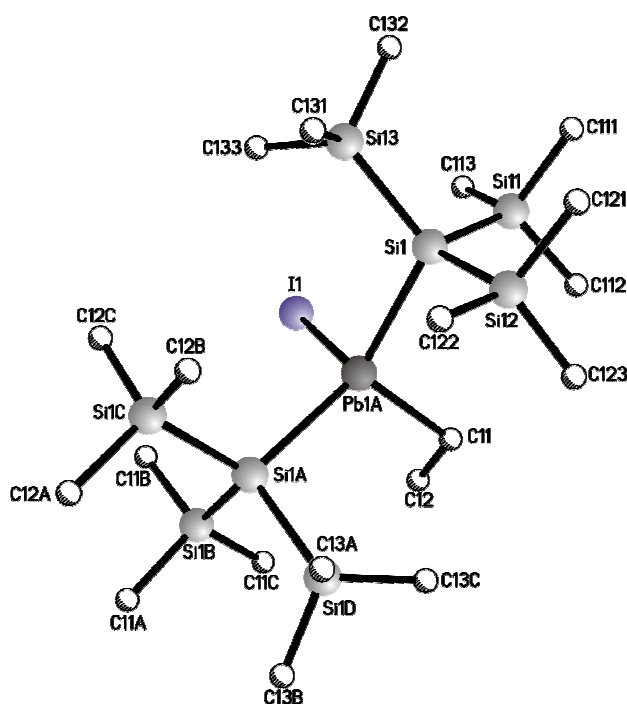
Die Löslichkeit von **02a** in n-Pentan ist (bei tiefen Temperaturen) nur geringfügig höher als die von **01a**; die Zugabe von polaren Lösungsmitteln wie Toluol oder Ethern erhöht die Löslichkeit entsprechend des deutlich polaren Charakters der Verbindung beträchtlich. Bezüglich der thermischen Stabilität und der Löslichkeit gilt das für **01a** gesagte analog.

02a lässt sich lösungsmittelfrei darstellen und in Form von grünen, nadelförmigen Kristallen erhalten. Die Einkristallstrukturanalyse liefert auf Grund ausgeprägter Verwachsung kleinerer Einheiten und schwerer Lagefehlordnungen Ergebnisse, deren Aussage als geringfügig eingeschränkt betrachtet werden sollten.

Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 02a

Summenformel	PbSi ₈ IC ₂₀ H ₅₉		
Molmasse [g/mol]	858,48	Daten/Parameter	4900 (+91) / 207
Temperatur [K]	293(2) K	GOF	0,993
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0425 / 0,0603
Raumgruppe	C2/c	wR2	0,1095
Formeleinheiten	4		
Metrik [Å, °]			
a	17,1669(10)	α	90
b	9,4323(5)	β	106,819(3)
c	15,4323(13)	γ	90

Fig. 28 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **02a**



Bindungslängen [Å]

Pb(1A)-Si(1)	2,654(3)
Pb(1A)-Si(1)*1	2,683(3)
Pb(1A)-C(11)	2,331(13)
Pb(1A)-I(1)	2,837(3)

Bindungswinkel [°]

Si(1)-Pb(1A)-Si(1A)*	136,69(14)
C(11)-Pb(1A)-Si(1)	105,2(3)
C(11)-Pb(1A)-Si(1A)*	108,8(4)
Si(1)-Pb(1A)-I(1)	99,29(9)
Si(1A)*-Pb(1A)-I(1)	102,94(11)
C(11)-Pb(1A)-I(1)	96,2(5)
Si(13)-Si(1)-Pb(1A)	113,4(3)
Si(12)-Si(1)-Pb(1A)	103,93(9)
Si(11)-Si(1)-Pb(1A)	107,32(9)
Si(1B)*-Si(1A)*-Pb(1A)	109,88(9)
Si(1C)*-Si(1A)*-Pb(1A)	112,12(9)
Si(1D)*-Si(1A)*-Pb(1A)	102,7(3)

Fig. 29 Molekülstruktur von Verbindung **02a** ohne Lagefehlordnungen mit ausgewählten Parametern.

* Die gekennzeichneten Atome (in der Struktur mit Si1A-D und C1?A-F bezeichnet) sind durch Symmetrietransformation gemäß $(-x; y; -z+1/2)$ aus den entsprechenden Atomen erzeugt worden.

Die komplette Struktur mit Darstellung der Fehlordnungen sowie ausführlichen Parametern (Atomkoordinaten mit Besetzungszahlen teilbesetzter Lagen, Bindungslängen und Bindungswinkeln) finden sich im Anhang E.1 in Fig. 209ff.

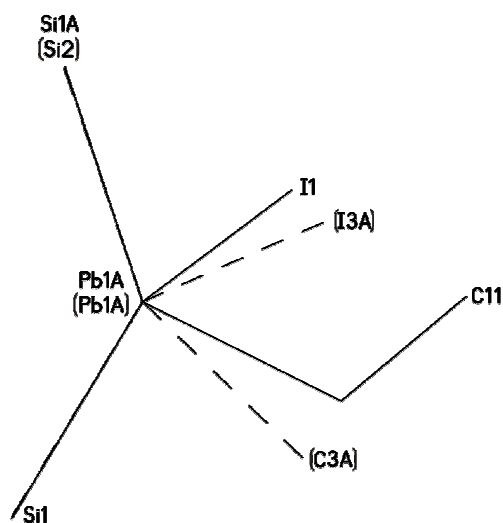


Fig. 30 Schematischer Vergleich der zentralen Molekülstrukturbereiche von **02a** mit **01a** (Bindungen gestrichelt, in der Benennung von **01a** abweichende Atomlabels eingeklammert).

Die Einkristallstrukturanalyse wurde durchgeführt an einem Individuum, das bei -60° aus einer Lösung von **02a** in n-Pentan erhalten wurde.

Fig. 30 zeigt, dass die zentralen Siliziumatome der Hypersilylgruppen von **02a** mit denen von **01a** praktisch vollständig zur Deckung gebracht werden können, die Si-Pb-Si-Bindungswinkel zwischen den Hypersilylgruppen sind fast identisch, die Pb-Si-Bindungslängen sehr ähnlich.

Diese Anordnung zeigt darüber hinaus anschaulich den erhöhten sterischen Anspruch der Ethylgruppe gegenüber dem Methylrest. Die Alkylkette ist innerhalb der R-Pb-I-Ebene um ein Grad aus der Hyp-Pb-Hyp-Ebene auf die Position des Halogenatoms hin zu gedreht, welches in direkter Folge in der gleichen Größenordnung ausweicht. Die bevorzugte Position des zweiten Kohlenstoffatoms des Ethylrestes liegt in Annäherung an das Iodatom in der gleichen Ebene.

Diese Darstellung veranschaulicht im Übrigen sehr schön, dass der rechte Winkel zwischen den beiden Ebenen (Si-Pb-Si und C^{α} -Pb-I) durch Veränderung der Einzelwinkel wie hier, insgesamt nahezu erhalten bleibt, er beträgt bei **01a** zwischen $86,5^{\circ}$ und $86,8^{\circ}$, beim Ethylrest $86,7^{\circ}$.

Das Ethyliodplumban **02a** weist mit $2,331 \text{ \AA}$ nicht nur unter den Iodoplumbanen sondern von allen Halogenplumbanen global den größten Pb- C^{α} -Abstand auf.

Darüber hinaus besitzt das Molekül mit $101,1^{\circ}$ den größten durchschnittlichen Si-Pb-X-Winkel (für alle X) und demgegenüber mit $96,2^{\circ}$ den kleinsten gefundenen durchschnittlichen C-Pb-I-Winkel. Die anderen Winkel sind unauffällig, so dass sich insgesamt unauffällige und nicht wesentlich von den Werten für **01a** abweichende Winkelsummen ergeben (Details hierzu siehe Fig. 18 und Fig. 22).

Wie bereits eingangs in Abschnitt B.2.2.4 erwähnt, kann kein direkter Zusammenhang zwischen den sterischen Ansprüchen der bleigebundenen Gruppen und der sterischen Spannung, das heißt, dem Abweichen der Pb-Si^z-Bindungslinie von der Si^p-Ebenennormalen, gefolgert werden, das sich hier an Werten zwischen $3,8^{\circ}$ und $7,1^{\circ}$ (durchschnittlich $5,4^{\circ}$) für **01a** gegenüber $4,4^{\circ}$ für **02a** zeigt.

B.2.3.3 - Bromethylplumban PbEtBrHyp_2 (**02b**)

Die Darstellung des Bromethylplumbans **02b** folgt weitgehend der des Iodethylplumbans **02a** (siehe Fig. 27) jedoch ist die Reaktionszeit verlängert. Bei tiefen Temperaturen fällt das Produkt als feinkristalliner Feststoff an, bei höheren Temperaturen oder geringeren Konzentrationen lassen sich braune, stäbchenförmige Kristalle erhalten.

Die Röntgendiffraktion führt allerdings **02a** nur zur Bestätigung der Konnektivität; starke Verwachsungen der Einkristalle und ausgeprägte Lagefehlordnungen im Kristallsystem verhindern eine exakte Bestimmung von Winkeln und Bindungslängen.

Gegenüber **02a** ist **02b** offenbar temperatur- und luftempfindlicher, die Zersetzung sowohl in Lösung als auch als Feststoff ist gegenüber dem Iodid beschleunigt.

B.2.3.4 - Iod-n-propylplumban $\text{Pb}^n\text{PrIHyp}_2$ (**03ⁿa**)

Bei -60°C in n-Pentan bildet sich **03ⁿa** aus den Edukten in Form einer grünen Lösung, bei höheren Konzentrationen fällt es in Form eines braungrünen bis gelben, feinkristallinen Feststoffes an, durch Umkristallisieren ebenfalls aus n-Pentan erhält man olivgrüne bis grüngelbe Kristalle, die für eine diffraktometrische Untersuchung geeignet sind.

Die Additionsreaktion zur Bildung von **03ⁿa** ist ähnlich schnell wie die von **01a** und **02a**, die Stabilität des Produkts gegenüber Luft- und Temperatureinflüssen in Lösung und als Feststoff ist weiter erhöht.

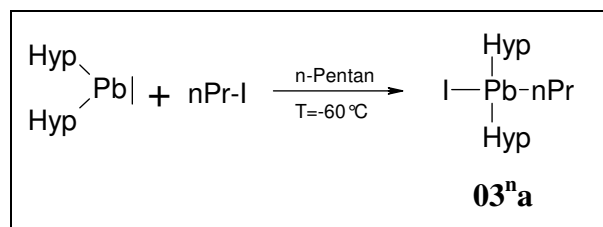
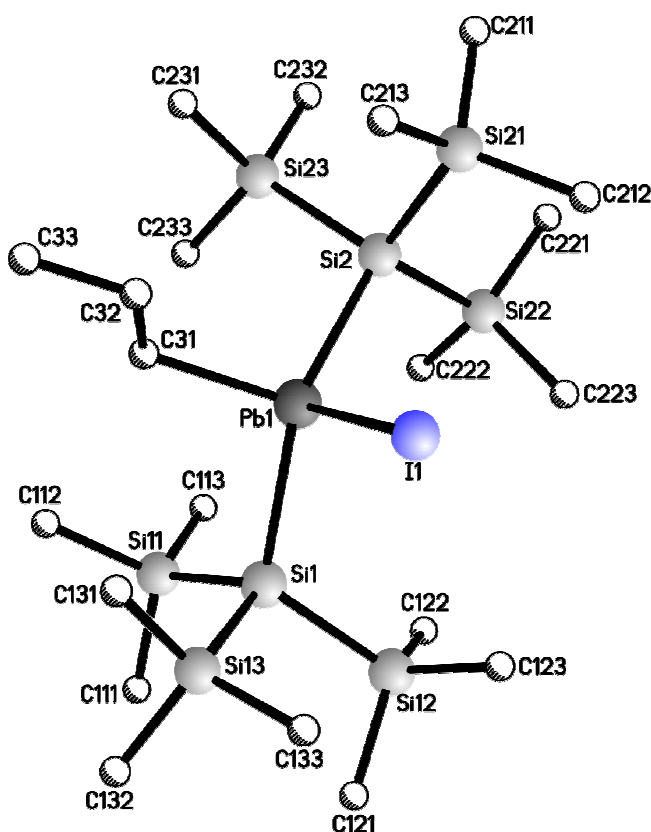


Fig. 31 Darstellung des Dihypersilyl-n-propylplumbans (**03ⁿa**) als direktes Addukt aus Dihypersilylplumbylen und n-Propyl-iodid.

Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 03ⁿa

Summenformel	PbSi ₈ C ₂₁ H ₆₁ I		
Molmasse [g/mol]	872,51	Daten/Parameter	12359 (+17) / 329
Temperatur [K]	193(2)	GOF	0,990
Kristallsystem	orthorhombisch	R1	0,0253 / 0,0317
Raumgruppe	C1	wR2	0,0452
Formeleinheiten	16		
Metrik [Å, °]			
a	35,8057(6)	α	90
b	36,3788(6)	β	90
c	12,5950(2)	γ	90

Fig. 32 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 03ⁿa



Bindungslängen [Å]	
Pb(1)-C(31)	226,6(4)
Pb(1)-C(34)	226,6(4)
Pb(1)-Si(2)	264,93(8)
Pb(1)-Si(1)	265,59(8)
Pb(1)-I(1)	287,37(3)
Si-Si	234,85-237,85

Bindungswinkel [°]	
C(31)-Pb(1)-C(34)	21,2(2)
C(31)-Pb(1)-Si(2)	106,63(13)
C(34)-Pb(1)-Si(2)	104,9(3)
C(31)-Pb(1)-Si(1)	101,08(12)
C(34)-Pb(1)-Si(1)	111,9(3)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	138,26(3)
C(31)-Pb(1)-I(1)	107,15(10)
C(34)-Pb(1)-I(1)	87,2(2)
Si(2)-Pb(1)-I(1)	101,832(19)
Si(1)-Pb(1)-I(1)	98,998(18)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	106,94(3)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	117,16(4)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	105,43(4)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	108,32(4)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	104,57(4)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	111,42(4)

Fig. 33 Molekülstruktur von Verbindung 03ⁿa ohne Lagefehlordnung der Propylgruppe und mit ausgewählten Parametern. Die komplette Struktur mit Darstellung der Fehlordnungen sowie ausführlichen Parametern (Atomkoordinaten, Bindungslängen und Bindungswinkeln) finden sich im Anhang E.1 in Fig. 214ff.

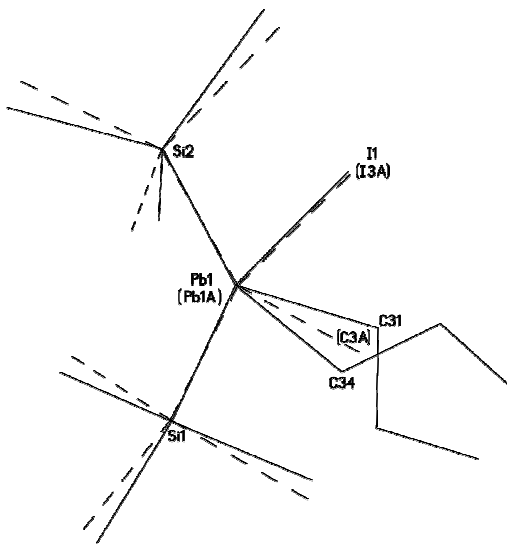


Fig. 34 Schematischer Vergleich der zentralen Molekülstruktur von **03^a** mit **02a** (Bindungen gestrichelt, in der Benennung von **03^a** abweichende Atomlabels eingeklammert).

Die Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **03a** wurde an einem Individuum durchgeführt, das durch Kristallisation bei -60°C aus n-Pentan erhalten wurde, und das im Bereich des n-Propylrestes eine Lagefehlordnung aufweist, wobei die dem Halogenatom näherkommende Anordnung über C31 mit 71% mehr als doppelt so häufig anzutreffen ist, als die des Isomers um C34.

Fig. 34 zeigt, dass – ähnlich wie beim Vergleich **02a/01a** – die zentralen Siliziumatome der Hypersilylgruppen praktisch vollständig zur Deckung gebracht werden können, und dass darüber hinaus dabei auch die Iodatome etwa ortsgleich zu liegen kommen. Die Ursache liegt in ähnlichen Si-Pb-Si- und Si-Pb-I-Winkeln und vergleichbaren Atomabständen.

Die Abbildung zeigt zudem, wie die beiden Lagen des fehlgeordneten n-Propylrestes symmetrisch zu einer gedachten Gerade durch Pb und die virtuelle Position des Methylkohlenstoffs von **01a** liegen. Somit ist das Lagenmittel ohne Berücksichtigung der Besetzungszahlen als Gewichtungsfaktoren der beiden **03a**-Isomere praktisch identisch konformiert wie **01a**. Lediglich die beiden Hypersilylgruppen zeigen eine geringfügige Rotation. Es sei darauf hingewiesen, dass sich durch die beschriebene Anordnung der beiden Lagen des n-Propylrestes die zwei Extremwerte aller gefundenen $\text{C}^{\alpha}\text{-Pb-X}$ -Winkel ($87,2^{\circ}$ und $107,2^{\circ}$) ergeben, während das arithmetische Mittel der beiden Winkel unauffällig ist. (Unter Berücksichtigung der durch die Besetzungsfaktoren gegebenen Häufigkeitsverteilung ergibt

sich ein durchschnittlicher Winkel von $92,9^\circ$, der immer noch das Minimum aller gefundenen Werte für diese Größe darstellt.)

Beide Isomere weisen die gleichen Verzerrungen der Tetraedergeometrie in den Hypersilylresten auf ($4,0^\circ$ bzw. $7,4^\circ$), unterscheiden sich jedoch in der Abweichung des Ebenenwinkels am Bleiatom von 90° ($0,5^\circ$ bzw. $3,1^\circ$) wobei die stärker verzerrte Anordnung den Vorzug bekommt (gemessen an den Besetzungszahlen).

B.2.3.5 - Iod-iso-propylplumban $\text{Pb}^i\text{PrIHyp}_2$ (03^ia)

03^ia bildet bei der Reaktion von Isopropyliodid und Dihypersilylplumbylen eine grünlich-gelbe Lösung in n-Pentan, aus der sich das Produkt in fester Form durch Abdestillieren des Lösungsmittels bei tiefer Temperatur als gelbes oder schwach grünliches Pulver lösungsmittelfrei (NMR) erhalten lässt. Es ist das leichteste Alkylodplumban, das sich aus n-Pentan, Toluol und Ethern bei den Untersuchungen, die dieser Arbeit zu Grunde liegen, nicht in einkristalliner Form erhalten ließ, ein Effekt, der sich bei den beiden im Folgenden beschriebenen tert-Butylplumbanen in gleicher Form wiederholt. Stattdessen zeigt 03^ia Zerfallsreaktionen und bildet auf unbekanntem Weg das Tetrakisdimethylsilylsilan $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$ bzw. Hyp-SiMe_3 , das in etherischen Lösungen in Form von klaren, vollkommen luftstabilen Nadeln anfällt. Darüber hinaus deuten die NMR-Spektren der thermolysierten Lösungen die Bildung von unbekannten Nebenprodukten an, die teilweise sowohl Blei als auch Silyl- und Alkylgruppen enthalten.

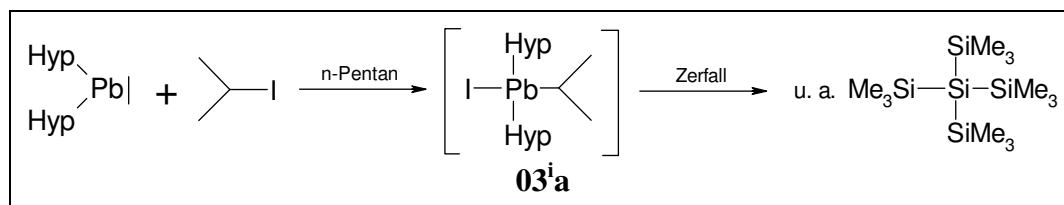


Fig. 35 Darstellung des hypothetischen Adduktes 03^ia und möglicher Zerfall

Denkbar ist eine Abspaltung von Isopropen analog der Untersuchungen von Franzen und Klinkhammer^[71], wobei die Bildung einer Pb-H-Bindung im Falle eines Iodoplumbans als

unwahrscheinlich anzunehmen ist, so dass sich andere, unbekannte Plumbane in Folge bilden sollten. Denkbar wäre an dieser Stelle auch die in der Einleitung angedeutete Möglichkeit des Eingriffs des Lösungsmittels, wobei die Literatur diesen Reaktionverlauf bislang nur für Aryltetrane vorschlägt.^[124, 123] (siehe auch Fig. 16).

B.2.3.6 - tert-Butyliodplumban $\text{Pb}^t\text{BuIHyp}_2$ (**04a**)

Ebenso wie beim Iod-isopropylplumban kann auch beim tert-Butyliodplumban keine Kristallisation erreicht werden. Trotz tiefer Temperatur (-40°C) bildet sich das Produkt **04a** sehr schnell, was sich durch eine Braunfärbung der Lösung zeigt.

Bei tieferer Temperatur und/oder bei höheren Konzentrationen fällt das Produkt in Form grünlich-gelber, stellenweise fast bräunlicher Brocken an. Der Feststoff lässt sich in hoher Reinheit (NMR) lösungsmittelfrei erhalten, jedoch konnte auch aus anderen Solventien und bei höherer Temperatur und verlangsamer Abkühlung keine für eine Röntgendiffraktion ausreichende einkristalline Qualität erreicht werden. **04a** ist thermisch von geringerer Stabilität als **03ⁿa**, was sich durch einen bei Lösungen schnell abzeichnenden Bleispiegel an Gefäßwänden bzw. eine Schwärzung von Feststoffoberflächen andeutet und was sich im NMR-Experiment bestätigen lässt.

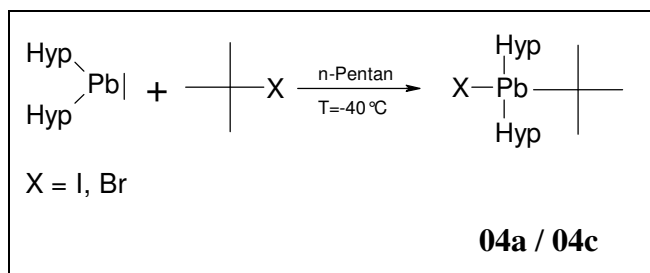


Fig. 36 Darstellung der tert-Butylplumbane **04a** bzw. **04c** als direkte Addukte aus Dihypersilylplumbylen und tert-Butylhalogeniden.

B.2.3.7 - tert-Butylchlorplumban $\text{Pb}^t\text{BuClHyp}_2$ (**04c**)

Auch für Verbindung **04c**, hergestellt unter gleichen Bedingungen wie **04a** (siehe Fig. 36) konnte in den vorliegenden Versuchsreihen durch die unter B.2.3.6 beschriebenen und wie auf **04a** angewandten Methoden keine Kristallisation mit für eine Röntgenstrukturanalyse

ausreichenden Ergebnissen erreicht werden, jedoch lässt sich die glatte Bildung des Produkts eindeutig NMR-spektrometrisch nachweisen.

Die Zielverbindung ist offenbar noch weniger belastbar als das bereits labile analoge Iodid **04a**, was sich durch erhöhte Zerfallsgeschwindigkeiten im NMR-Experiment zeigt, jedoch auch qualitativ auffällig ist und die schnelle Dunkelfärbung des Produkts durch Bildung elementaren Bleis begründet. Ursächlich für diesen Effekt dürfte die bereits eingehend beschriebene Abhängigkeit von der Bildungsgeschwindigkeit und der Stabilität von der Polarisierbarkeit und damit der Nucleophilie des Halogenids (HSAB) sein.

Weiterhin lassen sich die typischen, trivialen Zerfallsprodukte wie das Hypersilan H-Hyp, das Disilan (Bihypersilyl) Hyp_2 und das Tetrakis(trimethylsilyl)silan Hyp-SiMe_3 identifizieren. Tiefere Temperatur bei der Darstellung ermöglicht zwar theoretisch höhere Ausbeuten an **04c**, durch die gleichzeitig gegenüber **04a** reduzierte Bildungsgeschwindigkeit ist jedoch in der Praxis auch dann die Zerfallsgeschwindigkeit noch in der Größenordnung der Bildungsgeschwindigkeit. Bei Unreinheiten neigt das Produkt zur Bildung von zähen Ölen, ansonsten fällt es an als grünlich-gelber, stellenweise fast brauner Feststoff.

B.2.3.8 - Brom-n-hexylplumban $\text{Pb}^n\text{HxBrHyp}_2$ (**06ⁿb**)

Verbindung **06b** kristallisiert bei -60°C aus der Reaktionslösung von Dihypersilylplumbylen und n-Hexylbromid; die Reaktion bei -20°C ist schnell und läuft erwartungsgemäß glatt ab und zeigt sich an einer intensiven Braunfärbung des Ansatzes. In dünneren Schichten sind Lösungen von **06ⁿb** in n-Pentan gelblich, ebenso wie die Kristalle, die in Form kleiner Prismen anfallen und in größeren Aggregaten deutlich braun sind.

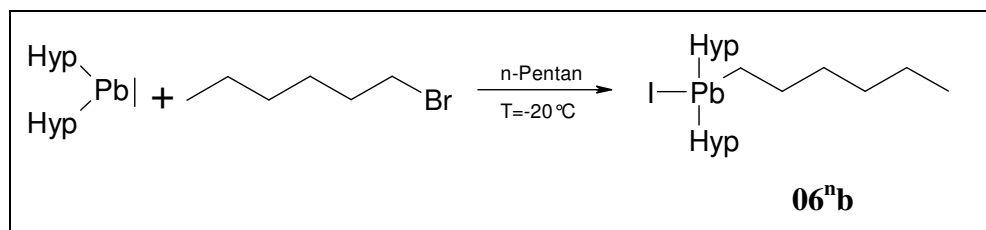


Fig. 37 Darstellung von Verbindung **06ⁿb** als direktes Addukt aus Dihypersilylplumbylen und n-Hexylbromid.

Die Kristalle sind stark verwachsen, alle untersuchten Individuen zudem massiv verzwilligt und die Molekülstrukturen darüber hinaus durch Lagefehlordnungen in den vergleichsweise langen und beweglichen n-Hexylresten gekennzeichnet, wodurch die erhaltenen Kristallstrukturdaten qualitativ geringwertig sind und ähnlich wie bei dem zuvor beschriebenen Bromethylplumban **02b** nur zur Bestätigung der Konnektivität und damit zum Nachweis der erfolgreichen Synthese geeignet sind - eine Diskussion der Datensätze wird folglich nicht vorgenommen.

B.2.3.9 - Cyclohexyliodplumban $\text{Pb}^{\text{c}}\text{HxIHyp}_2$ (**06^ca**)

Bei -20°C bildet sich Verbindung **06^ca** in n-Pentan als gelbe bis gelb-braune Lösung, aus der das Plumban in Form langer Nadeln oder großer Plättchen kristallisierbar ist.

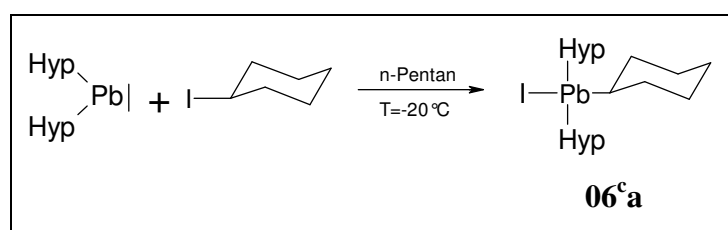


Fig. 38 Darstellung des Cyclohexyliodplumbans **06^ca** als direktes Addukt aus Dihypersilylplumbylen und Cyclohexyliodid.

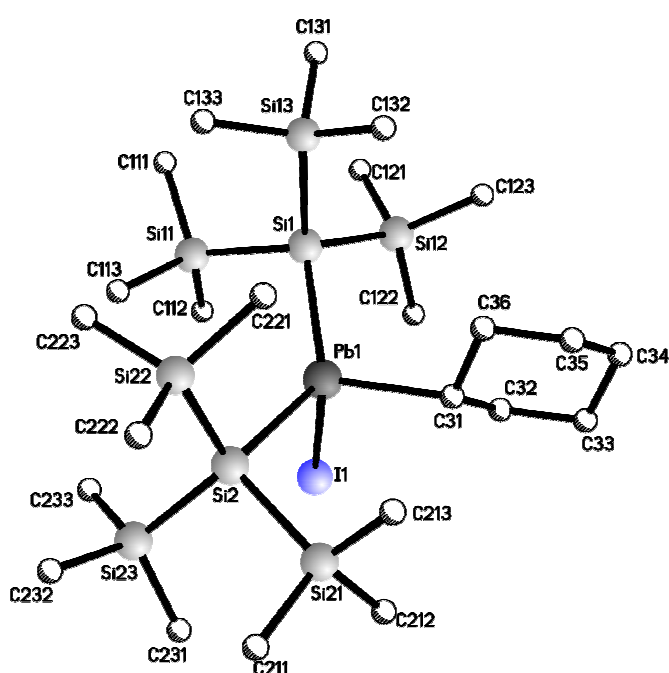
Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **06^ca**

Summenformel	$\text{PbSi}_8\text{C}_{24}\text{H}_{65}\text{I}$		
Molmasse [g/mol]	943,92	Formeleinheiten	6
Temperatur [K]	193(2)	Daten/Parameter	11213 (+3) / 385
Kristallsystem	monoklin,	GOF	0,887
Raumgruppe	P2(1)/n	R1	0,0473 / 0,0873
		wR2	0,1070
Metrik [Å, °]			
a	10,0983(7)	α	90
b	19,6091(14)	β	90,308(2)
c	22,9459(15)	γ	90

Fig. 39 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **06^ca**.

Die Struktur des ausgewählten Individuums, enthält neben jeweils einem Molekül von Verbindung **06^ca** noch ein Molekül kokristallisiertes n-Pentan innerhalb der asymmetrischen Einheit.

Trotz der durchaus denkbaren verschiedenen sinnvollen Möglichkeiten einer stabilen Anordnung der Molekülteile, insbesondere des Cyclohexylrestes, zeigt die gefundene Struktur keinerlei Lagefehlordnungen.



Bindungslängen [Å]

I(1)-Pb(1)	2,8696(4)
Pb(1)-C(31)	2,305(7)
Pb(1)-Si(2)	2,6642(17)
Pb(1)-Si(1)	2,6778(15)
Si(1)-Si(11)	2,349-2,3683

Bindungswinkel [°]

C(31)-Pb(1)-Si(2)	108,32(17)
C(31)-Pb(1)-Si(1)	110,61(17)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	133,11(5)
C(31)-Pb(1)-I(1)	100,03(15)
Si(2)-Pb(1)-I(1)	96,17(3)
Si(1)-Pb(1)-I(1)	101,72(3)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	107,15(7)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	111,10(7)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	113,80(7)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	106,35(8)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	116,80(8)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	104,89(8)

Fig. 40 Molekülstruktur von Verbindung **06^ca** mit ausgewählten Parametern. Die komplette Struktur enthält außer dem gezeigten Molekül noch ein Molekül kokristallisiertes n-Pentan. Ausführliche Angaben zu Atomkoordinaten, Bindungslängen und –winkeln finden sich im Anhang E.1 in Fig. 219ff.

Die Strukturparameter sind insgesamt als eher unauffällig zu bezeichnen, die meisten gefundenen Bindungslängen als auch die Mehrzahl der Winkel rund um das zentrale Bleiatom liegen im breiten Mittelfeld der für die untersuchten Halogenplumbane gefundenen Werte.

Die Pb-Si-Bindungen sind mit 2,67 Å dabei eher im hohen Bereich angesiedelt (**01a**: 2,65 Å; **02a**: 2,67 Å; **03ⁿa**: 2,65 Å), ebenso wie die Pb-I-Bindungslänge (2,87 Å).

Bei den Bindungswinkeln fällt lediglich der mit 110,6° große Si-Pb-C-Winkel auf, der nur vom Adamantylodplumban **07a** erreicht wird (110,7°).

Interessanterweise findet sich zwischen den Hypersilylgruppen und Iod für den einen Hyp-Rest mit 101,7° einerseits ein vergleichsweise großer Winkel und andererseits mit 96,2° für die entsprechende zweiten Gruppe der kleinste Wert für die untersuchten Iodoplumbane.

Diese Tatsache zeigt bereits recht deutlich die sterische Spannung, die durch die die Geometrie überfrachtenden anspruchsvollen Reste innerhalb des Moleküls entsteht – wobei der Focus insbesondere auf dem Cyclohexyl-Ring liegt. Dass andere Lagen, wie etwa durch Ausbildung einer Wannenkonfigurationen oder der zweiten Sesselkonfiguration, nicht verwirklicht sind, ist Zeugnis für die bereits erreichte Unflexibilität des Moleküls. Diese Tendenz setzt sich bei größeren und noch starrereren Resten wie dem Adamantylrest (siehe B.2.3.10-12) fort.

B.2.3.10 - Adamantylodplumban PbAdIHyp₂ (07a)

Bei der Reaktion ($T = -30^\circ\text{C}$) von 1-Iodadamantan mit Plumbylen bildet sich schnell und quantitativ das Adamantylodplumban **07a**. Bei tiefen Temperaturen und hohen Konzentrationen fällt die Verbindung in Form eines orange-roten Feststoffes an, der sich leicht umkristallisieren lässt und dessen Kristalle sehr lange, unter dem Mikroskop fast farblose Nadeln bilden. **07a** ist bemerkenswert stabil an der Luft und wird von Wasser nur oberflächlich angegriffen. Die Verbindung zeigt, wie auch schon das Iodadamantan selbst einen ausgeprägten campherartigen Geruch, möglicherweise durch hydrolytisch freigesetztes Adamantan oder Adamantol.

Bei höheren Temperaturen wird die Substanz durch Abscheidung von Blei geschwärzt und insbesondere in koordinierenden Solventien bilden sich auf komplizierten Wegen Zersetzungsprodukte wie Diplumbane und Triplumbane. Untersuchungen zum Zerfall finden sich in Abschnitt B.3.4.

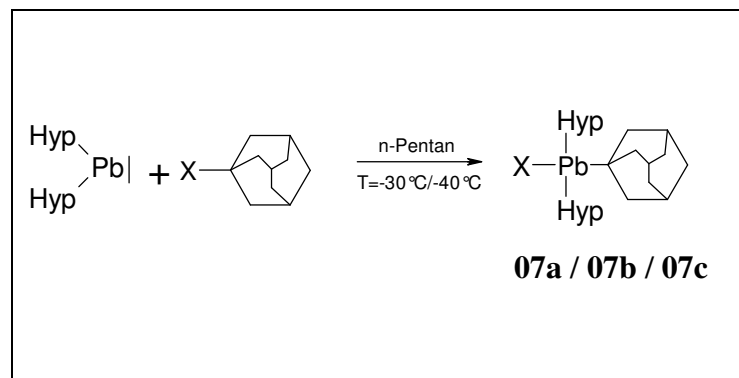


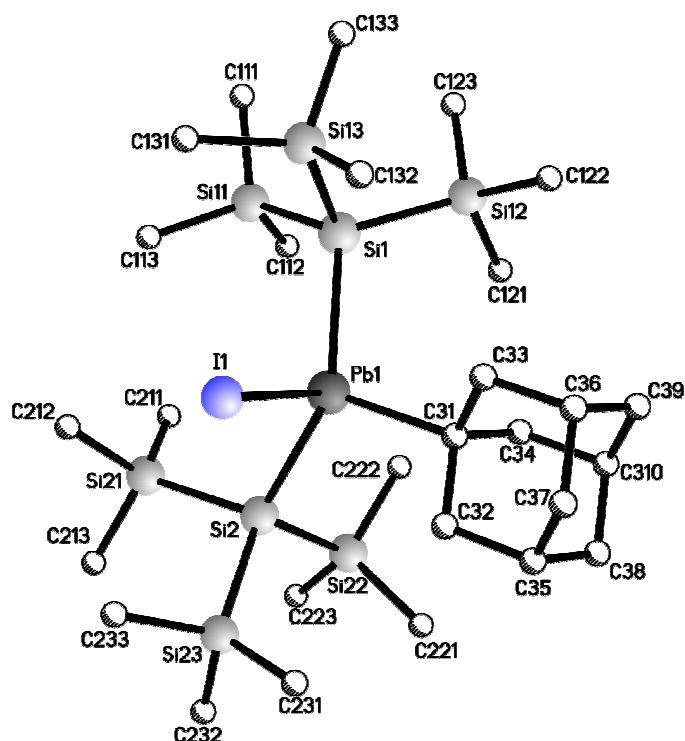
Fig. 41 Darstellung der Adamantylplumbane **07a**, **07b** und **07c** als direkte Addukte aus Dihypersilylplumbylen und dem jeweiligen Adamantylhalogenid. Auf diese Weise lassen sich alle drei Vertreter ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) darstellen.

Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 07a

Das bei -60°C aus n-Pentan erhaltene Individuum ließ sich trotz einiger Verwachsungen und leichter Verzwilligung röntgen-diffraktometrisch untersuchen, die gefundene Struktur ist frei von Lagefehlordnungen.

Summenformel	$\text{PbSi}_8\text{C}_{28}\text{H}_{69}\text{I}$		
Molmasse [g/mol]	943,92 964,64	Daten/Parameter	11071 (+0) / 343
Temperatur [K]	193(2)	GOF	0,887 0,915
Kristallsystem	monoklin,	R1	0,0370 / 0,0466
Raumgruppe	P2(1)/n	wR2	0,0919
Formeleinheiten	4		
Metrik [Å, °]			
a	10,1929(3)	α	90
b	19,1622(7)	β	90,819(2)
c	22,8277(9)	γ	90

Fig. 42 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **07a**



Bindungslängen [Å]	
Pb(1)-C(31)	2,314(4)
Pb(1)-Si(2)	2,7122(13)
Pb(1)-Si(1)	2,7133(13)
Pb(1)-I(1)	2,8839(4)
Si-Si	2,350-2,378

Bindungswinkel [°]	
C(31)-Pb(1)-Si(2)	110,67(12)
C(31)-Pb(1)-Si(1)	109,88(12)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	132,39(4)
C(31)-Pb(1)-I(1)	96,45(11)
Si(2)-Pb(1)-I(1)	96,28(3)
Si(1)-Pb(1)-I(1)	102,92(3)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	112,49(7)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	107,13(6)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	115,74(7)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	112,21(6)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	109,75(7)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	112,39(6)

Fig. 43 Molekülstruktur von Verbindung **07a** mit ausgewählten Strukturparametern. Ausführliche Daten (Atomkoordinaten, Bindungslängen und –winkel finden sich im Anhang E.1 in Fig. 224ff.

Die gefundene Struktur weist mit etlichen herausragenden Parametern (auch unter Berücksichtigung der relativen Unsicherheiten) einige Superlative innerhalb der Klasse der untersuchten Iodoplumbane, aber auch global innerhalb aller charakterisierten Halogenplumbane auf:

Bindungslängen. Mit 2,713 Å enthält **07a** die längste gefundene Pb-Si-Bindung unter allen untersuchten Halogenplumbanen (inklusive der Bromo- und Chloroplumbane).

Ebenso findet sich für die Pb-I-Bindung mit 2,884 Å die größte Länge aller Pb-X-Bindungen. Auch der Pb-C^α-Abstand ist mit 2,314 Å groß, nur im Ethyliodplumban **02a** findet sich eine größere Distanz.

Bindungswinkel. Der Si-Pb-Si-Winkel ist mit 132,4° der kleinste aller gefundenen Winkel für die untersuchten Halogenplumbane (wiederum alle Chloro- und Bromoverbindungen einschließend). Dies ist leicht erklärbar, denn der Adamantylrest ist der sperrigste der verwendeten Reste, auch im Vergleich zu den großen aromatischen Systemen wie TolyI und Naphthyl, die durch ihre Aromatizität flach und damit weniger raumgreifend sind als der Adamantylrest und durch deren Rotation sich die Gesamtspannung des Moleküls reduzieren lässt, während eine Rotation des Adamantylrestes keinen erheblichen Raumgewinn bringen kann. In diesem Kontext ist auch die Geometriestörung innerhalb der Hypersilylgruppe zu verstehen, wenn man als Maß die Abweichung des Pb-Si-Bindungsvektors vom Normalenvektor auf eine Ebene durch die drei peripheren Si-Atome der Hypersilylgruppe zu Grunde legt. Diese Abweichung beträgt für **07a** 1,7° bzw. 5°. Zum Fehlen der räumlichen Ausweichmöglichkeiten um die Adamantylgruppe (durch Rotation) kommt die eingeschränkte Verzerrbarkeit des Adamantylrestes hinzu. Auch für diese lässt sich – ebenso wie für den Hyp-Rest- wie schon für **07a** beschrieben- eine Abweichung von einer idealisierten Norm berechnen, indem davon ausgegangen wird, dass der Bindungsvektor eines Ad-Restes an Blei senkrecht auf die gedachte Ebene durch die β-C-Atome (Methylengruppen) desselben stehen sollte. Diese Abweichung beträgt für alle Adamantylplumbane zwischen 0,1° und 0,7°, ist also gemäß der Starrheit des dreidimensional stabilisierten Adamantylrestes recht klein, wenn nicht sogar im Rahmen der Messungenauigkeiten vernachlässigbar und soll folglich nicht tiefergehend diskutiert werden. Dass der Adamantylrest im vorliegenden Plumban **07a** tatsächlich starr ist, ist beispielsweise auch durch die NMR-Spektrometrie beweisbar, die die beiden Protonen der drei β-C-Atome (Methylengruppen) des Adamantylrestes als magnetisch nicht identisch zeigen, d.h. äquatoriale und axiale Position sind unterscheidbar. Der Größenvergleich zwischen Iod und Brom bzw.

Chlor erklärt dann abschließend unter den den drei untersuchten Adamantylplumbanen die weitere Ausnahmestellung eines noch kleineren Winkels zwischen den Hypersilylgruppen.

Folgerichtig findet sich für **07a** der größte Si-Pb-C-Winkel für ein Iodoplumban mit $110,7^\circ$ (das Bromanalogue kommt auf einen ähnlichen Wert, während beim Chloranalogen ein noch größerer Winkel auftritt, was durch den reduzierten sterischen Anspruch des Chloratoms leicht erklärbar ist).

Zwischen den Hypersilylgruppen und dem Iodatom findet sich – wie bei den meisten Iodoplumbanen, aber nicht bei den Chloro- und Bromoplumbanen ein größerer ($102,9^\circ$) und ein deutlich kleinerer ($96,3^\circ$) Winkel. Auch diese beiden Winkel stellen Extrema dar, denn sie werden jeweils nur von einem Winkel anderer Verbindung übertroffen bzw. unterschritten. (Unter den Iodoplumbanen besitzt nur das Methylplumban **01a** einen einzigen knapp größeren und das Cyclohexylplumban einen einzigen, - ebenfalls kaum - kleineren Winkel; es wurde jedoch keine Verbindung charakterisiert, in der beide Werte weiter auseinander liegen).

Molekülspannung. Viele der gefundenen Parameter, aber insbesondere die auffällig vielen Extrema, sind Zeugnis für die massive Spannung im Molekül, resultierend aus der hohen sterischen Überfrachtung durch sperrige Gruppen. Dennoch findet sich nur eine Abweichung von $3,3^\circ$ vom idealen Schnittwinkels der Bindungsebenen am Bleiatom. Auch innerhalb der Hypersilylgruppe liegt Verzerrung im gleichen Bereich.

B.2.3.11 - Adamantylbromplumban PbAdBrHyp₂ (07b)

Die Umsetzung von Plumbylen mit Bromadamantan verläuft analog derer mit Iodadamantan bzw. –cyclohexan, jedoch ist die höhere thermische Labilität des Bromplumbans in Konkurrenz zur niedrigeren Bildungsgeschwindigkeit zu beachten.

Bei –30°C färbt sich die Reaktionsmischung anfänglich gelb und wird mit fortschreitender Zugabe in höherer Konzentration bräunlich. Durch Umkristallisation oder aus der Reaktionslösung bei tiefer Temperatur lässt sich **07b** in Form gelblich-brauner Nadeln gewinnen.

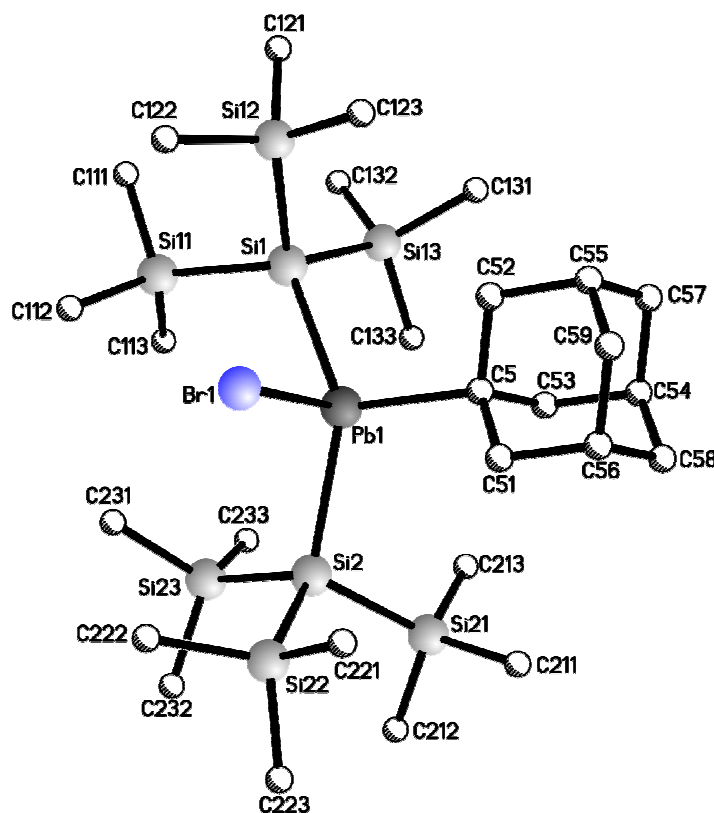
Wie **07a** riecht die Verbindung auffällig campherartig.

Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 07b

Summenformel	PbSi ₈ C ₂₈ H ₆₉ Br		
Molmasse [g/mol]	917,65	Daten/Parameter	21767 (+0) / 685
Temperatur [K]	193(2)	GOF	0,851
Kristallsystem	monoklin,	R1	0,0395 / 0,0878
Raumgruppe	P2(1)/n	wR2	0,0801
Formeleinheiten	8		
Metrik [Å, °]			
a	21,6812(8)	α	90
b	12,9139(5)	β	91,828(2)
c	31,3868(11)	γ	90

Fig. 44 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **07b**

Die Einkristallstrukturanalyse von **07b** zeigt insgesamt sehr ähnliche Verhältnisse wie im Iodanalogen **07a**, wobei –wie schon bei der Diskussion derselben beschrieben- durch den geringeren sterischen Anspruch des Bromatoms und möglicherweise auch durch die geringere Polarisierbarkeit und Folgeeffekte offenbar eine geringere Spannung innerhalb der Verbindungsgeometrie vorherrscht. Dies führt insgesamt zu weniger extrem ausgeprägten Messwerten für Bindungswinkel und –längen.



Bindungslängen [Å]	
Pb(1)-C(5)	2,309(5)
Pb(1)-Br(1)	2,6807(6)
Pb(1)-Si(1)	2,7068(14)
Pb(1)-Si(2)	2,7082(14)
Si-Si	2,384-2,345

Bindungswinkel [°]	
C(5)-Pb(1)-Br(1)	98,91(12)
C(5)-Pb(1)-Si(1)	111,09(13)
Br(1)-Pb(1)-Si(1)	94,19(3)
C(5)-Pb(1)-Si(2)	109,54(13)
Br(1)-Pb(1)-Si(2)	98,86(3)
Si(1)-Pb(1)-Si(2)	134,55(4)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	105,40(6)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	114,49(7)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	114,44(6)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	109,09(6)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	110,99(6)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	111,42(7)

Fig. 45 Molekülstruktur von Verbindung **07b**. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle von **07b**, die sich hauptsächlich in der Anordnung des Adamantylrestes unterscheiden. Ausführliche Daten zu beiden Molekülen (Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel) finden sich im Anhang E.1 in Fig. 229ff.

Zur Strukturaufklärung durch Röntgendiffraktion wurde ein Individuum ausgewählt, das nur schwach verwachsen und nicht verzwillingt war. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle des Adamantylbromplumbans, jeweils ohne Lagefehlordnungen.

Der Vergleich der beiden Isomere zeigt lediglich eine Rotation des Adamantylrestes, Fig. 46 veranschaulicht dies schematisch. Die Hypersilylgruppen liegen sehr ähnlich positioniert, von geringfügige Rotationen abgesehen.

Der Vergleich der beiden Isomere von **07b** mit der Struktur von **07a** zeigt eine ähnliche Rotation ($42,3^\circ$) des Adamantylrestes für die Pb2-Struktur und nahezu Deckungsgleichheit für die Pb1-Einheit (bei Inversion um das Bleizentrum). Veranschaulicht ist dies in Fig. 47.

Der Blick auf Fig. 22 zeigt (anhand der Fettdrucke) auf den ersten Blick zwar einige innerhalb der Bromoplumbane auffällige Werte, jedoch ist die Auswahl an Bromiden insgesamt viel geringer und die Messergebnisse sind im Kontext der gesamten Plumbane zu diskutieren.

Bindungslängen. Unter den Bindungslängen ist wie bei **07a** der Pb-Si-Abstand (um 2,704 Å) stark vergrößert, vermutlich zeigt sich auch darin ein Ausweichen der Hypersilylgruppen vor dem sperrigen Adamantylrest. Die Pb-C-Bindungslänge zum α -C-Atom des Adamantylrests ($\approx$ 2,31 Å) ist ebenfalls recht lang innerhalb der Gruppe der Bromoplumbane, jedoch unauffällig im Kontext aller bei Plumbanen gefundenen Pb-C-Distanzen. Ebenso gilt für den Pb-Br-Abstand (2,677 Å-2,681 Å), der naturgemäß kürzer als die gefunden Pb-I- und länger als die Pb-Cl-Bindungslängen ist.

Bindungswinkel. Unter den untersuchten Bromoplumbanen weist **07b** mit 133,1° den kleinsten Si-Pb-Si-Winkel auf, der auch im Vergleich mit den Iodo- und Chloroplumbanen auffällig klein ist. Dies ist insofern überraschend, als auf den ersten Blick zu erwarten gewesen wäre, dass gerade die Beteiligung eines großen Halogenatoms wie Iod die Hypersilylgruppen stärker zusammendrängt, als es das sterisch weniger anspruchsvolle Bromid vermag. Dieser Effekt scheint jedoch nur für den Einfluss der Größe des Alkylrestes Gültigkeit zu besitzen, denn ähnlich wie beim Adamantylodplumban **07a** der sperrige Adamantylrest einen kleinen Winkel zwischen den Hypersilylresten bewirkte, verhält es sich auch für die Bromoplumbane **07b**, **11b** (Phenylplumban) und **16b** (Naphthylplumban), in denen die flachen aromatischen Reste durch Drehung Positionen einnehmen können, die einen größeren Hyp-Pb-Hyp-Winkel ermöglichen (zwischen 137,7° und 141,4°) – abgesehen von elektronischen Einflüssen des aromatischen Systems auf die Geometrie der Struktur. Derartige Effekte sind durch die räumlich isotrope Elektronendichteverteilung innerhalb des Ad-Systems schwächer, andererseits kann beim Adamantylrest aus den gleichen Gründen kein Raumgewinn, etwa durch Rotation erzielt werden. Ein vergleichsweise großer Abstand zwischen den Hypersilylgruppen ist die Folge.

Auch die Hyp-Pb-C $^{\alpha}$ -Winkel sind mit Werten um 110° die größten innerhalb der Gruppe der Bromoplumbane – vermutlich aus ähnlichen Gründen, wie zuvor bei den Werten für Hyp-Pb-Hyp. Unter den übrigen Halogenplumbanen ist dieser Wert ein Spitzenwert, nur das

Iodanalogue **07a** übertrifft diesen Winkel knapp. Wiederum zeigt sich hier der sterische Anspruch des Adamantylrests.

Zwischen Hypersilylrest und dem Bromatom findet sich mit nur $94,2^\circ$ der kleinste aller gemessenen Winkel dieser Gruppe, die Werte für **07a** sind bis zu $8,7^\circ$ höher. Wie bereits beschrieben, sind im Falle der Bromide (und Chloride) die Winkel zwischen dem Halogenid und beiden Hypersilylresten ähnlich groß, während bei den Iodiden der eine Winkel jeweils auf Kosten des anderen deutlich vergrößert ist. Dies liegt vermutlich hauptsächlich in der Polarisierbarkeit begründet, die vom Iodid zum Bromid deutlicher abnimmt (und dann weiter zum Chlorid in abgeschwächtem Maß).

Die C-Pb-X-Winkel sind unauffällig im Bereich um $99,2^\circ$.

Molekülspannung. Trotz eingeschränkter Aussagekraft sei an dieser Stelle auf die bereits erwähnte Abweichung des Schnittwinkels der Bindungsebenen an Pb vom rechten Winkel zurückgekommen. Diese nimmt im vorliegenden Fall für ein Isomer von **07b** ein Minimum von $0,6^\circ$ an. Im Gegensatz dazu findet sich zwischen der Pb-Si-Bindung und der Normalen der Ebene durch die peripheren Si-Atome eine Abweichung von $6,1^\circ$, was ein Maximum darstellt. Offenbar wird - was bei **07a** noch nicht so deutlich zum Vorschein trat - der Verzerrung der Gesamtgeometrie soweit möglich durch optimale Anordnung der Bindungswinkel und -längen am zentralen Bleiatom entgegengewirkt und im Extremfall besonders hoher sterischer Überfrachtung eine Verzerrung innerhalb des Randbereiches, also in den Substituenten vorgezogen. In diesem Kontext ist die Geometriestörung innerhalb der Hypersilylgruppe zu verstehen. Hinzu kommt das Fehlen der räumlichen Ausweichmöglichkeiten um und in der Adamantylgruppe. Auch für diese lässt sich – ebenso wie für den Hyp-Rest - wie schon für **07a** beschrieben eine Abweichung von einer idealisierten Norm berechnen, indem davon ausgegangen wird, dass der Bindungsvektor eines Ad-Restes an Blei senkrecht auf die gedachte Ebene durch die β -C-Atome (Methylengruppen) desselben stehen sollte. Diese Abweichung beträgt für alle Adamantylplumbane zwischen $0,1^\circ$ und $0,7^\circ$, ist also gemäß der Starrheit des dreidimensional stabilisierten Adamantylrests recht klein, wenn nicht sogar im Rahmen der Messungenauigkeiten vernachlässigbar und soll folglich nicht tiefergehend diskutiert werden.

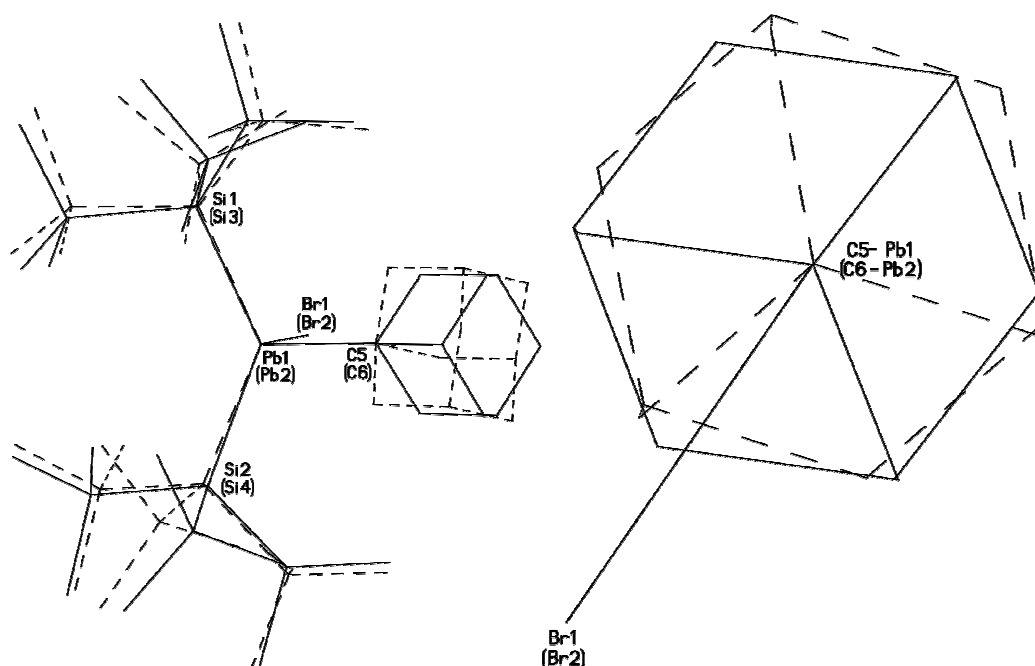


Fig. 46 Schematischer Vergleich der beiden Isomere des Adamantylbromoplumbans **07b** durch Überlagerung (mit Inversion am Bleizentrum). Der Ausschnitt rechts zeigt den Blick auf den Adamantylrest entlang des Bindungsvektors Pb-Ad. Bei exakter Deckungsgleichheit von Br, Pb und α -C sind die Adamantylreste um $49,5^\circ$ verdreht.

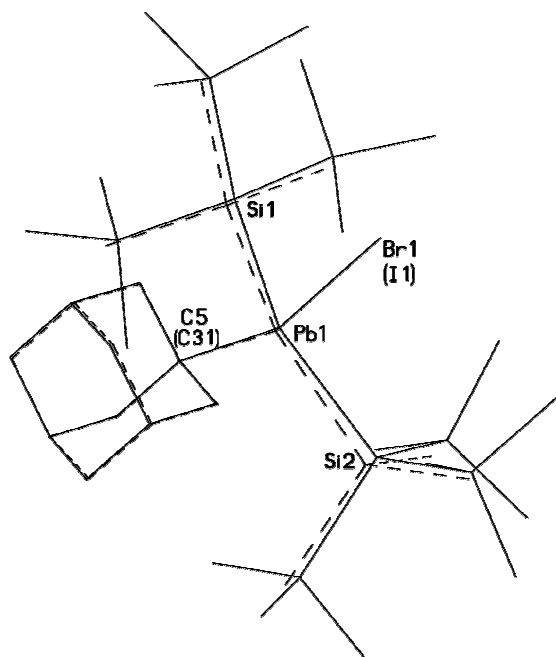


Fig. 47 Schematischer Vergleich eines Isomers des Adamantylbromoplumbans **07b** (durchgezogene Linien) mit dem Adamantyl iodoplumban **07a** (unterbrochene Linien, abweichende Atomlabels eingeklammert) durch Überlagerung (mit Inversion am Bleizentrum). Die Adamantylreste kommen dabei fast exakt zur Deckung.

B.2.3.12 - Adamantylchlorplumban **PbAdClHyp₂** (**07c**)

Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Umsetzung ist im Vergleich zu den entsprechenden Umsetzungen mit Iod- bzw. Bromadamantan stark herabgesetzt, was eine höhere Reaktionszeit bewirkt. Eine Steigerung der Geschwindigkeit durch Erhöhung der Reaktionstemperatur ist dennoch zu vermeiden, da dies noch stärker als beim Iod- und Bromadamantylplumban die Zersetzung des Produktes begünstigt.

Bei –30°C färbt sich die Reaktionslösung aus Plumbilen und 1-Chloradamantan in n-Pentan anfänglich gelb und wird mit fortschreitender Zugabe in höherer Konzentration bräunlich bis grün. Nach Einengen lässt sich Verbindung **07c** in Form bräunlich-gelber, leicht nadelförmiger Kristalle gewinnen. In pulverisierter Form ist das Produkt deutlich heller, fast zitronengelb. Ebenso sind die Kristalle unter Mikroskop fast farblos durchscheinend.

Ähnlich wie die anderen Adamantylplumbane verfügt **07c** über einen charakteristisch campherartigen Geruch, zersetzt sich jedoch an der Luft und bei Temperaturen im Bereich über 0°C bereits sehr schnell, was sich an einer deutlichen Schwärzung zeigt und was **07c** von den Brom- bzw. Iodanalogen **07b** bzw. **07a** unterscheidet.

Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **07c**

Summenformel	PbSi ₈ C ₂₈ H ₆₉ Cl		
Molmasse [g/mol]		Daten/Parameter	21599 (+0) / 685
Temperatur [K]	193(2)	GOF	0,804
Kristallsystem	monoklin,	R1	0,0408 / 0,0905
Raumgruppe	P2(1)/n	wR2	0,0891
Formeleinheiten	8		
Metrik [Å, °]			
a	21,6011(9)	α	90
b	12,9323(6)	β	92,317(2)
c	31,2203(13)	γ	90

Fig. 48 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **07c**

Zur Einkristallstrukturanalyse wurde ein Individuum ausgewählt, das nur schwach verwachsen war. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ähnlich wie beim Bromanalogon **07b** zwei symmetrieunabhängige Moleküle von **07c**, jeweils ohne Lagefehlordnungen.

07bPb1, Verdrehung 6° , siehe Fig. 50) und zwei, die eine deutliche Rotation der Adamantylgruppen aufweisen (**07cPb1** mit **07bPb1**, Verdrehung um $48,6^\circ$, und **07cPb2** mit **07bPb2**, Verdrehung $43,5^\circ$)

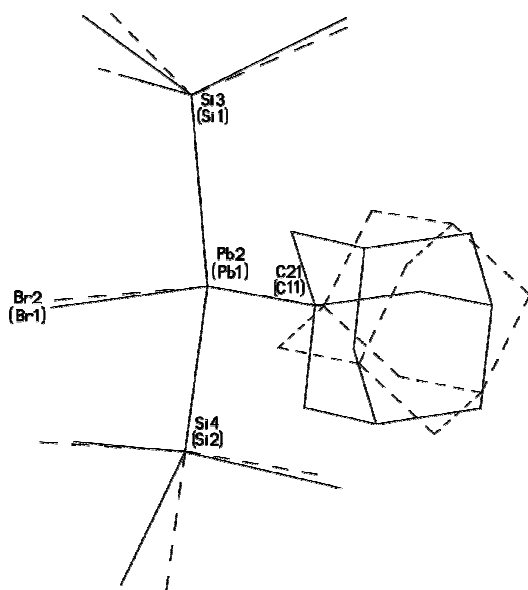
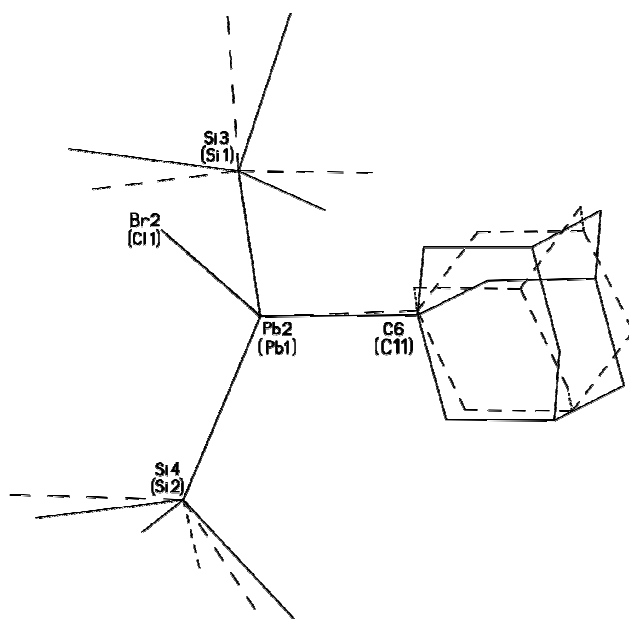


Fig. 50 Schematischer Vergleich der beiden Isomere des Adamantylchlorplumbans **07c** durch Überlagerung. Während sich Blei- und Siliciumatome fast vollständig zur Deckung bringen lassen, erkennt man innerhalb der Hypersilylgruppen eine leichte Rotation und eine geringfügige Abweichung der Bromid-Positionen. Die Adamantylreste sind ähnlich wie beim Bromanalogen um $44,4^\circ$ (**07b**: $49,2^\circ$) verdreht.

Fig. 51 Schematischer Vergleich des Chlorplumban-Isomers **07cPb1** (unterbrochene Linien, abweichende Atomlabels eingeklammert) mit dem Bromplumban-Isomer **07bPb2** (durchgezogene Linien) durch Überlagerung. Während praktisch die gesamten Strukturen zur Deckung kommen, zeigen die Adamantylreste eine rotatorische Verstellung von 6° . Für die anderen Kombinationen der Molekülstrukturvergleiche ergeben sich Verdrehungen zwischen etwa 3° und $48,6^\circ$. Die genauen Daten sind Fig. 53 zu entnehmen.



So wie bereits zwischen dem jeweils einen Isomer von **07b** und **07a** entweder eine Verdrehung oder Deckungsgleichheit vorliegt, muss es sich für den Vergleich **07c** mit **07a** ähnlich verhalten. Tatsächlich zeigt sich praktisch Kongruenz der Adamantylreste (Drehung exakt 0° ; man beachte die Pb-C-Bindungslängen) für die Pb2-Struktur und eine Rotation von $42,9^\circ$ für die Pb1-Einheit (bei Inversion um das Bleizentrum). Veranschaulicht ist dies in Fig. 52.

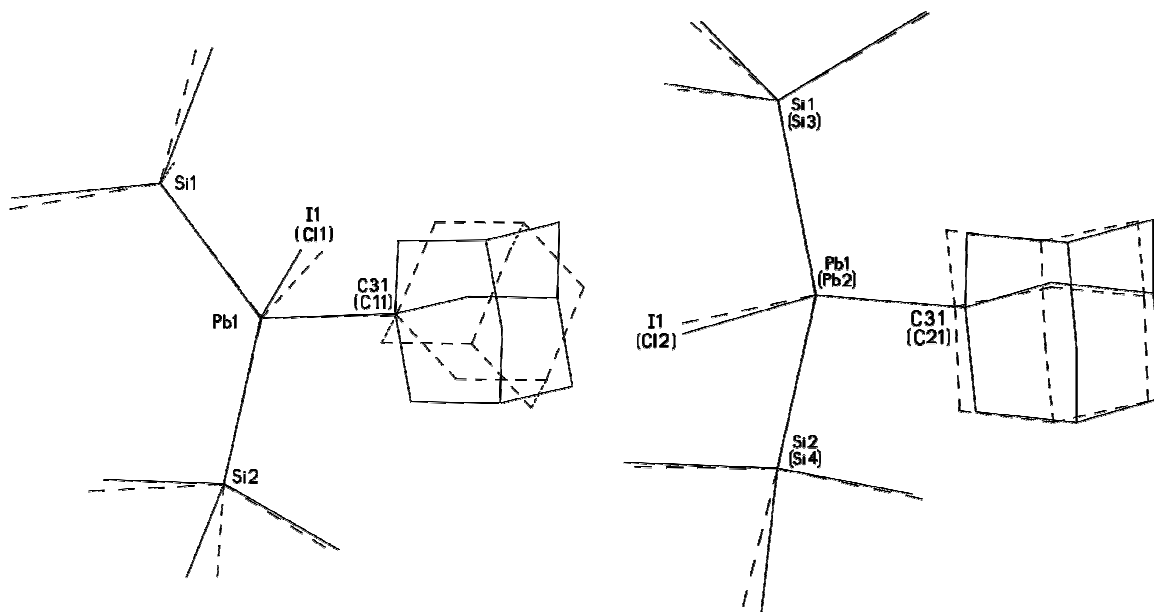


Fig. 52 Schematischer Vergleich der Molekülstruktur von Verbindung **07a** (jeweils durchgezogene Linien) mit den Isomeren Pb1 und Pb2 von **07c** (unterbrochene Linien, abweichende Atomlabels eingeklammert). (mit Inversion am Bleizentrum). Die Adamantylreste kommen dabei für Pb2 fast exakt zur Deckung (rechts), man erkennt die verkürzte Pb-C-Bindung für **07c**Pb2.

Die rotatorische Abweichung der Adamantylgruppen voneinander beträgt im linken Bild für **07a/07b**Pb1 $42,9^\circ$, im rechten Bild für **07a/07b**Pb2 tatsächlich sehr exakt 0° .

Obleich **07c** die einzige im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierte Verbindung mit einer Blei-Chlor-Bindung, insbesondere das einzige Chloroplumban ist, soll der Diskussion der einzelnen Bindungsabstände und -winkel weniger Raum eingeräumt werden, als im Zusammenhang mit den vorhergehend beschriebenen Brom- und Iodanalogen **07b** bzw. **07a**.

Bindungslängen Aufgrund der geringeren Größe des Chloratoms ist die Blei-Chlor-Bindung erwartungsgemäß diejenige mit der geringsten Blei-Halogen-Distanz (2,536 Å) unter allen untersuchten Plumbanen (Iodoplumbane 2,827 Å-2,884 Å; Bromoplumbane 2,668 Å-2,681 Å).

Die übrigen Bindungslängen sind als eher unauffällig zu bezeichnen: Die Pb-Si-Abstände bewegen sich um rund 2,70 Å, also bei eher großen Werten im Feld der ermittelten Distanzen zwischen Blei und der Hypersilylgruppe (2,600 Å-2,713 Å), die Pb-C-Bindungslänge liegt bei rund 2,30 Å, also sehr genau im Mittelfeld aller gefundenen Bindungen vom Tetrel zum Organylrest allgemein (2,216 Å-2,331 Å), aber auch im Mittelfeld der gefundenen Bindungen vom Tetrel zum Alkylrest im Speziellen (2,266 Å-2,331 Å). Unter den Adamantylplumbanen **07a-c** hingegen hat das Chloroplumban den aufgrund der elektronischen Situation und der Größenverhältnisse erwartungsgemäß kürzesten Pb-C-Abstand.

Bindungswinkel **07c** besitzt mit 133,5° (Durchschnitt) wie die anderen Adamantylplumbane einen eher kleinen Si-Pb-Si-Bindungswinkel aufgrund des sterischen Anspruches des Adamantylrestes.

Im Gegensatz dazu sind - ebenfalls wie bei den andere Adamantylplumbanen - die Winkel zwischen Hypersilylgruppe und Alkylrest bei **07c** groß, im Schnitt etwa 110,5°, wobei der größte unter diesen (4 Stück) mit 112,1° den größten überhaupt gefundenen Si-Pb-C-Winkel darstellt.

Die Winkel um das Chloratom sind erwartungsgemäß unter den kleinsten der gefundenen X-Pb-C- und X-Pb-Si-Werte und liegen zwischen 94,9° und 99,3°.

B.2.3.13 - Tabellarischer Datenvergleich der Adamantylplumbane 07a,b,c

X	Nr.	Bindungslängen [Å]				
		Pb-Si(1)	Pb-Si(2)	Ø(Pb-Si)	Pb-C	Pb-X
I	07a	2,713	2,712	2,713	2,314	2,884
Br	07b (1)	2,707	2,708	2,704	2,309	2,681
	07b (2)	2,698	2,703		2,305	2,677
Cl	07c (1)	2,704	2,693	2,702	2,296	2,536
	07c (2)	2,707	2,703		2,298	2,541

Fig. 53 Datenvergleich: Bindungslängen der Adamantylplumbane in Ergänzung zu Fig. 22.

X	Nr.	Bindungswinkel [°]								
		Si-Pb-Si	Si-Pb-C			Si-Pb-X			C-Pb-X	
			Si(1)	Si(2)	Ø	Si(1)	Si(2)	Ø	Ø	
I	07a	132,4	109,9	110,7	110,3	102,9	96,3	99,6	96,5	96,5
Br	07b (1)	134,6	111,1	109,5	110,2	94,2	98,9	97,3	98,9	99,2
	07b (2)	133,1	111,2	109,1		97,9	98,2		99,4	
Cl	07c (1)	133,3	109,4	110,8	110,5	97,6	98,3	97,5	99,2	98,3
	07c (2)	133,6	109,6	112,1		94,9	99,3		97,4	

Fig. 54 Datenvergleich: Bindungswinkel der Adamantylplumbane in Ergänzung zu Fig. 22.

B.2.4 – Darstellung und Untersuchung der Arylplumbane (11-19)

B.2.4.1 - Iodphenylplumban PbPhIHyp_2 (**11a**)

Die Umsetzungen von Arylhalogeniden mit Plumbylen laufen ebenfalls sehr glatt als formale Addition ab und liefern – obschon es sich dabei durchaus um einen von der Bildung der Alkylplumbane verschiedenen Mechanismus handeln dürfte – die gleichen Produkte.

So ergibt die Reaktion von Iodbenzol bei -30°C in n-Pentan sofort eine Gelbfärbung der ursprünglich blauen bzw. farblosen Lösungen, später wird das Gemisch in dickeren Schichten dunkelgrün. Bei tieferen Temperaturen fällt ein grünlich-gelber Niederschlag aus, langsamere (Um)Kristallisation bei höheren Temperaturen oder aus der Reaktionsmischung liefert das Iodphenylplumban **11a** in Form dunkelgrüner, langer Kristallnadeln, die den Ansprüchen einer röntgendiffraktometrischen Strukturbestimmung genügen.

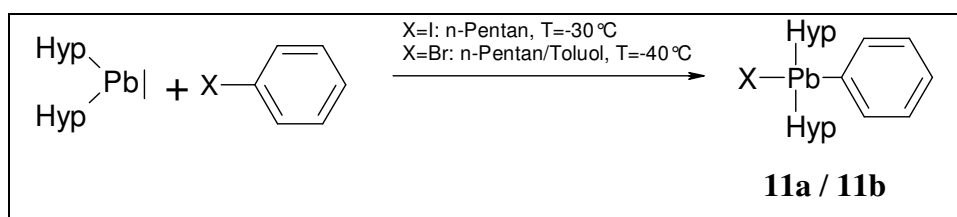


Fig. 55 Reaktionsschema zur Darstellung der Phenylplumbane **11a** und **11b**.

Das Chloranalogue **11c** konnte auf diese Weise nicht synthetisiert werden.

Die Lösung entfärbt sich an der Luft schnell bzw. geht in einen hellgelben Farbton über. Ebenso verhält es sich bei Kontakt mit Wasser, etwa in nicht-getrockneten Lösungsmitteln. Auch der Feststoff zersetzt sich unter Bildung eines gelblich-weißen Rückstandes und selten auch schwärzlicher Krusten.

11a ist gut in n-Pentan löslich, noch besser jedoch in polareren Lösungsmitteln wie THF, Diethylether oder auch Aceton. Qualitativ gute Ergebnisse lassen sich auch beim Kristallisieren aus n-Pentan, dem tropfenweise Toluol oder Benzol zugesetzt wurde, erzielen. Selbstverständlich ist auch die Löslichkeit von **11a** in reinem Benzol und Toluol hoch.

Die Lösungen sind bei tiefen Temperaturen um und unter -60°C stabil, nach längerer Zeit und bei höheren Temperaturen erfolgt hingegen eine langsame Bildung eines Bleispiegels. Auch

lange Zeit gelagerte Kristalle zeigen an der Oberfläche Verwitterungserscheinungen und dunkle Beläge.

11a war die erste Verbindung, die im Rahmen der Untersuchungen, die zu dieser Arbeit führten, strukturell charakterisiert wurde und Ausgangspunkt der Überlegungen, die zu den vorliegenden Untersuchungen geführt haben. Yao und Klinkhammer war bei Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe bereits 2003/2004 in einem Handversuch der markante Farbumschlag und die Bildung von ersten Kristallen aufgefallen, die Untersuchungen der Probe und die Reproduktion war dann bereits Teil dieser Arbeit.

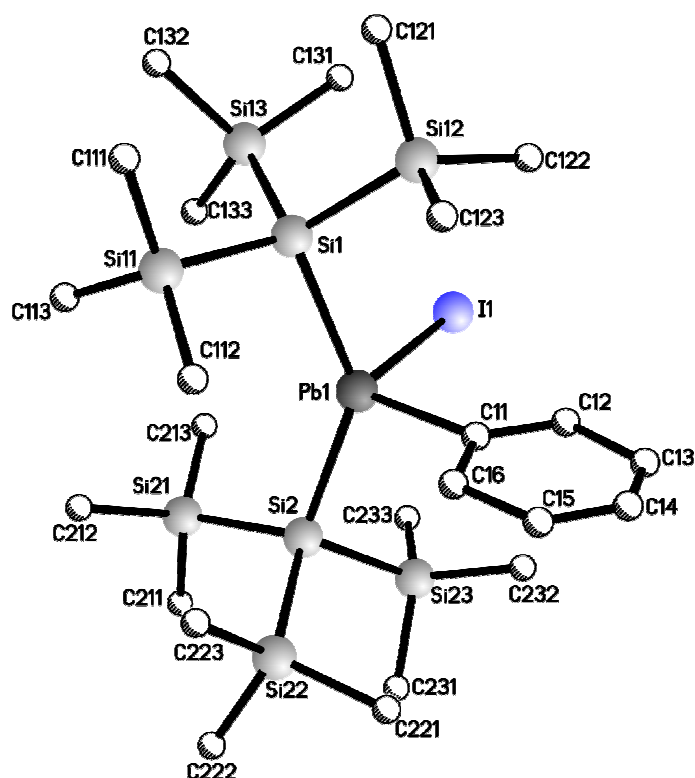
Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 11a

Summenformel	PbSi ₈ C ₂₄ H ₃₂ I		
Molmasse [g/mol]	879,31	Daten/Parameter	21114 / 0 / 373
Temperatur [K]	293(2) K	GOF	0,851
Kristallsystem	nicht bekannt	R1	0,0701 / 0,1510
Raumgruppe	nicht bekannt	wR2	0,2099
Formeleinheiten	6		
Metrik [Å, °]			
a	9,6741(3)	α	90,008(2)
b	18,9821(5)	β	93,530(2)
c	23,7469(8)	γ	95,141(2)

Fig. 56 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **11a**

Die Einkristallstrukturanalyse von **11a** wurde an einem wie oben beschrieben erhaltenen Individuum durchgeführt und lieferte gute Ergebnisse. In der asymmetrischen Einheit der gefundenen Zelle befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle von **11a**, die sich in jeweils drei Pb-R-Bindungen praktisch vollständig zur Deckung bringen lassen. In Fig. 58 ist dies für die beiden Bindungen zu den Si-Atomen und für die Bindung zum Iodatome vorgenommen worden; man erkennt in Folge eine geringfügige Rotation (6°) der Phenylreste gegeneinander. Die Hypersilylgruppen sind in sich um etwa 60° gedreht.

Die Auswertung der Daten aus der Röntgendiffraktion ergibt leichte Abweichungen von der idealen Symmetrie des aromatischen Ringsystems, wie etwa ein Abknicken der Pb1-C11-Bindung am Phenylring von 0,9°, deren Größenordnung jedoch innerhalb der Fehlergrenzen der statistischen Genauigkeit der Einkristallstrukturbestimmung liegt und daher nicht diskutiert werden soll.



Bindungswinkel [°]

C(11)-Pb(1)-Si(2)	103,8(3)
C(11)-Pb(1)-Si(1)	106,4(3)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	141,01(10)
C(11)-Pb(1)-I(1)	98,5(3)
Si(2)-Pb(1)-I(1)	101,73(8)
Si(1)-Pb(1)-I(1)	97,48(7)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	108,52(15)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	106,95(14)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	111,13(15)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	114,15(16)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	109,71(16)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	107,08(15)

Bindungslängen [Å]

Pb(1)-C(11)	223,8(11)
Pb(1)-Si(2)	266,1(3)
Pb(1)-Si(1)	266,2(3)
Pb(1)-I(1)	287,20(10)
Si-Si	234,8-235,8

Fig. 57 Molekülstruktur von Verbindung **11a**. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle von Verbindung **11a**, die sich hauptsächlich in der Anordnung des Phnethylrestes unterscheiden. Ausführliche Daten finden sich im Anhang E.1 in Fig. 239ff.

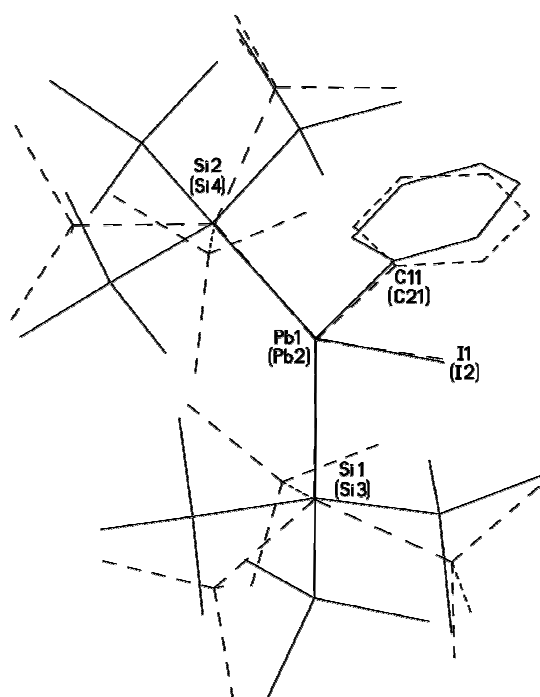
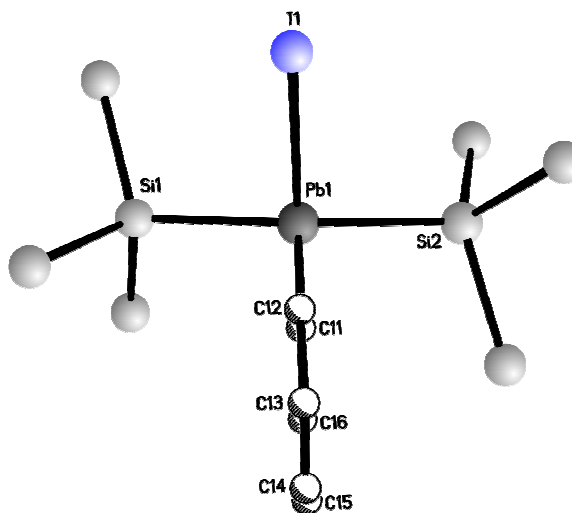


Fig. 58 Schematischer Vergleich der beiden in der Molekülstruktur gefundenen Isomere um Pb1 (durchgezogene Linien) und um Pb2 (unterbrochene Linien, abweichende Atomlabels eingeklammert) von Verbindung **11a**

Fig. 59 Ausschnitt aus der Molekülstruktur von Verbindung **11a** mit Details aus dem zentralen Bereich. Gut zu erkennen ist der bei annähernd 90° (Abweichung $2,4^\circ$) liegende Schnitt der Bindungsebenen am Bleiatom, sowie eine leichte Abweichung von einer idealen linearen Anordnung zwischen Pb1 und C15.



Bindungslängen Innerhalb der gesamten Gruppe der Halogenplumbane ist Verbindung **11a** bezüglich der Bindungslängen auf den ersten Blick unauffällig. Eine andere Sichtweise ergibt sich, wenn man die Arylhalogenplumbane gruppiert und vergleicht. Dabei fällt auf, dass der Übergang von Alkyl- zu Arylresten eine nicht unerhebliche Änderung der Zustände in den Molekülstrukturen nach sich zieht.

Die Pb-Si-Abstände von **11a** (durchschnittlich $2,66 \text{ \AA}$) liegen zwar in der Größenordnung derer, die auch für den Cyclohexylrest gefunden, ebenso die Pb-I-Distanz ($2,88 \text{ \AA}$), für die Pb-C-Bindungslänge hingegen ist mit $2,238 \text{ \AA}$ bzw. $2,258 \text{ \AA}$ erwartungsgemäß eine drastische Verkürzung gegenüber den Alkylresten zu konstatieren.

Bindungswinkel Bei der Betrachtung der Winkel kommt der Unterschied zu den Alkylplumbanen am auffälligsten zum Tragen.

So findet sich zwischen den Hypersilylgruppen mit $141,4^\circ$ (Durchschnitt) ein bemerkenswert großer Winkel, dessen Größe nur in Verbindung **18a** (Pentafluorphenylplumban, 143°) übertroffen wird. Ebenso wie bei den Alkylplumbanen die Tendenz zur Verkleinerung der Winkel zwischen den Hyp-Resten bei gleichzeitiger Vergrößerung der Alkylreste festzustellen ist, finden sich auch bei den Arylplumbanen mit größeren Resten (Tolyl, Naphthyl) kleinere Winkel als in **11a**. Überlagert wird der Einfluss der Größe des Alkylrestes auf die Si-Pb-Si-Winkel ganz offenbar durch elektronische Effekte, wie die massive Deaktivierung des Kerns im Perfluorphenylrest.

Ebenso wie bei den Alkylplumbanen findet sich auch bei den Arylplumbanen ein umso kleinerer Winkel zwischen den Hypersilylgruppen und dem Organylrest je größer der Si-Pb-Si-Winkel ist (wobei die Korrelation keine Proportionalität darstellt), für **11a** im Schnitt etwa 105° . Dieser Wert ist kleiner als die Durchschnittswerte⁴¹ für alle Alkylplumbane, die sich zwischen $106,1^\circ$ und $110,5^\circ$ bewegen.

Zwischen Iod und dem Phenylrest schließlich findet sich ein weniger markanter Winkel von $98,5^\circ$ für das eine bzw. $98,8^\circ$ für das andere Konformer von **11a**. Hier ist aufgrund der Auswahl keine generelle Tendenz in Abhängigkeit zu Substituentengrößen o. ä. zu konstatieren.

⁴¹ In die Durchschnittswerte für die C-Pb-Si-Winkel gehen jedoch zum Teil Einzelwerte ein, die kleiner sind. Diese werden dann jedoch durch einen merklich größeren zweiten Winkel desselben Typs im Molekül kompensiert.

B.2.4.2 - Bromphenylplumban PbPhBrHyp_2 (**11b**)

Die Darstellung des Bromanalogen Phenylplumbans **11b** in Form olivgrüner bis bräunlicher, feiner Kristallnadeln gelingt ebenso wie die von **11a** aus der Reaktionslösung in n-Pentan (evtl. mit Zusatz von Toluol, um die Löslichkeit zu erhöhen und die Kristallisation bei tiefer Temperatur langsamer gestalten zu können).

Insgesamt ist **11b** sowohl als Feststoff als auch in Lösung ganz eindeutig temperaturempfindlicher als **11a**.

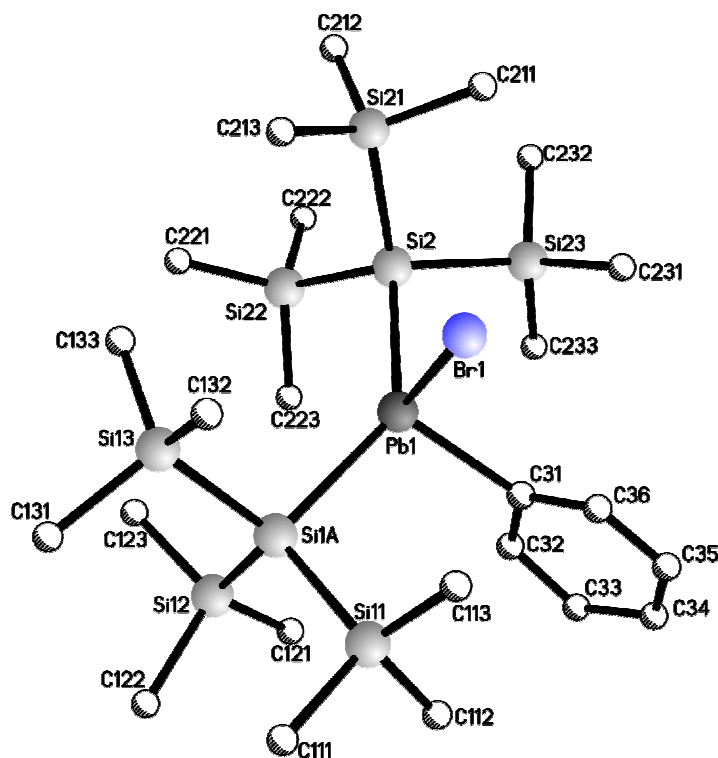
Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **11b**

Summenformel	$\text{PbSi}_8\text{C}_{24}\text{H}_{59}\text{Br}$		
Molmasse [g/mol]	859,53	Daten/Parameter	9971 (+34) / 336
Temperatur [K]	293(2) K	GOF	0,772
Kristallsystem	orthorhombisch	R1	0,0657 / 0,2715
Raumgruppe	Pbcn	wR2	0,1918
Formeleinheiten	8		
Metrik [Å, °]			
a	17,0949(9)	α	90
b	19,7321(11)	β	90
c	19,7321(11)	γ	90

Fig. 60 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **11b**.

Die Einkristallstrukturanalyse wurde durchgeführt an einem Individuum, das durch Aufbereitung einer n-Pentan-Lösung erhalten wurde. In der asymmetrischen Einheit fand sich im Gegensatz zu **11a** nur ein Molekül von **11b**, das jedoch eine Lagefehlordnung der Hypersilylgruppe um Si1 aufweist mit Besetzungsfaktoren von 53,4% (Si1A, siehe Molekülstruktur-Grafik) bzw. 46,6% (Si1B). Die Diskussion der Verbindung bezieht sich auf das Isomer der Lage Si1A oder gibt Winkel und Bindungslängen als Durchschnitt an.

Der direkte Vergleich von **11b** mit seinem Iodanalogen **11a** zeigt schematisch (Fig. 62) große Ähnlichkeiten der Strukturen, insbesondere die Bindungswinkel sind vergleichbar. Bei den Bindungslängen fällt auf den ersten Blick die verlängerte Pb-C-Bindung zwischen Tetrel und Phenylrest auf. Die Hypersilylgruppen um Si2 liegen um etwa 60° rotiert, während um Si1A die Konformationen ähnlich sind.



Bindungslängen [Å]

Pb(1)-C(31)	2,270(13)
Pb(1)-Si(2)	2,658(4)
Pb(1)-Si(1A)	2,661(5)
Pb(1)-Si(1B)	2,661(5)
Pb(1)-Br(1)	2,6678(18)
Si-Si	2,332-2,391

Bindungswinkel [°]

Si(2)-Pb(1)-Si(1A)	137,7(3)
Si(2)-Pb(1)-Si(1B)	141,4(3)
Si(1A)-Pb(1)-Si(1B)	6,7(6)
C(31)-Pb(1)-Si(1A)	104,8(5)
C(31)-Pb(1)-Si(1B)	98,5(5)
C(31)-Pb(1)-Si(2)	110,3(3)
Si(1A)-Pb(1)-Br(1)	98,5(3)
Si(1B)-Pb(1)-Br(1)	101,8(4)
Si(2)-Pb(1)-Br(1)	98,83(10)
C(31)-Pb(1)-Br(1)	98,5(4)
Si(11)-Si(1A)-Pb(1)	104,4(5)
Si(12)-Si(1A)-Pb(1)	105,3(5)
Si(13)-Si(1A)-Pb(1)	106,7(5)
Si(15)-Si(1B)-Pb(1)	111,1(5)
Si(16)-Si(1B)-Pb(1)	110,7(7)
Si(14)-Si(1B)-Pb(1)	115,4(6)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	107,7(2)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	105,50(17)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	112,18(18)

Fig. 61 Molekülstruktur von Verbindung **11b** ohne Lagefehlordnung der Hypersilylgruppe. Ausführliche Daten (Atomkoordinaten mit Beetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen, Bindungslängen und –winkel) finden sich im Anhang E.1 in Fig. 244ff.

Fig. 63 zeigt zudem, dass –auch unter Berücksichtigung der statistischen Fehler bei der Winkel- und Bindungslängenbestimmung– im Falle von **11b** ein deutlicheres Abknicken der Pb-C-Bindung am Aromaten zu konstatieren ist. Die Abweichung von einer linearen Anordnung beträgt durchschnittlich 8,4°.

Bindungslängen Mit durchschnittlich 2,660 Å ist der Pb-Si-Abstand in **11b** sehr ähnlich zu dem in **11a**. Die Distanz zwischen Blei und dem Phenylrest unterscheidet sich um etwa 1%, wobei die Bindung **11b** mit 2,270 Å die längere ist.

Die Blei-Brom-Bindung ist mit 2,668 Å erwartungsgemäß kürzer als die Blei-Iod-Bindung in **11a**. Sie ist jedoch auch im Vergleich aller Bromoplumbane der kürzeste gefundene Pb-Br-Abstand.

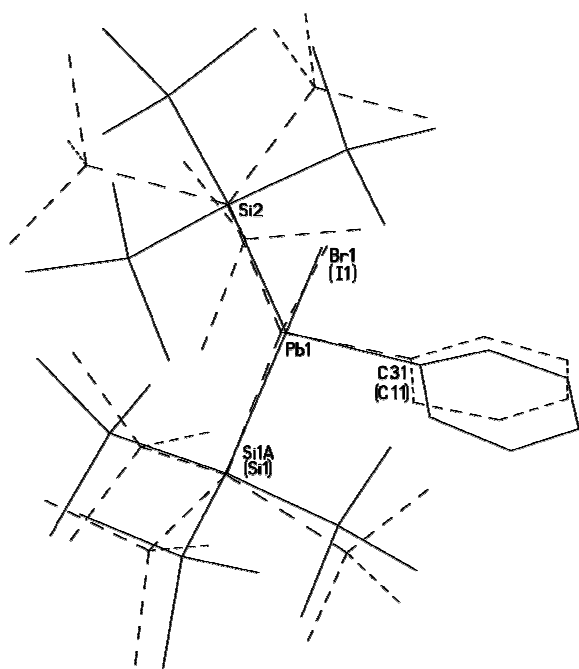


Fig. 62 Schematischer Vergleich von Verbindung **11b** (durchgezogene Linien) mit **11a** (unterbrochene Linien, abweichende Atomlabels eingeklammert)

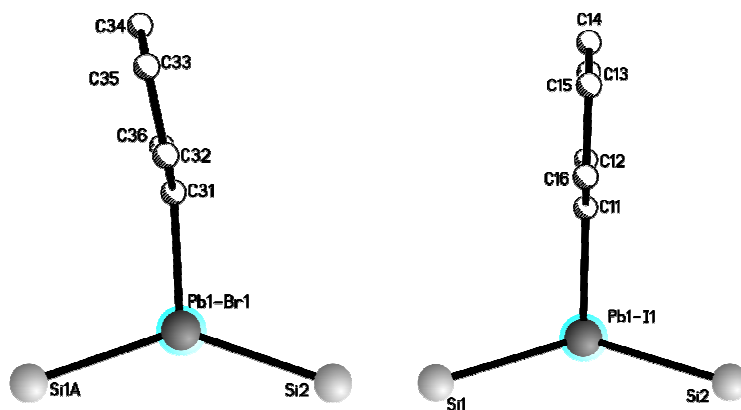
Bindungswinkel Für die Lage Si1B findet sich mit 141,4° ein wie bei **11a** sehr großer Si-Pb-Si-Winkel, insgesamt der größte derartige Winkel aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bromoplumbane.

Die Winkel zwischen den Hypersilylgruppen und dem Phenylrest betragen im Schnitt 106,0°, was bereits ein recht kleiner Wert ist für diese Kategorie (siehe Fig. 22), jedoch findet sich darunter für die Lage Si1B –in Konsequenz des bereits beschriebenen, besonders großen Si-Pb-Si-Winkels- ein noch deutlicher verkleinerter Si-Pb-C-Winkel mit 98,5°, der kleinste überhaupt unter den charakterisierten Halogenplumbanen gefundene Wert.

Auch unter den Winkeln zwischen den Hypersilylgruppen und dem Bromatom (durchschnittlich 99,5°) findet sich mit 101,8° ein auffälliger Wert, der einzige derartige Winkel unter den Bromoplumbanen über 100°, der größte gefundene Winkel demnach. Wiederum entstammt dieser Wert dem Datensatz für die fehlgeordnete Lage um Si1B, in der

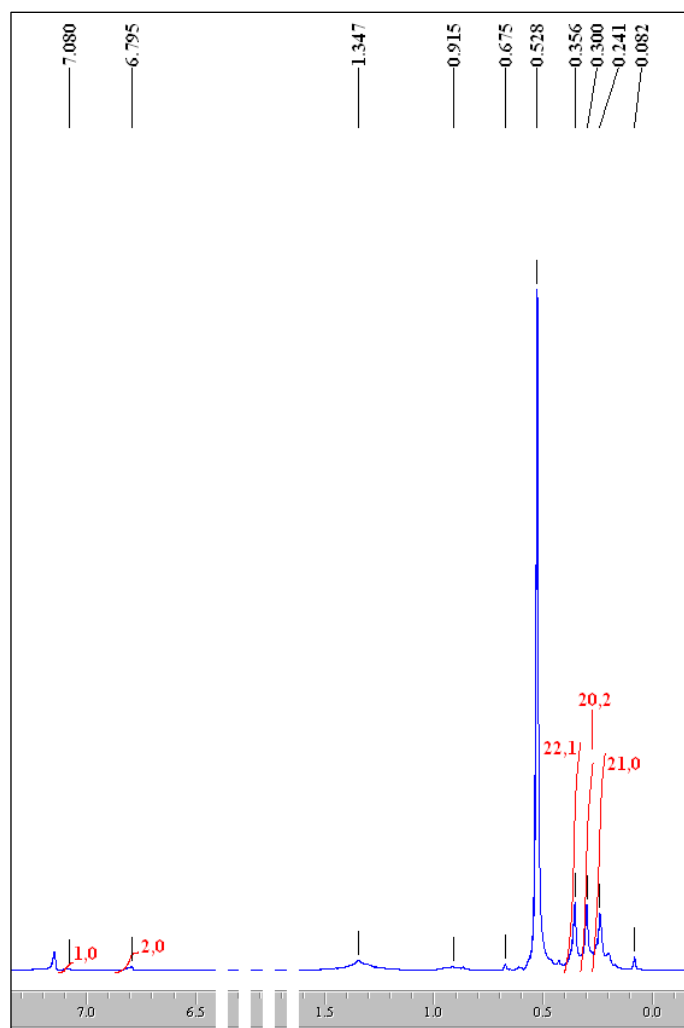
die veränderte Position der Hypersilylgruppe, die wie beschrieben immerhin in fast der Hälfte aller Fälle besetzt ist, für die auffälligen Extrema verantwortlich sein dürfte.

Fig. 63 Vergleich zweier Strukturdetails von **11b** (links) mit **11a** rechts. Es fällt die ausgeprägte Anomalie zwischen der Bindungsebene des Aromaten und der Pb-C-Bindung auf.



B.2.4.3 - Chlorphenylplumban PbPhClHyp_2 (11c)

Die Darstellung des Chlorphenylplumbans **11c** als Addukt aus Chlorbenzol und Plumbilen gelingt im Gegensatz zur einfachen Synthese von **11a** und **11b** nicht. Es findet zunächst sogar keine oder nur eine sehr langsame Reaktion statt, wie die Auswertung der NMR-Spektren zeigt.



Nach einer langen Standzeit (12 Monate) bei -32°C ist jedoch eine Veränderung der Zusammensetzung feststellbar, die NMR-Spektren sind dahingehend nicht eindeutig interpretierbar. Fig. 64 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Syntheseversuchs von **11c**.

Fig. 64 ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von Dihypersilylplumbilen ($\delta = 0,54 \text{ ppm}$) mit Chlorbenzol ($\delta = 6,84 \text{ ppm}$ [m, Int=2]; $\delta = 6,87 \text{ ppm}$ [m, Int=1]; $\delta = 7,08 \text{ ppm}$ [m, Int=2]) nach einer Standzeit von 12 Monaten

Dabei zeigen sich zwar mehrheitlich Signale, die mit hoher Sicherheit den Edukten zuzuordnen sind ($\delta = 7,08 \text{ ppm}$; $6,80 \text{ ppm}$; $0,53 \text{ ppm}$), aber auch solche, die unbekannter Natur sind und vermutlich zu Zerfallsprodukten gehören. So zeigt sich ein markantes Trio im Bereich zwischen $\delta = 0,24 \text{ ppm}$ (Tetrakis(trimethylsilyl)silan) und $0,36 \text{ ppm}$. Die beiden anderen Signale dieser Gruppe, die etwa den gleichen Integralwert besitzen, sind unbekannt.

Der Vergleich mit den Iod- und Bromanalogen, deren ^1H -Signale des Hypersilylgruppe jeweils bei $\delta = 0,35$ ppm liegen, legt die Vermutung nahe, dass es sich bei einem der beiden nicht zuordenbaren Signale ($\delta = 0,36$ ppm; $0,30$ ppm) möglicherweise tatsächlich um das in geringen Mengen gebildete Chlorphenylplumban **11c** handelt.

Diese Beobachtung, der Nichtübertragbarkeit der Systematik der Plumbanbildung durch Addition von den Iod- und Bromverbindungen auf die Arylchloride oder zumindest die deutlich geringere Ausbeute bzw. starke Reaktionsverlangsamung steht mit der Erwartung der deutlichen Abschwächung der Reaktivität in Einklang, die sich auf die bereits beschriebenen quantenmechanischen Modellrechnungen stützt.

B.2.4.4 - Chlorpentafluorphenylplumban $\text{Pb}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{ClHyp}_2$ (18c**)**

Das Scheitern des Syntheseversuchs des Chlorphenylplumbans **11c** in exakter Analogie zu den vergleichbaren **11a** und **11b** legte –neben der Analyse der Ursachen und der quantenmechanischen Berechnung der energetischen Verhältnisse– nahe, durch Modifikation des Aromaten ein Chlorphenylplumban zu erhalten. Die Wahl fiel auf eine Substitution der Wasserstoffatome des Aromaten durch Fluor. Vergleichende Untersuchungen mit Pentafluorphenyliodid wurden parallel unternommen.

Die ersten Untersuchungen an der Reaktionsmischung verliefen enttäuschend, die Spektren waren bestenfalls als unübersichtlich zu bezeichnen; Zerfallsprodukte dominierten ganz offenbar und es findet sich in großen Mengen das Hypersilylchlorid („Chlorsilan“)

Teile der Reaktionslösung wurden weiteren Aufbereitungsversuchen unterzogen, ohne jedoch neue Erkenntnisse herbeiführen zu können.

Die Durchführung mit dem Iodanalogen hingegen zeigt einige Gemeinsamkeiten, Kap. B.2.4.5 diskutiert einen Vergleich der Spektren.

Es ist in Analogie dazu folglich nicht auszuschließen, dass sich in einem ersten Schritt tatsächlich das Addukt **18c** bildet, das jedoch wieder zerfällt, unter anderem zu Chlorsilan.

B.2.4.5 - Pentafluorphenyliodplumban $\text{Pb}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IHyp}_2$ (**18a**)

Bei der Reaktion von Plumbylen mit Iodpentafluorbenzol schien sich zunächst ein ähnliches Bild zu zeigen wie bei der Umsetzung mit dem Chloranalogen. Auf eine Aufbereitung der Reaktionsmischung wurde daher verzichtet und der Ansatz 16 Monate aufbewahrt.

Schließlich findet sich eine größere Menge eines dunklen, fast schwarzen Feststoffes am Gefäßgrund, der sich bei Untersuchung unter dem Mikroskop als eindeutig kristallin und aus mindestens drei, ganz klar optisch unterscheidbaren, verschiedenen Produkten bestehend, herausstellt. Bei dem offensichtlichen Hauptprodukt (gemessen an der augenscheinlichen Quantität), auffälligen, praktisch opaken, schwarzen Rhomben, handelt es sich jedoch nicht um das Addukt **18a** (was ja schon aufgrund der Farbe der Kristalle nicht wirklich zu erwarten war), sondern um das überraschende Cyclotetraplumban **99a**, das sich auf bislang völlig unbekanntem Wege gebildet hat. Mehr dazu in Kapitel B.3.3.4 und Abschnitt B.3.4.

Bei der Untersuchung des erhaltenen Feststoffes unter dem Mikroskop finden sich neben **99a** jedoch noch weitere, sehr helle Kristalle, die sich bei genauerer Betrachtung noch weiter in zwei verschiedene Spezies –eine fast farblose plättchenförmige und eine eher gelbliche quaderförmige- unterteilen lassen. Während Letztere tatsächlich das Addukt **18a** darstellen, lassen sich Erstere als ein weiteres Zerfallsprodukt bestimmen, das zweifach Pentafluorphenyl-substituierte Plumban **18d**, das als thermolytisches Zerfallsprodukt von **18a** aufgefasst werden kann. Mehr dazu in Abschnitt B.3.2.

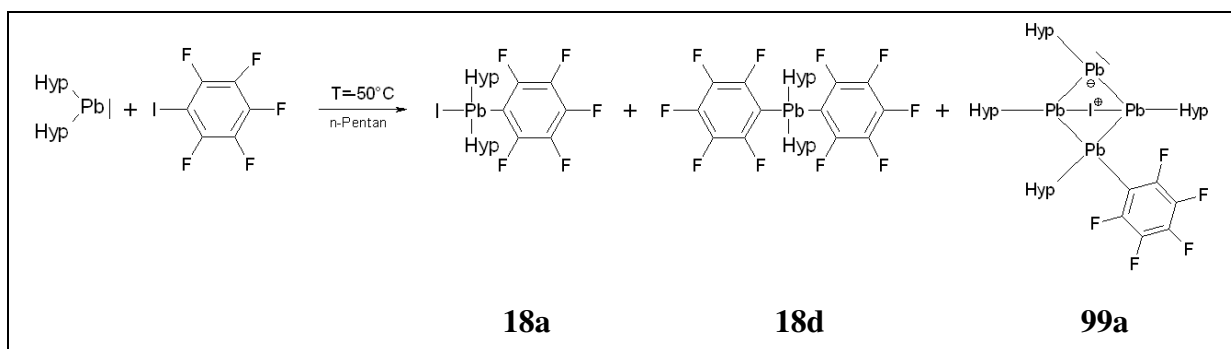


Fig. 65 Reaktionsschema zur Umsetzung von Dihypersilylplumbylen mit Perfluoriodbenzol, die zur Bildung des erwarteten direkten Adduktes **18a** sowie der interessanten Zerfallsprodukte **18d** und **99a** führte. Die Reaktionsmischung (n -Pentan) war zuvor 16 Monate bei -60°C aufbewahrt worden.

Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 18a

Die Einkristallstrukturanalyse zeigt **18a** als eine Verbindung mit einigen ausgesprochen markanten Strukturparametern, allen voran die auffälligen Winkel rund um die Siliziumatome der Hypersilylgruppen.

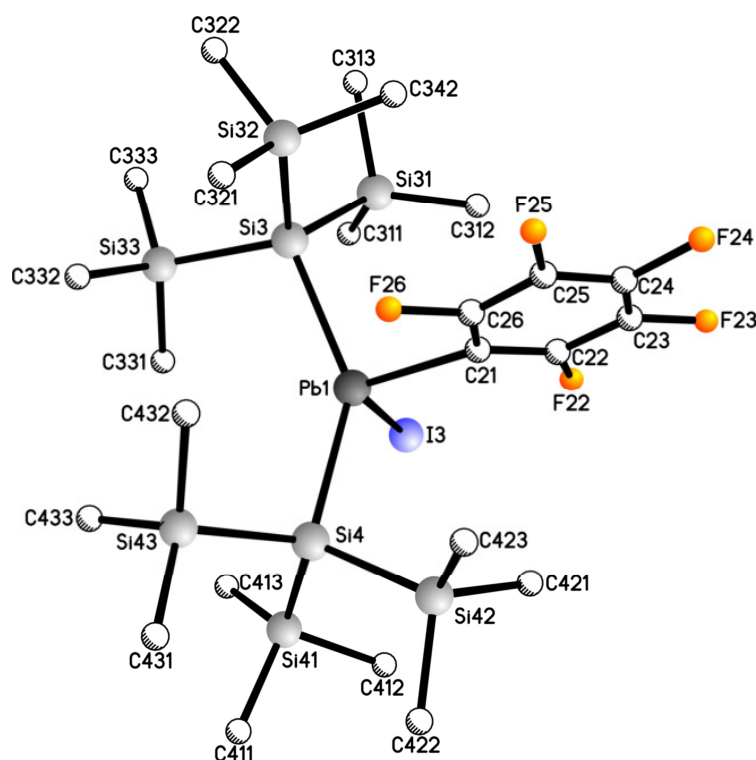
Die asymmetrische Einheit enthält zwei symmetrieunabhängige Moleküle von Verbindung **18a**, die sich jedoch nur geringfügig unterscheiden (siehe Fig. 22)

Summenformel	PbSi ₈ C ₂₄ H ₅₄ IF ₅		
Molmasse [g/mol]	996,48	Daten/Parameter	17745 / 3 / 321
Temperatur [K]	296(2) K	GOF	1,396
Kristallsystem	triklin	R1	0,0706 / 0,0885
Raumgruppe	C1	wR2	0,2193
Formeleinheiten	4		
Metrik [Å, °]			
a	9,6207(2)	α	76,7350(10)
b	11,9718(3)	β	78,6790(10)
c	20,0470(5)	γ	75,0950(10)

Fig. 66 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **18d**

Bindungswinkel Der Si-Pb-Si-Winkel ist mit 143,1° extrem vergrößert, ebenso der C-Pb-I-Winkel mit 102,9°. Beide Werte stellen Extrema in ihrer Klasse dar. Als Resultat des sich dadurch ergebenden enormen Platzbedarfs finden sich stark reduzierte Si-Pb-C-Winkel von 100,9° und 105,6° (durchschnittlich folglich 103,3°, der kleinste gefundene Durchschnittswert für ein einzelnes Plumban).

Die weiteren Bindungswinkel sind vergleichsweise unauffällig, Si-Pb-I um 100°, also in der Größenordnung wie etwa beim Adamantylodplumban **07a**, wobei festzuhalten bleibt, dass der streiche Anspruch des Pentafluorphenylrest aufgrund des wenig raumgreifenden Charakters des planaren Aromaten augenscheinlich geringer ist, als der der Adamantylgruppe. Hinzu kommen elektronische Effekte.



Bindungslängen [Å]	
Pb(1)-C(21)	2,329(11)
Pb(1)-Si(3)	2,674(7)
Pb(1)-Si(4)	2,667(7)
Pb(1)-I(3)	2,860(2)
Si-Si	2,339-2,389

Bindungswinkel [°]	
C(21)-Pb(1)-Si(4)	105,6(3)
C(21)-Pb(1)-Si(3)	100,9(3)
Si(4)-Pb(1)-Si(3)	142,9(2)
C(21)-Pb(1)-I(3)	102,9(3)
Si(4)-Pb(1)-I(3)	97,27(15)
Si(3)-Pb(1)-I(3)	101,52(15)
Si(41)-Si(4)-Pb(1)	113,3(3)
Si(43)-Si(4)-Pb(1)	106,3(3)
Si(42)-Si(4)-Pb(1)	106,0(3)
Si(33)-Si(3)-Pb(1)	106,9(3)
Si(32)-Si(3)-Pb(1)	113,8(3)
Si(31)-Si(3)-Pb(1)	106,1(3)

Fig. 67 Molekülstruktur von Verbindung **18a** mit ausgewählten Parametern. Ausführliche Daten (Atomkoordinaten, Bindungslängen und –winkel) finden sich im Anhang E.1 in Fig. 284ff.

Bindungslängen Man findet Pb-Si-Abstände um 2,67 Å, die sich im oberen Bereich der für Arylplumbane gemessenen Werte bewegen (nur das o-Tolylplumban **12a** übertrifft diesen Wert). Auch die Blei-Kohlenstoff-Distanz liegt mit 2,33 Å im sehr hohen Bereich (der größte Abstand unter den Arylplumbanen, bei den Alkylplumbanen nur im Ethyliodplumban **02a** knapp übertroffen). Hingegen ist der gefundene Blei-Iod-Abstand mit 2,86 Å (für ein Molekül **18a**, für das andere 2,88 Å) sehr klein, der kleinste der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Arylplumbane.

Fig. 68 zeigt anschaulich die Veränderungen in der Molekülgeometrie beim Abändern des unsubstituierten Phenylrests in den Pentafluorphenylrest. Es findet eine leichte Rotation der I-Pb-C-Bindungsebene verbunden mit einer Aufweitung des Winkels der Atome innerhalb dieser Ebene.

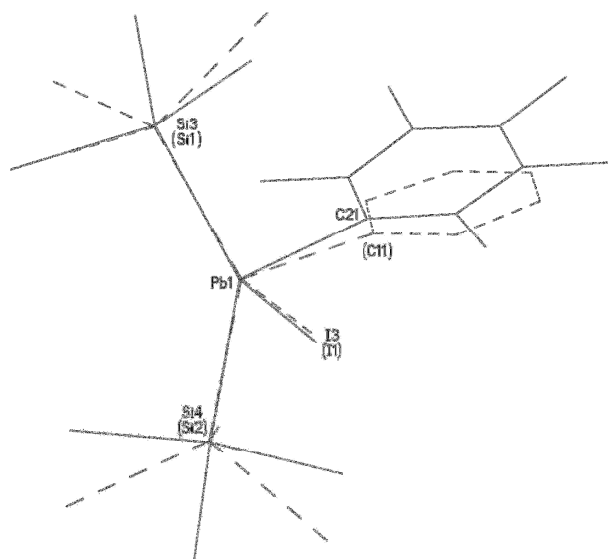


Fig. 68 Schematischer Vergleich von Verbindung **18a** (durchgezogene Linien) mit **11a**, dem Iodphenylplumban (unterbrochene Linien, abweichende Atomlabels eingeklammert)

Die Iodtolylplumbane stellen innerhalb dieser Arbeit eine gut untersuchte Gruppe der Aryliodplumbane dar. Ähnlich wie unter den Alkylplumbanen durch die Darstellung sowohl des Iodadamantylplumbans als auch der Brom- und Chloranalogen eine ausführliche Strukturdiskussion möglich war, ist es bei den Tolyplumbanen gelungen, mit den Verbindungen **12a**, **13a** und **14a** Strukturen zu erhalten, die den o-Tolyl, den m-Tolyl und den p-Tolylrest enthalten. Diese sollen im Folgenden vorgestellt werden:

B.2.4.6 - Iod-o-tolylplumban $\text{Pb}^{\text{oTolHyp}}_2$ (**12a**)

12a erhält man durch stöchiometrische Zusammengabe von Plumbylen mit o-Iodtoluol und Kristallisieren aus n-Pentan in Form hellgrüner Kristalle. In fein verteilter oder pulverisierter Form ist die Verbindung hellgelb und bemerkenswert luft- und temperaturstabil.

Von **12a** sind zwei Modifikationen dargestellt und charakterisiert worden. Modifikation 2 enthält neben zwei Molekülen **12a** noch ein Molekül kokristallisierten n-Pentans in der asymmetrischen Einheit. Modifikation 1 enthält entsprechend nur ein Molekül von **12a**.

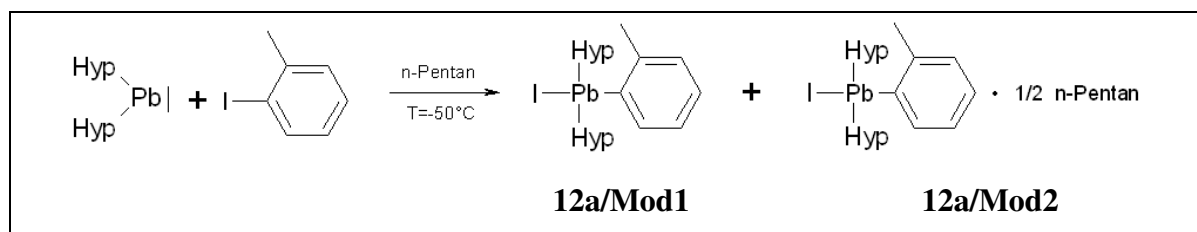


Fig. 69 Reaktionsschema zur Darstellung von Verbindung **12a** in zwei charakterisierten Modifikationen. Modifikation2 enthält neben auf zwei Moleküle **12a** ein Molekül kokristallisiertes n-Pentan.

Ansonsten sind sich die in den Einheiten gefundenen Molekülstrukturen von **12a** sehr ähnlich und unterscheiden sich nur in wenigen Details, siehe auch Fig. 74.

Der Vergleich der o-Tolylplumbane mit dem Phenylplumban **11a** zeigt, wie in anschaulich verdeutlicht ist, welchen sterischen Einfluss die Methylgruppe am Aromaten auf die Molekülgeometrie ausübt. So bewirkt sie eine Drehung des Organylrests weg von der Si-Pb-Si-Ebene. Besonders auf diese Eigenschaft sollten in der Folge dann die weiteren Tolylplumbane untersucht werden. Zu erwarten war, dass die Molekülgeometrie sich beim Übergang von o-Tolyl hin zu p-Tolyl allmählich wieder der des Phenylplumbans annähert, da die Methylgruppe des Tolylrests aus dem Einflussbereich des Molekülzentrums wegrückt.

Bindungslängen So finden sich für alle drei Moleküle Pb-Si-Bindungslängen von etwa 2,68 Å und identische Blei-Iod-Abstände von 2,87 Å. Jedoch zeigt Modifikation 1 einen geringfügig kürzeren Pb-C-Abstand (2,28 Å) als Modifikation 2 (2,22 bzw. 2,23 Å).

Bindungswinkel Die Winkel zwischen den Hypersilylgruppen sind sehr unterschiedlich, für Modifikation 1 finden sich 138,6°, für Modifikation 2 einerseits 139,4° und andererseits 135,8°. Vor allem die beiden großen Werte liegen im Bereich der höchsten Werte für Si-Pb-Si-Winkel der untersuchten Plumbane.

Die Winkel zwischen Tolyrest und Hypersilylgruppe unterscheiden sich ebenfalls, die Werte liegen zwischen 106,2° und 108,8°.

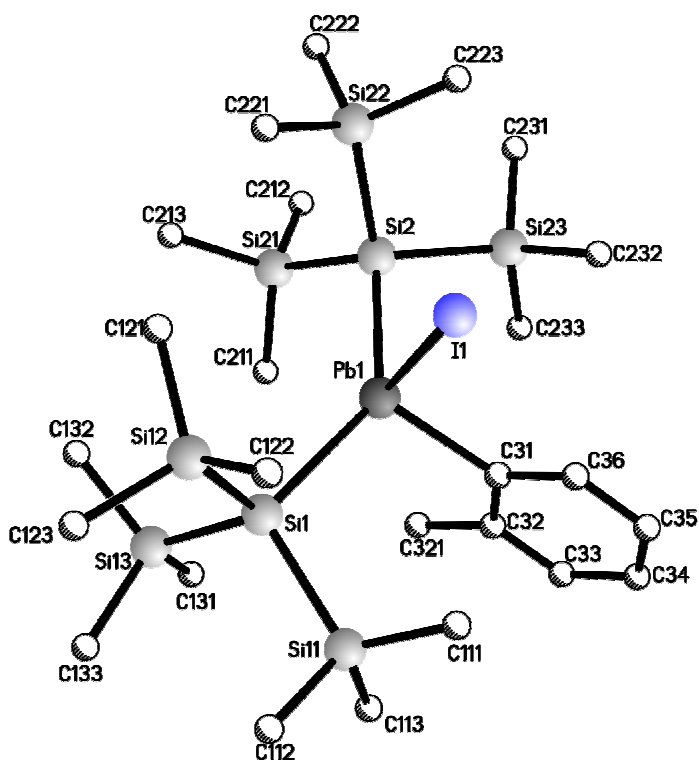
Für den Si-Pb-X-Winkel finden sich Werte von durchschnittlich 98,9°, der größte ermittelte durchschnittliche Winkel, wobei Verbindung **06^ca** (Cyclohexyliodplumban) den gleichen Wert aufweist.

In Modifikation 2 erreicht zudem die Verzerrung der Hypersilylgruppe gegen die ideale Bindungsachse Pb-Si für einen Rest den großen Wert von 7,8°

Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 12a / Modifikation 1

Summenformel	PbSi ₈ C ₁₅ H ₆₁	Daten/Parameter	10480 (+0) / 316
Molmasse [g/mol]	920,55	GOF	0,825
Temperatur [K]	193(2)	R 1	0,0455 / 0,0729
Kristallsystem	orthorhombisch,	wR2	0,0818
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)		
Formeleinheiten	4		
Metrik [Å, °]			
a	9,8050(3)	α	90
b	18,5961(7)	β	90
c	23,8360(9)	γ	90

Fig. 70 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **12aMod1**



Bindungslängen [Å]

I(1)-Pb(1)	2,8716(6)
Pb(1)-C(31)	2,276(8)
Pb(1)-Si(2)	2,670(2)
Pb(1)-Si(1)	2,682(2)
Si-Si	2,354-2,368

Bindungswinkel [°]

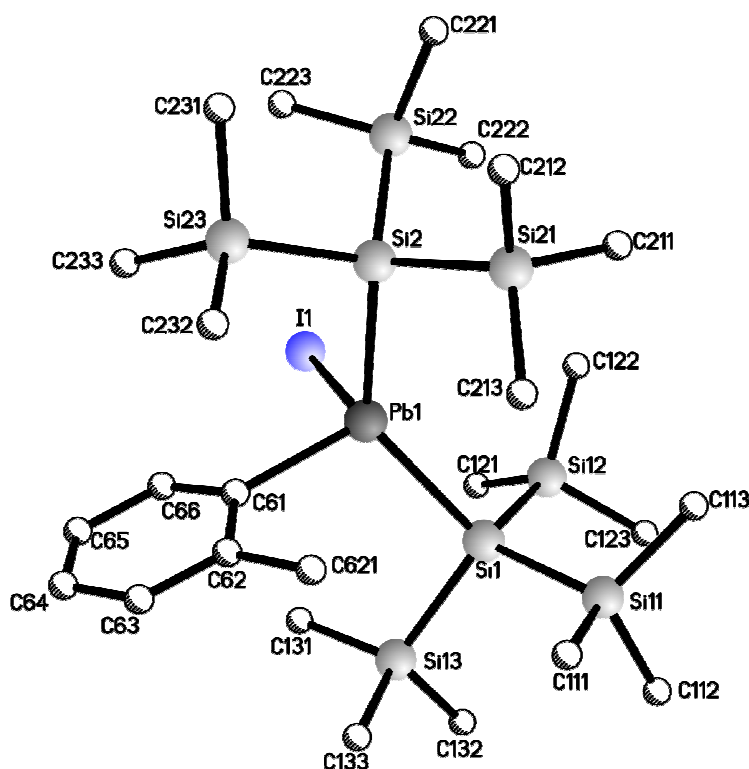
C(31)-Pb(1)-Si(2)	108,8(2)
C(31)-Pb(1)-Si(1)	106,2(2)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	138,60(6)
C(31)-Pb(1)-I(1)	97,1(2)
Si(2)-Pb(1)-I(1)	97,07(4)
Si(1)-Pb(1)-I(1)	99,86(5)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	106,65(9)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	109,98(10)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	113,68(10)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	113,04(9)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	105,76(10)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	110,98(10)

Fig. 71 Molekülstruktur von Verbindung **12aMod1** mit ausgewählten Parametern. Ausführliche Daten (Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel) finden sich im Anhang E.1 in Fig. 254ff

Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 12a / Modifikation 2

Summenformel	PbSi ₈ C ₂₅ H ₆₀ I		
Molmasse [g/mol]	953,58	Daten/Parameter	20160 / 3 / 651
Temperatur [K]	172(2) K	GOF	0,613
Kristallsystem	nicht bekannt	R1	0,0476 / 0,1517
Raumgruppe	nicht bekannt	wR2	0,0841
Formeleinheiten	4		
Metrik [Å, °]			
a	9,7864(5)	α	68,876(3)
b	20,8266(11)	β	79,033(4)
c	23,7023(14)	γ	87,298(4)

Fig. 72 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **12aMod2**



Bindungslängen [Å]	
Pb(1)-C(61)	2,227(8)
Pb(1)-Si(2)	2,672(2)
Pb(1)-Si(1)	2,686(3)
Pb(1)-I(1)	2,8721(7)
Si-Si	2,347-2,374

Bindungswinkel [°]	
C(61)-Pb(1)-Si(2)	108,3(2)
C(61)-Pb(1)-Si(1)	108,5(2)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	135,75(7)
C(61)-Pb(1)-I(1)	96,4(2)
Si(2)-Pb(1)-I(1)	98,30(5)
Si(1)-Pb(1)-I(1)	101,12(6)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	117,80(12)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	107,52(11)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	105,14(11)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	107,33(12)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	114,23(12)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	107,33(11)

Fig. 73 Molekülstruktur von Verbindung **12aMod2** mit ausgewählten Parametern. Die asymmetrische Einheit enthält zwei symmetrieunabhängige Moleküle von **12a** sowie ein Molekül kokristallisiertes *n*-Pentan. Ausführliche Daten (Atomkoordinaten, Bindungslängen und –winkel) finden sich im Anhang E.1 in Fig. 259ff.

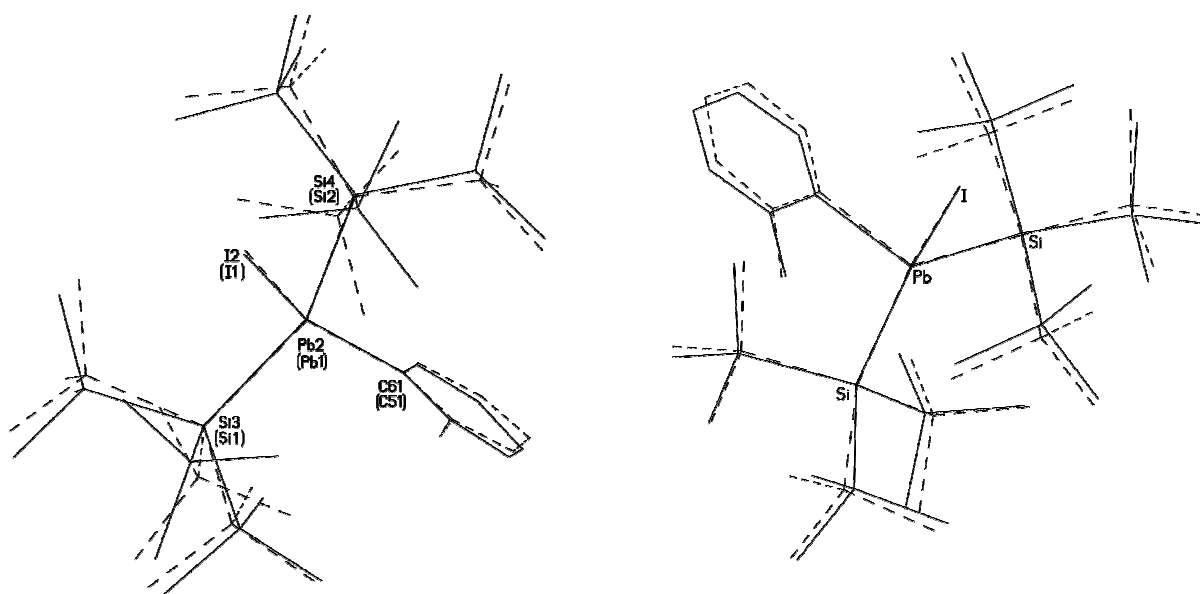


Fig. 74 a) (links) Schematischer Vergleich der beiden Molekülstrukturen innerhalb der asymmetrischen Einheit von Modifikation 2 von **12a**. Die Hypersilylgruppen sind leicht gegeneinander gedreht, der Tolyrest ist nur leicht verändert angeordnet.
b) (rechts) Vergleich der Modifikationen 1 (durchgezogene Linien) und 2 (gestrichelt, Auswahl).

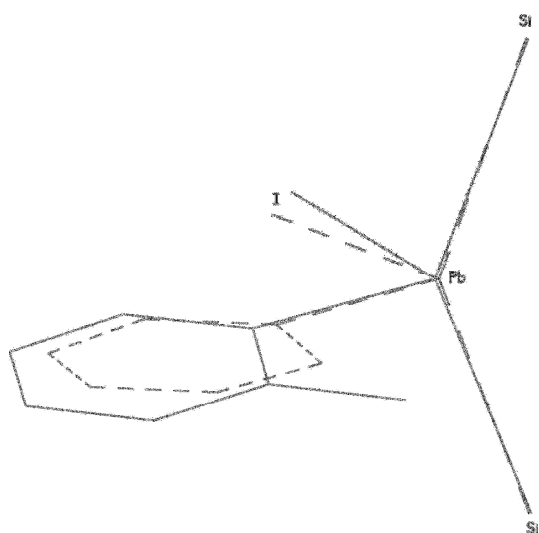


Fig. 75 Schematischer Vergleich der Molekülstruktur von **12a** (durchgezogene Linien) mit der von **11a** (Iodphenylplumban, gestrichelte Linien)

B.2.4.7 - Iod-m-tolylplumban $\text{Pb}^{\text{III}}\text{TolIHyp}_2$ (**13a**)

Die Darstellung des meta-Tolylplumbans **13a** verläuft ähnlich glatt, wie die des ortho-Analogen. Aus der intensiv grünen Reaktionslösung lässt sich **13a** leicht in Form gelber Kristalle, die in zerriebener Form praktisch farblos sind, isolieren. Nicht selten finden sich Kristalle, die durch auf der Oberfläche abgeschiedenes, elementares schwarzes Blei grünlich erscheinen. Dieser Überzug entsteht recht schnell, da **13a** geringfügig temperaturempfindlicher als **12a** zu sein scheint. Gegenüber Luft kann kein merklicher Unterschied festgestellt werden. Der Feststoff zeigt im Übrigen recht ausgeprägt den typischen Toluolgeruch, möglicherweise wird bei der Zersetzung Toluol frei.

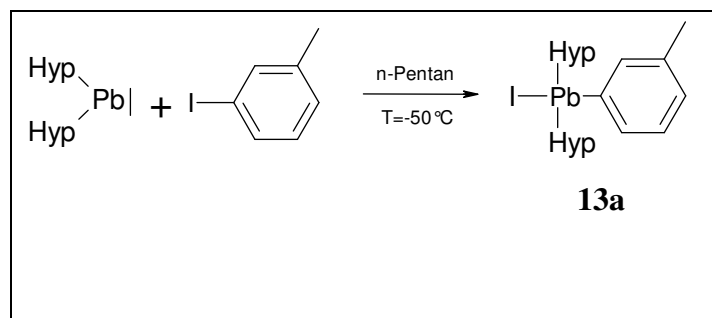


Fig. 76 Reaktionsschema zur Darstellung von Verbindung **13a** als direktes Addukt aus Plumbylen und *m*-Iodtoluol..

Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **13a**

Summenformel	$\text{PbSi}_8\text{C}_{25}\text{H}_{65}$		
Molmasse [g/mol]	924,58	Daten/Parameter	10947 (+190) / 398
Temperatur [K]	193(2)	GOF	0,881
Kristallsystem	triklin	R1	0,0409 / 0,0757
Raumgruppe	C3	wR2	0,1063
Formeleinheiten	2		
Metrik [Å, °]			
a	9,8355(3)	α	78,329(2)
b	12,8393(4)	β	89,274(2)
c	19,1882(6)	γ	69,785(2)

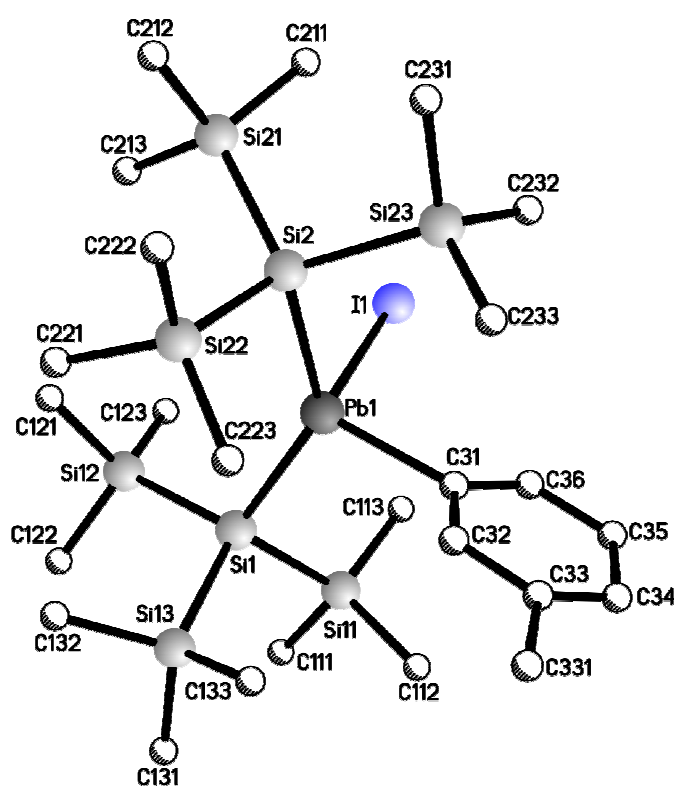
Fig. 77 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **13a**

Der Vergleich der Molekülstruktur von **13a** mit **12a** (o-Tolylplumban, siehe Fig. 79) und **11a** (Phenylplumban, siehe Fig. 80) zeigt einige Veränderungen.

Insbesondere das Verschieben der Methylgruppe von der ortho- in die meta-Position führt nicht zu der erwarteten Entspannung des Moleküls. Zumindest findet keine Rückbewegung

des Arylrests in die Nähe der Position des Phenylrests statt, sondern die m-Tolylgruppe von **13a** befindet sich in etwa der gleichen Position, in der bei **12a** auch die o-Tolylgruppe zu finden ist, lediglich eine leichte Rotation des Aromaten ist zu konstatieren.

Entsprechend zeigt der Vergleich von **13a** mit dem Phenylplumban **11a** etwa die gleichen Unterschiede wie im vorhergehenden Kapitel beim Vergleich von **12a** mit **11a** (zuzüglich der erwähnten Rotation).



Bindungslängen [Å]

Si(1)-Pb(1)	2,6747(18)
Si(2)-Pb(1)	2,6663(17)
Pb(1)-I(1)	2,8602(9)
Pb(1)-C(31)	2,263(7)
Si-Si	2,3466-2,364

Bindungswinkel [°]

Si(2)-Pb(1)-Si(1)	139,82(6)
Si(1)-Pb(1)-I(1)	99,00(5)
Si(2)-Pb(1)-I(1)	96,63(4)
C(31)-Pb(1)-I(1)	100,40(9)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	107,38(7)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	115,88(7)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	105,97(6)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	116,96(7)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	104,31(6)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	104,57(6)
Pb(2)-Si(1)-Pb(1)	10,71(2)
C(31)-Pb(1)-Si(1)	106,3(3)
C(31)-Pb(1)-Si(2)	106,9(3)

Fig. 78 Molekülstruktur von Verbindung **13a** ohne Lagefehlordnung und mit ausgewählten Parametern. Ausführliche Daten finden sich im Anhang E.1 in Fig. 264ff

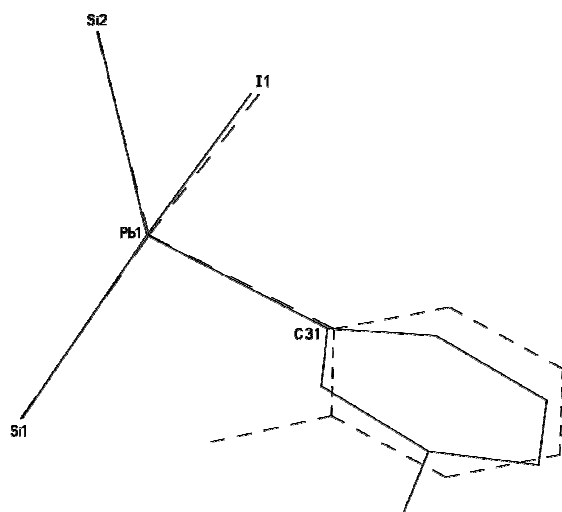


Fig. 79 Schematischer Vergleich der Molekülstrukturen von *m*-Tolylplumban **13a** und *o*-Tolylplumban **12a**.

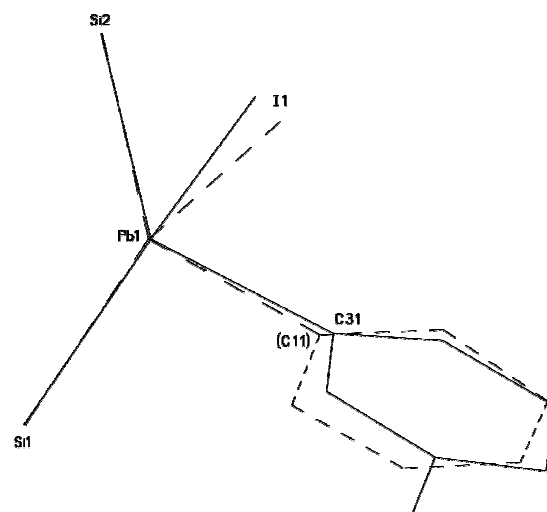


Fig. 80 Schematischer Vergleich der Molekülstrukturen von *m*-Tolylplumban **13a** und Phenylplumban **11a**.

Die röntgendiffraktometrisch ermittelte Struktur von **13a** weist darüber hinaus eine Lagefehlordnung auf. Dabei verbleiben die Hypersilylgruppen ortsfest, während es zwei leicht verschiedene, praktisch gleichverteilt besetzte Lagen für das Bleiatom gibt ($k = 50,5\% / 49,5\%$). Entsprechend verschoben sind auch die Iodatome und die Tolygruppen. Zusätzlich dazu ist der Aromat entlang einer alpha-para-Achse um 180° rotiert. Veranschaulicht sieht man dies im Anhang in Fig. 265.

Bindungslängen Entsprechend der Ähnlichkeiten bezüglich der Lagen der einzelnen Strukturelemente in **13a** und **12a** finden sich sehr ähnliche Bindungslängen (und größtenteils auch ähnliche Winkel).

Der durchschnittliche Pb-Si-Abstand liegt mit $2,68 \text{ \AA}$ nur knapp unter dem von **12a** ($2,69 \text{ \AA}$).

Der Pb-C-Abstand beträgt $2,26 \text{ \AA}$, ist also wiederum nur knapp größer als im ortho-Analogen ($2,24 \text{ \AA}$).

Schließlich findet sich für die Blei-Iod-Distanz ebenfalls fast der gleiche Wert ($2,86 \text{ \AA}$ in **13a** gegenüber $2,87 \text{ \AA}$ in **12a**)

Bindungswinkel Für die beiden Lagen liegen die Winkel zwischen den Hypersilylgruppen fast gleich bei $139,8^\circ$ bzw. $140,6^\circ$ und damit in der gleichen Größenordnung wie beim o-Tolylplumban **12a**.

Der durchschnittliche Si-Pb-C-Winkel liegt bei $105,0^\circ$ und ist damit fast 3° kleiner als in **12a**. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass die Winkel des meta-Vertreters im Einzelnen (2 Stück pro Lagekombination) sehr ähnlich sind wie beim ortho-Analogen und die Abweichung beim Durchschnittswert hauptsächlich durch einen einzigen, mit $99,5^\circ$ besonders niedrigen zu Stande kommt. Dieser Winkel ist der kleinste aller Winkel zwischen Organylrest und Hypersilylgruppe unter den untersuchten Iodoplumbanen. Auch im Kontext der anderen Halogenplumbane wird dieser Wert nur vom Bromphenylplumban **11b** noch unterschritten.

Der Si-Pb-I-Winkel ist mit $99,7^\circ$ unauffällig und mit dem für **12a** ($98,9^\circ$) vergleichbar.

Lediglich der Winkel zwischen Arylrest und Halogen ist für **13a** um 4° , also bereits merklich, vergrößert. Fig. 79 zeigt dies gut.

Letztlich zu erwähnen sind die Verzerrungen, die im Molekül und in einzelnen Fragmenten auftreten. Als Maß dafür kann, wie schon bei einigen vorhergehenden Verbindungen diskutiert, -mit eingeschränktem Aussagewert- einerseits die Abweichung des Ebenenschnitts der Bindungsebenen am Bleiatom vom rechten Winkel angegeben werden. Dieser Wert erreicht für die zweite Lage von **13a** mit $3,6^\circ$ den größten gefundenen Wert in der Gruppe der untersuchten Iodoplumbane. (Dieser Wert ist auch global sehr groß, für kein Plumban oder Stannan wurde eine Abweichung größer als $4,5^\circ$ gefunden).

Andererseits kann die Abweichung von einer angenommenen idealen Symmetrie innerhalb der Hypersilylgruppe angegeben werden, indem der Normalenvektor einer durch die peripheren Siliciumatome aufgespannten Ebene vom Bindungsvektor der Bindung zwischen Blei und zentralem Siliciumatom berechnet wird. Diese Abweichung beträgt für eine Hypersilylgruppe (Si2) einer Lage (Pb1) auffällige $8,4^\circ$ und damit das Maximum aller berechneten Verzerrungen für Halogenplumbane.

B.2.4.8 - Iod-p-tolylplumban $\text{Pb}^{\text{pTolHyp}}_2$ (14a)

Das para-Tolylplumban ist der erste Vertreter unter den Tolyplumbanen, dessen Darstellung und Charakterisierung im Rahmen dieser Arbeit gelang. Die Darstellung verläuft entsprechend glatter als bei seinen ortho- und meta-Analogen und die Verbindung erweist sich als stabiler.

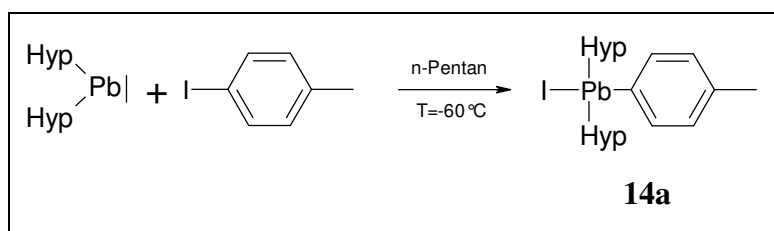


Fig. 81 Reaktionsschema zur Darstellung von Verbindung **14a** als direktes Addukt aus Plumbylen und para-Iodtoluol.

Es sei vorausgeschickt, dass sich diese Verbindung in den folgenden Untersuchungen und Reaktionen als ein besonders wichtiges Bindeglied in den beschriebenen Synthesewegen herausstellen sollte und damit ein wichtiges Element des roten Fadens darstellt, der sich durch die Untersuchungsreihen zieht.

Die Gewinnung röntgendiffraktometrisch charakterisierbarer Einkristalle gelang aus der Reaktionsmischung von p-Iodtoluol und Plumbylen in n-Pentan bei -60°C . Die Kristalle, die sich in der bei -60°C grünen bzw. bei -20°C braunen (der Farbwechsel ist reversibel) Lösung bilden, sind unter dem Mikroskop gelblich bis schwach grün, in zerriebener Form gelblich-weiß.

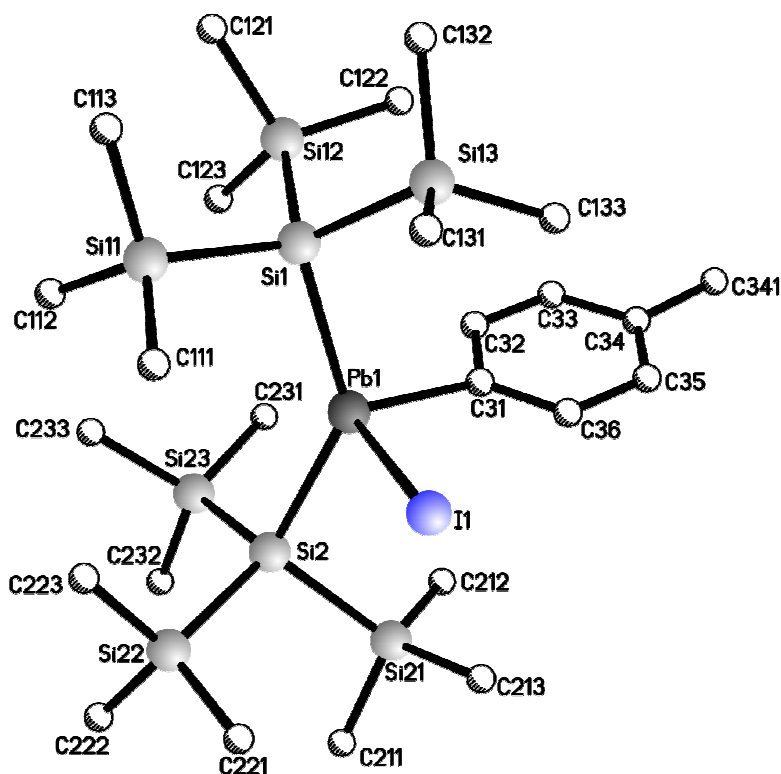
14a ist auffällig luft- und temperaturstabil und lässt sich bei tiefen Temperaturen unter Schutzgas sehr lange lagern, wobei sich nur schwache Verwitterungserscheinungen und geringfügige Bildung elementaren Bleis auf der Kristalloberfläche beobachten lassen.

Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 14a

Das bei der Einkristallstrukturanalyse untersuchte Individuum enthielt nur ein symmetrieunabhängiges Molekül in der asymmetrischen Einheit, das darüber hinaus keine Lagefehlordnungen enthält.

Summenformel	PbSi ₈ C ₂₅ H ₆₁ I		
Molmasse [g/mol]	920,55	Daten/Parameter	9466 (+0) / 317
Temperatur [K]	193(2)	GOF	1,011
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0891 / 0,2218
Raumgruppe	P2(1)/c	wR2	0,2935
Formeleinheiten	4		
Metrik [Å, °]			
a	13,4266(8)	α	90
b	18,2128(11)	β	109,360(2)
c	18,8148(12)	γ	90

Fig. 82 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **14a**



Bindungslängen [Å]	
Pb(1)-I(1)	2,8738(15)
Pb(1)-Si(1)	2,664(5)
Pb(1)-Si(2)	2,658(6)
Pb(1)-C(31)	2,216(18)
Si-Si	2,345-2,369

Bindungswinkel [°]	
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	139,67(17)
C(31)-Pb(1)-Si(1)	104,9(5)
C(31)-Pb(1)-Si(2)	107,3(5)
C(31)-Pb(1)-I(1)	98,6(5)
Si(1)-Pb(1)-I(1)	98,50(12)
Si(2)-Pb(1)-I(1)	100,01(13)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	109,0(3)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	107,2(2)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	109,1(3)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	106,3(3)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	112,2(3)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	108,8(3)

Fig. 83 Molekülstruktur von Verbindung **14a** mit ausgewählten Parametern. Ausführliche Daten finden sich im Anhang E.1 in Fig. 269ff

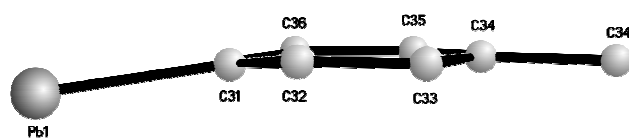


Fig. 84 Seitlicher Blick (leicht nach vorne gekippt) in die Ringebene des p-Tolylplumbans **14a**. Man erkennt eine Abweichung von der idealen Geometrie als Krümmung entlang der Linie Pb1-C31-C34-C341.

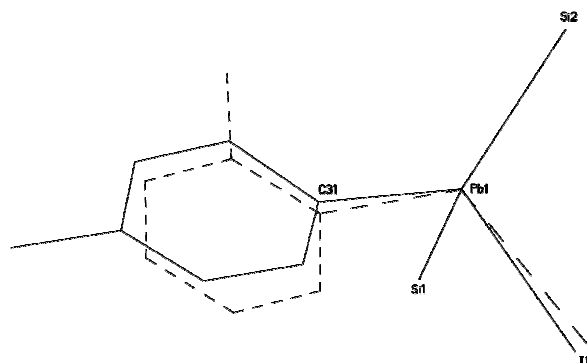


Fig. 85 Schematischer Vergleich der Molekülstrukturen von **14a** (p-Tolylplumban, durchgezogene Linien) und **12a** (o-Tolylplumban, unterbrochene Linien). Man erkennt die Auswirkungen des geringeren sterischen Anspruchs des Tolylrests in **14a**.

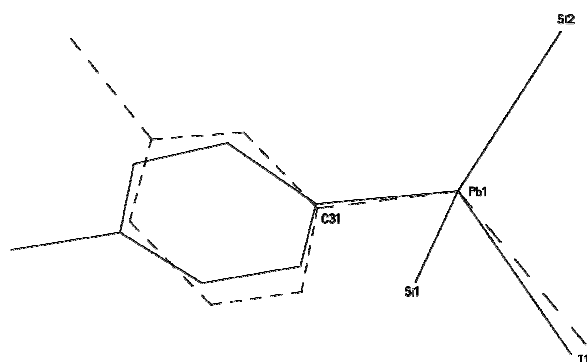


Fig. 86 Schematischer Vergleich der Molekülstrukturen von **14a** (p-Tolylplumban, durchgezogene Linien) und **13a** (m-Tolylplumban, unterbrochene Linien)

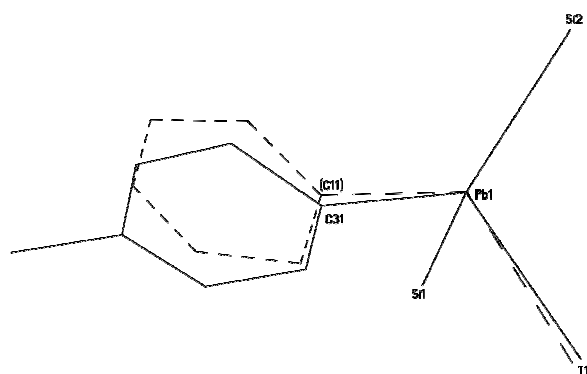


Fig. 87 Schematischer Vergleich der Molekülstrukturen von **14a** (p-Tolylplumban, durchgezogene Linien) und **11a** (Phenylplumban, unterbrochene Linien und abweichenden Atomlabels eingeklammert). Der räumliche Anspruch des Phenylrests ist geringer und bewirkt zusammen mit elektronischen Effekten eine deutliche Umordnung. Man beachte auch die um Si2 liegende Hypersilylgruppe im Vergleich zu den Strukturen von **13a** und **12a**.

Wie die Vergleiche zwischen dem para-Tolylplumban und den anderen Tolylplumbanen bzw. dem Phenylplumban bereits zeigen, sind deutliche Ähnlichkeiten, insbesondere bei den Bindungslängen, vorhanden.

Bindungslängen Die Pb-Si- und Pb-I-Abstände in **14a** sind praktisch identisch wie bei den anderen Tolylplumbanen **13a** und **12a**.

Eine Besonderheit ist der Pb-C-Abstand, der mit 2,22 Å etwa in der Größenordnung der entsprechenden Bindungslänge im ortho-Vertreter liegt und gleichzeitig die kürzeste aller in den untersuchten Halogenplumbanen gefundene Pb-C-Distanz darstellt. Die Ursache ist nicht alleine im veränderten sterischen Anspruch zu suchen, sonst wäre insbesondere beim Pb-C-Abstand keine so große Ähnlichkeit zwischen para- und ortho-Tolylplumban zu erwarten. Vielmehr sollten elektronische Einflüsse wie induktiver und mesomerer Effekt dominieren, die schon in vielen Feldern der organischen Chemie (Zweitubstitution etc.) Ähnlichkeiten zwischen ortho- und para-substituierten Aromaten verursachen.

Bindungswinkel Der gefundene Si-Pb-Si-Winkel ist mit 139,7° recht groß, jedoch etwa in der gleichen Größenordnung wie bei den anderen Tolylplumbanen.

Ebenso der durchschnittliche C-Pb-Si-Winkel (106,1°), der etwa zwischen den Werten für die anderen Tolylplumbane (**12a**: 107,7°; **13a**: 105,0°) liegt.

Dies gilt auch für den Wert für I-Pb-Si (**14a**: 99,3°; **12a**: 98,9°; **13a**: 99,7°) und für den C-Pb-I-Winkel (**14a**: 98,6°; **12a**: 96,5°; **13a**: 100,4°).

Abschließend seien die Verzerrungen zu erwähnen, die bei dieser Molekülstruktur sehr gering zu sein scheinen. So findet sich mit 1,3° die kleinste Abweichung der Anordnung der Siliciumatome innerhalb der Hypersilylgruppe für ein Iodoplumban und mit 0,1° die kleinste Abweichung vom rechten Winkel der Bindungsebenen an Pb für alle untersuchten und charakterisierten Halogenplumbane.

**B.2.4.9 - Versuche zur Darstellung von Brommesitylplumban
PbMesBrHyp₂ (15b)**

Zur Darstellung des hypothetischen Brommesitylplumbans **15b** wurde ebenso verfahren, wie bei allen bisher beschriebenen Spezies. Aufgrund der sich offenbar nicht einstellenden Reaktion wurde die Reaktionszeit und die Temperatur erhöht.

Jedoch kann auch dadurch und nach langer Standzeit (6 Monate) bei –32°C keine Reaktion festgestellt werden. Viel mehr sind in den NMR-Spektren des Ansatzes nur die Signale der Edukte und einiger trivialer Zerfallsprodukte feststellbar.

Die Ursachen für das Nichteintreten der Reaktion sind in den Eigenschaften des Mesitylrests zu suchen. Denkbare Gründe können sterischer, elektronischer oder beiderlei Natur sein. Die Methylgruppen wirken durch induktive Effekte und Hyperkonjugation aktivierend auf den Kern des aromatischen Systems und sollten einer Reaktion mit dem ebenfalls aktiven Bleizentrum in erster Näherung nicht entgegenstehen, obgleich durch genannte Effekte auch die Ar-I-Bindung verstärkt wird. Die Literatur kennt dennoch vielfältige Synthesen ausgehend von Mesityliodid. So kann insgesamt davon ausgegangen werden, dass im vorliegenden Fall sterische Gründe entscheidend sind und die Bildung des direkten Addukts behindern. So ist die Nähe gleich zweier ortho-ständiger Methylgruppen so nah am Bleiatom mit seiner vergleichsweise weit raumgreifenden Elektronendichte offenbar nicht mehr durch positive Effekte und attraktive Kräfte zu kompensieren. Im Gegensatz zu den Tolyplumbanen, insbesondere dem ortho-Tolyplumban **12a** bringt beim hypothetischen Mesitylplumban **15b** eine denkbare Rotation des Arylrestes keine Vorteile mehr bezüglich der Sterik.

Als Aufgabe für zukünftige Untersuchungen erscheinen Umsetzungen von Plumbylen mit Chlor- oder Iodmesitylen als denkbar um Unterschiede im Reaktionsverhalten zu untersuchen. Einerseits ist für das Iodanaloge eine erhöhte Reaktivität gegenüber Plumbylen zu erwarten. Andererseits ist es denkbar, dass das vergleichsweise große und sterisch anspruchsvolle Iodatome sich negativ auf die Stabilität eines hypothetischen Iodmesitylplumbans **15a** auswirken könnte. Ebenso ist jedoch auch eine Stabilisierung durch die hohe Poarisierbarkeit des Iodatoms und durch sich in Folge ergebende, attraktive, intramolekulare Wechselwirkungen denkbar. Diese Argumentation könnte für Chlormesitylen und ein hypothetisches Chlormesitylplumban **15c** ebenso oder umgekehrt gelten.

Dies könnte durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden, die Aussichten auf tatsächlich tiefergehende Erkenntnisse können jedoch aufgrund der vielen, zum großen Teil ungeklärten und sich beeinflussenden Effekte als gering bezeichnet werden.

B.2.4.10 - Naphthylodplumban PbNaphBrHyp_2 (**16b**)

Obwohl der Naphthylrest den Mesitylrest in ebener Ausdehnung übertrifft, gelingt die Synthese des Naphthylplumbans **16b**. Dies kann als Bestärkung der Vermutung angesehen werden, dass die Bildung des Mesitylplumbans tatsächlich durch die beiden ortho-ständigen Methylgruppen blockiert wird. Denn im Gegensatz zum Mesitylrest bringt bei der komplett planaren Naphthylgruppe eine Rotation eine Stabilisierung. Die Analyse der Molekülstruktur aus der Röntgendiffraktion zeigt die diesbezüglichen Unterschiede und Ähnlichkeiten zwischen der Anordnung des Phenylrests in **11a** und des Naphthylrests in **16b** (siehe Fig. 91).

Die Darstellung von **16b** folgt den Vorschriften der vorhergenannten Aryl- und Alkylplumbane, aus der grün-braunen, in dünnen Schichten gelblichen Reaktionslösung fällt bei -20°C ein voluminöser, recht heller Niederschlag aus. Zusätzlich ist die Bildung farbloser bis leicht grünlicher, stark nadelförmiger Kristalle zu beobachten.

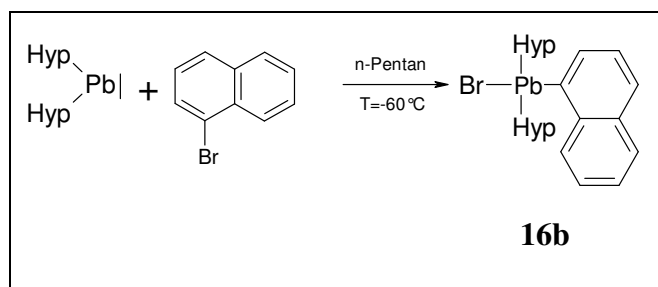


Fig. 88 Reaktionsschema zur Darstellung von **16b** als direktes Addukt aus Plumbylen und Bromnaphthalin.

Die erhaltenen Kristalle zeigen nach Reinigung und Separation von Solventien an der Luft schnell oberflächlich eine markante hellblaue Farbe, auch Lösungen verfärben sich in den Kontaktzonen mit Luft auffällig blau, während tieferliegende Schichten ihre ursprüngliche Farbe beibehalten. Diese markante Blaufärbung rührt vermutlich von freien Naphthylradikalen her, die sich unter dem Einfluss von Luftsauerstoff und/oder Luftfeuchtigkeit bilden.

Auffällig ist das pyrophore Verhalten des Feststoffes, das **16b** deutlich von allen anderen Halogenplumbanen unterscheidet, die sich gerade durch ihre vergleichsweise überraschend hohe Luftstabilität auszeichnen. Um sicherzustellen, dass es sich bei der selbstentzündlichen Substanz nicht um einen Überzug aus nicht abreagiertem, für sein pyrophores Verhalten bekanntes, Plumbylen handelt, wurden NMR-Spektren eingehend untersucht. Ein derartiger Überzug hätte auch die blaue Färbung erklären können; es kann jedoch als Ergebnis konstatiert werden, dass vor Luftkontakt kein Plumbylen mehr vorhanden war, die kristalline Substanz war hochrein. Denkbar ist jedoch, dass sich beim Zerfall der Substanz neben freien Naphthylradikalen Dihypersilyl- oder ein anderes Plumbylen (zurück)bildet und (mit) ursächlich ist für Farbe und Selbstentzündlichkeit. Ebenso denkbar ist, dass sich nicht freie Naphthylradikale, sondern Naphthylplumbylradikale im Gleichgewicht bilden. Dazu mehr in Abschnitt B.5.

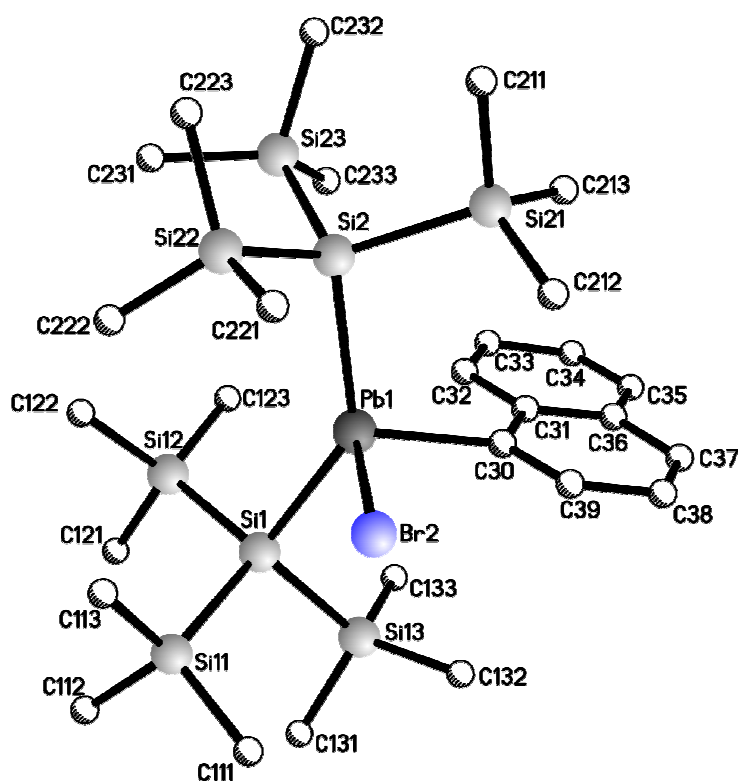
Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **16b**

Die bei der Analyse des ausgewählten Individuum (kristallisiert bei -20°C aus n-Pentan) gefundene asymmetrische Einheit enthält nur ein symmetrieunabhängiges Molekül **16b**. Die Struktur zeigt große Übereinstimmungen mit anderen Halogenplumbanen, insbesondere mit dem Bromphenylplumban **11b**; mit den Pb-Si- (2,67 zu 2,66 Å) und den Pb-Br-Bindungen (2,68 zu 2,67 Å) sind insgesamt drei zentrale Bindungen praktisch identisch lang und ausgerichtet.

Summenformel	PbSi ₈ C ₂₈ H ₆₁ Br		
Molmasse [g/mol]	909,59	Daten/Parameter	10812 (+0) / 343
Temperatur [K]	193(2)K	GOF	1,070
Kristallsystem	triklin	R1	0,0675 / 0,0887
Raumgruppe	P-1	wR2	0,1512
Formeleinheiten	2		
Metrik [Å, °]			
a	9,5874(6)	α	79,195(4)
b	12,8496(9)	β	87,693(4)
c	19,0645(14)	γ	70,775(4)

Fig. 89 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **16b**

Die Pb-C-Bindung ist mit 2,27 Å für **16b** und **11b** ebenfalls gleich lang, jedoch zeigt die Naphthylgruppe eine Rotation und eine Abwinkelung, womit sie den sterischen Einflüssen der Hypersilylgruppe ausweicht und wodurch das Molekül stabilisiert wird (siehe Fig. 91).



Bindungslängen [Å]	
Pb(1)-C(30)	2,265(8)
Pb(1)-Si(1)	2,665(2)
Pb(1)-Si(2)	2,682(2)
Pb(1)-Br(2)	2,6775(9)
Si-Si	2,349-2,370

Bindungswinkel [°]	
C(30)-Pb(1)-Si(1)	108,3(3)
C(30)-Pb(1)-Br(2)	95,3(2)
Si(1)-Pb(1)-Br(2)	98,44(5)
C(30)-Pb(1)-Si(2)	106,3(2)
Si(1)-Pb(1)-Si(2)	139,24(6)
Br(2)-Pb(1)-Si(2)	99,03(5)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	109,11(10)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	108,72(9)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	109,80(11)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	110,02(10)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	113,15(10)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	105,44(10)

Fig. 90 Molekülstruktur von Verbindung **16b** mit ausgewählten Parametern. Ausführliche Daten (Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel) finden sich im Anhang E.1 in Fig. 279ff

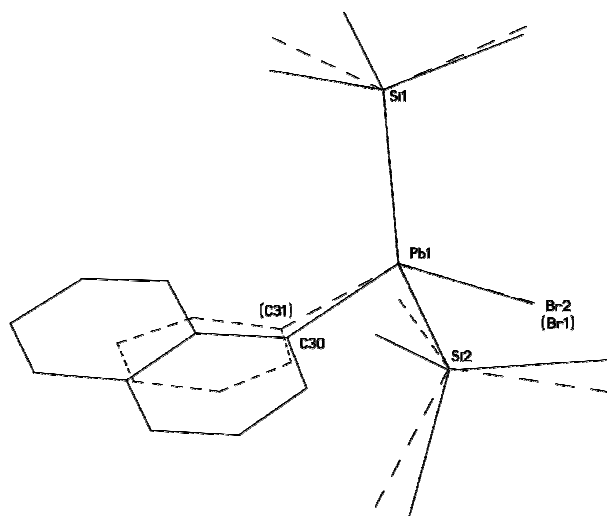


Fig. 91 Schematischer Vergleich der Molekülstrukturen von **16b** (Naphthylplumban, durchgezogene Linien) und **11b** (Phenylplumban, unterbrochene Linien, abweichende Labels eingeklammert). Neben einer unbedeutenden Rotation innerhalb der Hypersilylgruppen zeigt sich deutlich, wie der erhöhte sterische und der veränderte elektronische Einfluss des Naphthylrests eine Verkleinerung des Br-Pb-R-Winkels und somit eine Erhöhung des Abstands zu beiden Hypersilylgruppen bewirkt.

Bindungslängen Wie beschrieben sind die Bindungslängen von **16b** mit denen im Phenylplumban **11b** praktisch identisch. Ursächlich dürften hierfür die vergleichbaren elektronischen Situationen in den Molekülen, insbesondere die ähnlichen Aromatizitäten der Arylgruppen sein. Die Größenunterschiede zwischen Phenyl- und Naphthylgruppe bedingen hingegen Unterschiede in den die Pb-C-Bindung umgebenden Winkel.

Bindungswinkel Der Si-Pb-Si-Winkel ist mit 139,2° den gefundenen Winkeln in den beiden Strukturen von **11b** (137,7° und 141,4°) sehr ähnlich (insbesondere deren Mittelwert). Ebenso verhält es sich für die mittleren Si-Pb-Br-Winkel (**16b**: 98,7°; **11b**: 99,5°).

Anders verhält es sich –wie bereit eingangs erwähnt- bei den die Pb-C-Bindung umgebenden Winkeln.

Während die Hyp-Pb-C-Winkel im Schnitt leicht vergrößert sind (**16b**: 107,3°; **11b**: 106,0°; man beachte die intramolekular sehr unterschiedlichen Winkel für **11b**, vgl. Fig. 22), findet sich für den C-Pb-Br-Winkel mit 95,3° der kleinste Winkel diesen Typs für alle charakterisierte Halogenplumbane (und damit insbesondere der Bromoplumbane), während der entsprechende Winkel für das Phenylanalogue **11b** mit 98,5° deutlich größer ausfällt.

B.2.4.11 - Versuche zur Darst. von Anthrylplumban PbAnthrBrHyp₂ (17b)

Die Synthese eines hypothetischen Anthr(ac)ylplumbans **17b** als Addukt aus Plumbylen und Bromanthracen bleibt erfolglos (NMR-Spektren). Möglicherweise ist der Anthrylrest nicht mehr so anordenbar, dass beide „Flügel“ (periphere Ringsysteme) dem sterischen Konflikt mit den beiden Hypersilyl-Gruppen entgehen können, so wie das beim Naphthylrest durch geeignete Drehung möglich zu sein scheint. Somit ergibt sich beim Anthrylrest eine mit dem Mesitylrest in dieser Hinsicht vergleichbare Problematik. Ebenso wie an jener Stelle sei auch in diesem Fall darauf verwiesen, dass umfangreichere Untersuchungen, auch an anderen Halogenanthracenen, notwendig sind, um die Bildung eines Anthrylhalogenplumbans (in Gegenwart von Hypersilylgruppen) tatsächlich gänzlich ausschließen zu können. An dieser Stelle kann bislang nur festgehalten werden, dass eine Darstellung unter den vorliegenden Bedingungen nicht gelingt.

B.2.5 – Umsetzungen mit Dihalogenalkanen und –arenen (Darstellungsversuche der Verbindungen 21-39)

B.2.5.1 - Untersuchungsgebiet und zusammenfassendes Ergebnis

Bereits in einem frühen Stadium der Untersuchungen auf dem Gebiet der Darstellbarkeit von Halogenplumbanen aus Plumbylen und Organyldihalogeniden durch oxidative 1,2-Addition wurde die Möglichkeit einer zweifachen Adduktbildung durch Einsatz eines Organdiylidihalogenids in Betracht gezogen.

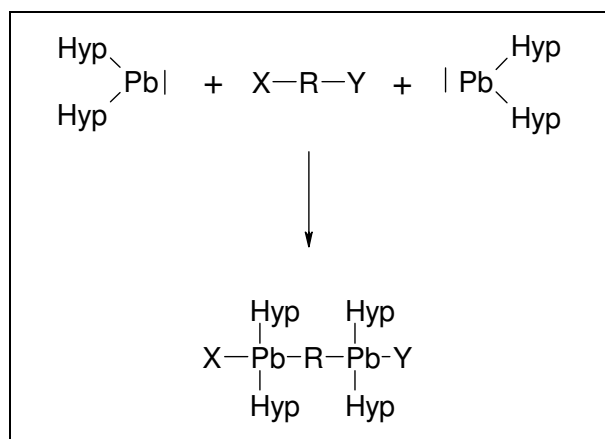
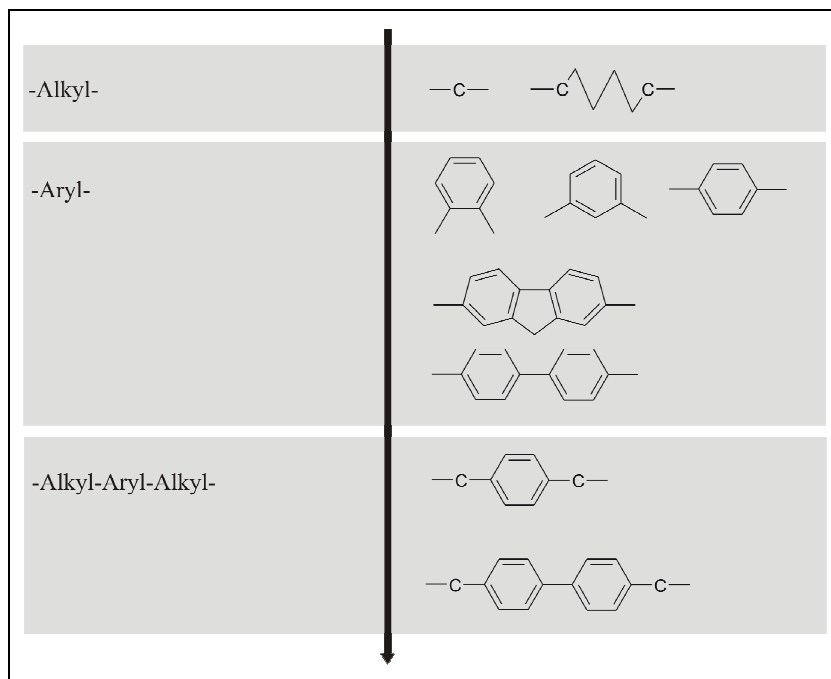


Fig. 92 *Synthese der hypothetischen Verbindungen 21ij – 35ij, beidseitiger Addukte von Plumbylen an ein Dihalogenid in strenger Analogie zu den Ergebnissen aus B.2.2 und B.2.3.*

Die Halogene X und Y sind im allgemeinsten Fall nicht notwendigerweise identisch.

Auch die zuvor im Kontext dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse legten die Vermutung nahe, dass grundsätzlich einem zweiten, identischen Reaktionsschritt nach bereits erfolgter Addition an der ersten reaktiven Stelle nichts entgegensteht, wenn die sterischen und elektronischen Verhältnisse es zulassen. Gerade der letztgenannte Punkt sollte dabei im Zentrum der Betrachtungen stehen und letztlich die Kettenlänge bzw. den Aufbau und die Art des zwischen den aktiven Zentren, den das Halogenatom tragenden C-Atomen, bestimmen.

In diesem Sinne sollen die Ergebnisse der Untersuchungen im folgenden Kapitel nicht wie in den vorangegangenen Abschnitten geschehen nach Alkylen und Arylen getrennt sondern chronologisch nach der Reihenfolge der Experimente und somit nach Größe und Komplexität der die beiden reaktiven Zentren trennenden Kohlenstoffgerüste sortiert betrachtet werden.

**Fig. 93**

In der Umsetzung mit Dihypersilylplumbylen untersuchte Dihalogenide, schematisch sortiert nach Größe des Kohlenstoffgerüsts zwischen den reaktiven Zentren.

Die Darstellung ist bzgl. denkbarer Kenngrößen wie molarer Masse, Abstand oder Aromatizität selbstverständlich nicht maßstabsgetreu.

Es zeigte sich in allen untersuchten Fällen eine deutliche und schnelle Reaktion, jedoch konnten die erwarteten zweiseitigen Plumbane (Diplumbaalkane und –arene⁴²) nicht in reiner Form dargestellt werden. Die Spektren der Reaktionslösungen und der aufbereiteten Lösungen lassen die Identifikation etlicher Produkte dennoch zu, darunter in häufigen Fällen triviale Zerfallsprodukte, aber auch überraschende Nebenprodukte, sowie (modifizierte) einseitige Addukte.

In der am besten untersuchten und am weitestgehend entschlüsselten Reaktion dieser Gruppe, der Umsetzung von Dihypersilylplumbylen mit Paradiiodbenzol im Verhältnis 2:1, zeigte sich neben der Bildung eines in seiner Umsetzung bislang unbekannten Feststoffes als markanteste der von den zuvor gefundenen Eigenschaften abweichenden Reaktionen des Plumbylens eine effektive Reduktion des aktiven Zentrums durch Substitution des Halogenatoms durch Wasserstoff, der vermutlich aus dem Lösungsmittel stammt. Die Teilnahme des Lösungsmittels an der Reaktion wird plausibel, wenn man die Ergebnisse von Banaszak Holl, Wells et al.^[124, 123] berücksichtigt. Diese belegen, dass es neben der Möglichkeit einer glatten

⁴² IUPAC, nach Hantz-Widmann

oxidativen α -Addition, die das Organylhalogenid in stöchiometrischer Menge benötigt, auch Reaktionswege gibt, die bei Vorliegen eines Arylhalogenids in katalytischen Mengen einen Eingriff des Solvens begünstigen. Diese Erkenntnisse wurden zwar bislang nur für Germylene und Stannylene gefunden, lieferten aber gerade für Iodarene als Reaktionspartner der genannten Tetrylene sehr eindeutige Ergebnisse. Insofern ist es nicht nur wahrscheinlich, dass es diesen Reaktionsverlauf auch innerhalb der in dieser Arbeit thematisierten Untersuchungsreihen gegeben haben kann, es ist vielmehr erstaunlich, dass er in keinem der charakterisierten Fälle der hauptsächlich eingeschlagene Reaktionspfad gewesen zu sein scheint.

Zusammenfassend stellt sich heraus, dass für eine beidseitige, identische Reaktion gelten muss, dass die erfolgte Erstaddition an einem reaktiven Zentrum idealerweise keinen Einfluss im Sinne sterischer oder elektronischer Hinderung auf das zweite Zentrum haben darf. Weder die elektronische Abschirmung der induktiven Effekte zwischen α - und ω 1-C-Atom durch einen langkettigen Aliphaten noch durch einen annelierten Aromaten reicht aus, um eine Zweitaddition unter den vorliegenden sonstigen Rahmenbedingungen glatt durchzuführen. Auch die Kombination beider Möglichkeiten und die Schwächung des globalen p-Elektronensystems durch Torsion innerhalb von Biphenylen genügen nicht dem Anspruch. Die zweifache Plumbylierung gelang erst an einem Bitolyl, also einem beidseitig paraständig alkylierten Biphenyl⁴³, wobei der Reaktionsverlauf den Einsatz eines koordinierenden Lösungsmittels erforderte, was letztendlich ursächlich dafür gewesen sein dürfte, dass als Ergebnis nicht das Bisplumban sondern das unter Abspaltung von Hypersilylhalogenid entstehende Bisplumbylen erhalten wurde.

⁴³ Im Weiteren vereinfachend als Bitolyl bezeichnet, die Kennzeichnung p,p' wird ausgespart. Zwei α,α' -, also über die Seitenkette verknüpfte Tolyreste hingegen werden einschlägig als Bibenzyl bezeichnet. Genaueres siehe E.5

B.2.5.2 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit Dichlormethan

Die Darstellung der hypothetischen Verbindung **21cc**, eines zweifachen Adduktes von Dihypersilylplumbylen an Dichlormethan durch Umsetzung der Edukte im Verhältnis 2:1 analog der einfachen Bildung der Plumbane (Kap. B.2.2 und B.2.3) gelingt (erwartungsgemäß) nicht. Der sterische Anspruch der Hypersilylgruppen ist vermutlich zu hoch, umso größer ist der der Chlordihypersilylplumbyl-Gruppe – insbesondere in Anbetracht der nur durch die vergleichsweise kleine Methylengruppe als Trennung gleich zweier solcher raumgreifender Einheiten.

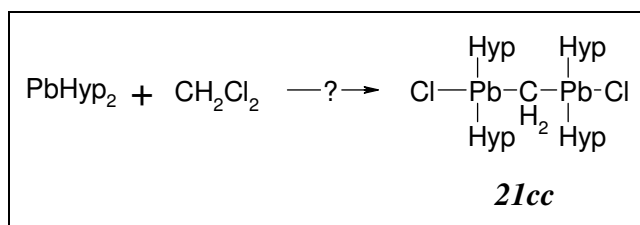


Fig. 94 Hypothetische Synthese der ebenfalls hypothetischen Verbindung **21cc**, des Bis(chlordihypersilylplumbyl)methans.

Dennoch: eine sofortige Gelb- und spätere Braunfärbung der Reaktionsmischung auch bei tiefer Temperatur (–30°C und –60°C) zeigt eine Reaktion an.

Eine denkbare Interpretation besteht in der Annahme, dass in einem ersten Schritt eine einseitige Addition stattfindet. Vielmehr wäre es in Anbetracht der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Bildung von Halogenplumbanen als direkte Addukte aus Plumbylen und Halogenalkanen sogar schwer erklärbar, wenn eine solche nicht stattfände.

In einem zweiten Schritt könnte dann eine Reaktion anderen Typs am zweiten aktiven Chlorzentrum stattfinden. Die genauer charakterisierte Umsetzung von Diiodbenzol und Plumbylen (siehe weiter vorne in diesem Kapitel) lieferte auf dem Wege der NMR-Spektrometrie Erkenntnisse, die eindeutig belegen, dass in Gegenwart von Plumbylen eine Reduktion des halogenierten C-Atoms in Betracht zu ziehen ist. Dabei wird ein Austausch gegen ein Wasserstoffatom (bzw. Proton) vollzogen, dessen Herkunftsort wohl im Solvens zu suchen ist. Dieser Eingriff des Lösungsmittels ist beispielsweise mit der von Banaszak Holl, Wells et al. beschriebenen C-H-Aktivierung erklärbar ^[123, 124], wobei dabei die schon zuvor in dieser Arbeit thematisierten Einschränkungen und Zweifel berücksichtigt werden müssen.

Es ist allerdings festzuhalten, dass weder das einseitige Addukt **21c** noch das reduzierte Chlormethylplumban **01c** sicher nachgewiesen werden konnten, da einerseits keine Kristallisation erreicht werden konnte und andererseits keines der genannten hypothetischen Produkte aus einer anderen Untersuchung bekannt sind. Hier könnte Abhilfe geschaffen werden, denn **01c** wäre auf dem Wege einer Addition ebenso wie das Iodoplumban **01a** sicherlich leicht darstellbar⁴⁴. Hierin könnte eine Aufgabe für zukünftige Untersuchungen liegen. Zumindest könnten sich daraus neue Erkenntnisse bei der Interpretation der NMR-Spektren ergeben.

Insbesondere die Protonen-NMR-Spektren sind auffällig unkompliziert, so dass von wenigen, einfachen Produkten ausgegangen werden kann. Hauptprodukt ist – durch ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Experimente eindeutig belegbar – das Chorsilan Cl-Hyp. Darüber hinaus finden sich markante (Hyper-)Silylmethylprotonen-Signale bei $\delta = 0,38$ ppm oder $\delta = 0,40$ ppm (in mehreren Experimenten bei leicht unterschiedlichen Verschiebungen gefunden). Dieses Signal könnte etwa zum Chlormethylplumban **01c** passen. Vergleiche mit den Adamantylplumbanen, bei denen alle drei halogenierten Vertreter **07a-c** dargestellt und charakterisiert wurden, zeigen dass beim Übergang vom Iodo über das Bromo- hin zum Chloroplumban eine Verschiebung der Signale der Hypersilylgruppen hin zu kleineren δ -Werten zu erwarten wäre ($\delta = 0,47$ ppm; $0,42$ ppm; $0,39$ ppm). Den gleichen Effekt findet man auch für die tert-Butylplumbane ($\delta = 0,42$ ppm; $0,41$ ppm; $0,37$ ppm). Da das Hypersilylsignal des Iodmethylplumbans **01a** bei $\delta = 0,39$ ppm erscheint, wäre für das Chloranalogue **01c** an sich wohl ein Wert kleiner als der in den Spektren gefundene von $\delta = 0,40$ oder $0,38$ ppm zu erwarten. Dennoch ist damit nicht ausgeschlossen, dass es sich um ein Chloroplumban wie **01c** handelt. Vielmehr würde das komplette Fehlen einer Halogenfunktion eine noch deutlichere Hochfeldverschiebung bewirken (Beispiel: Iodmethylplumban $\delta = 0,39$ ppm; Dimethylplumban $\delta = 0,34$ ppm).

⁴⁴ Dazu müsste gasförmiges Chlormethan durch eine Lösung von Plumbylen geleitet werden, dies wäre vermutlich im großen Überschuss des Halogenids bei tiefer Temperatur durchführbar, ohne dass dadurch entstandenes **01c** destabilisiert würde.

B.2.5.3 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit 1,6-Diod-n-hexan

Nach dem offenbar gescheiterten Versuch der Darstellung eines zweiseitigen Plumbans mit trennender Methylengruppe (hypothetische Verbindung **21cc**) wurde ein neuer Darstellungsversuch mit einer längeren Kette unternommen. Die einfache Verfügbarkeit des Reagens ließ die Wahl auf das 1,6-Diod-n-hexan fallen, wobei dadurch neben einem deutlich größerer Abstand als im Falle des Diiodmethans auch eine hohe intermolekulare Beweglichkeit gegeben sein sollte, so dass sterische Störeinflüsse der Hypersilylgruppen minimierbar sein könnten.

Die Reaktionsmischung färbt sich bei -30°C schnell gelb-grün, so dass sicher von einer Reaktion ausgegangen werden kann. Die NMR-Spektren zeigen keine Signale der Edukte mehr. Allerdings sind die Spektren unschön kompliziert und nicht eindeutig bezüglich der denkbaren Produkte. Vorhersagen über chemische Verschiebungen und Multiplizitäten der erwarteten Produktsignale lassen sich realistischerweise für den n-Hexylrest nicht mehr treffen, ebenso erscheinen Zuordnungsversuche gefundener Signale zu einseitig oder asymmetrisch substituierten Produkten zu spekulativ, da vorhergehende Untersuchungen, etwa am verwandten, einseitigen Bromoplumban **06b**, bereits ausgesprochen komplizierte Spektren ergaben, die von Anzahl und Multiplizität nicht mehr mit einer Vorhersage in erster Näherung übereinstimmten. Einfacher hingegen sollte die Identifikation des symmetrischen, zweiseitigen Addukts **06aa** sein. Denn ebenso wie beim Edukt kämen bei **06aa** eine die Spektren vereinfachende Symmetrie in Betracht.⁴⁵

Das Protonen-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung hingegen zeigt derartige Symmetrien nicht, sondern im Bereich typischer Alkyl-Protonen-Signale charakteristische Verschiebungen, die in ihrer Lage denen des Monoiodhexans bzw. des n-Hexylplumbans **06a** ähnlich sind, also eher zu 1- und 6-ständig unterschiedlich substituierten Hexylverbindungen passen. Sehr auffällig ist darüber hinaus, dass sich die Signale in zwei Gruppen aufteilen lassen, die eine nahezu identische Struktur aufweisen, jedoch klar versetzt sind (siehe Fig.

⁴⁵ So zeigt das verwendete Edukt, 1,6-Diod-n-hexan, drei Signale, ein Triplett (α), ein recht sauberes Quintett (β) und ein kompliziertes, durch ein Multiplett überlagertes Triplett (γ).

96). So liegt bei $\delta = 2,72$ ppm ein markantes Triplett, das sich mit nahezu identischem Intensitätsverhältnis und Kopplungskonstanten (14,1Hz bzw. 14,0Hz) bei $\delta = 2,62$ ppm wieder findet. Ebenso wiederholt sich eine auffällige Gruppierung um $\delta = 2,41$ ppm bei $\delta = 2,29$ ppm. Dies legt den Schluss nahe, dass sich zwei strukturell ähnliche, aber dennoch klar verschiedene Verbindungen gebildet haben. Bestärkt wird diese Hypothese durch die Existenz zweier sehr eng beieinander liegender Signale im Hypersilylbereich ($\delta = 0,433$ ppm und $\delta = 0,420$ ppm). Als plausibel erscheint wiederum, dass sich in einem ersten Schritt das einseitige Addukt bildet und dass bei der Reaktion am zweiten aktiven Zentrum ein anderer Reaktionsweg eingeschlagen wird – elektronisch induktiv und möglicherweise auch sterisch beeinflusst durch den bereits gebundenen Dihypersilyliodplumbyl-Rest der Erstaddition. Untersuchungen am Diiodbenzol (s. dort) zeigen, dass unter den gegebenen Bedingungen eine Reduktion am halogenierten Kohlenstoff zu einer Abstraktion des Halogenids führen kann. Bei einer Redox-Reaktion, die dabei keiner 1:1-Stöchiometrie folgt, könnten demnach aus dem nach dem ersten Additionsschritt noch vorhandenen stöchiometrischen Überschuss Plumbylen gemäß Fig. 95 zwei strukturell ähnliche Produkte entstanden sein, etwa das (Iodhexyl)iodplumban sowie das Hexyliodplumban **06a**.

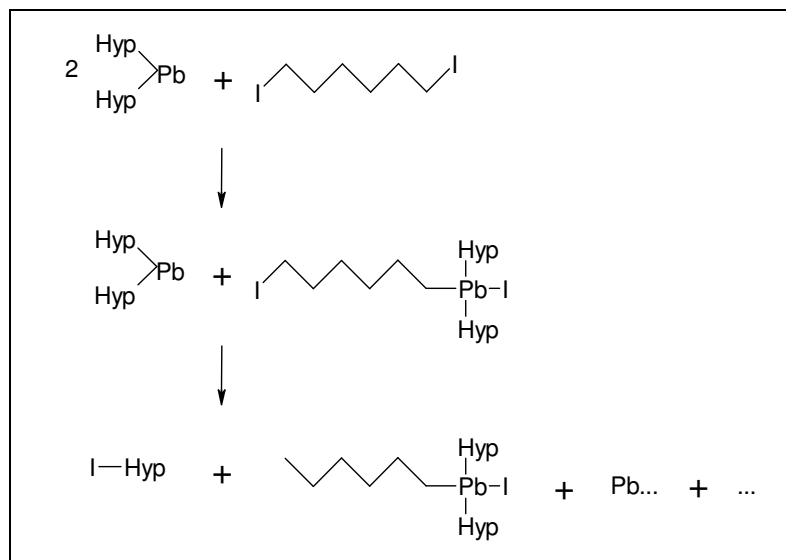


Fig. 95 Denkbare Reaktionsverlauf als Verkettung von Addition und Redox-Reaktion, der zur Bildung von zwei ähnlichen, aber unterscheidbaren blei- und silylhaltigen Produkten führt.

Sicherheit darüber könnte gegebenenfalls die Synthese und Charakterisierung von **06a** bringen, die Auswertung der Spektren sollte zur Interpretation der Spektren und zur Identifizierung der Produkte beitragen.

Dieser Reaktionsverlauf fordert darüber hinaus zwar wiederum die Einbeziehung des Lösungsmittels als Protonenlieferant für die Redoxreaktion, jedoch sind –wie bereits mehrfach unterstrichen– derartige Prozesse nicht ausgeschlossen und hinreichend literaturbekannt. Allerdings sei in Erinnerung gerufen, dass diese Untersuchungen bislang nur für Reaktionen in Gegenwart von Halogenarylen publiziert sind und dass im Rahmen dieser Arbeit und der angestellten Untersuchungen bislang keine sicheren Hinweise auf Richtigkeit und Reproduzierbarkeit, zumindest unter den vorliegenden Bedingungen, gefunden werden konnten.

Dazu mehr bei der Diskussion der Reaktion mit Diiodbenzol (s. Kap. B.2.5.6).

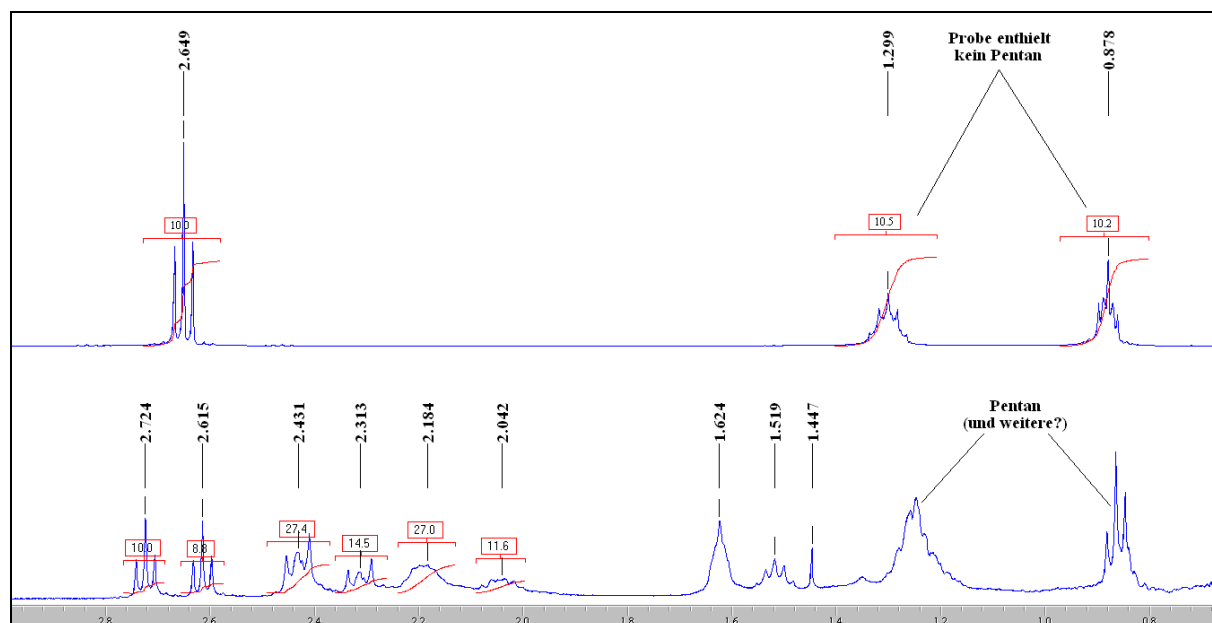


Fig. 96 Auszug aus den ^1H -NMR-Spektren der Untersuchung zur Umsetzung von Plumbylen mit 1,6-Diiod-n-hexan. Oben in der Abbildung ist das Eduktspektrum gezeigt, aufgrund der Symmetrie sind nur drei Signale (im Verhältnis 1:1:1) zu erkennen, die in grob die erwarteten Multiplizitäten zeigen. Das untere Spektrum entstammt der Untersuchung der Reaktionsmischung (Lösung in n-Pentan). Unter den Signalen des Solvens könnten sich weitere befinden. Man beachte die sich sehr ähnlichen beiden Signalgruppen im Bereich zwischen $\delta = 2,00$ ppm und $2,80$ ppm, die für zwei ähnliche aber klar verschiedene Verbindungen stehen könnten. Interessant auch die veränderten Integralverhältniss, die nun eher 1:3:3 und 2:3:3 entsprechen.

B.2.5.4 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit o-Diiodbenzol

Nach den gescheiterten Versuchen der zweifachen (beidseitigen) Plumbylierung unter Trennung der Funktionen durch Alkane (d. h. Alkandiyle, Methylen und Hexamethylen, s. o.) lag der Gedanke nahe, Untersuchungen an Arendiylen vorzunehmen. Um Vergleichbarkeit herzustellen, wurde auf Dihalogenbenzole zurückgegriffen und die Halogenatome in verschiedenen Stellungen variiert.

Begonnen werden soll die Untersuchungsreihe mit dem ortho-Diiodbenzol – obschon der Verdacht bestand, dass es nicht möglich sein würde, zwei Dihypersilyliodplumbyl-Gruppen in so geringer Distanz zu einander am Phenylrest zu platzieren.

Bei zuvor angestellten Überlegungen kam die Vermutung auf, dass –in Analogie zu aus der organischen Chemie bekanntem Reaktionsverhalten orthoständig aktivierter Phenylene– sich in einem ersten Reaktionsschritt ein einfaches Addukt, das hypothetische (2-Iodphenyl)ioddihypersilylplumban „32a“, bilden könnte, um dann intramolekular unter Eliminierung der Plumbylfunktion und des verbleibenden Iodatoms ein Arin zu bilden. Dieses könnte dann in einem abschließenden Schritt mit einem Molekül Plumbylen zu einem heteroleptischen Plumbylen abreagieren (siehe Fig. 97).

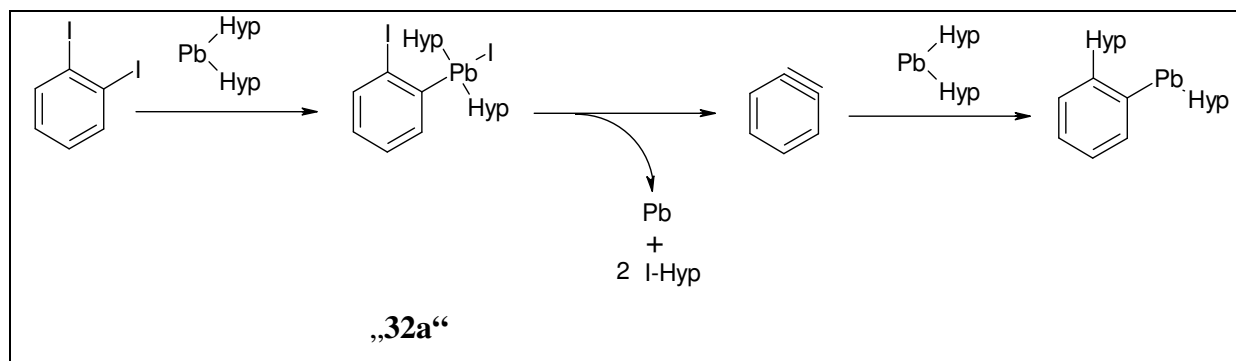


Fig. 97 Hypothetischer Reaktionsverlauf unter zwischenzeitlicher intramolekularer Arinbildung und abschließender Entstehung eines heteroleptischen Arylplumbylens.

Die Synthese eines derartigen heteroleptischen Arylplumbylens wäre als großer Erfolg zu bezeichnen. Tatsächlich könnte das gezeigte Plumbylen durchaus stabil sein, denn der an sich elektronisch wenig geeignete, da die HOMO-LUMO-Lückenbeziehung ungünstig beeinflussende, Phenylrest wird durch die Hypersilylsubstitution seine Rolle als Funktion eines Plumbylens betreffend positiv beeinflusst.

Allerdings ist der gezeigte Reaktionsverlauf nur einer von vielen denkbaren und innerhalb des „Mechanismus“ sind Nebenreaktionen denkbar. Insbesondere das Arin ist sehr reaktiv und könnte auch mit einem Plumban oder Silanen reagieren. Darüber hinaus wäre auch eine Reaktion mit dem Solvens nicht ausgeschlossen.

Die Reaktionsmischung aus Dihypersilylplumbylen und o-Diodbenzol in n-Pentan färbt sich bei –30°C schnell bräunlich-grün. Auch die Abscheidung eines dunklen Niederschlags und eines Bleispiegels ist ebenfalls zu beobachten. Insofern rückt der in Fig. 97 gezeigte Mechanismus durchaus in den Bereich des Möglichen. Eine Kristallisation konnte jedoch auch nach mehrfacher Aufarbeitung der Lösung(en) nicht erreicht werden.

Das Spektrum zeigt eine Produktvielfalt, darunter etliche triviale Zerfallsprodukte wie Bihypersilyl und Iodhypersilan. Das erwartete zweifache Addukt kann darunter allerdings ebenso wenig mit Sicherheit identifiziert werden, wie eines der übrigen in Fig. 97 postulierten Produkte. Somit bleibt diese Reaktion bislang weitgehend unentschlüsselt und als Aufgabe für zukünftige, ausführlichere Untersuchungen im Raume stehen.

B.2.5.5 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit o-Bromiodbenzol

Ergänzend zu den Untersuchungen der Reaktion von o-Diodbenzol mit Plumbylen wurden Experimente mit o-Bromiodbenzol angestellt.

Die Reaktionstemperatur wurde dabei tiefer gehalten, um eine mögliche Reaktion am bromierten Zentrum zu verlangsamen (in Übertragung der Ergebnisse aus den Reaktionen mit Bromalkanen und Bromarenen). Es schien demnach durchaus denkbar, dass sich am iodierten

Kohlenstoff eine Plumbylierung ergeben würde während der Bromkohlenstoff unverändert bliebe.

Dieses postulierte Zwischenprodukt ließ sich jedoch bislang nicht „abfangen“ oder isolieren.

Die NMR-Spektren der Reaktion sind dahingehend ebenfalls nicht eindeutig.

Es bleibt folglich offen, ob sich das genannte einfache Addukt überhaupt bildet. Denn auch die Annahme, dass die abgesenkte Reaktivität der Bromide gegenüber Plumbylen auch in Gegenwart des elektronischen Einflusses von Iod in Nachbarschaft oder unter der Voraussetzung einer bereits erfolgten Plumbylierung in ortho-Stellung überhaupt noch gegeben ist, kann bislang nicht bewiesen werden. Hier könnten quantenmechanische Berechnungen vorab einen Fingerzeig geben, die Experimente alleine gaben keinen eindeutigen Befund.

B.2.5.6 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit p-Diiodbenzol

Abschließend in der Reihe der Dihalogenarene wurden Untersuchungen von para-ständig substituierten Vertretern gegenüber Plumbylen vorgenommen.

Denkbare Experimente mit meta-Dihalogenbenzolen wurden übersprungen, um größere räumliche Distanz zwischen die Substituenten zu bringen und damit die Aussicht auf beidseitige Addukte zu erhöhen.

Vorab sei gesagt, dass weder die Umsetzungen mit p-Diiodbenzol noch mit dem analogen Bromid sicher zum gesuchten Bisplumban führten, dass es sich aber dennoch um besonders interessante Reaktionen mit durchaus überraschenden Ergebnissen handelt.

Bei der Umsetzung von Plumbylen mit para-Diiodbenzol erfolgt in n-Pentan bei Temperaturen zwischen 0°C und –100°C jeweils immer ein schneller Farbumschlag (bei tieferen Temperaturen entsprechend etwas langsamer) hin zu Gelb- bis Brauntönen.

Besonders auffällig ist die Bildung eines voluminösen, fahlweißen bis senfgelben, offensichtlich nicht kristallinen Feststoffes, dessen Entstehung etwa bei Raumtemperatur

abgeschlossen zu sein scheint. Das heißt, dass auch aus klaren (in der Regel grünlichen oder grau-grünen) Lösungen, die bei tiefer Temperatur von bereits gebildetem Niederschlag getrennt wurden, neuer Feststoff beim Einengen der Lösung ausfällt. Dennoch handelt es sich ganz offenbar nicht um eine gelöste Substanz, die nur aufgrund des Überschreitens der Löslichkeit bei Reduzierung des Lösungsvolumens ausfällt, denn Temperaturerhöhung bewirkt ebenfalls eine Neubildung des Feststoffes.

Darüber hinaus ist einmal gebildeter Feststoff hingegen nicht mehr in n-Pentan löslich, auch in anderen Lösungsmitteln (Ether, TMEDA, Acetonitril, Aceton, Benzol, Toluol, Wasser, Ethanol) nicht oder kaum. In Gegenwart von Ethern (Et_2O , THF) und TMEDA färbt sich der Niederschlag schnell rot, diese Färbung ist beim Abtrennen des Lösungsmittels gelegentlich reversibel.

Insofern ist davon auszugehen, dass es sich bei dem unbekannten Niederschlag um ein Produkt handelt, das in einem deutlich konzentrations- und temperaturabhängigen Mechanismus gebildet ist und das in seiner Entstehung durch verminderte Löslichkeit und damit Gleichgewichtsentzug de facto irreversibel ist.

Weitergehende Untersuchungen müssten diesbezüglich klären, inwiefern die Bildung der Substanz abhängig ist von den eingesetzten Mengen an Edukten bzw. ob Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und –gesetz ermittelt werden können. Darüber hinaus müsste anhand einer Serie von NMR-Experimenten untersucht werden, in welchem Zusammenhang die gebildete Feststoffmenge zu der Veränderung der Signalintensität (der Integralverhältnisse) der anderen (Zwischen)produkte steht. Dies könnte eine Annäherung an die Kenntnis der Zusammensetzung der unbekannten Substanz nach sich ziehen.

An der Luft ist der unbekannte Feststoff scheinbar stabil. Eine Elementaranalyse (nass-chemisch und per AAS) weist strukturbildende Gehaltsanteile an Blei, Silicium, Kohlenstoff und Iod nach. Die Untersuchung per Festkörper-NMR ist nicht besonders aufschlussreich, lediglich das Vorhandensein von Hypersilyl- oder zumindest Trimethylsilylgruppen ist sicher nachweisbar.

Ein Austausch mit Mitarbeitern und Leitern anderer Arbeitsgruppen bei einigen Gelegenheiten ergab wenig stichhaltige Erkenntnisse, ebenso eine intensive Literaturrecherche.

In Erwägung gezogen wurde einerseits, dass es sich um ein besonders stabiles Salz, etwa ein gemischtes Iodosilylplumbat oder ein Bleisilyliodid, handelt. Derartige Verbindungen sind durchaus bekannt, über praktisch alle Hauptgruppen hinweg und auch speziell für Blei und Zinn.

Andererseits könnte es sich bei dem Feststoff auch um ein bleihaltiges Polymer handeln, für dessen intramolekulare Verknüpfung entweder Iodobrücken und/oder auch verbrückende para-Phenylen-Gruppen in Frage kämen. Alleine der Mechanismus einer solchen Polymerbildung ist unklar.

Dergestalt, kettenförmige Verbindungen sind ebenfalls bereits literaturbekannt mit zum Teil interessanten Eigenschaften. So berichteten 2000 Qian^[139] (für X=Br) und 2001 You^[140] (für X=I) von Polymeren des Typs $[-\text{PbX}_2\text{Bipy}]_n$ (wobei Bipy = 4,4'-Bipyridin), die sie durch eine hydrothermale Reaktion von Bleiacetat, dem Natriumhalogenid und Bipyridyl erhalten hatten. In diesen Verbindungen liegt die Bipy-Gruppe als lineare, bifunktionelle Brücke zwischen den Bleizentren vor, wodurch sich ein vollkommen planarer Blei-Aryl-Gürtel ausbildet. Die Halogenatome verbinden diese Ketten schließlich zu zweidimensionalen Ebenen durch Dihalogenidbrücken.

Eine solche Anordnung wäre auch mit einem Phenylen- statt eines Bipyridiyl-Rests denkbar, wenngleich der Mechanismus ein völlig anderer sein müsste.

Die jeweils überstehenden Lösungen der Umsetzungen von Dihypersilylplumbylen mit Paradiiodbenzol sind –ebenso wie der gesamte Reaktionsverlauf und die Bildung des beschriebenen Feststoffes– in ihrer Zusammensetzung scheinbar recht unabhängig vom stöchiometrischen Verhältnis der Reaktanten. Ursprünglich wurden Plumbylen und Diiodbenzol im Verhältnis 2:1 eingesetzt, da das Ziel der Reaktion in der Synthese der eingangs erwähnten beidseitigen Addukte lag.

Tatsächlich scheinen die Reaktionslösungen genau dieses Produkt in keinem der untersuchten Fälle zu enthalten, wobei dies zum gegenwärtigen Zeitpunkt letztlich nicht vollständig ausgeschlossen werden kann.

Die Analyse der NMR-Spektren zeigt eine Vielfalt an Produkten, wobei die meisten durch Vergleiche mit anderen Reaktionen und mit den Edukten identifiziert werden konnten. Insbesondere durch Miteinbeziehung ausführlicher Studien von ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren konnte vielfach Klarheit geschaffen werden (siehe Fig. 100, Fig. 101 und Fig. 102):

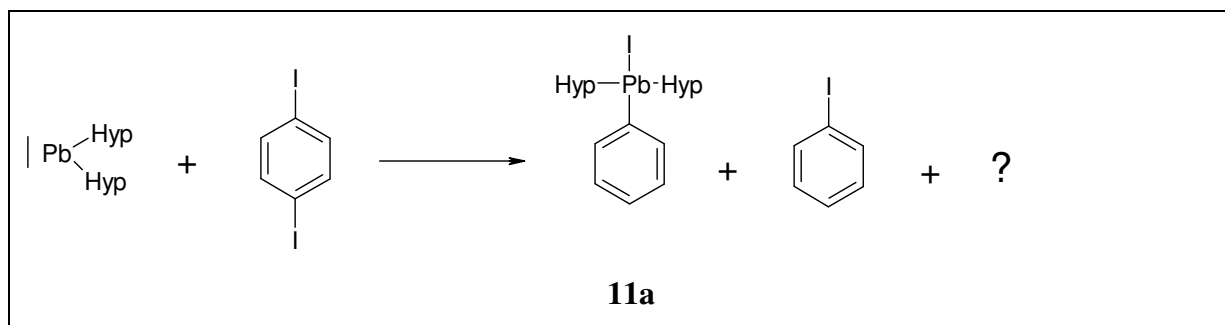


Fig. 98 Reaktionsschema von Plumbylen mit *para*-Diiodbenzol mit eindeutig identifizierten Produkten. Die Spektren der Reaktionsmischung zeigen darüber hinaus Signale der Edukte sowie unbekannter Produkte.

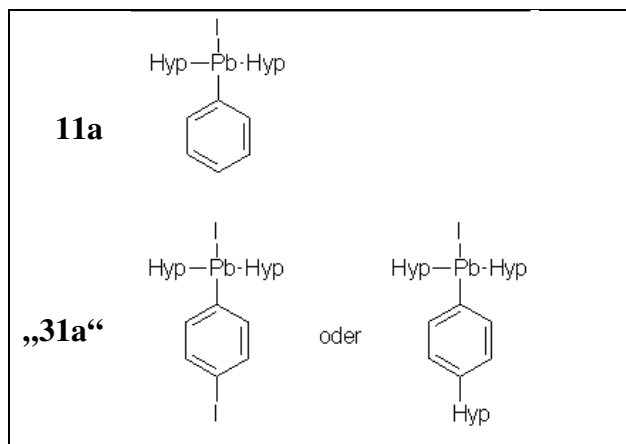


Fig. 99 Überblick über nachgewiesene und postulierte silylhaltige, aromatische Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von Dihypersilylplumbylen mit *para*-Diiodbenzol.

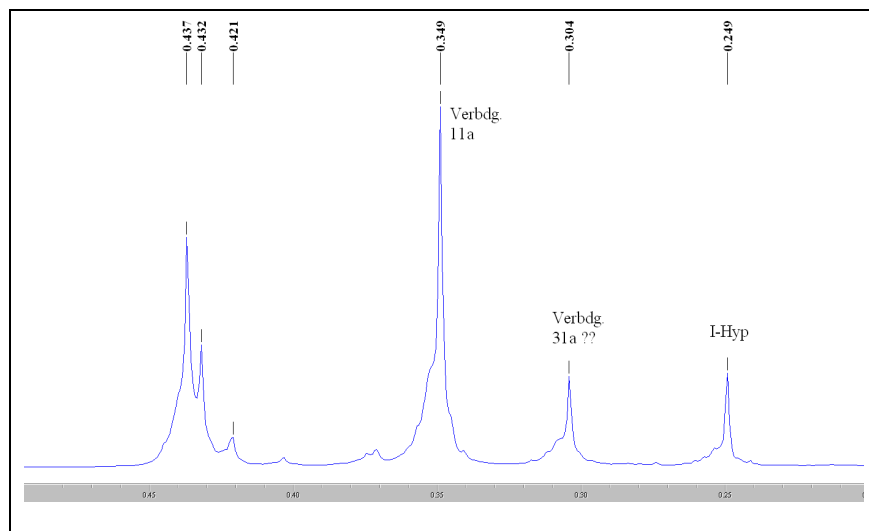


Fig. 100 Silylbereich des ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung der Umsetzung von Plumbylen mit para-Diiodbenzol.

Hypersilyliodid und **11a**, das einseitige Addukt, ohne para-ständige Substitution, sind eindeutig identifizierbar; **31a**, das para-ständig

(hyper)silyl- oder iodubstituierte Addukt **31a** immerhin mit gewisser Wahrscheinlichkeit. Um $\delta = 0,4$ ppm finden sich Signale bislang unbekannter Reaktionsprodukte.

Insbesondere das Auftreten von **11a** ist als unerwartet zu bezeichnen. Die Bildung dieses Produkts ist nur durch eine Reduktion (wofür praktisch nur das Plumbylen als Reduktionsmittel in Frage kommt) und durch Miteinbeziehung des Solvens, das vermutlich das Proton für die „Substitution“ des Iodatoms liefert. Die Funktion von Blei(II)-Verbindungen als Reduktionsmittel ist dabei weniger überraschend –wenn auch im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen bislang unbekannt– als die offenbar protische Einflussnahme des Lösungsmittels. Daher erscheint speziell an dieser Stelle ein anderer, unbekannter, Mechanismus als wahrscheinlicher. Es sei wiederum auf die Ergebnisse von Banaszak Holl und Wells und die möglichen Folgeraktionen verwiesen^[124, 123], die in leichter Abwandlung auch mögliche Reaktionswege hin zu einem Produkt **31a** mit Hypersilylrest am Ring aufzeigen könnten.

Abschließend kann festgehalten werden, dass –wegen der leichten Reproduzierbarkeit der Reaktion hier eine sehr reizvolle, wenn auch nicht ganz triviale Perspektive für weitere Untersuchungen, insbesondere im Hinblick auf das Redoxpotential des Plumbylens und die Entstehung des beschriebenen Feststoffes, liegt.

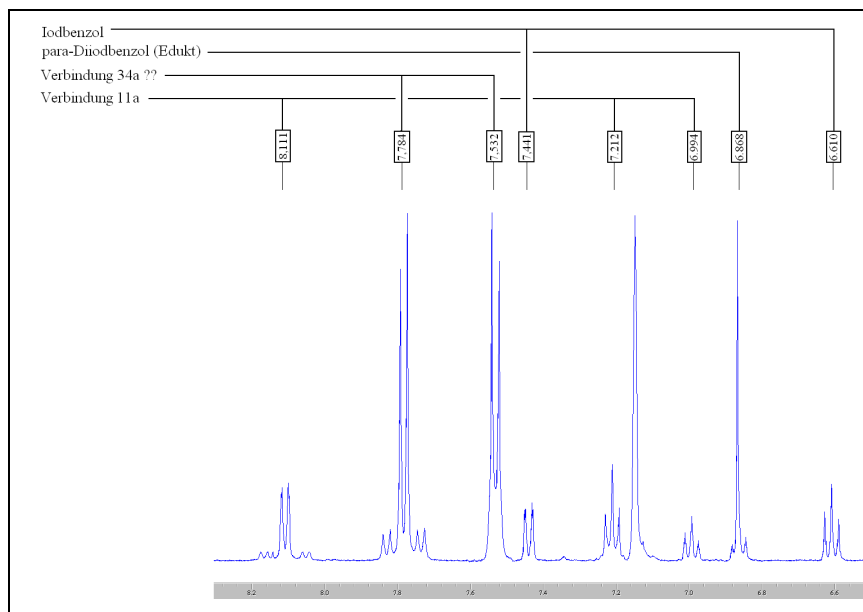


Fig. 101 Aromatischer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums der Reaktionsmischung der Umsetzung von Plumbylen mit para-Diiodbenzol mit eindeutig identifizierbaren Signalen sowie vermuteten Zuordnungen (durch „??“ gekennzeichnet) weiterer Reaktionsprodukte.

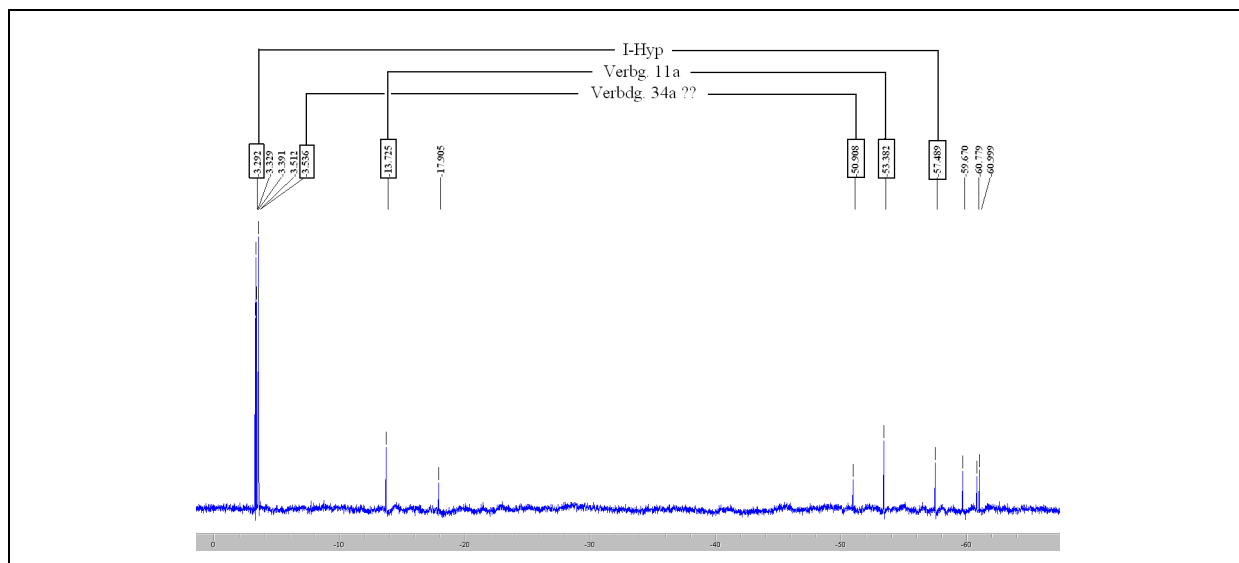


Fig. 102 ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Reaktion von Plumbylen mit para-Diiodbenzol. Hypersilyliodid und das einseitige Addukt **11a** (Phenyliodplumban) sind eindeutig identifizierbar, aus der Analyse von 2D-HSQC-NMR-Spektren gegen ^1H und ^{13}C und Integrationsverhältnissen der Kopplungs- und Satellitenmuster lässt sich ein zweites einseitiges Addukt **34a** mit hoher Wahrscheinlichkeit identifizieren.

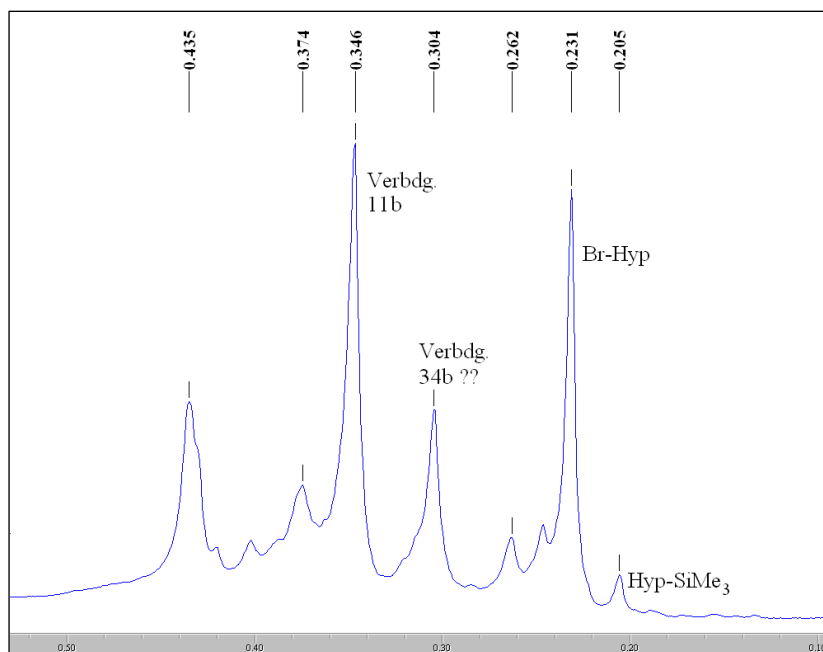
B.2.5.7 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit p-Dibrombenzol

Ebenso wie mit dem analogen Diiodid wurde auch mit dem para-Dibrombenzol verfahren.

Entsprechend der Verwandtschaft der Verbindungen, finden sich weitgehend übertragbare Ergebnisse:

Die Farbe der Reaktionsmischung schlägt bereits bei -80°C (es wurde entsprechend der Stabilität der Bromoplumbane bei tieferer Temperatur gearbeitet) zwar erst nach einiger Zeit, jedoch deutlich erkennbar von blau nach grün-braun um.

Fig. 103 Silylbereich des ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung der Umsetzung von Plumbylen mit para-Dibrombenzol mit (eindeutigen und vermuteten) Zuordnungen der Produkte.
(Vergl. mit dem Iodanalogen Fig. 100.)



Neben dem Auftreten des gleichen oder eines ähnlichen, unbekannten voluminösen Feststoffes finden sich in der Lösung das einseitige Addukt unter Verlust der zweiten Halogenfunktion sowie ein unbekanntes Produkt, vermutlich wiederum ein Bromphenylplumban, das im Phenylbereich Signale mit Multiplizitäten liefert, die darauf schließen lassen, dass es para-ständig substituiert ist und das möglicherweise mit einem Trimethylsilyl oder einem Hypersilylrest korreliert (ist im ^{29}Si -Spektrum nicht eindeutig zuordenbar). Die Signale sind von ihrer absoluten und relativen Lage denen aus der Umsetzung mit p-Diiodbenzol sehr ähnlich, so dass insgesamt von einem ähnlichen Reaktionsverlauf und -mechanismus ausgegangen werden kann.

B.2.5.8 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit α,α' -Dibromparaxylol

Nach den gescheiterten Darstellungsversuchen der Bis([halogenplumbyl])benzole [(Hyp₂X)Pb]C₆H₄ (**23aa/bb**), der hypothetischen beidseitigen Adduktes je eines Moleküls Dihypersilylplumbylen an para-Dibrom- bzw. –iodbenzol, sowie noch einfacherer Bisaddukte, wurden Überlegungen angestellt, inwiefern es doch noch gelingen könnte, eine Zweifach-„Addition“ zu ermöglichen. Als Folge wurde entschieden, nach Edukten zu suchen, in denen die beiden in Frage kommenden reaktiven Funktionen elektronisch und sterisch ausreichend voneinander abgeschirmt sind, um eine gegenseitige Einflussnahme, die sich bislang nur als Störung zeigte, zu unterbinden oder gar ins Gegenteil zu verkehren.

Die Wahl fiel auf einige bishalogenierte Vertreter, von denen zunächst das α,α' -Dibrom-p-xylol vorgestellt werden soll.

Bei diesem Molekül sind gegenüber den Paradihalogenbenzolen zwischen die funktionellen Stellen, sprich die Halogenatome bzw. genauer die die Halogenatome tragenden α -C-Atome jeweils eine Methylengruppe geschaltet, wodurch sich nicht nur der Raum zwischen den Reaktionszentren im Abstand vergrößert sondern auch elektronisch in dem Sinne verändert, dass rein formal die Aromat-Brücke zwischen den Halogenid-Zentren gegen die Kombination Alkan-Aromat-Alkan ausgetauscht wird.

Die Reaktionsmischung wird bei –50°C sofort gelb, später grünlich-braun. Die Aufbereitung der Lösung bringt ebenso wie lange Stand- und Ruhezeiten bei tiefen Temperaturen kein Ergebnis in Form einer Kristallisation. Die Spektren zeigen jedoch ebenso wie der Farbwechsel ganz klar eine Reaktion an, identifizieren lassen sich jedoch nur die üblichen trivialen Zerfallsprodukte – bis auf Blei; auch nach mehreren Monaten Standzeit ist keine Spiegelbildung zu konstatieren.

Die NMR-Spektren lassen keine Interpretation hinsichtlich der Bildung eines zweiseitigen Addukts zu. Es finden sich keine Signale (und Intensitätsverhältnisse), die sich mit der Erwartung in Einklang bringen ließen. Insofern muss auch dieser weitere Versuch der Synthese eines beidseitigen Plumbylen-Addukts als gescheitert angesehen werden. Offenbar

reicht der oben beschriebene Abstand –wenn auch gegenüber den Dihalogenbenzolen vergrößert- zwischen den reaktiven Zentren noch immer nicht aus.

B.2.5.9 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit 2,7-Dibromfluoren

Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus den vorhergehenden Kapiteln wurde der die reaktiven Zentren trennende (bzw. je nach Sichtweise verbindenden) Reste weiter modifiziert. Mit dem Dibromfluoren wurde gegenüber den vorangestellten, erfolglosen Synthesversuchen ein Schritt in Richtung einer Kombination Aren-Alkan-Aren unternommen, wobei bei Fluoren, als polycyclischem, kondensierten (annelierten) Aromaten durchaus von einer Beeinflussung der beiden halogenierten Zentren auszugehen war, insbesondere nach erfolgter „Erstaddition“.

Es war insofern überraschend, dass entgegen allen Erwartungen beim Dibromfluoren keinerlei Reaktion festgestellt werden konnte, scheinbar auch kein Erstangriff auf zumindest eines der reaktiven Zentren. Die NMR-Spektren zeigen keine Verschiebung der Eduktsignale. Auch eine Temperaturerhöhung bringt keinen Effekt. Auf dem Niveau des bisherigen Kenntnisstands ist dieses Ergebnis einerseits erstaunlich und andererseits bislang unerklärlich. Da sterische Gründe zumindest einer einseitigen Reaktion nach bisherigen Erkenntnissen nicht entgegenstehen sollte, bleiben nur elektronische Hinderungen als Ursache. Es muss insofern von einer zu hohen Aktivierungsschwelle ausgegangen werden. An dieser Stelle könnten quantenmechanische Berechnungen aufschlussreich sein und Hinweise auf die Natur des Ursprungs der hohen Schwelle und des damit verbundenen Ausbleibens einer Reaktion liefern.

B.2.5.10 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit 4,4'-Dibrombiphenyl

Mit der Biphenyl-4,4'-diyl-Gruppierung steht eine Brücke zur Verfügung, deren aromatische Systeme noch deutlicher elektronisch entkoppelt sein sollten, als es für den Fluoren-2,7-diyl-Rest anzunehmen ist. Dies äußert sich schon alleine an der freien Torsion der beiden Phenylringe gegeneinander, was eine Ausbreitung des delokalisierten π -Elektronensystems über das gesamte Gerüst vermindert und somit induktive und insbesondere mesomere Einflüsse von der einen zur anderen Seite schwächt.

Es sei vorangestellt, dass die Spektren kompliziert sind, speziell die der Reaktionsmischungen. Insofern lässt sich daraus keine Aussage über den sicheren Erfolg der Synthese herleiten.

Es deutet sich jedoch an, dass mit der gewählten Brückenfunktion ein positives Ergebnis im Sinne einer „Zweitaddition“ erhalten werden kann.

Die Reaktionslösung (n-Pentan) färbt sich bei -40°C langsam grünlich, die Reaktion läuft offenbar an der Oberfläche des weitgehend ungelösten Biphenyls ab. Bei Temperaturen um -10°C bildet sich ein auffallend gallertartiger und voluminöser farbloser Niederschlag, der abgetrennt und untersucht wird. Er ist fahlweiß, nicht oder nur schwach luftempfindlich und praktisch nicht in den gängigen Lösungsmitteln löslich. Insofern erinnert der Feststoff an die unbekannte Substanz, die der Reaktion von Plumbylen mit Dihalogenbenzolen entstammte.

Nach über 14 Monaten Standzeit bei -60°C finden sich in der überstehenden, abgetrennten Lösung schließlich Kristalle, die jedoch einer röntgendiffraktometrischen Untersuchung qualitativ nicht genügen. Eine Umkristallisation gelang bislang nicht, jedoch sollten weitere Untersuchungen sich hier anschließen. Insbesondere scheint ein Vergleich mit dem Diiodbiphenyl angebracht. Eine Durchführung mit beiden Dihalogenbiphenylen mit höheren Konzentrationen sollte zu auswertbaren und vergleichbaren NMR-Spektren führen.

Vor allem das Auftreten von Kristallen in der Reaktionslösung macht Hoffnung auf verwertbare Ergebnisse und eine erfolgreiche Synthese neuer Verbindungen während dieser Reaktion.

B.2.5.11 - Reaktion v. Dihypersilylplumbylen mit α,α' -Dichlor-p,p'-bitolyl

Diesen Abschnitt beschließend, wurden Untersuchungen der Reaktivität von Plumbylen gegenüber α,α' -Dichlor-p-p'-bitolyl⁴⁶ unternommen.

Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse über die leichte Zersetzlichkeit der Chloroplumbane wurde eine tiefere Temperatur als bei den vorhergehenden Untersuchungen gewählt, um eventuell gebildetes Produkt **24cc** nicht zu destabilisieren. Dennoch, und das ist erstaunlich aufgrund der bekannten langsamen Bildung der Chloroplumbane, färbt sich die Reaktionsmischung sofort zitronengelb. Darüber hinaus bildet sich schnell ein dunkler Feststoff in großen Mengen, bei dem es sich jedoch auch rein augenscheinlich nicht um Blei handelt. Von der Reaktionsmischung (inklusive Feststoff) wird das Solvens komplett abdestilliert, wobei ein dunkler öliger Rückstand verbleibt.

Der Versuch einer Umkristallisation dieses Feststoffes aus Toluol gelingt nicht. Daher wird der Rückstand zunächst in n-Pentan lösliche und unlösliche Bestandteile getrennt. Beide Anteile werden sodann aus TMEDA umzukristallisieren versucht, wobei diese Wahl als eher zufällig bezeichnet werden muss.

Nach 8 Wochen finden sich schließlich in der Lösung aus den in n-Pentan löslichen Bestandteilen mindestens zwei unterschiedliche Sorten Kristalle. Einerseits klare Stäbchen, bei denen es sich um das triviale Produkt Tetrakis(trimethylsilyl)silan handelt. Bei der zweiten Spezies, bernsteinfarbene rhomboedrische Plättchen handelt es sich überraschenderweise nicht um das erwartete beidseitige Plumban **24cc**, sondern um das daraus durch Abspaltung von Chlorhypersilan hervorgegangene Bisplumbylen **24yy**, das als TMEDA-Addukt stabilisiert vorliegt.

⁴⁶ 4,4'-Bis(chlormethyl)biphenyl. Die gewählte (zulässige) Bezeichnung "Bitolyl" wurde in Analogie zum Biphenyl gewählt, gibt sie doch gut die strukturellen Unterschiede wieder. Nähere siehe Anhang, Abschnitt „Anmerkungen zur Nomenklatur“

Die NMR-Spektren repräsentieren die Produktvielfalt entsprechend, die Signale können keinen einzelnen Spezies zugeordnet werden. Außer den üblichen trivialen Zerfallsprodukten und Signalen nicht ausreichend abgetrennten n-Pentans (Hypersilylchlorid, Bihypersilyl („Disilan“), siehe Anhang E.2), finden sich einige markante, unbekannte Signale, die zu dem gefundenen Bisplumbylen passen können (siehe Anhang und experimenteller Teil).

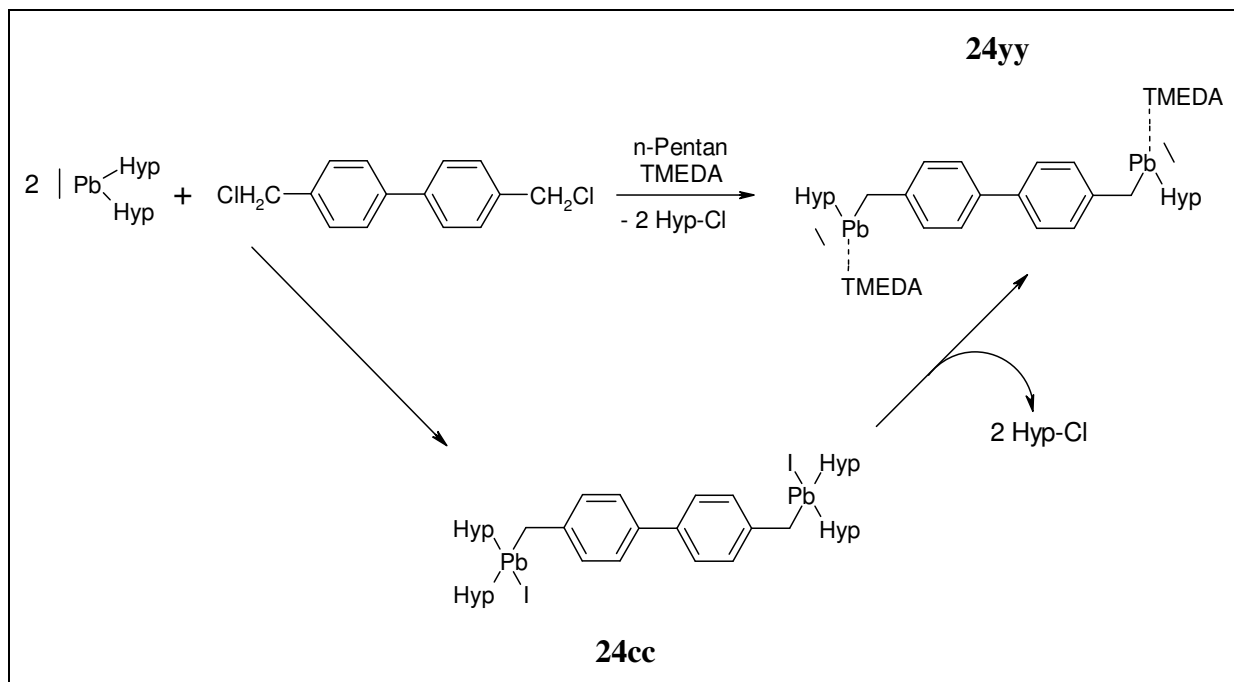


Fig. 104 Reaktionsschema zur Darstellung des Bisplumbylens **24yy**. Es ist denkbar, dass das Bisplumban **24cc** im Sinne eines beidseitigen Addukts als (möglicherweise stabile) Zwischenstufe gebildet wird.

Der Reaktionsverlauf ist interessant; es ist unsicher, ob sich in einem ersten Schritt das gesuchte Bisplumban **24cc** gebildet hat, oder ob die Eliminierung von Hypersilylchlorid⁴⁷ konzertiert abläuft. Dahingehend Aufschluss geben könnte eine neuerliche Untersuchung, bei der bei ansonsten gleicher Vorgehensweise eine Umkristallisation der zuvor in n-Pentan löslichen Bestandteile aus einem anderen Solvens als TMEDA versucht wird, vorzugsweise

⁴⁷ Quantenmechanischen Berechnungen zufolge, ist HypCl gegenüber HypBr und HypI die bessere „Abgangsgruppe“

einem, das nicht so stark koordinierend ist, etwa Benzol oder Toluol, um ein basenfreies Plumbylen oder eben das Plumban als eventuelle Vorstufe zu isolieren.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass mit der Bitolyl-p,p'-diyl-Gruppierung offenbar innerhalb der vorliegenden Untersuchungsreihe erstmals sicher der ausreichend räumlich und elektronisch separierende Abstand der beiden reaktiven Zentren des Dihalogenorganyls erlangt worden ist, um eine kontrollierte beidseitige Reaktion zu erhalten. Ob dabei die Tatsache, dass von einem Chlorid als Edukt ausgegangen wurde, eine zentrale Rolle spielt, ist bislang unklar. Als auffällig bleibt dennoch das schnelle Abreagieren festzuhalten. Die von den Monohalogenarenen und -alkanen bekannte Reaktivitätsverteilung bezüglich der Zersetzung der Chloroplumbane könnte schließlich mitentscheidend für die glatte Abspaltung von Hypersilylchlorid gewesen sein.⁴⁷

Für spätere Untersuchungen sollte zudem ein Vergleich mit analogen Iodo- und Bromobitolylen erfolgen.

Eine weitere kontextbezogene Diskussion des Zerfalls des hypothetischen Vorgängers **24cc** findet sich im Abschnitt B.3.3 („Zerfall der Plumbane in Gegenwart koordinierender Lewis-Basen“). Ebenso findet sich dort die Einkristallstrukturanalyse des Bisplumbylens **24yy**.

B.2.6 – Vergleichende Untersuchungen an Halogenorganylstannanen (101-111)

In wenigen Experimenten wurde im Rahmen der Untersuchungen zur Reaktivität von Tetrylenen gegenüber Halogenalkanen und –arenen überprüft, inwiefern eine Vergleichbarkeit von Plumbanen und Stannanen (bzw. Plumbylen und Stannylen) konstatierbar ist.

Im Gegensatz zum Syntheseweg der Addition an Stannylen sind die resultierenden Stannane selbst– aufgrund der weitaus größeren Häufigkeit vergleichbarer Zinnverbindungen in der Literatur – von untergeordnetem Interesse und sollen daher deutlich weniger eingehend als die Plumbane beschrieben werden.

B.2.5.1 – Iodmethylstannan (101a)

Die Umsetzung von Iodmethan mit Dihypersilylstannylen ergibt das zum Plumbylen analoge Ergebnis, indem sich in guter Ausbeute das entsprechende Iodmethylstannan bildet.

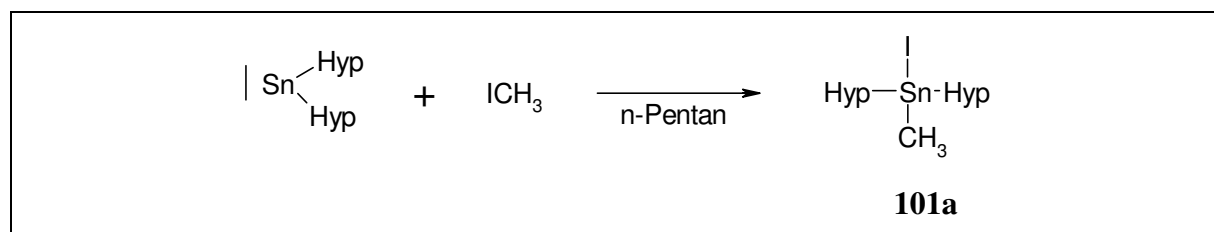


Fig. 105 Reaktionsschema zur Darstellung des Methylodstannans **101a** als Addukt von Methylodid an Dihypersilylstannylen.

Aus der Reaktionslösung, die praktisch quantitativ das Produkt enthält (NMR) lässt sich **101a** leicht kristallin gewinnen. Die Verbindung selbst ist sehr temperaturstabil und auch wenig anfällig gegenüber Zersetzung an der Luft.

Die Proben der NMR-Lösungen (in Deuterobenzol) sind auch nach mehreren Monaten bei Raumtemperatur noch stabil und zeigen praktisch keine Veränderung in den Spektren. Sie widerstehen auch einer mehrstündigen Thermolyse bei 60°C praktisch unverändert.

Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 101a

Der per Röntgendiffraktion vermessene Kristall lieferte aufgrund von Verzwillingung und starker Verwachsung einen nur mittelmäßigen Datensatz, der jedoch in diesem Fall den Anforderungen genügen soll.

Die gefundene Molekülstruktur weist eine Lagefehlordnung im zentralen Bereich (Zinn/Iod/Kohlenstoff) sowie einer Trimethylsilylgruppe (Rotation um etwa 60°) auf.

Summenformel	SnSi ₈ C ₁₉ H ₅₇ I		
Molmasse [g/mol]	755,96	Daten/Parameter	8403 (+90) / 336
Temperatur [K]	193(2) K	GOF	0,864
Kristallsystem	triklin	R1	0,0516 / 0,1035
Raumgruppe	C-1 (nicht konvent. Aufst. v. P-1, ver- zwillingt n. [0;1;0])	wR2	0,1295
Formeleinheiten	4		
Metrik [Å, °]			
a	16,978(2)	α	90
b	9,3802(11)	β	106,254(4)
c	25,115(3)	γ	90

Fig. 106 Datenüber-
sicht zur Einkristall-
strukturanalyse von
Verbindung **101a**

101a unterscheidet sich von **01a** naturgemäß in einigen Parametern und trägt dabei vor allem den Größenunterschieden sowie den zum Teil auch daraus resultierenden elektronischen Abweichungen Rechnung.

Bindungslängen. Die Sn-Si-Bindungen sind mit einer Länge von durchschnittlich 2,606 Å gegenüber den in **01a** gefundenen Pb-Si-Abständen (2,647 Å) leicht verkürzt, die Bindung E-C um etwa denselben Wert verlängert (2,353 Å zu 2,297 Å). Die Tetrel-Iod-Distanz ist mit 2,744 Å (**101a**) gegenüber 2,847 Å recht deutlich kürzer.

Bindungswinkel: Bei den Bindungswinkeln fällt der mit 132,5° markant kleinere Si-E-Si-Winkel sowie der deutlich vergrößerte C-E-X-Winkel (107,4°, der größte überhaupt gefundene Winkel dieses Typs) auf.

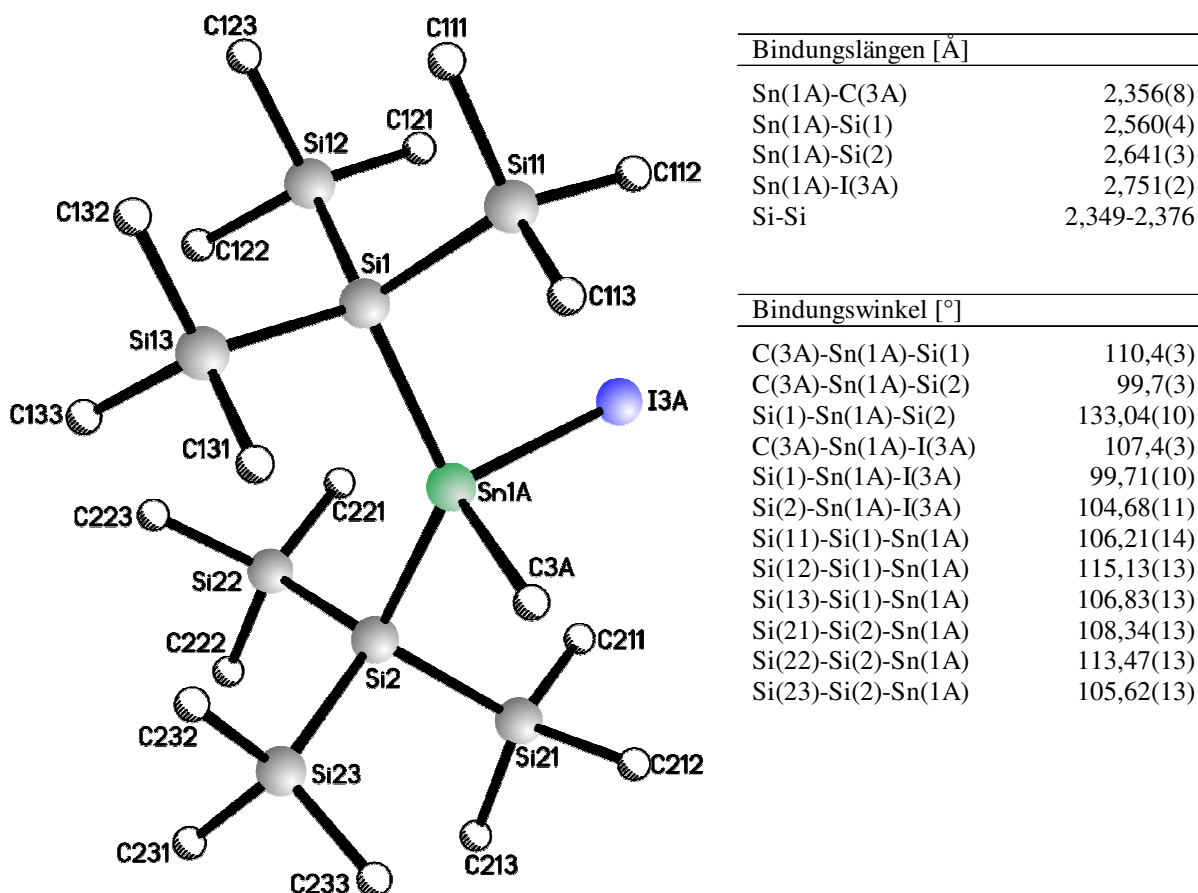


Fig. 107 Molekülstruktur von Verbindung **101a** ohne Lagefehlordnungen mit ausgewählten Parametern. Ausführliche Daten (Atomkoordinaten mit Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen, Bindungslängen und -winkel) finden sich im Anhang E.1 in Fig. 314ff.

Die Verkleinerung dieses Winkels zieht entsprechend des räumlichen Einflusses der Gruppen aufeinander eine auffällige Verzerrung innerhalb der Hypersilylgruppen nach sich (zwischen 4,4° und 6,6° Abweichung der Ebenennormale durch die peripheren Si-Atome vom Bindungsvektor Zinn - Silizium (zentral). Die Vergrößerung des Winkels zwischen Halogen und Methylgruppe trägt der durch die reduzierte Größe von Zinn gegenüber Blei erhöhten räumlichen Enge zwischen den Substituenten bei gleichen Winkeln Rechnung.

B.2.5.2 – Adamantylodstannan (107a)

Das Adamantylstannanan **107a** bildet sich in n-Pentan schnell, die Reaktion ist nach NMR-Untersuchungen praktisch quantitativ. Reaktionslösung und Kristalle ähneln in Farbe und Stabilität gegenüber Luft und Temperaturerhöhung dem Methylanalogen **101a**, die Röntgendiffraktion liefert gute Ergebnisse und beweist die Übertragbarkeit des Mechanismus von Plumbylen auf Stannylene.

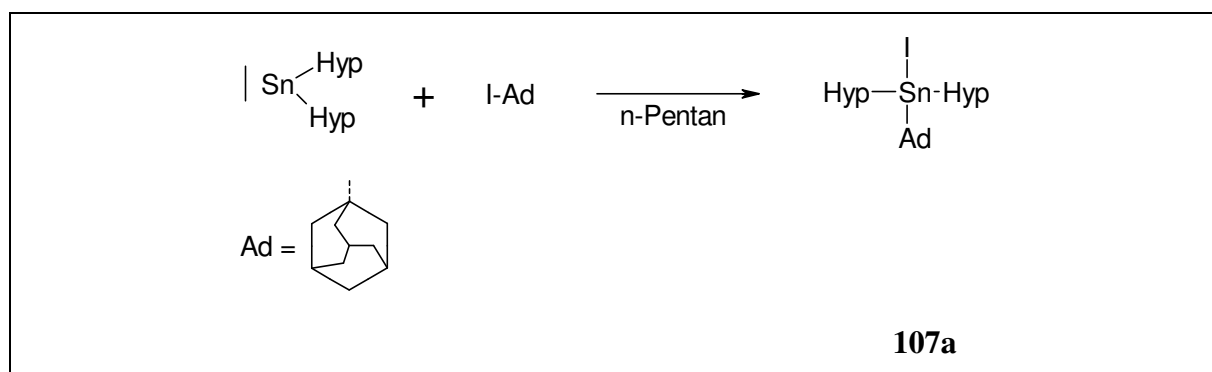


Fig. 108 Reaktionsschema zur Darstellung des Adamantylodstannans **107a** als Addukt von 1-Iodadamantan an Dihypersilylstannylene.

Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 107a

Die gefundene Struktur weist keine nennenswerten Besonderheiten auf. Der Winkel zwischen den Hypersilylgruppen ist noch kleiner als beim Methylanalogen, mit 130,6° der kleinste überhaupt gefundene Wert.

Summenformel	SnSi ₈ C ₂₈ H ₆₉ I		
Molmasse [g/mol]	876,14	Daten/Parameter	10971 (+1) / 379
Temperatur [K]	193(2) K	GOF	0,842
Kristallsystem	nicht bekannt	R1	0,0422 / 0,0707
Raumgruppe	nicht bekannt	wR2	0,0603
Formeleinheiten	2		
Metrik [Å, °]			
a	10,4891(5)	α	90
b	18,5610(9)	β	113.345(3)
c	12,3348(6)	γ	90

Fig. 109 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **107a**

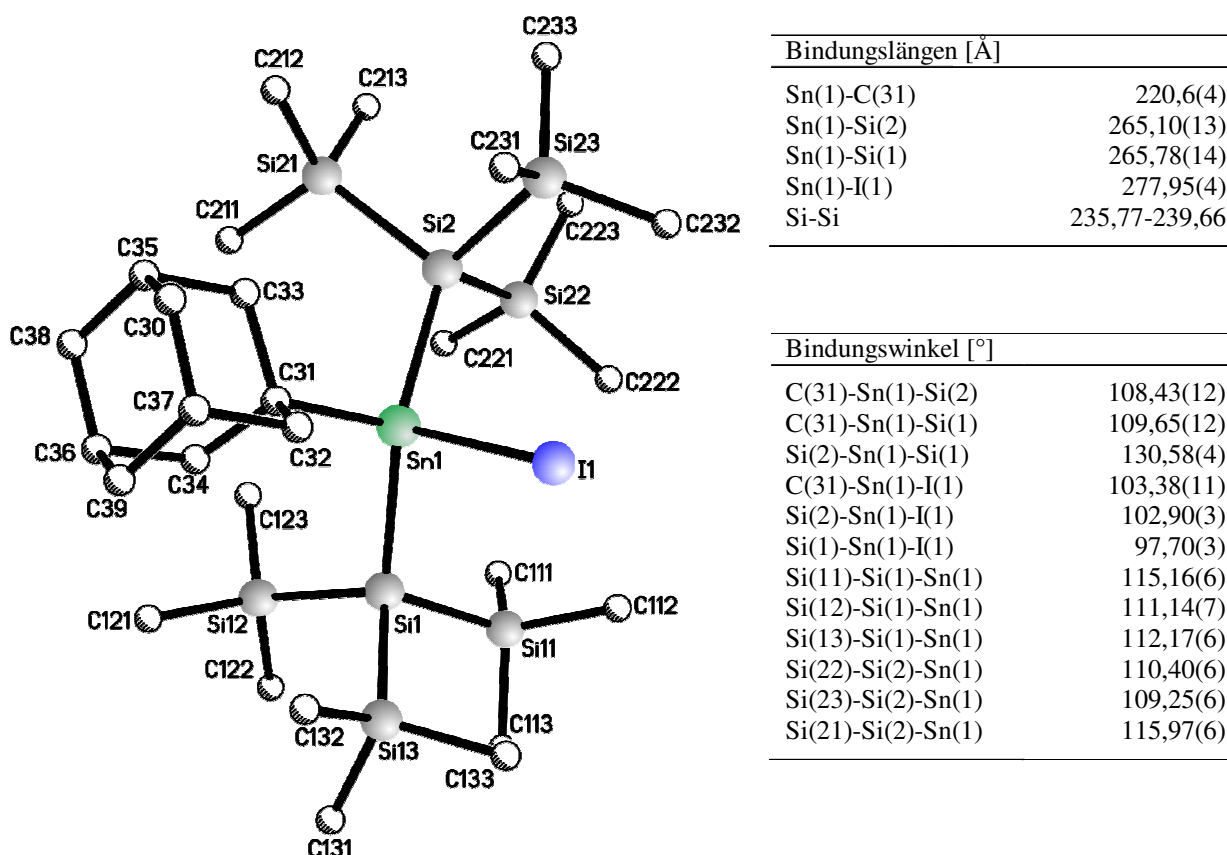


Fig. 110 Molekülstruktur von Verbindung **107a** ohne Lagefehlordnungen mit ausgewählten Parametern. Ausführliche Daten (Atomkoordinaten mit Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen, Bindungslängen und -winkel) finden sich im Anhang E.1 in Fig. 319ff.

B.2.5.1 – Iodphenylstannan (111a)

Die Darstellung des Iodphenylstannans **111a** gelingt offenbar ähnlich glatt wie die des entsprechenden Plumbans bzw. auch die der Alkylstannane. Es sei jedoch in Erinnerung gerufen, dass schon bei den Bleiverbindungen vermutet wurde, dass die Bildung der Alkyltetraane einem anderen Mechanismus folgen sollte, wie die der Arylplumbane.

Die Gewinnung von **111a** in einkristalliner Form gelang nicht, der Nachweis kann jedoch über NMR-Spektren als sicher angesehen werden. Weitergehende Untersuchungen sollten sich an dieser Stelle in Form von Umkristallisierungsversuchen anschließen.

B.3 THERMOLYSEN DER HALOGENORGANYLTETRANE

B.3.1 – Einleitung: Bekannte Synthesewege von Tetrylenen

Tetrylene lassen sich darstellen durch Metathese in etherischen Lösungen.^[141, 142, 143, 144, 145] ausgehend von Tetrel(II)alkylen, -arylen, -aminen und -chloriden (Fig. 111) - wobei insbesondere letzteres nicht für die bedeutsamen Hypersilyltetrylene gilt, die (Plumbylen, siehe Fig. 112) in einer Redoxreaktion zum Disilan⁴⁸ Hyp₂ im Falle des Hypersilylrestes^[146], bzw. (Stannylen, siehe Fig. 113) zum Cyclotetrastannan (HypClSn)₄ ausweichen^[48]. In Gegenwart von durch Lewis-basische Lösungsmittel koordinierten Alkalimetallhypersilaniden bilden sich in einer weiteren Konkurrenzreaktion Plumbanide und Stannanide.^[69, 70, 71] 72, 147]

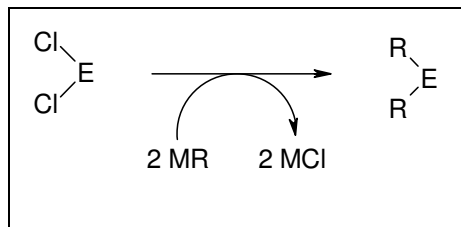


Fig. 111 Metathese zur Bildung von Organyltetrylenen ($R = \text{Alkyl, Aryl, Amido, Silyl, ...}$) aus Tetrel(II)chlorid in etherischen Lösungsmitteln. Auch Zinn- und Bleiverbindungen reagieren in dieser Form, jedoch nicht für $R = \text{Silyl}$.

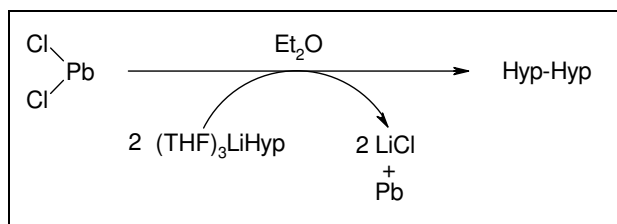


Fig. 112 Vom Verlauf der gewünschten Metathese nach Fig. 111 abweichende Reaktion für Blei(II)chlorid und Silylreste.

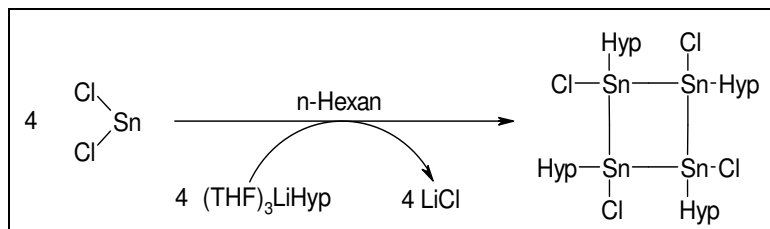


Fig. 113 Vom Verlauf der gewünschten Metathese nach Fig. 111 abweichende Reaktion für Zinn(II)chlorid und Silylreste.

⁴⁸ Disilan (in dieser Arbeit) = Bihypersilyl = Hexakis(trimethylsilyl)disilan = $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si-Si}(\text{SiMe}_3)_3$

Um diese und die vorgenannten Konkurrenzreaktionen zu unterbinden wird bei der Synthese auf die besser löslichen und weniger stark oxidierenden Bis(trimethylsilyl)amide ENsi_2 ⁴⁹ und vollkommen basenfreie Hypersilanide als Edukte zurückgegriffen.^[115, 70]

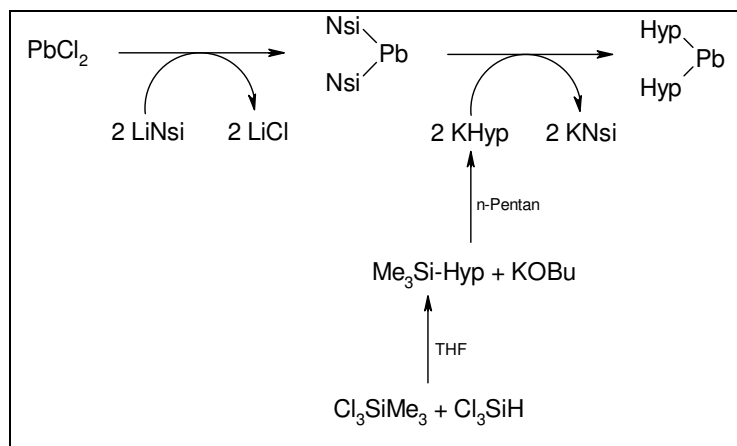


Fig. 114 Darstellung von Dihypersilylplumbylen (Stannylen analog) ausgehend von Bleichlorid über Bleiamid.

Diese Methode wurde zuletzt von Klinkhammer et al. (Förster) erfolgreich auf modifizierte Silylreste ausgedehnt^[157].

Ein weiterer, interessanter Syntheseweg führt über eine Insertionsreaktion eines Bis(amino)silylens in die E-N-Bindung des PbNsi_2 zu Bis(silyl)tetrylenen^[148], darunter sowohl homoleptische als auch heteroleptische Vertreter.^[149, 150]

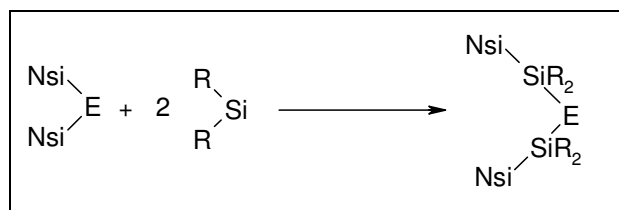


Fig. 115 Silyltetrylene durch Insertion eines Silylens in die E-N-Bindung des Amidotetrylens. Der Mechanismus kann einmalig oder auch zweimalig ablaufen, es lassen sich dadurch auch heteroleptische Tetrylene darstellen (Erstmalige Synthese für $R,R = -\text{NNp}[\text{C}_6\text{H}_4]\text{NpN}-$)

⁴⁹ Nsi = Trimethylsilylamido-Gruppe = $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

Durch einfache Umlagerung aus Dihypersilyltetrylenen und Diaryltetrylenen lassen heteroleptische (im Festkörper sogar als Ditetrene vorliegende) Tetrylene darstellen (Klinkhammer, Weidenbruch et al.) ^[106, 151, 152, 153]

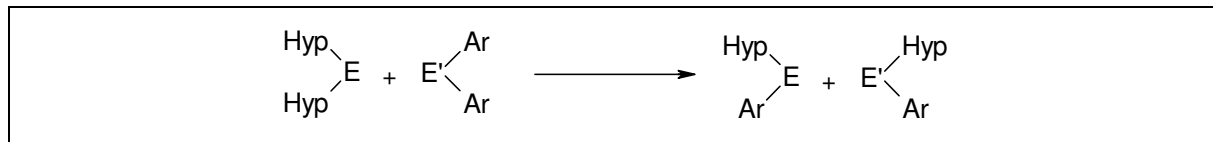


Fig. 116 Metathese zur Darstellung von heteroleptischen aus homoleptischen Tetrylenen für $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3\text{-2,4,6}$ mit $\text{E} = \text{Pb}, \text{Sn}$ und $\text{E}' = \text{Sn}$ (nach Grützmacher und Klinkhammer^[106]) und für $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}(\text{tBu-2})(\text{Me}_3\text{-4,5,6})$ mit $\text{E} = \text{E}' = \text{Sn}$ ^[152], Pb ^[153].

Eine weitere von Klett, Niemeyer und Klinkhammer publizierte Möglichkeit zur Synthese von heteroleptischen Plumbylenen besteht in der Umsetzung von Kupferarylen mit Dihypersilylplumbylen. In Folge einer einfachen Metathese bildet sich neben Kupferhypersilanid das gemischte Plumbylen. Bei Verwendung des sperrigen Terphenylrestes liegt es als Monomer vor, der sterisch weniger anspruchsvolle Mesitylrest jedoch resultiert in der Bildung eines Diplumbens.

Dieselbe Ausgangssituation führt bei Stannylen als Edukt jedoch zur Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts aus den Produkten der genannten Metathese.^[154, 69]

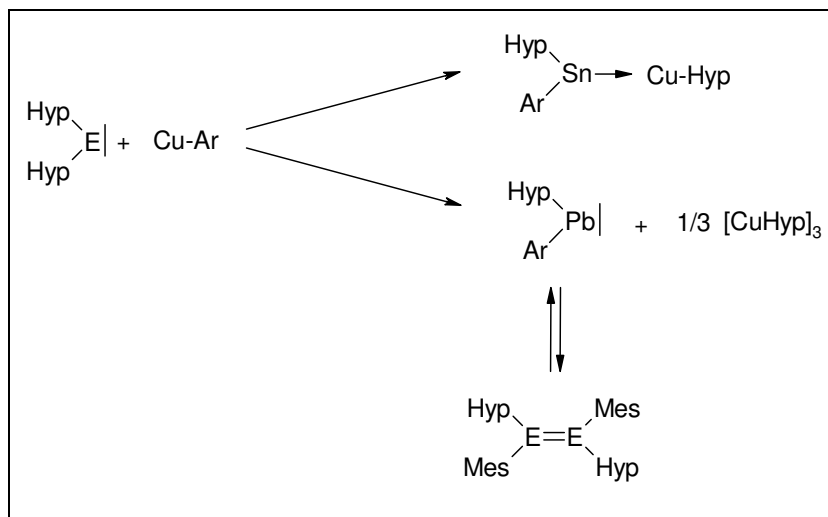


Fig. 117 Metathese zur Bildung von heteroleptischen Tetrylenen.

Für Stannylen und $\text{Ar} = \text{Terphenyl}$ wird nur ein Lewis-Säure-Base-Addukt erhalten. Für Plumbylen ergibt sich hingegen das Tetrylen und im Falle von $\text{Ar} = \text{Mes}$ sogar das Diplumben als Dimer des Plumbylens.^[69, 154]

Zuletzt veröffentlichten Förster und Klinkhammer 2007/2008 die erfolgreiche Darstellung weiterer homoleptischer silylsubstituiertes Derivat durch Metathese der Amidotetrylene ENSi_2 mit Kaliumsilaniden, die im Vergleich zum Hyperilylrest durch Substitution einer Methylgruppe durch andere Alkylreste modifiziert worden waren.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun eine neue mögliche Methode zur Darstellung heteroleptischer Silylalkyl- und -arylplumbane und -stannane untersucht werden.

Dabei sollte überprüft werden, inwiefern durch thermolytische Abspaltung einfacher, stabiler und bekannter (insofern spektrometrisch gut verfolgbarer) Verbindungen, der Silylhalogenide, in Halogenorganyltetranen ein Zugang zu Tetrylenen gefunden werden kann.

Die einfache Darstellung dieser Edukte war zuvor eingangs nachgewiesen worden, indem durch oxidative α -Addition von Organylhalogeniden an Tetrylene praktisch quantitative Ausbeuten erzielt wurden.

Insofern sollte nun formal der Mechanismus invertiert werden, indem nicht das Halogenorganyl sondern ein Halogensilyl eliminiert würde.

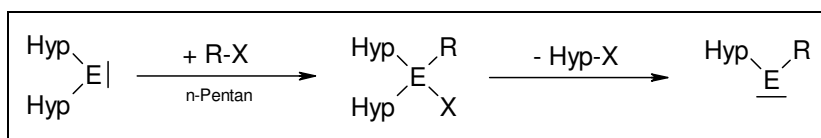


Fig. 118 *Hypothetischer, zu überprüfender Syntheseverlauf von homoleptischen zu heteroleptischen Tetrylenen über die stabile Zwischenstufe der Tetrane.*

Der entscheidende Vorteil dieser Methode wäre – neben der vergleichsweise leichten Zugänglichkeit und hohen Stabilität der Hypersilyltetrylene – die schnelle Einführung des Organylrestes bei hoher Ausbeute und Reinheit und die praktisch unbegrenzte Lagerbarkeit der Tetrane als Zwischenprodukte.

Quantenmechanische Berechnungen (siehe Abschnitt B.2.2.5) hatten zuvor gezeigt, dass dieser Weg der Bildung heteroleptischer Plumbylene für die schwereren Hallgenplumbane unter Ausschluss der Fluoride eher endergon sein sollte, prinzipiell jedoch nicht unmöglich zu sein schien.

Für die Fluorplumbane, deren Bildung auf dem Wege einer Addition von Alkylfluoride an Plumbylen bislang nicht gelang, ergaben die Berechnungen einen deutlich exergonischeren Charakter. In begleitenden Untersuchungen (siehe B.6) wurde daher zudem versucht, inwiefern eine Fluoridierung der stabilen Chloro-, Bromo- und Iodoplumbane gelingen und einen Ausgangspunkt für die Bildung heteroleptischer Plumbylene unter dem offenbar begünstigten Austritt einer Einheit (Hyper)silylfluorid bilden könnte.⁵⁰

⁵⁰ Diese Fluoridierungsversuche blieben bislang erfolglos.

B.3.2 – Zerfall in Abwesenheit koordinierender Basen

B.3.2.1 – Thermolyse des Iodmethylplumbans 01a Darstellung des Dimethylplumbans 01d

Versuchsweise sollte eine Thermolyse des einfachsten gefundenen Plumbans **01a**, des Iodmethylplumbans durchgeführt werden. Die Wahl fiel auf diese Verbindung, da sie sich durch die klare Struktur und Einfachheit der NMR-Spektren auszeichnet und ein guter Kandidat zur Verfolgung der Veränderungen der relevanten Signale während der Pyrolyse zu sein schien.

In einem NMR-Rohr wurde eine Probe **01a** in Deuterobenzol gelöst, die Lösung sofort in flüssigem Stickstoff erstarrt und der Gasraum (Schutzgas) über der Probe evakuiert. Sodann wurde das Gefäß zugeschmolzen. Die so zubereitete Probe wurde als Referenz spektrometrisch fixiert und sodann in kurzen Intervallen bei $T=60^{\circ}\text{C}$ thermolysiert. Jeweils zwischen den Erhitzungsphasen wurde die Probe auf etwa 0°C gekühlt und ein NMR-Datensatz aufgezeichnet.

Während der Reaktion bildete sich schnell ein Blei-Spiegel, was bereits andeutete, dass nicht oder nicht nur die gewünschte Umsetzung unter Abspaltung von Hypersilyliodid stattgefunden haben konnte.

In den NMR-Spektren hingegen zeigte sich dennoch ein wachsender Anteil von Hypersilyliodid, unter gleichzeitigem, langsamen Verschwinden der beiden Signale des Edukts (Pb-CH_3 , $\delta = 1,95 \text{ ppm}$ und Pb-Si-Si-CH_3 , $\delta = 0,39 \text{ ppm}$) und zugunsten des Auftretens zweier neuer Signale bei $\delta = 0,34 \text{ ppm}$ und $\delta = 1,21 \text{ ppm}$.

Für das gesuchte, heteroleptische Plumbylen wären in der Tat zwei Signale zu erwarten, und auch die Integrale zeigen exakt das korrekte Verhältnis von 1:1.

Allerdings kamen aufgrund der Lage der Signale bereits früh Zweifel auf, dass es sich bei der unbekannten Verbindung um ein Plumbylen handeln könnte. Insbesondere die chemische Verschiebung der Methylgruppen der Hypersilylgruppe deutete eher auf ein Plumban als auf

ein Plumbylen hin (δ in der Größenordnung um 0,5 ppm). Hinzu kam die Tatsache, dass sich in großen Mengen Blei bildet, jedoch keine Spur eines weiteren, in diesem Fall jedoch erforderlichen Zerfallsproduktes in den Spektren auszumachen war, was einen deutlich anderen als den erwarteten Reaktionsverlauf nahelegte:

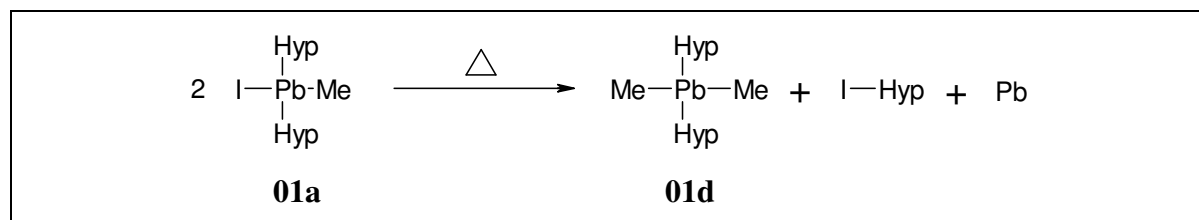


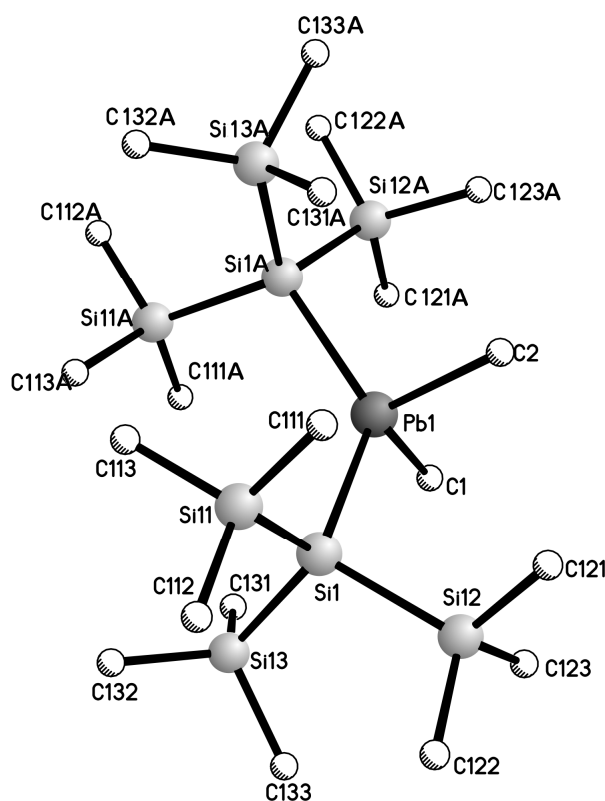
Fig. 119 Bildung des Dimethylplumbans **01d** durch Zusammentritt zweier Moleküle des Iodmethylplumbans und Austritt von Iodsilan und elementarem Blei (Reduktion).

Die Thermolyse wurde bis zum vollständigen Verschwinden der Eduktsignale fortgesetzt, die Lösung aus dem NMR-Rohr entnommen, das Solvens abdestilliert und das Iodsilan per Sublimation entfernt und nachgewiesen. Aus n-Pentan gelang schließlich die Gewinnung geringster Mengen kristallinen **01d** und damit der direkte Nachweis des postulierten Zerfalls aus Fig. 119.

Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **01d**

Summenformel	PbSi ₈ C ₂₀ H ₆₀ I		
Molmasse [g/mol]	732,59	Daten/Parameter	4688 (+36) / 168
Temperatur [K]	193(2) K	GOF	1,094
Kristallsystem	monoklin,	R1	0,0464 / 0,0545
Raumgruppe	C2/c	wR2	0,1213
Formeleinheiten	4		
Metrik [Å, °]			
a	16,9730(14)	α	90
b	9,2774(8)	β	106,293(4)
c	24,876(2)	γ	90

Fig. 120 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **01d**



Bindungslängen [Å]	
Pb(1)-C(1)	2,242(7)
Pb(1)-Si(1)	2,6487(14)

Bindungswinkel [°]	
C(1)-Pb(1)-C(1)*	102,1(5)
C(1)-Pb(1)-Si(1)*	106,9(2)
C(1)*-Pb(1)-Si(1)*	104,60(19)
C(1)-Pb(1)-Si(1)	104,60(19)
C(1)*-Pb(1)-Si(1)	106,9(2)
Si(1)*-Pb(1)-Si(1)	128,93(6)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	111,53(7)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	105,24(6)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	110,44(6)

Fig. 121 Molekülstruktur von Verbindung **18d** mit ausgewählten Parameter. Die mit * (in den Tabellen) bzw. A (in der Struktur) gekennzeichneten Atome sind durch Symmetrietransformationen gemäß $(-x; y; -z+1/2)$ aus den entsprechenden Atomen erzeugt worden. Ausführliche Daten (Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel) finden sich im Anhang E.1 in Fig. 199ff

Die Daten der Einkristallstrukturanalyse wurden an einem aus n-Pentan kristallisiertem, geringfügig verzwilligtem Individuum gewonnen. In der asymmetrischen Einheit fand sich eine Molekülstruktur mit einer Lagefehlordnung im Bereich einer Trimethylsilylgruppe.

Bindungswinkel. Bei der Molekülstruktur von **01d** fällt zunächst der kleine Si-Pb-Si-Winkel zwischen den Hypersilylgruppen, der mit $128,9^\circ$ noch um etwa 5° kleiner ist, als die kleinsten gefundenen derartigen Winkel für Halogenplumbane (Adamantylodplumban **07a**). Dies ist insofern bemerkenswert, da es deutlich zeigt, dass die Winkelgröße selbst in erster Näherung nicht nur dem sterischen Anspruch Rechnung trägt, sondern auch elektronische Wechselwirkungen zwischen den Substituenten dominant werden können.

Die Werte für die Si-Pb-C-Winkel sind entsprechend reduziert, jedoch nicht als auffällig klein zu bezeichnen. Der Winkel zwischen den Methylgruppen liegt bei $102,1^\circ$.

Bindungslängen. Die Pb-Si-Bindungslänge ist mit $2,65 \text{ \AA}$ praktisch identisch mit der beim Iodmethylplumban gefundenen. Auch der Pb-C-Abstand ist mit $2,24 \text{ \AA}$ unauffällig, wenn auch geringfügig abweichend von der Pb-C-Distanz im Iodmethylplumban **01a** ($2,29\text{--}2,30 \text{ \AA}$).

Verzerrungen. Die Verzerrung innerhalb der Hypersilylgruppen fällt bei **18d** mit $1,1^\circ$ Verstellung der Pb-Si^{zentral}-Achse gegenüber der Normale der Ebene durch Blei und die zentralen Si-Atome recht gering aus. Deutlicher ist mit $6,2^\circ$ die Abweichung der Bindungsebenen durch Blei und die Substituenten am Bleiatom gegenüber dem Idealwert für ein Tetraeder (90°). Bei **18a** lag dieser Wert nur bei $2,4^\circ$.

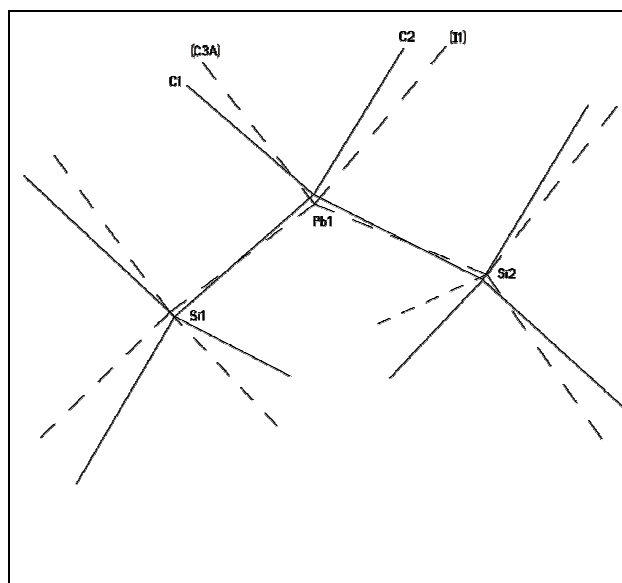


Fig. 122 Schematischer Vergleich der Molekülstrukturen des Iodmethylplumbans **01a** (gestrichelte Linien) und des Dimethylplumbans **01d** (durchgezogene Linien). Die Substitution des Iodatoms durch eine Methylgruppe bewirkt, dass keine Kongruenz der verbleibenden drei, bei beiden Molekülen identischen Resten mehr erreicht werden kann. Insbesondere der beim Dimethylplumban deutlich kleinere Si-Pb-Si-Winkel ist augenfällig.

B.3.2.2 – Thermolyse des Ethyliodplumbans **02a** Darstellungsversuch des Diethylplumbans **02d**

Als Konsequenz aus den Erkenntnissen über die Thermolyse des Iodmethylplumbans **01a** sollte durch eine ebensolche Reaktion nun aus dem Ethylanalogen **02a** das Diethylplumban **02d** synthetisiert werden.

Die Reaktionsbedingungen wurden nicht abgeändert und es wurde ein Versuch im kleinen Maßstab in einem NMR-Rohr unternommen.

Die Reaktionslösung zeigt schnell markante Veränderungen, auch die Bildung elementaren Bleis ist zu konstatieren. Insofern kann Übereinstimmung mit den Untersuchungen am Methylanalogen hergestellt werden.

Allerdings gestaltet sich die Analyse der NMR-Spektren als schwieriger als bei den vorangegangenen Untersuchungen am System **01a/d**.

So mussten die Forschungen an dieser Stelle bislang ohne Aufklärung des Reaktionsverlaufs und ohne vollständige Identifikation der Produkte auskommen.

Allerdings kann bereits in diesem Stadium der Untersuchungen festgehalten werden, dass die Erkenntnisse aus der Thermolyse des Iodmethylplumbans keinesfalls in vollständiger Analogie auf das entsprechende Ethylplumban übertragbar sind. Auch bei vorsichtigerer Reaktionsführung scheint der konkurrierende Zerfall von **02a** zu trivialen Zersetzungsprodukten, darunter möglicherweise auch Hypersilyliodid, aber auch Bihypersilyl und Tetrakis(trimethylsilyl)silan, dominierend zu sein gegenüber anderen denkbaren Reaktionsverläufen, insbesondere der Bildung des Diethylplumbans **02d**.

Die Ursachen sind aufgrund fehlender Kenntnis des Mechanismus der Bildung von **01d** aus **01a** nicht sicher ermittelbar. Offenbar kommt der Methylgruppe in **01a** eine besondere Bedeutung zu, denn Größenunterschiede oder einfache elektronische Unterschiede zwischen dem Methyl- und dem Ethylrest erscheinen unzureichend, um einen derart anderen Reaktionsverlauf zu begründen. Es ist insofern nicht auszuschließen, dass bei der Bildung des

Dimethylplumbans eine Wanderung von Methylgruppen stattfindet – ein Phänomen, das aus etlichen Umlagerungen der organischen Chemie (etwa aus der Gruppe der Pinacol-Umlagerungen) bekannt und deutlich seltener für Ethyl- und die meisten anderen Alkylreste anzutreffen ist (etwa für Hydroborierung-Oxidationen).

Um tiefergehende Erkenntnisse zu erlangen, müssten zunächst exaktere Hinweise auf den tatsächlichen Mechanismus der Bildung von **01d** gesammelt werden. Ein erster Schritt könnte in weiteren Versuchsreihen zum Geschwindigkeitsgesetz der Thermolyse liegen. Die bislang gefundenen Ergebnisse deuten lediglich eine Reaktion nullter Ordnung an, was heterogene Bedingungen fordert. Dies macht eine Umlagerung nach den beschriebenen Mechanismen klassischerweise sehr unwahrscheinlich.

B.3.2.3 – Thermolyse des Adamantylodplumbans 07a Darstellungsversuch des Diethylplumbans 07d

In Analogie zur Untersuchung der Thermolyse des Methyl- und Ethylplumbans **01a** und **02a** wurde auch eine NMR-kontrollierte, thermische Zersetzung des Adamantylodplumbans **07a** durchgeführt. Insbesondere das Ausbleiben eindeutiger Ergebnisse aus der Untersuchung am Ethylplumban **02a** machte weitere Untersuchungen notwendig. Die Wahl fiel dabei auf den Adamantylrest, da dieser sich bei vorhergehenden Untersuchungen einseits als stabil und andererseits als leicht im NMR-Spektrum identifizierbar und quantifizierbar erwiesen hatte. Auch die wenig ausgeprägte Tendenz zu Umlagerungen („Wanderungen“) erschien günstig.

Allerdings fand sich bei der Untersuchung eine noch deutlichere Abweichung des Reaktionsverlaufs von **01a/d** als bei **02a/d**: Das Plumban zersetzt sich dabei innerhalb von 180 Minuten praktisch vollständig zu Blei, Bihypersilyl („Disilan“), Iodsilan, Hypersilan und Tetrakis(trimethylsilyl)silan. Das Verbleiben des Adamantylrestes konnte dabei auch bei größeren Chargen nicht verfolgt werden.

B.3.2.4 – Thermolyse des Iodphenylplumbans 11a **Darstellungsversuch des Diethylplumbans 11d**

Mit dem Phenylplumban **11a** wurde ein weiteres, bezogen auf die Größe des Organylrestes, höheres Plumban auf seine Zerfallseigenschaften bei Thermolyse untersucht. Insbesondere der aromatische Charakter des Phenylrestes unterscheidet diese Untersuchung deutlich von den vorhergehenden. Ein weiterer Ausgangspunkt für die Überlegungen war darüber hinaus auch die Hypothese, dass sich der Verbleib des Organylrestes im Falle des Phenylrestes anhand der NMR-Spektren dank der in einem deutlich verschiedenen Bereich chemischer Verschiebungen zu erwartender Signale leichter ermitteln lassen sollte, als beim Adamantylplumban. Die Thermolyse des Dihypersilyliodphenylplumbans **11a** folgt ansonsten exakt der Vorschrift für die vorhergehenden Untersuchungen. **11a** zersetzt sich im Reaktionsverlauf innerhalb von 120 Minuten praktisch vollständig zu einer Vielfalt an Produkten, unter denen Blei, Disilan (Bihypersilyl), Iodsilan, Hypersilan, Iodbenzol und Tetrakis(trimethylsilyl)silan mit hoher Sicherheit identifiziert werden konnten, einige Signale in den NMR-Spektren jedoch nicht eindeutig zuordenbar waren.

B.3.2.5 – Thermolyse des Methyliodstannans 101a **Darstellungsversuch des Dimethylstannans 101d**

Die Thermolyse, die ausgehend vom Methyliodplumban **01a** zur Darstellung des Dimethylplumbans **01d** führte (siehe B.3.2.1), wurde in einem Vergleichsexperiment auf das entsprechende Stannan **01a** übertragen.

Bei identischen Reaktionsbedingungen wurde jedoch keinerlei Veränderung im Spektrum festgestellt.

Auch die Verlängerung der Reaktionszeit auf 150min brachte kein Ergebnis.

Die Probe wurde daraufhin mehrere Monate bei Raumtemperatur aufbewahrt und regelmäßigen NMR-Experimenten unterzogen.

So bestätigt dieser Vergleichsversuch einerseits die Ausnahmestellung der gefundenen Bildung von **01d** aus **01a** und andererseits sehr eindrucksvoll die herausragende thermische Stabilität der Halogenorganylstannane.

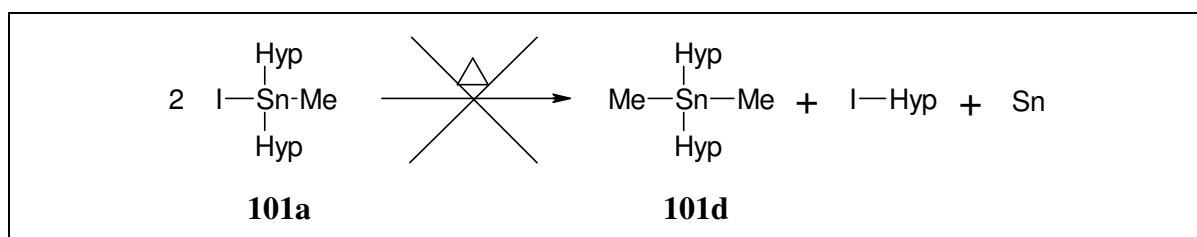


Fig. 123 Die thermolytische Reaktion von Iodomethylplumban **01a** zum Dimethylplumban **01d** lässt sich nicht ohne Weiteres auf die analogen Stannane **101a/d** übertragen.

B.3.2.6 – Thermolyse des Adamantylodstannans **107a** Darstellungsversuch des Diethylplumbans **107d**

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus B.3.2.5 (Thermolyseversuch des Methylstannans **101a**), ist es nicht verwunderlich, dass auch die Untersuchungen am analogen Adamantylstannan **107a** die hohe Stabilität der Stannane und die Nichtübertragbarkeit des Reaktionsverlaufs unter ansonsten gleichbleibenden Bedingungen belegen.

Die den Versuch begleitenden NMR-Experimente weisen nach, dass nach 150min bei 50°C und nach mehreren Monaten bei Raumtemperatur keinerlei Veränderungen der Zusammensetzung der Lösung von **107a** in C₆D₆ aufgetreten ist.

B.3.2.7 – Zerfall des Pentafluorphenyliodplumbans **18a** Darstellung des Bis(pentafluorphenyl)plumbans **18d**

Ogbleich es sich bei der Zersetzung des Pentafluorphenyliodplumbans **18a** nicht um eine gezielte Thermolyse handelte, soll diese Reaktion in diesem Abschnitt im Sinne eines Nicht-Lewis-Basen-stabilisierten Zerfalles behandelt werden.

Ziel der Umsetzung war primär die Darstellung des Plumbans **18a** (siehe insbesondere B.2.4.5) zur Dokumentation der Reaktivität des Plumbylens gegenüber einem im aromatischen Kern durch induktive elektronische Effekte deaktivierten iodierten Aromaten. Insbesondere sollte ein Vergleich mit **11a**, dem nicht-fluorierten Analogon angestellt werden, sowie untersucht werden, inwiefern sich die Fluorierung des Aromaten auf die Reaktivität auch der Chlorbenzole gegenüber Plumbylen auswirkt. (Siehe dazu speziell B.2.4.1-3 [Halogenbenzole] und B.2.4.4+5 [Pentafluorhalogenbenzole]).

Neben dem erwarteten Addukt fand sich dabei nach mehreren Monaten (in n-Pentan bei –60°C) auch das zweifach phenylierte Plumban **18d**, das analog zum Dimethylplumban **01d** (B.3.2.1) als Zerfallsprodukt von **18a** durch Zusammentritt zweier Moleküle unter gleichzeitiger Abscheidung von Blei und zwei Äquivalenten Hypersilyliodid aufgefasst werden kann.

Allerdings ist anzunehmen oder zumindest nicht auszuschließen, dass es sich beim Darstellungsweg um einen von der Bildung des Methylhomologen **01d** verschiedenen Mechanismus handeln dürfte. Ogbleich beide Reaktionsverläufe im Detail gänzlich unbekannt sind (und auch durch die kinetischen Untersuchungen am Zerfall von **01a** nicht aufgeklärt werden konnten), liegt diese Vermutung insofern nahe, als dass beim System **18a/d** mindestens ein weiteres Produkt in großer Menge gebildet wurde, das im Falle von **01a/d** nicht angetroffen wurde, nämlich das Tetraplumbetan **99a**. Allerdings ist nicht auszuschließen, dass es sich bei **99a** um ein weiteres Abbauprodukt oder – noch interessanter – um ein Zwischenprodukt bei der Reaktion von **18a** zu **18d** handelt, in dem Sinne, dass möglicherweise nicht zwei, sondern vier Einheiten des Plumbans **18a** zu **99a** zusammentreten und dass sich - sicherlich unter Redox-Einwirkung weiterer Einheiten Plumbylens **18d** als stabiles Endprodukt bildet. Dass es sich auch dabei keinesfalls um einen trivialen

Mechanismus handeln dürfte, legt schon der Blick auf die Oxidationszahlen der beteiligten Blei-Atome sowie die Anzahl der auftretenden Silyl- und Pentafluorphenyl-Reste nahe.

18d findet sich in der Mischung der aus dem Reaktionsansatz kristallisierten Spezies in Form grünlich-gelber Brocken, die nicht selten fest an den blassgelben Nadeln des einfachen Adduktes **18a** anhaften oder um die sehr dunklen Rhomben des Heteroatomclusters **99a** herumgewachsen sind. Sie lassen sich leicht präparieren, sind thermisch und gegenüber Luftsauerstoff und –feuchtigkeit in der von den zuvor untersuchten Plumbanen bekannten Art und Weise verhältnismäßig stabil.

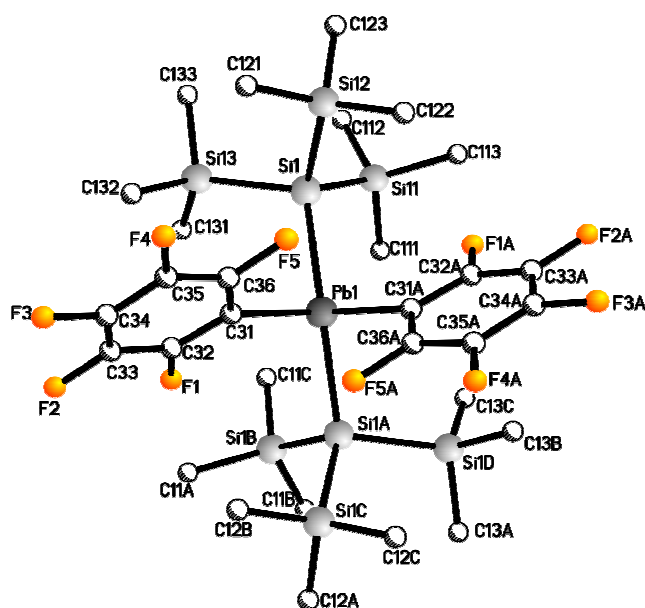
Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **18d**

Die Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **18d** wurde an einem Individuum durchgeführt, das durch Kristallisation aus n-Pentan erhalten worden war. Zuvor waren unter dem Mikroskop (Kühlfinger!) von Hand geeignete Kristalle von den in der Reaktionsmischung vorhandenen weiteren Spezies separiert worden.

Der Kristall war leicht verzwilligt, streute jedoch stark und lieferte gute Ergebnisse. In der Molekülstruktur verläuft eine zweizählige Achse durch das zentrale Bleiatom, die aus der asymmetrischen Einheit die andere Molekülhälfte erzeugt.

Fig. 124 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **18d**

Summenformel	PbSi ₈ C ₃₀ H ₅₄ F ₁₀		
Molmasse [g/mol]	1036,64	Daten/Parameter	7134 (+0) / 240
Temperatur [K]	193(2)K	GOF	0,988
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0255 / 0,0324
Raumgruppe	C2/c	wR2	0,0614
Formeleinheiten	4		
Metrik [Å, °]			
a	12,8965(2)	α	90
b	19,1850(3)	β	103,3010(10)
c	19,4616(4)	γ	90



Bindungslängen [Å]

Pb(1)-C(31) bzw Pb(1)-C(31)*	2,292(2)
Pb(1)-Si(1) bzw. Pb(1)-Si(1)*	2,6821(6)
Si-Si	2,3703-2,3781

Bindungswinkel [°]

C(31)-Pb(1)-C(31)*	97,63(12)
C(31)-Pb(1)-Si(1)	98,61(6)
C(31)*-Pb(1)-Si(1)	107,58(6)
C(31)-Pb(1)-Si(1)*	107,58(6)
C(31)*-Pb(1)-Si(1)*	98,61(6)
Si(1)-Pb(1)-Si(1)*	139,89(3)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	110,20(3)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	111,38(3)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	109,57(3)

Fig. 125 Molekülstruktur von Verbindung **18d** mit ausgewählten Parametern. Die gekennzeichneten Atome (mit * in den Tabellen bzw. mit A bezeichnet in der Struktur) sind durch Symmetrietransformationen gemäß $(-x+1; y; -z+1/2)$ aus den entsprechenden Atomen erzeugt worden. Ausführliche Daten (Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel) finden sich im Anhang E.1 in Fig. 289ff.

Bindungswinkel Insbesondere der Vergleich zum Dimethylplumban **01d** zeigt einige markante Abweichungen. Der Si-Pb-Si-Winkel zwischen den Hypersilylgruppen ist mit fast 140° um etwa 11° größer als bei **01d**. Die Si-Pb-C-Winkel sind mit Werten von $98,6^\circ$ bzw. 107° im Schnitt ($103,1^\circ$) um $2,7^\circ$ gegenüber **01d** verkleinert; noch deutlicher fällt dies beim Winkel zwischen den Organylresten auf, der bei $97,6^\circ$ liegt (**01d**: $102,1^\circ$).

Es war vorab vermutet worden, dass durch die Änderungen der Winkel hauptsächlich den unterschiedlichen sterischen Bedingungen, verursacht durch den im Gegensatz zu Methylgruppe deutlich größeren Pentafluorphenylrest Rechnung getragen würde. Tatsächlich ist jedoch der räumliche Anspruch insbesondere in der dritten Dimension beim Aromaten geringer als beim Alkylrest. Hinzu kommt eine Konzentration der Elektronendichte im Bereich des delokalisierten Elektronensystems des Benzolrings, was eine schnellere Abnahme der Elektronendichte und damit der Coulombabstoßung auf den zweiten Ring mit fortschreitendem räumlichen Abstand nach sich zieht.

Bindungslängen Erwartungsgemäß finden sich bei den Atomabständen Werte, die denen des einfachen Adduktes **18a** ähnlich sind. Im Gegensatz zu **01d** finden sich leichte Distanzvergrößerungen und damit in etwa die Änderungen, die schon beim Übergang von Alkyl- zu Arylplumbanen zu konstatieren waren.

B.3.3 – Lewis-Basen-stabilisierter Zerfall

B.3.3.1 – Überblick

Die Untersuchung dieses Zerfallsweges war im ursprünglichen Konzept der vorliegenden Arbeit nicht vorgesehen. Jedoch ergaben sich daraus speziell interessante und vielversprechende Möglichkeiten weiterer sich anschließender Untersuchungen (siehe auch D: Zusammenfassung und Ausblick).

Der Einstieg in dieses Untersuchungsgebiet geschah eher zufällig und beim Versuch der Darstellung eines zweiseitigen Adduktes von Dihypersilylplumbylen an ein bifunktionelles Halogenalkan oder -aren. Darauf lag ursprünglich eines der Hauptaugenmerke der Forschungen, die zu der vorliegenden Arbeit führten, nachdem die glatte (einseitige) Addition von Plumbylen an Halogenalkane und -arene entdeckt worden war. Die teilweise unerwarteten Schwierigkeiten bei der Synthese von Bisplumbyl-Verbindungen (ausführliche Details zu den Überlegungen siehe unter B.2.5.1 – 11) führten letztlich zur Wahl der Bitolyl-p,p'-diyl-Gruppierung als möglichem Kandidaten für eine erfolgreiche beidseitige Addition.

Vorab sei gesagt, dass die Ergebnisse auf ein Gelingen der Umsetzung schließen lassen, wenngleich -wie unter B.2.5.11 nachzulesen ist- das eigentlich gesuchte Produkt, das beidseitige Addukt, nicht gefunden werden konnte, sondern stattdessen das TMEDA-Addukt eines beidseitigen Plumbylens, eine nicht nur auf den ersten Blick durchaus interessantere Verbindung, als das ursprünglich anvisierte Produkt. Das koordinierende Lösungsmittel war dabei zunächst nicht als Agens im Sinne eines durch Abfangen eines Reaktionsproduktes in die Umsetzung eingreifenden Reaktionspartners vorgesehen gewesen, sondern vielmehr zur Verbesserung der Löslichkeit also zur Koordination der Edukte.

Die leichte Addierbarkeit geeigneter Lewis-Basen an verschiedene silylsubstituierte Plumbylene war bereits in vorhergegangenen Untersuchungsreihen in unserer Gruppe unter anderem von Förster^[102, 157] und Hartrath^[155] konstatiert und mehrfach bestätigt worden. Insofern war die prinzipielle Eignung starker Basen als Abfangreagenzien für intermediär gebildete, reaktive Plumbylene bereits bekannt und wurde auch in meiner eigenen, vorhergehenden Arbeit bereits praktisch genutzt.

In diesem Sinne kann die Abspaltung von Hypersilylhalogeniden aus Halogendihypersilylplumbanen in Gegenwart von TMEDA auch als Gleichgewichtsverschiebung durch Entzug eines reaktiven Produktes und damit Verhinderung der Rückreaktion aufgefasst werden. Diese Hypothese sollte in der Folge auch noch an einigen weiteren Halogendihypersilylplumbanen überprüft werden. Dazu wurde auf die zuvor im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Adamantylplumbane zurückgegriffen, von denen ausreichende Mengen des Iodids, Bromids und Chlorids zur Verfügung standen. Dadurch sollte einerseits ein Vergleich bezüglich der Reaktivität der verschiedenen Halogenide erstellt werden und andererseits die Identifikation des hypothetischen Adamantylhypersilylplumbylen-TMEDA-Adduktes **07y** in den NMR-Spektren erleichtert werden, da in allen Fällen nach Abspaltung des entsprechenden Hypersilylhalogenids idealerweise das gleiche Produkt zu erwarten wäre.

B.3.3.2 - Zerfall des p,p'-Bis(dihypersilyliodplumbyl)bitolyls **24aa**

Darstellung des p,p'-Bis(hypersilylplumbyl)bitolyls·TMEDA **24yy**

Wie bereits eingangs erwähnt, lag das Ziel der Untersuchung in der Darstellung des beidseitigen Addukts **24cc** aus dem entsprechenden Bis(chlormethyl)biphenyl (bzw. besser Dichlorbitolyl) und Dihypersilylplumbylen. Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse über die leichte Zersetzlichkeit der Chloroplumbane wurde eine tiefere Temperatur als bei den vorhergehenden Untersuchungen gewählt, um eventuell gebildetes Produkt **24cc** nicht zu destabilisieren. Dennoch, und das ist erstaunlich aufgrund der bekannten langsamen Bildung der Chloroplumbane, färbte sich die Reaktionsmischung sofort zitronengelb, was eine sehr schnelle Reaktion anzeigt. Darüber hinaus bildet sich schnell ein dunkler Feststoff in großen Mengen, bei dem es sich jedoch auch rein augenscheinlich nicht um Blei handelt. Da der Versuch einer Umkristallisation des Feststoffes aus Toluol nicht gelang, wurde der Rückstand in n-Pentan lösliche und nicht lösliche Bestandteile getrennt und eine Umkristallisation aus TMEDA versucht. Wie bereits dargelegt, muss diese Wahl bescheidenerweise als eher zufällig bezeichnet werden.

Nach 8 Wochen schließlich fanden sich in der Lösung aus den in n-Pentan löslichen Bestandteilen mindestens zwei Spezies Kristalle. Einerseits klare Stäbchen, bei denen es sich um das triviale Produkt Tetrakis(trimethylsilyl)silan handelt. Die zweite Spezies, bernsteinfarbene rhomboedrische Plättchen ließen sich –zu diesem Zeitpunkt etwas überraschend- nicht als das erwartete beidseitige Plumban **24cc** diffraktometrisch bestimmen, sondern als das daraus durch Abspaltung von Chlorhypersilan hervorgegangene Bisplumbylen **24yy**, das als TMEDA-Addukt stabilisiert vorliegt.

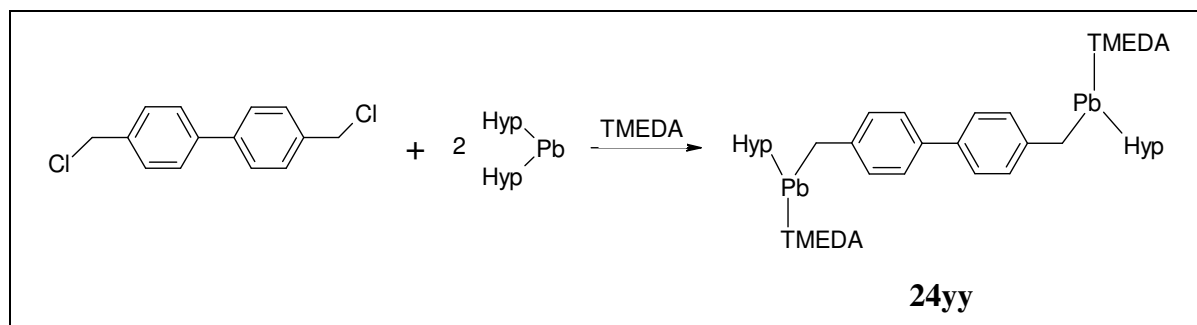


Fig. 126 Bildung des TMEDA-koordinierten Bisplumbylens **24yy** aus der Reaktion von Plumbylen mit α,α' -Dichlor-*p,p'*-bitolyl. Möglicherweise bildet sich intermediär das beidseitige Addukt **24cc**, das *p,p'*-Bis(chlordihypersilylplumbylmethyl)biphenyl, das unter Einfluss der starken Base und Abspaltung von Hypersilylchlorid (im Schema nicht gezeigt) zerfällt (siehe Fig. 127)

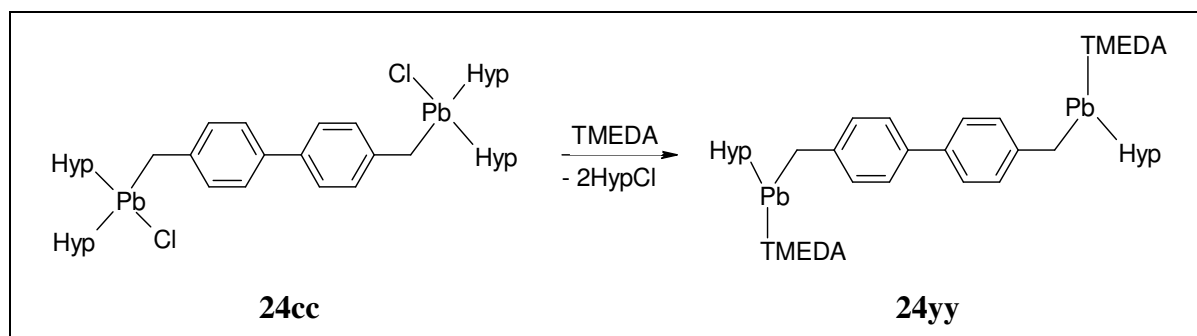


Fig. 127 Mögliche Interpretation der Bildung des Bisplumbylens als Lewis-Base-stabilisierter Zerfall (Abfangen des reaktiven Produktes) des beidseitigen Plumbans **24cc**

Die NMR-Spektren repräsentieren die Produktvielfalt entsprechend, die Signale können keinen einzelnen Spezies zugeordnet werden. Außer den üblichen trivialen Zerfallsprodukten

und Signalen nicht ausreichend abgetrennten n-Pentans (Hypersilylchlorid, Bihypersilyl („Disilan“), siehe Anhang E.2), finden sich einige markante, unbekannte Signale, die zu dem gefundenen Bisplumbylen passen können (siehe Anhang und experimentellen Teil).

Der Reaktionsverlauf ist interessant, es ist unsicher, ob sich in einem ersten Schritt das gesuchte Bisplumban **24cc** gebildet hat, oder ob die Eliminierung von Hypersilylchlorid konzertiert abläuft. Dahingehend Aufschluss geben könnte eine neuerliche Untersuchung, bei der bei ansonsten gleicher Vorgehensweise eine Umkristallisation der zuvor in n-Pentan löslichen Bestandteile aus einem anderen Solvens als TMEDA versucht wird, vorzugsweise einem, das nicht so stark koordinierend ist, etwa Benzol oder Toluol, um ein basenfreies Plumbylen oder eben das Plumban als eventuelle Vorstufe zu isolieren.

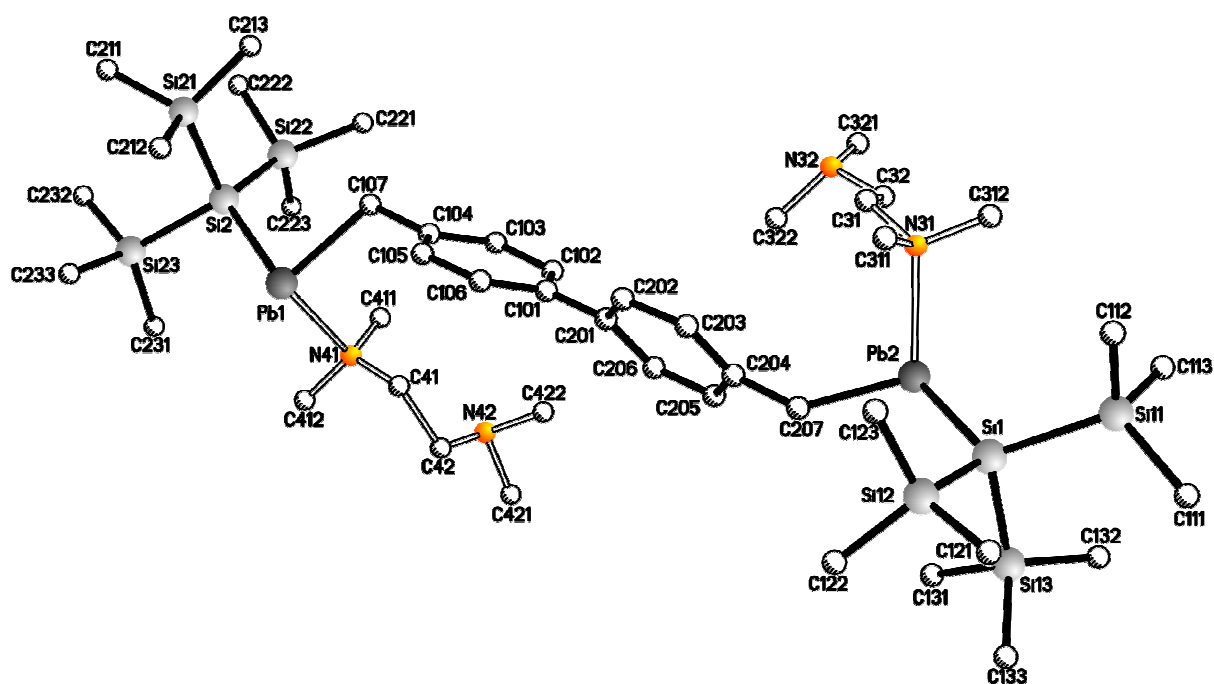
Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **24yy**

Summenformel	$\text{Pb}_2\text{Si}_8\text{C}_{44}\text{H}_{98}\text{N}_4$		
Molmasse [g/mol]	1322,36	Daten/Parameter	15267 / 240 / 483
Temperatur [K]	193(2)K	GOF	0,816
Kristallsystem	triklin	R1	0,0944 / 0,2840
Raumgruppe	P-1	wR2	0,2484
Formeleinheiten	2		
Metrik [$\text{\AA}$, $^\circ$]			
a	14,0071(15)	α	70,708(7)
b	14,7665(18)	β	70,476(7)
c	18,891(2)	γ	61,818(6)

Fig. 128 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **24yy**.

Die Daten zur Einkristallstrukturanalyse wurden an einem Individuum gewonnen, das direkt aus der Reaktionsmischung (enthält n-Pentan und TMEDA) in Form bernsteinfarbener, rhomboedrischer Plättchen kristallisiert worden war.

Bindungslängen und –winkel. Fig. 130 zeigt eine Auswahl von Strukturparametern im Umgebungsbereich des zentralen Tetrelatoms. Aufgeführt sind neben einigen (homoleptischen) Plumbylen mit Lewis-Base-Stabilisierung auch basenfreie Vertreter. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte und charakterisierte Verbindung **24yy** nimmt als heteroleptisches (und nicht zweifach silylsubstituiertes) Plumbylen in gewisser Hinsicht eine Sonderposition ein.



Bindungslängen [Å]	
Pb(1)-C(107)	2,35(2)
Pb(1)-N(41)	2,515(17)
Pb(1)-Si(2)	2,780(6)
Pb(2)-C(207)	2,323(19)
Pb(2)-N(31)	2,51(2)
Pb(2)-Si(1)	2,748(5)
C(104)-C(107)	1,53(3)
C(204)-C(207)	1,45(2)
C(101)-C(201)	1,43(2)
Si-Si	2,336-2,358

Bindungswinkel [°]	
C(107)-Pb(1)-N(41)	94,8(7)
C(107)-Pb(1)-Si(2)	91,3(5)
N(41)-Pb(1)-Si(2)	101,2(4)
C(207)-Pb(2)-N(31)	95,1(7)
C(207)-Pb(2)-Si(1)	90,6(5)
N(31)-Pb(2)-Si(1)	100,7(5)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	123,4(3)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	99,8(3)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	107,7(3)
Si(12)-Si(1)-Pb(2)	119,9(2)
Si(13)-Si(1)-Pb(2)	95,6(2)
Si(11)-Si(1)-Pb(2)	117,7(3)

Fig. 129 Molekülstruktur von Verbindung **24yy** mit ausgewählten Parametern. Ausführliche Daten (Atomkoordinaten, Bindungslängen und –winkel) finden sich im Anhang E.1 in Fig. 294ff.

Auffällig ist der gegenüber allen anderen basenkoordinierten Plumbylenen der vergrößerte Winkel zwischen der (Hyper)silylgruppierung und der Base. Hieran ist sowohl der Einfluss der fehlenden Silylgruppe erkennbar (die Bitolyl-„Kette“ ist sterisch weniger anspruchsvoll als eine Hypersilylgruppe oder auch eine Hybu- bzw. Hypro-Gruppe), jedoch auch der starke elektronische Einfluss des TMEDA als sehr starker Base macht sich bemerkbar. Dies wird auch an der Bindungslänge erkennbar, wobei zu konstatieren ist, dass diese über die

literaturbekannten Verbindungen dieses Typs deutlichen Schwankungen unterworfen ist. Mögliche Erklärungsansätze zumindest für einige der diskutierten Vertreter liefern Überlegungen hinsichtlich der sterischen Belastung des koordinierenden Atomes (hier N oder O). Für sekundäre Stickstoffatome in sekundären Aminen wie Piperidin oder aromatisch gebundenen Stickstoff wie in Pyridin oder Bipyridin sowie noch deutlicher für Ammoniak ist eine gegenüber tertiären Aminen (wie TMEDA) geringere sterische Belastung und damit eine kürzere Bindung begründbar. Dies lässt sich mit den meisten Beobachtungen hinsichtlich der Pb-N-Bindungslänge in erster Näherung zur Deckung bringen.

Ebenso kongruent ist der Erklärungsansatz zur Farbe der Verbindungen. Hier zeigen sich praktisch durchweg Rottöne für die bekannten Base-Addukte der Plumbyle, lediglich das PbHyp₂-TMEDA-Addukt mit seiner längeren Pb-N-Bindung ist violett. Einen Erklärungsansatz kann die höhere Überlappung der Elektronendichte des freien Elektronenpaares am N-Atom mit dem leeren p-AO-ähnlichen Molekülorbital am Bleiatom liefern, die sich bei kürzer werdendem Abstand zwangsläufig ergibt. Die Folge ist eine stärkere hypsochrome Verschiebung des langwelligsten elektronischen Übergangs^[155]. Vollständig kann diese Erklärung jedoch keinesfalls sein, denn insbesondere mit dem grünen THF-Addukt an Dihypersilylplumbylen findet sich möglicherweise auch ein von der Vorhersage abweichender Fall. (siehe weiter unten)

Es bleibt dennoch festzuhalten, dass die Pb-N-Distanz gegenüber anderen gut charakterisierten Blei-Stickstoff-Bindungen deutlich verlängert ist. So weist etwa das ebenfalls in dieser Arbeit bereits mehrfach erwähnte Bleiamid PbNsi₂⁵¹ mit 2,24 Å einen deutlich kleineren Atomabstand auf.

Die Winkel am Blei um den Bitolyldiylrest sind mit 92° und 95° nahe am Idealwert von 90° (unter Gewichtung von Argumenten eine Hybridisierung betreffend und das verbliebene „freie Elektronenpaar“ am Bleiatom in die Überlegungen miteinbeziehend). Diese Tendenz ist im Übrigen auch bei den weiteren diskutierten Plumbylenen sehr auffällig. Insbesondere der Vergleich mit den basenfreien Plumbylenen zeigt, dass die Koordination durch eine Base auf die Bindungskenngrößen der Silylgruppen (bzw. der Alkylgruppe) keinen markanten Einfluss

⁵¹ Nsi = N(SiMe₃)₂

zu nehmen scheint. Die sich dadurch bei Koordination, also globaler Erhöhung der sterischen Belastung ergebenden Zwänge werden auf die umliegenden Atomgruppen verteilt, was sich in Form von Verzerrungen „leichter deformierbarer“ Reste zeigt. So weist bei Verbindung **24yy** der Hypersilylrest eine Abweichung der Verbindungsachse zwischen Blei und zentralem Siliciumatom von der Normalen einer Ebene durch die peripheren Si-Atome von immerhin 16° auf. (Bei keiner im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierten Verbindung ist dieser Wert in einer derartigen Größenordnung).

Andersherum betrachtet führt das Fehlen der Base keineswegs zu einer merklichen Vergrößerung des Winkels zwischen den verbliebenen Substituenten und der starke Einfluss des freien Elektronenpaares im s-AO-ähnlichen Molekülorbital bleibt praktisch uneingeschränkt dominant.

Beobachtungen von Förster und Klinkhammer^[157] hinsichtlich einer reversiblen Farbänderung (grün zu blau) des THF-Adduktes an Dihypersilylplumbylen bei Temperaturänderung deuten auf ein Gleichgewicht zwischen Addukt und basenfreiem Tetrylen hin, was für eine eher schwächere Koordination spricht.⁵²

Insbesondere die Summe aus den zuletzt diskutierten Beobachtungen lässt es als nicht aussichtslos erscheinen, in Zukunft auf einem modifizierten, aber ähnlichen Wege auch zu neuen basenfreien, heteroleptischen, (möglicherweise sogar intramolekular doppelten) Plumbylenen zu gelangen. Weitere Untersuchungen an Systemen aus anderen Basen (schwächere) und (vielleicht nur leicht) modifizierten Alkylresten könnten sehr aufschlussreich sein.

⁵² Zur Diskussion der Farbe siehe weiter oben. Insbesondere grün kann auch als Mischung aus gelb und blau angesehen werden womit für ein gelbes Addukt und ein im Gleichgewicht vorliegendes blaues Plumbylen wieder eine Deckung mit der zuvor angestellten Überlegung zum Zusammenhang zwischen Farbe und aus Pb-N-Bindungslänge resultierender hypsochromer Verschiebung hergestellt werden könnte.

Verbindung	Bindungslängen [Å]			Bindungswinkel [°]			
	Pb-Si	Pb-C	Pb-B	Si-Pb-Si	Si-Pb-R	Si-Pb-B	B-Pb-R
24yy	2,76*	2,34*	2,51*	-	92,0*	101,0*	95,0*
TMEDA-PbHyp ₂	2,79*	-	2,62	115,6	-	96,5*	-
Piperidin-PbHyp ₂	2,75*	-	2,52	115,1	-	92,5*	-
Pyridin-PbHyp ₂	2,74*	-	2,45	113,6	-	94,1*	-
Bipyridin-PbHyp ₂	2,77*	-	2,59	112,8	-	91,2*	-
THF-PbHyp ₂	2,74*	-	2,53	112,9	-	94,8*	-
(THF)NH ₃ -PbHyp ₂	2,74*	-	2,51	112,3	-	90,6*	-
(Tol.)NH ₃ -PbHyp ₂	2,75*	-	2,51	112,9	-	90,5*	-
PbHyp ₂	2,70*	-	-	113,6	-	-	-
PbHybu ₂ ⁵³	2,71*	-	-	115,7	-	-	-
PbHypro ₂ ⁵⁴	2,75*	-	-	123,6	-	-	-

Fig. 130 Übersicht ausgewählter Strukturparameter einiger literaturbekannter Silylplumbylene. Die Tabelle zeigt neben Lewis-Base-stabilisierten Spezies (zweiter Spaltenblock) auch vergleichend einige gut charakterisierte basenfreie Plumbylene.

(Daten vereinfacht, * kennzeichnet Mittelwerte innerhalb einer Molekülstruktur, B = Base [N, O]).

⁵³ Hybu = Si(SiMe₃)₂(SiMe₂^tBu)

⁵⁴ Hypro = Si(SiMe₃)₂(SiⁱPr₃)

B.3.3.3 - Thermolyse der tert-Butylhalogenplumbane in Anwesenheit von TMEDA

Syntheseversuch d. tert-Butylplumbylens $\text{Pb}^t\text{BuHyp}\cdot\text{TMEDA}$, **04y**

Die Erkenntnisse aus der Darstellung des beidseitigen, TMEDA-stabilisierten Plumbylens **24yy** durch basenstabilisierten Zerfall sollten an weiteren geeigneten Dihypersilylhalogenplumbanen reproduziert werden.

Dazu wurden zunächst die tert-Butylplumbane **04a**, **04b** bzw. **04c** in Betracht gezogen. Ausschlaggebend für diese Wahl war die Tatsache, dass – falls der vorhergesagte Reaktionsverlauf eintreten sollte – in allen drei Fällen durch Abspaltung von Hypersilylhalogenid das gleiche Produkt, nämlich das TMEDA-Addukt des tert-Butylhypersilylplumbylens **04y** entstehen sollte. Dies sollte die Identifizierung in den NMR-Spektren erleichtern. Darüberhinaus standen alle drei tert-Butylplumbane bereits aus vorhergehenden Synthese zur Verfügung – wenn auch nicht in kristalliner Form, aber dennoch in ausreichender Reinheit.

Die Umsetzung mit dem Bromid wurde später verworfen und der Fokus zunächst auf das Chlorid gelegt unter Berücksichtigung der bereits von anderen Chloriden bekannten höheren Zerfallstendenz (höhere Abspaltungstendenz des Hypersilylchlorids). Sodann sollte ein Vergleich mit dem Iodid angestellt werden.

Es wurde dazu eine geringe Menge **04c** in TMEDA gelöst und 2 Stunden bei tiefer Temperatur gerührt. Ein NMR-Experiment zeigt sodann auf, dass unter den gegebenen Bedingungen überraschenderweise praktisch noch keine weiteren Signale außer denen der Edukte in den Spektren nachweisbar sind.

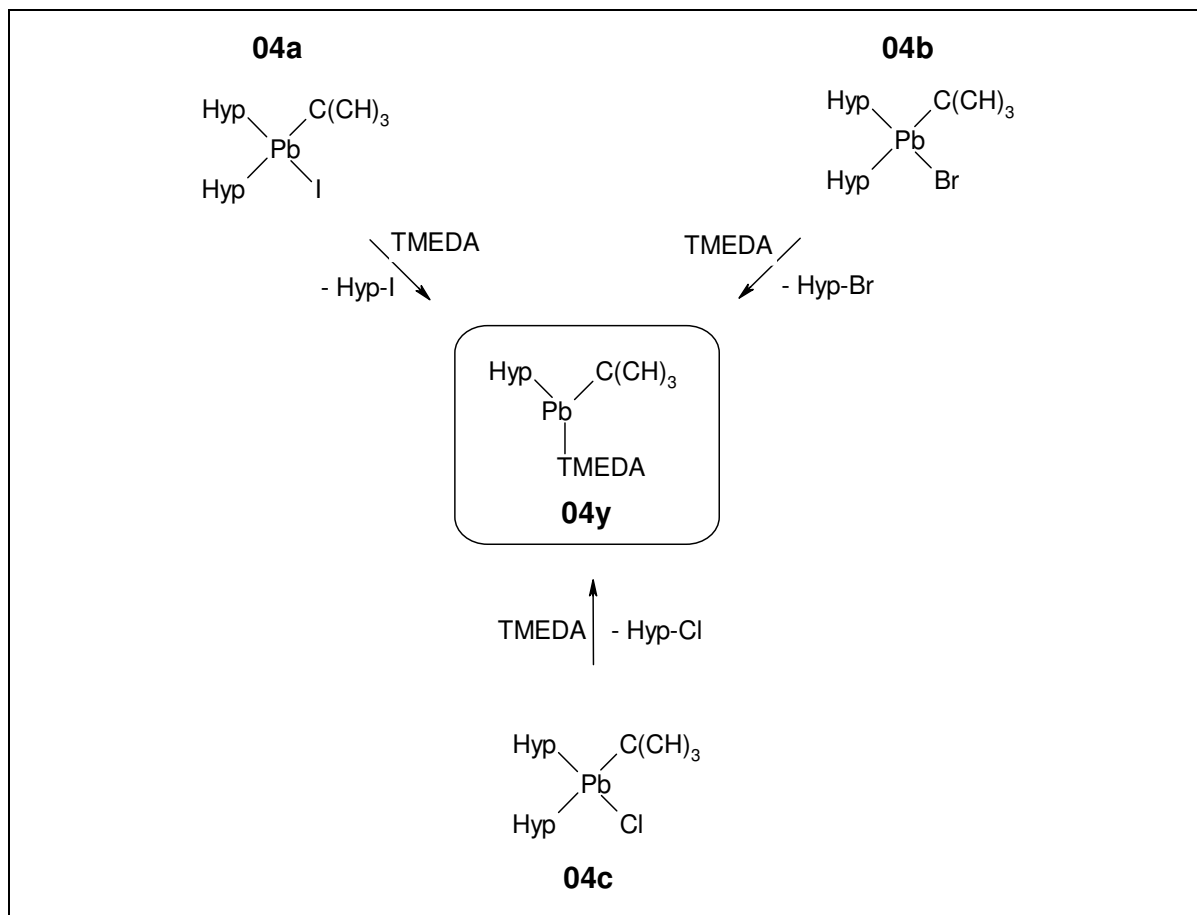


Fig. 131 Hypothetischer Reaktionsverlauf zur Darstellung des TMEDA-kordinierten tert-Butylhypersilylplumbylens **04y** aus den tert-Butylhalogenodihypersilylplumbanen **04a/b/c** unter Abspaltung des jeweiligen Hypersilylhalogenids.

Daraufhin wurde die Probe kurz auf Raumtemperatur erwärmt und sodann wieder abgekühlt. Dabei trat ein markanter Farbwechsel hin zu Rotviolett auf, der auf einen erfolgreichen Syntheseverlauf hindeuten könnte.

Kristallisationsversuche führten bislang nur zu rötlichen Kristallen, die einer röntgendiffraktometrischen Untersuchung leider nicht genügen und auch bei tiefer Temperatur nur schwer zu handhaben sind und schnell wieder zerfallen.

An dieser Stelle sollten sich weitere Experimente anschließen oder Versuche mit anderen Lösungsmitteln unternommen werden.

Ebenso wurde auch mit dem Iodid **04a** verfahren, die Ergebnisse sind analog, wobei beim Iodid erwartungsgemäß eine etwas größere Reaktionszeit notwendig ist, um den Farbumschlag hin zu rotviolett zu erhalten.

Die NMR-Spektren der Reaktionslösungen beider Untersuchungen sind nur schwerlich interpretierbar aufgrund der Fülle von Signalen, auch überlagernder trivialer Zerfallsprodukte. Allerdings lassen sich durchaus verschobene, aber in beiden Spektren identische Signale beobachten.

Parallel und im Nachgang zu meinen Untersuchungen von Hartrath^[155] in unserer Gruppe durchgeführte Experimente zeigen jedoch, dass alleine das Auftreten gleicher Signale in beiden Reaktionen nicht ausreicht, um den in Fig. 131 dargestellten, hypothetischen Reaktionsverlauf zu bestätigen. Denn mit dem bei Untersuchungen an Adamantylplumbanen mehrfach nachgewiesenen und charakterisierten Diplumban (R_2HypPb)₂ steht eine weitere Spezies zur Verfügung, die Farbe und Identizität der Signalgruppen zu erklären im Stande ist. Darüber hinaus traten mittlerweile in reproduzierbaren Experimenten noch weitere, nahezu halogenfreie Verbindungen auf, Heteroatomcluster wie das in dieser Arbeit bereits erwähnte Tetraplumbetan **99a**. Diese Produkte sind jedoch als Folgeprodukte eines reaktiven Plumbylens vom Typ $PbHypR$ denkbar, insbesondere, wenn es sich bei R um einen gegenüber der Bitolyldiyl-Brücke deutlich kleineren, das intermediäre heteroleptische Plumbylen schwächer abschirmenden, Rest handelt.

B.3.3.4 – Thermolyse der Adamantylhalogenplumbane in Anwesenheit von TMEDA

Syntheseversuch des Adamantylplumbylens PbAdHyp·TMEDA, 07y

Analog zu den Versuchen mit den tert-Butylhalogenplumbanen **04a/b/c** sollte auch an den verwandten analogen Adamantylverbindungen eine Thermolyse in Gegenwart von TMEDA versucht werden. Im vorangegangenen Abschnitt war dieses Experiment bereits basenfrei (in n-Pentan) und in Benzol unternommen worden und brachte keine eindeutigen Ergebnisse.

Die Thermolyse bei 0°C führt für beide eingesetzten Vertreter (**07a** und **07b**) schnell zu einer auffällig rotvioletten Lösung, aus der sich bei tiefen Temperaturen kristalline Feststoffe ausscheiden lassen, die jedoch zunächst einer röntgendiffraktometrischen Untersuchung nicht genügten.

In den NMR-Spektren des Feststoffes finden sich tatsächlich neben den Signalen der Edukte und der Hypersilylhalogenide ausschließlich Signale übereinstimmender chemischer Verschiebung in identischen Intensitätsverhältnissen.

Diese Tatsache wurde zunächst als Zeichen dafür gewertet, dass das gesuchte Plumbylen **07y** gebildet worden sein könnte.

Jedoch stellte sich schnell heraus, dass die Verhältnisse der Integrale, die sich als sehr gut reproduzierbar erwiesen, nicht zu dem gesuchten Plumbylen passten und dass sich nach Abziehen des Solvens keine Spuren der vermeintlich koordinierenden Base mehr fanden. Darüber hinaus wurden die Signale schließlich als identisch mit bereits aus früheren Umsetzungen mit Adamantylplumbanen erkannt. Bei diesen Reaktionen war das Adamantyljodplumban **07a** jeweils reduzierenden Bedingungen ausgesetzt worden, und zwar einerseits elementarem Kalium und andererseits dem Lithium-triethylboranat (*Superhydrid*) Et₃BH-Li. (Details hierzu unter B.4.2 – *Plumbanide durch Reduktion von Plumbanen*) Schon bei der Auswertung der NMR-Spektren dieser Verbindungen war aufgrund der deutlichen Integralverhältnisse über die Bildung eines Diplumbans diskutiert worden; nicht zuletzt jedoch auch wegen der intensiven Farbe der Substanz war diese These als eher unwahrscheinlich beiseite gelegt worden.

Nach Aufarbeitung von Teilen der Reaktionslösung fand sich ein schwach gelblicher, kristalliner Feststoff, der einer röntgendiffraktometrischen Untersuchung genügte und als Iodoplumbanid Hyp_2PbI **90h** identifiziert wurde. Dies ist insofern überraschend, als dieses Produkt das Ergebnis einer Reduktion ist, also eines durchaus anderen Reaktionsweges als zunächst erwartet. Die Diskussion der Struktur und der Bildung von **90h** soll daher im nächsten Abschnitt (*Plumbanide durch Reduktion*) erfolgen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte keine endgültige, vollständige Aufklärung dieser Reaktion mehr erfolgen. Hartrath^[155] jedoch gelang nur wenige Monate später bei Wiederholungen der Versuche und vertieften Untersuchungen die Identifikation der unbekannten Substanz tatsächlich als das anfänglich vermutete Diplumban, das an jedem Bleiatom jeweils zwei Adamantyl- und nur eine Hypersilylgruppe trägt.

Identifizierte Nebenprodukte sind neben Hypersilyliodid und Blei auch eine interessante und ebenfalls charakterisierte heterocyclische Verbindung, das Iodatriplumbetan $\text{Pb}_3\text{IHyp}_3\text{Ad}_2$, in dem ein Vierring aus drei Bleiatomen und einem verbrückenden Iodatom das zentrale Bauelement bildet. Die dem Iodatom benachbarten Bleiatome tragen je eine Hypersilyl- und eine Adamantylgruppe, das verbleibende dritte Bleiatom im Ring eine Hypersilylgruppe und ein freies Elektronenpaar (formal also eine negative Ladung, die entsprechende Gegenladung findet sich an der Iodoniumbrücke).

Der Mechanismus der Bildung dieser Verbindung verbleibt bislang freilich im Dunkeln, sie kann jedoch recht einfach als Addukt aus Hypersilyliodplumbylen an zwei Äquivalente Adamantylhypersilyliodplumbylen beschrieben werden.

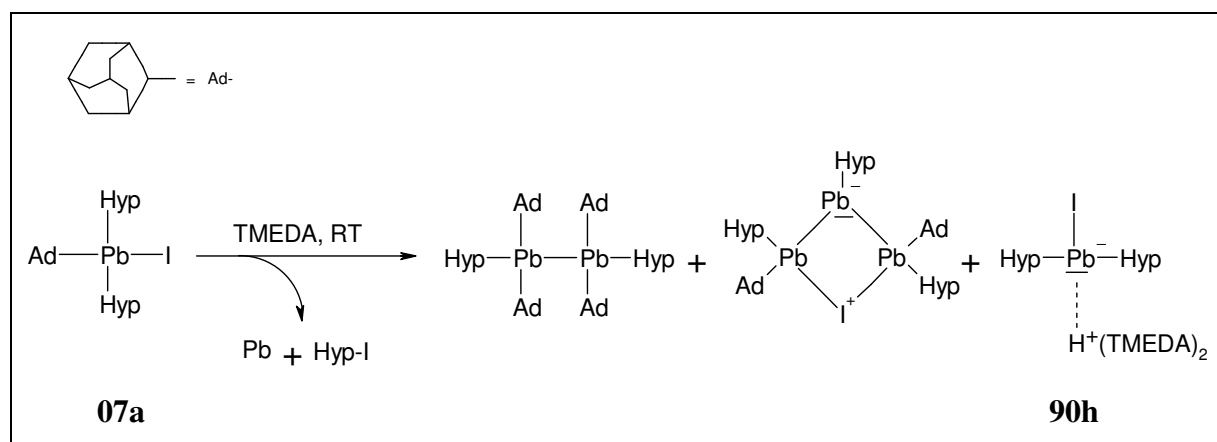


Fig. 132 Thermolyse des Adamantylplumbans **07a** in Anwesenheit von TMEDA führt zur Bildung des Diplumbans $\text{Pb}_2\text{Ad}_4\text{Hyp}_2$ und einer interessanten heterocyclischen Verbindung.^[155]

Darüber hinaus findet auch eine Reduktion von **07a** zu einem Iodoplumbanid statt, das in diesem Fall als getrenntes Ionenpaar mit einem durch zwei Einheiten TMEDA koordinierten Proton vorliegt.

Auf die Stöchiometrie wurde aufgrund des unbekannten Mechanismus in diesem Schema zunächst keine Rücksicht genommen.

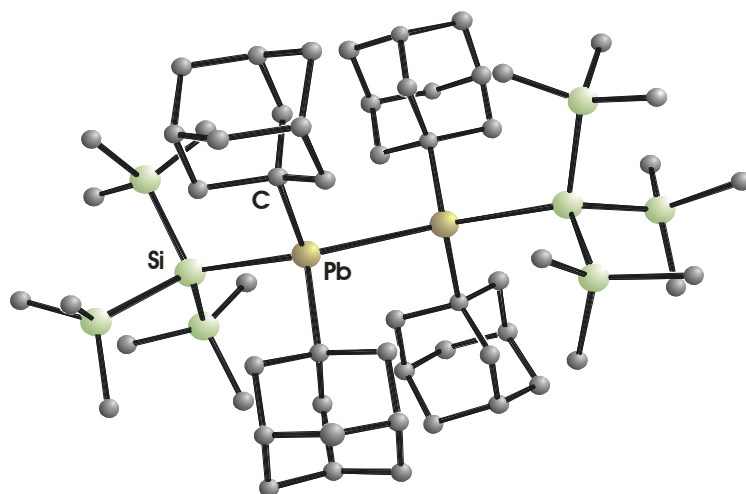


Fig. 133 Aus dem Zerfall von Adamantylodplumbanen hervorgegangenes Diplumban. Diese Verbindung taucht in mehreren Reaktionen unter Beteiligung von Adamantylplumbanen auf. Sie konnte eindeutig spektrometrisch zugeordnet werden; die hier gezeigte Molekülstruktur wurde von Hartrath^[155] in Nachgang zu der vorliegenden Arbeit ermittelt.

Der Mechanismus der Bildung des Diplumbans bleibt bislang ungeklärt. Denkbar ist sowohl eine Bildung als Folgeprodukt aus dem eigentlich angestrebten Plumbylen **07y**, wobei aus dessen Dimerisierung zunächst ein (nun basenfreies) Diplumben (**07z**)₂ resultieren würde. Die Rolle des TMEDA bei diesem Schritt ist fraglich, denkbar ist, dass durch die Koordination eine Stabilisierung und somit die Verhinderung eines anderweitigen Zerfalls oder das Abreagieren des intermediären Plumbylens erfolgt, das erst dadurch zur Dimerisierung zur Verfügung steht.

Allerdings erfordert die Bildung des Diplumbans im nächsten Schritt formal noch die Addition von Bisadamantyl bzw. weiterer Adamantylgruppen. Diese könnten beispielsweise bei der Reduktion des Adamantylplumbans **07a** zum Iodoplumbanid **90h** unter Abspaltung des Organylrestes entstehen. In der Summe entstünde das Diplumban somit aus 4 Einheiten des Plumbans unter Abspaltung von 2 Einheiten Hypersilyliodid.

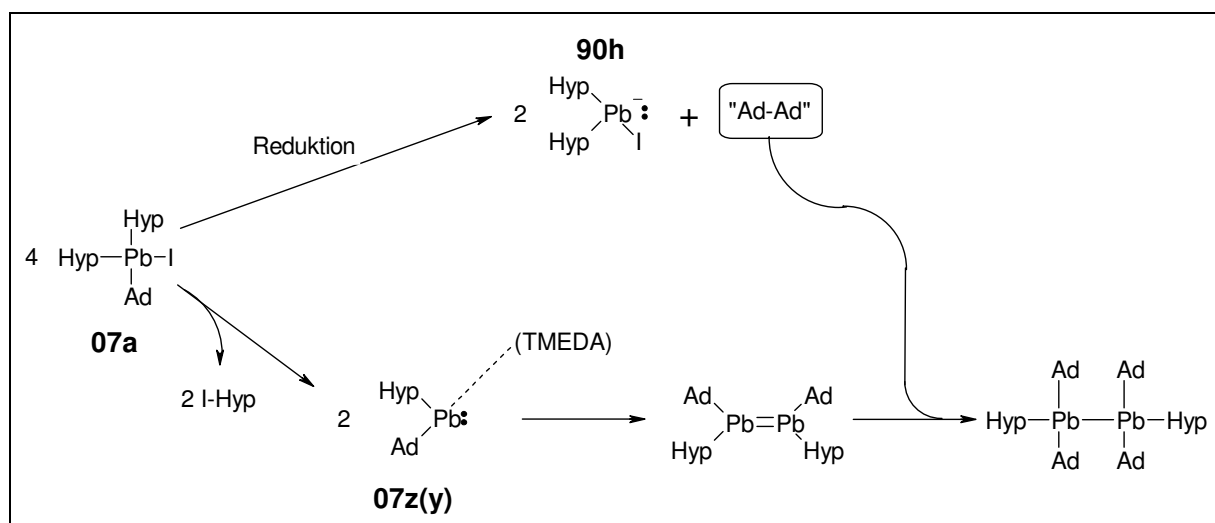


Fig. 134 Denkbare Reaktionsweg vom Adamantylplumban **07a** zum Tetraadamantylhypersilyldiplumban unter Einbeziehung der Reduktion zum Iodoplumbanid **90h**. Das Diplumban bildet sich nach diesem Vorschlag als Addukt aus (einem formalen) Biadamantyl und dem heteroleptischen Diplumben (HypAdPb)₂.

Ebenfalls denkbar ist eine Bildung des Diplumbans aus zwei Radikalen, die im Vorausgang durch Abspaltung von Iod entstehen müssten.

Jedoch erfordert auch diese Theorie einen zweiten, etwas schwerer erklärbaren bzw. parallelen Schritt: In diesem Fall müsste nämlich noch der Austausch zweier Hypersilylgruppen gegen zwei Adamantylreste aus dem Diadamantyltetrahypersilyldiplumban ein Tetraadamantyl-dihypersilyldiplumban erzeugen. Dieser Substituentenaustausch ist nur schwer unter dem Einfluss des recht stabilen Plumbans **07a** denkbar. Jedoch wäre aus der Instabilität eines intermediären (möglicherweise base-stabilisierten) heteroleptischen Plumbylens **07y/z** eine Triebkraft zum Austausch der in Frage kommenden Gruppen begründbar. Denn einerseits resultierte daraus die Bildung des stabileren, homoleptischen Dihypersilylplumbylens und andererseits dürfte der Substituentenaustausch am Diplumban zumindest nicht zu einer wesentlichen Destabilisierung desselben führen.

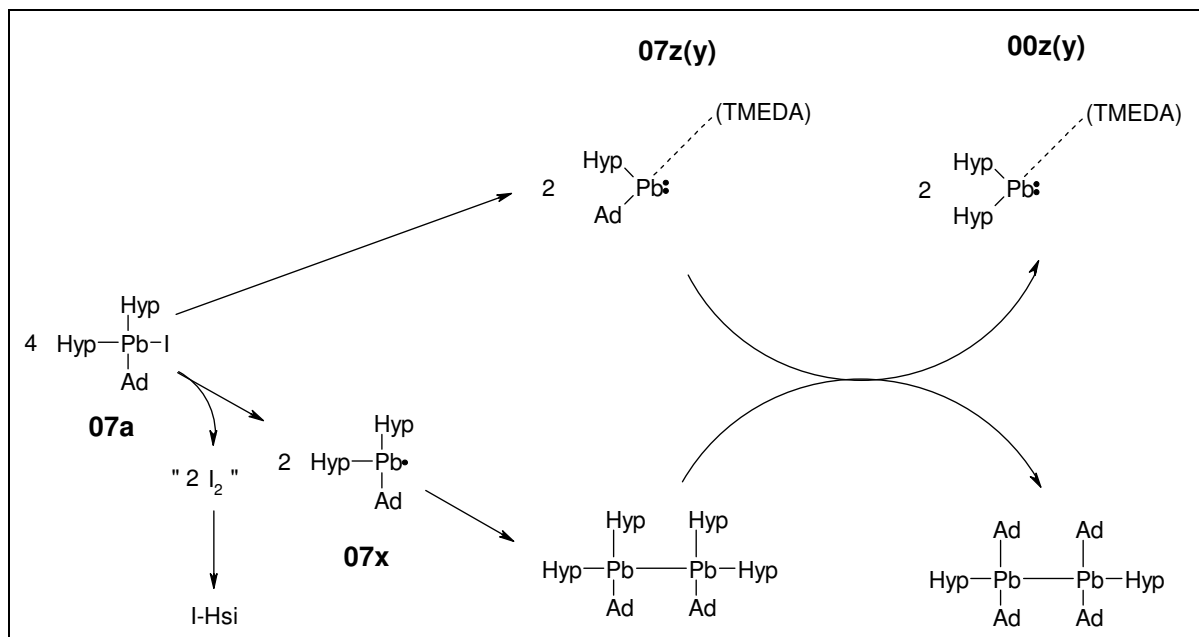


Fig. 135 Denkbare Reaktionsweg vom Adamantylplumban **07a** zum Tetraadamantyl-dihypersilyldiplumban unter Einbeziehung von Thermolyse (führt zum Plumbylen **07z(y)**) und intermediären Adamantyl-dihypersilylplumbyl-Radikalen. Dieser Reaktionsweg liefert (zunächst) keine Erklärung für die Bildung des Iodoplumbanids **90l**.

Für beide Hypothesen gibt es keine gesicherten Beweise. Allerdings erscheint der zweite Vorschlag zur Zeit realistischer. Um ihn zu untermauern müssten EPR-Experimente angestellt werden, die das Auftreten einer radikalischen Spezies wie des Radikals **07x** belegen könnten. Jedoch ist auch beim ersten Vorschlag, der über die Bildung eines Diplumbens argumentiert, die intermediäre Bildung von Radikalen denkbar. Insbesondere jedoch die stabileren Hypersilylradikale sind im EPR-Spektrum identifizierbar und können von den Plumbylen zweifelsfrei unterschieden werden.

Die Auswertung literaturbekannter Diplumbansynthesen (siehe A: Einleitung) ergab bislang keine weiterführenden Erkenntnisse hinsichtlich realistischer Mechanismen zur Bildung des Diplumbans.

Dass es sich beim Auftreten des Diplumbans nicht um einen nicht-reproduzierbaren Einzelfall handelt, wird einerseits durch die Untersuchungen Hartraths^[155] klar, andererseits taucht wie bereits eingangs erwähnt exakt das beschriebene Tetraadamantyldihypersilyldiplumban auch bei mindestens zwei anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktionen im Zusammenhang mit Reduktionen der Adamantylplumbane als gesichertes Produkt auf.

Insofern ist nicht unwahrscheinlich, dass dieser Reaktionsweg auch für das zuvor besprochene tert-Butylplumban (Fig. 131) in Frage kommt. Die Bindungsverhältnisse vom zentralen Bleitatom zum tertiären 1-C-Atom des Adamantylrestes sind mit denen zum tert-Butylrest vergleichbar, ebenso der sterische Einfluss der Reste (siehe Strukturparameter bei den entsprechenden Plumbanen). Die Isolierung eines Tetra-tert-butyldihypersilyldiplumbans wäre als Bestätigung dieser Hypothese ein großer Erfolg. Folglich würde die Bildung des stabilen Lewis-Base-kordinierten Plumbylens innerhalb dieses Kapitels als Ausnahme dastehen und die Frage aufwerfen, unter welchen Bedingungen sie möglich wurde, bzw. welche Anforderungen an den Alkyl-/Arylrest sie stellt und ob die Reaktion als Folgereaktion der anderen angesehen werden kann.

Bezüglich der zuvor vorgeschlagenen Hypothesen zur Bildung des Diplumbans aus Diplumben oder Plumbylradikalen bleibt abschließend festzuhalten, dass aufgrund der Quantität des im Reaktionsansatz nachgewiesenen Iodatriplumbetan-Clusters auch eine

Beteiligung dieser ungewöhnlichen Substanz am Mechanismus der Bildung des Diplumbans als durchaus wahrscheinlich angenommen werden kann. Dies könnte wie beschrieben im Sinne der Bildung als Addukt aus einer Einheit Hypersilyliodplumbylen an zwei Äquivalente Adamantylhypersilylplumbylen geschehen und ließe sich somit in den in Fig. 135 vorgeschlagenen Mechanismus ohne Änderungen am gezeigten zentralen Verlauf realisieren.

B.3.4 – Unbekannte Zerfallswege bestimmter Plumbane

Auf bislang ungeklärtem Weg bildet sich auch beim Syntheseversuch des Plumbans aus Dihypersilylplumbylen und Pentafluoriodbenzol neben dem erwarteten Addukt **18a** und seinem Zerfallsprodukt, am Bis(pentafluorphenyl)plumban **18d**, überraschenderweise das bicyclische (weil Iod-verbrückte) Tetraplumban **99a** als unerwartete und interessante Verbindung.

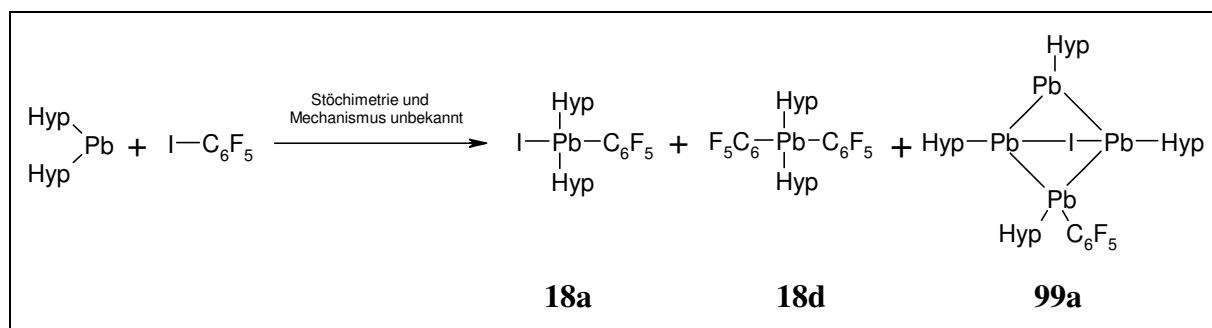


Fig. 136 Bildung des bicyclischen, iodverbrückten Tetraplumbans **99a** als Zerfallsprodukt eines unbekannten Kanals aus dem Addukt **18a** oder dessen Zerfallsprodukt **18d**. Das Reaktionssymbol hat keinen stöchiometrischen Gleichungscharakter.

Nach einer Standzeit von einem Jahr und 3 Monaten fanden sich mindestens 3 Sorten Kristalle im Reaktionsansatz, die allesamt einer röntgendiffraktometrischen Untersuchung genügen und die als die oben genannten Produkte bestimmt werden können.

Die Auswertung der NMR-Spektren, insbesondere der Vergleich der Messergebnisse aus der Untersuchung direkt nach der Umsetzung mit den Ergebnissen nach 15 Monaten zeigt, dass sich an der Zusammensetzung der Lösung praktisch keine Änderungen ergeben haben. Somit scheidet eine Beteiligung ungewünschter Nebenreaktionen wie Hydrolyse oder Oxidation praktisch aus. Bei geschickter Aufarbeitung sollte also auch eine Reproduktion der Ergebnisse innerhalb kürzerer als der zuletzt benötigten Zeit möglich sein.

Auch das Auftreten des strukturell durchaus ähnlichen und von Hartrath unter teilweise vergleichbaren Bedingungen aufgefundenen Iodatriplumbetans $\text{Pb}_3\text{IHyp}_3\text{Ad}_2$ ^[155] legt den Schluss nahe, dass es sich bei diesen interessanten Verbindungstypen im Zusammenhang mit

den Thermolysen/Zerfällen der Plumbane und intermediären heterolpetischen Plumbylenen nicht um Zufallsprodukte handelt.

Diese Hypothese wird dadurch gestützt, dass sich **99a** aus dem C₆F₅-Äquivalent zum Iodatriplumbiran Hartraths formal durch Addition einer Einheit des heteroleptischen (Pentafluorphenyl)hypersilylplumbylens und nachfolgender Eliminierung zweier Äquivalente Pentafluorphenyls erhalten ließe. Diese könnten mit in vorhergehenden Reaktionsschritten gebildeten Iodradikalen oder Hypersilyliodid reagieren. Das Iodatriplumban war bereits als mögliches Addukt aus zwei Einheiten des heteroleptischen Hypersilylorganylplumbylens an das Hypersilyliodplumbylen vorgeschlagen worden.

Ähnlich wie das von Hartrath synthetisierte Iodatriplumbetan handelt es sich bei dem im Rahmen der hier beschriebenen Untersuchungen dargestellten bicyclischen, iodoverbrückten Tetraplumbetan **99a** ebenfalls um eine ungesättigte Verbindung. Unter den aufgrund der vergleichweisen Schwäche der Pb-Pb-Bindung extrem wenigen ähnlichen literaturbekannten echten Oligoplumbanen^[50, 60, 120, 155] nimmt diese Verbindung als Pb₄-Ring eine besondere Stellung ein.

Der Vergleich der Silylbereiche der Spektren (siehe Fig. 141) der Reaktionsprodukte der Umsetzungen von Dihypersilylplumbylen mit Iodpentafluorbenzol bzw. dem Chloranalogen zeigt jeweils zwei unbekannte Signale, darunter eines bei $\delta = 0,42$ ppm, das in beiden Spektren identisch ist. Bei diesem könnte es sich um ¹H-Signale der Protonen der Hypersilyl-Methylgruppen des heterolpetischen (Pentafluorphenyl)hypersilylplumbylens **18y/z** (Base-kordiniert/basenfrei) handeln, des einfachsten Produkts, das auf einfachem Wege beim Zerfall des Plumban-Adduktes entstehen könnte und ohne Halogenatom auskommt, also in beiden Spektren als identisch zu erwarten wäre. Jedoch haben wir mit dem kristallographisch nachgewiesenen Bis(pentafluorphenyl)plumban **18d** bereits ein weiteres, gesichertes Reaktionsprodukt kennengelernt, das diese Bedingungen erfüllt. Dies macht die Zuordnung dieses identischen Signals zu **18d** wahrscheinlicher als zu einem Plumbylen **18y/z**; die Lage des Signals steht dem nicht entgegen (im Vergleich zu anderen untersuchten und charakterisierten Plumbanen).

Somit bliebe in jedem Spektrum ein einziges markantes (Hyper)Silylmethyl-Protonen-Signal ($\delta = 0,52$ ppm für die Umsetzung mit dem Chlorid, $\delta = 0,20$ ppm für das Iodanaloge). Diese Signale sind nicht eindeutig zuordenbar, es könnte sich bei den zugehörigen Substanzen ebenso um das einfache Addukt **18a/c** handeln, wie auch um den Blei-„Cluster“ **99a/c**, sofern es sich überhaupt um analoge Produkte handelt, was aufgrund der deutlich verschiedenen chemischen Verschiebungen der Signale keinesfalls sicher ist.

Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 99a

Summenformel	$\text{Pb}_4\text{Si}_{16}\text{C}_{42}\text{H}_{108}\text{I}$		
Molmasse [g/mol]	2113,38	Daten/Parameter	19527 / 6 / 406
Temperatur [K]	193(2) K	GOF	1,074
Kristallsystem	nicht bekannt	R1	0,1057 / 0,3091
Raumgruppe	nicht bekannt	wR2	0,2711
Formeleinheiten	2		
Metrik [Å, °]			
a	14,7994(15)	α	89,956(7)
b	14,8047(16)	β	89,997(4)
c	19,2256(18)	γ	79,235(7)

Fig. 137 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **99a**

Die röntgendiffraktometrisch erhaltene Struktur wurde an einem Individuum ermittelt, das als schwarzer Rhombus direkt aus einer Probe des Feststoffes aus der Reaktionsmischung entnommen werden konnte. Dazu wurde unter dem Mikroskop (Kühlung, Öltropfen als Schutz) ein geeignetes Exemplar ausgewählt. Neben den schwarzen Rhomben von **99a** finden sich auch Kristalle von **18a** und **18d**.

Das ausgewählte Exemplar war stark verzwillingt und die Verfeinerung der Strukturparameter erwies sich als schwierig und aufwändig. So sind die gefundenen Kenngrößen teilweise stark fehlerbehaftet und können nur eine grundlegende Diskussion erfahren.

Bei der Betrachtung der Struktur fällt auf, dass es sich nicht um einen quadratischen, sondern rautenförmigen Pb-Vierring handelt: die Innenwinkel sind deutlich abweichend von 90° (jeweils paarweise um 75° und 100°) und auch die Innenwinkelsumme beträgt nur $351,6^\circ$, was auf einen Knick in der Ebene (diagonal, in Projektion der Iodoniumbrücke) zurückzuführen ist.

Somit stellt die Struktur einen Kompromiss zwischen einer quadratischen Ebene mit diagonalen Verbrückung einerseits und zwei an Dreiecksflächen (Pb_2I) aneinandergesetzten Tetraedern andererseits dar. Damit wird der hohen sterischen Belastung und dem Raumbedarf des freien Elektronenpaares an Pb_3 Rücksicht getragen und es werden Spannungen im Ringsystem minimiert.

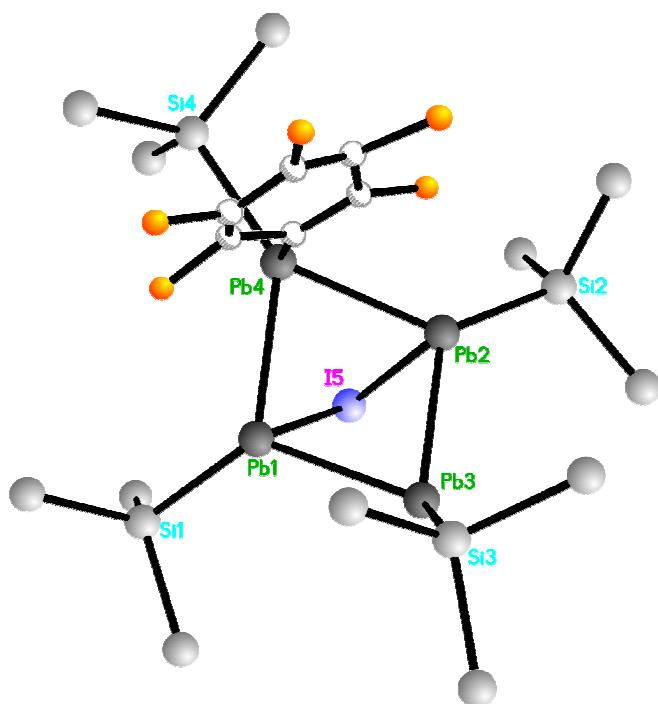
Bindungslängen. Die gefundenen Pb-Pb-Abstände liegen zwischen 3,05 und 3,10 Å und damit in der selben Größenordnung wie die im Triplumban Hartraths^[155] gemessenen (3,07-3,09 Å). Damit sind sie kürzer als im Diplumban $\text{Ad}_2\text{HypPb-PbHypAd}_2$ (3,15 Å), aber länger als andere in Diplumbanen gefundene Pb-Pb-Bindungen (2,88 Å für Pb_2Ph_6 und 2,91 Å für $\text{Ph}_2\text{HypPb-PbHypPh}_2$).^[36, 40, 155]

Die Pb-Si-Distanzen liegen im Bereich der im Rahmen dieser Arbeit und in der Literatur üblichen Schwankungen und sind als unauffällig zu bezeichnen.

Die Pb-C-Bindungslänge ist mit 2,24 Å deutlich kürzer als der Pb-C-Abstand in Hartraths Triplumban (2,330-2,357 Å). Allerdings liegt in **99a** eine Bindung zu einem Aromaten vor. Für Pb-Ar-Bindungen war schon in den Plumbanen eine generell kleine Pb-C-Distanz konstatiert worden. So liegt die Pb-(C_6F_5)-Bindungslänge in **18a** bei 2,329 Å und in **18d** bei 2,292 Å, während der Pb-Ad-Abstand in **07a** zu 2,314 Å gemessen wurde.

Bindungswinkel. Wie bereits aufgezeigt, liegen die Innenwinkel paarweise bei 73,8° bzw. 74,5° und 101,2° bzw. 102,1°. Die großen Winkel an Pb1 und Pb2 lassen sich entlang der Projektionslinie der Iodoniumbrücke in zwei Winkelpaare zu 52,6°/52,7° bzw. 52,9°/53,5° teilen.

Einige Unterschiede zwischen **99a** und dem Triplumban Hartraths sind in Fig. 139 dargestellt. Auffällig ist die markante Vergrößerung des Pb-Pb-Pb-Winkels in **99a**. Damit einher geht auch eine Vergrößerung des Bindungswinkel am verbrückenden Iodat. **99a** ist insofern von deutlich geringerer Spannung im zentralen Ringsystem. Aufgrund der relativen Unsicherheit der Messwerte sollen die weiteren Strukturparameter an dieser Stelle nicht bis ins letzte Detail diskutiert werden.



Bindungslängen [Å]	
Pb(1)-Pb(2)	3,695(2)
Pb(1)-Pb(3)	3,049(3)
Pb(1)-Pb(4)	3,062(3)
Pb(2)-Pb(3)	3,060(3)
Pb(2)-Pb(4)	3,092(3)
Pb(1)-I(5)	3,141(4)
Pb(2)-I(5)	3,043(5)
Pb(4)-C(01)	2,24(4)
Pb(1)-Si(1)	2,717(18)
Pb(2)-Si(2)	2,691(14)
Pb(3)-Si(3)	2,744(12)
Pb(4)-Si(4)	2,761(12)
Si-Si	2,29-2,40

Fig. 138 Molekülstruktur von Verbindung **99a** mit ausgewählten Parametern. Auf die Darstellung der Hypersilyl-Methylgruppen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Vollständige Darstellungen der Struktur sowie ausführlichere Daten finden im Anhang E.1 in Fig. 309ff.

Bindungswinkel [°]		
um Pb(1)	Pb(3)-Pb(1)-Pb(2)	52,91(7)
	Pb(4)-Pb(1)-Pb(2)	53,47(8)
	Pb(3)-Pb(1)-Pb(4)	102,10(10)
	I(5)-Pb(1)-Pb(2)	52,10(10)
	I(5)-Pb(1)-Pb(3)	77,48(9)
	I(5)-Pb(1)-Pb(4)	77,34(9)
	I(5)-Pb(1)-Si(1)	99,0(4)
	Si(1)-Pb(1)-Pb(2)	151,1(4)
	Si(1)-Pb(1)-Pb(3)	126,5(4)
	Si(1)-Pb(1)-Pb(4)	129,7(3)
	Si(11)-Si(1)-Pb(1)	101,7(8)
	Si(12)-Si(1)-Pb(1)	104,3(8)
	Si(13)-Si(1)-Pb(1)	113,2(8)
um Pb(2)	Pb(3)-Pb(2)-Pb(1)	52,64(7)
	Pb(4)-Pb(2)-Pb(1)	52,73(7)
	Pb(3)-Pb(2)-Pb(4)	101,17(9)
	I(5)-Pb(2)-Pb(1)	54,54(10)
	I(5)-Pb(2)-Pb(3)	78,81(9)
	I(5)-Pb(2)-Pb(4)	78,37(10)
	I(5)-Pb(2)-Si(2)	100,0(4)
	Si(2)-Pb(2)-Pb(1)	154,4(4)
	Si(2)-Pb(2)-Pb(3)	125,5(4)
	Si(2)-Pb(2)-Pb(4)	132,4(4)
um Pb(3)	Pb(1)-Pb(3)-Pb(2)	74,45(5)
	Si(3)-Pb(3)-Pb(1)	114,1(4)
	Si(3)-Pb(3)-Pb(2)	119,5(3)
	Si(31)-Si(3)-Pb(3)	105,4(7)
	Si(32)-Si(3)-Pb(3)	101,7(6)
	Si(33)-Si(3)-Pb(3)	120,3(6)
um Pb(4)	Pb(1)-Pb(4)-Pb(2)	73,81(6)
	C(01)-Pb(4)-Si(4)	97,5(11)
	C(01)-Pb(4)-Pb(1)	100,2(14)
	C(01)-Pb(4)-Pb(2)	94,9(14)
	Si(4)-Pb(4)-Pb(1)	137,4(3)
	Si(4)-Pb(4)-Pb(2)	142,6(3)
	Si(41)-Si(4)-Pb(4)	107,8(7)
	Si(42)-Si(4)-Pb(4)	108,0(6)
	Si(43)-Si(4)-Pb(4)	112,8(6)
um I(5)	C(02)-C(01)-Pb(4)	130(4)
	C(06)-C(01)-Pb(4)	127(4)
um I(5)	Pb(2)-I(5)-Pb(1)	73,36(7)

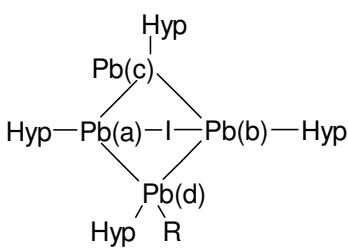
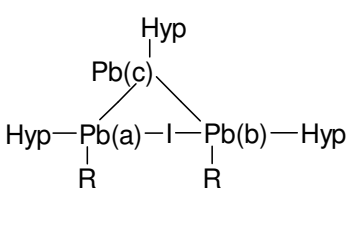
		
R = C ₆ F ₅	R = Ad	
[Pb ₄ I]Hyp ₃ (C ₆ F ₅) (99a)		[Pb ₃ I]Hyp ₃ Ad ₂
Bindungslängen [Å]		
Pb-Pb	3,049; 3,062; 3,060; 3,092	3,071; 3,092
Pb-I	3,043-3,141	3,071; 3,074
Pb-R	2,240	2,330; 2,357
Pb-Si	2,717; 2,691; 2,744; 2,761	2,708-2,729
Bindungswinkel [°]		
Pb-Pb-Pb	101,2 (a); 102,1 (b); 74,5 (c); 73,8 (d)	88,3 (c)
Pb-Pb-I	78,8 und 78,4 (a);	86,8; 87,3
Pb-I-Pb	73,4	88,7
Pb-Pb-Si an (c)	114,1; 119,5	106,8-107,6
I-Pb-Si an (a) und (b)	100,0 (a); 99,0 (b)	98,4(b); 102,4(a)
Pb-Pb-Si an (a) und (b)	125,5; 132,4 (a); 126,5; 129,7 (b)	112,4(a); 124,7(b)

Fig. 139 Vergleich einiger Strukturparameter des Tetraplumbans **99a** mit dem Triplumban Hartraths^[155]

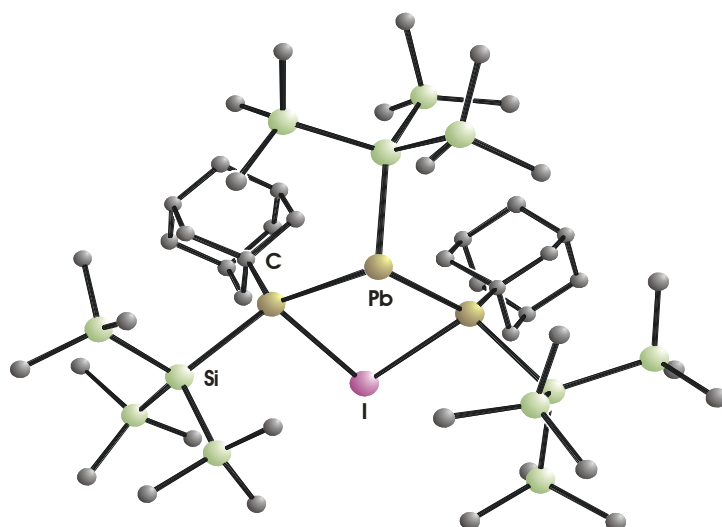


Fig. 140 Molekülstruktur des Triplumbans Hartraths^[155] zum anschaulichen Vergleich mit dem Tetraplumban **99a**.

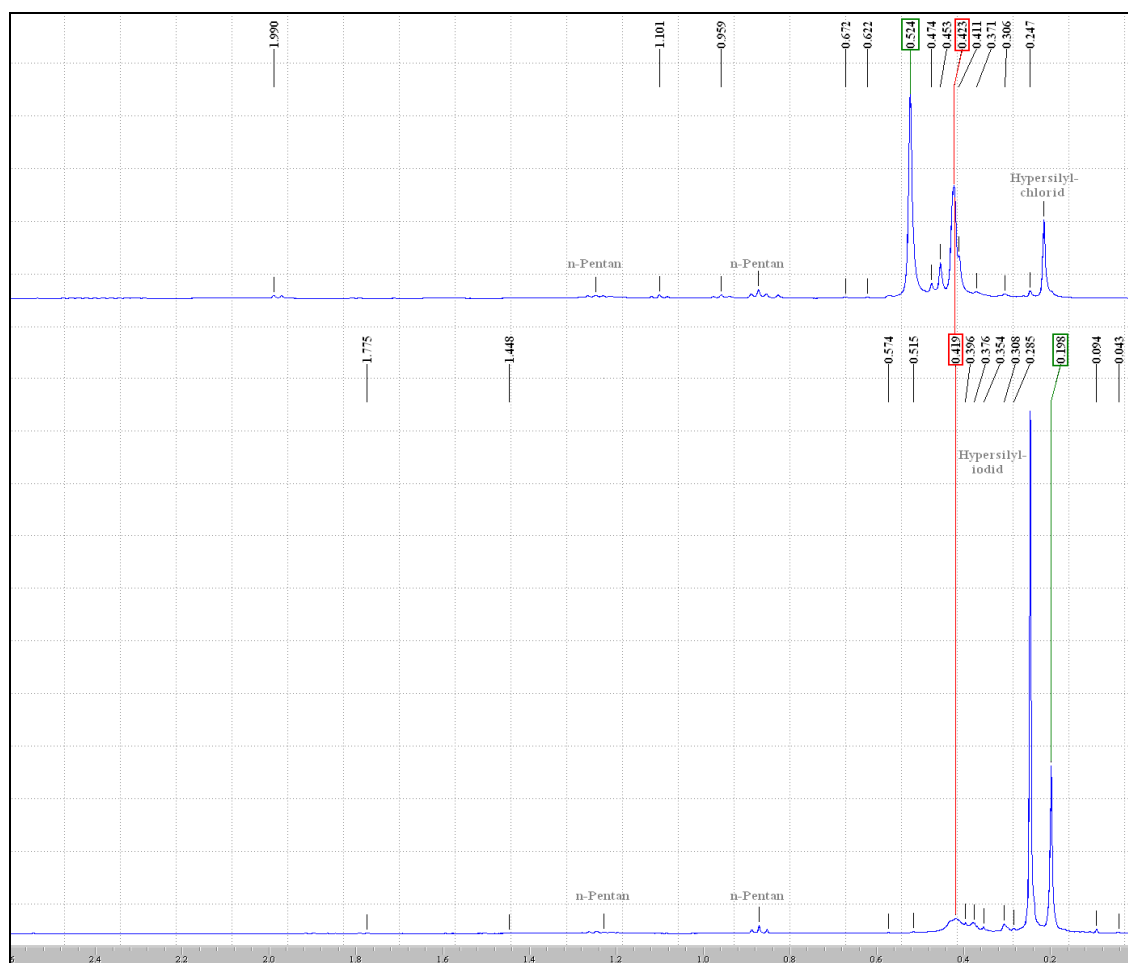


Fig. 141 ^1H -NMR-Spektren (Ausschnitt) der Reaktionsprodukte der Umsetzungen von Dihypersilylplumbylen mit Chlor- (oben) und Iodpentafluorbenzol (unten).

B.4 DARSTELLUNG VON ORGANYLTETRANIDEN

B.4.1 – Einleitung: Bekannte Synthesewege von Tetraniden

Zur Darstellung der Tetranide, formal dreifach substituierter, einfach negativ geladener, tetrelzentrierter Anionen, haben sich seit Anfang der 1990er Jahre verschiedene Methoden etabliert.

1992 synthetisierten Wright et al. ihr Triphenylplumbanid $\text{Ph}_3\text{Pb-Li(PMDETA)}^{55}$ durch reduktive Spaltung des entsprechenden Diplumbans $\text{Ph}_3\text{Pb-PbPh}_3$ mit n-Butyllithium in Toluol.^[63]

Das erste strukturell charakterisierte Hypersilyltetranid, das Stannanid $\text{BzHyp}_2\text{Sn-Cs} \cdot \text{CsNsi}^{56}$ (Klinkhammer et al.^[69,70]) war noch ein Doppelsalz, das analoge Plumbanid stand einer vollständigen Untersuchung durch Einkristallröntgendiffraktion noch nicht zur Verfügung. Die Darstellung lief über eine Addition von CsHyp^{57} an das Amid ENsi_2 mit anschließender Metathese unter Beteiligung des Lösungsmittels Toluol (wobei ein Hypersilylrest durch einen Benzylrest unter Bildung von Hypersilan HHyp substituiert wurde) und abschließender Metathese mit Substitution der Aminogruppen und Bildung des Cäsiumamids) [Fig 142].

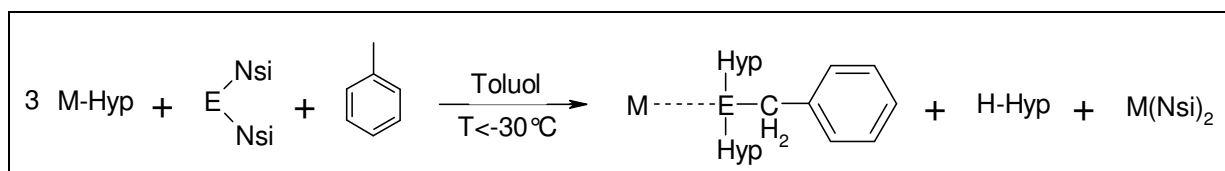


Fig. 142 Darstellung der Benzyldihypersilyltetranide nach Klinkhammer et al.^[69,70] (M = K, Cs)

⁵⁵ PMDETA = Pentamethyldiethylenetriamin = $(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{NMe}$

⁵⁶ Bz = Benzyl = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ -

Nsi = $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

⁵⁷ Hyp = Hypersilyl = $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$

Legt man das Alkalihypersilanid im Überschuss vor und arbeitet bei tiefen Temperaturen, so entsteht intermediär das Dihypersilylstannylen, das wiederum durch Addition weiteren Hypersilanids zum Trihypersilylstannanid reagiert

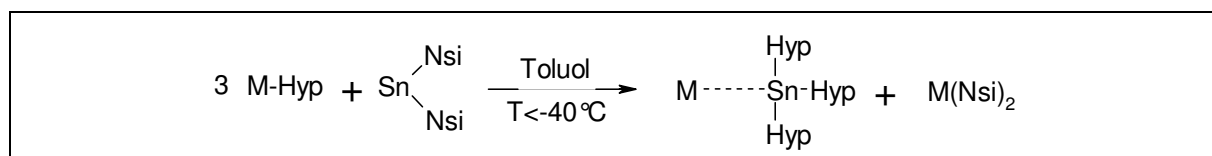


Fig. 143 Darstellung des Trihypersilylstannanids nach Klinkhammer *et al.*^[69, 70] (M = Na, K)

In allen Fällen wird die Synthese – analog zur Darstellung der Tetrylene (siehe B.1) – durch die Abtrennung der in etherischen Lösungen sehr gut löslichen und nur durch fraktionierende Kristallisation isolierbaren Alkalimetallamide erschwert.

Dieser Syntheseweg wurde zuletzt 2007 von Förster und Klinkhammer durch weitere Untersuchungen mit veränderten Substituenten (wie $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ statt Hyp, NsiHyp_2 und IHyp_2 statt Hyp_3), mit Kalium als Kation in verschiedenartiger Koordination (THF, DB-18-K-6) bestätigt. Durch Austausch des Amids PbNsi_2 gegen das Phenolat $\text{Pb}(\text{OPhdbt})_2$ ⁵⁸ [156] konnte eine leichtere Abtrennung der Nebenprodukte (in diesem Falle das schwerer als KNsi lösliche KOPhdbt) erreicht werden.^[157]

Franzen und Klinkhammer konnten 2003 zeigen, dass Alkalimetalltetranide nebenproduktfrei durch Addition von Lithiumorganylen an Plumbylene bzw. Stannylene dargestellt werden können.^[71]

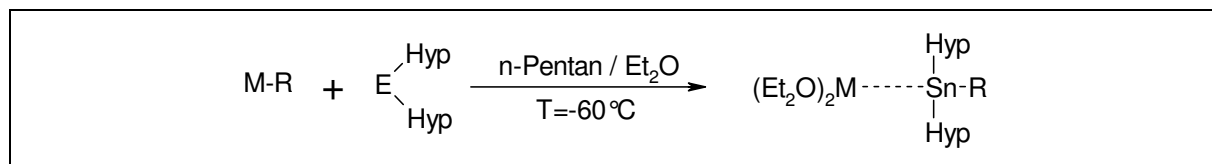


Fig. 144 Addition von Lithiumalkylen an Dihypersilylplumbylen bzw. -stannylen^[71]
(E = Pb: MR = KHyp, $\text{Li-}^n\text{Bu}$; E = Sn: MR = $\text{Li-}^n\text{Bu}$)

⁵⁸ OPhdtb = 2,6-Di-tert-butylphenolat-Rest = $-\text{O-C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_{2-2,6}$

Auf diese Art und Weise sollten sich leicht gemischtsubstituierte Tetranide darstellen lassen. Jedoch zeigten die Untersuchungen^[71], dass nicht jeder Rest R für diese Additionsreaktion geeignet ist. So findet bei Verwendung des tert-Butylrestes eine β -Eliminierung von Isobuten statt, so dass formal nur eine Einheit LiH an das Tetrylen addiert wird und so mit einer Hydridübertragung stattfindet. Das dabei entstandene Hydridoplumbanid stellte seinerzeit die erste bekannte, strukturell charakterisierte Verbindung mit Pb-H-Bindung dar.

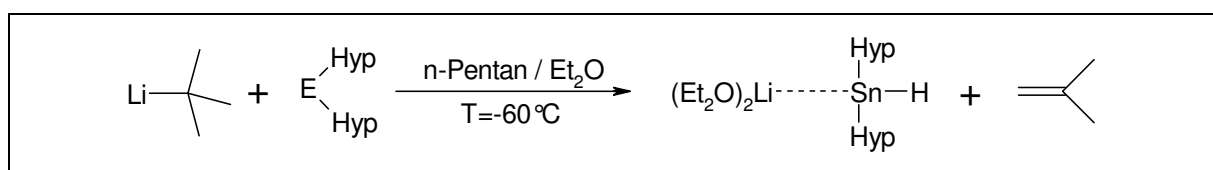


Fig. 145 Hydridübertragung bei Addition von Li^tBu und gleichzeitiger Eliminierung von Isobuten^[71] (E = Sn, Pb).

Neuere Untersuchungen von Schmidt und Klinkhammer zeigen darüber hinaus, dass analog zum LiH selbst klassische anorganische Salze, wie beispielsweise KNO_2 in geeigneten, koordinierenden Lösungsmitteln Plumbanide als Ergebnis einer Addition an Dihypersilylplumbylen zu bilden im Stande sind.^[158]

Weitere isolierbare Addukte aus dieser Klasse konnten durch Umsetzung von Dihypersilylplumbylen und -stannylen mit tert-Butylisocyanid gewonnen werden, darüber hinaus wurden Untersuchungen mit Aziden, Isocyaniden, Phosphor, Phosphanen und verwandten Verbindungen durchgeführt.^[69, 70]

Die Tetranide sind bedeutsame stabile, aber sehr reaktive Zwischenprodukte auf dem Syntheseweg zu verschiedenen Stoffklassen. So lassen sich über sie Plumbyl- bzw. Stannygruppen in Metathesen oder Salzeliminierungen übertragen. Jüngste Ergebnisse von Klinkhammer und Förster zeigen, dass auf diesem Wege etwa Tetrasilylplumbane (s.o.) zugänglich sind – eine bis dato beispiellose Klasse – ebenso wie die im Folgenden beschriebenen stabilen Plumbylradikale, die sich ebenso von Plumbaniden ableiten.^[89, 90, 157]

In dieser Arbeit soll im Folgenden untersucht werden, inwiefern Plumbanide auch reduktiv aus Halogenplumbanen darstellbar sind. Dazu werden Umsetzungen mit verschiedenen Reduktionsmitteln vorgenommen und beschrieben (B.4.2)

Anschließend werden einige weitere Plumbanide nach der Methode von Franzen und Klinkhammer^[71] durch Addition von Lithiumalkylen an Plumbylen synthetisiert und charakterisiert, um als Vergleich und zu weiteren Untersuchungen im letzten Teil der Arbeit zur Verfügung zu stehen (B.4.3)

B.4.2 – Organylplumbanide durch Reduktion von Halogenorganylplumbanen

B.4.2.1 - Übersicht und Zusammenfassung

Der erweiterten ursprünglichen Zielsetzung folgend, sollten die stabilen Plumbane als Ausgangspunkt der Synthese neuer, interessanter Verbindungen aus anderen Stoffklassen dienen. Insbesondere die Darstellung von Plumbaniden schien dabei einerseits realisierbar und andererseits aussichtsreich hinsichtlich Folgereaktionen, wie etwa der Einführung von Plumbylgruppen in geeignete Verbindungsklassen.

Als Plumbane wurden zumeist das Iodmethylplumban **01a**, das Adamantylodplumban **07a** und das Iodphenylplumban **11a** eingesetzt, um einerseits Vertreter sowohl aus der Gruppe der Alkyl- als auch aus der Gruppe der Arylplumbane zu berücksichtigen und um andererseits möglichst einfache NMR-Spektren zu erhalten, die die Verfolgung der relevanten Gruppen anhand ihrer Signale in den Spektren möglichst erleichtern. Insbesondere aus letzterem Grund wurde im Laufe der späteren Experimente auch das p-Tolylplumban **14a** eingesetzt (nur zwei Signale gleicher Intensität im aromatischen Bereich) – eine Wahl, die sich als glücklich erweisen sollte.

Im Laufe der Untersuchungen wurden einige verschiedene Reduktionsmittel eingesetzt. Diese sollen im folgenden kurz vorgestellt werden. Dabei soll der Fokus auf die aussichtsreichen Synthesen und Syntheseveruche gelegt werden, die bislang erfolglosen Ansätze sollen dennoch ebenfalls vorgestellt und die Motivationen bzw. Teilergebnisse dargelegt werden.

Aufgrund der Beobachtungen mit dem starken Reduktionsmittel LiTEBH wurde auf die ursprünglich ebenfalls geplante experimentelle Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid verzichtet, auch wenn es sich dabei um ein gut untersuchtes, starkes und sehr selektives Hydrierungsmittel handelt. Insbesondere seine Selektivität hinsichtlich der Reaktivität bei der Reduktion von Halogeniden sollte dabei ausgenutzt werden (Chloride reagieren nach S_N2 , Iodide nach Radikalkettenmechanismus und Bromide nach beidem). Dieses Unterscheidungskriterium wurde jedoch im Laufe der Untersuchungen verworfen.^[159, 160, 161, 162, 163, 164]

Als erfolgversprechender stellte sich die Verwendung alternativer und teilweise weitaus weniger selektiver Reduktionsmittel wie Kalium und Kaliumgraphit sowie der Einsatz von Kaliumhypersilanid heraus. Insbesondere der Gewinnung von Einkristallen geriet es zu Vorteil, Lösungen mit möglichst wenigen Nebenprodukten zu erhalten. Speziell diese Maßgabe ist durch die Verwendung einfacher Reagenzien (K, Li) oder solcher, die keine neuen funktionellen Gruppen in die Systematik einführen (KHyp) erfüllt. Dank der genannten Vorgehensweise entfallen weitere Aufbereitungen, die die Ausbeute schmälern. (Die Stabilität der erzeugten Plumbanide ist insbesondere in Lösung geringer als die der Plumbane.).

Die bislang einzige tatsächliche erfolgreiche Synthese auf reduktivem Wege in dem Sinne, dass röntgendiffraktometrisch charakterisierbare Kristalle erhalten werden konnten, stellt die Umsetzung des p-Tolylplumbans **14a** mit Kaliumhypersilanid dar, bei der das Kaliumdihypersilyl-p-tolylplumbanid-tristetrahydrofuranat (THF₃K)PbHyp₂Tol **14k** erhalten wurde. Darüberhinaus wurde in zwei anderen Umsetzungen ein weiteres, interessantes Plumbanid, das Iodoplumbanid PbHyp₂I erhalten, das je nach Reaktionsbedingungen in Form seines Lithiumsalzes **90l** Li(THF)₃, dem Addukt von LiI an PbHyp₂, oder formal als quartäres Ammoniumsalz **90h** H(TMEDA)₃ anfällt.

B.4.2.2 – Reduktionen mit Lithium-triethylboranat

Mit Lithium-triethylboranat (auch: Lithium-triethylborhydrid, „Superhydrid“, LiTEBH) wurde eines der stärksten bekannten nucleophilen Hydrierungsmittel eingesetzt. Es ist ein gut zu handhabendes, selektives Reduktionsmittel und in dieser Eigenschaft stärker als Lithiumborhydrid (Lithiumboranat LiBH₄) und auch stärker als Lithium-Aluminiumhydrid (Lithiumalanat LiAlH₄).

Durch seine Struktur wirkt es als starke Hydridquelle. Die B-H-Bindung weist ein hohes Dipolmoment auf mit einer negativen Partialladung am Wasserstoffatom. Die Ethylgruppen unterstützen diese auf den ersten Blick ungewöhnliche Polarisierung durch induktiven Abzug

von Elektronendichte aus dem Bereich des Boratoms, wodurch dessen Elektropositivität weiter erhöht wird.

Bezüglich weiterer Eigenschaften und Besonderheiten im Zusammenhang mit LiTEBH sei auf die einschlägige Literatur verwiesen.^[165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173] 59

Reduktion des Iodmethylplumbans PbMeIHyp₂, Verbdg. 01a

Bei der Umsetzung von **01a** in THF wird die Reaktionsmischung sofort orange-rot, in höherer Konzentration braun. Die Reaktionsprodukte wurden sodann in n-Pentan lösliche, unpolare Bestandteile und in THF lösliche, polare Bestandteile getrennt und NMR-spektrometrisch untersucht. Dabei ergeben sich für alle untersuchten Nuclei (¹H, ¹³C, ²⁹Si) in beiden Lösungen praktisch nur markante Signale bekannter Produkte. Neben trivialen Zerfallsprodukten (Hypersilyliodid und Bihypersilyl bzw. Octasilan und Tetrakis(trimethylsilyl)silan) findet sich das bekannte Dimethylplumban PbHyp₂Me₂ **01d** als Hauptprodukt. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass sich in zwei Spektren mindestens ein bislang nicht bekanntes Signal findet (¹H (400,13 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 1,44 ppm (s) // ¹³C{¹H} (100,62 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 11,6 ppm), dessen Herkunft bislang nicht zuordenbar ist. Spätere Untersuchungen, die zur erfolgreichen Darstellung des gesuchten Methylplumbanids **01l** führten, konnten zeigen, dass es sich bei den unbekannten Signalen nicht um dessen Fingerprint handelt.

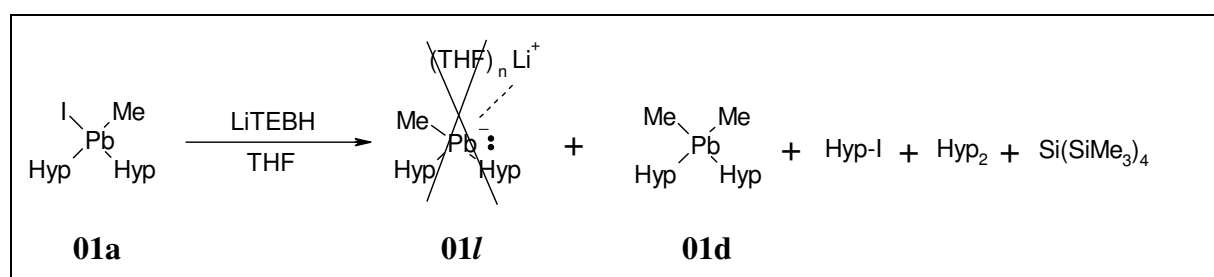


Fig. 146 Die Reduktion von **01a** mit LiTEBH führt nicht zum Plumbanid **01l** sondern zum bereits von der basenfreien Thermolyse bekannten Dimethylplumban **01d** sowie weiteren trivialen Zerfallsprodukten. (Die Stöchiometrie blieb in diesem Schema unberücksichtigt.)

Weitere Aufbereitung brachte keine verwertbaren Ergebnisse, insbesondere eine Kristallisation konnte nicht erreicht werden. Das Auftreten des bekannten **01d** als Hauptprodukt unterstreicht die bereits zuvor geäußerte Vermutung der Sonderrolle der Methylverbindungen, die sich möglicherweise aufgrund der hohen Umlagerungstendenz der Methylgruppe ergibt. Das ansonsten sehr einfache Spektrum deutet einerseits eine glatte, leicht durchschaubare Reaktion an, das Auftreten völlig fremder, nicht im Geringsten von Multiplizitäten und Integralverhältnissen zuordenbarer Signale führt andererseits auch zu dem Verdacht, dass mit LiTEBH möglicherweise ein ungeeignetes, weil zu starkes, Reduktionsmittel gewählt wurde und dass insofern auch das Auftreten völlig fremder Produkte, beispielsweise Borverbindungen oder Ethyl-substituierter Verbindungen nicht ausgeschlossen werden kann.

Reduktion des Adamantylodplumbans PbAdIHyp₂, Verbdg. 07a

Um weitere Erkenntnisse über den Reaktionsverlauf der Reduktion zu erhalten, wurde für das zweite Experiment das Adamantylplumban **07a** gewählt, da in diesem Falle davon ausgegangen werden konnte, dass eine komplizierte Umlagerung des Alkylrestes nicht zu erwarten sei. Wiederum bildet sich bei der Reduktion mit LiTEBH eine rostrote Lösung (ursprünglich war die Lösung von **07a** in THF grün). Es ist kein Ausfallen elementaren Bleis zu konstatieren; ebenso zeigen die NMR-Spektren keine Signale, die auf eine Verbindung des Typs **07d**, also PbAd₂Hyp₂, hindeuten würden. Dieses hypothetische Produkt war schon in den vorhergehenden Thermolysen von **07a** nicht gefunden worden, wodurch sich die fehlende Analogie zwischen **01a** und **07a** zumindest in diesem Punkt wiederholt.

Es kann zwar auch nach weiterer Aufbereitung kein interessantes Produkt, insbesondere nicht das Plumbanid **07l** kristallographisch nachgewiesen werden, jedoch scheint der Reaktionsverlauf nicht vollkommen aussichtslos. Immerhin kann ein schließlich gefundener (nicht kristalliner) Feststoff sicher als Lithiumiodid identifiziert werden, was dem postulierten Umsetzungsverlauf der Bildung von LiPbAdHyp₂ nicht entgegensteht.

Die sehr einfachen Spektren der verbleibenden orange-roten Lösung können schließlich auf Signale von HHyp, IHyp und einer unbekannten Substanz mit einem glatten und auffälligen Ad:Hyp-Verhältnis von 2:1 reduziert werden. Anhand dieser Umsetzung wurden erstmalig im

Verlauf dieser Arbeit Spekulationen hinsichtlich eines möglichen Diplumbans $\text{Ad}_2\text{HypPb-PbHypAd}_2$ laut. Die Signale der Spektren der ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Experimente bestärkten diesen Verdacht noch, lediglich die Farbe der Lösung warf Fragen auf, die zunächst mit Verweisen auf denkbare Verunreinigungen durch Edukte und Plumbanide, möglicherweise **07I** befriedigend erklärt werden konnten. Bis zum Ende der experimentellen Phase der vorliegenden Arbeit konnte jedoch kein Beweis in dieser Richtung erbracht werden. Erst die Ergebnisse von Hartrath^[155] in unserer Gruppe, der das vermutete Diplumban als Produkt einer basenstabilisierten Thermolyse von **07a** erhielt und charakterisieren konnte, brachten durch die vollkommene Identität der chemischen Verschiebungen der NMR-Signale die endgültige Gewissheit, dass bei dieser Reduktion tatsächlich das Diplumban $(\text{HypAd}_2\text{Pb})_2$ gebildet worden war. Diese Erkenntnis ist interessant, lediglich der Mechanismus bleibt bislang völlig im Dunkeln. Denkbar ist dass – ähnlich wie bei der Thermolyse – unter einem unbekanntem Mechanismus zunächst Iodid oder Iodradikale abstrahiert werden und sich in der Folge durch Dimerisierung ein Diplumban des Typs $\text{AdHyp}_2\text{Pb-PbHyp}_2\text{Ad}$ bildet. Dieses stabilisiert dann unter Substituentenaustausch ein instabiles heteroleptisches Radikal oder Plumbylen, das sich ebenfalls in Folge einer Reduktion gebildet haben könnte, hin zu einer homoleptischen Spezies, wodurch das gefundene Diplumban gebildet würde (siehe Fig. 135) Dieser vorgeschlagene Mechanismus kann als Beleg für die prinzipielle Möglichkeit der Bildung von Plumbaniden oder Plumbyl-Radikalen aus Plumbanen auf reduktivem Wege angesehen werden. Weiterreichende Untersuchungen der Reaktionslösungen, insbesondere EPR-Experimente, könnten tiefergehende Ergebnisse hinsichtlich dieser Hypothese liefern.

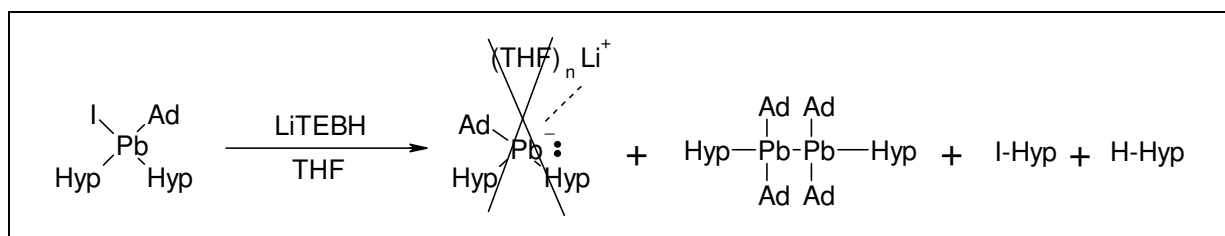


Fig. 147 Die Reduktion von **07a** mit LiTEBH führt nicht zum Plumbanid **07I** sondern zum bereits von der basenstabilisierten Thermolyse bekannten Diplumban $(\text{Ad}_2\text{HypPb})_2$ sowie weiteren trivialen Zerfallsprodukten. (Die Stöchiometrie wurde in diesem Schema unberücksichtigt.)

Chemische Verschiebungen der NMR-Signale des Diplumbans (Ad_2HypPb)₂: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 0,43$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 2,60$ ppm u. 1,97 ppm (s); 1,82 ppm u. 1,59 ppm (d) /// $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 4,2$ ppm (Hyp) und $\delta = 47,8$ ppm; 38,0 ppm; 37,4 ppm; 34,0 ppm (Ad) /// $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = -4,8$ ppm (Hyp^p) und $\delta = -76,2$ ppm (Hyp^z) /// $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 425,5$ ppm. Darüber hinaus zeigt das Spektrum einige "einsame", nicht weiter zuordenbare Signale: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1,73$ ppm (s).

Reduktion des Iodphenylplumbans PbPhIHyp_2 , Verbdg. 11a

Anhand von Untersuchungen am Phenylplumban **11a** sollten weitere Erkenntnisse bezüglich des Verhaltens bei der Reduktion gesammelt werden. Allerdings konnten weder die Ergebnisse von **01a** noch die von **07a** in Analogie bestätigt werden und ein Diphenylplumban oder ein Tetraphenylplumban erhalten werden. Es wurden zunächst lediglich triviale Zerfallsprodukte wie HHyp, IHyp und LiI erhalten.

Nach einiger Standzeit fanden sich in der Lösung schließlich orangefarbene bis bräunliche Kristalle, die sich nach einer Röntgenstrukturanalyse als Iodoplumbanid $(\text{THF})_3\text{Li-PbHyp}_2\text{I}$ **90l** charakterisieren lassen. Dieses Produkt, formal das Addukt von Lithiumiodid an Plumbylen, ist insofern überraschend, als durch die Reduktion nicht das Iodid, sondern der Phenylrest reaktiv abstrahiert wurde. In Folge dieser Reaktion müsste sich als weiteres Produkt das reine Benzol bilden. Die Mengen sind jedoch unter Umständen zu gering, um in den NMR-Spektren deutliche Signale zu ergeben.

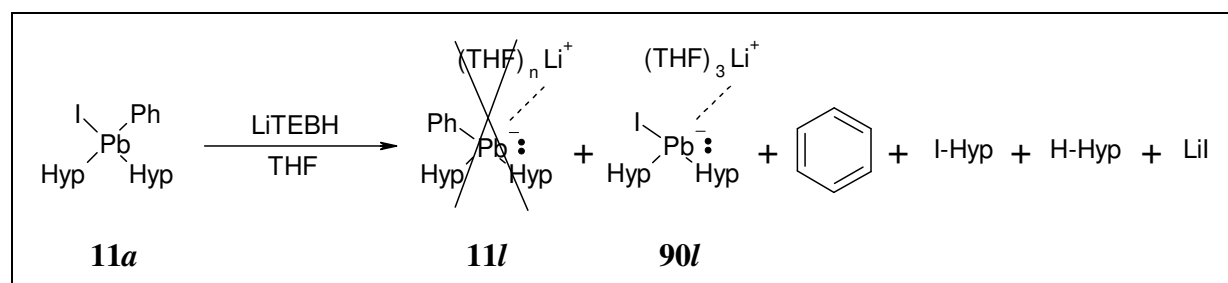


Fig. 148 Bildung des Iodoplumbans **90l**, des formalen Addukts von Lithiumiodid an Plumbylen. Bei der Reduktion mit LiTEBH wurde statt des Iodatoms der Phenylrest abstrahiert und hydriert.

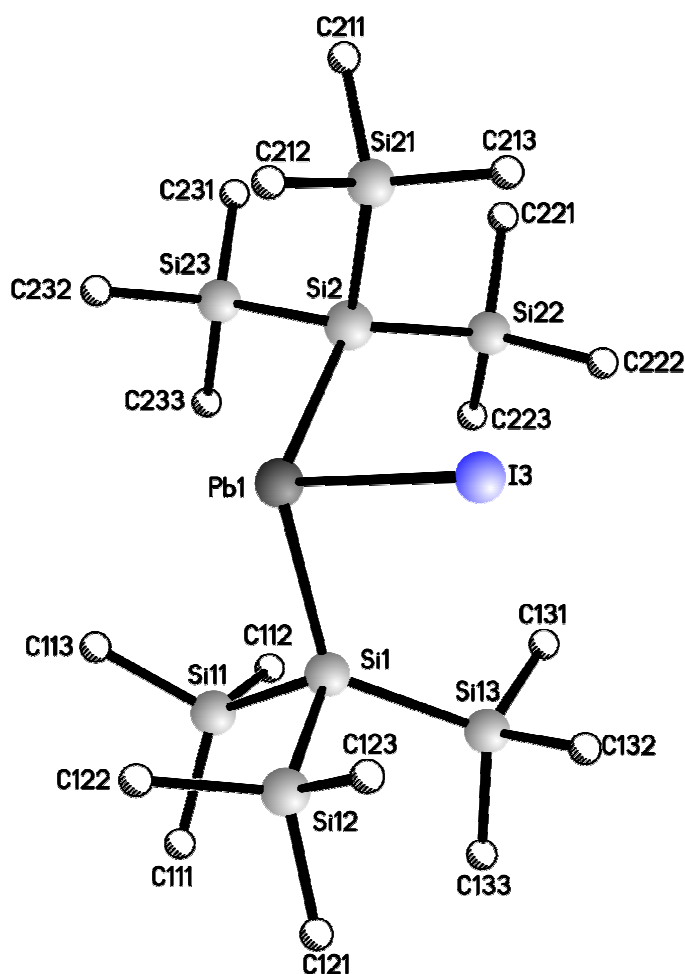
Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **90l**

Summenformel	LiPbSiS ₈ C ₃₀ H ₇₈ O ₃		
Molmasse [g/mol]	1051,16	Daten/Parameter	25244 (+480) / 869
Temperatur [K]	193(2) K	GOF	0,687
Kristallsystem	nicht bekannt	R1	0,0533 / 0,2972
Raumgruppe	nicht bekannt	wR2	0,1311
Formeleinheiten	4		
Metrik [Å, °]			
a	13,2676(6)	α	92,330(3)
b	13,5954(6)	β	95,839(3)
c	33,4449(14)	γ	118,286(2)

Fig. 149 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **90l**

An einem orangefarbenen Plättchen wurde eine Einkristallstrukturanalyse vorgenommen. In der asymmetrischen Einheit finden sich zwei räumlich getrennte, symmetrieunabhängige Moleküle von **90l**, jede mit einer Lagefehlordnung im zentralen Bereich. Eine Struktur zeigt zudem eine Fehlordnung in der Peripherie der Hypersilreste. Die mit jeweils mit drei Einheiten THF koordinierten Lithiumkationen befinden sich räumlich den Iodatomen des Plumbanidanions zugewandt, so dass davon ausgegangen werden kann, dass erwartungsgemäß der negative Ladungsschwerpunkt entlang der Pb-I-Achse hin in Richtung des Halogenids verschoben sein dürfte.

Bindungslängen. Im Vergleich mit den übrigen, im Rahmen dieser Arbeit dargestellten und weiteren literaturbekannten Plumbaniden zeigen sich überraschenderweise nur geringfügige Abweichungen, die auf die Anwesenheit von Iod als Substituenten anstatt eines Alkyl- oder Arylrestes zurückzuführen sind. So stellt der gefundene Pb-Si-Abstand in **90l** mit 2,810 Å zwar die größte der gefundenen derartigen Distanzen dar, der Unterschied zu den Werten anderer Verbindungen fällt jedoch gering aus (so ist die kleinste Pb-Si-Bindungslänge in einem vergleichbaren Plumbanid mit 2,734 Å beim n-Butylplumbanid nur um ca. 8 ppm kürzer). Diese Differenz wiegt umso geringer, als der Vergleich mit dem strukturverwandten **90h** (siehe weiter unten), das das gleiche Anion enthält, mit 5 ppm fast ebenso deutlich ausfällt. Insofern kann muss festgehalten werden, dass offenbar auch das Kation einen maßgeblichen Einfluss auf die Strukturparameter des Anions ausübt.



Bindungslängen [Å]	
Pb(1)-Si(1)	2,761(3)
Pb(1)-Si(2)	2,769(3)
Pb(1)-I(3)	3,0467(10)
I(3)-Li(2)	2,74(2)
Pb(1A)-Si(1)	2,849(9)
Pb(1A)-Si(2)	2,933(9)
Pb(1A)-I(3A)	3,00(2)
I(3A)-C(31)	2,43(2)
I(3A)-Li(2)	2,96(3)
Si-Si	2,320-2,377

Bindungswinkel [°]	
Si(1)-Pb(1)-Si(2)	114,18(9)
Si(1)-Pb(1)-I(3)	92,49(7)
Si(2)-Pb(1)-I(3)	92,53(7)
Si(1)-Pb(1A)-Si(2)	106,8(3)
Si(1)-Pb(1A)-I(3A)	93,4(4)
Si(2)-Pb(1A)-I(3A)	88,4(4)
Si(16)-Si(1)-Pb(1)	105,1(4)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	109,5(5)
Si(14)-Si(1)-Pb(1)	104,8(4)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	127,3(5)
Si(15)-Si(1)-Pb(1)	123,7(4)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	100,0(5)
Si(16)-Si(1)-Pb(1A)	139,7(4)
Si(11)-Si(1)-Pb(1A)	140,0(5)
Si(14)-Si(1)-Pb(1A)	105,1(4)
Si(13)-Si(1)-Pb(1A)	85,3(5)
Si(15)-Si(1)-Pb(1A)	85,2(4)
Si(12)-Si(1)-Pb(1A)	107,9(5)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	104,0(2)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	102,7(4)
Si(26)-Si(2)-Pb(1)	110,9(4)
Si(25)-Si(2)-Pb(1)	128,1(3)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	126,5(2)
Si(24)-Si(2)-Pb(1)	97,1(3)
Si(21)-Si(2)-Pb(1A)	102,5(3)
Si(23)-Si(2)-Pb(1A)	137,6(4)
Si(26)-Si(2)-Pb(1A)	135,5(5)
Si(25)-Si(2)-Pb(1A)	86,7(4)
Si(22)-Si(2)-Pb(1A)	89,6(3)
Si(24)-Si(2)-Pb(1A)	114,6(3)

Fig. 150 Molekülstruktur des Anions aus Verbindung **90I** ohne Lagefehlordnung mit ausgewählten Parametern. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle **90I** jeweils mit dreifach durch THF koordiniertem Li^+ als Gegenion. Ausführliche Daten finden sich im Anhang E.1 in Fig. 304ff.

Bindungswinkel. Bei den Bindungswinkeln im PbHyp_2I^- Anion fällt sofort die sehr kleine Winkelsumme ($296,2^\circ$) auf, die sich auch in den Einzelwinkeln niederschlägt. Diese ist typisch für die Plumbanide vom Typ Hyp_2RPb^- , wie in späteren Untersuchungen noch gezeigt werden wird. So findet man mit durchschnittlich $111,6^\circ$ zwischen den Hypersilylgruppen einen sehr kleinen Winkel, wobei in diesem speziellen Plumbanid damit insgesamt der kleinste gefundene Durchschnittswinkel zwischen den Hypersilylgruppen und dem dritten Substituenten ($92,3^\circ$) eines Plumbanids gefunden wurde. Dass es sich bei diesem um Iod handelt und nicht wie bei den meisten übrigen untersuchten Plumbaniden um eine Alkyl- oder Arylgruppe, spielt in diesem Zusammenhang nun offenbar doch eine Rolle. Dies beweist auch der Vergleich mit dem identisch konfigurierten Anion von **90h**, bei dem sich in etwa die gleichen Winkel finden.

Eine tiefergehende Beschreibung auch der in der Tabelle Fig. 162 aufgeführten, der Verbindungsklasse eigenen Strukturparameter findet sich eingangs des nächsten Abschnittes bei der Beschreibung der allgemeinen Eigenschaften der Plumbanide.

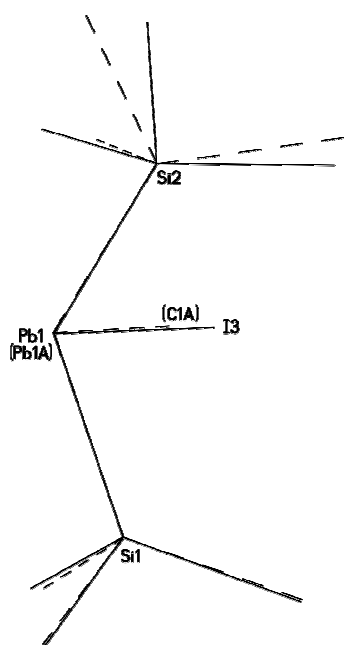


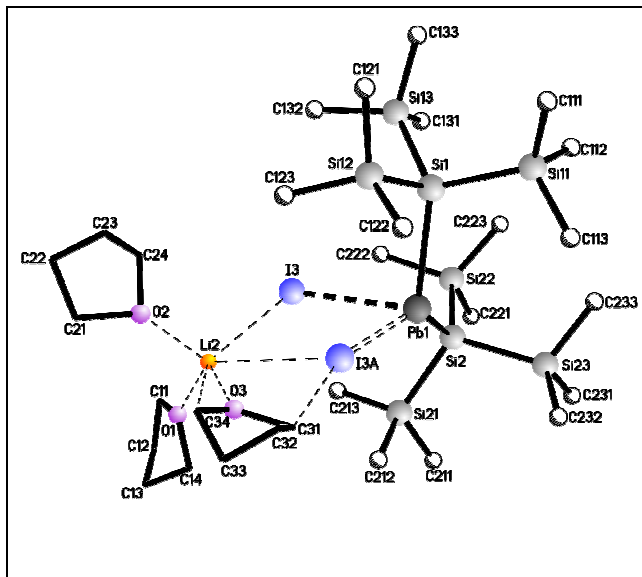
Fig. 151 Bei der Übereinanderlegung der Molekülstrukturen des Iodoplumbanids (durchgezogene Linien) und des Methyplumbanids (gestrichelt) zeigt sich eine hohe Kongruenz.

Wie das Kongruenzschema der Molekülstruktur der Verbindung **90l** mit dem pseudohomologen Methylplumbanid **01l** (Beschreibung siehe nächster Abschnitt) in Fig. 151 nochmals verdeutlicht, hat der Austausch des dritten Substituenten (Methylgruppe, also Pb-C-Bindung) gegen ein Iod-Atom bemerkenswert geringfügige Aus-

wirkungen auf die Molekülgeometrie, insbesondere, was die Winkel rund um das zentrale Blei-Atom betrifft. Eine ähnliche Abbildung, die die Unterschiede zum (an sich identisch

konformierten) Iodoplumbanid-Anion in Verbindung **90h** zeigt, findet sich im nächsten Kapitel.

Fig. 152 Ansicht der röntgen-diffraktometrisch ermittelten Molekülstruktur unter Einbeziehung des dreifach durch THF koordinierten Lithium-Kations. Agostische Wechselwirkungen sind unter Berücksichtigung der jeweiligen Atomabstände dünn gestrichelt dargestellt. Wie der Vergleich mit dem Anion von **90h** und dem des Methylplumbanids **01l** zeigt, übt das Kation einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Molekülgeometrie aus.



B.4.2.3 – Reduktionen mit elementarem Kalium und Kaliumgraphit

Die nicht uninteressanten, aber nur eingeschränkt zielführenden Ergebnisse bei der Reduktion von Plumbanen mit Lithiumtriethylboranat LiBHEt_3 führten zur Verwendung anderer Reduktionsmittel, bei deren Einsatz weniger Nebenprodukte zu erwarten waren und die die Aufbereitung der Reaktionslösungen erleichtern sollte. Die Wahl fiel auf Kalium und Kaliumgraphit, als zwar wenig spezifische Reduktionsmittel, die im Gegensatz zu LiTEBH jedoch nicht die Einführung neuer organischer Gruppen bewirken sollten.

Darüber hinaus wurde versuchsweise eine Oberflächenreaktion am Metall bzw. am Reduktionsmittel angestrebt, das als Feststoff in einer Lösung des Plumbans in n-Pentan vorlag. Dadurch sollte eine Gleichgewichtsverschiebung der Reaktion hin zum Plumbanid bewirkt werden, das praktisch basenfrei als unlöslicher Feststoff ausfallen sollte.

Wie sich herausstellte, wurden mit diesen Reagenzien jedoch praktisch identische Reaktionsverläufe erhalten und im Gegensatz zur Vorgabe durch Angriffe auf Hypersilylgruppen sehr wohl Unübersichtlichkeiten im Bereich der Substituenten

herbeigeführt. In Folge dessen wurden nach wenigen Experimenten die Untersuchungen anhand dieser Reduktionsmittel abgebrochen.

Reduktion des Adamantylodplumbans PbAdIHyp_2 (07a) mit elementarem Kalium

Aus der ursprünglich orangefarbenen Lösung von **07a** in n-Pentan resultiert im Verlauf der Reaktion bis zum Auflösen des stöchiometrisch im Verhältnis 2:1 vorgelegten Kaliums eine Farbintensivierung hin zu dunkelbraun während sich am Boden Kaliumiodid in Form eines feinen hellen Feststoffes bildet.

Die gleiche Umsetzung wurde auch in THF durchgeführt, in beiden Fällen wurde neben trivialen Produkten (Hyp-I als Hauptprodukt, HHyp bevorzugt in THF) das aus den vorhergegangenen Umsetzungen mit **07a** mittlerweile bekannte Diplumban (Ad_2HypPb)₂ spektroskopisch nachgewiesen.

Reduktion des Iodmethylplumbans PbHyp_2MeI (01a) mit Kaliumgraphit

Mit Kaliumgraphit wurde eine vergleichende Umsetzung am Methylplumban **01a** durchgeführt. Dabei fand sich in markant rot gefärbten Lösungen in n-Pentan und THF als Hauptprodukt das bekannte Dimethylplumban $\text{PbMe}_2\text{Hyp}_2$ **01d**. Auffällig ist das Fehlen großer Mengen an Nebenprodukten wie IHyp.

B.4.2.4 - Reduktionen mit Kaliumhypersilanid

Reduktion des Iodmethylplumbans PbHyp_2MeI , Verbindung 01a

Mit KHyp wurde auf ein vergleichsweise mildes Reduktionsmittel zurückgegriffen was sich in den Untersuchungen dadurch zeigt dass auch noch nach längerer Reaktionszeit große Mengen Edukt vorhanden sind.

Bei der Reaktion von 01a mit KHyp entsteht wie bereits in den vorangegangenen Reduktionen am Methylplumban das Dimethylplumban 01d (nebst Neben- und Zerfallsprodukten), unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels.

Reduktion des Adamantylodplumbans PbHyp_2AdI , Verbindung 07a

Zur Komplettierung des Vergleichs der Wirkweise der Reduktionsmittel wurde auch die Reaktion des Adamantylplumbans **07a** mit Kaliumhypersilanid untersucht.. Bei dieser Umsetzung findet sich eine Abweichung zu den vorangegangenen Experimenten mit **07a**, bei denen zunächst überraschend, aber dennoch reproduzierbar und konsequent das Diplumban $(\text{Ad}_2\text{HypPb})_2$ gebildet wird: Bei der Umsetzung mit KHyp bildet sich in der rotbraunen Reaktionsmischung eine bislang unbekannte Adamantylverbindung, die im NMR-Spektrum Signale mit für Adamantylreste charakteristischen Multiplizitäten und Integralmustern bei auffällig tiefer chemischer Verschiebung aufweisen. Die Identität der sich dahinter verbergenden Verbindung(en) konnte bislang nicht zufriedenstellen geklärt werden. Aufgrund der vergleichweisen Einfachheit der NMR-Spektren liegt in dieser Reaktion eine aussichtsreiche Möglichkeit für weitere Untersuchungen.

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,54$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 2,88$ ppm u. 2,58 ppm (s); 2,24 ppm u. 2,07 ppm (d)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 6,7$ ppm (Hyp) und $\delta = 54,2$ ppm; 52,5 ppm; 38,0 ppm; 35,0 ppm (Ad)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -5,2$ ppm (Hyp^{p}) und $\delta = -118,4$ ppm (Hyp^{z})

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 907,9$ ppm; 217,7 ppm

Reduktion des Iod-p-tolylplumbans $\text{PbHyp}_2^{\text{pToI}}$, Verbdg. 14a Synthese des p-Tolylplumbanids $(\text{THF})_3\text{KPbHyp}_2^{\text{pTo}}$, Verb. 14k

Aufgrund der Einfachheit des Signalmusters des p-Tolylrestes im NMR-Spektrum wurde das entsprechende Plumban **14a** für eine abschließende Untersuchung der Reduktion durch Kaliumhypersilanid eingesetzt. Aus der aufbereiteten tief-roten Reaktionsmischung (THF) haben sich nach etwa 3 Monate Standzeit bei Dunkelheit und $T = -60^\circ\text{C}$ an der Gefäßwand einige wenige, aber recht große orange-rote Kristalle gebildet, die einer Einkristallstrukturanalyse genügen und sich als Kaliumplumbanid-tris-tetrahydrofuranat **14k** erwiesen.

Die Spektren der Reaktionsmischung sind entgegen der Vorhersage sehr unübersichtlich; das Produkt kann trotz der geringen Ausbeute spektroskopisch eindeutig zugeordnet und identifiziert werden.

Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 14k

Summenformel	$\text{KPbSi}_8\text{C}_{37}\text{H}_{85}\text{O}_3$		
Molmasse [g/mol]	1049,06	Daten/Parameter	16890 / 0 / 451
Temperatur [K]	172(2)K	GOF	0,784
Kristallsystem	nicht feststellbar	R1	0,0368 / 0,0949
Raumgruppe	nicht feststellbar	wR2	0,0736
Formeleinheiten	4		
Metrik [$\text{\AA}$, $^\circ$]			
a	19,4861(5)	α	90
b	15,3310(3)	β	95,207(2)
c	18,7670(4)	γ	90

Die Einkristallstrukturanalyse wurde an einem Exemplar durchgeführt, das sich als nur geringfügig verzwillingt herausstellte und an dem sich die Molekülstruktur von **14k** frei von Lagefehlordnungen bestimmen und in ihren Parametern verfeinern ließ.

Das Kaliumatom liegt innerhalb der asymmetrischen Einheit koordiniert durch drei Einheiten Tetrahydrofuran vor, mit kaum mehr als 3 $\text{\AA}$ hat es jedoch auch einen sehr geringen Abstand zu einer Methylgruppe des Hypersilylrestes des Anions und zur Ringebene des Tolylrestes, weshalb es auch von diesen Gruppen als koordiniert angesehen werden kann.

Zu den allgemeinen Struktureigenschaften der Plumbanide, insbesondere dem Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Vertreter, siehe Kap. 4.3.1. im nächsten Abschnitt, der die beste gefundene Synthese von Plumbaniden und damit das Kernfeld der Untersuchungen dieser Stoffklasse behandelt.

Bindungslängen. Die Pb-Si-Bindung ist mit durchschnittlich 2,78 Å um etwa 11 pm länger als im analogen Plumban **14a**, im Gegenzug ist die Pb-C-Bindung, die bei **14a** mit 2,216 Å noch die kürzeste der charakterisierten Plumbane darstellte, in **14k** mit 2,351 Å deutlich verlängert und damit auch länger als bei allen untersuchten Plumbanen.

Bindungswinkel. Der Winkel zwischen den Hypersilylresten am Bleiatom ist mit 109,7° der kleinste derartige Winkel, der in einem in dieser Arbeit beschriebenen Plumbanide gefunden wurde, wohingegen die Winkel zwischen den Hypersilylgruppen und dem Arylrest mit durchschnittlich 96,4° eher groß sind; er ist allerdings immer noch gut 10° kleiner als der zugehörige im entsprechenden Plumban **14a**. Diese Differenz kann durch den räumlichen Mehrbedarf des freien Elektronenpaares gegenüber dem abgespaltenen Halogenatom, auch unter Berücksichtigung des Einflusses durch das Kation.

Die Vergleiche mit anderen charakterisierten Plumbaniden werden im Folgenden zeigen, wie durch aromatische Substituenten (siehe auch Phenylplumbanid **11f**) der Öffnungswinkel des Anions am Bleiatom abgestumpft wird und sich die Winkelsumme im Vergleich zu kleineren und von geringerer Elektronendichte durchsetzten Substituenten wie Me oder ⁿBu vergrößert. Dadurch wird einerseits sterischen und andererseits elektronischen Zwängen nachgegeben.

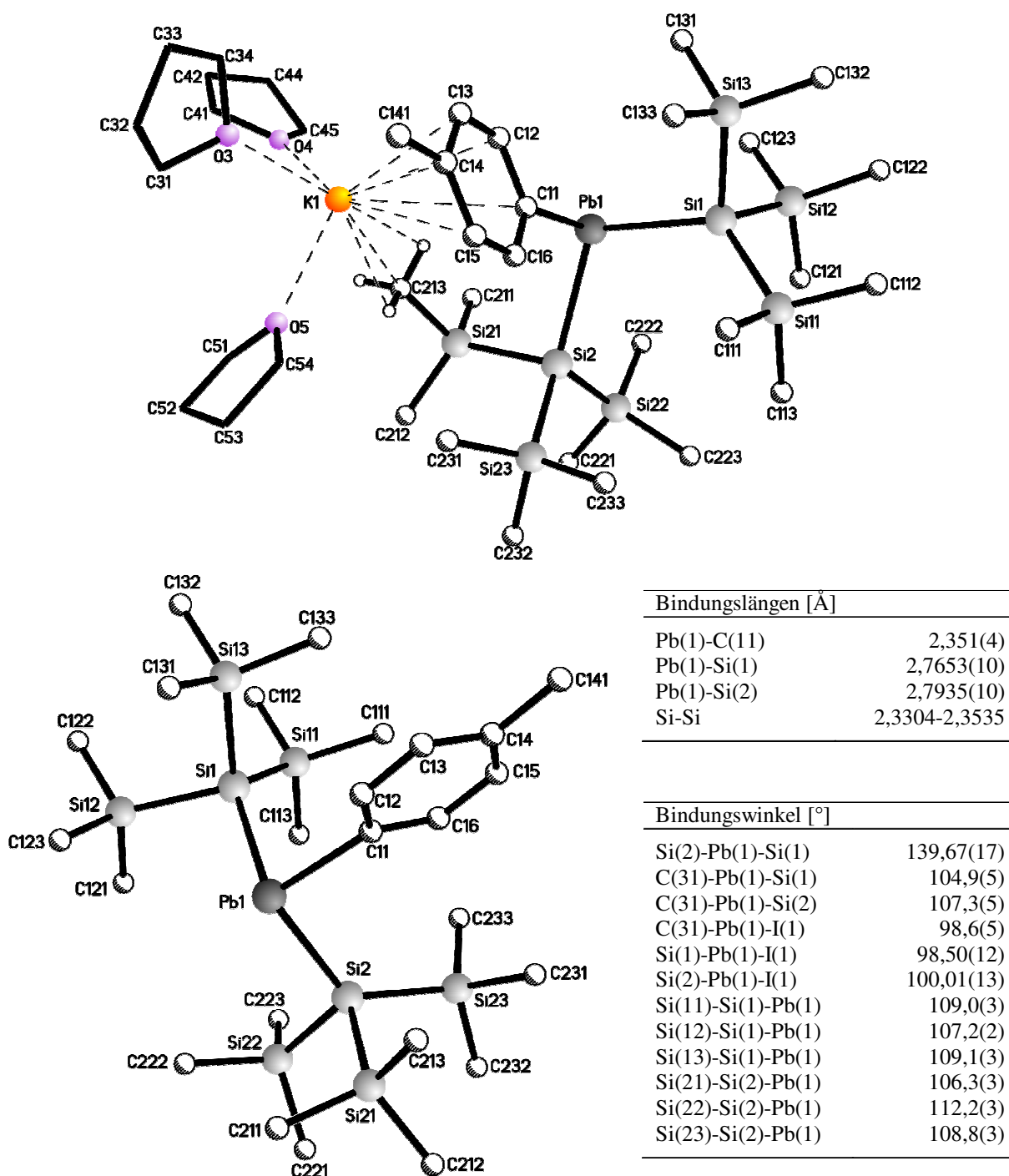


Fig. 153 Molekülstruktur von Verbindung **14k** und dem isolierten Anion von **14k** sowie ausgewählten Parametern. Das Kation ist durch drei Moleküle THF und zusätzlichen agostischen Wechselwirkungen zum Anion koordiniert. Ausführliche Daten (Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel) finden sich im Anhang E.1 in Fig. 274ff.

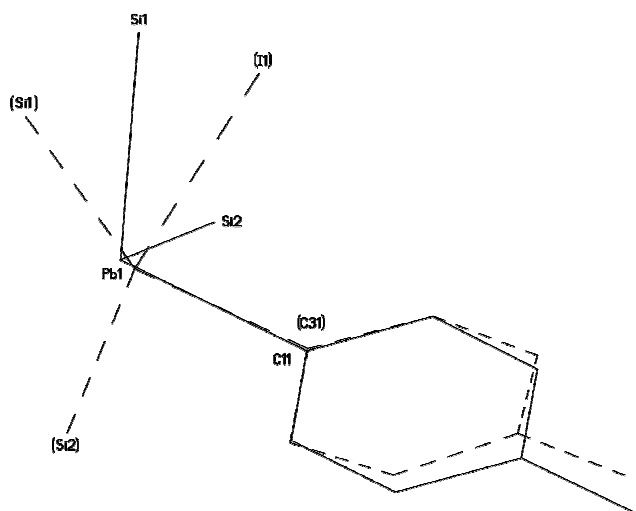
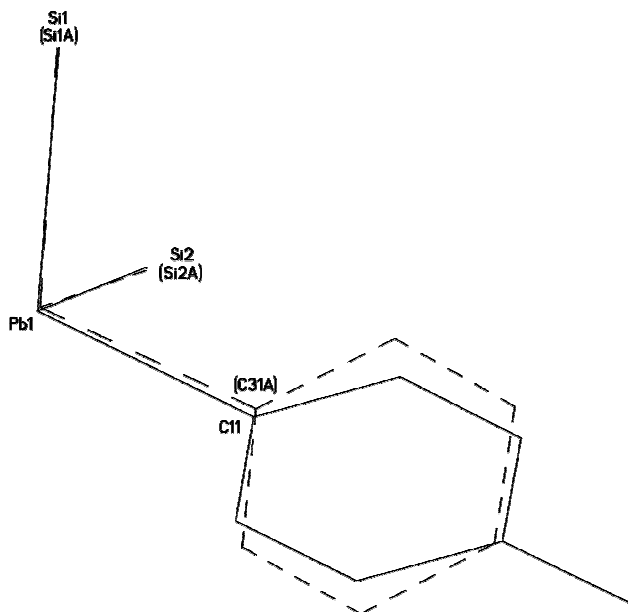


Fig. 154 Schematischer Vergleich der Molekülstrukturen des *p*-Tolylplumbans **14a** (gestrichelt) und des *p*-Tolylplumbanid-Anions **14k**. (durchgezogene Linien) Zur Deckung gebracht wurde das bleigebundene C-Atom des Tolylrestes. Man erkennt gut die verlängerte Pb-C-Bindung des Plumbanids und die Abkipfung der Tolylreste gegeneinander.

Fig. 155 Schematischer Vergleich der Molekülstrukturen des *p*-Tolylplumbanids **14k** (durchgezogene Linien) mit dem Phenylplumbanid **11l** (gestrichelt). Gut zu erkennen, dass sich die Si-Atome der Hypersilylgruppen praktisch zur Deckung bringen lassen (Si-Pb-Si-Winkel nahezu identisch) und dass sich dann eine rotatorische Verstellung der Arylreste gegeneinander ergibt.



B.4.2.4 – Reduktionen auf unbekanntem Weg**Reduktion des Adamantylodplumbans AdHyp₂PbI (07a) in Gegenwart von TMEDA****Synthese des Iodoplumbanids Hyp₂IPb-H(TMEDA)₂ 90h**

Aus einem Ansatz des Adamantylplumbans **07a**, in dem eine basenstabilisierte Thermolyse in Gegenwart von TMEDA durchgeführt werden sollte, bildete sich überraschend das Iodoplumbanid **90h** in Folge einer Reduktion auf bislang unbekanntem Weg.

90h enthält das schon von **90i** bekannte Iodoplumbanid-Anion, das jedoch einige markante Unterschiede in den Strukturparametern aufweist. Die Verfeinerung der Molekülstrukturparameter lieferte zudem das überraschende Ergebnis, dass innerhalb der asymmetrischen Einheit kein Gegenkation aufzufinden war. Lediglich drei Äquivalente von auf den ersten Blick kokristallisiertem TMEDA waren vorhanden. In Folge dessen wurde als Gegenion auf ein Proton geschlossen, wodurch das erhaltene Produkt formal als das Addukt von Iodwasserstoff HI als getrenntem Ionenpaar an Plumbylen interpretiert werden kann. Nicht zuletzt aufgrund der räumlichen Ausrichtung der Bestandteile der Molekülstruktur (siehe Fig. 157ff) wurde auf eine Position des Protons in der unmittelbaren Einflussphäre von Blei-, Iod- bzw. Stickstoffatomen des Plumbanid-Anions bzw. zweier TMEDA-Moleküle geschlossen. Diese wurde sodann unter Berücksichtigung der gefundenen Strukturparameter und bekannter Z-H-Bindungslängen (Z=N,I,Pb) und –energien berechnet und in der Struktur dargestellt. Als Ergebnis „fand“ sich eine Position, die von der Nähe zum TMEDA-Stickstoff dominiert ist, wobei die gesamte Ausrichtung der zwei TMEDA-Einheiten dem durch die Lage (tatsächlich Lagen, da Fehlordnungen) der Iodatome gegebenen Einflussbereich Rechnung trägt.

Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 90h

Die Einkristallstrukturanalyse wurde an einem Individuum durchgeführt, das nach mehreren Wochen Standzeit direkt aus der eingeeengten Reaktionslösung erhalten wurde. Der Kristall war plättchenförmig und schwach orange-rot und erwies sich als deutlich verzwilligt; die Messergebnisse lieferten jedoch bei den Verfeinerungsschritten verwertbare Ergebnisse.

Fig. 156 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **90h**

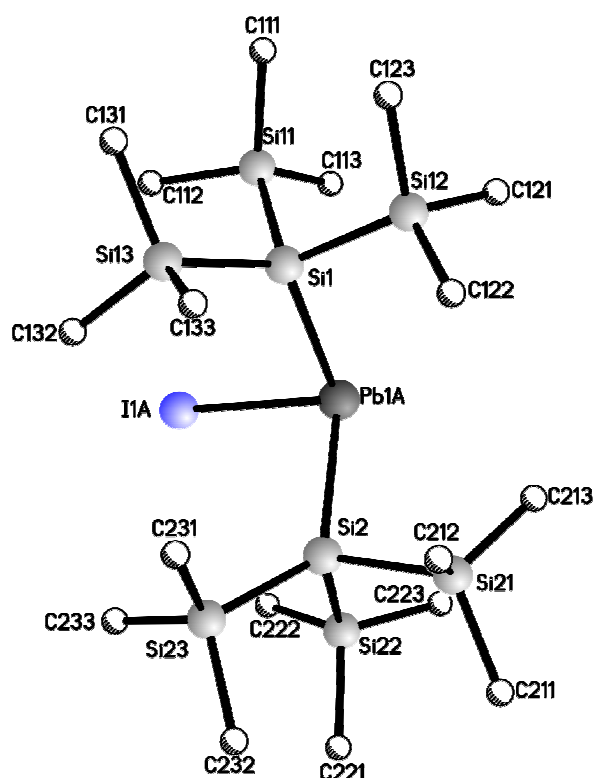
Summenformel	PbSi ₈ C ₃₆ H ₁₀₃ N ₆ I		
Molmasse [g/mol]	1029	Daten/Parameter	14106 (+6) / 453
Temperatur [K]	172(2) K	GOF	0,761
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0787 / 0,3376
Raumgruppe	P2(1)/n	wR2	0,2013
Formeleinheiten	2		
Metrik [Å, °]			
a	18,7364(13)	α	90
b	14,8667(10)	β	108,944(4)
c	22,1805(13)	γ	90

Wie bereits bei der Diskussion der Struktur von **90l** erörtert, finden sich überraschenderweise deutliche Unterschiede zwischen jener und der Struktur von **90h**, obgleich es sich formal um das gleiche Anion handelt. Daraus kann nur auf einen Einfluss des Kations geschlossen werden, denn im Gegenzug findet sich bei **01l** eine der Struktur von **90l** ähnliche Struktur.

Bindungslängen. Die Pb-I-Bindungslängen zwischen dem zentralen Bleiatom und den Hypersilylgruppen sind mit durchschnittlich 2,765 Å um etwa 5 Å gegenüber **90l** verkürzt, liegen aber im mittleren Bereich der Pb-Si-Distanzen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten und charakterisierten Dihypersilylplumbanide. Der Pb-I-Abstand in **90h** liegt mit etwa 302 ppm um 2 ppm höher als bei **90l**.

Bindungswinkel. Der Si-Pb-Si-Winkel zwischen den Hypersilylgruppen ist mit 113,5° um etwa 2° größer als in **90l**. Da die beiden übrigen Winkel im Schnitt bei beiden Iodoplumbaniden gleich sind, ergibt sich daraus insgesamt eine um knapp 2° größere Winkelsumme für **90h** gegenüber **90l**, sowie einen um etwa 0,5° größeren Winkel zwischen der Pb,Si,Si-Ebene und der Pb-I-Bindungsachse.

Anschaulich ist dadurch das Anion von **90h** am Bleiatom stärker pyramidalisiert als das von **90l**. Zusammen mit den verkürzten Pb-Si-Bindungen ergibt sich eine Erhöhung des sterischen Drucks, die einerseits durch die Verlängerung des Pb-I-Abstands abgefangen wird und andererseits mit einem stärkeren Einfluss des H⁺(TMEDA)₂-Kations auf den Pb-I-Bindungsbereich korreliert.



Bindungslängen [Å]

Pb(1A)-Si(1)	2,785(4)
Pb(1A)-Si(2)	2,752(4)
Pb(1A)-I(1A)	3,0239(18)

Bindungswinkel [°]

Si(2)-Pb(1A)-Si(1)	113,16(12)
Si(2)-Pb(1A)-I(1A)	93,77(9)
Si(1)-Pb(1A)-I(1A)	92,63(9)
Si(23)-Si(2)-Pb(1A)	129,84(19)
Si(21)-Si(2)-Pb(1A)	103,69(19)
Si(22)-Si(2)-Pb(1A)	99,00(19)
Si(12)-Si(1)-Pb(1A)	105,99(18)
Si(13)-Si(1)-Pb(1A)	126,6(2)
Si(11)-Si(1)-Pb(1A)	101,73(19)
Pb(1B)-Si(1)-Pb(1A)	31,68(7)

Fig. 157 Molekülstruktur von Verbindung **90h** ohne Lagefehlordnungen mit ausgewählten Parametern. Die gekennzeichneten Atome (mit * in den Tabellen, N5A und C5?A in der Struktur) sind durch Symmetrietransformationen gemäß $(-x; -y+1; -z+2)$ aus den entsprechenden Atomen erzeugt worden. Die asymmetrische Zelle enthält neben einem Molekül **90h** drei Moleküle TMEDA von denen eines als kokristallisiert bezeichnet werden kann (N5-N5A) und von den beiden anderen jeweils eines als kokristallisiert und eines als protoniert angesehen werden kann (bond / no bond). Das Proton H1A wurde der Struktur im Nachhinein rechnerisch exakt zwischen den beiden Stickstoffatomen N2 und N3 hinzugefügt, es kann als delokalisiert angesehen werden, da $\frac{1}{2} d_{N2-N3} > d_{N-H}$ für typische N-H-Bindungslängen.

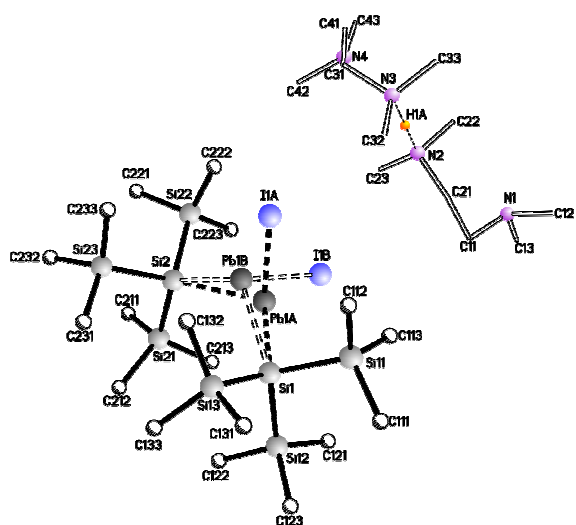


Fig. 158 Molekülstruktur von **90h** unter Einbeziehung der protonierten TMEDA-Moleküle.

Fig. 159 Molekülstruktur von **90h** mit allen Einheiten kokristallisierten TMEDAs.

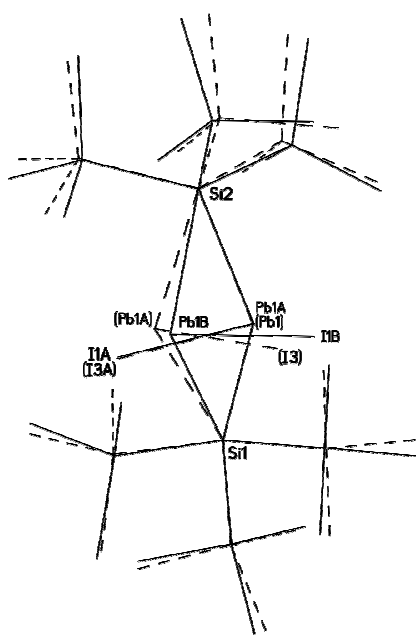
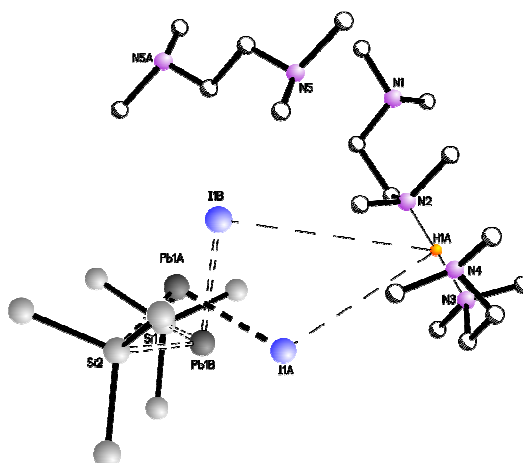


Fig. 160 Das Schema zeigt den Versuch, graphisch die Strukturen der Anionen von **90h** (durchgezogene Linien) und von **90l** (gestrichelt) zur Deckung zu bringen. Es fällt auf, dass dies nicht vollständig gelingt, obgleich es sich formal um identisch konfigurierte Anionen handelt.

B.4.3 – Organylplumbanide durch Addition an Dihypersilylplumbylen

B.4.3.1 - Allgemeines

Die in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Untersuchungen zur Darstellbarkeit von Plumbanen durch Addition von Halogenorganylen wurden stets begleitet von Diskussionen verschiedener Reaktionsmechanismen, die diese Synthese so einfach möglich machten. Die Überlegungen fußten im Allgemeinen auf der deutlichen Polarisierbarkeit der X-C-Bindung als grundlegende Ursache für die Reaktivität. Dass dies auch für den Fall umgekehrter Verhältnisse wie in Metallorganylen prinzipiell gilt, das hatte die Pionierarbeit von Franzen zu diesem Thema einige Jahre zuvor bereits gezeigt^[71]. Damals war es gelungen ein Alkalimetallplumbanid (und auch -stannanid) glatt durch Addition von n-Butyllithium an Dihypersilylplumbylen darzustellen. Der Versuch, dies mit tert-Butyllithium zu wiederholen, lieferte damals allerdings unter Eliminierung von Isobuten ein Hydridoplumbanid. Offengeblieben war damals die Frage, ob es sich dabei um eine Besonderheit der Reaktion speziell mit tert-Butyllithium handelte, oder aber ob der Mechanismus der Addition von Alkalimetallorganylen möglicherweise doch nicht allgemeingültig sein könnte. Zwischenzeitlich war in weiteren Arbeiten gezeigt worden, dass die Lewis-Acidität von Plumbylen seine Basizität deutlich übersteigt, eine ausgeprägte Reaktivität gegenüber Basen allgemein also gegeben sein sollte^[102, 103, 155, 157].

Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun geklärt werden, ob über die Umsetzung von Dihypersilylplumbylen auch mit anderen Lithiumalkylen in guter Ausbeute Alkylplumbanide darstellbar sind, die für weitere Synthesen, insbesondere die Darstellung von Plumbyl-Radikalen durch milde Oxidation geeignet erschienen.

Die Untersuchungen, die dazu an Reaktionen von Plumbylen mit insgesamt vier weiteren Lithiumalkylen angestellt wurden, konnten die Hypothese eindeutig belegen: in allen Fällen bildete sich nahezu quantitativ das Alkylplumbanid-Anion, mit einem den Reaktionsbedingungen entsprechenden Lewis-Base-koordinierten Lithiumkation als Gegenion, in Form eines getrennten Ionenpaares oder Kontaktionenpaares.

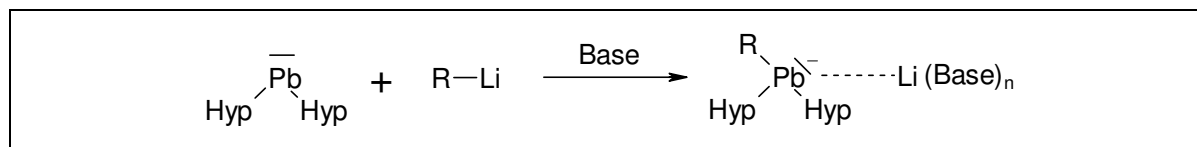


Fig. 161 Darstellung von Lithium-alkyl- und -arylplumbaniden durch Addition von Lithiumorganylen LiR an Dihypersilylplumbylen PbHyp₂

Die Reaktion findet im Allgemeinen sehr schnell statt, in der Regel ist dabei ein Farbumschlag von blau (Plumbylen) hin zu gelb bis braun (auch Grüntöne sind möglich) zu konstatieren.

Die entstehenden Plumbanide sind thermisch sehr stabil, insbesondere als Feststoff und bis auf koordinierende Anteile lösungsmittelfrei.

In Lösung zerfallen sie langsam wobei ebenso wie bei den Halogenalkyl- und -arylplumbanen die Reaktionslösung Blei ausscheidet und Bihypersilan (Octasilan) sowie Hypersilan gebildet werden, was die Kristallisation teilweise erschwert. Nach sorgfältiger Aufbereitung konnten jedoch immerhin in zwei Fällen Einkristalle guter Qualität erhalten werden. In den beiden übrigen Fällen wurde zwar keine Kristallisation des Produktes erreicht, es konnte dennoch in jeweils sehr hoher spektroskopischer Reinheit dargestellt und isoliert werden und stand für weitere Synthesen zur Verfügung.

Die synthetisierten und untersuchten Lithiumplumbanide sind ausnahmslos stark pyrophor und die Handhabung konzentrierter etherischer Lösungen als nicht ungefährlich zu bezeichnen, da auch der noch lösungsmittelhaltige Feststoff bereits pyrophor ist und Lösungsmittel und -dämpfe leicht entzündet.

Weiter vereinfachend lassen sich noch höhere Ausbeuten erzielen, indem auf eine Kristallisation verzichtet wird, und die Reaktionslösung sofort nach Beendigung der Umsetzung durch Destillation im Vakuum vom sorgsam gewählten Lösungsmittel befreit wird. Insbesondere hierbei hängt die erzielte Reinheit maßgeblich von der exakten Einhaltung der Stöchiometrie bei der Einwaage der Edukte sowie von der Vollständigkeit der Reaktion und dem Einhalten tiefer Temperatur bei gleichzeitiger schneller Durchführung der Umsetzung ab.

Die Darstellung von Alkyl- und Arylplumbaniden erfolgt auf den ersten Blick ebenso wie die Bildung der Plumbane aus Plumbylen und Halogenorganylen formal gemäß einer (α -)Addition der metallorganischen Verbindung direkt an das Bleiatom des Plumbylens, wobei die Stöchiometrie und die Systematik dabei grundsätzlich der Darstellungsweise von Halogenalkyl- und -arylplumbanen aus Plumbylen und Halogenorganylen entspricht.

Allerdings konnte der genaue Mechanismus – ebenso wie der der Addition von Halogenorganylen – bislang nicht aufgeklärt werden. Aufgrund der deutlich unterschiedlichen Polaritätsverhältnisse in Lithiumalkylen und Halogenorganylen ist jedoch nicht davon auszugehen, dass in allen drei Fällen der gleiche Mechanismus vorliegt, zumindest nicht in allen Teilschritten.

Vielmehr ist anzunehmen, dass insbesondere bei den Lithiumalkylen die ersten Reaktionsschritte gänzlich verschieden sein dürften.

Da die Lithiumorganylen deutlich stärkere Lewis-Basen als die Halogenorganylen sind, ist insbesondere auf die formale Polaritätsumkehr hinzuweisen, die bewirkt, dass bei den Lithiumorganylen der Alkyl- bzw. Arylrest (am α -C-Atom) das basische Zentrum trägt, während dieses sich bei den Halogenorganylen am Halogenidatom befindet. Unter Berücksichtigung der stärkeren Lewis-Acidität des an sich Lewis-amphoteren Dihypersilylplumbylens ergibt sich daraus für die Plumbanbildung vermutlich ein Erstangriff des Halogenids am Bleiatom, während für das Plumbanid zunächst von einer Bindungsbildung zwischen dem Organyl(id) und dem Tetrel ausgegangen werden kann. Dieser Schritt wird begleitet durch eine koordinative Solvatisierung des Lithium-Kations und durch die Bildung des Kontaktionenpaares abgeschlossen. Alleine schon deswegen kann diese Reaktion kaum mehr als α - oder 1,2-Addition angesehen werden, insbesondere nicht als oxidative.

Ein weiterer grundlegender Unterschied liegt in der Verwendung der Lösungsmittel. Lithiumalkyle und -aryle, wie in der vorliegende Arbeit verwendet, kommen in der Regel in Lewis-basischen Lösungsmitteln, zumeist Ethern, in den Handel. Eine Ausnahme bildet das verwendete Isopropyllithium, das in Pentan erhältlich ist. Ist eine Kristallisation des Produktes das Ziel, so ist die Verwendung des durch das Metallorganyl vorgegebenen

Lösungsmittels Mischungen vorzuziehen. Alternativ kann das koordinierende Lösungsmittel durch eine stärkere Lewis-Base ersetzt werden. Nach vollständigem Abdestillieren der überschüssigen Base kann auch eine Kristallisation aus einem anderen, polaren Lösungsmittel erfolgen.

Als Lösungsmittel sind entsprechend polare, Lewis-basische Kohlenwasserstoffe geeignet. Hervorzuheben sind Diethylether, Di-tert-Butylether, Alkane, THF und TMEDA. In ansteigender Reihenfolge dienen sie als starke Basen und eignen sich, in der Auflistung jeweils vorher genannte als koordinierende Lösungsmittel zu verdrängen.

Die Plumbanide werden vorzugsweise völlig lösungsmittelfrei unter Schutzgas und bei tiefen Temperaturen aufbewahrt sowie von Lichteinstrahlung ferngehalten.

Die Einkristallstrukturanalyse der Plumbanide zeigt einige interessante Begebenheiten auf. In die Betrachtung sollen an dieser Stelle auch die Plumbanide **14k**, **90l** und **90h** aus dem vorhergehenden Abschnitt mit einbezogen werden (Plumbanide durch Reduktion von Plumbanen).

Ogleich das Blei in den Plumbaniden dreifach koordiniert ist, ergeben sich keineswegs trigonal-planare Strukturen, sondern räumliche Anordnungen, bei denen insbesondere die kleinen Winkel zwischen den Substituenten auffallen..

In einer ideal trigonal-planaren Struktur muss sich eine Winkelsumme von 360° ergeben. Dies gilt auch bei Veränderungen der einzelnen Winkel zwischen den jeweiligen Substituenten, solange die Struktur insgesamt zumindest planar bleibt. Das deutliche Abweichen der Winkelsumme vom Idealwert ist bei den Plumbanid-Anionen darauf zurückzuführen, dass es sich bei dem Plumbanidanion unter Berücksichtigung des „freien Elektronenpaares“ um eine Struktur vom Typ AB_2CD handelt, wobei insbesondere dem nichtbindenden Orbital der größte Raumbedarf zugesprochen werden muss. Darüber hinaus kann, analog zum Hypersilylplumbylen und einhergehend mit deutlich unterschiedlichen Überlappungsgraden der beteiligten, bindenden Orbitale, von einer sehr geringen Hybridisierungstendenz ausgegangen werden. Speziell der Winkel zwischen dem Iodatome und den Hypersilylresten

deutet das an. Als weitere Kenngröße für diese Tatsache wurde der Winkel zwischen einer gedachten Ebene durch das Bleiatom und die zentralen Si-Atome der Hypersilylgruppe zur Pb-I-Bindungsachse angegeben. Dieser Winkel liegt bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit strukturell charakterisierten Plumbanide bei Werten zwischen $73,1^\circ$ und $86,9^\circ$ (mit einer deutlichen Häufung im Bereich von 80° - 85°) und damit erwartungsgemäß in der gleichen Größenordnung und deutet einen hohen p-AO-Charakter der Bindungen und einen hohen s-AO-Charakter des Orbitals, das das freie Elektronenpaar im Singulettzustand trägt an.

Für ein ideales Tetraeder hingegen ergäbe sich bekanntlich ein Substituentenwinkel von $109,5^\circ$ sowie ein Winkel von $54,7^\circ$ zwischen einer Ebene aus Zentralatom und zwei Substituenten sowie der Verbindungsgerade aus Zentralatom und dem dritten oder vierten Substituenten. Somit wird gut erkennbar, wie die Plumbanide räumlich tatsächlich einzuordnen sind, nämlich nicht zwischen diesen beiden Extremfällen, sondern noch jenseits der Tetraedergeometrie mit partiellen Ähnlichkeiten zur Oktaedergeometrie (was bei gleichen Substituenten einem völligen Ausbleiben einer Hybridisierung entspräche, im vorliegenden Fall aber dem erhöhten Raumanspruch des freien Elektronenpaares Rechnung trägt). Dieser erhöhte Bedarf zeigt sich insbesondere in der Differenz des durchschnittlichen Si-Pb-R-Winkels, die bei den meisten Plumbaniden im Vergleich zum entsprechenden Iodoplumban etwa 8 - 10° beträgt.

Bezüglich der Pb-Z-Bindungslängen fällt auf, dass der Pb-Si-Abstand in den Plumbaniden durchweg etwas größer ausfällt, als in den entsprechenden Plumbanen. Dabei liegt die Differenz in der Größenordnung von 11 - 13 pm für die Fälle, in denen beide Vertreter bekannt und strukturell charakterisiert sind. Auch die Pb-C-Distanzen in den Plumbanid-Anionen sind gegenüber den Plumbanen vergrößert, hier streuen die Werte allerdings über einen größeren Bereich von 2 bis 13 pm.

formales Addukt von ... an PbHyp ₂	Verbind. oder [Lit]	Anion	Bindungslängen Pb-... [Å]				Bindungswinkel ...-Pb-... [°]					Winkel zw. [Pb,Si,Si] und [Pb,R]
			Pb-Si			Pb-C	Si-Pb-Si	R-Pb-Si			Winkel- Summe	
			Hyp1	Hyp2	ØHyp		Hyp, Hyp	Hyp1	Hyp2	ØHyp		
LiH	Franzen ^[71]	Hyp ₂ HPb ⁻	2,726 2,666	2,731 2,735	2,715	- (H) - (H)	112,4 114,2	- (H) - (H)	- (H) - (H)	- (H)	- -	unbekannt unbekannt
MeLi	01I	Hyp ₂ MePb ⁻	2,770 2,777	2,787 2,791	2,781	2,249 2,302	113,3 113,0	92,6 91,4	93,4 93,5	92,7	298,6	84,4 85,4
MeI	01a	-	2,637 2,600	2,661 2,690	2,647	2,294 2,300	136,3 136,8	103,5 103,2	109,1 108,4	100,6	348,7	- -
nBuLi	Franzen ^[71]	Hyp ₂ Bu Pb ⁻	2,726	2,741	2,734	2,323	113,2	93,2	96,0	94,6	302,4	unbekannt
TmsLi	08I ^[103]	Hyp ₂ TmsPb ⁻	unbekannt				unbekannt					unbekannt
PhLi	11I	Hyp ₂ PhPb ⁻	2,776 2,734	2,748 2,740	2,750	2,324 2,300	112,6 116,7	93,8 96,3	97,4 101,1	97,2	309,0	79,6 73,1
PhI	11a	-	2,662 2,663	2,661 2,670	2,664	2,238 2,258	141,0 141,8	106,4 104,5	103,8 105,5	105,1	351,5	- -
PhBr	11b	-	2,661 2,661	2,658 2,658	2,660	2,270 2,270	137,7 141,4	104,8 98,5	110,3 110,3	106,0	351,2	- -
^p TolK	14k	Hyp ₂ ^p TolPb ⁻	2,765	2,794	2,780	2,351	109,7	94,5	98,3	96,4	302,5	78,6
^p TolI	14a	-	2,664	2,658	2,661	2,216	139,7	104,9	107,3	106,1	351,9	-
LiI	90I	Hyp ₂ IPb ⁻	2,761	2,769	2,810	- (I)	114,8	92,5	92,5	92,3	296,2	85,4
			2,849	2,933		- (I)	106,8	88,4	93,4			86,6
			2,760	2,761		- (I)	114,3	92,2	93,9			84,2
			2,760	2,884		- (I)	110,5	89,8	95,3			84,4
HI	90h	Hyp ₂ IPb ⁻	2,752	2,785	2,765	- (I)	113,2	92,6	93,8	92,3	298,0	84,2
			2,735	2,787		- (I)	113,6	91,1	91,8			86,9
-	99a (Pb3)	„(R ₃ Pb) ₂ HypPb ⁻ “	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55,3
KHyp	Franzen ^[71]	Hyp ₃ Pb ⁻	2,851; 2,809; 2,837		2,832	- (Hyp)	106,0; 109,3; 108,0 (Ø=107,8)				323,4	unbekannt

Fig. 162 Vergleichende Zusammenstellung der wichtigsten Strukturparameter der untersuchten Dihypersilylplumbanide. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals synthetisierten Plumbanide sind dunkelgrau unterlegt. Literaturbekannte Plumbanide als Vergleich sind heller grau, Plumbane mit identischen Strukturfragmenten weiß unterlegt.

B.4.3.2 - Methylplumbanid (01l)

Dihypersilylplumbylen reagiert bei tiefer Temperatur in etherischer Lösung mit Methylolithium praktisch quantitativ zum Lithium-dihypersilylmethylplumbanid, bei dem das Plumbanid-Anion mit dem durch drei Einheiten Diethylether koordinierten Lithiumkation als getrenntes Ionenpaar vorliegt und das sich aus der aufbereiteten Reaktionslösung direkt in Form orangefarbener, nadelförmiger Kristalle erhalten lässt.

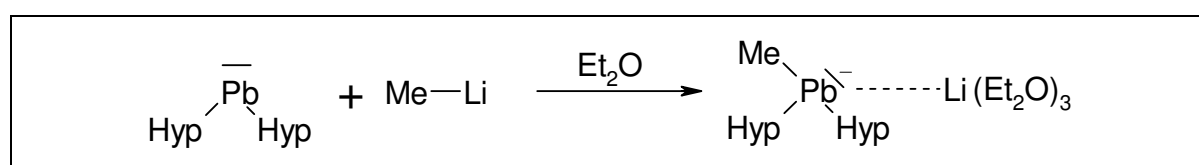


Fig. 163 Darstellung des Methylplumbanids $(\text{Et}_2\text{O})_3\text{Li}-\text{PbMeHyp}_2$ (**01l**) als Addukt von Methylolithium an Dihypersilylplumbylen.

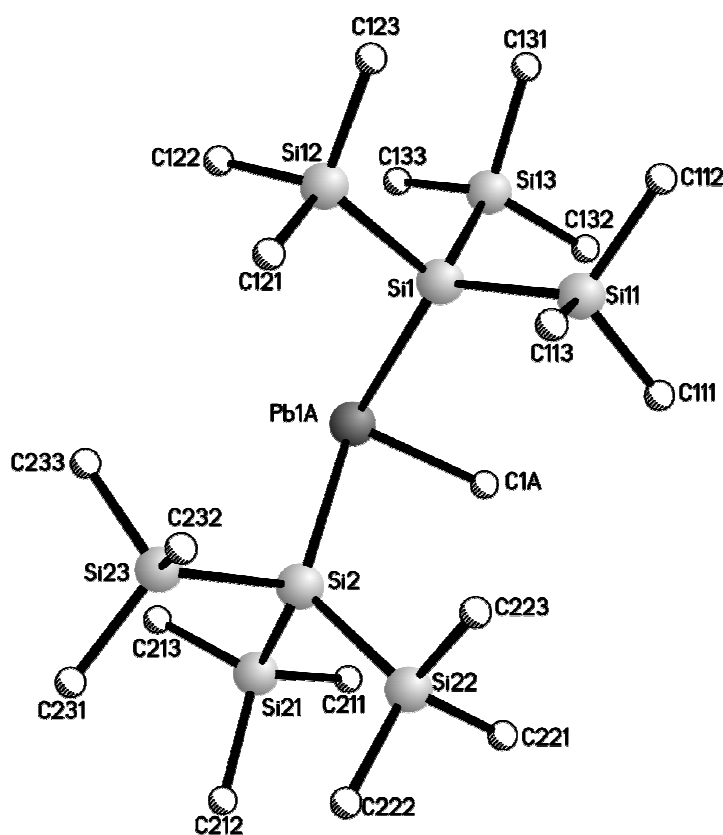
Weiterhin sind NMR-spektrometrisch als Nebenprodukte noch das Dimethylplumban **01d**, sowie Lithiumhypersilanid, Bihypersilyl (Octasilan) und Tetrakis(trimethylsilyl)silan nachweisbar.

Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 01l

Summenformel	$\text{LiPbSi}_8\text{C}_{31}\text{H}_{87}\text{O}_3$		
Molmasse [g/mol]	946,86	Daten/Parameter	4688 (+36) / 168
Temperatur [K]	193(2)	GOF	0,764
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0430 / 0,1361
Raumgruppe	C2/c	wR2	0,0657
Formeleinheiten	8		
Metrik [$\text{\AA}$, $^\circ$]			
a	16,2135(4)	α	90
b	21,5323(4)	β	100,254(2)
c	31,1478(9)	γ	90

Fig. 164 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **01l**

Die Molekülstruktur wurde an einem Individuum ermittelt, das direkt aus der Reaktionslösung gewonnen worden war. Der Kristall (siehe Datenübersicht)



Bindungslängen [Å]

Pb(1A)-C(1A)	2,249(8)
Pb(1A)-Si(2)	2,7696(13)
Pb(1A)-Si(1)	2,7869(13)
Pb(1B)-C(1B)	2,302(9)
Pb(1B)-Si(1)	2,7772(14)
Pb(1B)-Si(2)	2,7907(14)
Si-Si	2,3279-2,3510

Bindungswinkel [°]

C(1A)-Pb(1A)-Si(2)	92,6(2)
C(1A)-Pb(1A)-Si(1)	93,4(2)
Si(2)-Pb(1A)-Si(1)	113,30(4)
C(1B)-Pb(1B)-Si(1)	93,5(2)
C(1B)-Pb(1B)-Si(2)	91,4(2)
Si(1)-Pb(1B)-Si(2)	112,95(4)
Pb(1B)-Si(1)-Pb(1A)	16,091(19)
Si(22)-Si(2)-Pb(1A)	125,16(7)
Si(23)-Si(2)-Pb(1A)	113,30(7)
Si(21)-Si(2)-Pb(1A)	99,65(5)
Si(22)-Si(2)-Pb(1B)	110,03(8)
Si(23)-Si(2)-Pb(1B)	127,31(8)
Si(21)-Si(2)-Pb(1B)	100,91(5)
Pb(1A)-Si(2)-Pb(1B)	16,097(18)

Fig. 165 Molekülstruktur des Anions von Verbindung **011** ohne Lagefehlordnung und mit ausgewählten Parametern. Im getrennten Ionenpaar wird das Kation von dreifach durch Diethylether koordiniertem Lithium gebildet. Ausführliche Daten (Atomkoordinaten mit Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen sowie Bindungslängen und -winkel) finden sich im Anhang E.1 in Fig. 204

Die Molekülstruktur zeigt sehr deutlich die bereits eingangs dieses Abschnitts beschriebenen Tendenzen.

Die Pb-Si-Bindungen sind gegenüber dem Iodmethylplumban **01a** um durchschnittlich 13 pm verlängert, hingegen sind die Pb-C-Bindungen nur um etwa 2 pm länger als in **01a**.

Die Bindungswinkel sind innerhalb der Gruppe der Plumbanide unauffällig. Der Si-Pb-Si-Winkel zwischen den Hypersilylgruppen liegt bei etwa 113° und ist damit etwa genauso groß, wie beim n-Butylplumbanid, das einige Jahre zuvor von Franzen als erstes auf

diesem Wege dargestellt worden war. Die Winkel zwischen der Si-Pb-Bindungsachse und der Pb-C-Bindung ist hingegen etwas kleiner als im n-Butylplumbanid ($92,7^\circ$ gegenüber $94,6^\circ$). Die Winkelsumme ist um etwa 4° kleiner, sie kann ebenso wie die Abkippung des dritten Substituenten von der Pb,Si,Si-Ebene weg (hier $84,9^\circ$) als Maß für die Abweichung der Molekülgeometrie von der Planarität bzw. der eines idealen Tetraeders angesehen werden.

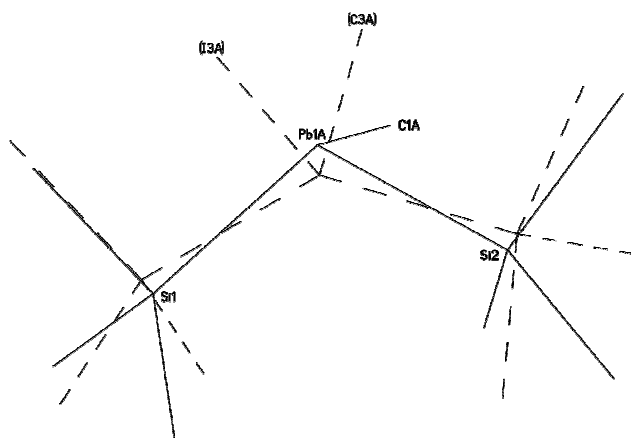


Fig. 166 Schematischer Vergleich der Molekülstrukturen des Methylplumbanids **01I** (durchgezogene Linien) mit dem Methylplumban **01a** (gestrichelte Linien). Auffälligstes Kennzeichen ist der markant verkleinerte Winkel zwischen den beiden Hypersilylgruppen am zentralen Blei-Atom beim Plumbanid **01I**. Auf den ersten Blick überraschend bei Reduktion der Koordina-

tionszahl, so zeigt es doch den erheblich erhöhten Raumbedarf des „freien Elektronenpaares“ gegenüber dem sterisch an sich bereits recht anspruchsvollen Iodatome am zentralen Pb-Atom.

B.4.3.3 - Ethylplumbanid (**02I**)

Auf dem selben Wege wie das Methylplumbanid **01I** ist auch das Ethylhomologe **02I** zugänglich. Allerdings ließ es sich im Rahmen dieser Arbeit auch nach mehrfacher Aufbereitung der Reaktionslösung nicht in einkristalliner Form gewinnen. Daher konnte keine Molekülstruktur ermittelt werden.

Die Auswertung der NMR-Spektren des aus dem Ansatz gewonnenen, bis auf koordinierende Anteile lösungsmittelfreien, tiefroten, feinen und stark pyrophoren Feststoffes zeigt jedoch klare und leicht zuordenbare Signale, die auf eine hohe Reinheit des Produkts hindeuten und die Stöchiometrie zu $(\text{TMEDA})_2\text{Li-PbEtHyp}_2$ bestimmen lassen. Die koordinierende Base war zuvor bei Kristallisierungsversuchen gewechselt worden.

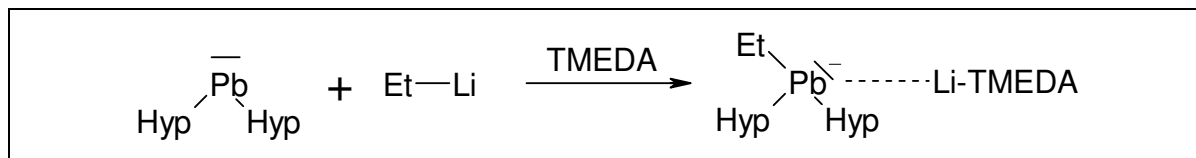


Fig. 167 Darstellung des Ethylplumbanids $(\text{TMEDA})_2\text{Li-PbEtHyp}_2$ (**02I**) als Addukt von Ethyllithium an Dihypersilylplumbylen.

B.4.3.4 - iso-Propylplumbanid (**03^I**)

Ähnlich wie beim Ethylplumbanid **02I** konnte auch beim auf demselben Wege dargestellten Isopropylplumbanid **03^I** keine Kristallisation erreicht werden. (Kristallisierungsversuche aus THF, Et₂O und TMEDA.) Das Produkt konnte jedoch in Form eines roten Feststoffes aus der Reaktionsmischung isoliert werden. Die Zusammensetzung des Feststoffes ließ sich NMR-spektrometrisch als **03^I**·(2-3)Et₂O bestimmen.

Als auffällig festzuhalten bleibt noch die Eigenschaft der Reaktionslösung (die neben dem Produkt noch Tetrakis(trimethylsilyl)silan enthält, bei Temperaturen unter –100° ihre Farbe von rot reversibel hin zu tiefgrün zu verändern.

Darüber hinaus finden sich nach längerer Standzeit große Mengen eines Feststoffes, der ebenso wie überraschenderweise auch konzentrierte Lösungen aus dem Ansatz selbst, ein auffälliges und ungewöhnlich heftiges pyrophores Verhalten zeigt. Die Substanz verbrennt dabei zu einem schwarzen Rückstand, der sich sofort mit einer Schicht massiven, metallischen Bleis überzieht, das vor weiterer Verbrennung scheinbar schützt. Bei Verletzung der Oberfläche entzündet sich der Rückstand aufs Neue bis zuletzt lediglich Reste metallischen Bleis (in einem massiven Stück) zurückbleiben.

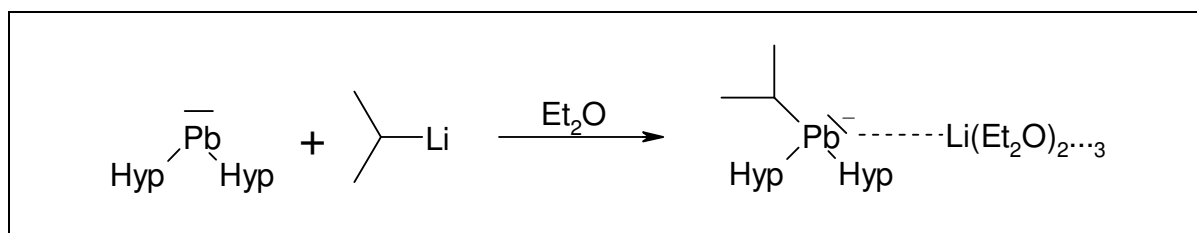


Fig. 168 Darstellung des Isopropylplumbanids $(\text{Et}_2\text{O})_{2.3}\text{Li-Pb}^i\text{PrHyp}_2$ (**03'l**) als Addukt von Isopropyllithium an Dihypersilylplumbylen.

B.4.3.5 - Phenylplumbanid

Aus einer orange-roten etherischen Lösung von Phenyllithium und Dihypersilylplumbylen lässt sich das Addukt **11l** in Form blass gelber bis fast farbloser Kristalle erhalten. Mischungen zu ähnlicher Äther stören dabei die Kristallisation und müssen durch eine stärkere Base ersetzt werden. Im vorliegenden Fall wurde das Phenylplumbanid als Tetrakis-tetrahydrofuranat **11l·4THF** erhalten.

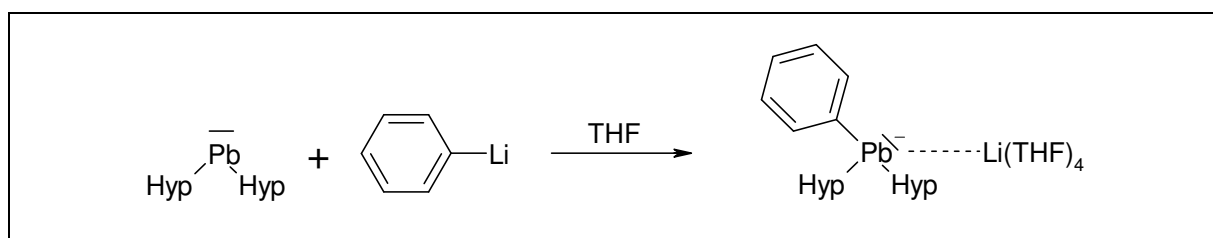


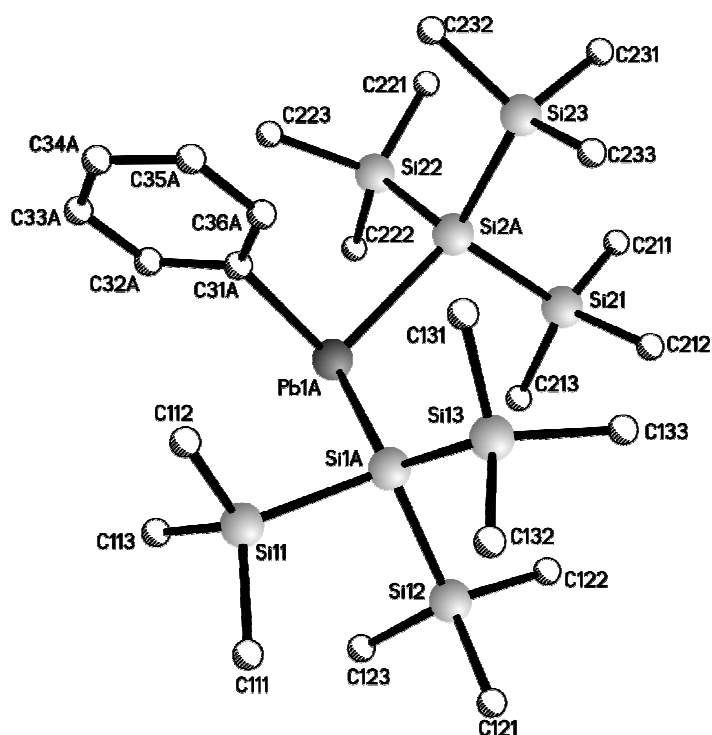
Fig. 169 Darstellung des Phenylplumbanids $(\text{THF})_4\text{Li-PbPhHyp}_2$ (**11l**) als Addukt von Phenyllithium an Dihypersilylplumbylen.

Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 11l

Die Einkristallstrukturanalyse wurde an einem Individuum durchgeführt, das praktisch direkt aus dem aufbereiteten Reaktionsansatz gewonnen worden war. Das Kristallsystem erwies sich als monoklin und die Verfeinerung der Molekülstruktur lieferte trotz einer leichten Verzwillingung gute Ergebnisse (siehe Fig. 170).

Summenformel	LiPbSi ₈ C ₄₀ H ₉₁ O ₄		
Molmasse [g/mol]	1074,98	Daten/Parameter	15271 (+92) / 593
Temperatur [K]	193(2)	GOF	99,4 %
Kristallsystem	monoklin,	R1	0,0410 / 0,0839
Raumgruppe	P2(1)/n	wR2	0,0929
Formeleinheiten	4		
Metrik [Å, °]			
a	14,9454(11)	α	90
b	10,3490(6)	β	96,483(3)
c	38,242(2)	γ	90

Fig. 170 Datenübersicht zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **III**.



Bindungslängen [Å]	
Pb(1A)-C(31A)	2,324(4)
Pb(1A)-Si(2A)	2,7481(12)
Pb(1A)-Si(1A)	2,7664(14)
Si-Si	2,3397-2,3576

Bindungswinkel [°]	
C(31A)-Pb(1A)-Si(2A)	97,41(11)
C(31A)-Pb(1A)-Si(1A)	93,82(11)
Si(2A)-Pb(1A)-Si(1A)	112,59(4)
Si(13)-Si(1A)-Pb(1A)	131,31(6)
Si(11)-Si(1A)-Pb(1A)	102,12(7)
Si(12)-Si(1A)-Pb(1A)	105,92(6)
Si(21)-Si(2A)-Pb(1A)	107,99(6)
Si(22)-Si(2A)-Pb(1A)	99,58(6)
Si(23)-Si(2A)-Pb(1A)	129,04(6)

Fig. 171 Molekülstruktur des Anions von Verbindung **III** ohne Lagefehlordnungen und mit ausgewählten Parametern. Als Kation steht dem gezeigten Plumbanid-Anion vierfach durch THF koordiniertes Li⁺ entgegen. Das Anion ist in allen Atomen fehlgeordnet, ausführliche Daten (Atomkoordinaten mit Besetzungsfaktoren, Bindungswinkel und -längen finden sich im Anhang E.1 in Fig. 249ff).

Das Anion von **III** ist in allen Atomkoordinaten lagefehlgeordnet, wobei die Lagen der Atome der gezeigten Struktur mit nahezu 95% besetzt ist. Fig. 172 und Fig. 173 zeigen den

Versuch, die Struktur des Phenylplumbanids **11I** mit der des Iodphenylplumbans **11a** bzw. mit der des Methylplumbanids **01I** zur Deckung zu bringen.

Erwähnenswert ist unter den Strukturparametern, die sich ansonsten recht unspektakulär zwischen die der anderen charakterisierten Plumbanide einordnen, die auffällig große Winkelsumme am Bleiatom, die mit 309° den größten Wert unter den untersuchten Anionen einnimmt. Sie korreliert dabei mit einer markanten Stumpfheit der „trigonalen Pyramide“ am Bleiatom. Damit geht eine Verminderung des Raumwinkelanteils des „freien Elektronenpaares“ einher, erklärbar durch den erhöhten sterischen Anspruch des Phenylrestes und durch die hohe Elektronendichte im Bereich des Aromaten.

Dieses Phänomen findet sich entsprechend auch beim para-Tolylplumbanid **14k** (siehe Fig. 153-Fig. 155), jedoch deutlich schwächer ausgeprägt beim Methyl-(**01I**), n-Butyl und den Iodoplumbaniden (**90I/h**).

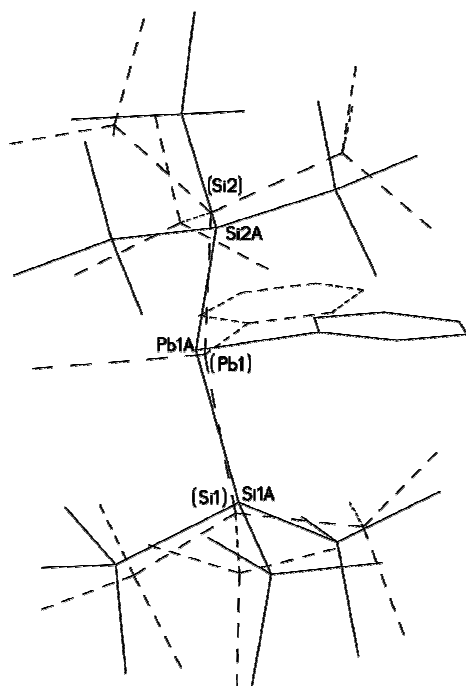
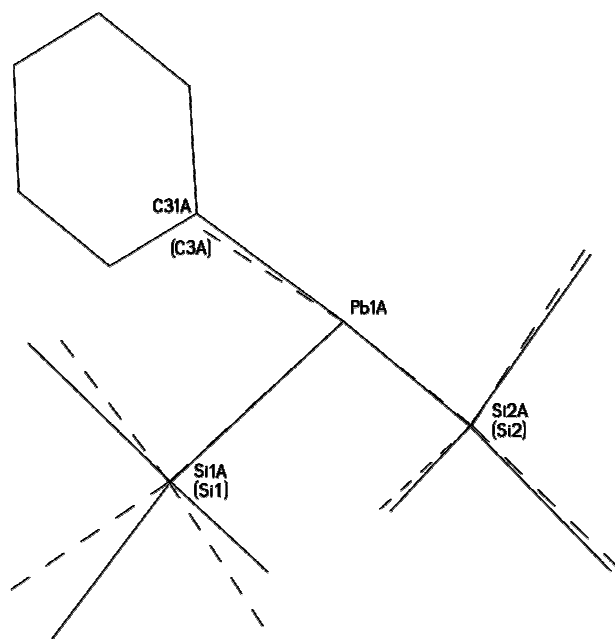


Fig. 172 Schematischer Vergleich der Molekülstrukturen des Phenylplumbanid-Anionss **11I** (durchgezogene Linien) mit dem Iodphenylplumban **11a**. (gestrichelte Linien). Während sich der Bereich Si-Pb-Si recht gut zur Deckung bringen lässt (Winkel beim Plumbanid ähnlich wie beim Vergleich des Methylplumbans/-plumbanids verringert) zeigt sich eine deutliche rotatorische Verstellung des Arylrings.

Fig. 173 Schematischer Vergleich der Molekülstrukturen des Phenylplumbanids **III** (durchgezogene Linien) und des Methylplumbanids **0II** (gestrichelte Linien). Man erkennt einen hohen Grad an Kongruenz, aber auch den vergleichsweise abgestumpften „Öffnungswinkel“ am Bleiatom..



B.5 PLUMBYL-RADIKALE

B.5.1 – Einleitung: Bekannte Synthesewege von Tetrylradikalen

Die Darstellung stabiler oder persister Tetryl-Radikale erfordert zunächst die Ausbildung des ungepaarten Elektrons – dies geschieht entweder direkt am Zielmolekül – etwa durch Ein-Elektronen-Reduktion eines Tetrans bzw. durch Ein-Elektronen-Oxidation eines Tetranids oder durch Photolyse und homolytische Bindungsspaltung an einer Verbindung eines vierfach koordinierten Tetrels. Ebenso kann die Radikaleigenschaft auch durch ein anderes Teilchen, etwa ein radikalisches Intermediat, das auf ebensolche Weise gebildet wurde, übertragen werden. Für sämtliche Fälle sind aus dem Bereich der Tetryle Vertreter bekannt.

Bei den Stannylen und Plumbylen dominieren die in-situ-Erzeugungen der Radikaleigenschaft am tetrelhaltigen Molekül direkt, wobei die ersten bekannten Zinn(III)-Radikale (Lappert et al.) aus dem 70er Jahren durch Photolyse und anschließende Übertragung der Radikaleigenschaft durch Addition erzeugt worden waren und insofern einen Mischfall darstellten (Fig. 174).^[78, 79, 81]

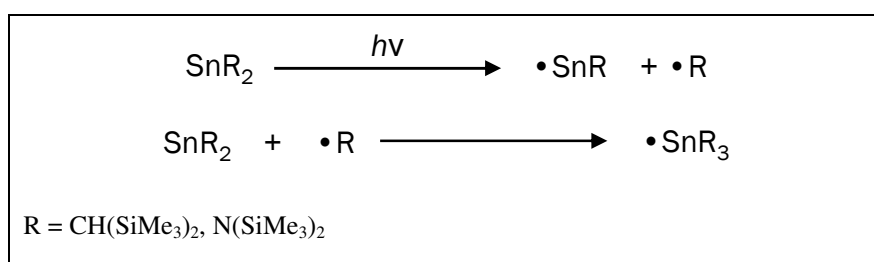


Fig. 174 Photochemische Bildung der Zinn(III)-Radikale $\text{Sn}[\text{T}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (mit $\text{T}=\text{N}, \text{CH}$)^[78, 79, 81]

Die Stabilisierung der gebildeten Radikale beruht hauptsächlich auf dem Vorhandensein elektronenreicher, elektronegativer Atome in unmittelbarer Nähe des radikalischen Zentrums und auf einer Delokalisation des ungepaarten Elektrons und/oder einer sterischen Abschirmung des Radikalzentrums durch raumgreifende Substituenten.^[82, 83]

Die Darstellung der ersten persistenten silylsubstituierten Zinn(III)-Radikale gelang erst 2002 Sekiguchi et al. durch Oxidation eines entsprechenden Stannanids.^[76, 77]

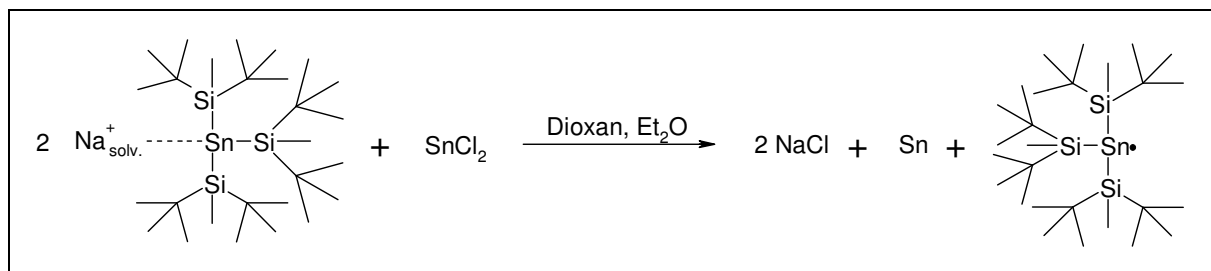


Fig. 175 Darstellung des Zinn(III)-Radikals durch Oxidation eines Stannanids mit Zinn(II)chlorid nach Sekiguchi. (Die gleiche Synthese gelang auch für die entsprechenden Silyl- bzw. Germylradikale wobei als Oxidationsmittel GeCl_2 diente).

Die ersten bekannten, jedoch lediglich alkyl- bzw. arylsubstituierten und daher transienten, Bleiradikale wurden in inerten Matrices synthetisiert, wobei symmetrisch substituierte Tetraorganylplumbane PbR_4 oder Halogentriorganylplumbane XPbR_3 als Ausgangssubstanz dienten und zur Darstellung der Plumbyle mit elementarem Natrium reduziert oder durch γ -Strahlung photolysiert wurde.^[80, 87, 88]

Die Darstellung der ersten silylsubstituierten Plumbylradikale durch Förster und Klinkhammer 2006/07 gelang durch Reaktion von KEs^{60} mit PbNsi^{61} in n-Pentan bei -60°C . Ursprünglich sollten gemäß vorhergegangener Erkenntnisse neue homoleptische Plumbylene dargestellt werden. Diese Synthese gelang für Silylsubstituenten mit höherem sterischen Anspruch als bei Hyp (etwa Hyp^{62} , Hybu^{63}) glatt, jedoch bildete sich bei der gleichen Reaktion mit weniger raumgreifenden Silylresten zusätzlich das entsprechende Blei(III)-

⁶⁰ $\text{Esi} = -\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$

⁶¹ $\text{Nsi} = -\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

⁶² $\text{Hyp} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_2^i\text{Pr}_3$

⁶³ $\text{Hybu} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$

Radikal, das durch sehr breite, intensive Signale im NMR-Tiefeld (typisches Bild für paramagnetische Spezies) auf sich aufmerksam machte.

Interessant ist dabei die Tatsache, dass - wie Fig. 176 zeigt – alleine die Wahl des Silylrestes bestimmt, welcher Syntheseweg bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen eingeschlagen wird.^[70, 115, 157]

Syntheseverlauf	R	Verhältnis PbNsi ₂ :KR
$PbNsi_2 + 2KR \xrightarrow{Pen\ tan,\ T=-60^\circ C} \overline{PbR_2} + 2KNsi$	R ≥ Hyp (Hyp, Hypro, Hybu)	1:2
$1,5\ PbNsi_2 + 3KR \xrightarrow{Pen\ tan,\ T=-60^\circ C} \bullet PbR_3 + 3KNsi + 0,5\ Pb$	R < Hyp (z.B. Esi)	1:2
$PbNsi_2 + 3KR \xrightarrow{Toluol,\ T<-40^\circ C} (Tol)KPbR_3 + 2KNsi$		1:3
$PbNsi_2 + 3KR \xrightarrow{Toluol,\ T>-40^\circ C} (Tol)KPbBzR_2 + 2KNsi + HR$		1:3

Fig. 176 Reaktionsverläufe bei Umsetzung von Bleiamid PbNsi₂ mit Kaliumsilaniden KR in Variation der Verhältnisse, Reaktionstemperaturen und Solventien. Bei gleichem Reaktantenverhältnis entscheidet alleine der sterische Anspruch des Silylrestes R, ob sich ein Plumbylen PbR₂ oder ein Plumbyl-Radikal PbR₃ bildet.^[70, 115, 157]

Die gleichen Radikale, im Übrigen prinzipiell auch die homologen Stannyle, lassen sich kontrolliert darstellen durch Aufspaltung der Synthese in die Teilschritte, die sich dahinter offenbar verbergen, nämlich die Darstellung des Tetrylens (Fig. 176, Zeile 1), die anschließende Addition einer Einheit Kaliumsilanid (2. Teilschritt in Zeile 3) zum isolier- und lagerfähigen Tetranid und schließlich in die gezielte Oxidation zum Tetryl-Radikal unter Einsatz einer halben Einheit des Amids (3. Teilschritt in Zeile 2). Diese Darstellungsweise in Einzelschritten bietet den Vorteil, dass das neben dem Radikal anfallende, in koordinierenden Lösungsmitteln schwer abtrennbare Kaliumamid KNsi, mengenmäßig reduziert, nämlich auf ein Minimum (eben nur die bei der eigentlichen Oxidation anfallende eine Formeleinheit) beschränkt werden kann, da die bei der/den Vorstufen gebildeten Anteile KNsi bereits bei der

Aufbereitung der stabileren, besser handhabbaren und damit auch leichter zu reinigenden Zwischenprodukten hatten entfernt werden können.^[157]

Die Umsetzungen wurden bei tiefer Temperatur ausgehend von Kaliumsilaniden-Diethyletheraten bzw. Tetrahydrofuranaten in Pentan bzw. Diethylether durchgeführt.

Das Plumbyl-Radikal fällt in Form grüner nadelförmiger Kristalle an, das Stannyl bildet braune, stäbchenförmige Kristalle.^[89, 157]

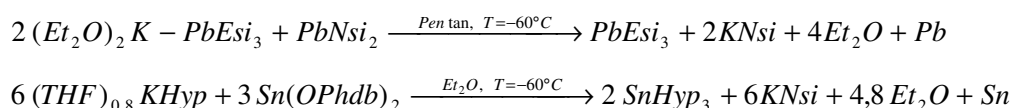


Fig. 177 Darstellung der strukturell charakterisierten Tetryle nach Förster und Klinkhammer

Wie Fig. 177 zeigt verwendeten Förster und Klinkhammer neben dem Amid ENsi₂ auch das Phenolat E(OPhdb)₂⁶⁴. Der Vorteil bei Verwendung dieses Reagenz liegt in der besseren Abtrennbarkeit des schlecht löslichen Kaliumphenolats in Ethern – jedoch erschwert die Bildung unbekannter Nebenprodukte die Aufreinigung des Produkts und verhindert im Einzelfall (Plumbyl) eine erfolgreiche Kristallisation. Im Falle des Stannyls hingegen wurde diese durch das nicht abtrennbare Kaliumamid verhindert, so dass nur die Verwendung des Phenolats zur erfolgreichen Synthese führte. In beiden Fällen ist auch eine Oxidation mit dem Phenol HOPhdb direkt denkbar und führt zu NMR-spektrometrisch überprüfbaren Erfolgen, die sich jedoch nicht durch Kristallisation und vollständige strukturelle Charakterisierung untermauern lassen, da sich zugleich durch Hydrolyse beträchtliche Mengen der Silane HR (R=Esi,Hyp) bilden.^[89, 157]

Der von Förster und Klinkhammer gefundene Syntheseweg wurde zuletzt von Kirsten und Klinkhammer durch die erfolgreiche Darstellung zweier weiterer, strukturell charakterisierter Sn(III)- bzw. Pb(III)-Radikale mit dem im Vergleich zum Hyp-Rest weniger raumgreifenden

⁶⁴ -OPhdb = -O-C₆H₃^tBu₂-2,6

Prosi-Rest⁶⁵ belegt. Dabei wurde die Möglichkeit des Einsatzes des Phenolats E(OPhdb)₂ (E=Sn,Pb) weiter verfolgt und untersucht.^[90]

Fig. 178 gibt eine kurze Übersicht über die bisher (vor der Fertigstellung der dieser Arbeit zu Grunde liegenden Untersuchungen) in der Arbeitsgruppe Klinkhammers synthetisierten, ersten Blei(III)- und Zinn(III)trisilylradikale.^[89, 90, 157]

Rest R	Verbindung	Kristallstruktur	Oxidationsmittel → Syntheseerfolg	Lit.
Esi	•SnEsi ₃	nein	Sn(OPhdb) ₂ → nur Lösung	[90]
	•PbEsi ₃	ja	PbNsi ₂ → Kristalle	[89]
			Pb(OPhdb) ₂ , HOPhdb → nur Lösung	[157]
Prosi	•SnProsi ₃	ja	Sn(OPhdb) ₂ → Kristalle	[90]
	•PbProsi ₃	ja	Pb(OPhdb) ₂ → Kristalle	[90]
Hyp	•SnHyp ₃	ja	Sn(OPhdb) ₂ → Kristalle	[89] [157]
	•PbHyp ₃	nein	PbNsi ₂ , Pb(OPhdb) ₂ → nur Lösung	[89] [157]

Fig. 178 Überblick über Plumbyle und Stannyle des Typs ER₃ nach der Methode von Klinkhammer et al.^[89, 90, 157]

Wie bereits in Teil A beschrieben, sind die nach der Methode von Klinkhammer et al. durch Oxidation der (teilweise in situ zuvor dargestellten) Plumbanide erhaltenen Trisilylplumbyle bei tiefer Temperatur persistent bis stabil (vor allem im trockenen Zustand).

Der von Förster und Klinkhammer (auch kinetisch) untersuchte Zerfall^[89, 157] bei Raumtemperatur führt im Falle des •PbEsi₃ in einer Disproportionierung nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ($t_{1/2}^{RT} = 8,5h (C_6D_6)$) glatt zu elementarem Blei und

⁶⁵ -Prosi = Si(SiMe₃)ⁱPr

Tetrasilylplumban. Die durch lineare Regression in einer Arrhenius-Auftragung ermittelte Aktivierungsenergie von 96 kJ/mol entspricht auffällig gut der quantentheoretisch berechneten Aktivierungsenergie für die Dissoziation einer Pb-Si-Bindung, so dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Bildung des transienten Plumbylens PbEsi_2 zu sein scheint.

Im Falle der Trihypersilyltetryle $\bullet\text{EHyp}_3$ deutet sich ein Zerfall unter Abspaltung einer Hypersilylgruppe einerseits EPR-spektrometrisch und andererseits durch die Bildung von Tetrylenen und Bihypersilyl Hyp-Hyp an.

Auch das Auffinden des Trihypersilylplumbyls in Lösungen von Dihypersilylplumbylen ist über eine Abspaltung von $\bullet\text{Hyp}$ -Radikalen, die anschließend an PbHyp_2 addieren, erklärbar.

In diesem Sinne sind sowohl der bekannte Zerfall von Plumbylen PbHyp_2 zu Blei und Bihypersilyl Hyp_2 als auch der beschriebene Zerfall der Hypersilyltetryle unter Einbeziehung der Abspaltbarkeit von $\bullet\text{Hyp}$ -Radikalen von Pb-Hyp-Verbindungen als Ausgangspunkt vereinbar. Auch der Zerfall des Plumbylens $\bullet\text{PbEsi}_3$ in Blei und Tetrasilylplumban PbEsi_4 ist über eine Abspaltung von $\bullet\text{Esi}$ -Radikalen initiativ schlüssig – die Untersuchungen Försters und Klinkhammers anhand der gemessenen Aktivierungsenergie im Vergleich zu berechneten Pb-Si-Dissoziationseenthalpien untermauern diese These.^[157, 174]

Bei der Darstellung des (nicht kristallisierten) Stannyls SnProsi_2 ⁶⁶ durch Kirsten und Klinkhammer fand sich mit dem Hexastannaprisman ($\text{Sn}_6\text{Prosi}_6$) ein unerwartetes Neben- oder Zerfallsprodukt in der Reaktionsmischung. Neben anderen Ansätzen könnte auch in diesem Falle eine Abspaltung von $\bullet\text{Prosi}$ -Radikalen Ausgangspunkt einer Reaktionskette sei, die ihr Ende im relativ stabileren Prisman findet. Zumindest wurde bei der versuchten Darstellung des Supersilylstannylens SnSsi_2 ⁶⁷ ebenfalls das zugehörige Stannaprisman entdeckt, was jedoch andere Synthesewege nicht ausschließt.

⁶⁶ -Prosi = $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Pr}$

⁶⁷ -Ssi = $-\text{Si}^t\text{Bu}_3$

Aufgrund der Erkenntnisse Försters und Klinkhammers wurde für die in dieser Arbeit untersuchten Oxidationen von Plumbaniden zu Zwecken einer EPR-spektrometrischen Untersuchung nur das Bleiamid PbNis_2 verwendet, da die Bildung des schwer abtrennbaren Lithiumamids LiNsi zwar einer Kristallisation, aber nicht einem EPR-Experiment entgegenstehen, wohingegen jedoch die Bildung von (teilweise unbekannten) bleihaltigen Nebenprodukten (wie im Falle der Verwendung des Bleiphenolats Pb(OPhdb)_2) neben einer Ausbeuteminderung auch negative katalytische Wirkung auf die zu untersuchenden Radikale besitzen könnten. Die Neigung zur Hydrolyseförderung des reinen Phenols (HOPhdb) begründete den Ausschluss dieses Reagenz.

B.5.2 – Plumbylradikale durch Oxidation von Plumbaniden oder Reduktion von Plumbanen

Zu diesem Abschnitt sei vorab auf die mittlerweile in *Inorganic Chemistry* erschienene Publikation „*Persistent Radicals of Trivalent Tin and Lead*“^[175] hingewiesen, die aus der Zusammenarbeit unserer Arbeitsgruppe mit dem Max-Planck-Institut für Polymerforschung hervorging und in deren Rahmen auch dieser Abschnitt der vorliegenden Arbeit entstand.

B.5.2.1 – Allgemeine Darstellungsweisen

Zur Oxidation der Plumbanide und Synthese der Plumbylradikale eignen sich grundsätzlich verschiedene Reagenzien. Im konkreten Fall wurde wie bereits oben beschrieben und begründet (B.5.1) die Verwendung von PbNsi_2 ⁶⁸ als Oxidationsmittel der Umsetzung mit Pb(OPhdb)_2 ⁶⁹ (Bleiphenolat) bzw. mit dem entsprechenden Phenol als Oxidationsmittel vorgezogen.

Prinzipiell ist auch eine Reduktion von Plumbanen denkbar. Die im Rahmen dieser Arbeit ausführlich untersuchten Halogendi-hypersilylorganylplumbane eignen sich insofern, als dass es denkbar erscheint, das Halogen(id) durch ein geeignetes Reduktionsmittel zu abstrahieren (Ein-Elektronen-Reduktion, homolytische Bindungsspaltung). Diese Überlegung lag den zuvor beschriebenen Umsetzungen zu Grunde, bei denen jedoch keine Radikale in makroskopischem Maßstab erhalten werden konnten. Nichtsdestotrotz wurden für die Untersuchungen in diesem Abschnitt auch solche Zubereitungen herangezogen. Insbesondere die EPR-spektrometrische Untersuchung sollte auch den Nachweis sehr geringer Mengen radikalischer Verbindungen ermöglichen.

⁶⁸ -Nsi = -N(SiMe₃)₂

⁶⁹ -OPhdb = -O-C₆H₃^tBu_{2-2,6}

Schließlich existiert auch die Möglichkeit der Übertragung der Radikaleigenschaft von einer Spezies zur nächsten. Dieser Syntheseweg wurde in diesem Abschnitt zwar nicht gezielt untersucht, jedoch tritt als Nebenreaktion vermutlich regelmäßig dieser Prozess auf, indem ein Hypersilylradikal, das zuvor als Zerfallsprodukt aus anderen radikalischen Spezies, möglicherweise den Zielprodukten, entstanden ist, mit einem Molekül Dihypersilylplumbylen reagiert, wodurch (zumindest intermediär) das Trihypersilylplumbyl-Radikal gebildet wird.

Für ESR-Experimente zum Nachweis der Bildung von Radikalen bei der beschriebenen Oxidation der Plumbanide wurden möglichst exakt abgemessene Probenmengen derselben und des zur Oxidation benötigten Bleiamids im Stoffmengenverhältnis 2:1 in einer 1:1-Mischung aus n-Pentan und n-Heptan suspendiert bzw. gelöst, zusammengegeben und in einem ESR-Röhrchen eingefroren.

Für NMR-spektrometrische Untersuchungen wurde jeweils ebenfalls eine Probe des lösungsmittelfreien Produkts in Deuterobenzol gelöst. Jedoch brachten diese Untersuchungen bislang aufgrund der geringen Quantität der interessanten Produkte gegenüber anderen Spezies keine verwertbaren Ergebnisse.

Für EPR-Experimente an Reaktionsprodukten aus Reduktionen der Plumbane wurden direkt aus den Reaktionsmischungen derselben Proben herausgenommen.

Für Darstellungsversuche im Gramm-Maßstab wurde auf übliche Schlenkgefäße und Arbeitsweisen zurückgegriffen, wobei als Lösungsmittel neben n-Pentan (in diesem Falle wurde das vorgelegte Lithiumplumbanid suspendiert) auch Mischungen von n-Pentan und Diethylether zum Einsatz kamen.

B.5.2.2 – Oxidation des Lithiummethylplumbanids **01I** Darstellungsversuch des Methylplumbyl-Radikals **01x**

Der Versuch, durch Oxidation mit Bleiamid⁷⁰ PbNsi₂ aus dem Lithiummethylplumbanid **01I** (vorliegend als TMEDA-Addukt) das Methylplumbyl-Radikal **01x** zu erzeugen, führt unter anderem zur Bildung des Dimethylplumbans **01d**, das schon aus den Zerfallsreaktionen (Thermolyse, Reduktion) des Iodmethylplumbans **01a** bekannt ist.

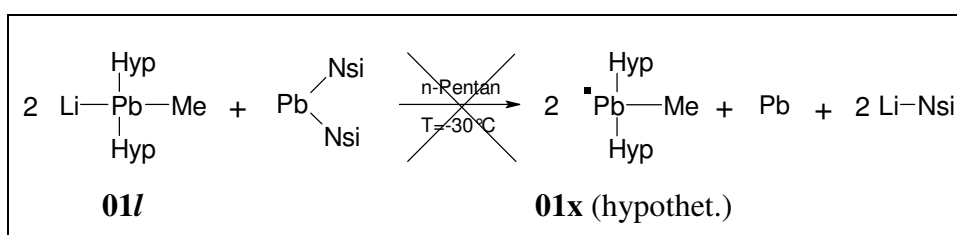


Fig. 179 Gescheiterter Darstellungsversuch des Methylplumbanyl-Radikals **01x** durch Oxidation des Methylplumbanids **01I** mit dem Bleiamid PbNsi₂. **01I** lag als TMEDA-Addukt vor, LiNsi wurde röntgen-diffraktometrisch nachgewiesen.

Die Identifikation der weiteren Produkte über das NMR-Spektrum ist an einigen Stellen jedoch nicht eindeutig. Neben auffälligen Signalen des Bleiamids (Überschuss bzw. nicht stöchiometrisch oder gar nicht abreagiert, s.u.) findet sich das Lithiumhypersilanid·TMEDA, das röntgen-diffraktometrisch nachgewiesen werden konnte, von dem sich aber kein sauberes Reinspektrum erhalten ließ. Weitere triviale Nebenprodukte sind nicht auffällig, markant ist jedoch die blau-grüne Farbe der Reaktionslösung, die die Existenz weiterer, unbekannter Produkte andeutet, eventuell Plumbylene (auch ein TMEDA-Addukt an Dihypersilylplumbylen ist denkbar, wenn auch durch die an sich vorgesehene Oxidation nicht erklärbar) oder unbekannte, auffällig gefärbte radikalische Spezies.

Das EPR-Spektrum der Messungen bei tiefer Temperatur (103K) und bei Raumtemperatur beweist jedoch, dass außer dem bei allen Reaktionen auftretenden Hypersilylradikal keine andere EPR-aktive Spezies in nachweisbarer Quantität gebildet wird.

⁷⁰ Nsi = -N(SiMe₃)₂

Führt man hingegen eine Probe aus der Reduktion des Methylplumbans **01a** (Reduktionsmittel Kaliumhypersilanid) einer EPR-spektrometrischen Untersuchung zu, so erkennt man zusätzliche Signale des Trihypersilylplumbyl-Radikals. Die selbe Probe enthält auch das Dihypersilylplumbylen, das vermutlich mit dem Hypersilyl-Radikal zu PbHyp_3 reagiert. Aufbereiten dieser Probe und Entfernen des Plumbylens führt sofort auch zum Verschwinden der Signale des Trihypersilylplumbyls.

Der genaue Mechanismus bleibt im Dunkeln, die Reaktionsgleichung der Bildung des Dimethylplumbans **01d** kommt, analog der Thermolyse und der Reduktion des Plumbans, im Prinzip ohne den Einfluss eines Oxidationsmittels aus:

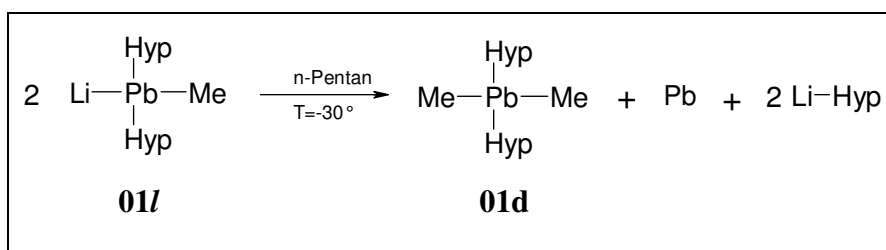


Fig. 180 Tatsächlicher Reaktionsverlauf beim Versuch der Oxidation des Methylplumbanids **01l**.

Das ^1H -NMR-Spektrum sei hier exemplarisch in einem Auszug gezeigt, der alle Signale beinhaltet. Auffällig ist die einfache Struktur und Übersichtlichkeit des Spektrums.

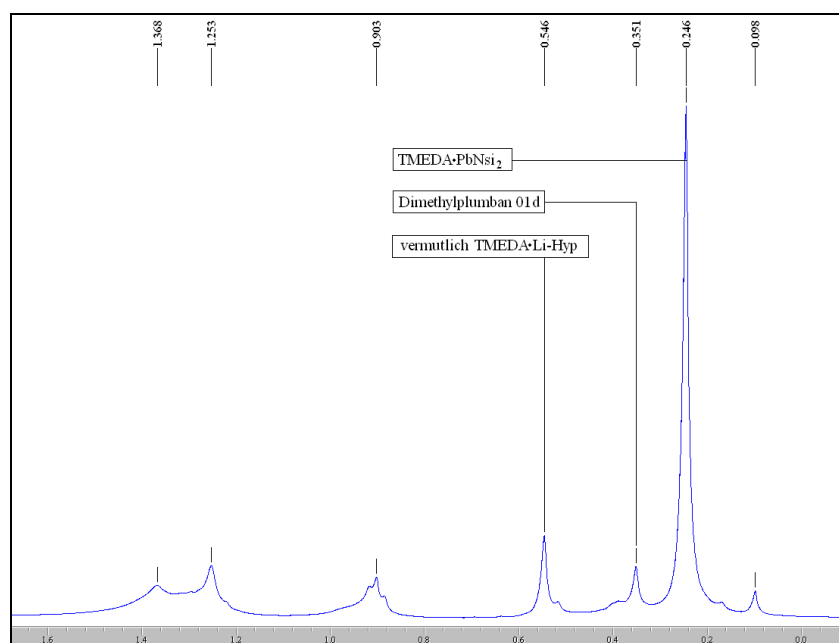


Fig. 181 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung der Oxidation von TMEDA Lithiummethylplumbanid mit (teilweise nicht gesicherten) Produkten.

B.5.2.3 – Oxidation des Lithiumethylplumbanids 02l**Darstellung des Ethylplumbyl-Radikals 02x**

Die Oxidation des Ethylplumbanids **02l** liefert im Hinblick auf das Ziel, neue radikalische, Blei-zentrierte Spezies darzustellen, aussichtsreichere Ergebnisse. Eine Ursache könnte in der geringeren Umlagerungstendenz der Ethylgruppe liegen. Die Bildung eines Diethylplumbans konnte schon bei den Thermolysen der Plumbane nicht beobachtet werden (vgl. Umsetzungen der Methylverbindungen **01**).

Die ursprünglich rot-orange-farbene Eduktlösung färbt sich im Laufe der Reaktion mit dem Bleiamid deutlich olivgrün-braun. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird die Probe einem EPR-Experiment zugeführt. Dabei ergeben sich interessante Spektren mit auswertbaren Ergebnissen, die ganz offenbar die Existenz einer radikalischen Spezies belegen.

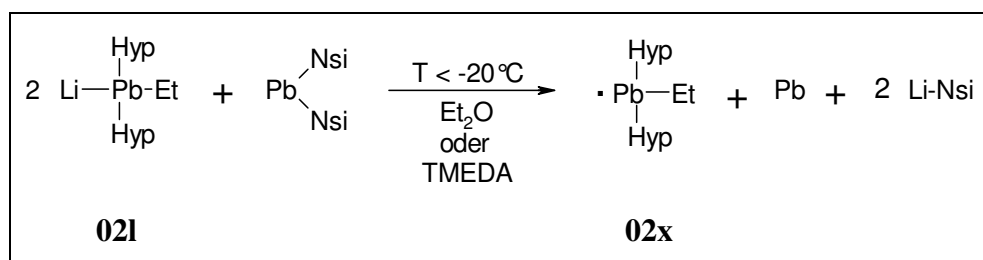


Fig. 182 Oxidation des Lithiumethylplumbanids **02l** zum Ethyldihypersilylplumbyl-Radikal.

Untersuchungen bei Tieftemperatur (103K)

Mit einem g-Tensor von [2,226; 2,079; 1,8901] mit charakteristisch voneinander verschiedenen Raumkomponenten g_{ii} weist die beobachtete Verbindung (vermutlich das Ethyldihypersilylplumbyl-Radikal **02x**) auffällig rhombischen Charakter auf, was auf eine pyramidale Struktur und damit auf einen erhöhten s-Charakter des Spin-tragenden Orbitals schließen lässt, wie sie für eine am zentralen Bleiatom asymmetrisch substituierte Anordnung nicht anders zu erwarten wäre. Das am Glas gemessene Spektrum weist somit erwartungsgemäß keine axiale Symmetrie aus. In entsprechender Analogie ist auch der Hyperfeinaufspaltungstensor mit $A = [104,0; 142,0; 147,0]$ mT zu interpretieren und weist

auf im Vergleich zu symmetrischen Blei(III)-Vertretern größere Hyperfeinaufspaltungen hin. Der recht stark anisotrope g-Tensor sowie der vergrößerte isotrope g-Wert deuten auf eine markante Spin-Bahn-Kopplung am Bleiatom hin.

Förster und Kirsten fanden bei ihren Untersuchungen^[89, 157, 90] an symmetrischen Plumbyl-Radikalen (PbHyp_3 , PbEsi_3 ⁷¹) abgesehen von axialer Symmetrie ebenfalls stark anisotrope g-Tensoren, siehe Überblick Fig. 193.

Die relativ große Breite der Signale ist wahrscheinlich als Resultat unter anderem aus einer beschleunigten Relaxation in Folge der starken Spin-Bahn-Kopplung zu sehen. Ein weiterer Beitrag zu zur Linienbreite könnte aus den nicht vollständig aufgelösten Kopplungen zu den gebundenen Protonen resultieren.

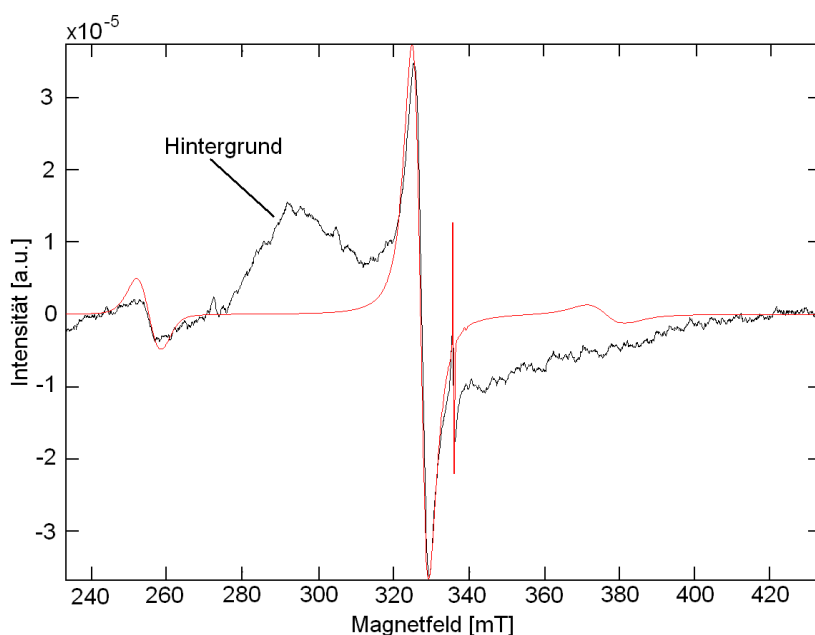


Fig. 183 CW-EPR-Spektrum (X-band, 103K, MiniScope) der Reaktionsmischung der Oxidation von **02l** (schwarze Kurve) und Simulation des Spektrums des Radikals **02x** ($\text{Pb}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_2\text{Et}$, rote Kurve) in einem glasartigen Alkangemisch.

$$[g_{xx}; g_{yy}; g_{zz}] = [2,226; 2,079; 1,8901]; g_{iso} = 2,055$$

$$A(^{207}\text{Pb}) = [105,6; 124,6; 147,3] \text{ mT}; A_{iso}(^{207}\text{Pb}) = 125,8 \text{ mT}$$

⁷¹ Esi = $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$

Untersuchungen bei Raumtemperatur

Die EPR-Experimente bei Raumtemperatur liefern vergleichbare Ergebnisse. Zusätzlich zu den Signalen des Ethyldihypersilylplumbyls weist das Spektrum auch wieder die Kennlinie des Hypersilyl-Radikals auf, das offenbar bei erhöhter Temperatur ständig als Zerfallsprodukt anfällt und mit einer Reaktionsgeschwindigkeit in höherer Größenordnung zu Tetrakis(trimethylsilyl)silan, Bihypersilyl und Hypersilan abgebaut wird und daher in den Tieftemperaturspektren nicht mehr auftaucht. Dieser Effekt zeigte sich auch bei anderen Untersuchungen. Das bei anderen Experimenten, unter anderem auch von Förster und Kirsten, häufig auftretende Addukt des Hypersilylradikals an das Dihypersilylplumbylen, das Trihypersilylplumbyl^[89,90], ist in diesem Spektrum nicht zugegen, was einen Abbau des Hypersilyls auf anderem Wege, etwa wie oben beschrieben, nahelegt.

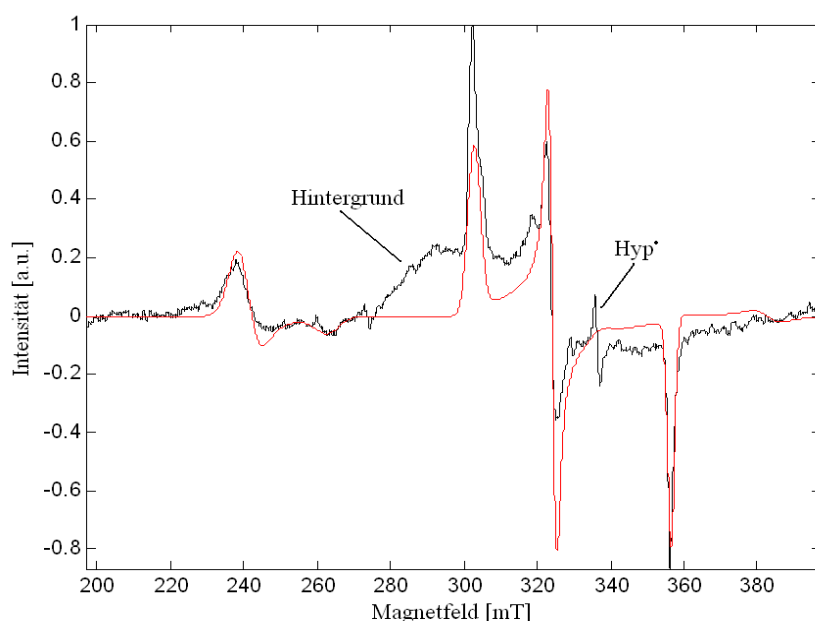


Fig. 184 CW-EPR-Spektrum (X-Band, Raumtemperatur, Miniscope) der Reaktionsprodukte der Oxidation von **02I** (schwarze Kurve) sowie Simulation des Spektrums des Radikals **02x** ($\text{Pb}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_2\text{Et}$, rote Kurve) in einem Alkangemisch bei Raumtemperatur.

Das Spektrum zeigt als

hauptsächlichen Unterschied zum Experiment bei Tieftemperatur Fig. 182 das Signal des Hypersilyl-Radikals.

$g_{\text{iso}} = 2,055$ (ungleich dem arithmetischen Mittel des g-Tensors)

$A_{\text{iso}} = 125,9 \text{ mT}$ (gleich dem arithmetischen Mittel des A-Tensors).

B.5.2.4 – Oxidation des Lithiumisopropylplumbanids 03^i_l Darstellungsversuch des Isopropylplumbyl-Radikals 03^i_x

Die vom Darstellungsversuch von 03^i_l und 03^i_a bekannte Instabilität des Blei-gebundenen Isopropylrestes verminderte dabei nicht den Erfolg des Oxidationsversuchs, vielmehr ergibt sich sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Tieftemperatur (103K) ein ausgesprochen aufschlussreiches EPR-Spektrum

Bei einer ersten Messung, bei der versuchsweise in einer Ein-Topf-Reaktion Plumbylen, Isopropyl-lithium und Bleiamid als Oxidationsmittel in stöchiometrischen Verhältnissen in der genannten Reihenfolge in Di-n-butylether zusammengegeben wurde, fand sich darüber hinaus das Signal des symmetrischen $PbHyp_3$, das anhand von Vergleichsspektren von Förster^[89, 157, 174] identifiziert werden konnte. Diese Tatsache ist insofern nicht überraschend, als diese Verbindung bislang bei allen EPR-Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe in Verbindung mit Plumbylen als Vorläufer oder Folgeprodukt nachgewiesen werden konnte, was bei der vorliegenden Untersuchung durch die Reaktionsbedingungen in situ und das verwendete Lösungsmittel der Fall war. Vor allem das durch das Isopropyl-lithium vorgegebene Solvens bewirkt eine Stabilisierung sowohl des Plumbylens als Edukt als auch des intermediär gebildeten Plumbanids 03^i_l und verlangsamt die Bildung des Radikals 03^i_x , so dass zum Zeitpunkt des EPR-Experiments noch Plumbylen und damit auch $PbHyp_3$ in der Reaktionsmischung hätte vorliegen können.

Bei seiner Bildung könnte das Hypersilyl-Radikal, das im EPR-Spektrum bei Raumtemperatur nachgewiesen werden können, eine Rolle spielen, ebenso wie es als Vorläufer der bei der Reaktion anfallenden trivialen Produkte wie Bihypersilyl, Hypersilan und Tetrakis(trimethylsilyl)silan, welches röntgendiffraktometrisch nachgewiesen wurde, verstanden werden kann.

Um die Übersichtlichkeit der Produkte zu erhöhen, wurde in einer zweiten Durchführung nach der Umsetzung von Plumbylen und Isopropyl-lithium zum Isopropylplumbanid 03^i_l das Lösungsmittel komplett abdestilliert und nach der folgenden Oxidation mit $PbNsi_2$ in n-Pentan wiederum das Lösungsmittel komplett entfernt, so dass davon ausgegangen werden konnte, dass auch zuvor das Plumbanid koordinierende Anteile nicht mehr vorhanden sein würden.

Die so gewonnene Probe wurde in einem Alkangemisch einem EPR-Experiment zugeführt. Das Spektrum der Probe bei Raumtemperatur zeigt entsprechend der beschriebenen Aufbereitung keine erkennbaren Signale des PbHyp_3 mehr, dafür hingegen sehr deutlich das oben beschriebene rhombische Signal, das rein qualitativ sehr gut zur Deckung zu bringen ist mit einer groben Simulation des gesuchten **03ⁱx**. Dementsprechend sollte auch das Isopropylplumbyl-Radikal erwartungsgemäß eine pyramidale, nicht achsensymmetrische Struktur aufweisen.

Im zugehörigen Tieftemperaturspektrum findet sich darüber hinaus das bekannte Signal des Hypersilyl-Radikals. Auch hier findet sich eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation.

Berechnungen von g- und A-Werten wurden nicht vorgenommen, das Spektrum wurde, auch aufgrund der sehr geringen Intensitäten, rein qualitativ betrachtet.

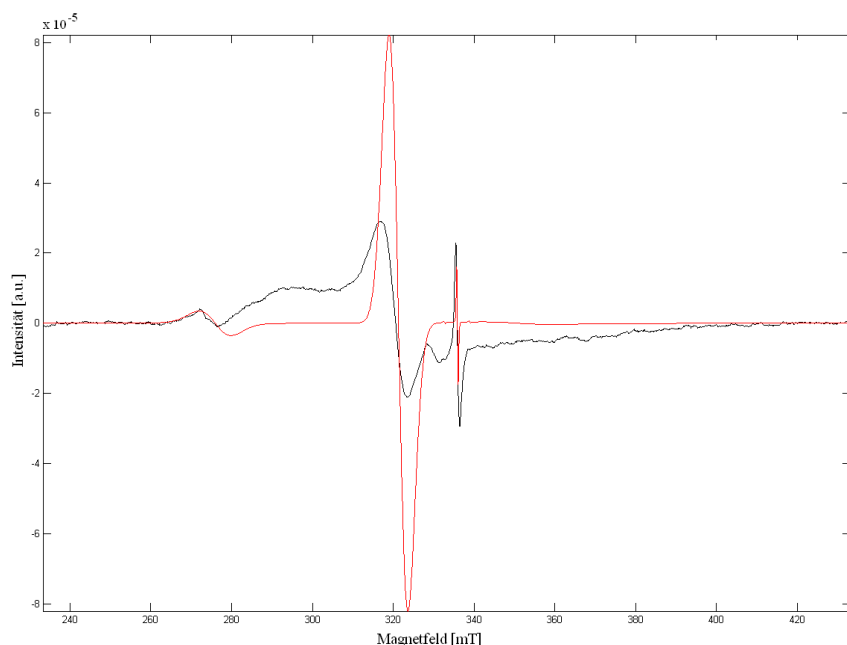


Fig. 185 CW-EPR-Spektrum (X-Band, Miniscope) der Oxidationsprodukte des Isopropyl-plumbanids **03ⁱ** bei Raumtemperatur in einem Alkangemisch (schwarze Kurve) und entsprechende Simulation der reinen Radikal-Verbindung (rote Kurve).

B.5 – PLUMBYL-RADIKALE

B.5.2 – Plumbylradikale durch Oxidation von Organylplumbaniden oder Reduktion von Halogenorganylplumbanen

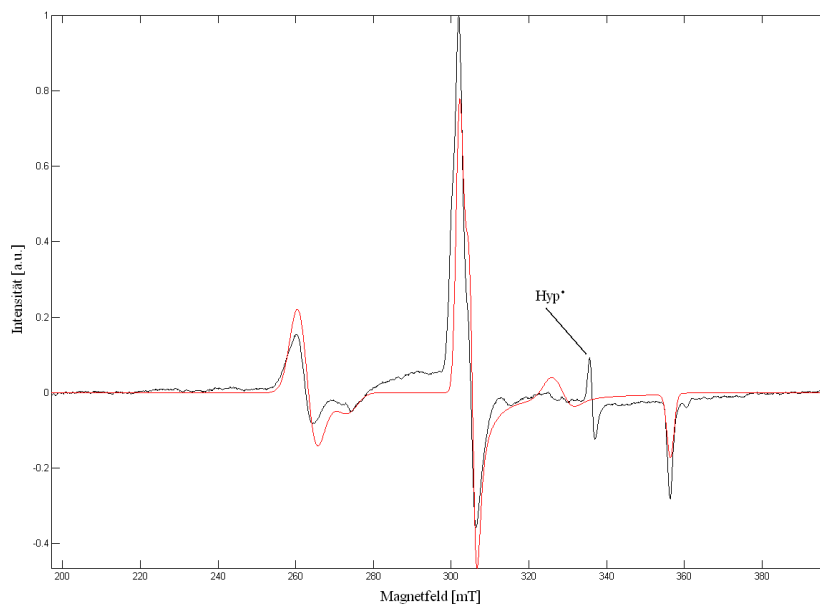


Fig. 186 CW-EPR-Spektrum (X-Band, Miniscope) der Oxidationsprodukte des Isopropyl-plumbanids **03ⁱl** bei Tieftemperatur (103K) in einem glasartigen Alkangemisch. Gegenüber der eigentlichen Messung (schwarz) ist die Simulation der reinen Verbindung rot eingefärbt. Das Signal des Hypersilylradikals ist markiert.

B.5.2.5 – Oxidation des Lithium(trimethylsilyl)methylplumbanids **08l** Darstellung des Trimethylilylmethylplumbyl-Radikals **08x**

Die Oxidation des Lithium(trimethylsilyl)methylplumbanid-Diethyletherats **08l**·Et₂O liefert ebenfalls interessante Ergebnisse. Wie zuvor bei der Umsetzung **03ⁱl**/**03ⁱx** wird auf eine Ein-Topf-Reaktion zurückgegriffen (während der Reaktion ändert die Mischung ihre Farbe von rotrot hin zu olivgrün bis braun) und von der Reaktionsmischung bei tiefer Temperatur (20K) das Lösungsmittel abdestilliert und gegen ein Alkangemisch ausgetauscht. Die Probe wird sodann einem EPR-Experiment bei tiefer Temperatur zugeführt.

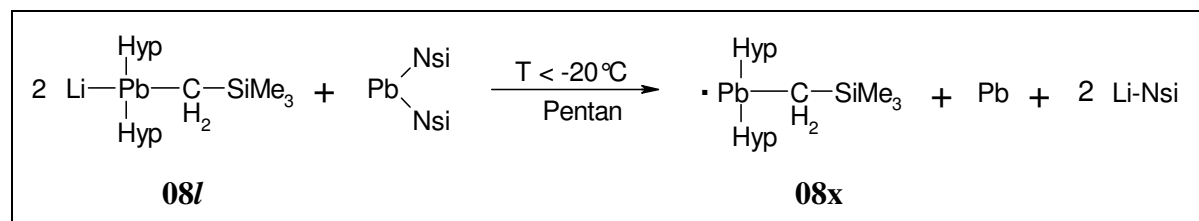


Fig. 187 Darstellung des Trimethylsilylmethylplumbyl-Radikals **08x** durch Oxidation des entsprechenden Lithiumplumbanids **08I**.

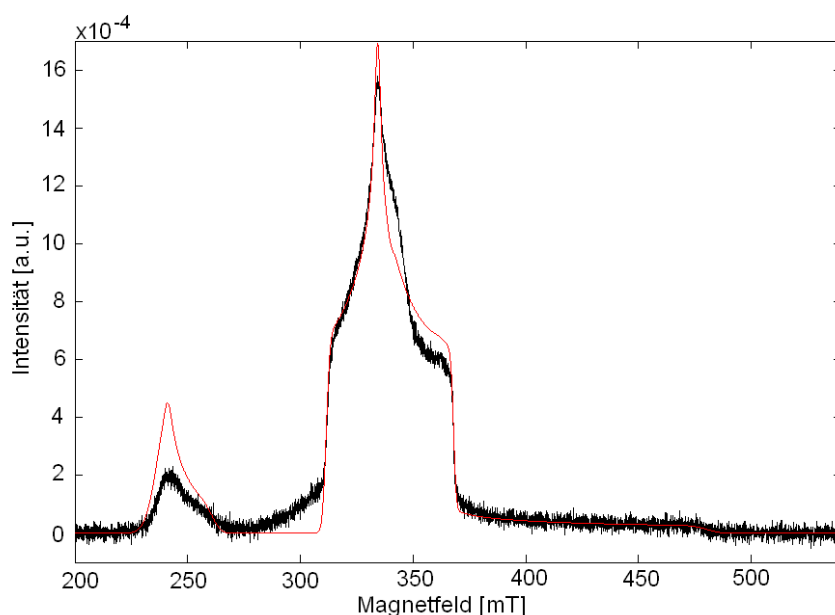


Fig. 188 ESE-EPR-Spektrum der Reaktionsprodukte der Oxidation des Lithium-trimethylsilylmethylplumbanids **08I** sowie Simulation bei Tieftemperatur (20K) im glasartigen Alkangemisch.
 $g = [2,2415; 2,088; 1,897]$
 $A = [105; 100; 225] \text{ mT}$

B.5.2.6 – Oxidation des Lithiumphenylplumbanids **11I**

Darstellung des Phenylplumbyl-Radikals **11x**

Die Oxidation des Phenylplumbanids **11I** zum Phenylplumbyl-Radikal **11x** lieferte die aussichtsreichsten Ergebnisse.

Bei der Reaktion mit Bleiamid PbNsi_2 bildet sich aus der rotbraunen Eduktmischung eine leuchtend grasgrüne Lösung. Das Lösungsmittel und koordinierende Basen werden im dynamischen Vakuum bei tiefer Temperatur abdestilliert, der Rückstand getrocknet, in einem Alkangemisch gelöst und einem EPR-Experiment zugeführt. Zuvor wurde eine Probe des trockenen Rückstands abgenommen und für eine NMR-spektrometrische Untersuchung in

Deuterobenzol zubereitet, was jedoch aufgrund der geringen Quantität des radikalischen Produktes keine verwertbaren Ergebnisse einbrachte.

Im EPR-Spektrum ist das Produkt eindeutig zuordenbar, das Spektrum weist darüber hinaus keine Verunreinigung durch das Hypersilyl-Radikal auf.

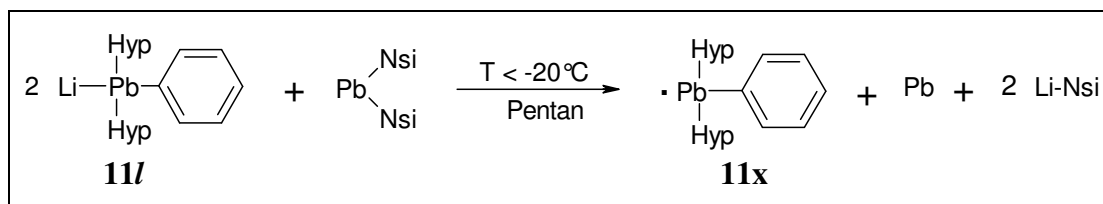


Fig. 189 Darstellung des Dihypersilylphenylplumbyls **11x** durch Oxidation des entsprechenden Lithiumplumbanids **11I**

Untersuchungen bei Raumtemperatur

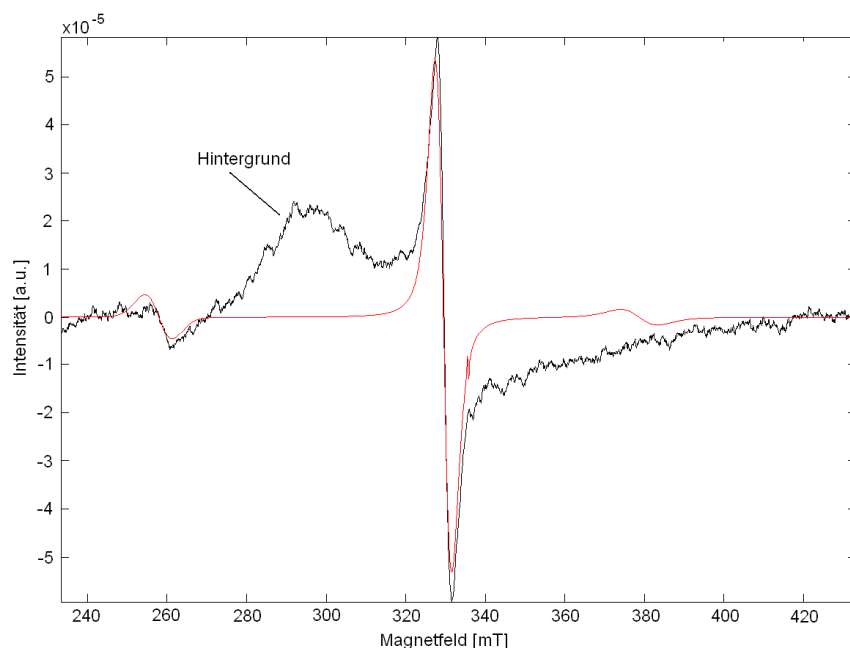


Fig. 190 CW-EPR-Spektrum (X-Band, Raumtemperatur, Miniscope) der Reaktionsprodukte der Oxidation von **11I** (schwarze Kurve) sowie Simulation des Spektrums des Radikals **11x** ($\text{Pb}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_2\text{Ph}$, rote Kurve) in einem Alkangemisch bei Raumtemperatur.

$g_{\text{iso}} = 2,043$ (praktisch gleich dem arithmetischen Mittel des g -Tensors)

$A_{\text{iso}} = 124,3 \text{ mT}$ (praktisch gleich dem arithmetischen Mittel des A -Tensors).

Untersuchungen bei Tieftemperatur (20K)

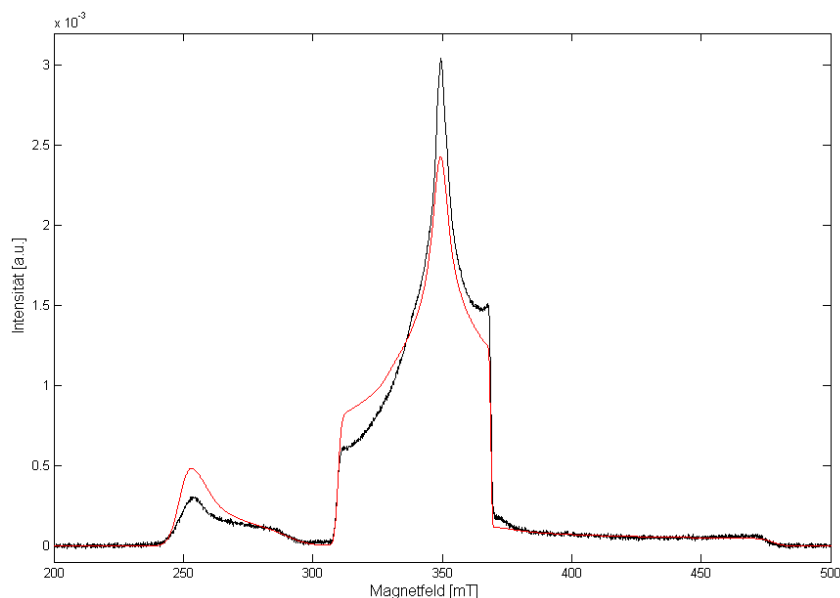


Fig. 191 ESE-EPR-Spektrum (X-band, 20K, MiniScope) der Reaktionsmischung der Oxidation von **11I** (schwarze Kurve) und Simulation des Spektrums des Radikals **11x** ($\text{Pb}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_2\text{Ph}$, rote Kurve) in einem glasartigen Alkangemisch.

$$[g_{xx}; g_{yy}; g_{zz}] = [2,255; 2,079; 1,890]; g_{iso} = 2,055$$

$$A(^{207}\text{Pb}) = [77; 73; 213] \text{ mT}; A_{iso}(^{207}\text{Pb}) = 124,3 \text{ mT}$$

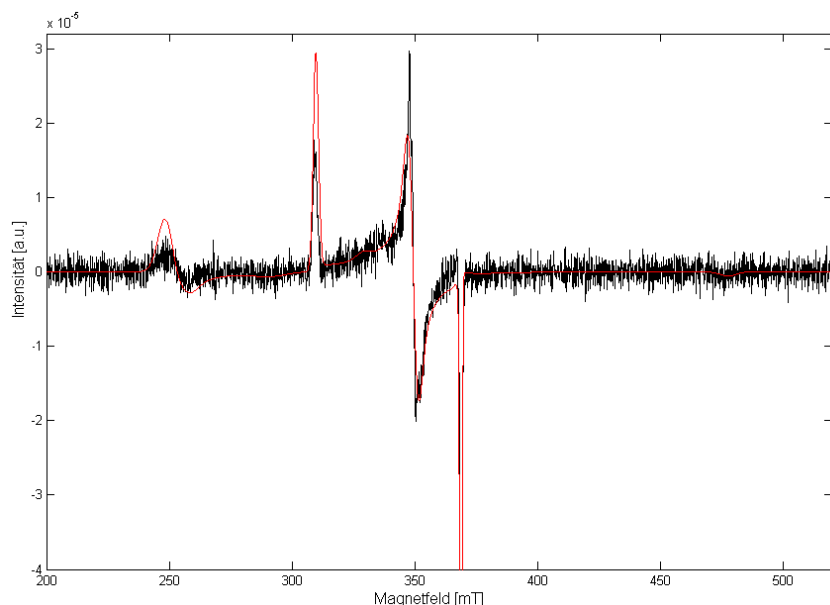


Fig. 192 EPR-Spektrum der Produkte der Darstellung des Phenylplumbylradikals **11x** im glasartigen Alkangemisch bei $T = -20\text{K}$ (schwarze Kurve), mit Simulation des reinen Radikals **11x**, pseudomodelliert.

Der g-Tensor von **11x** ähnelt dem von **02x**, worin die strukturelle Ähnlichkeit zum Ausdruck kommt. Auch beim Phenylplumbyl **11x** liegt ein rhombisches Spektrum als Konsequenz der

nicht achsensymmetrischen, pyramidalen Struktur und des damit verbundenen erhöhten s-Charakters des Spin-tragenden Orbitals vor. Diese Tatsache spiegelt sich im g-Tensor, der mit [2,255; 2,079; 1,890] auffällig anisotrop ist und damit auf eine ausgeprägte Spin-Bahn-Kopplung hinweist. Der ^{207}Pb -Hyperfeinaufspaltungstensor mit $A = [77; 73; 213]$ mT zeigt eine im Vergleich zu symmetrischen Blei(III)-Vertretern größere Hyperfeinaufspaltung. Die Hyperfeinwechselwirkungskonstante $a(^{207}\text{Pb}) = A_{\text{iso}} = 121\text{mT} = 1210\text{G}$ ist mehr als doppelt so groß wie die der zuletzt von Förster in unserer Arbeitsgruppe dargestellten Plumbyle (siehe Tabelle in Fig. 193 und [157, 174, 89, 90]). Daraus ist ebenso wie beim Ethylplumbyl **02x** auf einen gegenüber den von Förster und Kirsten synthetisierten Blei(III)-Radikalen größeren Anteil des Fermi-Kontakt-Terms zur Hyperfeinwechselwirkung und somit auf einen stärker ausgeprägten pyramidalen Charakter zu schließen.

B.5.3 – Zusammenfassung und Überblick über EPR-spektroskopische Untersuchungen

Auch an dieser Stelle sei nochmals auf die mittlerweile unter anderem aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikation „*Persistent Radicals of Trivalent Tin and Lead*“^[175] hingewiesen, die bereits einige im Nachgang gefundene Ergebnisse enthält.

CW-EPR-Spektren bei Raumtemperatur

Die an sich anisotropen, ausrichtungsabhängigen magnetischen Elektron-Zeeman-Wechselwirkungen zwischen dem Elektronenspin und dem angelegten, äußeren magnetischen Feld werden bei Untersuchungen von tensoriellen Größen zu den isotropen Skalaren g_{iso} ausgemittelt, die als charakteristischer Fingerprint der jeweiligen Radikale dienen können. Ebenso erhält man die Hyperfein-Wechselwirkungen zwischen Elektronenspin und Kernspin als Skalare A_{iso} aus Simulationen der entsprechenden EPR-Spektren. Die Tabelle in Fig. 193 führt die bereits diskutierten Kenngrößen der in dieser Arbeit charakterisierten Radikale nochmals übersichtlich auf und stellt sie den entsprechenden Analoga einiger ausgewählter Tetryl-Radikale gegenüber.

Allen EPR-Spektren der untersuchten Bleiradikale ist ein starkes Hauptsignal (nicht magnetische Isotope) gemein, sowie generell vergleichbare Signalmuster, die die Hyperfeinaufspaltung der magnetisch aktiven Isotope repräsentieren und markant asymmetrisch verbreitert sind.

Gegenüber im Rahmen anderer Untersuchungen charakterisierter Zinn-Radikale finden sich für die Plumbyle mit dem schwereren Tetrel(III)-Zentrum g -Werte, die durch den stärkeren Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung stärker vom g -Wert des freien Elektrons ($g_e=2,0023$) abweichen. Insbesondere die erstmals im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit charakterisierten heteroleptischen Radikale weisen auffällig kleinere g - und deutlich vergrößerte A_{iso} -Werte als die homoleptischen Spezies auf.

CW-EPR-Spektren bei Tieftemperatur

In gefrorener Lösung führt die Messung nicht mehr zur Ausmittlung der Anisotropien der g- und hf(A)-Tensorkomponenten. Während sich für die homoleptischen Radikale eine dominierende radikaltypische spektrale Hauptkomponente mit einem näherungsweise axialen g-Tensor ($g_{xx} \approx g_{yy} \neq g_{zz}$) findet und auch die Simulationen nahezu axiale hf(A)-Tensoren ($A_{xx} \approx A_{yy} \neq A_{zz}$) ergeben, weisen die heteroleptischen Spezies eindeutig orthorhombische Tieftemperatur-EPR-Spektren auf ($g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ und $A_{xx} \neq A_{yy} \neq A_{zz}$) mit deutlich kleineren g- und signifikant größeren A-Werten.

Darüber hinaus kann als genereller Trend festgehalten werden, dass beim Übergang von Wasserstoff über Organyl- hin zu Silylsubstituenten die g-Werte zunehmen während die A-Werte abnehmen. Ursächlich hierfür sind hauptsächlich elektronische Eigenschaften der Substituenten und von untergeordneter Bedeutung auch die sterischen Ansprüche der Reste.

Elektronische und geometrische Struktur der Radikale

Vorausgehend und parallele Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe haben gezeigt, dass die homoleptisch silylsubstituierten Plumbyle von axialsymmetrischer, nahezu planarer Geometrie sind, wobei offenbar das Trihypersilylplumbyl trotz der sperrigen Substituenten eine Ausnahme darzustellen scheint. Die Ursache für die Planarität liegt nach bisherigen Erkenntnissen nicht nur im sterischen Anspruch der Substituenten, sondern insbesondere in Hyperkonjugationseffekten, das heißt, Delokalisation der Spin-Dichte in die antibindenden σ^* -Orbitale der Si-Si-Bindung.

Für Plumbylradikale von planarer Geometrie ist eine sp^2 -Hybridisierung mit einem 6p-SOMO (singly occupied molecular orbital) zu erwarten, einem $6p_z$ -Orbital, das mit einem ungepaarten Elektron besetzt ist. Ausgehend von dieser Situation, insbesondere des p-(π)-Charakters des SOMOs, wäre eine isotrope hf-Kopplung von (nahezu) Null zu erwarten, da in der Regel der Hauptbeitrag zu A_{iso} aus der Dichte des ungepaarten Spins in s- und σ -Orbitalen herrührt. Tatsächlich jedoch finden sich abweichend von dieser Argumentation sehr wohl signifikante A_{iso} -Werte, wofür zwei Effekte ursächlich sein dürften: Einerseits ist

eine intrinsische Pyramidalisierung als Effekt der Liganden zu konstatieren und andererseits ist auch bei einem planaren Molekül von einer Oszillation entlang der z-Achse auszugehen.

Für die heteroleptisch substituierten Plumbyle hingegen findet sich erwartungsgemäß keine axiale Symmetrie mehr und darüber hinaus eine stärker pyramidale Geometrie. Ursächlich hierfür ist vor allem der Größenunterschied der beiden Hypersilylreste gegenüber dem dritten, dem Organylrest. Daraus lässt sich für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Plumbyl-Radikale ein signifikant erhöhter s-Charakter für das SOMO und ein erhöhter isotroper Beitrag zur Hyperfein-Kopplung ableiten. Fig. 193 zeigt darüber hinaus, dass sich für die heteroleptischen Plumbyle g-Werte finden, die denen von PbMe_3 näherkommen.

In diesem Sinne lassen sich die ermittelten a-Werte der hier diskutierten Verbindungen innerhalb derer der bekannten Blei(III)-Vertreter einordnen. Während beispielsweise gegenüber den von Förstern und Kirsten synthetisierten PbHyp_3 , PbEsi_3 , PbProsi_3 ($500\text{G} < A_{\text{iso}} < 1000\text{G}$) die heteroleptischen Radikale mit A_{iso} -Werten zwischen 1200G und 1500G aufwarten, kommen die Plumbyle mit noch kleineren Substituenten (PbMe_3 , PbEt_3) auf noch größere Werte, entsprechend des sterischen Anspruches des SOMO gegenüber den bindenden Orbitalen des daraus resultierenden s-Charakters desselben.

Darüber hinaus sind die Anisotrope des g-Tensors sowie die Abweichung von g_{iso} vom arithmetischen Mittel $\|g\|$ der g-Tensor-Komponenten umso größer, je deutlicher elektronisch und sterisch unterschiedlicher die Substituenten der heteroleptischen Plumbyle sind. Auch darin liegt ein Unterschied zu den Vertretern des Typs ER_3 , bei denen in der Regel keine oder nur eine kleine Differenzen zwischen g_{iso} und $\|g\|$ liegen.

Die nachstehende Tabelle zeigt in kurzer Übersicht die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und EPR-spektrometrisch charakterisierten Plumbyl-Radikale im Vergleich zu zuvor in unserer Arbeitsgruppe von Förster, Kirsten und Klinkhammer^[89, 90, 157, 174, 175] charakterisierten Blei(III)-Verbindungen. Darüber hinaus wurden einige literaturbekannte Verbindungen vom Typ ER_3 sowie zum Vergleich eine Auswahl ebenfalls literaturbekannter Tetryle einbezogen.

Verbindung	g_{iso} (293K)	$g = [g_{xx}; g_{yy}; g_{zz}]$	$A_{\text{iso}}(^{207}\text{Pb})$ [mT]	$A(^{207}\text{Pb})$ [mT]	Ref.
PbHyp ₂ Et (02x)	2,055	[2,226; 2,079; 1,890]	125,8	[104,0; 142,0; 147,0]	diese Arbeit und [175]
PbHyp ₂ Tms (08x)		[2,242; 2,088; 1,897]	143,3	-	
PbHyp ₂ Ph (11x)	2,043	[2,255; 1,998; 1,914]	124,3	[77; 73; 213]	
PbEsi ₃	2,126	[2,246; 2,245; 1,888]	57,8	[13,9; 15,3; 144,2]	[157]
PbProsi ₃	2,115	[2,238; 2,232; 1,876]	57,8	-	[90]
PbHyp ₃	2,114	[2,237; 2,213; 1,893]	96,5	[42,0; 44,0; 175,0]	[157]
PbMe ₃	2,039 ⁷²	[2,101 ⁷³ ; 2,101 ⁷³ ; 1,914]	185,0	[115; 115; 324]	[87]
	2,042	[2,106 ⁷³ ; 2,106 ⁷³ ; 1,914]	226,3		[88]
PbEt ₃	2,029	[2,091 ⁷³ ; 2,091 ⁷³ ; 1,904]	181,0	-	[88]
Stannyllradikale zum Vergleich			falls differenziert: 1. Zeile ¹¹⁷ Sn, 2. Zeile ¹¹⁹ Sn		
SnHyp ₃	2,042	[2,074 ⁷³ ; 2,074 ⁷³ ; 1,991]	59,8	[36,6; 36,3; 107,8]	[157]
			62,4	[38,0; 38,0; 112,5]	
SnEsi ₃	2,053	[2,080; 2,079; 1,985]	37,7	[18,8; 20,9; 90,2]	[175]
			39,8	[20,9; 24,0; 94,4]	
SnProsi ₃	2,055	-	39,1	-	
			41,6	-	
SnMe ₃	2,016 ⁷²	[2,030; 2,024; 1,995]	-	[133,2; 119,2; 206,7]	[175]
				[141,5; 126,2; 215,7]	
Sn[SiMe ^t Bu ₂] ₃	2,048		32,9	-	[176]
Germynl- und Silyllradikale zum Vergleich					
Ge[SiMe ^t Bu ₂] ₃	2,023		(⁷³ Ge) 0,020		[177]
Si[SiMe ^t Bu ₂] ₃	2,006		(²⁹ Si) 0,058		[177]

Fig. 193 EPR-spektroskopische Daten einiger Blei- und vergleichbarer anderer Tetryl-Radikale (siehe auch ^{166, 76, 77})

Wie bereits erwähnt, decken die gezeigten Plumbyle auch schon den größten Teil aller bislang bekannten Blei(III)-Radikale ab wohingegen die Zahl an Stannylen, Germynen und Silylen ungleich umfangreicher ist.

⁷² bei 77K

⁷³ Mittelwert

Es soll an dieser Stelle nochmals unterstrichen werden, dass die in dieser Arbeit dargestellten Blei(III)-Verbindungen eine Sonderstellung aufgrund ihres asymmetrischen Aufbaus darstellen und insofern einerseits nur eingeschränkt überhaupt strukturell mit den anderen gezeigten Vertretern vergleichbar sind, aber andererseits gerade diese Abweichung sie zu ausgesprochen interessanten Untersuchungsobjekten macht. Weitere heteroleptische Plumbyle sind bislang nicht bekannt oder ausreichend charakterisiert. Auch unter den übrigen Tetrylen sind die heteroleptischen Spezies gegenüber den symmetrischen, homoleptischen Vertretern deutlich in der Minderheit.

Während mittlerweile etliche nahezu stabile Blei- und Zinnradikale in unserer Arbeitsgruppe dargestellt und röntgendiffraktometrisch strukturell charakterisiert wurden, blieben Kristallisierungsversuche für die untersuchten heteroleptischen Radikale bislang erfolglos. Die EPR-Spektren deuten jedoch zumindest eine gewisse Persistenz an, so dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass zukünftige Untersuchungen zur Gewinnung von Einkristallen führen könnten.

Bislang nicht abgeschlossen bzw. nicht vollständig ausgewertet sind Untersuchungen der Plumbyle bzgl. der Hyperfeinaufkopplung zwischen den Protonen der Liganden und den Siliziumkerne durch ENDOR-Experimente (pulse electron-nuclear double resonance), sowie HYSCORE und ESEEM (electron spin echo envelope modulation). Hier bleibt ausreichend Raum für zukünftige, aussichtsreiche Experimente, die letzten Endes zu tieferen Erkenntnissen auf dem Gebiet der elektronischen Struktur von Plumbyl-Radikalen (Spindichtebeitrag des Bleiatoms in Richtung des Liganden sowie weitere Beiträge zur Abweichung von der Planarizität) führen könnten.

B.6 BEGLEITENDE UNTERSUCHUNGEN

B.6.1 – Reaktion von Plumbylen mit Iod

Syntheseversuch des Diiodplumbans PbI_2Hyp_2

Darstellung des Iodhypersilans IHyp

Begleitend zu den Untersuchungen an den gefundenen Iodoplumbaniden **90//h** und den Iodoplumbanen im Allgemeinen, sollte untersucht werden, ob auch elementares Iod glatt an Dihypersilylplumbylen addiert werden kann.

Bei der Reaktion in apolarem Lösungsmittel (n-Pentan) entfärbt sich die Mischung der ursprünglich deutlich farbigen Eduktlösungen schnell und es bildet sich ein dunkler Niederschlag von elementarem Blei, während NMR-spektrometrisch nur noch Hypersilyliodid als weiteres Produkt nachweisbar ist.

B.6.2 – Reaktion von Hypersilyliodid mit Kaliumhypersilanid

In einer zusätzlichen Untersuchung wurden jeweils stöchiometrische Mengen Iodsilan (Hypersilyliodid) und Kaliumhypersilanid in Lösungen von n-Pentan umgesetzt.

Ziel der Untersuchung war, sicherzustellen, dass die Stöchiometrie bei der Reduktion von Plumbanen mit Kaliumhypersilanid korrekt berechnet worden war, das heißt, dass die doppelte Stoffmenge an Reduktionsmittel notwendig ist, um als Produkt anfallendes Iodsilan zu Kaliumiodid und Bihypersilyl zu reduzieren.

Die klare Reaktionsmischung bleibt jederzeit hell und farblos, es entsteht kein elementares Iod und die NMR-Spektren bestätigen die Vermutung, wobei sich zeigt, dass die Reaktion nicht vollkommen stöchiometrisch abläuft.

B.6.3 – Fluoridierung von Halogenalkyl- und -arylplumbanen

Quantenmechanische Berechnungen (siehe Abschnitt B.2.2.5) hatten gezeigt, dass die Bildung heteroleptischer Hypersilylalkyl- und -arylplumbylene durch Austritt einer Einheit (Hyper)silylhalogenid aus den Halogenplumbanen für die schwereren Halogenplumbane (Hal = I, Br, Cl) eher endergon sein sollte. Für die Fluoroplumbane jedoch sollte dieser Reaktionsweg energetisch deutlich günstiger sein.

Allerdings war die Darstellung von Fluoralkyl- und -arylplumbanen in sondierenden Vorversuchen nicht gelungen, so dass der Schwerpunkt von diesen Spezies weg hin zu den Iodoplumbanen verschoben wurde.

Da jedoch ein Ziel der vorliegenden Arbeit darin bestand, heteroleptische Plumbylene zu erzeugen, und das (Hyper)silylfluorid offensichtlich eine geeignete Austrittsgruppierung aus einem Fluoroplumban darstellt, wurde versucht, auf anderem Weg als dem der „Addition“ zu Fluorplumbanen zu gelangen.

Dazu wurde diskutiert, inwiefern eine Fluoridierung der auf dem Wege der Addition erhaltenen, stabilen Iod-, Brom- und Chlorplumbane aussichtsreich sein könnte. Dies wurde in begleitenden, zumeist nicht quantitativen Versuchsreihen (insbesondere NMR-Experimente) anhand des Iodmethylplumbans, des Iod- und Bromphenylplumbans untersucht.

Bislang konnten auf diesem Gebiet jedoch keine abschließenden, verwertbaren Ergebnisse erzielt werden. Hierin liegt ein attraktives Betätigungsfeld für weitere Untersuchungen, insbesondere unter Berücksichtigung des Erfolgs der Plumbylenbildung aus dem Dichlorbitolyl.

C: EXPERIMENTELLER TEIL

C.1 ALLGEMEINES

C.1.1 – Arbeitsweise

Alle Arbeiten und Umsetzungen wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Dazu dienten in den meisten Fällen Schlenk-Gefäße und Schlenk-Linie – in diesem Fall wurde als Schutzgas Argon der Spezifikation 4.8, also mit mindestens 99,998 Vol% Ar, verwendet – sofern nichts anderes angegeben wurde. Darüber hinaus wurden Handlungen in einer Glovebox vorgenommen, wobei als Schutzgas in diesem Falle Stickstoff der Spezifikation 5.0 (Gehalt > 99.9990%) zum Einsatz kam.

Glasgeräte und –apparaturen wurden vor der Benutzung im Vakuum und bei besonderen Ansprüchen unter Zuhilfenahme eines Heißluftföns von Spuren anhaftenden Wassers befreit. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren absolutiert (getrocknet und destilliert), mit Argon gesättigt und ebenfalls unter Schutzatmosphäre und Kühlung bei -28°C in SCHLENK-Gefäßen aufbewahrt. Für Langzeitaufbewahrung von Pentan, Ethern und Toluol wurde aufgrund der Neigung Schliff-Fett aufzunehmen und so einerseits Undichtigkeiten und andererseits Verschmutzungen durch Fett und eindringendes Wasser herbeizuführen, Gefäße mit fettfreien Teflon-Verschlüssen gewählt.

C.1.2 – Spektrometrie

C.1.2.1 - NMR-Spektrometrie

Die Messungen der NMR-Spektren wurden nach der Fourier-Transform-Methode aufgezeichnet und an einem Spektrometer des Fabrikats DRX 400 der Firma Bruker Biospin mit folgenden Frequenzen durchgeführt:

^1H : 400,13 MHz

^{13}C : 100,61 MHz

^{19}F :

^{29}Si : 79,49 MHz

^{119}Sn : 149,06 MHz

^{207}Pb : 83,54 MHz

Dabei bezeichnet ein positives Vorzeichen Tieffeldverschiebung (links in den spektralen Plots) und ein negatives Hochfeldverschiebung (rechts im Plot). Die chemischen Verschiebungen für ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden referenziert auf die Signale des Lösungsmittels Hexadeuterobenzol C_6D_6 , die zu $\delta = 7,15$ ppm (für ^1H) bzw. $\delta = 128,02$ ppm (für ^{13}C) angenommen wurden, wobei die Verschiebungen selbst sich auf Tetramethylsilan (TMS, HTms) definitionsgemäß mit $\Delta\delta = 0$ ppm beziehen. Bei der Messung der übrigen Spektren wurde TMS als externe Standardreferenz eingesetzt. Protonen-entkoppelte Untersuchungen wurden mit $\{^1\text{H}\}$ gekennzeichnet.

Die Messungen erfolgten – sofern nicht explizit anders angegeben – bei Raumtemperatur.

Für die Multiplizität der Resonanzsignale werden die Abkürzungen s für Singulett, d für Duplett, t für Triplett (Terzett), qa für Quartett, qi für Quintett, sx für Sextett, sp für Septett und allgemein m für Multipllett bzw. verwendet. Ein ^{br} kennzeichnet breite, ein ^{vbr} sehr breite Signale oder Signalgruppen.

Abkürzungen für häufig auftretende Gruppierungen:

Hyp für den Hypersilylrest (im ^{13}C -Spektrum für die Methylgruppen, im ^1H -Spektrum für deren Protonen und **Hyp^p** bzw. **Hyp^z** für die **p**eripheren bzw. das **z**entrale Siliciumatom im ^{29}Si -Spektrum).

Me für andere Methylgruppen (entsprechend im ^1H -Spektrum deren Protonen).

Men für verbrückende Methylengruppierungen, falls deren Bezeichnung eindeutig ist (dto.)

C.1.2.2 - EPR-Spektrometrie

Die **EPR**-Spektren der Lösungen bei $T=291\text{ K}$ sind mit einem Bruker ELESYS 580 Spektrometer bei X-Band (9,7 GHz) gemessen worden, wobei 4mm-Quarz-Kapillaren (Außendurchmesser) verwendet wurden und eine rechteckige Cavity mit 4103TM und Q-Werten von 3000 eingesetzt wurden.

Auf dem selben Spektrometer wurden auch die CW- und Puls-EPR-Experimente aufgenommen wobei ein „flexline dielectric“ Resonator (MD4EN) für CW-EPR-Experimente und ein „flexline split-ring“ Resonator (ER 4118X-MS3) mit Überkopplung bis $Q \approx 100$ für Puls-Experimente eingesetzt wurde.

Die Festkörper-Spektren wurden bei 20 K (Oxford Kryostats mit Liquid-Helium-Kühlsystem) aufgenommen.

Als Lösungsmittel wurde in allen Fällen eine Mischung aus *n*-Pentan und *n*-Heptan im Volumenverhältnis 1:1 verwendet, das für die Tieftemperaturmessungen zu einem glasartigen Festkörper erstarrt.

Die Simulationen der Spektren wurden mit dem Programmpaket „EasySpin“ (ETH Zürich) für MATLAB durchgeführt.^[178]

C.1.2.3 - AAS-Spektrometrie

Die Atomabsorptionsspektren (**AAS**) wurden an einem Spektrometer der Firma Perkin-Elmer (Modell: 5100 ZV, Zeeman Furnance Module) mittels Flammenionisation durch ein Ethin-Luft-Gemisch aufgezeichnet.

C.1.3 - Kristallstrukturanalysen

Für die RÖNTGEN-Kristallographie wurden Einkristalle unter Argonatmosphäre aus dem SCHLENK-Kolben heraus bedeckt durch ein viskoses, wasserfreies Kohlenwasserstofföl (vorzugsweise Paraffinöl für die IR-Spektrometrie⁷⁴, Paraton oder Mischungen aus Fett – wie etwa. Apiezon – und verschiedenen Ölen) präpariert. Unter dem Mikroskop wurde ein geeignet erscheinender Kristall ausgewählt, an eine Glasfaser angehaftet und sofort bei Tieftemperatur in einem Stickstoffstrom gekühlt.

Für besonders zersetzliche Kristalle wurde eine Anordnung¹⁷⁹ verwendet, in der Öl und Kristall sofort nach der Entnahme aus dem – ebenfalls gekühlten Reaktionsgefäß – unter Stickstoffkühlung auf einen Kühlfinger präpariert wurden und auf diesem unter dem Mikroskop betrachtet und selektiert wurden⁷⁵. Als Öl wurde in diesem Zusammenhang Perfluoropolyalkylether der Viskosität 7 cStokes⁷⁶ für die Messung verwendet.

Die Sammlung der Datensätze zur Kristallstrukturbestimmung erfolgte an einem SMART CCD Drei-Kreis-Diffraktometer der Firma BRUKER AXS mit einen CCD Detektor des Typs Bruker SMART CCD 1k bzw. Bruker APEX II und Niedertemperatureinheit. Verwendet wurde Mo-K α -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 71,073$ pm.

Die Sammlung und Auswertung der Datensätze der Reflex-Intensitäten erfolgte unter Anwendung der Programmpakete SMART^[180] und SAINT 6.1^[181] (CCD 1k) bzw. APEX II^[182]. Im Falle des APEX- Detektors wurden jeweils vier CCD-Elemente (2 horizontal und 2 vertikal) zu einer virtuellen Zelle zusammengefasst, so dass Belichtungs-/ Messzeiten ohne signifikanten Verlust in der Ortsauflösung deutlich verkürzt werden konnten. Gelöst und verfeinert wurden die Kristallstrukturen nach Durchführung von Lorentz- und Polarisationskorrektur mit direkten Methoden bzw. Differenz-Fourier-Analysen (SHELXL-

⁷⁴ FLUKA

⁷⁵ Tieftemperatureinheit X-Temp 2

⁷⁶ ABCR

97). Zur Verfeinerung der Orts- und Auslenkungsparameter gegen F^2 wurde die SHELXTL Version 5.1^[183] (1998) verwendet. Empirische Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm MULABS durchgeführt.

Die Gütefaktoren berechnen sich folgendermaßen:

$$R = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|} \quad \text{und} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum (w \cdot (F_o)^2)^2}}$$

$$\text{wobei } w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P \quad \text{und } P = \frac{1}{3} \max(0, F_o^2) + \frac{2}{3} F_c^2$$

und a und b die verfeinerten Parameter sind.

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_o - N_p}} \quad N_o : \text{Anzahl, der zur Verfeinerung verwendeten Reflexe.}$$

$$N_p : \text{Anzahl der Parameter}$$

In dieser Arbeit wurden jeweils die $R1$ - und $wR2$ -Werte für alle Reflexe und für Reflexe, die dem Kriterium $F_o > 4\sigma(F_o)$ genügen, angegeben.

Alle schweren Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert, während Wasserstoffatome isotrop und reitend behandelt wurden (sofern jeweils nichts anderes gesagt wurde). Die verwendeten anisotropen Auslenkungsparameter beziehen sich auf den Ausdruck $\exp(-2\pi(U_{11} \cdot h^2 + \dots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*))$. Der in den Tabellen angegebene äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Auf die Auflistung der anisotropen Temperaturfaktoren wurde aus Platzgründen verzichtet.

In den Zeichnungen wurden der Übersichtlichkeit wegen im Allgemeinen alle C- und Si-gebundenen Wasserstoffatome weggelassen.

C.2 DARSTELLUNG DER DIHYPERSYLYLETRYLENE

C.2.1 – Präparation des Hypersilylrestes

C.2.1.1 - Synthese von Tetrakis(trimethylsilyl)silan

Die Darstellung von Tetrakis(trimethylsilyl)silan folgt weitgehend den bekannten Literaturvorschriften, die Stoffmengenverhältnisse der Edukte folgen dem Vorschlag von Klinkhammer^[70], lediglich die Größenordnung konnte durch einen erweiterten Aufbau inzwischen erheblich gesteigert werden, so dass Ausbeuten durch Sublimation von über 150g möglich wurden. Die Menge an Lösungsmittel wurde in allen Fällen reduziert, Tetrahydrofuran und Pentan wiederverwendet und nicht verbrauchtes Lithium zurückgewonnen

C.2.1.2 - Synthese von Kaliumhypersilanid

Die Synthese des Kaliumhypersilanids folgt ebenfalls der bekannten Literaturvorschrift^[70], wobei einige Änderungen vorgenommen wurden:

Die verwendete Menge an Lösungsmitteln wurde auf etwa ein Drittel bis 50% reduziert. Die Reaktionsmischung wird zunächst fast trocken gezogen, kurz mit wenig Pentan suspendiert und das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum fast komplett abdestilliert. Dieser Vorgang wird zwei bis dreimal durch wiederholte Zugabe von wenig Pentan kurz vor Erreichen der Trockene wiederholt, wodurch eine schnellere Abtrennung des Tetrahydrofurans im Azeotrop erreicht und ein Anhaften des Produkts an der Gefäßwand praktisch komplett unterbunden werden kann. Das verbleibende THF kann dann innerhalb von nur einem Tag (12 Stunden) im Hochvakuum bei 33°C praktisch vollständig abdestilliert werden. Im Folgenden wird das praktisch basenfreie Produkt, ein bis dahin zumeist blass gelbliches Pulver, mit sehr kaltem ($T < -30^{\circ}\text{C}$) n-Pentan unter starkem Rühren suspendiert und dann absetzen lassen. Das Volumen an Pentan sollte dabei in etwa so gewählt werden, dass

die nach Sedimentation überstehende Menge etwa der des abgesetzten Feststoffs entspricht. Überstehendes Pentan wird jeweils abgehoben, verworfen, und der Vorgang mindestens dreimal wiederholt. Die niedrige Temperatur des Solvens ist notwendig, um größere Verluste an immerhin schwach löslichem KHyp zu vermeiden. Diesem Zweck dient auch das unbedingt erforderliche nahezu vollständige Abdestillieren von THF, da sich das Produkt, sofern es durch THF koordiniert ist, auch in kaltem n-Pentan gut löst und bei der beschriebenen Aufreinigung im überstehenden Lösungsmittel in großen Mengen enthalten ist. Abschließend wird der Rückstand im Kolben komplett vom Lösungsmittel befreit. Man erhält Kaliumhypersiland in guten Ausbeuten (70%) und in sehr hoher Reinheit als feines, strahlend weißes und stark pyrophores Pulver.

C.2.2 – Synthese von Dihypersilylplumbylen

C.2.2.1 - Synthese von Blei-bis(trimethylsilyl)amid

In Ergänzung der Literaturvorschrift^[70] wurde auf eine Kristallisation des Produkts verzichtet und die Reaktionsmischung nach dem Filtrieren mit einer Filterfritte (Feinheit mindestens 3) komplett vom Lösungsmittel befreit. Man erhält das Produkt als gelben Feststoff oder als rotbraune überkritische Schmelze, die durch kurzes lokales Eintauchen des Aufbewahrungsgefäßes in flüssigen Stickstoff o. ä. zu festem Amid erstarrt werden kann. Die Reinheit ist bei entsprechend sauberer Arbeit nur geringfügig niedriger als die des durch Kristallisation erhältlichen Produktes.

C.2.2.1 - Synthese von Plumbylen

Die Synthese von Plumbylen folgt exakt der Vorschrift^[70]. Es sei darauf hingewiesen, dass die Verwendung von hochreinem, vor allem vollkommen basenfreiem Kaliumhypersilanid, wie man es etwa aus der beschriebenen Zubereitung erhält, unbedingt notwendig ist.

C.2.3 – Synthese von Dihypersilylstannylen

C.2.3.1 - Synthese von Zinn-bis(trimethylsilyl)amid

In Ergänzung der Literaturvorschrift^[70] wurde nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Produkt im Hochvakuum bei 10^{-3} mbar und 45°C in eine mit flüssigem Stickstoff bei -196°C gekühlte Vorlage destilliert. Man erhält das Zinnamid als leuchtend orange-roten Feststoff in guten Ausbeuten von hoher Reinheit.

C.2.3.2 - Synthese von Stannylen

Die Synthese folgt exakt der Literaturvorschrift^[70].

C.3 REAKTIONEN VON DIHYPERSYLYLPLUMBYLEN MIT HALOGEN-ALKANEN UND -ARENEN

C.3.1 – Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Halogenplumbanen

Die Darstellung der alkylierten und arylierten Halogenplumbanen erfolgt formal gemäß einer oxidativen α -Addition des Halogenalkans bzw. Halogenarens direkt am Bleiatom des Plumbylens (Plumbandiyls). Dabei ist – wenn nichts anderes gesagt wurde – die Stöchiometrie möglichst exakt einzuhalten, um das Produkt durch Kristallisation in hoher Reinheit zu erhalten.

Die Reihenfolge bei der Zugabe der Edukte spielt im Allgemeinen keine Rolle, für die Beobachtung des Reaktionsverlaufes und –fortschrittes ist es jedoch aufgrund der Farbänderung hilfreich, die gefärbte Lösung zur farblosen zu tropfen, also in der Regel die blaue Plumbylenlösung zur farblosen Halogenidlösung. Dies hat darüber hinaus den Vorteil, dass ein globaler Überschuss an Plumbylen während der Reaktionszeit verhindert wird und somit einige Nebenreaktionen, insbesondere durch reduktiven Einfluss des Plumbylens, ausgeschlossen werden können.

Als Lösungsmittel sind unpolare Alkane geeignet, Pentan, Cyclopentan oder –hexan ergaben in der Regel zufriedenstellende Reaktionsverläufe. Einige der entstehenden Plumbane sind in apolaren Lösungsmitteln schwer löslich, so zum Beispiel Methyl-, Ethyl, Adamantyl-, Phenyl- und Tolyplumbane – hier bietet sich die tropfenweise Zugabe von Toluol oder Benzol an, um eine höhere Löslichkeit zu erzielen und ohne in den Reaktionsverlauf etwa durch Koordination des Plumbylens als Edukt einzugreifen.

Die Reaktionstemperatur sollte unter 0°C liegen, günstig sind Temperaturen im Bereich von –30°C, wobei einige der verwendeten Halogenaryle bei zu niedriger Temperatur nicht gelöst, sondern nur suspendiert sind.

Die Reaktion findet im Allgemeinen sehr schnell statt, in der Regel ist dabei ein Farbumschlag von blau (Plumbylen) hin zu gelb bis braun (auch dauerhafte Grüntöne sind möglich) stattfindet.

Die entstehenden Plumbane sind thermisch erstaunlich stabil, besonders als Feststoff. In Lösung zerfallen sie langsam wobei die Reaktionsmischung Blei ausscheidet und Bihypersilyl (Disilan, Hexasilan, Hyp-Hyp) sowie Hypersilan (HHyp) gebildet werden, was die Kristallisation erschwert. Daher sollte schnell eine Abscheidung des Produktes durch Kristallisation erreicht werden, in der Regel aus stark eingeeengter Lösung bei -60°C und ohne Einwirkung von Licht.

Die entstandenen Kristalle werden von Lösungsmittel durch Abheben / Abdekantieren befreit und im Vakuum bei tiefer Temperatur getrocknet. Man erhält Ausbeuten sehr hoher spektroskopischer Reinheit von bis zu gut 80%.

Weiter vereinfacht lassen sich noch höhere Ausbeuten erzielen, indem auf eine Kristallisation verzichtet wird, und die Reaktionslösung sofort nach Beendigung der Umsetzung durch Destillation im dynamischen Vakuum vom Lösungsmittel befreit wird. Auch auf das vorhergehende Lösen flüssiger Halogenide kann unter Umständen ebenfalls verzichtet werden. Insbesondere hierbei hängt die erzielte Reinheit maßgeblich von der exakten Einhaltung der Stöchiometrie bei der Einwaage der Edukte sowie von der Vollständigkeit der Reaktion und dem Einhalten tiefer Temperatur bei gleichzeitiger schneller Durchführung der Umsetzung ab. Besonders bei den Iodiden, die sich schnell bilden, aber nur langsam zerfallen, können auf diese Art und Weise schnell und einfach größere Mengen des gewünschten Plumbans in auch für die Weiterverarbeitung absolut akzeptabler Reinheit (spektroskopisch $>95\%$ auf Hyp bezogen) erhalten werden. Bei den Chloriden hingegen ist die Bildungs- und Zerfallstendenz umgekehrt (siehe Teil B), somit fällt hier die Reinheit regelmäßig etwas geringer aus.

Die Plumbane werden vorzugsweise völlig lösungsmittelfrei unter Schutzgas und unterhalb 0°C aufbewahrt und von Lichteinstrahlung ferngehalten.

Insgesamt zeichnen sich die trockenen Halogenplumbane durch eine relativ hohe thermische Stabilität aus, sie sind nicht pyrophor.

C.3.2 – Umsetzungen von Dihypersilylplumbylen mit Halogenalkanen (Synthese der Alkylhalogenplumbane 01-07)

C.3.2.1 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit Iodmethan

Darstellung des Methylplumbans PbMeIHyp_2 (Verbindung 01a)

Eine Lösung von 0,0495g ($3,491 \cdot 10^{-4}$ mol) Iodmethan in 5 mL n-Pentan bzw. wahlweise die gleiche Menge reinen Iodmethans oder eine entsprechende Menge einer Lösung bekannter Konzentration in n-Pentan wird unter Rühren bei -30°C zu einer Lösung von 0,257g Dihypersilylplumbylen in 5 mL n-Pentan getropft. Die Reaktionsmischung färbt sich sofort gelb-grün und es bildet sich festes Iodmethylplumban **01a** als heller Niederschlag.

Zur Kristallisation wird die Lösung durch Abdestillieren des Lösungsmittels bis auf ein Restvolumen von etwa 1 mL aufkonzentriert und solange bei 0°C unter Rühren Toluol zugetropft, bis sich der Feststoff gerade wieder auflöst. Nach 12 Stunden bei -60°C erhält man grünlich-gelbe Kristalle des Produkts, von denen das überstehende Lösungsmittel abgehoben wird und die anschließend bei tiefer Temperatur im Vakuum getrocknet werden. Durch geringe Mengen elementaren Bleis ist der Niederschlag stellenweise grau. Nach längerer Standzeit der Lösung findet sich ein Bleispiegel auf dem Glas, daher sollte das kristalline Produkt möglichst schnell vom Solvens befreit werden. In trockenem Zustand findet unter Umständen eine langsame Verwitterung der Kristalloberflächen statt, die ebenfalls mit einer leichten Schwärzung durch Abscheidung elementaren Bleis einhergehen kann.

Die Ausbeute des Produktes liegt bei 0,22g entsprechend 72% der Theorie.

In weiteren Umsetzungen konnte auf dieselbe Art und Weise Produkt in höheren Ausbeuten gewonnen werden:

0,52g Plumbylen + 0,098g Iodmethan $\rightarrow$ 0,47g Iodmethylplumban (76%)

2,66g Plumbylen + 0,513g Iodmethan $\rightarrow$ 2,50g Iodmethylplumban (78%)

Anstelle einer Kristallisation kann von der Reaktionsmischung das Lösungsmittel komplett abdestilliert werden. Auf diese Art und Weise ließ sich weiteres Produkt in höheren Ausbeuten gewinnen:

2,954g Plumbylen + 0,569g Iodmethan $\rightarrow$ 3,22g Iodmethylplumban (91%)

In Umsetzungen mit vergleichbaren Ansätzen wie oben wurden dabei quantitative Ausbeuten erzielt mit spektroskopischen Reinheiten von zum Teil deutlich über 90% (Hypersilylrest).

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,39$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 1,95$ ppm (s, Me)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 3,2$ ppm (Hyp) und $\delta = 10,1$ ppm (Me)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -3,6$ ppm (Hyp^p) und $\delta = -61,9$ ppm (Hyp^z)

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 51,1$ ppm

C.3.2.2 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit Iodethan

Darstellung des Ethylplumbans PbEtIHyp_2 (Verbindung 02a)

Eine Lösung von 0,242g ($1,63 \cdot 10^{-3}$ mol) Iodethan in 5 mL n-Pentan oder die gleiche Menge reinen Iodethans wird unter Rühren bei -20°C zu einer Lösung von 1,2g Dihypersilylplumbylen in 5 mL n-Pentan getropft. Die Reaktionsmischung färbt sich sofort grünlich bis gelb-grün und es bildet sich festes Iodethylplumban (**02a**).

Zur Kristallisation von **02a** wird die Lösung auf 0°C erwärmt wobei zunächst ungelöstes Ethylplumban in Lösung gehen sollte. Die Reaktionsmischung wird bis auf ein Restvolumen von 2-3 mL aufkonzentriert, wobei noch kein Feststoff ausfallen sollte. Kommt es dennoch zur Bildung eines Niederschlags, der auch bei Wiedereinstellen der Temperatur auf 0°C zurückbleibt, so wird unter starkem Rühren langsam kaltes n-Pentan zugetropft, bis sich eine klare Lösung einstellt. Nach 3 Tagen bei -60°C erhält man gelb-braune Kristalle, von denen das überstehende Lösungsmittel abgehoben wird. Abschließend werden bei tiefer Temperatur im Vakuum letzte Lösungsmittelreste abdestilliert. Die Ausbeute liegt bei 1,1g (76%).

Anstelle einer Kristallisation kann von der Reaktionsmischung das Lösungsmittel nach vollständiger Umsetzung (5 Minuten Rühren bei 0°C sind dabei ausreichend) komplett abdestilliert werden. In Umsetzungen mit vergleichbaren Ansätzen wurden dabei nahezu quantitative Ausbeuten erzielt mit reduzierten Reinheiten im Bereich von 80-85% (spektroskopische Reinheiten anhand des Hypersilylrests).

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,40$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 2,32$ ppm (qa, $-\text{CH}_2-$); 2,12 ppm (t, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 3,9$ ppm (Hyp) und $\delta = 22,3$ ppm ($-\text{CH}_2-$); 13,8 ppm ($-\text{CH}_3$)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -3,7$ ppm (Hyp^p) und $\delta = -61,9$ ppm (Hyp^z)

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 149,8$ ppm

C.3.2.3 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit Bromethan Darstellung des Ethylplumbans PbEtBrHyp_2 (Verbindung 02b)

Die Darstellung des Bromethylplumbans **02b** folgt weitgehend der des Iodethylplumbans **02a**, jedoch ist die Reaktionszeit verlängert.

0,15g Bromethan (0,00138mol) werden in 6 mL Pentan gelöst und auf -30°C gekühlt. Eine ebenso gekühlte Lösung von 1,07g Dihypersilylplumbylen in 6 mL n-Pentan wird unter starkem Rühren zugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung zunächst entfärbt und mit höher werdender Konzentration des Produkts nach Zugabe des gesamten Plumbylens von blau hin zu olivgrün bis braun umschlägt. Unter Umständen ist die Bildung von festem **02b** zu beobachten, in diesem Fall muss leicht erwärmt werden oder etwas Lösungsmittel hinzugegeben werden, bis sich eine klare Lösung ohne Bodensatz zurückbildet. Die Reaktionstemperatur darf keinesfalls längere Zeit 0°C übersteigen, da sonst schnelle Zersetzung des Produkts eintritt. An wärmeren Stellen des Reaktionsgefäßes, wo das Lösungsmittel verdampft, ist die Bildung von Kristallen zu beobachten. Zur Kristallisation wird die Lösung bis auf ein Restvolumen von 2-3 mL aufkonzentriert.

Nach 12 Stunden bei -60°C erhält man braune Kristalle, von denen das überstehende Lösungsmittel abgehoben wird. Abschließend werden bei tiefer Temperatur im Vakuum letzte Lösungsmittelreste abdestilliert. Die Ausbeute liegt mit 1,01g bei etwa 83%.

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,36$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 1,99$ ppm; 2,23 ppm

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 4,0$ ppm (Hyp) und $\delta = 15,3$ ppm; 30,6 ppm

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -4,2$ ppm (Hyp^p) [$J=10,9\text{Hz}$; $J=46,1\text{Hz}$] und $\delta = -59,0$ ppm (Hyp^z) [$J=293,7\text{Hz}$]

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 367,7$ ppm [$J=295,7\text{Hz}$]

C.3.2.4 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit 1-Iodpropan

Darstellung des n-Propylplumbans $\text{Pb}^n\text{PriHyp}_2$ (Verbindung 03ⁿa)

Eine Lösung von 0,312g 1-Iodpropan ($1,93 \cdot 10^{-3}$ mol) in 5 mL n-Pentan wird unter Rühren bei -60°C zu einer Lösung von 1,420g Dihypersilylplumbylen in n-Pentan getropft. Die Reaktionsmischung färbt sich nach kurzer Zeit grünlich-braun und es bildet sich ein gelblicher Feststoff, der sich oberhalb von -40°C wieder lösen lässt.

Zur Kristallisation wird die Lösung auf 0°C erwärmt und bis auf ein Restvolumen von 3 mL aufkonzentriert. Nach 12 Stunden bei -60°C erhält man olivgrüne bis grüngelbe Kristalle von 03ⁿa, von denen das überstehende Lösungsmittel abgehoben wird und die dann bei tiefer Temperatur im Vakuum von letzten Lösungsmittelresten durch Abdestillieren befreit werden. Die Ausbeute liegt bei 1,52g entsprechend 88% der Theorie.

Anstelle einer Kristallisation kann von der Reaktionsmischung das Lösungsmittel nach vollständiger Umsetzung komplett abdestilliert werden. In Umsetzungen mit vergleichbaren Ansätzen wie oben wurden dabei nahezu quantitative Ausbeuten erzielt mit spektroskopischen Reinheiten von 88-90% (Hypersilylrest). Das Produkt ist in Pulverform gelb im Gegensatz zu den eher grünlichen Kristallen.

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,40$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 0,64$ ppm; 1,04 ppm; 1,37 ppm; 2,08 ppm; 2,31 ppm; 2,65 ppm

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 4,0$ ppm (Hyp) und $\delta = 0,2$ ppm; 9,0 ppm; 15,2 ppm; 21,3 ppm; 27,0 ppm; 34,9 ppm

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -3,6$ ppm (Hyp^P) und $\delta = -62,7$ ppm (Hyp^Z)

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 118,8$ ppm

C.3.2.5 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit 2-Iodpropan

Darstellung des i-Propylplumbans $\text{Pb}^i\text{PrIHyp}_2$ (Verbindung 03ⁱa)

Eine Lösung von 0,445g 2-Iodpropan ($2,62 \cdot 10^{-3}$ mol) in 5 mL n-Pentan oder die gleiche Stoffmenge reinen Isopropyljodids wird unter Rühren bei -20°C zu einer Lösung von 1,84g Dihypersilylplumbylen in 5 mL n-Pentan getropft. Die Reaktionsmischung färbt sich nach kurzer Zeit grünlich-gelb.

Eine Kristallisation von 03ⁱa aus n-Pentan oder Toluol oder Ethern gelingt nicht, daher wird das Produkt durch vollständiges Abdestillieren des Lösungsmittels als gelbes bis schwach grünliches Pulver erhalten und die Reinheit spektroskopisch auf 85-78% bestimmt (Hyp-Gruppe).

Als Nebenprodukt konnte das Tetrakis(trimethylsilyl)silan isoliert und kristallographisch bestimmt werden. Die NMR-Daten dieser (sog. trivialen) Produkte finden sich im Anhang E.2.

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,42$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 2,02$ ppm (d) [$J=141,3\text{Hz}$]; 3,01 ppm

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 4,3$ ppm (Hyp); weitere Signale (iso-Propylrest) nicht auffindbar.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -6,3$ ppm oder -13,8 ppm oder -16,0 ppm (Hyp^P); (Hyp^Z nicht zuordenbar)

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 259,5$ ppm

C.3.2.6 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit Iod^tbutanDarstellung des tert-Butylplumbans $\text{Pb}^t\text{BuIHyp}_2$ (Verbindung 04a)

Ebenso wie beim Iod-isopropylplumban **03ⁱa** kann auch beim tert-Butyliodplumban **04a** keine Kristallisation erreicht werden.

Die Darstellung verläuft jedoch glatt durch Zusammengeben einer Lösung von 0,254 g tert-Butyliodid ($1,453 \cdot 10^{-3}$ mol) in 3 mL n-Pentan zu einer Lösung von 1,07 g Dihypersilylplumbylen in 5 mL n-Pentan bei -40°C (!) unter starkem Rühren.

Das Produkt **04a** entsteht trotz tiefer Temperatur schnell, was sich durch eine Braunfärbung der Lösung zeigt. Die Lösung wird 120 Minuten bei -40°C rühren lassen, dann wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Produkt neigt bei Unreinheiten besonders stark zur Bildung von zähen Ölen, die sich nicht oder nur langsam bis zur Trockene bringen lassen.

Bei Einhaltung der exakten Stöchiometrie und niedriger Reaktionstemperatur erhält man 1,125 g (85,0 %) des Produkt in Form grünlich-gelber, stellenweise fast brauner Brocken.

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,43$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 1,96$ ppm (d)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 4,9$ ppm (Hyp) und $\delta = 34,3$ ppm; 51,5 ppm

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -3,1$ ppm (Hyp^p) und $\delta = -53,0$ ppm (Hyp^z)

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 478,0$ ppm

C.3.2.7 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit Chlor^tbutanDarstellung des tert-Butylplumbans $\text{Pb}^t\text{BuBrHyp}_2$ (Verbindung 04c)

Auch beim tert-Butylchlorplumban **04c** konnte keine Kristallisation erreicht werden, jedoch das Produkt eindeutig NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Darstellung verläuft glatt durch Zusammengeben einer Lösung von 0,205g tert-Butylchlorid ($2,22 \cdot 10^{-3}$ mol) in 3 mL n-Pentan zu einer Lösung von 1,558g Dihypersilylplumbylen in 5 mL n-Pentan bei -40°C unter starkem Rühren.

Das Produkt entsteht bei tiefer Temperatur zwar nur langsam, was sich durch eine Braunfärbung der anfangs blauen Lösung zeigt, jedoch sichert die tiefe Temperatur eine höhere Ausbeute und Reinheit, da das Produkt schneller als das analoge Iodid bei höheren Temperaturen wieder zerfällt. Die Lösung wird 120 Minuten rühren lassen, dann wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Bei Unreinheiten neigt das Produkt zur Bildung von zähen Ölen, die sich nicht oder nur langsam bis zur Trockene bringen lassen.

Bei Einhaltung der exakten Stöchiometrie und niedriger Reaktionstemperatur erhält man 1,51g (85,1 %) des Produkts in Form grünlich-gelber, stellenweise fast brauner Brocken.

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,37$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 1,90$ ppm (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

nicht zuordenbar

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -3,9$ ppm (Hyp^p) und $\delta = -48,5$ ppm (Hyp^z)

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 684,5$ ppm oder $1088,1$ ppm (nicht eindeutig zuordenbar)

C.3.2.8 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit 1-Brom-n-hexanDarstellung des n-Hexylplumbans $\text{Pb}^{\text{n}}\text{HxBrHyp}_2$ (Verbindung 06ⁿb)

Eine Lösung von 0,488g n-Bromhexan ($2,957 \cdot 10^{-3}$ mol) in 3 mL n-Pentan oder die gleiche Stoffmenge reinen n-Bromhexans (auf 0°C vorgekühlt) wird unter Rühren bei –20°C zu einer Lösung von 2,177g Dihypersilylplumbylen in 6 mL n-Pentan getropft. Die Reaktionsmischung färbt sich nach kurzer Zeit braun, in dünneren Schichten gelb.

Die Reaktionsmischung wird nach beendeter Zugabe 60 Minuten lang bei tiefer Temperatur rühren lassen, dann innerhalb von 30 Minuten auf 0°C erwärmen gelassen. Schließlich wird das Gesamtvolumen der Zubereitung auf 2,5 mL eingeeengt und das Gefäß luftdicht und dunkel bei –60°C zwei Tage lang aufbewahrt. Das Produkt bildet braune Kristalle die als kleine Prismen anfallen und unter dem Mikroskop gelblich erscheinen.

Die Ausbeute betrug 1,91g entsprechend 72 % der Theorie.

Das NMR-Spektrum zeigt deutlich die Hypersilylgruppe, die Protonen der Methylengruppen des Hexylrestes finden sich kaum trennbar im Bereich chemischer Verschiebungen von 0,90 ppm bis 2,38 ppm

Die röntgenkristallographische Analyse zeigt deutliche Fehlordnungen im Bereich des Hexylrestes und konnte daher nur zur Bestätigung der Konnektivität ausgewertet werden.

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,42$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 0,90$ ppm (t); 2,11 ppm (qi-m); 2,38 ppm (t-m); 1,28-1,52 ppm (m)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 4,9$ ppm (Hyp) und $\delta = 34,3$ ppm; 51,5 ppm

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -3,1$ ppm (Hyp^{p}) und $\delta = -53,0$ ppm (Hyp^{z})

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 478,0$ ppm

C.3.2.9 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit IodcyclohexanDarstellung des Cyclohexylplumbans $\text{Pb}^{\text{c}}\text{HxIHyp}_2$ (Verbindung 06^ca)

Eine Lösung von 1,02g Dihypersilylplumbylen in 5 mL n-Pentan wird unter Rühren bei -20°C zu einer Lösung von 0,28g Cyclohexyliodid ($1,45 \cdot 10^{-3}$ mol) in 2 mL n-Pentan getropft. Die Reaktionsmischung färbt sich nach kurzer Zeit anfänglich gelb und wird mit fortschreitender Zugabe in höherer Konzentration grünlich-braun.

Die Reaktionsmischung wird nach beendeter Zugabe 60 Minuten lang bei -20°C Temperatur rühren lassen, auf 0°C erwärmen und wieder aus -20°C abgekühlt. Im dynamischen Vakuum wird auf etwa 1 mL eingeengt und das Gefäß über 3 Tage zur Kristallisation licht- und luftdicht bei -60°C ruhig aufbewahrt.

Es bilden sich grüne, plättchenförmige Kristalle von **06^ca**, die unter dem Mikroskop eher gelblich erscheinen.

Die Ausbeute beträgt 1,11 g entsprechend 85,4 %.

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,44$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 1,56$ ppm (d); 1,85 ppm (d); 1,95 ppm (qa); 2,40 ppm (d); 3,01 ppm (t)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 4,3$ ppm (Hyp) und $\delta = 26,7$ ppm; 32,5 ppm; 36,7 ppm; mindestens ein weiteres Signal

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -3,8$ ppm (Hyp^p) und $\delta = -62,3$ ppm (Hyp^z)

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 208,8$ ppm

C.3.2.10 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit 1-IodadamantanDarstellung des Adamantylplumbans PbAdIHyp₂ (Verbindung 07a)

Die Umsetzung von Plumbylen mit Iodadamantan zu **07a** entspricht der mit Iodcyclohexan.

Eine Lösung von 0,62g Dihypersilylplumbylen ($8,42 \cdot 10^{-4}$ mol) in 4 mL n-Pentan wird unter Rühren bei -20°C zu einer Lösung von 0,221g Iodadamantan in 1 mL n-Pentan getropft. Die Reaktionsmischung färbt sich nach kurzer Zeit ist anfänglich gelb und wird mit fortschreitender Zugabe in höherer Konzentration grünlich-braun. Die Reaktionsmischung wird 1 Stunde bei -20°C gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion sollte die Lösung gelb-orange sein, ist sie noch deutlich grünlich oder gar blau, so kann kurz auf 0°C erwärmt und danach sofort wieder auf -20°C abgekühlt werden, um vollständige Umsetzung zu erzielen.

Im dynamischen Vakuum wird auf auf 2-3 mL eingeeengt und das Gefäß über Nacht zur Kristallisation licht- und luftdicht bei -60°C ruhig aufbewahrt.

Es bilden sich orange-gelbe Kristalle von **07a**, die unter dem Mikroskop fast farblos erscheinen können.

Die Ausbeute liegt bei 0,55g entsprechend 65,5% der Theorie.

Bei weiteren Umsetzungen wurde das Lösungsmittel von der Reaktionsmischung komplett abdestilliert. Sofern die Stöchiometrie exakt eingehalten wurde, die Reaktion vollständig war und das Produkt kühl aufbewahrt vor Zersetzung geschützt wurde, erhält man das Produkt in hoher Ausbeute und Reinheit in Form eines orange-gelben Pulvers, das deutlich dunkler erscheinen kann als die Kristalle des Plumbans.

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,47$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 2,57$ ppm (t); 2,06 ppm (s); 1,87 ppm (d); 1,63 ppm (d)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 4,3$ ppm (Hyp) und $\delta = 34,0\text{-}35,2$ ppm; 36,7-37,7 ppm; 46,7-47,8 ppm; Signal des quartären C-Atomes nicht auffindbar.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -3,1$ ppm (Hyp^p) und $\delta = -55,9$ ppm (Hyp^z)

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 442,6$ ppm [$J=441,4\text{Hz}$; $J=6607,9\text{Hz}$]

C.3.2.11 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit 1-Bromadamantan

Darstellung des Adamantylplumbans PbAdBrHyp₂ (Verbdg. 07b)

Die Umsetzung von Plumbylen mit Bromadamantan zu **07b** entspricht der mit Iodadamantan bzw. –cyclohexan, jedoch ist die höhere thermische Labilität des Bromplumbans in Konkurrenz zur niedrigeren Bildungsgeschwindigkeit zu beachten.

Eine Lösung von 0,970g Dihypersilylplumbylen ($1,318 \cdot 10^{-3}$ mol) in 4 mL n-Pentan wird unter Rühren bei –30°C zu einer Lösung von 0,283g Bromadamantan in 1 mL n-Pentan getropft. Die Reaktionsmischung färbt sich anfänglich gelb und wird mit fortschreitender Zugabe in höherer Konzentration bräunlich. Je nach Zugabegeschwindigkeit dominiert anfänglich unter Umständen die blaue Farbe des Eduktes. Die Reaktionsmischung wird 1,5 bis 2 Stunde lang bei etwa –30°C gerührt, die Temperatur sollte dabei –20°C nicht übersteigen. Nach abgeschlossener Reaktion sollte die Lösung bräunlich-gelb sein, ist sie noch deutlich grünlich oder blau, so sollte weiter gerührt werden oder sehr kurz 0°C erwärmt und danach sofort wieder auf –30°C abgekühlt werden. Zu langes Erwärmen führt zu Zersetzungen und damit schlechter Ausbeute bzw. erschwert die Kristallisation.

Im dynamischen Vakuum wird auf auf 2 mL eingeengt und das Gefäß über 2 Tage zur Kristallisation licht- und luftdicht bei –60°C ruhig aufbewahrt.

Es bilden sich bräunlich-gelbe, Kristalle von **07b**

Die Ausbeute liegt bei 0,97g entsprechend 77,4% der Theorie.

NMR: ¹H (400,13 MHz, C₆D₆, 25°C):

δ = 0,42 ppm (s, Hyp) und δ = 1,66 ppm (d); 1,86 ppm (d); 2,08 ppm (s); 2,51 ppm (t)

¹³C{¹H} (100,62 MHz, C₆D₆, 25°C):

δ = 5,1 ppm (Hyp) und δ = 34,4 ppm; 37,2 ppm; 46,5 ppm; Signal des quartären C-Atomes nicht auffindbar

²⁹Si{¹H} (79,49 MHz, C₆D₆, 25°C):

δ = –3,5 ppm (Hyp^p) und δ = –52,5 ppm (Hyp^z)

²⁰⁷Pb{¹H} (83,54 MHz, C₆D₆, 25°C):

δ = 581,0 ppm [J=443,4 ppm]; 430,1 ppm (zweites Signal, Zugehörigkeit zu **07b** unwahrscheinlich)

C.3.2.12 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit 1-ChloradamantanDarstellung des Adamantylplumbans PbAdClHyp_2 (Verbdg. 07c)

Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Umsetzung ist im Vergleich zu den entsprechenden Umsetzungen mit Iod- bzw. Bromadamantan stark herabgesetzt, was eine höhere Reaktionszeit bewirkt. Eine Steigerung der Geschwindigkeit durch Erhöhung der Reaktionstemperatur ist zu vermeiden, da dies noch stärker als beim Iod- und Bromadamantylplumban die Zersetzung des Produktes begünstigt.

Eine Lösung von 0,669g Dihypersilylplumbylen ($9,087 \cdot 10^{-4}$ mol) in 4 mL n-Pentan wird unter Rühren bei -30°C zu einer Lösung von 0,155g Chloradamantan in n-Pentan getropft. Die Reaktionsmischung färbt sich anfänglich gelb und wird mit fortschreitender Zugabe in höherer Konzentration bräunlich bis grün.. Je nach Zugabegeschwindigkeit dominiert anfänglich unter Umständen die blaue Farbe des Eduktes. Die Reaktionsmischung wird 2 Stunden lang bei etwa -30°C gerührt, die Temperatur sollte dabei -20°C nicht übersteigen. Nach abgeschlossener Reaktion sollte die Lösung bräunlich-gelb sein, ist sie noch deutlich grünlich oder blau, so sollte weiter gerührt werden bis keine Veränderung der Farbe mehr erkennbar ist.

Im dynamischen Vakuum wird auf auf 2 mL eingeeengt und das Gefäß über 2 Tage zur Kristallisation licht- und luftdicht bei -60°C ruhig aufbewahrt.

Es bilden sich bräunlich-gelbe, Kristalle von **07c**.

Die Ausbeute liegt bei 0,470g entsprechend 57% der Theorie.

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,39$ ppm (s, Hyp); Protonenbereich des Adamantylrestes zu kompliziert

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 4,2$ ppm (Hyp) und $\delta = 46,1$ ppm; 37,6 ppm; 33,7 ppm

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -3,8$ ppm (Hyp^{p}) und $\delta = -51,1$ ppm oder $-49,8$ ppm (Hyp^{z})

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 624,9$ ppm odere 413 ppm

C.3.3 – Umsetzungen von Dihypersilylplumbylen mit Halogenarenen (Synthese der Arylhalogenplumbane 11-17)

C.3.3.1 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit Iodbenzol

Darstellung des Phenylplumbans PbPhIHyp₂ (Verbindung 11a)

Eine Lösung von 2,22 g Dihypersilylplumbylen (0,0031 mol) in 10 mL n-Pentan wird unter Rühren bei –30°C zu einer Lösung von 0,65 g Iodbenzol in 3 mL n-Pentan getropft. Die Reaktionsmischung färbt sich anfänglich sofort gelb. Nach fortgeschrittener Zugabe stellt sich schließlich eine deutlich grüne Färbung ein, in dünnen Schichten ist die Lösung jedoch weiterhin gelb. Die Reaktionsmischung wird 30min bis 1h bei einer Temperatur zwischen –30 und –20°C rühren lassen.

Die Lösung wird durch Destillation im dynamischen Vakuum ohne Temperaturerhöhung auf ein Gesamtvolumen von etwa 3 mL eingengt und über Nacht bei –60°C kalt und ruhig aufbewahrt.

Es bilden sich dunkelgrüne, lange nadelförmige Kristalle von **11a**, die unter dem Mikroskop gelb erscheinen. Abschließend wird das Lösungsmittel abgehoben und das Produkt im Vakuum langsam getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 1,59g, entsprechend 55% der Theorie.

NMR: ¹H (400,13 MHz, C₆D₆, 25°C):

δ = 0,35 ppm (s, Hyp) und δ = 8,13 ppm (d); 7,22 ppm (t); 7,00 ppm (t)

¹³C{¹H} (100,62 MHz, C₆D₆, 25°C):

δ = 3,7 (Hyp) und δ = 130,0 ppm; 138,3 ppm; 155,4 ppm

²⁹Si{¹H} (79,49 MHz, C₆D₆, 25°C):

δ = –3,4 ppm (Hyp^p) und δ = –53,4 ppm (Hyp^z)

²⁰⁷Pb{¹H} (83,54 MHz, C₆D₆, 25°C):

Signal nicht auffindbar.

C.3.3.2 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit BrombenzolDarstellung des Phenylplumbans PbPhBrHyp_2 (Verbindung 11b)

Eine Lösung von 0,524g Dihypersilylplumbylen ($7,12 \cdot 10^{-4}$ mol) in 5 mL n-Pentan wird unter Rühren bei -40°C zu einer Lösung von 0,112g Brombenzol in 5 mL n-Pentan getropft. Zunächst ist kein Farbumschlag erkennbar. Die Lösung wird unter ständigem Rühren auf 0°C erwärmen lassen und dann bei -32°C ruhig aufbewahrt. Nach 24 Stunden ist die Reaktionsmischung olivgrün.

Das Gesamtvolumen wird auf 2 mL reduziert und der Ansatz wiederum bei -32°C zur Kristallisation gebracht. Nach etwa 6 Stunden sind die ersten feinen, bräunlich-grünen Kristallnadeln von **11b** erkennbar. Das Lösungsmittel wird entfernt und die Kristalle im Vakuum vorsichtig getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 0,414g, entsprechend 65,1% der Theorie.

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,35$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 7,02$ ppm (t); $7,27$ ppm (t); $8,05$ ppm (t x d)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 3,6$ ppm (Hyp) und $\delta = 130,0$ ppm; $137,1$ ppm; mindestens ein Signal nicht auffindbar

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -3,9$ ppm (Hyp^{p}) und $\delta = -51,1$ ppm (Hyp^{z})

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

Signal nicht auffindbar.

C.3.3.3 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit ChlorbenzolSyntheserversuch des Phenylplumbans PbPhClHyp_2 (Verbdg. 11c)

Eine Lösung von 0,913 g Dihypersilylplumbylen ($1,30 \cdot 10^{-3}$ mol) in 10 mL n-Pentan wird unter Rühren bei -60°C zu einer Lösung von 0,148 g Chlorbenzol in 10 mL n-Pentan (-20°C) getropft. Die Reaktionsmischung zeigt zunächst keine markante Farbänderung und wird 1h rühren lassen. Die Lösung wird auf etwa 6 mL eingengt und unter ständigem Rühren vorsichtig auf etwa -30°C erwärmt und 12 Stunden lang aufbewahrt.

Das NMR-Spektrum zeigt keine Reaktion.

Stärkeres Erwärmen (in zwei Stufen: zunächst auf 10°C, dann auf Raumtemperatur) führt zur Bildung von Zerfallsprodukten.

Nach einer Standzeit von 14 Monaten wurde die Probe einer neuerlichen Untersuchung zugeführt. Dabei konnte noch immer nicht sicher das Addukt **11c** gefunden werden, jedoch sind signifikante Änderungen im Spektrum sichtbar, die nur zum Teil trivialen Zerfallsprodukten wie Hypersilan, Chlorhypersilan oder Bihypersilyl zuordenbar sind.

Die NMR-Daten der identifizierten (trivialen) Produkte finden sich in der Datensammlung im Anhang, Kap. E.2, darüber hinaus unbekannte Signale:

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):
 $\delta = 0,30$ ppm (s)

C.3.3.4 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit Perfluormonoiodbenzol

Darstellung des Phenyliodplumbans $\text{Pb}(\text{PhF}_5)\text{IHyp}_2$ (Verbdg. 18a)

Darstellung des Diphenylplumbans $\text{Pb}(\text{PhF}_5)_2\text{Hyp}_2$ (Verbdg. 18d)

Darstellung des Heteroclusters $[(\text{PbHyp})_4]^{-}(\text{PhF}_5)\text{I}^{+}$ (Verbdg. 99a)

Eine Lösung von 0,994 g Dihypersilylplumbylen ($1,42 \cdot 10^{-3}$ mol) in 6 mL n-Pentan wird unter Rühren bei –50°C zu einer Lösung von 0,416 g Pentafluoriodbenzol in 3 mL n-Pentan (–20°C) getropft. Es bildet sich sofort eine grüne Reaktionsmischung, die ab –20°C braunrot wird, in hoher Verdünnung gelb. Beim Einengen bilden sich aus der Reaktionsmischung braune, fast schwarze Kristalle im Kolbenhals, die stark pyrophores Verhalten zeigen aber einer diffraktometrischen Untersuchung qualitativ nicht genügen. Bei Kontakt mit der Luft wird Lösung schnell gelb.

In der Lösung hat sich nach 16 Monaten ruhigen und lichtgeschützten Stehens bei –60°C eine dunkle kristalline Kruste am Boden des Glases gebildet. Rein optisch sind unter dem Mikroskop bereits mindestens drei Spezies von Kristallen sicher zu unterscheiden: Einerseits schwach gefärbte, helle, klare Kristalle, die längere Zeit auch bei höheren Temperaturen in Paraffinöl stabil bleiben und sich bei näherer Betrachtung noch in farblose

bis gelbliche Nadeln und in grünlich-gelbe Brocken unterscheiden lassen. Bei ersteren handelt es sich um das erwartete einfache Addukt **18a**, bei letzteren um das Produkt des basenfreien Zerfalls **18d**, das im Gegensatz zu **18a** statt Iod eine weitere Perfluorphenyl-Gruppe enthält. Darüber hinaus findet sich als dritte Spezies eine sehr große Anzahl regelmäßig geformter, dunkler, fast schwarzer, zum Teil stark verwachsener Rhomben (selten von Kristallen von **18a** und/oder **18d** bedeckt oder sogar ganz umschlossen) die sich bei höheren Temperaturen zerfließend zersetzen – bei diesem Produkt handelt es sich um den Heteroatomcluster **99a**.

Eine einfache Zuordnung der NMR-Signale zu den entsprechenden Produkten ist nicht möglich. Eine Diskussion der erhaltenen NMR-Spektren findet sich in Teil B bei der Abhandlung der jeweiligen Verbindungen. Eine Probe des Feststoffes wurde unter dem Mikroskop nach Kristallerscheinungsbild getrennt. Die NMR-Daten der identifizierten (trivialen) Produkte finden sich in der Datensammlung im Anhang, Kap. E.2

C.3.3.5 - Reaktion v. Dihypersilylplumbylen m. Perfluormonochlorbenzol Syntheseversuch d. Phenylplumbans $\text{Pb}(\text{PhF}_6)\text{ClHyp}_2$ (Verbdg. 18c)

Es wird eine Lösung von 1,464 g Dihypersilylplumbylen ($2,09 \cdot 10^{-3}$ mol) in 6 mL n-Pentan unter Rühren bei -50°C zu einer Lösung von 0,422 g Pentafluorchlorbenzol in 3 mL n-Pentan (-20°C) getropft. Nach abgeschlossener Zugabe wird die Reaktionsmischung langsam auf 0°C erwärmt. Nach 30 Minuten ist die Lösung tiefgrün gefärbt und wird bei -60°C aufbewahrt.

Die NMR-Spektren (vor allem ^{19}F) deutet auf die Bildung mindestens zweier fluorhaltiger Hauptprodukte hin. Die Tatsache, dass sich bei der Umsetzung des Iodanalogon einige identische Signale im Spektrum zeigen, deutet darauf hin, dass sich auch hier nicht das einfache, erwartete Addukt gebildet hat, sondern Zerfallsprodukte unter Abspaltung von Chlorsilan. Allerdings konnte keines der chloranalogon Produkte isoliert oder kristallisiert werden. Eine Diskussion der Spektren findet sich in Teil B.

C.3.3.6 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit o-IodtoluolDarstellung des o-Tolylplumbans $\text{Pb}^0\text{TIHyp}_2$ (Verbindung 12a)

Eine Lösung von 0,791 g Dihypersilylplumbylen ($1,07 \cdot 10^{-3}$ mol) in 6 mL n-Pentan wird unter Rühren bei -50°C zu einer Lösung von 0,234 g o-Iodtoluol (als 7,34Massen-%ige Lösung) gegeben. Die Reaktionsmischung wird nach abgeschlossener Zugabe auf -30°C erwärmt, wobei eine Grünfärbung beobachtet werden kann und sich ein voluminöser Feststoff bildet. Nach 30 minütigem Rühren bei -30°C wird der Ansatz auf -10°C (maximal 0°C) erwärmt und weitergerührt, bis sich der Feststoff vollständig gelöst hat. Unter Umständen ist die Zugabe einer geringen Menge an kaltem Lösungsmittel notwendig.

Die praktisch gesättigte Lösung wird über Nacht bei -20°C aufbewahrt wobei sich ein dunkler kristalliner Bodensatz ausscheidet. Die intensiv grüne Lösung kann von der Kristallen abgehoben werden, und der feste Rückstand im Vakuum langsam getrocknet werden. Die Kristalle sind in der Durchsicht klar und hellgrün. In fein verteilter Form nach Trockenziehen der gesamten Lösung oder Verreiben der Kristalle ist der Feststoff hellgelb. Das Produkt **12a** ist nicht pyrophor und in trockener Form nur mäßig luft- und temperaturempfindlich.

Die Ausbeute beträgt 0,800g, entsprechend 78% der Theorie.

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,34$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 2,45$ ppm (s, α); 6,99 ppm (d); 7,10 ppm (t); 8,92 ppm (d)

Mindestens ein Signal (t) ist nicht auffindbar, vermutlich ebenfalls bei $\delta = 7,10$ ppm

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 4,0$ (Hyp) und $\delta = 26,7$ ppm; 128,7 ppm; 128,8 ppm; 129,9 ppm; 141,4 ppm; 157,0 ppm. Mindestens ein Signal ist nicht auffindbar.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -2,8$ ppm (Hyp^p) und $\delta = -51,7$ ppm (Hyp^z)

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 76,5$ ppm

C.3.3.7 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit m-IodtoluolDarstellung des m-Tolylplumbans $\text{Pb}^{\text{m}}\text{TIIHyp}_2$ (Verbindung 13a)

Eine Lösung von 1,052 g Dihypersilylplumbylen ($1,43 \cdot 10^{-3}$ mol) in 6 mL n-Pentan wird unter Rühren bei -50°C zu einer Lösung von 0,311 g m-Iodtoluol (als 9,27 Massen-%ige Lösung) gegeben. Nach 15minütigem Rühren ist die Lösung intensiv grün gefärbt. Bei höheren Temperaturen wird die Lösung reversibel braun. Der Ansatz wird auf ein Gesamtvolumen von 2 mL eingeeengt und bei -60°C 12 Stunden lang bis zur Kristallisation aufbewahrt. Das überstehende Lösungsmittel wird vom kristallinen Bodensatz abgehoben und das Produkt im Vakuum vorsichtig getrocknet.

Die Kristalle erscheinen in der Durchsicht grün, unter dem Mikroskop zeigt sich, dass sie klar gelb sind und mit einer dünnen, durchscheinenden Schicht elementaren Bleis überzogen sind, was die grüne Farbe begründet. In zerriebener Form ist der Feststoff fast weiß. Dieselbe weiße Form bildet sich auch als Niederschlag, wenn die gesättigte Lösung schnell abgekühlt wird. Das Produkt ist in trockener Form nur mäßig luft- und temperaturempfindlich.

Die Ausbeute an **13a** beträgt 0,998g, entsprechend 73,2% der Theorie.

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,34$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 2,21$ ppm (s, α); 6,84 ppm (d); 7,17 ppm (t); 7,81 ppm (s); 7,95 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 3,7$ (Hyp) und $\delta = 21,3$ ppm; 128,5 ppm; 129,8 ppm; 135,3 ppm; 138,7 ppm; 138,8 ppm; 155,2 ppm

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

nicht exakt aus 2D-Spektren ermittelbar (Signale breit und schwach im Untergrund)

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 18,4$ ppm [$J=267,3\text{Hz}$]

C.3.3.8 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit p-IodtoluolDarstellung des p-Tolylplumbans $\text{Pb}^{\text{P}}\text{TIIHyp}_2$ (Verbindung 14a)

Die Darstellung ist analog der des meta-Tolylplumbans:

Es wird eine Lösung von 0,66 g Dihypersilylplumbylen ($8,97 \cdot 10^{-4}$ mol) in 6 mL n-Pentan unter Rühren bei -60°C zu einer Lösung von 0,195 g p-Iodtoluol (aus 10%iger Lösung) gegeben. Nach 15minütigem Rühren ist die Lösung grün gefärbt und wird bei Temperaturen über -20°C reversibel braun. Der Ansatz wird auf ein Gesamtvolumen von 2 mL eingengt und bei -60°C 12 Stunden lang bis zur Kristallisation aufbewahrt. Das überstehende Lösungsmittel wird vom kristallinen Bodensatz abgehoben und das Produkt im Vakuum vorsichtig getrocknet.

Die Kristalle sind grün-gelb und in fein verteilter Form Feststoff gelblich-weiß selten grünlich. Das Produkt ist wie die anderen Tolylplumbane in trockener Form nur mäßig luft- und temperaturempfindlich.

Die Ausbeute beträgt 0,576g, entsprechend 66,3% der Theorie.

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,35$ ppm (s, Hyp); $\delta = 2,08$ ppm (s, α); 7,08 ppm (d); 8,04 ppm (d)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,19$ (Hyp) und $\delta = 21,2$ ppm; 129,2 ppm; 130,1 ppm; 136,9 ppm; 137,2 ppm

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 624,9$ ppm oder 413 ppm

C.3.3.9 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit BrommesitylenSyntheseversuch des Mesitylplumbans PbMesBrHyp_2 (Verbdg. 15b)

Es wird eine Lösung von 0,51g Dihypersilylplumbylen ($6,93 \cdot 10^{-4}$ mol) in 4 mL n-Pentan unter Rühren bei -60°C zu einer Lösung von 0,139g Brommesitylen gegeben. Die Lösung zeigt keinen Farbumschlag und wird daraufhin 15min lang auf 0°C erwärmen lassen. Der Ansatz wird eingeeengt und bei -60°C mehrere Monate aufbewahrt. Die Reaktionsmischung färbt sich in den Folge zwar grasgrün, das Spektrum hingegen zeigt praktisch keinerlei Veränderungen und weist Signale der Edukte nebeneinander auf – abgesehen von den bekannten Signalen trivialer Zerfalls- und Hydrolyseprodukte (siehe Anhang Kap E.2).

C.3.3.10 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit 1-BromnaphthalenDarstellung des Naphthylplumbans PbNaphBrHyp_2 (Verbdg. 16b)

Eine Lösung von 1,34g Dihypersilylplumbylen ($1,91 \cdot 10^{-3}$ mol) in 6 mL n-Pentan wird unter Rühren bei -20°C zu einer Lösung von 0,40g 1-Bromnaphthalen gegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung langsam auf 0°C erwärmt. Die Lösung bleibt blau, jedoch bilden sich nach 30min bis 1h ein voluminöser, hellerer Niederschlag sowie farblose bis grünliche, nadelförmige Kristalle. Diese werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Die Ausbeute ist mit nur etwa 0,3g (rund 17% der Theorie) sehr gering.

Die Kristalle färben sich ebenso wie der helle Niederschlag in separater Lösung, in Öl und an der Luft schnell oberflächlich blau und zeigen auffällig pyrophores Verhalten. Plumbylen liegt nicht mehr vor, vermutlich handelt es sich bei der Blaufärbung um Naphthylradikale.

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,30$ ppm (s, Hyp); $\delta = 7,25$ ppm (t); 7,39 ppm (d); 7,43 ppm (d); 7,62 ppm (d!); 7,71 ppm(d!), 7,76 ppm (d?); 9,13 ppm (d?)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 3,8$ (Hyp) und $\delta = 125,2$ ppm; 125,5 ppm; 129,6 ppm; 135,6 ppm; weitere, zu erwartende Signale sind nicht auffindbar und/oder zuordenbar.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -12,5$ ppm (Hyp^{p}) und $\delta = -76,3$ ppm (Hyp^{z})

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

kein Signal auffindbar

C.3.3.11 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit 5-Bromanthracen
Syntheseversuch d. Anthrylplumbans PbAnthrBrHyp₂ (Verb. 17b)

Im NMR-Rohr wird eine geringe Menge 9-Bromanthracens mit einer Lösung von Dihypersilylplumbylen in C₆D₆ (Plumbylen im Überschuss) zusammengegeben und nach kurzer Verweildauer bei 5-10°C gefroren und bis zu einem NMR-Experiment aufbewahrt. Es ist keine Reaktion erkennbar, im Spektrum zeigen sich keinerlei Signale aus den zuvor bestimmten Eduktsignalen.

Ein weiteres Experiment wird nach einer längeren Zeit bei erhöhter Temperatur (10°C) durchgeführt. Auch danach ist noch keine Reaktion nachweisbar und das Experiment wird abgebrochen.

C.3.4 – Umsetzungen von Plumbylen mit Dihalogenalkanen

C.3.4.1 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit Dichlormethan

Synthesevers. d. Bisplumbylmethans (Hyp_2ClPb)₂CH₂ (Verb. 21cc)

Eine Lösung von 1,104g Dihypersilylplumbylen ($1,57 \cdot 10^{-3}$ mol) in 10 mL n-Pentan wird unter Rühren bei -30°C zu einer Lösung von 0,067g Methylenchlorid in wenig n-Pentan getropft (stöchiometrisches Verhältnis von 2:1). Die Reaktionsmischung färbt sich anfänglich sofort gelb. Je nach Zugabegeschwindigkeit stellt sich mit fortschreitender Geschwindigkeit eine grünliche Färbung ein, die nach vollständiger Reaktion jedoch wieder zu Gunsten der ursprünglichen gelben Farbe bzw. bei höherer Konzentration in einen Branton übergeht.

Der Ansatz wird nicht erwärmt, es wird sofort aus der Reaktionsmischung eine Probe für die NMR-spektroskopische Untersuchung abgenommen.

Die Signale trivialer Zerfallsprodukte finden sich im Anhang E.2. Die Diskussion des Spektrums und der unbekannten Signale findet sich in Teil B.

C.3.4.2 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit 1,6-Diiodhexan

Synth.-Vers. d. Bisplumbyl-n-hexans (Hyp_2IPb)₂Hxn⁷⁷ (Verb. 22aa)

Eine Lösung von 0,321g Dihypersilylplumbylen ($4,36 \cdot 10^{-4}$ mol) in 6 mL n-Pentan wird unter Rühren bei -30°C zu einer Lösung von 0,074g 1,6-Diiodhexan in n-Pentan ($2,18 \cdot 10^{-4}$ mol) getropft (stöchiometrisches Verhältnis von 2:1). Die Reaktionsmischung färbt sich schnell gelb-grün.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein brauner, öliges Rückstand, mehrere Kristallisationsversuche bringen keine diffraktometrisch vermessbaren Ergebnisse.

Schließlich wird eine Probe zur NMR-spektroskopischen Untersuchung abgenommen.

⁷⁷ Hxn = Hexamethylen (n-Hexan-1,6-diyl) = $-(\text{CH}_2)_6-$

Die Signale trivialer Zerfallsprodukte finden sich im Anhang E.2. Eine detailliertere Diskussion des NMR-Spektrums findet sich in Teil B.

C.3.4.3 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit α,α' -Dibromparaxylol Synth.-Vers. v. Bis(plumbylmethyl)benzol $[(\text{Hyp}_2\text{Br})\text{PbCH}_2]\text{C}_6\text{H}_4$ (23bb)

Eine Lösung von 1,35g Dihypersilylplumbylen (0,00192mol) in 5 mL n-Pentan wird unter starkem Rühren bei -50°C zu einer Lösung von 0,2539g (0,00096mol) α,α' -Dibrom-p-xylol (1,4-Bis(brommethyl)benzol) in 3 mL n-Pentan hinzuge tropft. Die Lösung färbt sich sofort gelb, später grünlich-braun. Das Gesamtvolumen wird durch Abdestillieren des Lösungsmittels im dynamischen Vakuum auf etwa 2-3 mL eingengt und die Reaktionsmischung bei -60°C aufbewahrt.

Über mehrere Monate ist keine Bildung von Kristallen zu beobachten. Die Farbe der Lösung bleibt dunkel, eine nennenswerte Ausscheidung elementaren Bleis ist nicht zu verzeichnen.

Das Spektrum zeigt Signale von Hypersilan oder Hypersilylbromid (siehe Anhang E.2), darüber hinaus folgende, bislang nicht bekannte Signale:

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,40 \text{ ppm}; 0,88 \text{ ppm}; 1,27 \text{ ppm}; 3,38 \text{ ppm}; 3,83 \text{ ppm}$ (alle s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -0,42 \text{ ppm}; 4,12 \text{ ppm}; 4,62 \text{ ppm}$

C.3.4.4 - Reaktion v. Dihypersilylplumbylen mit α,α' -Dichlor-p,p'-bitolyl Synth.-Vers. d. Bis(plumbylmethyl)biphenyls $[(\text{Hyp}_2\text{ClPb})\text{Me}]_2\text{Ph}_2$ (24cc) u. Synthese des Bis(plumbenylmethyl)biphenyls $[(\text{HypPb})\text{Me}]_2\text{Ph}_2$ (24yy)

Eine Lösung von 1,48g Dihypersilylplumbylen (0,00211mol) in 5 mL n-Pentan wird unter starkem Rühren bei -50°C zu einer Lösung von 0,2645g (0,00105mol) 4,4'-Bis(chlormethyl)-1,1'-Biphenyl (α,α' -Dichlor-p,p'-Bitolyl) in 3 mL n-Pentan hinzuge tropft. Die Lösung färbt sich sofort zitronengelb, später beige-braun, darüber hinaus ist die Bildung eines dunklen Feststoffes zu beobachten.

Das Lösungsmittel wird im dynamischen Vakuum komplett bis auf einen dunklen Rückstand abdestilliert. Der Rückstand ist, wie sich bei der NMR-Probenentnahme zeigt, in C₆D₆ löslich.

Der Rückstand wird in wenig (2-3 mL) Toluol gelöst und bei –30°C für 12 Tage ruhig aufbewahrt. Es werden etwa 5 mL Pentan hinzugegeben und das Lösungsmittelgemisch im Azeotrop unter vermindertem Druck abdestilliert. Bei tiefen Temperaturen wird der Rückstand getrocknet.

Der Feststoff wird mit kaltem n-Pentan gewaschen (die Waschlösung aufbewahrt) und in 1,5 mL trockenem TMEDA gelöst und bei –60°C aufbewahrt (Phase 1).

Von der Waschlösung (n-Pentan) wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand (in Pentan lösliche Anteile des Reaktionsproduktes) ebenfalls in 1,5 mL TMEDA gelöst und bei –60°C aufbewahrt (Phase 2).

Nach 8 Wochen finden sich in Phase 2 neben einem sehr dunklen, öligen Feststoff mindestens zwei verschiedene Spezies Kristalle:

Klare Stäbchen, vermutlich Me₃Si-Hyp oder Bishypersilylbitolyl.

Bernsteinfarbene rhomboedrische Plättchen, das beidseitige Plumbylen **24yy**, beidseitig durch je ein Molekül TMEDA koordiniert

Die NMR-Spektren repräsentieren die Produktvielfalt entsprechend, die Signale können keinen einzelnen Spezies zugeordnet werden. Außer den den üblichen trivialen Zerfallsprodukten und Signalen nicht ausreichend abgetrennten n-Pentans (Hypersilylchlorid, Bihypersilyl („Disilan“), siehe Anhang E.2), finden sich folgende markante, unbekannte Signale:

NMR: ¹H (400,13 MHz, C₆D₆, 25°C):

δ = 0,09 ppm (s); 0,50 ppm (s); 3,67 ppm (s,b); 6,91 ppm (d); 7,38 ppm u. 7,45 ppm (s/d)

¹³C{¹H} (100,62 MHz, C₆D₆, 25°C):

δ = 4,0 ppm; 4,0 ppm (zwei getrennte Signale); 34,4 ppm; 127,0 ppm; 130,0 ppm

C.3.5 – Umsetzungen von Plumbylen mit Dihalogenarenen

C.3.5.1 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit o-Diodbenzol

Syntheseversuch des o-Diplumbylbenzols (Hyp_2IPb)₂C₆H₄ (32aa)

Zu einer Lösung von 0,509g ($1,57 \cdot 10^{-3}$ mol) o-Diodbenzol in 1 mL n-Pentan wird unter starkem Rühren bei -30°C Lösung von 2,21g ($3,15 \cdot 10^{-3}$ mol) Dihypersilylplumbylen in 5 mL n-Pentan hinzu getropft. Die Lösung färbt sich im Reaktionsverlauf bräunlich-grün.

Durch Abdestillieren des Lösungsmittels bei tiefer Temperatur im dynamischen Vakuum wird das Gesamtvolumen des Ansatzes auf 4 mL eingengt und bei -60°C aufbewahrt.

Eine Kristallisation kann nicht erreicht werden. Die NMR-Spektren zeigt Signale verschiedener, größtenteils unbekannter Produkte, das erwartete zweifache Addukt **32aa** kann nicht eindeutig identifiziert werden.

Die NMR-Daten der identifizierten Produkte, hauptsächlich triviale Zerfallsprodukte (Hypersilan, Hypersilyliodid, Bishypersilyl) finden sich in der Datensammlung im Anhang, Kap. E.2, unbekannte Signale und deren Deutungsmöglichkeiten diskutiert in Teil B.

C.3.5.2 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit o-Bromiodbenzol

Syntheseversuch des o-Diplumbylbenzols (Hyp_2IBrPb)₂C₆H₄ (32ab)

Zu einer Lösung von 0,16g ($5,68 \cdot 10^{-4}$ mol) o-Bromiodbenzol in 5 mL n-Pentan wird unter starkem Rühren eine vorgekühlte Lösung von 0,41g ($5,68 \cdot 10^{-4}$ mol) Dihypersilylplumbylen in 10 mL n-Pentan hinzu getropft. Die Lösung färbt sich zunächst gelb, mit weiterer Zugabe zwischenzeitlich grünlich und schließlich braun.

Durch Abdestillieren des Lösungsmittels bei tiefer Temperatur im dynamischen Vakuum wird das Gesamtvolumen des Ansatzes auf 5 mL eingengt und bei -60°C aufbewahrt.

Eine Kristallisation kann nicht erreicht werden.

Die NMR-Spektren zeigen eine Produktvielfalt, das erwartete zweifache Addukt **32ab** kann nicht eindeutig identifiziert werden.

Zur weiteren Aufbereitung wird das Lösungsmittel komplett abdestilliert, es verbleibt ein grün-braunes Öl, das in sehr wenig n-Pentan gelöst wird und wiederum bei -60°C aufbewahrt.

Die NMR-Daten der identifizierten Produkte, hauptsächlich triviale Zerfallsprodukte (Hypersilan, Hypersilyliodid, Bihypersilyl) finden sich in der Datensammlung im Anhang, Kap. E.2, eine Diskussion der unbekannten Signale in den Spektren der Reaktionsmischungen in Teil B.

C.3.5.3 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit p-Diiodbenzol

Syntheseversuch des p-Diplumbylbenzols (Hyp_2IPb) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ (34aa)

Eine Lösung von 0,64g Dihypersilylplumbylen ($8,69 \cdot 10^{-4}\text{mol}$) in 10 mL n-Pentan wird unter Rühren bei -60°C zu einer Lösung von 0,143g para-Diiodbenzol in n-Pentan ($4,35 \cdot 10^{-4}\text{mol}$) getropft (entsprechend stöchiometrischem Verhältnis von 2:1). Es ist zunächst keine Reaktion erkennbar. Der Ansatz wird langsam auf -30°C bis 0°C erwärmt. Unterhalb von 0°C beginnt sich die durch ungelöstes Diiodbenzol eingetrübte Lösung (Suspension) zunächst aufzuhellen um sich schließlich in Folge Bildung eines hellen, sehr voluminösen Niederschlags wieder einzutrüben.

Der graue bis senf-gelbe Niederschlag kann von der Lösung durch Abfritten oder Zentrifugieren getrennt werden, die überstehende Lösung ist grau-grün. Beim Einengen der Lösung fällt weiterer, mit der ersten abgetrennten festen Phase identischer Feststoff aus. Der Niederschlag ist praktisch unlöslich in Pentan, Toluol, Benzol, THF, Diethylether, Acetonitril und TMEDA. In den vier letztgenannten Lösungsmitteln ergibt der Feststoff eine tiefrote Färbung und zersetzt sich langsam unter Ausscheidung eines Bleispiegels.

Die gleiche Reaktion wurde bei höheren Temperaturen und komplett gelöstem Diiodbenzol durchgeführt, auch die Reihenfolge der Zugaben der Edukte wurde versuchsweise getauscht. Ebenso wurde für genauere NMR-spektrometrische Untersuchungen vom stöchiometrischen Verhältnis 2:1 in beide Richtungen abgewichen, um Einflüsse eines Überschusses von Edukten zu verfolgen. Dabei zeigte sich immer der gleiche auffällige blassgelbe Niederschlag

unter einer Lösung, in der die weiteren Produkte in entsprechend verschiedenem Anteil enthalten waren.

Alle Kristallisierungsversuche aus sämtlichen Ansätzen blieben bislang erfolglos.

Das Spektrum zeigt Signale, die größtenteils bekannten Produkten zuordenbar sind. Das erwartete zweifache Addukt **34aa** kann nicht eindeutig identifiziert werden.

Die NMR-Daten der eindeutig identifizierten Produkte (Dihypersilyliodphenylplumban **11a**, Tetrakis(trimethylsilyl)silan, Iodbenzol) finden sich in der Datensammlung im Anhang, Kap. E.2.

Das Festkörper-NMR-Spektrum liefert nur wenige zusätzliche Informationen – die hauptsächliche Erkenntnis liegt im Vorhandensein einer Hypersilylgruppe im Feststoff.

Das Atomabsorptionsspektrum beweist das Vorhandensein von Blei und Iod als strukturgebenden Bestandteilen.

Auffällige weitere NMR-Signale (ausführlichere Diskussion siehe Teil B):

1. vermutlich Dihypersilyliod(iodphenyl)plumban (**33a**)

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 0,30$ ppm (s, Hyp) und
 $\delta = 7,78$ ppm (d); $\delta = 7,53$ ppm (d)

2. unbekannte Signale

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 0,41$ ppm; $\delta = 0,42$ ppm; $\delta = 0,43$ ppm (alle s)
 $\delta = 0,87$ ppm (t); $\delta = 0,95$ ppm (t); $\delta = 1,10$ ppm
(t) $\delta = 1,45$ ppm (s); $\delta = 2,02$ ppm (d)

C.3.5.4 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit p-Dibrombenzol

Syntheseversuch des p-Diplumbylbenzols (Hyp_2BrPb) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**34bb**)

Die Umsetzung und die Ergebnisse zeigen ausgeprägte Analogie zum Versuch mit para-Diiodbenzol. Eine auf -80°C vorgekühlte Lösung von 0,93g Dihypersilylplumbylen ($1,33 \cdot 10^{-3}$ mol) in 6 mL n-Pentan wird unter Rühren zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 0,16g para-Dibrombenzol ($6,63 \cdot 10^{-4}$ mol) in n-Pentan getropft (entsprechend einem

stöchiometrischem Verhältnis von 2:1). Zunächst ist keine Reaktion erkennbar, an den wärmeren Stellen ist ein langsamer Farbumschlag hin zu grün-braun zu beobachten. Der Ansatz wird über einen Zeitraum von 30 Minuten auf -30°C erwärmen lassen, ab -60°C ist die Bildung eines weißlichen Feststoffes erkennbar. Nach 48 Stunden bei -32°C ist keine weitere Reaktion mehr erkennbar und die Lösung ist grünlich, der Niederschlag nicht- oder mikrokristallin und daher opak fahlweiß. Beim Einengen der Lösung fällt weiterer, mit der ersten abgetrennten festen Phase identischer Feststoff aus.

Der Niederschlag ist praktisch unlöslich in Pentan, Toluol, Benzol, THF, Diethylether, Acetonitril und TMEDA. In den vier letztgenannten Lösungsmitteln ergibt der Feststoff eine tiefrote Färbung und zersetzt sich langsam unter Ausscheidung eines Bleispiegels.

Das Spektrum zeigt eine Produktvielfalt in starker Analogie zum beschriebenen Experiment mit Diiodbenzol, das erwartete zweifache Addukt kann nicht eindeutig identifiziert werden.

Die NMR-Daten der identifizierten Produkte (Tetrakis(trimethylsilyl)silan, Bromphenylplumban **11b**) finden sich in der Datensammlung im Anhang, Kap. E.2

Darüber hinaus:

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,30$ ppm; $0,37$ ppm; $0,44$ (s, Hyp) und

$\delta = 2,02$ ppm (d); $2,10$ ppm (s); $7,34$ ppm (s); $7,41$ ppm (d); $7,86$ ppm (d); $8,05$ ppm (d)

C.3.5.5 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit 2,7-Dibromfluoren

Syntheserversuch d. 2,7-Diplumbylfluorens (Hyp_2BrPb) $_2\text{C}_{13}\text{H}_8$ (36bb)

In einem NMR-Rohr wurde eine geringe Menge 2,7-Dibromfluoren mit einer Lösung von Plumbylen in C_6D_6 zusammengegeben, wobei die Temperatur nahe am Gefrierpunkt des Benzol gehalten wurde und das Plumbylen aufgrund der einfacher in den Spektren zu identifizierenden Signale im Überschuss eingesetzt wurde.

Auch nach längerer Reaktionszeit und Erwärmen auf Raumtemperatur kann keine Reaktion festgestellt werden.

C.3.5.6 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit 4,4'-Dibrombiphenyl
Syntheseversuch d. 4,4'-Diplumbylbiphenyls (Hyp_2BrPb) Ph_2 (35bb)

Zu einer Lösung von 0,3446g 4,4'-Dibrombiphenyl ($1,11 \cdot 10^{-3}$ mol) in 3 mL n-Pentan wird bei -40°C eine Lösung von 1,558g Dihypersilylplumbylen ($2,22 \cdot 10^{-3}$ mol) in 5 mL n-Pentan unter starkem Rühren hinzugegeben. Es findet eine Reaktion statt, die offenbar an der Oberfläche des größtenteils ungelösten Dibrombiphenyls abläuft. Ab -10°C bildet sich ein auffallend gallertartiger, voluminöser farbloser Niederschlag. Nach 48h bei -32°C ist die Reaktionsmischung grünlich, der Niederschlag fahlweiß. Eine Kristallisation aus n-Pentan oder Mischungen von n-Pentan mit geringen Mengen Toluol gelingt nicht.

Das Spektrum zeigt Signale von Plumbylen und darüber hinaus Hinweise auf unbekannte Verbindungen – Eduktsignale sind keine erkennbar.

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,35$ ppm (s, Hyp); $0,23$ ppm (s, Hyp); $\delta = 7,45$ ppm (d); $7,58$ ppm (s); $8,12$ ppm (d)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 3,6$ ppm (Hyp); $1,3$ ppm (Hyp); $0,5$ ppm.

Im aromatischen Bereich sind keine Signale oberhalb des Hintergrundrauschens auffindbar.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -3,8$ ppm; $-12,4$ ppm; $-12,8$ ppm; $-23,7$ ppm; $-51,6$ ppm; $-51,9$ ppm

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

kein gesichertes Signal auffindbar.

C.4 REAKTIONEN VON DIHYBERSILYLPLUMBYLEN MIT LITHIUM-ALKYLEN UND –ARYLEN

C.4.1 – Allg. Vorschrift zur Darstellung von Organylplumbaniden aus Dihypersilylplumbylen und Metallorganyl

Die Darstellung von Alkyl- und Arylplumbaniden erfolgt formal gemäß einer Addition der metallorganischen Verbindung direkt an das Bleiatom des Dihypersilylplumbylens in der Form, dass sich eine Bindung zwischen dem der Kohlenstoffkette bzw. dem –Ring entsprechenden Ylid und dem Bleiatom ausbildet. Das Metallkation wird nicht klassisch (kovalent) gebunden, sondern liegt als durch Ether koordinativ solvatisiertes Kation neben dem Plumbanid-Anion vor; beide bilden zusammen ein Kontaktionenpaar. Die Stöchiometrie und die Systematik entspricht dabei grundsätzlich der Darstellungsweise von Haolgenalkyl- und –arylplumbanen aus Plumbylen und Halogenorganylen, wobei sich rein formal die Oxidationsstufe des Bleiatoms nicht ändert, man also nicht von einer oxidativen Addition sprechen kann.

Der grundlegende Unterschied liegt in der Verwendung der Lösungsmittel. Lithiumalkyle und –aryle, wie in der vorliegende Arbeit verwendet, kommen in der Regel in Lewis-basischen Lösungsmitteln, zumeist Ethern, in den Handel und sind in den in den vorhergehenden Abschnitten zum Einsatz gekommenen unpolaren Lösungsmitteln in der Regel schlecht löslich. Eine Ausnahme bildet das verwendete Isopropyllithium, das in n-Pentan gelöst erhältlich war. Ist eine Kristallisation des Produktes das Ziel, so ist die Verwendung des durch das Metallorganyl vorgegebenen Lösungsmittels möglichen Mischungen vorzuziehen. Alternativ kann das koordinierende Lösungsmittel durch eine stärkere Lewis-Base ersetzt werden. Nach vollständigem Abdestillieren der überschüssigen Base kann auch eine Kristallisation aus einem anderen, polaren Lösungsmittel erfolgen.

Als Lösungsmittel sind entsprechend polare, Lewis-basische Kohlenwasserstoffe geeignet. Hervorzuheben sind Diethylether, Di-tert-Butylether, THF und TMEDA. In ansteigender Reihenfolge dienen sie als starke Basen und eignen sich, in der Auflistung jeweils vorher genannte als koordinierende Lösungsmittel leicht und quantitativ zu verdrängen.

Die Reihenfolge bei der Zugabe der Edukte spielt im Allgemeinen keine Rolle, für die Beobachtung des Reaktionsverlaufes und –fortschrittes ist es jedoch aufgrund der Farbänderung hilfreich, die gefärbte Lösung zur farblosen zu tropfen, also in der Regel die blaue Plumbylenlösung zur farblosen oder weniger auffällig gefärbten Metallorganyllösung (deren Farbe mit zunehmender Kettenlänge dunkler wird).

Die Reaktionstemperatur sollte, hauptsächlich um die Edukte -speziell die Plumbylenlösung- zu schonen, unter 0°C liegen. Die Reaktion findet im Allgemeinen sehr schnell statt, in der Regel ist dabei ein Farbumschlag von blau (Plumbylen) hin zu gelb bis braun (auch Grüntöne sind möglich) zu konstatieren.

Die entstehenden Plumbanide sind thermisch recht stabil, besonders als Feststoff. Insbesondere durch die Verwendung polarer Lösungsmittel, besonders THF, wird die Bildung von Tetrakis(trimethylsilyl)silan begünstigt. Dieses triviale Produkt findet sich daher in den Spektren aller untersuchten Plumbanide. Es kann durch Kristallisation direkt aus der Reaktionsmischung abgetrennt werden, erschwerte jedoch in der Regel die Kristallisation des gewünschten Produktes erheblich. Ansonsten lassen sich die Produkte aus stark eingeeengter Lösung bei –60°C und ohne Einwirkung von Licht gewinnen. Die entstandenen Kristalle werden vom Lösungsmittel durch Abheben befreit und im Vakuum bei tiefer Temperatur getrocknet. Die synthetisierten und untersuchten Lithiumplumbanide sind ausnahmslos stark pyrophor und die Handhabung konzentrierter etherischer Lösungen als gefährlich zu bezeichnen, da auch der noch lösungsmittelhaltige Feststoff bereits pyrophor ist und Lösungsmittel und –dämpfe leicht entzündet.

Weiter vereinfacht lassen sich noch höhere Ausbeuten erzielen, indem auf eine Kristallisation verzichtet wird, und die Reaktionslösung sofort nach Beendigung der Umsetzung durch Destillation im Vakuum vom sorgsam gewählten Lösungsmittel befreit wird. Insbesondere hierbei hängt die erzielte Reinheit maßgeblich von der exakten Einhaltung der Stöchiometrie bei der Einwaage der Edukte sowie von der Vollständigkeit der Reaktion und dem Einhalten tiefer Temperatur bei gleichzeitiger schneller Durchführung der Umsetzung ab.

Die Plumbanide werden vorzugsweise völlig lösungsmittelfrei unter Schutzgas und unterhalb 0°C aufbewahrt und von Lichteinstrahlung ferngehalten.

C.4.2 – Umsetzungen von Plumbylen mit Lithiumalkylen

C.4.2.1 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit Methyllithium

Synthese des Lithium-methylplumbanids LiPbMeHyp_2 , Verbdg. 01l

1,87 mL einer 1,6molaren Lösung ($3 \cdot 10^{-3}$ mol) von Methyllithium in Diethyleter werden mit trockenen Diethyleter auf ein Gesamtvolumen von etwa 5 mL verdünnt und auf 0°C gekühlt, so dass sich kein festes Methyllithium aus der Lösung ausscheidet (Lösung 1).

Zu Lösung 1 wird eine -55°C kalte Lösung von 2,1g Dihypersilylplumbylen ($3 \cdot 10^{-3}$ mol) in 6 mL Diethylether unter starkem Rühren schnell hinzugegeben.

Die farblose Methyllithium-Lösung wird bei Zugabe der grünen Plumbylenlösung zunächst gelb, später orange und schließlich tiefrot.

Nach 1 Stunde Rühren bei unter 0°C wird das Gesamtvolumen der Lösung durch Abdestillieren von Lösungsmittel im dynamischen Vakuum auf 5-7 mL reduziert.

Nach 24 Stunden bei -60°C hat sich ein Feststoff aus orangefarbenen, nadelförmigen Kristallen gebildet. Das überstehende Lösungsmittel wird abdestilliert, und der stark pyrophore Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Die Ausbeute an $01l \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$ beträgt 2,5g entsprechend 76% der Theorie.

Weitere spektroskopisch nachweisbare Nebenprodukte in quantitativer Reihenfolge:

Dihypersilyldimethylplumban (Verbindung **01d**), Lithiumhypersilanid, Dihypersilan, Tetrakis(trimethylsilyl)silan.

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,54$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 1,17$ ppm (s, Me)

Et_2O bei $\delta = 3,21$ ppm (qa) und $\delta = 0,97$ ppm (t)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 5,2$ ppm (Hyp); Me nicht auffindbar

Et_2O bei $\delta = 65,9$ ppm und $\delta = 15,0$ ppm

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -5,0$ ppm (Hyp^{P}) und $\delta = -144,5$ ppm (Hyp^{Z})

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

kein Signal auffindbar.

NMR-Daten der Nebenprodukte finden sich in der Datensammlung im Anhang, Kap. E.2

C.4.2.2 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit EthyllithiumSynthese des Lithium-ethylplumbanids LiPbEtHyp₂, Verbdg. 02l

1,18 mL einer 1,7molaren Lösung ($2,0 \cdot 10^{-3}$ mol) von Ethyllithium in Di-n-butylether werden mit trockenem Diethyleter auf ein Gesamtvolumen von etwa 5 mL verdünnt und auf 0°C gekühlt (Lösung 1).

Zu Lösung 1 wird eine –60°C kalte Lösung von 1,41g Dihypersilylplumbylen ($2,0 \cdot 10^{-3}$ mol) in 12 mL Diethylether unter starkem Rühren schnell hinzugegeben.

Die schwach gelbliche Ethyllithium-Lösung färbt sich bei Zugabe der grünen Plumbylenlösung zunächst orange und schließlich tiefrot.

Es werden 12 mL kaltes TMEDA hinzugegeben und eine Stunde lang bei tiefer Temperatur (< –30°C) rühren lassen.

Von der roten Lösung wird das Lösungsmittelgemisch im dynamischen Vakuum bis zur Trockene abdestilliert und der verbleibende Feststoff im Hochvakuum bei tiefer Temperatur getrocknet. Das Produkt weist bereits eine hohe spektroskopische Reinheit auf und kann für weitere Umsetzungen ohne Kristallisation verwendet werden.

Aus 2-3 mL TMEDA lässt sich durch Kristallisation innerhalb von 48 Stunden das Produkt **02l**-TMEDA hochrein erhalten, die Ausbeute nach Abheben des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum entspricht dann 1,88g entsprechend 71% der Theorie.

NMR: ¹H (400,13 MHz, THF-d₈, 25°C):

δ = 0,14 ppm (s, Hyp) und δ = 1,58 ppm (qa, -CH₂-) ; 1,87 ppm (t, -CH₃)

TMEDA bei δ = 2,12 ppm (s) und δ = 2,27 ppm (s)

¹³C{¹H} (100,62 MHz, THF-d₈, 25°C):

δ = 7,7 ppm (Hyp) und δ = 18,6 ppm (-CH₂-) ; (-CH₃ nicht eindeutig zuordenbar)

TMEDA bei δ = 45,0 ppm ; δ = 57,7 ppm

²⁹Si{¹H} (79,49 MHz, THF-d₈, 25°C):

δ = –5,6 ppm (Hyp^p) ; δ = –141,2 ppm (Hyp^z)

²⁰⁷Pb{¹H} (83,54 MHz, THF-d₈, 25°C):

δ = –149,4 ppm (?)

C.4.2.3 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit i-PropyllithiumSynthese d. Lithium-isopropylplumbanids $\text{LiPb}^i\text{PrHyp}_2$, Verbdg. 03ⁱl

2,89 mL einer 0,7molaren Lösung ($2,0 \cdot 10^{-3}$ mol) von iso-Propyllithium in n-Pentan werden mit einer auf -60°C gekühlten Lösung von 1,42g Dihypersilylplumbylen ($2,0 \cdot 10^{-3}$ mol) in 12 mL Diethylether unter starkem Rühren zusammengegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich schnell orange-rot. (Gefrorene C_6D_6 -Lösungen des Produkts ändern bei sehr tiefen Temperaturen zwischen -100 und -200°C ihre Farbe reversibel hin zu einem auffälligen grün.)

In der Reaktionslösung finden sich große Mengen an Feststoff, der ebenso wie die konzentrierte Lösung selbst auffällig pyrophores Verhalten zeigt. Bereits nach kurzer Zeit bildet sich an der Grenzschicht des Feststoffes eine scheinbar massive, stabile Bleischicht, die sich beim Entfernen aus der Lösung vermutlich durch eingeschlossenes Produkt entzündete und bis auf wenige Milligramm reines Blei verbrannte.

Nach vollständigem Abdestillieren des Lösungsmittels werden verschiedene Versuche zur Umkristallisation des Feststoffes unternommen. Aus Diethylether und TMEDA lassen sich dabei keine einer Röntgendiffraktion zugänglichen Einkristalle gewinnen. Aus THF scheiden sich nach 3 Tagen bei -60°C farblose Quader von Tetrakis(trimethylsilyl)silan aus.

Durch Trocknen des Feststoffes lässt sich das Produkt $03^i\text{l} \cdot (2-3)\text{Et}_2\text{O}$ in guter Ausbeute und nur durch Tetrakis(trimethylsilyl)silan als hauptsächliche Verunreinigung gewinnen.

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,56$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 2,19$ oder $2,60$ ppm (d, $-\text{CH}_3$) ; $1,69$ oder $1,85$ ppm (sp, $-\text{CH}=\text{}$), nicht eindeutig zuordenbar.

Et_2O bei $\delta = 0,89$ ppm (t) und $\delta = 3,16$ ppm (qa)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 6,2$ ppm (Hyp) und $\delta = 33,3$ ppm ($-\text{CH}_3$) ($-\text{CH}=\text{}$ aufgr. Geringer Intensität in verdünnter Lösung nicht auffindbar)

Et_2O bei $\delta = 56,3$ ppm ; $\delta = 14,2$ ppm

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

Signale nicht eindeutig zuordenbar.

NMR-Daten der Nebenprodukte finden sich in der Datensammlung im Anhang, Kap. E.2

C.4.3. – Umsetzungen von Plumbylen mit Lithiumarylen

C.4.3.1 - Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit Phenyllithium

Synthese des Lithium-phenylplumbanids LiPbPhHyp_2 , Verbdg. 11/

0,96 mL einer 2,0molaren Lösung ($1,91 \cdot 10^{-3}$ mol) von Phenyllithium in Di-n-butylether werden mit trockenem Diethylether auf ein Gesamtvolumen von etwa 6 mL verdünnt und auf 0°C gekühlt (Lösung 1).

Zu Lösung 1 wird eine -60°C kalte Lösung von 1,34g Dihypersilylplumbylen ($1,91 \cdot 10^{-3}$ mol) in 6 mL Diethylether unter starkem Rühren schnell hinzugegeben.

Die schwach bräunlich-gelbe Phenyllithium-Lösung wird bei Zugabe der grünen Plumbylenlösung zunächst gelb, später in höherer Konzentration rot-orange.

Nach 1 Stunde Rühren bei unter -30°C wird das Lösungsmittelgemisch im dynamischen Vakuum komplett bis auf einen festen Rückstand abdestilliert und der Feststoff nach Trocknen im Hochvakuum bei tiefer Temperatur wieder in 2-3 mL THF gelöst.

Aus der Lösung scheidet sich nach 18 Stunden bei -60°C das Produkt **11/**·4THF in Form farbloser bis blass gelber Kristalle aus. Überstehendes Lösungsmittel wird abgehoben und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 1,8g entsprechend 88% der Theorie.

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,50$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 7,01$ ppm (t); $7,12$ ppm (t); $8,75$ ppm (d)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 5,8$ ppm (Hyp) und $\delta = 147,5$ ppm; $\delta = 127,8$ ppm; $\delta = 123,3$ ppm

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -4,8$ ppm (Hyp^{p}) und $\delta = -122,9$ ppm (Hyp^{z})

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, THF- d_8 , 25°C):

Signale nicht eindeutig zuordenbar.

C.5 **THERMOLYSE UND REDUKTION DER HALOGENORGANYLPLUMBANE**

C.5.1 – Thermolyse und Lewis-basenfreier Zerfall der Plumbane

C.5.1.1 – Thermolyse des Iodmethylplumbans PbMeIHyp₂, Verbdg. 01a Synthese des Dimethylplumbans PbMe₂Hyp₂, Verbindung 01d

Erstes Experiment

Eine geringe Menge reinen (durch Kristallisation gewonnenen) Dihypersilyl-iodmethylplumbans (**01a**) wird unter Luft- und Lichtabschluss in einem NMR-Röhrchen in C₆D₆ eingefroren und das Röhrchen abgeschmolzen.

Die Probe wird sodann zunächst genau 10 Minuten auf 60°C erhitzt und wieder abgekühlt und einer NMR-spektrometrischen Untersuchung zugeführt.

Dieser Vorgang wird nach einer weiteren Heizphase zu 30 Minuten sowie abschließend zu 120 Minuten wiederholt und die Trends im Spektrum beobachtet.

Zweites Experiment

Das Experiment wird mit einer größerem Menge an **01a** wiederholt:

1,5g ($1,78 \cdot 10^{-3}$ mol) der Verbindung **01a** werden bei Raumtemperatur in Benzol gelöst und bei 60°C drei Stunden lang unter Luftabschluss in einem Schlenk-Kolben mit einem Rückflusskühler versehen erhitzt. Das Spektrum zeigt die Signale von Iodhypersilan sowie Signale einer unbekannten Substanz.

Ausgeschiedenes elementares Blei wird über eine G4-Schutzgasfritte abgetrennt und gewogen.

Das Lösungsmittel wird im dynamischen Vakuum komplett abdestilliert und vom trockenen Rückstand wird das Iodsilan im Hochvakuum in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage abdestilliert.

Der verbleibende Rückstand wird in 1-2 mL n-Pentan bei Raumtemperatur gelöst und bei –60°C bis zur Kristallisation aufbewahrt.

Nach 3 Tagen finden sich in der Lösung farblose Kristalle des Produkts **01d**, von denen das Lösungsmittel abgehoben wird und die anschließend im Hochvakuum getrocknet werden.

Die Ausbeute beträgt 0,5g ($6,83 \cdot 10^{-4}$ mol) entsprechend 38%.

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,34$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 1,21$ ppm (s, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 3,8$ ppm (Hyp) und $\delta = -5,7$ ppm ($-\text{CH}_3$)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -5,9$ ppm (Hyp^{p}) und $\delta = -102,7$ ppm (Hyp^{z})

Die NMR-Signale des Iodhypersilans finden sich im Anhang in Kapitel E.2.

C.5.1.2 – Thermolyse des Iodethylplumbans PbEtIHyp_2 , Verbindung **02a** Syntheseversuch des Diethylplumbans $\text{PbEt}_2\text{Hyp}_2$, Verbindung **02d**

Ebenso wie die Thermolyse des Iodmethylplumbans **01a** zu **01d** wurde die Zersetzung des Iodethylplumbans (exakt Ethyldihypersilyliodplumbans) **02a** in einem unter Schutzgas durch Abschmelzen versiegelten NMR-Röhrchen durchgeführt.

Die eingesetzte Probe hatte eine Masse von etwa 0,15g und bevor mit der Pyrolyse begonnen wurde, wurde ein Vergleichs-NMR-Spektrum aufgenommen, um die Reinheit der Probe vor Versuchsbeginn zu dokumentieren.

Als Reaktionstemperatur wurde 60°C eingestellt, die Probe wurde dann 120 Minuten lang im Wasserbad erhitzt.

Die NMR-Spektren zeigen praktisch nur Signale trivialer Zerfallsprodukte, aus der Lösung fällt zudem Blei in großen Mengen aus. Der von **01a** bekannte Zerfallsweg konnte für **02a** nicht bestätigt werden und ein Diethylplumban **02d** nicht erhalten werden. Das Spektrum zeigt keine Signale, die zu einer solchen Verbindung passen würden.

C.5.1.3 – Thermolyse d. Iodadamantylplumbans PbMeIHyp_2 , Verbdg. 07a
Syntheseversuch des Diadamantylplumbans $\text{PbAd}_2\text{Hyp}_2$, Verbdg. 07d

Die Thermolyse des Adamantyl Dihypersilyliodplumbans **07a** folgt exakt der Vorschrift für die oben beschriebene Thermolyse der Verbindungen **01a** (Erstes Experiment) und **02a**.

Das Plumban zersetzt sich im Reaktionsverlauf nach 180 Minuten praktisch vollständig zu Blei, Bihypersilyl, Iodsilan, Hypersilan und Tetrakis(trimethylsilyl)silan. Das Verbleiben des Adamantylrestes konnte nicht verfolgt werden.

Die NMR-Daten der genannten trivialen Produkte finden sich im Anhang in Kapitel E.2.

C.5.1.4 – Thermolyse des Iodphenylplumbans PbPhIHyp_2 , Verbdg. 11a
Syntheseversuch des Diphenylplumbans $\text{PbPh}_2\text{Hyp}_2$, Verbdg. 11d

Die Thermolyse des Dihypersilyliodphenylplumbans **11a** folgt exakt der Vorschrift für die oben beschriebene Thermolyse der Verbindungen **01a** (Erstes Experiment), **02a** und **07a**.

Das Plumban zersetzt sich im Reaktionsverlauf nach 120 Minuten praktisch vollständig zu einer Vielfalt an Produkten, unter denen Blei, Disilan (Bihypersilyl), Iodsilan, Hypersilan, Iodbenzol und Tetrakis(trimethylsilyl)silan mit hoher Sicherheit identifiziert werden konnten.

Die NMR-Daten der genannten Produkte finden sich im Anhang in Kapitel E.2.

C.5.1.5 – Zersetzung d. Pentafluorphenyliodplumbans $\text{Pb}(\text{PhF}_5)\text{IHyp}_2$, 18a
Synthese des Bis(pentafluorphenyl)plumbans $\text{Pb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hyp}_2$, 18d

Die Zersetzung des (Pentafluorphenyl)dihypersilyliodplumbans **18a** weicht in ihrer Durchführung von den vorgenannten Experimenten ab, da sie keine willentlich in begrenzter Zeit durchgeführte Thermolyse darstellt, sondern sich das eingesetzte Plumban nach erfolglosen Kristallisationsversuchen bei -60°C nach unbekannter Zeit zersetzte und das Zerfallsprodukt, das formal dem Produkt der Thermolyse von Verbindung **01d** entspricht kristallisierte und nach 16 Monaten nachgewiesen werden konnte.

Durchführung und Ansatzgröße entnehme man der Vorschrift zur Darstellung von Verbindung **18a**, Kapitel C.3.3.4.

Die NMR-Daten von **18d** sind unbekannt, da die durch (zufällige) Kristallisation gewonnene Mengen nicht ausreichte, um eine NMR-spektrometrisch untersuchbare Probe zuzubereiten. Das Abtrennen der erhaltenen Kristalle von den weiteren Produkten der Umsetzung (**18a**, **99a**) war nicht in ausreichender Quantität und Qualität möglich, um klaere Signale zu erhalten.

C.5.2 – Lewis-basenstabilisierter Zerfall der Plumbane

C.5.2.1 – Zerfall des tert-Butylchlorplumbans $\text{Pb}^t\text{BuClHyp}_2$, Verbdg. **04c** Syntheseversuch d. tert-Butylplumbylens $\text{Pb}^t\text{BuHyp}\cdot\text{TMEDA}$, 04y

Eine geringe Menge **04c** (etwa 1g, die exakte Masse wurde nicht bestimmt) wird in einem Schlenkrohr in 3 mL TMEDA gelöst und etwa 2 Stunden rühren lassen. Es wird sodann eine Probe der Substanz abgenommen, die NMR-spektrometrisch untersucht wird, jedoch noch große Anteile des Edukts aufweist.

Der Ansatz wird sodann kurzzeitig unter starkem Rühren auf Raumtemperatur erwärmen lassen und wieder auf -30°C abgekühlt. Von der inzwischen rotvioletten Reaktionmischung wird sodann eine zweite NMR-Probe abgenommen und untersucht.

Eine Diskussion der Spektren und Signale findet sich im Ergebnisteil B.

Die Probe wird auf ein Volumen von knapp 0,5-1 mL durch Abdestillieren des Lösungsmittels eingeengt und bei -60°C aufbewahrt.

Nach drei Tagen ist im Reaktionsgefäß ein dunkler Feststoff zu erkennen, der jedoch unter dem Mikroskop nicht sicher als kristallin zu erkennen ist und sehr schnell zerfällt.

C.5.2.2 – Zerfall des tert-Butyliodplumbans $\text{Pb}^t\text{BuIHyp}_2$, Verbdg. **04a** Syntheseversuch d. Adamantylplumbylens $\text{Pb}^t\text{BuHyp}\cdot\text{TMEDA}$, 04y

Die Umsetzung mit **04a** folgt dem Verlauf der Untersuchung an **04c** (siehe oben, C.5.2.1). Aussehen der Reaktionsmischung und Verlauf der Umsetzung ähneln der des Chloranalogens, wobei auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit reduziert zu sein scheint.

Eine Diskussion der Ergebnisse finden sich in Teil B.

C.5.2.3 – Zerfall des Adamantylchlorplumbans PbAdClHyp₂, Verbdg. 07c
Syntheseversuch d. Adamantylplumbylens PbAdHyp·TMEDA, 07y

Zu 0,66g des Adamantylchlordihypersilylplumbans **07c** werden in einem Schlenkrohr 3 mL TMEDA gegeben. Die Lösung wird unter starkem Rühren kurz auf etwa 0°C erwärmen lassen und dann bei –60°C aufbewahrt.

Nach 48 Stunden hat sich aus der auffallend violett gefärbten Lösung ein dunkler, aber nicht kristalliner Feststoff abgeschieden.

Die Diskussion der Spektren und Interpretationsversuche des Reaktionsverlaufs finden sich in Teil B. Neben Hypersilylchlorid und einigen trivialen Produkten (siehe E.2) finden sich Signale einer unbekannten Verbindung⁷⁸, die ganz offenbar bleigebundenen Hypersilylgruppen und Adamantylreste im Verhältnis 1:2 enthält mit den folgenden Signalen im NMR-Spektrum:

NMR: ¹H (400,13 MHz, C₆D₆, 25°C):

δ = 0,43 ppm (s, Hyp) und δ = 2,60 ppm u. 1,97 ppm (s); 1,82 ppm u. 1,59 ppm (d)

¹³C{¹H} (100,62 MHz, C₆D₆, 25°C):

δ = 4,2 ppm (Hyp) und δ = 47,8 ppm; 38,0 ppm; 37,4 ppm; 34,0 ppm (Ad)

²⁹Si{¹H} (79,49 MHz, C₆D₆, 25°C):

δ = –4,8 ppm (Hyp^p) und δ = –76,2 ppm (Hyp^z)

²⁰⁷Pb{¹H} (83,54 MHz, C₆D₆, 25°C):

δ = 425,5 ppm

⁷⁸ Diese Verbindung konnte im Nachgang als 1,1,2,2-Tetraadamantyl-1,2-dihypersilyldiplumban identifiziert werden. Dazu mehr im Ergebnisteil B.

C.5.2.4 – Zerfall des Adamantylodplumbans PbAdIHyp₂, Verbdg. 07a
Syntheseversuch d. Adamantylplumbylens PbAdHyp·TMEDA, 07y

In vollständiger Analogie zur Umsetzung mit Verbindung 07d wurde mit dem analogen Iodoplumban 07a verfahren. Die eingesetzte Menge an 07a betrug 0,75g, das Volumen des eingesetzten TMEDA 3 mL.

Wiederum ist nach 48 Stunden die Bildung eines dunklen Feststoffes aus violetter Lösung zu beobachten.

Die Diskussion der Spektren und Interpretationsversuche des Reaktionsverlaufs finden sich in Teil B. Bemerkenswert ist die hohe Identität der Spektren aus der Umsetzung von **07a** und **07c**. Neben Iodsilan und trivialen Produkten (siehe E.2) finden sich die Signale der identischen, zu diesem Zeitpunkt unbekannten Verbindung, des Diplumbans (HypAd₂Pb)₂:

NMR: ¹H (400,13 MHz, C₆D₆, 25°C):

δ = 0,43 ppm (s, Hyp) und δ = 2,60 ppm u. 1,97 ppm (s); 1,82 ppm u. 1,59 ppm (d)

¹³C{¹H} (100,62 MHz, C₆D₆, 25°C):

δ = 4,2 ppm (Hyp) und δ = 47,8 ppm; 38,0 ppm; 37,4 ppm; 34,0 ppm (Ad)

²⁹Si{¹H} (79,49 MHz, C₆D₆, 25°C):

δ = -4,8 ppm (Hyp^p) und δ = -76,2 ppm (Hyp^z)

²⁰⁷Pb{¹H} (83,54 MHz, C₆D₆, 25°C):

δ = 425,5 ppm

C.5.2.5 – Zerfall des Bis[(chlordihypersilyl)plumbylmethyl]biphenyls
[(ClHyp₂)PbCH₂]₂C₁₂H₈, Verbindung 24cc
Synthese d. Bis[hypersilylplumbenylmethyl]biphenyls
[(HypPb)CH₂]₂C₁₂H₈ · 2 TMEDA, Verbindung 24yy

Siehe C.3.4.4.

C.5.3 – Reduktionen mit Lithium-triethylboranat

C.5.3.1 – Allgemeines zur Reduktion mit Lithium-triethylboranat

Mit dem Lithium-triethylboranat (auch: Lithium-triethylborhydrid, ugs: „Superhydrid“) wurde eines der stärksten bekannten nucleophilen Hydrierungsmittel eingesetzt. Die Wahl fiel auf eine handelsübliche 1M Lösung in THF.

Die Umsetzungen wurden unter Luftabschluss und bei Temperaturen unter -30°C durchgeführt, um eventuell entstehende empfindliche Produkte, etwa Hydride oder Plumbylene nicht zu gefährden.

C.5.3.2 – Reduktion des Iodmethylplumbans PbMeIHyp_2 , Verbdg. 01a

Eine Lösung von 0,535g Dihypersilyliodmethylplumban ($6,34 \cdot 10^{-4}$ mol) in 3 mL THF wird unter starkem Rühren bei -30°C zu einer Lösung aus 0,63 mL 1M Stammlösung von LiEt_3BH und 3 mL THF gegeben.

Die Reaktionsmischung wird sofort orange-rot, in höherer Konzentration braun. Aus der Lösung wird sodann eine Probe für eine NMR-spektrometrische Untersuchung (Spektrum 1) abgenommen.

Von der verbleibenden Lösung wird das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum bei tiefer Temperatur komplett abdestilliert.

Der trockene Rückstand wird mit 1-2 mL n-Pentan gewaschen, die blass gelbe Waschlösung wird trockendestilliert und der Rückstand einem NMR-Experiment unterzogen (Spektrum A). Der beim Waschen nicht in n-Pentan gelöste Anteil der ursprünglichen Reaktionslösung wird mit THF gewaschen und der beim Waschen herausgelöste Anteil nach Abdestillieren des THF NMR-spektrometrisch untersucht (Spektrum B).

Es verbleibt ein gelb-brauner Rückstand, der an der Luft stabil ist und Blei und Iod enthält, möglicherweise also Bleiiodid.

Die Spektren zeigen als Hauptprodukte Dihypersilyldimethylplumban **01d**, Hypersilan und Tetrakis(trimethylsilyl)silan. Die NMR-Daten der genannten Verbindungen finden sich im Anhang in Kap. E.2.

Darüber hinaus ist ein markantes unbekanntes Signal erkennbar:

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 1,44$ ppm (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 11,6$ ppm

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

nicht erkennbar

C.5.3.3 – Reduktion des Adamantylodplumbans **PbAdIHyp₂**, Verbdg. **07a**

Eine Lösung von 0,2g Adamantylidihypersilyliodplumban ($2,07 \cdot 10^{-4}$ mol) in 8 mL n-Pentan wird unter starkem Rühren bei -30°C zu einer Lösung aus 0,21 mL 1M Stammlösung von LiEt_3BH und 4 mL THF gegeben.

Die Reaktionsmischung wird von -30°C innerhalb von 15 Minuten auf -15°C erwärmt, dabei ändert sich die Farbe allmählich von grünlich (**07a**) hin zu rotbraun. Ein Ausfallen von elementarem Blei ist praktisch nicht zu beobachten.

Von der Reaktionsmischung wird das Lösungsmittel komplett abdestilliert, es verbleibt ein öliger Rückstand, von dem eine Probe zwecks NMR-spektrometrischer Untersuchung abgenommen wird.

Der verbleibende Rest wird in 4-5 mL n-Pentan gelöst, über eine G4-Schutzgasfritte von festem Rückstand (u. a. LiI) getrennt. Die Waschlösung wird auf ein Gesamtvolumen von 1-2 mL reduziert, wobei offenbar weiteres LiI ausfällt. Die überstehende, klare orangerote Lösung wird bei -60°C aufbewahrt. Eine Kristallisation kann nicht erreicht werden.

Das NMR-Spektrum zeigt Signale des Hypersilans, des Iodhypersilans (siehe Kap. E.2) sowie markante, unbekannte Signale einer weiteren Verbindung, die eine Hypersilylgruppe und

einen Adamantylrest im Verhältnis 1:2 offenbar bleigebunden enthält und sich anhand des Spektrums im Nachhinein als Diplumban (HypAd_2Pb)₂ identifizieren ließ:

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,43$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 2,60$ ppm u. 1,97 ppm (s); 1,82 ppm u. 1,59 ppm (d)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 4,2$ ppm (Hyp) und $\delta = 47,8$ ppm; 38,0 ppm; 37,4 ppm; 34,0 ppm (Ad)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -4,8$ ppm (Hyp^{p}) und $\delta = -76,2$ ppm (Hyp^{z})

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 425,5$ ppm

Darüber hinaus zeigt das Spektrum einige "einsame", nicht weiter zuordenbare Signale:

^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1,73$ ppm (s)

C.5.3.4 – Reduktion des Iodphenylplumbans PbPhIHyp_2 , Verbdg. 11a

Eine Lösung von 0,740g Dihypersilyliodphenylplumban ($8,17 \cdot 10^{-4}$ mol) in 12 mL n-Pentan wird unter starkem Rühren bei -30°C zu einer Lösung aus 0,82 mL 1M Stammlösung von LiEt_3BH und 6 mL THF gegeben.

Die Reaktionsmischung wird von -30°C innerhalb von 15 Minuten auf -15°C erwärmt, dabei ändert sich die Farbe allmählich von grün (11a) hin zu rotbraun. Es ist eine Bildung eines Bleispiegels zu beobachten.

Von der Reaktionsmischung wird das Lösungsmittel komplett abdestilliert, es verbleibt ein öliger Rückstand, von dem eine Probe zwecks NMR-spektrometrischer Untersuchung abgenommen wird.

Der verbleibende Rest wird in 6 mL n-Pentan gelöst, über eine G4-Schutzgasfritte von festem Rückstand (u. a. LiI) getrennt. Die Waschlösung wird auf ein Gesamtvolumen von 1-2 mL reduziert. Die überstehende, braune Lösung wird bei -60°C aufbewahrt. Eine Kristallisation eines Produktes außer Lithiumiodid (durch THF koordiniert) kann nicht erreicht werden.

Das NMR-Spektrum zeigt darüber hinaus Signale des Hypersilans, des Iodhypersilans (siehe Kap. E.2).

C.5.4 – Reduktionen mit elementarem Kalium

C.5.4.1 – Zubereitung des elementaren Kaliums

Ein etwa würfelgroßes Stück Kalium, das zuvor unter Paraffinöl aufbewahrt wurde, wird schnell mit einem „Überzug“ aus Paraffinöl in ein mit Schutzgas gefülltes Schlenk-Gefäß überführt. Das Gefäß wird im Hochvakuum evakuiert und zusammen mit einem leeren weiteren, evakuierten Schlenk-Gefäß in eine Glove-Box eingeschleust.

Dort wird das Metall mit einer Pinzette aus dem ersten Gefäß herausgeholt, grob von Paraffinöl gereinigt und durch Abschneiden vorsichtig von oxidischen Krusten befreit. In kleine Stücke geschnitten wird es in das zweite, bislang leere Gefäß überführt und aus der Glove-Box ausgeschleust. Die Arbeit in der Glove-Box muss, sofern die Box wie im vorliegenden Fall mit Stickstoff (Spezifikation 4.9 oder 5.0) geflutet ist, schnell von statten gehen, da sich auch in Stickstoffatmosphäre schnell ein violetter Überzug auf den blanken Schnittstellen des Metalls bildet. Aus dem selben Grund wird das Aufbewahrungsgefäß mit dem frisch zubereiteten Kalium sofort nach dem Ausschleusen aus der Glovebox erneut evakuiert und mit Argon der Spezifikation 4.8 befüllt. Dennoch ist die Bildung eines Überzugs nicht vollkommen zu vermeiden.

Für die folgende Umsetzung wurde ein Stück des entsprechend frisch vorbereiteten Metalls in das vorgesehene Reaktionsgefäß bekannter Masse gegeben und die Menge des umzusetzenden Edukts 07a entsprechend angepasst.

C.5.4.2 – Reduktion des Adamantylodplumbans PbAdIHyp₂, Verbdg. 07a

0,02g elementares und gemäß C.5.4.1 zubereitetes Kalium ($5,19 \cdot 10^{-4}$ mol) werden in einem Schlenk-Gefäß vorgelegt und mit 10 mL n-Pentan überschichtet. Unter starkem Rühren wird eine Lösung von 0,5g Adamantylodihypersilylodplumban ($5,19 \cdot 10^{-4}$ mol) bei -35°C hinzugegeben. Die Temperatur wird langsam auf 0°C erhöht und der Ansatz wird weitere 3 Stunden lang gerührt bis kein Kalium-Metall mehr festgestellt werden kann.

Während der Umsetzung ändert die Lösung ihre Farbe von orange (07a in n-Pentan) auf dunkelbraun und es ist die Bildung eines hellen Feststoffes erkennbar.

Die gleiche Umsetzung wurde statt in n-Pentan auch in THF durchgeführt:

Adamantylplumban 07a 0,55g ($5,71 \cdot 10^{-4}$ mol) in 6 mL THF

Kalium 0,022g ($5,71 \cdot 10^{-4}$ mol) unter 4 mL THF

Der Temperaturverlauf wird ebenso wie bei der Umsetzung in n-Pentan gewählt, nach bereits 2 Stunden ist kein elementares Kalium mehr erkennbar.

Die Spektren beider Umsetzungen weisen Signale folgender Substanzen auf (siehe Kap. E.2): Iodhypersilan (Hauptprodukt); Hypersilan (bevorzugt in THF); sowie wiederum das Diplumban aus der Reduktion von **07a** mit $\text{Et}_3\text{BH-Li}$ unter C.5.3.3 (Adamantyl-Hypersilylverhältnis 2:1), das hier der Vollständigkeit halber mit seinen NMR-Daten aufgeführt wird:

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,43$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 2,60$ ppm u. 1,97 ppm (s); 1,82 ppm u. 1,59 ppm (d)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 4,2$ ppm (Hyp) und $\delta = 47,8$ ppm; 38,0 ppm; 37,4 ppm; 34,0 ppm (Ad)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -4,8$ ppm (Hyp^{p}) und $\delta = -76,2$ ppm (Hyp^{z})

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 425,5$ ppm

C.5.5 – Reduktionen mit Kaliumgraphit

C.5.5.1 - Zubereitung des Kaliumgraphits

In einem Schlenk-Gefäß werden Graphit und Kalium unter Argon im Massenverhältnis 1 zu 2,457 (entsprechend des Stoffmengenverhältnisses 1 zu 8) vorgelegt. Das Kalium (Fp. 68°C) wird im Ölbad bei etwa 140°C geschmolzen. Unter Rühren wird das flüssige Kalium vom Graphit aufgesogen, wobei die schwarzen Graphit-Blättchen allmählich eine goldbronzene Färbung annehmen. (Bei Luftkontakt reagiert das erhaltene C_8K unter Glühen, wobei das eingelagerte Kalium zum Hyperoxid verbrennt und schwarzes Graphit als Rückstand verbleibt)^[184].

C.5.5.2 - Reduktion des Iodmethylplumbans $PbHyp_2MeI$, Verbindung 01a

2,502g Dihypersilylplumbylen (0,00356mol) und 0,505g Iodmethan (dto.) werden in 5 mL n-Pentan bei -30°C frisch zum Plumban **01a** umgesetzt. Die erhaltene gelbe Reaktionsmischung wird unter starkem Rühren zu einer Suspension von etwa 0,5g Kaliumgraphit gegeben. Das Kaliumgraphit ist damit in leichtem Überschuss, da der genaue Umsetzungsweg unbekannt ist.

Die Farbe der Reaktionsmischung bleibt unverändert, durch suspendiertes Graphit ist die Mischung grauschwarz. Es wird eine Probe für eine NMR-spektrometrische Untersuchung abgenommen.

Zur verbleibenden Reaktionslösung wird bei -30°C etwa 1 mL THF hinzugegeben, die Mischung wird dann unter Rühren bis auf Raumtemperatur erwärmen lassen, wobei eine Färbänderung hin zu einem kräftigen Rot-Ton zu beobachten ist. Mit einer G3-Schutzgasfritte wird der Feststoff von der klaren Lösung abgetrennt und mit wenig Et_2O gewaschen. (Der Filtrückstand wird einem Blei- und einem Iodidnachweis unterzogen, beide fallen positiv aus, es verbleibt zudem entsprechend elementarer Kohlenstoff in Form von Graphit). Vom Filtrat wird im dynamischen Vakuum das Lösungsmittel bis auf einen rotbraunen festen Rückstand abdestilliert und der Rückstand anschließend im Hochvakuum getrocknet, wobei

die Farbintensität langsam abnimmt. Der Feststoff wird anschließend wieder in 5 mL kaltem (-20°C) Et_2O gelöst, die Lösung auf knapp 2 mL eingeeengt und bei -60°C aufbewahrt. Zuvor wurde noch eine Probe für eine weitere NMR-spektrometrische Untersuchung abgenommen.

Das NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt das aus vorangegangenen Umsetzungen unter Beteiligung von Methylplumban **01a** bekannte Dimethylplumban **01d** als hauptsächliches Produkt. Eine Kristallisation desselben kann nicht erreicht werden. Unklar ist das Verbleiben der anderen Reaktionsprodukte, vornehmlich des Iodhypersilans und des Bihypersilyls (Disilans). (möglicherweise im Azeotrop abdestilliert als HHyp nach Reduktion.)

Die NMR-Daten des genannten Produkts finden sich im Anhang in Kapitel E.2.

C.5.6 – Reduktionen mit Kaliumhypersilanid

C.5.6.1 - Reduktion des Iodmethylplumbans PbHyp_2MeI , Verbindung **01a** Syntheseversuch des Methylplumbanids KPbHyp_2Me , Verbdg. **01k**

In einem NMR-Rohr werden 0,067g Kaliumhypersilanid mit 0,095g Iodmethylplumban bei tiefer Temperatur im festen Zustand zusammengegeben. Der Feststoff wird mit kaltem (5°C) Deuterobenzol überschichtet und die Lösung sofort in einem Kältebad aus flüssigem Stickstoff gefroren. Das NMR-Rohr wird über der erstarrten Lösung im Hochvakuum evakuiert und durch Abschmelzen verschlossen und die Lösung einer NMR-spektrometrischen Untersuchung zugeführt.

Die Lösung ist im gefrorenen Zustand rot-orange, im flüssigen grün-braun, die Bildung eines Feststoffes ist in geringem Umfang feststellbar.

Die gleiche Umsetzung wurde in einem Schlenk-Kolben bei einer Einwaage von 0,33g Kaliumhypersilanid und 0,96g der Verbindung **01a** wiederholt, Deuterobenzol wurde durch 2 mL Diethylether ersetzt. Die Reaktionslösung wird dabei dunkelblau, das Spektrum zeigt entsprechend ebenso die Bildung des Dihypersilylplumbylens an.

Bei einem Kristallisationsversuch wird mit der Röntgendiffraktion eines Kristalles Tetrakis(trimethylsilyl)silan ein weiteres triviales Reaktionsprodukt nachgewiesen.

Das Hauptprodukt ist das aus anderen Umsetzungen des Methylplumbans **01a** bekannte Dimethylplumbanid **01d** neben weiteren trivialen Produkten wie Hypersilan, Bishypersilyl (Disilan) und Kaliumiodid. Darüber hinaus sind auch nach längerer Standzeit noch größere Mengen der Edukte feststellbar.

Die NMR-Daten aller genannten Produkte finden sich im Anhang in Kapitel E.2.

C.5.6.2 - Reduktion des Adamantylodplumbans PbHyp_2AdI , Verbdg. 07a Syntheseversuch des Adamantylplumbanids KPbHyp_2Ad , Verb. 07k

In einem NMR-Rohr werden mit 0,038g Adamantylplumban **07a** und 0,110g Kaliumhypersilanid stöchiometrische Mengen als Feststoff zusammengegeben und mit kaltem Deutero-Benzol überschichtet. Das Lösungsmittel wird wie unter C.5.6.1 beschrieben gefroren und das NMR-Rohr durch Abschmelzen evakuiert versiegelt.

Die Lösung färbt sich rotbraun, die NMR-spektrometrische Untersuchung zeigt Signale trivialer Produkte wie Bihypersilyl (Disilan) als Reaktionsprodukt aus Iodhypersilan und Kaliumhypersilanid, sowie bei dieser Folgereaktion nicht umgesetztes Iodhypersilan. Darüber hinaus erscheinen Signale unbekannter Verbindungen, mit zum Teil weit tieffeldverschobenen Ad-Resten, bei der/denen es sich nicht um das vorher aus Umsetzungen mit **07a** erhaltenen Diplumban handelt:

NMR: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,54$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 2,88$ ppm u. 2,58 ppm (s); 2,24 ppm u. 2,07 ppm (d)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 6,7$ ppm (Hyp) und $\delta = 54,2$ ppm; 52,5 ppm; 38,0 ppm; 35,0 ppm (Ad)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -5,2$ ppm (Hyp^{p}) und $\delta = -118,4$ ppm (Hyp^{z})

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (83,54 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 907,9$ ppm; 217,7 ppm

C.5.6.3 - Reduktion des Iod-p-tolylplumbans $\text{PbHyp}_2^{\text{p}}\text{ToI}$, Verbdg. 14a Syntheseversuch des p-Tolylplumbanids $\text{KPbHyp}_2^{\text{p}}\text{To}$, Verb. 14k

0,776g p-Tolylplumban **14a** werden in 5 mL Tetrahydrofuran bei $T = -30^\circ\text{C}$ suspendiert/gelöst. Dazu wird eine Lösung von 0,227g Kaliumhypersilanid getropft. Die Reaktionsmischung färbt sich sofort tiefrot und anfänglich ungelöstes **14a** reagiert ab und die Mischung klärt sich auf. Der Ansatz wird sodann durch Abdestillieren eines Großteils des Solvens auf etwa 1 mL eingengt und bei -32°C mehrere Monate verwahrt.

Nach etwa einem Viertel Jahr haben sich an der Gefäßwand einige wenige, recht große orange-rote Kristalle gebildet, die einer Einkristallstrukturanalyse genügen und sich als Kaliumplumbanid-Tris-Tetrahydrofuranat **14k·3THF** bestimmen lassen.

Die Spektren der Reaktionsmischung sind sehr unübersichtlich, das Produkt kann aufgrund der geringen Ausbeute nicht identifiziert werden und keinen Signalen sicher zugeordnet werden.

C.6 OXIDATIONEN DER ORGANYLPLUMBANIDE

C.6.1 – Allgemeine Vorschrift zur Oxidation der Plumbanide und zur Synthese von Plumbylradikalen

Zur Oxidation der Plumbanide aus C.4 und Synthese der Plumbylradikale eignen sich grundsätzlich verschiedene Reagenzien. Im konkreten Fall wurde die Verwendung von Blei(trimethylsilyl)amid (auch genannt Bleibis(trimethylsilyl)amid oder kurz Bleiamid) der Umsetzung mit Bleibis-2,6-bis(tert-butyl)phenolat (kurz Bleiphenolat) bzw. mit dem entsprechenden Phenol als Oxidationsmittel vorgezogen. Grund sind im Falle des Phenolats die Erfahrungen Försters^[157] und im Falle des Phenols die Hydrolysegefahr.

Für ESR-Experimente zum Nachweis der Bildung von Radikalen wurden möglichst exakt abgeschätzte Probenmengen der Plumbanide und des zur Oxidation benötigten Bleiamids im Stoffmengenverhältnis 2:1 in einer 1:1-Mischung aus n-Pentan und n-Heptan suspendiert bzw. gelöst, zusammengegeben und in einem ESR-Röhrchen gefroren.

Für Darstellungsversuche im Gramm-Maßstab wurde auf übliche Schlenkgefäße Arbeitsweisen zurückgegriffen.

C.6.2 – Oxidation der Plumbanide mit Bleiamid

C.6.2.1 – Oxidation von Lithium-methylplumbanid LiPbMeHyp_2 , Vbd. 01/ Synthese des Methylplumbanyls PbMeHyp_2 , Verbindung 01x

In zwei Schlenkrohren werden jeweils eine Spatelspitze des Lithium-methylplumbanids **01**/TMEDA bzw. des Bleiamids in 1 mL Pentan suspendiert bzw. gelöst und bei $T = -30^\circ\text{C}$ zusammengegeben. Die orangegelbe Reaktionsmischung ändert sofort ihre Farbe hin zu leuchtend blau-grün. Das Lösungsmittel wird bei tiefer Temperatur im dynamischen Vakuum komplett abgezogen, der Rückstand getrocknet. Etwa die Hälfte des Rückstandes wird einem NMR-Experiment unterzogen, der Rest wird in der Glove-Box in 1 mL Pentan/Heptan (1:1) gelöst und in eine 4mm-ESR-Kapillare überführt.

An der Luft färbt sich die Reaktionsmischung langsam hellblau.

Das NMR-Spektrum zeigt eine Produktvielfalt, es sei an dieser Stelle auf die Diskussion des Spektrums in Teil B verwiesen. Ebenso bezüglich der Diskussion der EPR-Spektren.

C.6.2.2 – Oxidation von Lithium-ethylplumbanid LiPbEtHyp_2 , Vbdg. 02/ Synthese des Ethylplumbanyls PbEtHyp_2 , Verbindung 02x

In zwei Schlenkrohren werden jeweils eine Spatelspitze des Lithium-ethylplumbanids **02**/TMEDA bzw. des Bleiamids in 1 mL Pentan suspendiert bzw. gelöst und bei $T = -30^\circ\text{C}$ zusammengegeben. Die rote Reaktionsmischung ändert ihre Farbe hin zu olivgrün bis bünlich. Das Lösungsmittel wird bei tiefer Temperatur im dynamischen Vakuum komplett abgezogen, der Rückstand getrocknet. Etwa die Hälfte des Rückstandes wird einem NMR-Experiment unterzogen, der Rest wird in der Glove-Box in 1 mL Pentan/Heptan (1:1) gelöst und in eine 4mm-ESR-Kapillare überführt.

Die gleiche Umsetzung wurde im Gramm-Maßstab wiederholt, wobei folgende zwei Ansätze gewählt wurden:

1. Ethylplumbanid·~~02l~~·TMEDA: 0,903g ($1,06 \cdot 10^{-3}$ mol)
Bleiamid 0,279g ($5,29 \cdot 10^{-4}$ mol)

Die Temperatur wurde bei -30°C gehalten, die Reaktionsmischung wurde nach dem Trockendestillieren und Lösen in n-Pentan mittels einer G4-Schutzgasfritte vom Feststoff getrennt, durch Abdestillieren des Lösungsmittel bis auf ein Restvolumen von etwa 1 mL eingengt und bei -60°C für einen Kristallisationsversuch aufbewahrt. Nach 2 Tagen hat sich ein kristalliner Niederschlag gebildet, die Diffraktion weist daraufhin Lithiumhypersilanid nach.

2. Dihypersilylplumbylen: 1,65g
Ethyllithium, 1,7M 1,38 mL
Bleiamid 0,65g (bewusster Überschuss von 5%)

Zu einer Lösung von Plumbylen in wenig Diethylether wird Ethyllithium bei -20°C hinzuge tropft. Von der Lösung wird bis auf einen trockenen Rückstand das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum bei tiefer Temperatur abdestilliert und der verbleibende Feststoff wiederum kurz mit wenig TMEDA versetzt. Anschließend wird das überstehende Lösungsmittel wiederum abdestilliert und der Rückstand lange im Hochvakuum getrocknet. Es wird eine Suspension mit n-Pentan angesetzt und bei -20°C eine Lösung von Bleiamid in n-Pentan hinzugegeben. Das Gesamtvolumen der Lösung wird im dynamischen Vakuum reduziert und der Ansatz bei -60°C aufbewahrt.

Die NMR-Spektren aller drei Umsetzungen zeigen eine große Produktvielfalt, es sei an dieser Stelle auf die Diskussion des Spektrums in Teil B verwiesen.

C.6.2.3 – Oxidation von Lithium-isopropylplumbanid $\text{LiPb}^{\text{i}}\text{PrHyp}_2$, ~~03l~~ Synthese des Isopropylplumbanyls $\text{Pb}^{\text{i}}\text{PrHyp}_2$, Verbdg. ~~03l~~x

In zwei Schlenkrohren werden jeweils eine Spatelspitze des Lithium-isopropylplumbanids·~~03l~~·TMEDA bzw. des Bleiamids in 1 mL Pentan suspendiert bzw. gelöst und bei $T = -30^{\circ}\text{C}$ zusammengegeben. Die rot-orange Lösung verfärbt sich dabei schnell braun. Das Lösungsmittel wird bei tiefer Temperatur im dynamischen Vakuum komplett abgezogen, der

Rückstand getrocknet. Etwa die Hälfte des Rückstandes wird einem NMR-Experiment unterzogen, der Rest wird in der Glove-Box in 1 mL Pentan/Heptan (1:1) gelöst und in eine 4mm-ESR-Kapillare überführt.

Das NMR-Spektrum zeigt eine Produktvielfalt, es sei an dieser Stelle auf die Diskussion des Spektrums in Teil B verwiesen. Ebenso bezüglich der Diskussion der EPR-Spektren.

C.6.2.4 – Oxidation von Lithium-trimethylsilylmethylplumbanid

LiPbTmsHyp₂, Verbindung 08/

Synthese des Trimethylsilylmethylmethylplumbanyls PbTmsHyp₂,
Verbindung 08x

In zwei Schlenkrohren werden jeweils eine Spatelspitze des Lithium-trimethylsilylmethylplumbanids **08/**·Et₂O bzw. des Bleiamids in 1 mL Pentan suspendiert bzw. gelöst und bei T=-20°C zusammengegeben. Die rostrote Reaktionsmischung ändert ihre Farbe hin zu olivgrün bis braun. Das Lösungsmittel wird bei tiefer Temperatur im dynamischen Vakuum komplett abgezogen, der Rückstand getrocknet. Etwa die Hälfte des Rückstandes wird einem NMR-Experiment unterzogen, der Rest wird in der Glove-Box in 1 mL Pentan/Heptan (1:1) gelöst und in eine 4mm-ESR-Kapillare überführt.

An der Luft färbt sich die Reaktionsmischung langsam hellblau.

Das NMR-Spektrum zeigt eine Produktvielfalt, es sei an dieser Stelle auf die Diskussion des Spektrums in Teil B verwiesen. Ebenso bezüglich der Diskussion der EPR-Spektren.

C.6.2.5 – Oxidation von Lithium-phenylplumbanid LiPbPhHyp₂, Verb 11/

Synthese des Phenylplumbanyls PbPhHyp₂, Verbindung 11x

In zwei Schlenkrohren werden jeweils eine Spatelspitze des Lithium-phenylplumbanids **11/**·TMEDA bzw. des Bleiamids in 1 mL Pentan suspendiert bzw. gelöst und bei T=-30°C zusammengegeben. Die rotbraune Reaktionsmischung ändert ihre Farbe hin zu grasgrün. Das Lösungsmittel wird bei tiefer Temperatur im dynamischen Vakuum komplett abgezogen, der Rückstand getrocknet. Etwa die Hälfte des Rückstandes

wird einem NMR-Experiment unterzogen, der Rest wird in der Glove-Box in 1 mL Pentan/Heptan (1:1) gelöst und in eine 4mm-ESR-Kapillare überführt.

An der Luft färbt sich die Reaktionsmischung langsam hellblau.

Das NMR-Spektrum zeigt eine Produktvielfalt, es sei an dieser Stelle auf die Diskussion des Spektrums in Teil B verwiesen. Ebenso bezüglich der Diskussion der EPR-Spektren.

C.7 VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN AN DIHYPERSYLYLSTANNYLEN

C.7.1 – Darstellung von Halogenstannanen

C.7.1.1 – Reaktion von Dihypersilylstannylen mit Iodmethan

Darstellung des Methylstannans SnMeHyp_2 , Verbindung 101a

Zu einer Lösung von 0,075g Iodmethan ($5,30 \cdot 10^{-4}$ mol) in 3 mL n-Pentan wird bei $T = -60^\circ\text{C}$ eine Lösung von 0,325g Dihypersilylstannylen ($5,30 \cdot 10^{-4}$ mol) in 3 mL n-Pentan unter starkem Rühren hinzugegossen.

Die Lösung übernimmt zunächst die braune Farbe des Stannylens um dann mit steigender Temperatur (bis hin zu -20°C) langsam heller zu werden bis schließlich nach Erreichen einer schwach hellgelben Färbung keine weitere Änderung mehr eintritt.

Durch Abdestillieren des Lösungsmittels im dynamischen Vakuum bei tiefer Temperatur wird das Gesamtvolumen der Lösung auf 1-2 mL reduziert und der Ansatz anschließend bei -60°C bis zur Kristallisation aufbewahrt.

Nach 12 Stunden bildet sich das Produkt 101a in Form fast farbloser Kristalle.

Das überstehende Lösungsmittel wird abgehoben und der verbleibende Feststoff im Hochvakuum bei tiefer Temperatur getrocknet. Die Ausbeute liegt bei 0,30g entsprechend 75% der Theorie.

NMR ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,39$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 1,28$ ppm (t, Me);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 3,7$ ppm (Hyp); (Me nicht auffindbar)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -5,9$ ppm (Hyp^{P}) und $\delta = -102,6$ ppm (Hyp^{Z} , $^1J_{\text{Si},\text{Sn}} = 41,2$ Hz)

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (149,06 MHz, C_6D_6 , 25°C):

Signal nicht auffindbar.

C.7.1.2 – Reaktion von Dihypersilylstannylen mit 1-Iodadamantan**Darstellung des Methylstannans SnIMeHyp₂, Verbindung 101a**

Zu einer Lösung von 0,55g Iodadamantan ($2,10 \cdot 10^{-3}$ mol) in 6 mL n-Pentan wird bei $T = -40^\circ\text{C}$ eine Lösung von 1,29g Dihypersilylstannylen ($2,10 \cdot 10^{-3}$ mol) in 6 mL n-Pentan unter starkem Rühren hinzuge tropft.

Die durch Stannylen braun gefärbte Lösung ändert schnell ihre Farbe und wird nach 2-stündigem Rühren bei -20°C praktisch vollkommen farblos und bleibt klar.

Durch Abdestillieren des Lösungsmittels im dynamischen Vakuum bei tiefer Temperatur wird das Gesamtvolumen der Lösung auf 1-2 mL reduziert und der Ansatz anschließend bei -60°C bis zur Kristallisation aufbewahrt.

Erst nach mehreren Wochen bildete sich das Produkt 107a in Form praktisch komplett farbloser Kristalle, die im Laufe weiterer Wochen eine beachtliche Größe und eine oktaedrische Form annahmen. Das überstehende Lösungsmittel wird abgehoben und der verbleibende Feststoff im Hochvakuum bei tiefer Temperatur getrocknet.

Die Ausbeute liegt bei 1,45g entsprechend 79% der Theorie.

Das Spektrum zeigt neben dem Produkt einige nicht zuordenbare Signale sowie Tetrakis(trimethylsilyl)silan als triviales Zerfallsprodukt.

NMR Adamantylstannan 107a:

^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,46$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 2,39$ ppm (t); 1,92 ppm (t); 1,70 ppm (t)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 4,5$ ppm (Hyp) und $\delta = 43,97$ ppm; 36,80 ppm; 30,51 ppm (Ad sec + tert); 52,02 ppm oder 38,39 ppm (Ad quart)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -5,5$ ppm (Hyp^p) und $\delta = -100,6$ ppm (Hyp^z)

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (149,06 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 28,9$ ppm

Nicht zuordenbare Signale:

^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,66$ ppm; 0,47 ppm; 0,40 ppm; 0,09 ppm (alle s)

C.7.1.3 – Reaktion von Dihypersilylstannylen mit Iodbenzol**Darstellung des Phenylstannans SnIPhHyp₂, Verbindung 111a**

Zu einer Lösung von 0,13g Iodbenzol ($6,52 \cdot 10^{-4}$ mol) in 1 mL n-Pentan wird bei $T = -20^\circ\text{C}$ eine Lösung von 0,40g Dihypersilylstannylen ($6,52 \cdot 10^{-4}$ mol) in 3,5 mL n-Pentan unter starkem Rühren hinzugetropft, wobei die Lösung eine gelb-braune Färbung annimmt.

Durch Abdestillieren des Lösungsmittels im dynamischen Vakuum bei tiefer Temperatur wird das Gesamtvolumen der Lösung auf 0,5 mL reduziert und der Ansatz anschließend bei -60°C bis zur Kristallisation aufbewahrt.

Nach 24 Stunden bildet sich das Produkt 111a in Form fast farbloser, leicht gelb-grüner Nadeln. Das überstehende Lösungsmittel wird abgehoben und der verbleibende Feststoff im Hochvakuum bei tiefer Temperatur getrocknet.

Die Ausbeute liegt bei 0,3g entsprechend 57% der Theorie.

Die NMR-Spektren zeigen – abweichend von der Erwartung – mindestens zwei weitere, Zinn enthaltende, nichttriviale Produkte sowie eine dem Produkt ähnliche, kein Zinn enthaltende Verbindung. Darüber hinaus als triviales Zerfallsprodukt Tetrakis(trimethylsilyl)silan.

Die Verbindung ist bei Raumtemperatur auch in Lösung (dem Sonnenlicht ausgesetzt) über mehrere Monate stabil, die Spektren unveränderlich.

NMR: Phenylstannan 111a:

^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,33$ ppm (s, Hyp) und $\delta = 7,98$ ppm (d); 7,14 ppm (t); 7,03 ppm (t)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 3,7$ ppm (Hyp) und $\delta = 140,4$ ppm; 137,2 ppm; 128,7 ppm; 128,5 ppm

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -5,7$ ppm (Hyp^p) und $\delta = -98,3$ ppm (Hyp^z)

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (149,06 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -85,0$ ppm

1. Unbekannte Zinn-Verbindung:

^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 1,57$ ppm (d); 2,14 ppm

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (149,06 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -9,8$ ppm

2. Unbekannte Zinn-Verbindung: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1,79 \text{ ppm}; 2,23 \text{ ppm}$ $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (149,06 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = -11,7 \text{ ppm}$ Unbekannte, zinnfreie Silylverbindung: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 0,42 \text{ (s)}$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 4,3 \text{ ppm}$ $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = -5,9 \text{ ppm}$ und $\delta = -103,0 \text{ ppm}$ Nicht zuordenbare Signale: ^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1,44 \text{ ppm (s)}; 1,24 \text{ ppm}; 1,13 \text{ ppm (t)}; 0,95 \text{ ppm (t)}; 0,86 \text{ ppm (t)}; 0,63 \text{ ppm (s)}; 0,46 \text{ ppm (s)}; 0,35 \text{ ppm (s)}; 0,25 \text{ ppm (s)}; 0,08 \text{ ppm (s)}$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 22,7 \text{ ppm}; 14,3 \text{ ppm}; 13,9 \text{ ppm}; 6,0 \text{ ppm}; 5,3 \text{ ppm}; 4,2 \text{ ppm}; 3,7 \text{ ppm}; 3,6 \text{ ppm}; 0,1 \text{ ppm}$ $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = +7,0 \text{ ppm}; -4,4 \text{ ppm}; -6,6 \text{ ppm}; -13,8 \text{ ppm}; -102,4 \text{ ppm};$

C.7.2 – Thermolyse von Halogenstannanen

C.7.2.1 – Thermolyse des Methylstannans SnHsi_2IMe , Verbindung 101a Syntheseversuch des Dimethylstannans $\text{SnHyp}_2\text{Me}_2$, Verbdg. 101d

Von gemäß C.7.1.1 hergestelltem Stannan **101a** wurden eine geringe Menge (etwa eine Mikrospatelspitze) in ein zuvor mit Schutzgas gefülltes NMR-Rohr gegeben. Der Feststoff wird mit Deuterobenzol überschichtet und der Inhalt des NMR-Rohres sodann mit einem Kältebad tiefgefroren, das überstehende Volumen evakuiert und das Röhrchen durch Abschmelzen versiegelt.

Die Probe wird 150min bei 50°C erhitzt und anschließend einem NMR-Experiment unterzogen. Nachdem keine Veränderungen gegenüber dem Edukt sichtbar werden, wird die Probe weitere 300min erhitzt und wiederum gemessen. Anschließend wird die Probe über mehrere Monate bei Tageslicht und Raumtemperatur aufbewahrt.

Die Spektren zeigen jeweils keine auffälligen Veränderungen.

C.7.2.2 – Thermolyse des Adamantylstannans $\text{SnAdHsi}_2\text{I}$, Verbdg 107a

Von gemäß C.7.1.2 hergestelltem Stannan **107a** wird zwei geringe Mengen (etwa eine Mikrospatelspitze) abgenommen und in zwei zuvor mit Schutzgas gefüllte NMR-Rohre gegeben. Der Feststoff wird mit Deuterobenzol überschichtet und der Inhalt des NMR-Rohres sodann mit einem Kältebad tiefgefroren, das überstehende Volumen evakuiert und das Röhrchen durch Abschmelzen versiegelt.

Probe 1 wird zunächst mehrere Tage bei Raumtemperatur und Tageslicht stehen gelassen und dann einem NMR-Experiment unterzogen. Dabei tritt praktisch keine Änderung gegenüber dem Edukt auf. Auch nach längerem Stehen ($t > 1\text{y}$) verändert sich das Bild nur unwesentlich.

Probe 2 wird 150min lang auf 50°C erhitzt und danach einem NMR-Experiment unterzogen. Dabei ergeben sich ebenfalls nur geringe Änderungen.

Die Veränderungen der Signale in beiden Fällen im NMR-Spektrum:

^1H (400,13 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 0,24$ ppm (Tetrakis(trimethyl)silan)

$\delta = 0,25$ ppm (Iodsilan)

$\delta = 0,08$ ppm (s, unbekannt)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = 38,8$ ppm; 37,9 ppm, 37,8 ppm; 28,6 ppm; 22,7 ppm; 14,3 ppm; 3,4 ppm; 2,6 ppm; 0,0 ppm

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, C_6D_6 , 25°C):

$\delta = -2,9$ ppm; $-13,4$ ppm; $-57,0$ ppm

C.7.2.3 – Thermolyse des Phenylstannans SnHsi_2IPh , Verbindung 111a

Von gemäß C.7.1.3 hergestelltem Stannan **111a** wird eine geringe Menge (etwa eine Mikrospatelspitze) in ein zuvor mit Schutzgas gefülltes NMR-Rohr gegeben. Der Feststoff wird mit Deuterobenzol überschichtet und der Inhalt des NMR-Rohres sodann mit einem Kältebad tiefgefroren, das überstehende Volumen evakuiert und das Röhrchen durch Abschmelzen versiegelt.

Die Probe wird 60min bei 50°C erhitzt und anschließend einem NMR-Experiment unterzogen. Nachdem keine Veränderungen gegenüber dem Edukt sichtbar werden, wird die Probe weitere 300min erhitzt und wiederum gemessen. Anschließend wird die Probe über mehrere Monate bei Tageslicht und Raumtemperatur aufbewahrt.

Die Spektren zeigen jeweils keine auffälligen Veränderungen.

C.8 ANDERE REAKTIONEN

C.8.1 – Reaktion von Plumbylen mit Iod

Syntheseversuch des Diiodplumbans PbI_2Hyp_2

Darstellung des Iodhypersilans IHyp

1,851g Dihypersilylplumbylen ($2,64 \cdot 10^{-3}$ mol) werden in 6 mL n-Pentan gelöst und zu einer Lösung von 0,669g Iod ($2,64 \cdot 10^{-3}$ mol) in 12 mL n-Pentan unter starkem Rühren bei $T = -30^\circ\text{C}$ hinzugegotropft. Die Lösung wird mit fortschreitendem Zutropfen immer heller und gleichzeitig trüb. Nach Beendigung der Zugabe wird weitere 120min lang rühren lassen. Nach Abstellen des Rührvorgangs setzt sich rasch ein dunkler Feststoff am Boden ab, die überstehende Lösung ist vollkommen klar und nur noch schwach blau gefärbt.

Mittels einer G4-Schutzgasfritte wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit Pentan gewaschen und gewogen. Anschließend wird ein NMR-Experiment durchgeführt, das keine Signale zeigt, sowie ein Bleinachweis durchgeführt, der positiv ausfällt.

Die abfiltrierte Lösung wird NMR-spektrometrisch untersucht. Neben dem Edukt Dihypersilylplumbylen wird Iodsilan nachgewiesen.

Die Probe wird über längere Zeit bei Raumtemperatur stehen gelassen, wobei weiteres Blei ausfällt, die Lösung sich praktisch komplett entfärbt und das Plumbylensignal im Spektrum fast vollständig zugunsten des Iodhypersilansignals verschwindet.

C.8.2 – Reaktion von Hypersilyliodid mit Kaliumhypersilanid

In einer zusätzlichen Untersuchung wurden jeweils stöchiometrische Mengen Iodsilan (Hypersilyliodid) und Kaliumhypersilanid in Lösungen von n-Pentan bei Temperaturen unter 0°C zusammengegeben. Ziel der Untersuchung war, sicherzustellen, dass die Stöchiometrie bei der Reduktion von Plumbanen mit Kaliumhypersilanid korrekt berechnet worden war, i. e. dass die doppelte Stoffmenge an Reduktionsmittel notwendig ist, um als Produkt anfallendes Iodsilan zu Kaliumiodid und Bihypersilyl zu reduzieren.

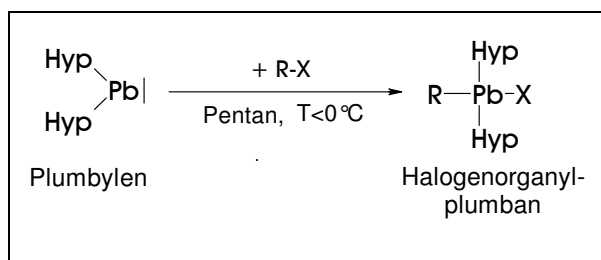
Die klare Reaktionsmischung bleibt jederzeit hell und farblos, es entsteht kein elementares Iod.

Die NMR-Spektren bestätigen die Vermutung, wobei die Reaktion nicht vollkommen stöchiometrisch abläuft.

D: ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Alkyl- und Arylhalogenplumbane und -stannane

Die Umsetzung von Dihypersilylplumbylen⁷⁹ PbHyp₂ mit Halogenalkanen und -arenen bei tiefer Temperatur in unpolaren Lösungsmitteln führt quantitativ zu Alkyl- bzw. Arylhalogendihypersilylplumbanen. Analoges gilt für die Bildung von Stannanen aus dem homologen Stannylen (Distannen). Dabei erfolgt die Anlagerung eines Moleküls Halogenorganyl an das Plumbylen sehr schnell und formal gemäß einer oxidativen α - bzw. 1,1-Addition. Bislang konnte jedoch nicht geklärt werden konnte, inwiefern der Reaktionsmechanismus tatsächlich dem einer elektrophilen Addition entspricht.



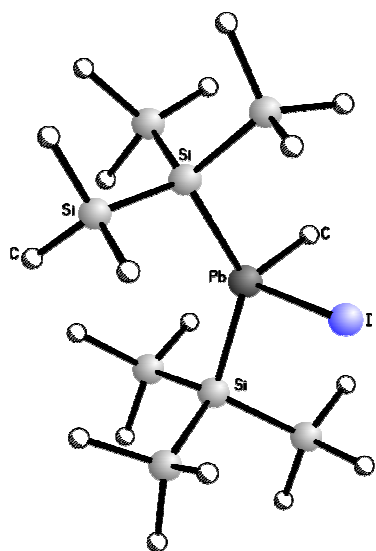
$R = Me, Et, {}^nPr, {}^iPr, {}^tBu, Hx, {}^cHx, Ad, Ph, C_6F_5, {}^oTo, {}^mTo, {}^pTo, Naph, Anthr$
 $X = I, Br, Cl$

Nahezu alle Syntheseveruche schlossen mit der erfolgreichen Darstellung der Halogenorganylplumbane ab; nur wenige Organylreste erwiesen sich als zu sperrig, so beispielsweise der Mesitylrest.

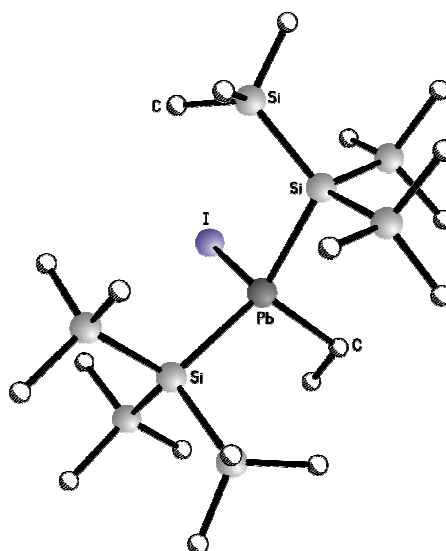
Alle Produkte konnten isoliert werden und durch umfangreiche NMR-Datensätze beschrieben werden.

Für einen Großteil der dargestellten Plumbane konnte auch röntgen-diffraktometrisch die Kristallstruktur ermittelt werden.

⁷⁹ Hypersilyl- (Hyp-) = Tris(trimethylsilyl)silyl- (nach N. Wiberg)



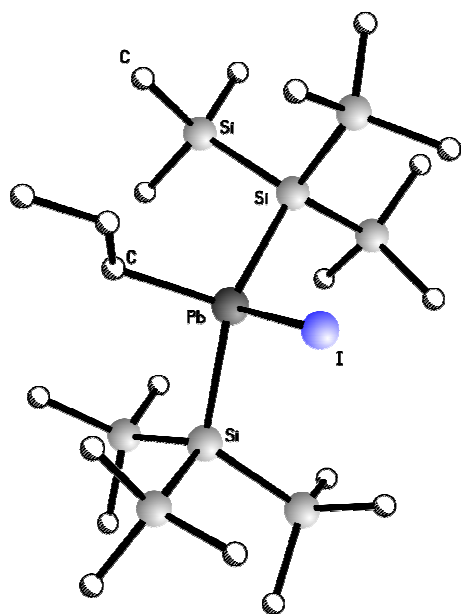
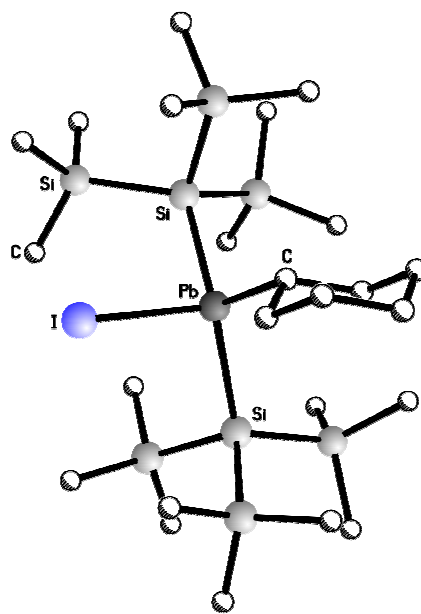
01a



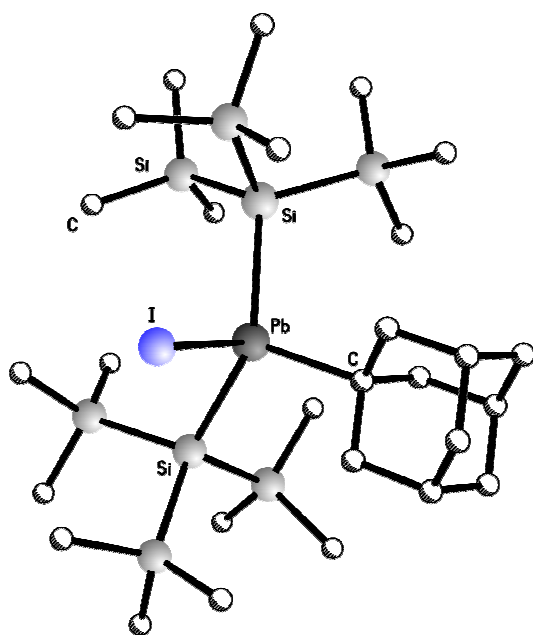
02a

Für die mit länger-kettigen Alkylresten substituierten Plumbane (beispielweise mit n-Hexyl-) lieferte die Einkristallstrukturanalyse wenig verwertbare Strukturparameter, da die erhaltenen Molekülstrukturen aufgrund der vielfältigen verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der längeren Alkylreste in immer stärker werdendem Maße von Lagefehlordnungen betroffen sind.

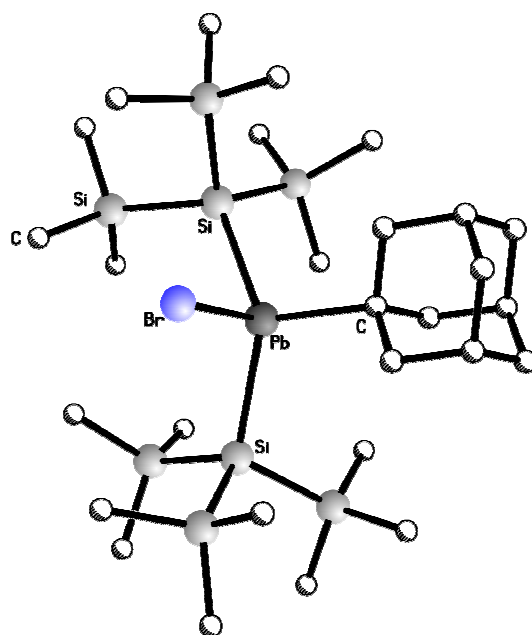
Mit starren, großen Resten wie der Adamantylgruppe hingegen ließen sich weitere Halogenorganylplumbane darstellen und strukturell charakterisieren.

03^{na}06^{ca}

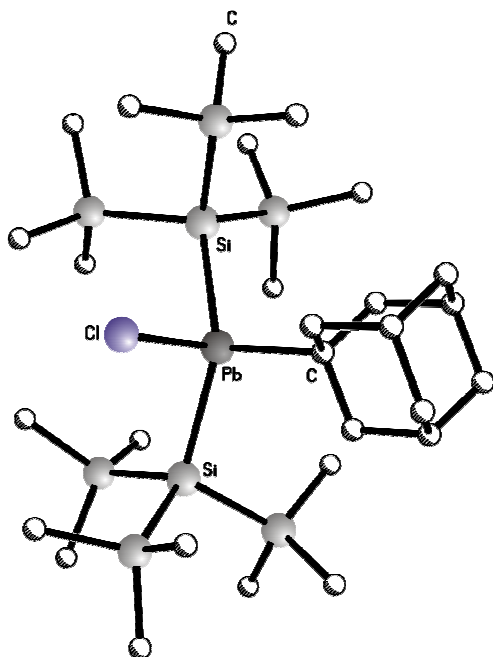
Einige der Halogenorganylplumbane enthielten neben den gezeigten Molekülen auch noch ein bis zwei Äquivalente kokristallisiertes Solvens oder weitere, symmetrieunabhängige Moleküle der Produkte in der asymmetrischen Einheit. Etliche ermittelte Molekülstrukturen wiesen darüber hinaus in einigen Atomlagen Fehlordnungen auf.



07a



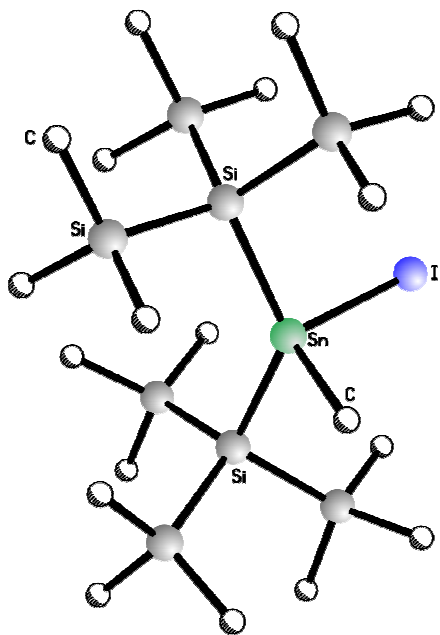
07b



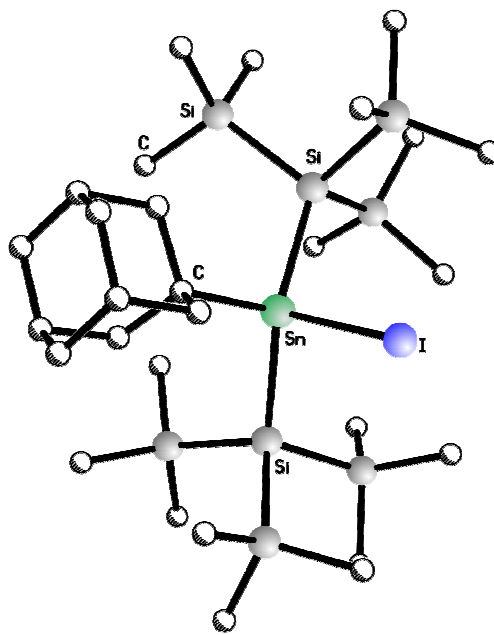
07c

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung der Halogenettrane ist im Allgemeinen auch bei tiefen Temperaturen hoch, variiert jedoch innerhalb der Reihe der dargestellten Verbindungen zum Teil erheblich. Insbesondere ist eine deutliche Abnahme der Umsetzungsgeschwindigkeit von den Iodiden über die Bromide hin zu den Chloriden beobachtbar. Darüber hinaus setzen sich bei vergleichbarer molarer Masse und Molekülgröße Halogenalkan schneller als Arylhalogenide mit Dihypersilylplumbylen um.

Analoge Ergebnisse liefern die Reaktionen des Dihypersilylstannylens, mit dem die strukturelle Charakterisierung von Methyl- und Adamantylodstannan gelingt.

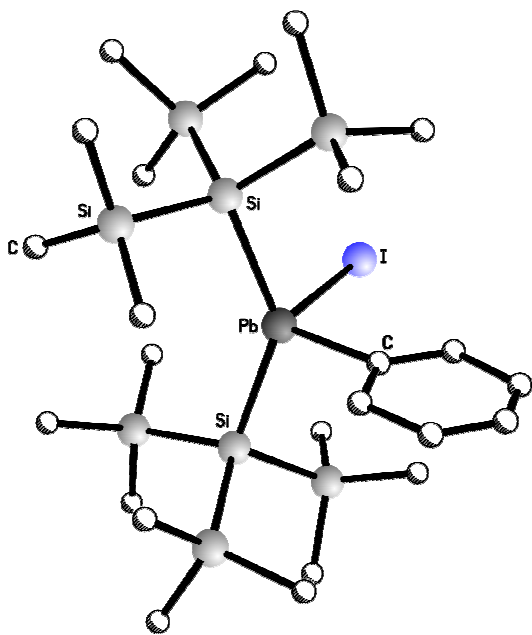


101a

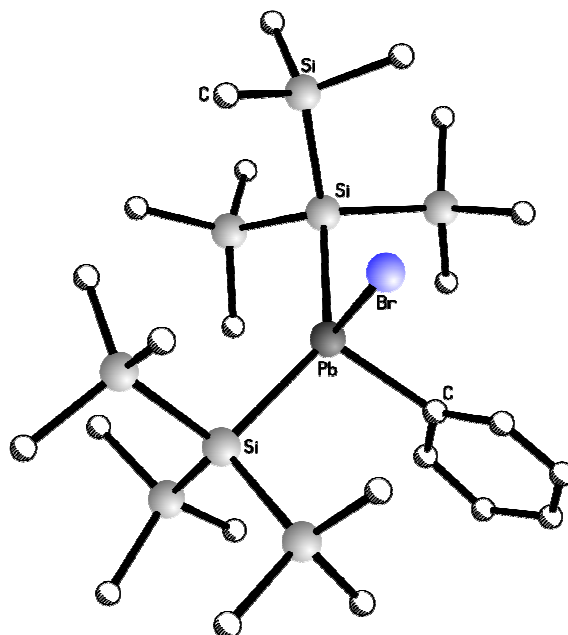


107b

Trotz unterschiedlicher Polaritätsverhältnisse und der veränderten elektronischen Situation reagieren auch die Arylhalogenide glatt mit Dihypersilylplumbylen unter α -Addition.



11a

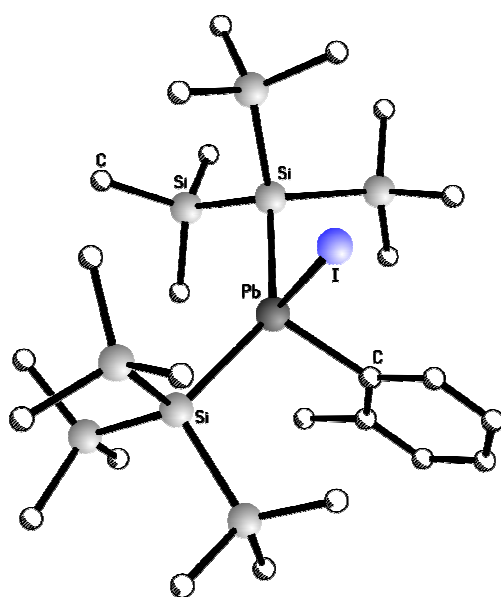


11b

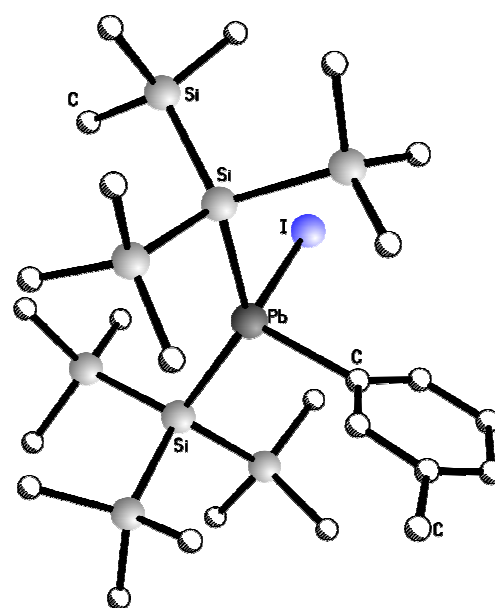
Alle untersuchten Plumbane sind sehr gut löslich in polaren Solventien. In unpolaren Lösungsmitteln steigt die Löslichkeit der Alkylderivate erwartungsgemäß mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes an, während die gefundenen Arylverbindungen generell mäßig löslich sind.

Unter Inertgasatmosphäre ist die Empfindlichkeit der Plumbane gegenüber Tageslichteinfluss (d. h. ultravioletter Strahlung) überraschend gering, ebenso gegenüber kurzzeitiger Temperaturerhöhung auf Raumtemperatur. Dies gilt insbesondere für die Feststoffe in trockenem Zustand. In Lösung ist die Sensibilität der Plumbane erhöht, und es erfolgt eine sich mit steigender Temperatur beschleunigende Zersetzung unter Abscheidung eines Spiegels elementaren Bleis. Dabei entstehen außerdem nicht-bleihaltige Produkte wie Tetrakis(trimethylsilyl)silan. Die Stabilität in Lösung nimmt dabei von den Iodiden über die Bromide hin zu den Chloriden in auffälliger Weise ab.

Die Stannane sind unter den beschriebenen Bedingungen dauerhaft beständig.



12a



13a

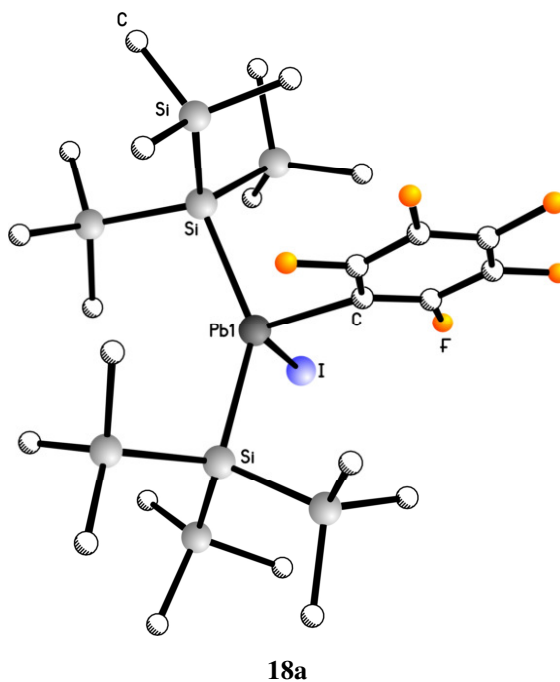
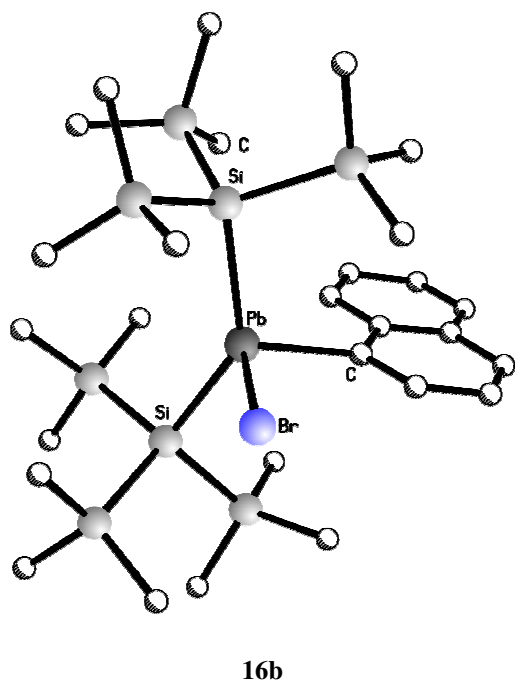
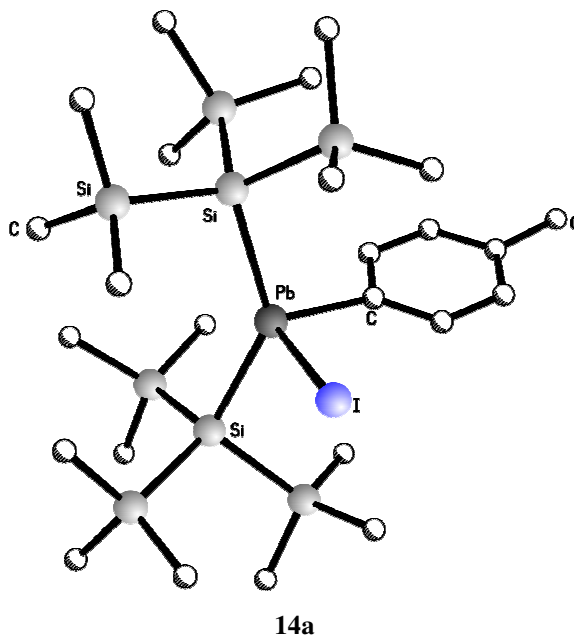
Auch die Sensibilität der Tetrane gegenüber Sauerstoff und (Luft)feuchtigkeit ist deutlich geringer als bei den meisten anderen blei- und zinnorganischen Verbindungen. Die Hydrolyse in Lösung führt regelmäßig zur Bildung von Hexakis(trimethylsilyl)disilan (Bihypersilyl),

Tris(trimethylsilyl)silan (Hypersilan), Tetrakis(trimethylsilyl)silan (in Anwesenheit von Basen), Blei, Bleihalogeniden und Silanolen. Sie findet jedoch auffallend langsam und – im Gegensatz zu den umgesetzten Tetrylenen – ohne Selbstentzündung statt.

In den Protonen-NMR-Spektren fällt beim Übergang vom Plumbylen ($\delta=0,54$ ppm) hin zu den Plumbanen

eine markante Hochfeldverschiebung der Signale der Protonen der Hypersilylgruppe auf, die für Arylreste ($\delta = 0,30$ - $0,37$ ppm) stärker ausfällt als für Alkylreste ($\delta = 0,36$ - $0,47$ ppm). Bei den Stannanen ($\delta = 0,33$ - $0,46$ ppm), sind die Hochfeldverschiebungen in der Relation zum Dihypersilylstannylene geringer (Distannen, $\delta = 0,42$ ppm).

Beim Übergang von Iodiden über Bromide hinzu Chloriden ist eine nur wenig signifikante Verringerung der chemischen Verschiebung konstatierbar.



Der Si-E-Si-Winkel zwischen den Hypersilylgruppen am Zentralatom ist gegenüber dem idealen Tetraederwinkel von $109,4^\circ$ auffällig stark aufgeweitet (Si-Pb-Si: $132,4$ - $143,1^\circ$ bzw. Si-Sn-Si: $130,6^\circ$ - 133°). Hingegen sind die Winkel zum Halogenatom mit Werten zwischen $94,2$ und 103° merklich verkleinert. Der Si-Pb-C-Winkel verbleibt in der Größenordnung des Idealwertes oder knapp darunter (C-Pb-Si: $98,5$ - $111,9^\circ$; C-Pb-X: $95,3$ - $103,2^\circ$).

Die Art des Halogenatoms zeigt hierbei in erster Näherung keinen entscheidenden Einfluss auf den Si-Pb-Si- und den C-Pb-X-Winkel.

Bemerkenswert ist, dass insbesondere der kleine Methylrest ($X\text{-Pb-C} = 101,9^\circ$) auf größeren Abstand zum Halogenatom gebracht wird während größere Reste wie Adamantyl ($96,5^\circ$ - $99,4^\circ$) und Naphthyl ($95,3^\circ$) näher an das Halogenatom heranrücken. (Ausgeglichen wird das durch einen Gegeneffekt beim Si-Pb-Si-Winkel.)

Speziell die C-Pb-Si-Winkel sind im Schnitt bei Arylplumbanen kleiner als bei Alkylplumbanen. Ebenso verhält es sich für die C-Pb-X-Winkel. Denkbar ist eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem elektronegativen Arylrest und den Hypersilylgruppen oder/und ein Einfluss des durch Planarität in eine Raumrichtung reduzierten sterischen Anspruchs des Ringsystems.

Trotz der großen Abweichungen der Substituentenwinkel vom idealen Tetraederwinkel findet man meist zwischen der Hyp-E-Hyp-Ebene sowie der Ebene durch das Tetrelatom und den übrigen Substituenten ein Winkel von nahezu 90° . In Einzelfällen auftretende Abweichungen sind nicht systematisch begründbar. Dennoch zeigen die gefundenen Molekülstrukturen Anzeichen hoher sterischer Spannung, etwa in Form einer Verzerrung des Hypersilylrestes. Als maßgebliche Größe hierfür findet man Abweichungen der Ebenennormalen durch die peripheren Siliciumatome des Hypersilylrestes oder des Si-Si-Summenvektors vom Bindungsvektor E-Si zum zentralen Siliciumatom des Hyp-Substituenten von bis zu $8,4^\circ$ wobei auch hier keine generelle Tendenz zu konstatieren ist.

Die Pb-Si- und die Pb-C-Bindungslängen zeigen in erster Näherung keine strenge Abhängigkeit vom Halogenatom X. Erst bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass die meisten Iodplumbane über etwas kürzere Pb-Si- und über etwas längere Pb-C-Abstand verfügen als die Brom- und Chloranalogen. Die Alkylplumbane ($2,266$ - $2,331 \text{ \AA}$) weisen dabei längere Pb-C-Bindungen auf, als die Arylplumbane ($2,216$ - $2,329 \text{ \AA}$).

Die Blei-Halogen-Abstände nehmen erwartungsgemäß von den Chloriden (2,54 Å) über die Bromide (2,54-2,68 Å) hin zu den Iodiden (2,86-2,88 Å) zu und bewegen sich allesamt (insbesondere die Pb-I-Bindungen) bezogen auf Literaturwerte im oberen Bereich. Ursache hierfür sind unter anderem die vergleichsweise niedrige Elektronegativität der Substituenten sowie die Natur des Halogenatoms. In diesem Sinne sind selbst die Alkylreste als elektropositiv anzusehen, da die meisten Literaturstellen Pb-Hal-Bindungen nur am Beispiel der Verbindungen PbHal_2 diskutieren. Hinzu kommt, wie an diesem Punkt deutlich herausgestellt werden muss, dass insbesondere für Blei immer von Dihalogeniden ausgegangen wird.

Bei den Halogenorganylstannanen fällt auf den ersten Blick eine verhältnismäßig lange Sn-I-Bindung auf, die einschlägigen Literaturwerte sind jedoch aufgrund nur weniger charakterisierter Monohalogenzinn(IV)-Verbindungen kaum belastbar.

Bisaddukte

Durch Verwendung von Dihalogenalkanen und -arenen als Edukte wurde untersucht, inwiefern auch eine doppelte α -Addition von Dihypersilylplumbylen in Analogie zu den vorhergehenden Untersuchungen realisierbar ist.

Es zeigte sich, dass in einem ersten Schritt das Mono-Addukt gebildet wird. Der zweite Reaktionsschritt an der verbliebenen reaktiven Stelle im Zwischenprodukt hingegen läuft unter dem Einfluss der schon vorhandenen Plumbylgruppe offenbar nach einem anderen Mechanismus ab; insbesondere scheint dieser Einfluss von der räumlichen Nähe des Plumbylsubstituenten zum zweiten Reaktionszentrum abzuhängen.

Reaktionen mit kurzkettingen Dihalogenalkanen liefern nur Zerfallsprodukte nach unklarem Mechanismus, diesbezüglich kann in den meisten Fällen nicht einmal der erste Reaktionsschritt, die einseitige Adduktbildung, als gesichert angesehen werden.

Bei Verwendung von Arendiyl-Brücken zwischen den reaktiven Halogenid-Zentren konnte das einseitige Addukt hingegen sicher nachgewiesen werden, insbesondere die Untersuchungen an der Reaktion von Plumbylen mit Paradiiodbenzol waren diesbezüglich

sehr aufschlussreich. In einem folgenden Reaktionsschritt wirkt das zweite Äquivalent Plumbylen hingegen (auch) als Reduktionsmittel unter Abstrahierung des verbliebenen, reaktiven Halogenatoms und Stabilisierung als Blei(IV)-Verbindung. Nicht ausgeschlossen werden kann in diesem Zusammenhang eine Einbeziehung des Solvens – über die Wirkung als Protonendonator bei der Abstrahierung des Halogenids hinaus.

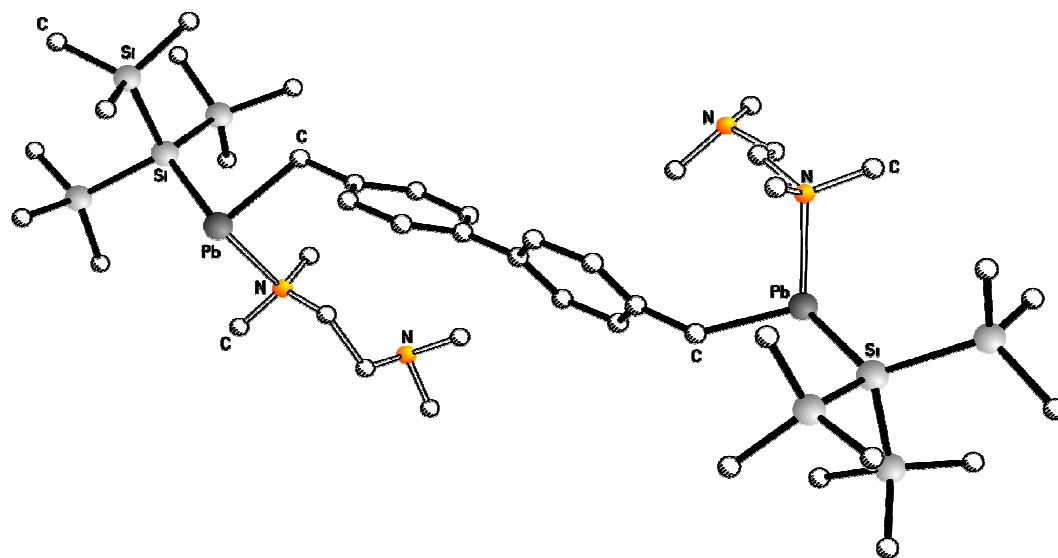
Darüber hinaus ist in allen Umsetzungen von para-Dihalogenbenzolen mit Plumbylen die Bildung eines grauen Feststoffes als Hauptprodukt zu beobachten, der in allen verwendeten üblichen polaren und unpolaren Solventien praktisch unlöslich ist und der darüber hinaus luft- und hydrolyseunempfindlich zu sein scheint. Die Zusammensetzung und die Struktur dieser interessanten Verbindung konnte bislang nicht ermittelt werden, AAS- und Festkörper-NMR-spektrometrische Untersuchungen konnten jedoch zumindest Blei, Hypersilylgruppen und Halogenatome in strukturbildender Quantität als Bestandteile nachweisen.

Bei ortho- und meta-Stellung der Halogensubstituenten kommen – vermutlich aufgrund sterischer Überfrachtung – andere als die beschriebenen Reaktionswege zum Tragen und keines der analogen Produkte ist nachweisbar.

Die weiteren Untersuchungen widmeten sich der Vergrößerung des Abstands der reaktiven Zentren bei Dihalogenverbindungen und der vermuteten Reduktion des elektronischen Einflusses der Erstsitution auf einen angestrebten zweiten Additionsschritt.

Para-Xylen- α,α' -dihalogenide liefern ebenso wie Fluoren-2,7-dihalogenide und Biphenyl-p,p'-dihalogenide unübersichtliche Produktmischungen, die nicht aufgetrennt werden konnten.

Lediglich bei der Reaktion von zwei Äquivalenten Dihypersilylplumbylen mit p,p'-Bis(chlormethyl)biphenyl konnte ein mehrkerniges Produkt sicher nachgewiesen werden. Allerdings handelt es sich bei der erhaltenen Verbindung **24yy** nicht um ein zweifaches Plumban, sondern um ein Plumbylen, stabilisiert durch jeweils ein Äquivalent koordinierenden Lösungsmittels (TMEDA) pro Blei(II)-Einheit.



24yy

Thermolyse der Plumbane

Im Weiteren wurde untersucht, inwiefern die Abspaltung eines Hypersilylhalogenidmoleküls aus Alkyl- und Arylhalogenplumbanen gezielt zur Synthese derartiger, heteroleptischer Alkyl- bzw. Arylhypersilylplumbylene eingesetzt werden kann.

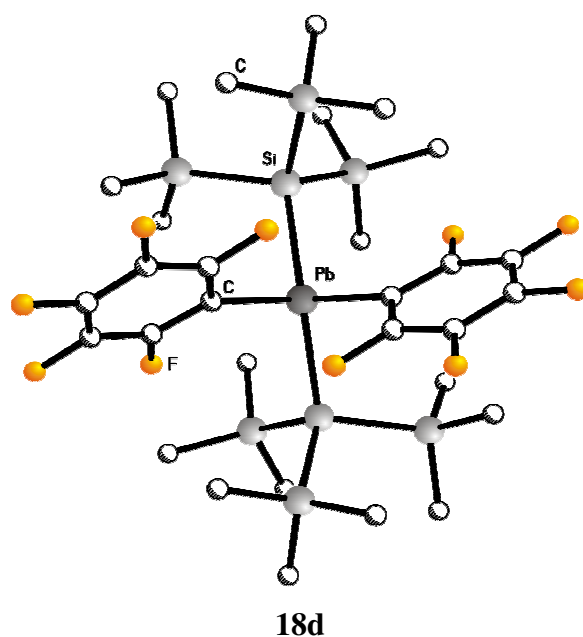
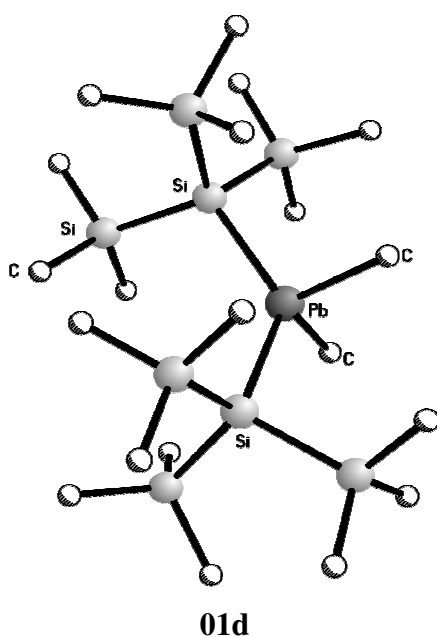
Dazu wurden an verschiedenen Plumbanen milde Thermolysen vorgenommen und zunächst auf die Anwesenheit koordinierender Lewis-Basen verzichtet, mit der Zielsetzung im Falle einer erfolgreichen Synthese, basenfreie heteroleptische Plumbylene zu erhalten.

Die Thermolyse von Methylodplumban (**01a**) (in Abwesenheit eines Lewis-basischen Lösungsmittels) führt tatsächlich zur Abspaltung von Iodsilan, allerdings unter Zusammentritt zweier Einheiten des Plumbans und Abspaltung von elementarem Blei und quantitativer Bildung von Dimethylplumban $\text{Me}_2\text{Hyp}_2\text{Pb}$ (**01d**) nach einem unbekannten Mechanismus nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster oder sogar nullter Ordnung.

Dieser Zerfall konnte jedoch bei keinem anderen Halogenalkyl- oder -arylplumban beobachtet werden. Lediglich bei der Darstellung von Pentafluorphenyliodplumban (**18a**) entstand als Nebenprodukt das Diorganylplumban $\text{PbHyp}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**18d**). Allerdings ist nicht gesichert, dass die Bildung desselben nach demselben Mechanismus abläuft. Diese These wird insbesondere dadurch bestärkt, dass Dihypersilyldimethylplumban als stabiles Abbauprodukt

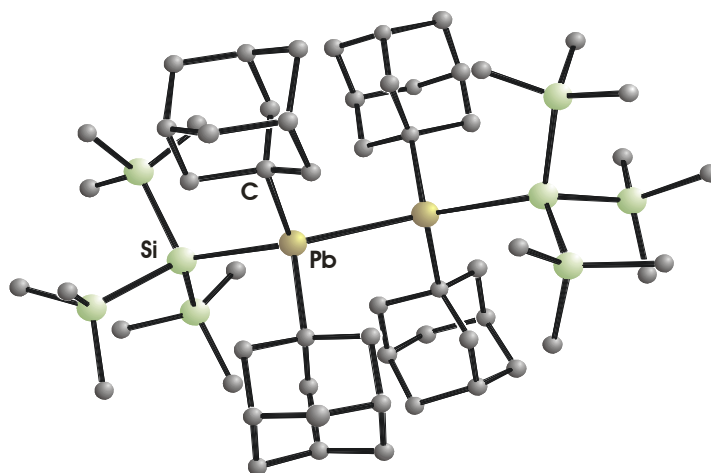
auch in weiteren Reaktionen mit Iodmethylplumban als (Neben)produkt auftritt. Allerdings ist mit den vorliegenden Synthesen und der erfolgreichen röntgendiffraktometrischen Strukturanalyse bewiesen, dass die Darstellung stabiler Diorganyldisilylplumbane sowohl für Alkyl als auch für Arylreste prinzipiell möglich ist.

Die Synthese eines weiteren Plumbylens auf die beschriebene Weise konnte bis zum Abschluss der Untersuchungen nicht erreicht werden.



In Analogie zur Synthese des Bisplumbylens **24yy** durch Lewis-Basen-initiierten Zerfall wurden Thermolysen weiterer Alkylhalogenplumbane in Gegenwart koordinierender Solventien durchgeführt.

Dabei konnte in keinem der untersuchten Fälle die Bildung eines heterolpetischen Plumbylens nachgewiesen werden. Folgeuntersuchungen in unserer Arbeitsgruppe lieferten allerdings im Verlauf der Thermolyse von Adamantylodplumban in Gegenwart von TMEDA ein interessan-

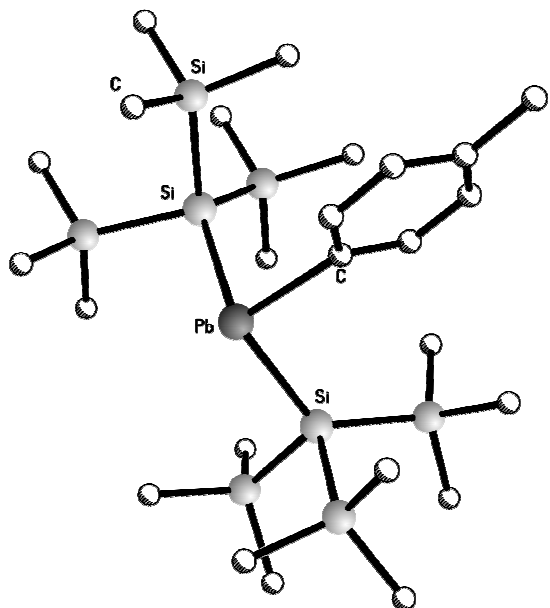


tes interessantes Diplumban, $(\text{Ad}_2\text{HypPb})_2$ (**I**), dessen Bildung die intermediäre Erzeugung eines heterolpetischen Plumbylens plausibel macht.

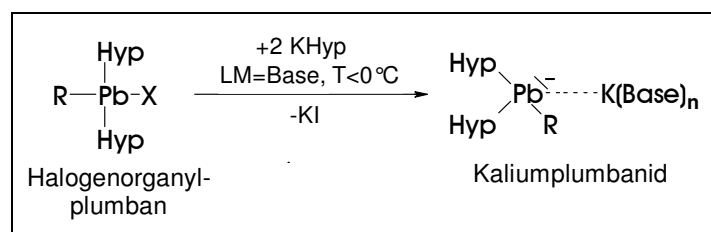
Reduktion der Alkylhalogenplumbane

Durch Umsetzung der Halogenalkylplumbane mit einem geeigneten Metallierungsreagens (Reduktionsmittel) lassen sich unter Abspaltung von Halogenid Organylplumbanide mit dreibindigem zweiwertigen zentralen Bleiatom erzeugen.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang der Nachweis dieser Reaktion durch Reduktion von Iod-p-tolylplumban **14a** mit Kaliumhypersilanid in THF zu Kalium-dihypersilyl-p-tolylplumbanid $(\text{THF}_3\text{K})\text{PbHyp}_2\text{Tol}$ **14k**, welches röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde



Anion von **14k**



Weitere untersuchte Reduktionsmittel sind Lithiumtriethylboranat LiBHEt_3 (Superhydrid, LiTEBH) sowie Kalium und Kaliumgraphit. Mit diesen entstehen jedoch – vermutlich

aufgrund der hohen Stärke und der geringen Selektivität dieser Reduktionsmittel - in keinem der untersuchten Fälle nachweisbare Plumbanide, sondern in den meisten Fällen Zerfallsprodukte oder Plumbane.

Darüberhinaus wurde das Adamantylodplumban **07a** in zwei anderen Umsetzungen zu einem weiteren bemerkenswerten Plumbanid reduziert: Das Iodoplumbanid $\text{Kat}^+[\text{PbHyp}_2\text{I}]^-$ entsteht im Gegensatz zum Tolyplumbanid **14k** nicht durch reduktive Abstrahierung des Halogenids,

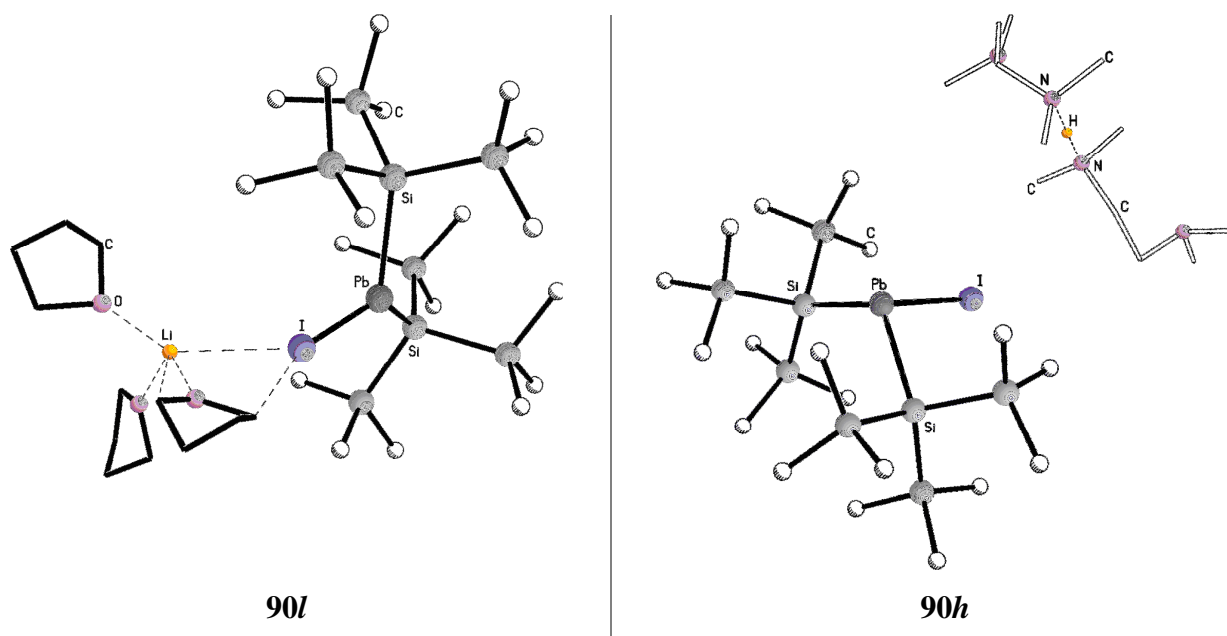
sondern des Alkylrests. Es bildet sich je nach vorliegenden Bedingungen in Form seines Lithiumsalzes **90l** $\text{Li}(\text{THF})_3$ (also $\text{Kat}^+ = \text{Li}[\text{THF}]_3^+$) dem Addukt von LiI an PbHyp_2 , oder als quartäres Ammoniumsalz **90h** $\text{H}(\text{TMEDA})_3$ (also $\text{Kat}^+ = \text{H}[\text{TMEDA}]_3^+$). Während **90l** durch Reduktion mit LiTEBH entsteht, bildet sich **90h** bereits ganz ohne Zugabe eines externen Reduktionsmittels.

Es finden sich noch weitere Ähnlichkeiten zur bereits beschriebenen Thermolyse bzw. dem kontrollierten Zerfall der Alkylhalogenplumbane:

So beobachtet man bei der Reduktion von Adamantylodplumban **07a** – neben **90l** bzw **90h** – auch noch das bereits vorgestellte Diplumban (Ad_2HypPb)₂ (**I**), das zuvor bereits als thermisches Zerfallsprodukt von **07a** bekannt ist.

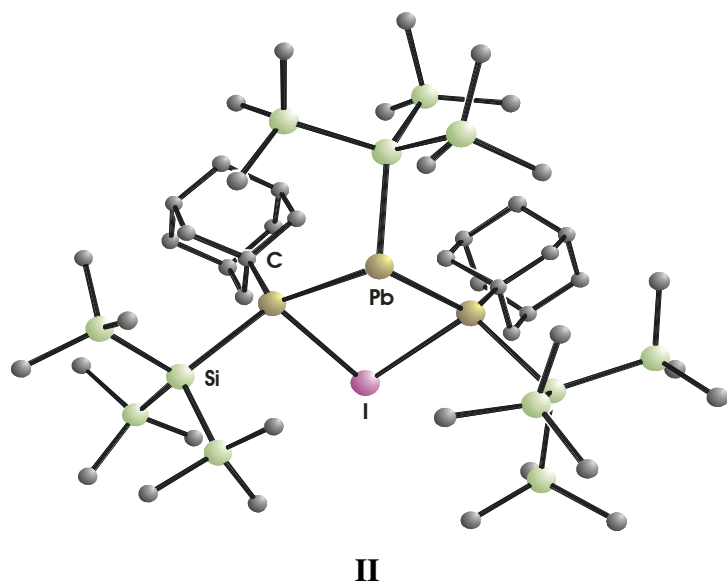
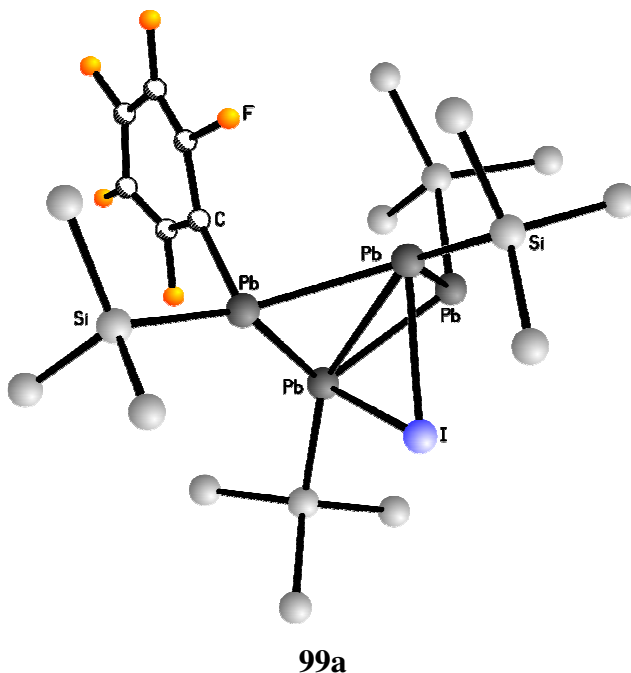
Darüber hinaus reagiert das Iodmethylplumban **01a** bei jeglichem Versuch der Reduktion nicht zum Plumbanid, sondern ebenfalls zu dem aus seiner Thermolyse bekannten Dimethylplumban **01d**.

Insbesondere die Bildung der letztgenannten Produkte gibt Anlass zu der Vermutung, dass zumindest intermediär auch die Erzeugung von Plumbyl-Radikalen aus den Alkylhalogenplumbanen denkbar ist.



Ein weiteres bemerkenswertes (Zerfalls-)Produkt entstand auf bisher unbekanntem Weg bei der Reaktion von Pentafluoriodbenzol mit Dihypersilylplumbylen: das cyclische, intermolekular Iodonium-verbrückte Tetraplumban $\text{Pb}_4\text{I}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Hyp}_3$ (**99a**)

Eine sehr ähnliche Verbindung wurde kurze Zeit später in unserer Arbeitsgruppe aus einer Lösung von Adamantylodplumban (**07a**) in TMEDA gewonnen. In ihr fehlt jedoch gegenüber **99a** ein verbrückendes Bleiatom.

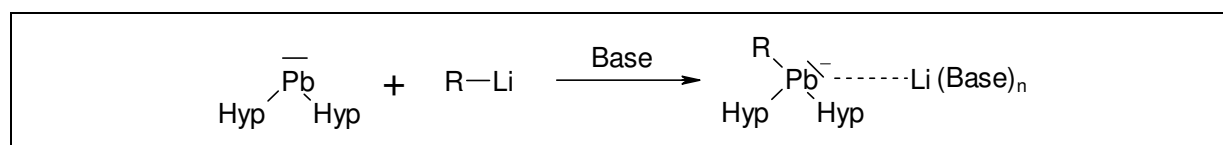


Die Bildung beider Verbindungen ist auf Basis intermediär gebildeter, heteroleptischer Plumbylene und/oder Plumbyl-Radikale verständlich. In beiden Fällen liegt Blei jeweils in einer kleineren durchschnittlichen Oxidationsstufe vor als in den Edukten, obwohl in keinem Fall ein Reduktionsmittel als externes Reagens eingesetzt worden war.

Organylplumbanide durch Addition

Alkyl- und Arylplumbanide lassen sich nicht nur durch Reduktion der entsprechenden Halogenalkyl- und -arylplumbanide erzeugen, sondern ebenso wie diese über eine α -Addition an Dihypersilylplumbylen.

In formaler Analogie werden die Halogenorganyle durch Lithiumorganyle ersetzt und man erhält fast quantitativ die Lithiumorganylplumbanide, in denen das Plumbanidanion häufig als Kontaktionenpaar mit dem solvatisierten Lithium-Kation vorliegt.



Darstellung von Lithium-alkyl- und -arylplumbaniden durch Addition von Lithiumorganylen LiR an Dihypersilylplumbylen PbHyp₂ (R= Me, Et, ⁱPr, Ph)

Praktisch quantitativ zugänglich und spektroskopisch eindeutig nachweisbar waren im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf die beschriebene Art und Weise das Methyl-, Ethyl-, Isopropyl und Phenylplumbanid; durch verschiedene Ether koordiniertes Lithium bildete jeweils das Kation.

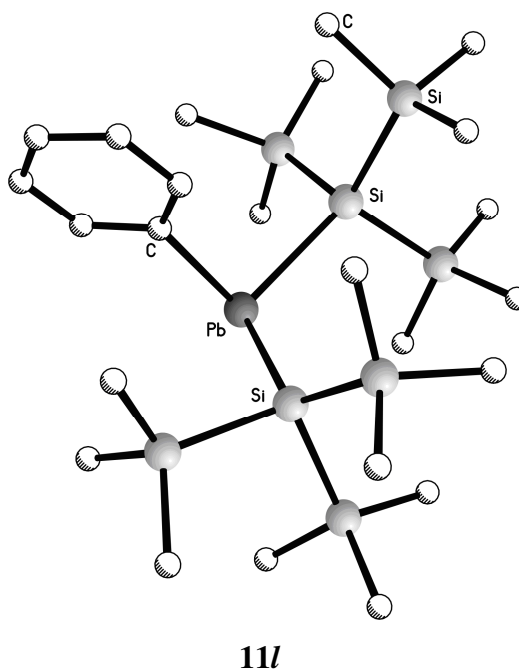
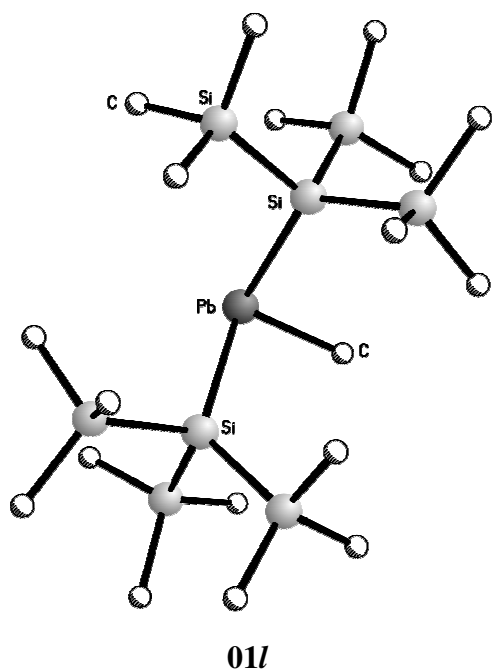
Röntgendiffraktometrisch vermessbare Einkristalle wurden vom Methyl- und Phenylplumbanid **01I** bzw. **11I** erhalten.

Wie die Halogeniodplumbane sind die untersuchten Plumbanide thermisch als Feststoff zwar sehr stabil, aber pyrophor. In Lösung zerfallen sie langsam wobei ebenso wie bei Plumbanen die Reaktionslösung Blei ausscheidet und Bihypersilan (Octasilan) sowie Hypersilan gebildet werden.

Bislang ist der genaue Mechanismus dieser formal einfachen Reaktion unklar. Trotz der scheinbaren Analogien zur Bildung der Plumbane kann nicht davon ausgegangen werden, dass es sich um einen vergleichbaren Mechanismus handelt, zumindest nicht in allen Einzelschritten.

Die Lithiumorganyle sind deutlich stärkere Lewis-Basen als die Halogenorganyle. Insbesondere ist auf die formale Polaritätsumkehr hinzuweisen, die bewirkt, dass bei den

Lithiumorganylen der Alkyl- bzw. Arylrest (am α -C-Atom) das basische Zentrum trägt, während dieses sich bei den Halogenorganylen am Halogenidatom befindet. Unter Berücksichtigung der ausgeprägten Lewis-Acidität des Lewis-amphoteren Dihypersilylplumbylens ergibt sich daraus für die Plumbanbildung vermutlich ein Erstangriff des Halogenids am Bleiatom, während für das Plumbanid zunächst von einer Bindungsbildung zwischen dem Organyl(id) und dem Tetrel ausgegangen werden kann. Dieser Schritt wird begleitet durch eine koordinative Solvatisierung des Lithium-Kations und eventuell durch die Bildung eines Kontaktionenpaares abgeschlossen.



Obwohl das Bleiatom in den Halogenorganylplumbaniden dreifach koordiniert ist, ergeben sich keineswegs trigonal-planare Strukturen, sondern räumliche Anordnungen, bei denen insbesondere die kleinen Winkel zwischen den Substituenten auffallen. Die Struktur der Plumbanid-Anionen ist auf Basis der stereochemischen Aktivität des „freien Elektronenpaares“ zu verstehen. Gemäß VSEPR-Modell ist dabei insbesondere dem nichtbindenden Orbital der größte Raumbedarf zuzusprechen. Der Winkel zwischen der Pb,Si,Si-Ebene und dem dritten Substituenten (R, Ar, I) liegt entsprechend regelmäßig nahe bei 90° , so dass in Analogie zum Dihypersilylplumbylen selbst von einem sehr geringen Hybridisierungsgrad der Bindungen zum Bleiatom ausgegangen werden kann, was auf einen

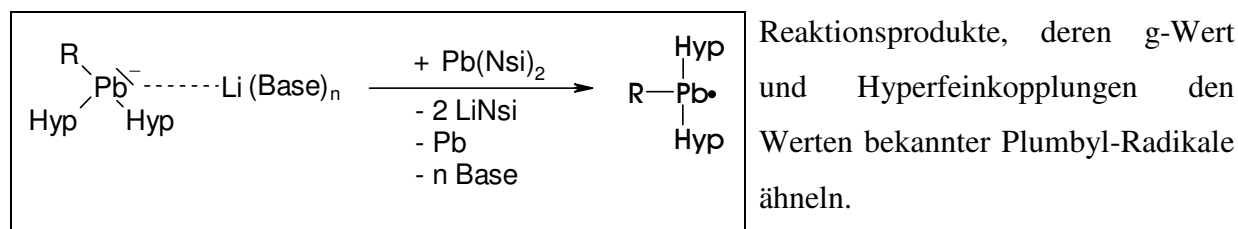
hohen p-AO-Charakter der bindenden Orbitale und einen hohen s-AO-Charakter des LEP-Orbitals zurückzuführen ist.

In den strukturell charakterisierten Plumbaniden finden sich um etwa 11-13 pm längere Pb-Si-Bindungen und etwa 2-13 pm größere Pb-C-Abstände als in den analogen Plumbanen.

Plumbyl-Radikale

Dihypersilylorganylplumbanide lassen sich gezielt zu Plumbyl-Radikalen (Blei(III)-Radikalen) oxidieren. In den vorliegenden Untersuchungen wurde dazu das Bleiamid PbNsi_2 ⁸⁰ als Oxidationsmittel eingesetzt. Prinzipiell sollte jedoch auch das Bleiphenolat Pb(OPhdb)_2 ⁸¹ oder direkt das entsprechende Phenol zum Plumbyl-Radikal führen.

Weiterhin sollten Plumbylradikale auch durch Reduktion der Halogenorganylplumbane zugänglich sein. EPR-Experimente an Reaktionslösungen der zuvor beschriebenen Reduktionen mit Kaliumhypersilanid ergaben tatsächlich auffällige Signale EPR-aktiver



Im Falle der Reduktion des Iodmethylplumbans **01a** entsteht jedoch nicht das hypothetische Dihypersilylmethylplumbyl-Radikal („**01x**“). Anstelle dessen wurde das Trihypersilylplumbyl-Radikal, das auch in etlichen weiteren Untersuchungen unter bestimmten Bedingungen immer gefunden wurde, das Hypersilylradikal und Dimethylplumban (**01d**) nachgewiesen wurden.

Oxidationen von Ethylplumbanid (**02I**), Isopropylplumbanid (**03I**), [(Trimethylsilyl)methyl]plumbanid (**08I**) und Phenylplumbanid (**11I**) führen hingegen jeweils sicher zu einer neuen radikalischen Spezies, wie in EPR-Experimenten nachgewiesen.

⁸⁰ -Nsi = -N(SiMe₃)₂

⁸¹ -OPhdb = -O-C₆H₃^tBu_{2-2,6}

Bislang konnte keines der Radikale isoliert und in einkristalliner Form erhalten werden.

Die Tieftemperatur-CW-EPR-Experimente an eingefrorenen Lösungen liefern jedoch aufschlussreiche Spektren eindeutig orthorhombischer Symmetrie ($g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ und $A_{xx} \neq A_{yy} \neq A_{zz}$), die allesamt gut mit Simulationen für die vermuteten Radikale übereinstimmen. Sowohl bei Tief- als auch bei Raumtemperatur finden sich für die heteroleptischen Blei(III)-Radikale aufgrund eines signifikant erhöhten s-Charakters des SOMOs und damit eines erhöhten Beitrages zur Hyperfein-Kopplung deutlich kleinere g- und signifikant größere A-Werte als für die literaturbekannten homoleptischen Spezies. Während nahezu alle homoleptisch silylsubstituierten Plumbyle aufgrund des sterischen Anspruchs der Substituenten und aufgrund von Hyperkonjugation von axialsymmetrischer, nahezu planarer Geometrie sind, das ungepaarte Elektron sich also in einem $6p_z$ -Orbital befindet, findet sich für die heteroleptischen Plumbyle eine stärker pyramidale Geometrie, verursacht durch die Größenunterschiede zwischen den Substituenten.

Darüber hinaus ist die Anisotropie des g-Tensors sowie die Abweichung von g_{iso} vom arithmetischen Mittel $\|g\|$ der g-Tensor-Komponenten umso größer, je deutlicher elektronisch und sterisch unterschiedlich die Substituenten der heteroleptischen Plumbylradikale sind. Auch darin liegt ein Unterschied zu den Vertretern des Typs ER_3 , bei denen in der Regel die Werte von g_{iso} und $\|g\|$ keine oder nur eine kleine Differenz zeigen.

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Blei(III)-Verbindungen nehmen eine Sonderstellung aufgrund ihres asymmetrischen Aufbaus ein; weitere heteroleptische Plumbylradikale sind bislang nicht bekannt.

Abschließend sei auf die mittlerweile unter anderem aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikation „*Persistent Radicals of Trivalent Tin and Lead*“^[175] hingewiesen, die bereits einige im Nachgang gefundene Ergebnisse rund um Blei- und Zinn(III)-Radikale enthält.

Ausblick

Für zukünftige Untersuchungen ergeben sich aus der vorliegenden Arbeit mannigfaltige interessante und aussichtsreiche Betätigungsfelder:

1. Es ist bislang nicht gelungen, aus Dihalogenalkanen und –arenen Bis(plumbyl)-Verbindungen im Sinne einer doppelten Addition von Dihypersilylplumbylen zu erhalten. Da jedoch in einem Fall ein vermutlich hieraus abgeleitetes Plumbylen erhalten wurde, ist davon auszugehen, dass derartige neuartigen Bisplumbane zugänglich sein sollten.

Bei Umsetzungen mit p-Diod- und p-Dibrombrombenzol wurde darüber hinaus regelmäßig ein schwerlöslicher luft- und hydrolysestabiler Feststoff isoliert, bei dem es sich möglicherweise um eine Mehrkernige Bleisilylverbindung handeln könnte. Die genaue Zusammensetzung sowie die Struktur sind bislang unbekannt. Eine ähnliche Beobachtung macht man bei der Umsetzung von Plumbylen mit diversen Biphenylen.

2. Quantenmechanische Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit haben ergeben, dass die bislang sehr seltenen heteroleptischen Organyl(silyl)plumbylene als Folge des Austritts einer Einheit Silylhalogenid aus den Halogensilylplumbanen zugänglich sein sollten. Dies ließ sich in einem Fall durch experimentelle Untersuchungen auch tatsächlich bestätigen. Insbesondere die nicht als Addukt zugänglichen Fluoroplumbane erscheinen aus Ausgangspunkt aussichtsreich. Zukünftige Untersuchungen müssten klären, inwiefern eine nachgeschaltete Fluoridierung der stabilen Iod-, Brom- und Chlorplumbane erfolgen kann.

3. Plumbyl(III)-Radikale stellen ein noch sehr junges Forschungsgebiet dar. Nicht zuletzt deswegen liegt hier der Schwerpunkt der sich aus dieser Arbeit ergebenden Folgeuntersuchungen. Insbesondere die Zugänglichkeit heteroleptischer Radikale muss hier als wichtigstes Ergebnis und als besonders aussichtsreiches Betätigungsfeld festgehalten werden. Der literaturbekannte, saubere, kontrollierbare langsame Zerfall der dargestellten Plumbylradikale erlaubt darüber hinaus, Silyl- und Organyl-Radikale in definierter Konzentration zu erzeugen. Dies könnte sich für deren Einsatz als Silylierungs- und Kettenverlängerungsmittel in der Synthese als nützlich erweisen.

E: ANHANG

E.1 TABELLEN UND RÖNTGEN- DIFFRAKTOMETRISCHE DATENSAMMLUNG

E.1.1 – PbHyp₂IMe (01a)

Fig. 194 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **01a**

Summenformel	PbSi ₈ C ₁₉ H ₅₇ I
Molmasse	844,46
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, C-1 (verzwillingt)
Metrik	a = 16,948(6) Å α = 89,12(1) b = 9,373(3) Å β = 106,35(1) c = 25,165(8) Å γ = 89,28(1)
Zellvolumen	3835(2) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	4 / 1,463 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	5,462 mm ⁻¹
F(000)	1672
Kristallgröße	0,41 x 0,35 x 0,08 mm ³
Messbereich	2,41° ≤ θ ≤ 28,38° -22 ≤ h ≤ 22; -12 ≤ k ≤ 12; -32 ≤ l ≤ 33
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	23481 / 9393 [R(int) = 0,1028]
Vollständigkeit bis θ = 28,38°	97,9 %
Max. / min. Transmission	0,6691 / 0,2130
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	9393 / 90 / 342
GOF	1,008
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0593, wR2 = 0,1366
(alle Daten)	R1 = 0,0975, wR2 = 0,1526
Extinktionskoeffizient	0,00023(11)
Max. / min. Differenzelektronendichte	2,215 / -1,868 eÅ ⁻³

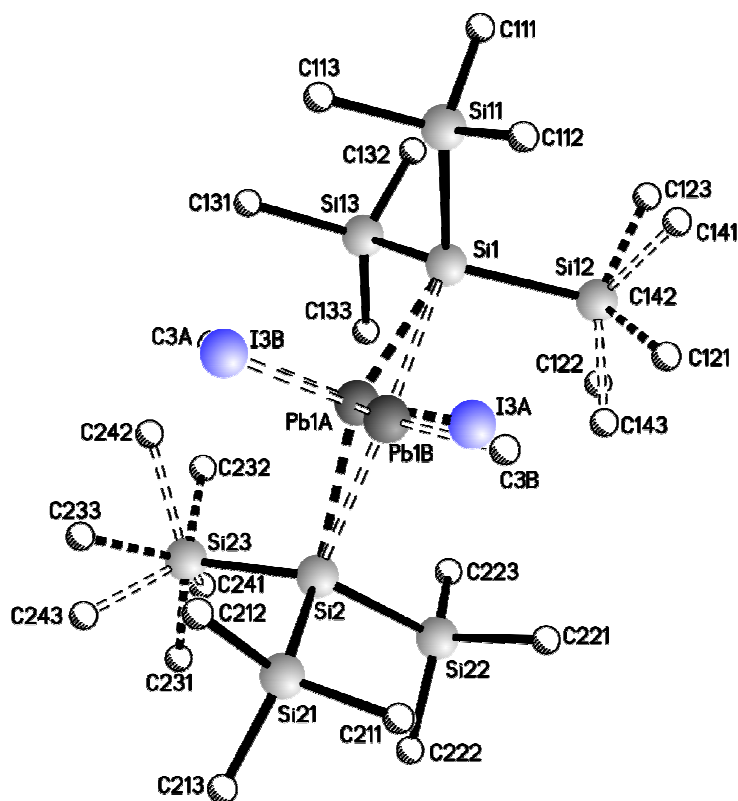


Fig. 195 Molekülstruktur von Verbindung **01a** mit Fehlordnungen an zwei Silylgruppen und im zentralen Bereich.

Fig. 196 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **01a**, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
Pb(1A)	2318(1)	623(1)	2482(1)	36(1)	0,81970
Pb(1B)	2625(3)	618(6)	2519(2)	53(1)	0,18030
I(3A)	3464(1)	2808(1)	2441(1)	71(1)	0,81970
I(3B)	1391(7)	2690(9)	2500(4)	119(4)	0,18030
C(3A)	1174(12)	1979(18)	2465(8)	68(5)	0,81970
C(3B)	3739(18)	1970(30)	2496(17)	65	0,18030
Si(1)	2140(1)	-452(2)	1494(1)	36(1)	
Si(2)	2838(1)	-329(2)	3526(1)	36(1)	
Si(11)	1651(2)	1430(3)	840(1)	50(1)	
C(111)	1288(9)	673(16)	140(5)	85(4)	
C(112)	2423(12)	2770(20)	838(8)	136(8)	
C(113)	735(11)	2389(19)	943(6)	119(7)	
Si(12)	3372(1)	-1419(3)	1373(1)	49(1)	
C(121)	4255(10)	-280(20)	1619(14)	135(10)	0,74120
C(141)	3630(40)	-460(70)	820(30)	150(20)	0,25880
C(122)	3707(14)	-3090(30)	1796(13)	133(10)	0,74120
C(142)	3270(30)	-3310(30)	1200(30)	140(20)	0,25880
C(123)	3156(15)	-1890(50)	634(9)	156(12)	0,74120
C(143)	4090(40)	-1220(90)	2079(18)	170(30)	0,25880
Si(13)	1127(2)	-2190(3)	1406(1)	51(1)	
C(131)	151(6)	-1313(15)	1471(6)	81(4)	
C(132)	916(9)	-3041(17)	729(7)	97(4)	
C(133)	1503(9)	-3646(16)	1929(8)	109(6)	
Si(21)	3283(2)	1632(3)	4101(1)	49(1)	
C(211)	4324(7)	2231(14)	4088(5)	71(3)	

C(212)	2557(9)	3181(12)	3904(6)	82(4)	
C(213)	3370(9)	1060(15)	4835(5)	84(4)	
Si(22)	3922(2)	-2000(3)	3644(1)	48(1)	
C(221)	4786(8)	-1203(16)	3433(7)	94(5)	
C(222)	4284(11)	-2600(20)	4369(7)	127(7)	
C(223)	3542(9)	-3605(15)	3241(8)	110(6)	
Si(23)	1655(2)	-1283(3)	3708(1)	58(1)	
C(231)	2001(17)	-2460(30)	4321(11)	89(8)	0,50419
C(241)	1698(17)	-3150(20)	3850(16)	95(10)	0,49581
C(232)	1105(19)	-2600(40)	3134(13)	126(13)	0,50419
C(242)	729(12)	-930(50)	3045(12)	122(12)	0,49581
C(233)	900(20)	10(30)	3770(20)	125(13)	0,50419
C(243)	1320(20)	-220(30)	4216(15)	97(9)	0,49581

Fig. 197 Bindungslängen [Å] von Verbindung **01a**

Pb(1A)-C(3A)	2,294(18)	Si(12)-C(142)	1,83(2)
Pb(1A)-Si(1)	2,637(2)	Si(12)-C(123)	1,854(19)
Pb(1A)-Si(2)	2,661(2)	Si(12)-C(143)	1,86(2)
Pb(1A)-I(3A)	2,8610(15)	Si(12)-C(122)	1,870(18)
Pb(1B)-C(3B)	2,30(2)	Si(13)-C(132)	1,835(15)
Pb(1B)-Si(2)	2,600(5)	Si(13)-C(133)	1,858(14)
Pb(1B)-Si(1)	2,690(6)	Si(13)-C(131)	1,888(11)
Pb(1B)-I(3B)	2,827(7)	Si(21)-C(212)	1,859(13)
Si(1)-Si(13)	2,348(3)	Si(21)-C(211)	1,867(11)
Si(1)-Si(12)	2,365(3)	Si(21)-C(213)	1,881(11)
Si(1)-Si(11)	2,369(4)	Si(22)-C(222)	1,832(16)
Si(2)-Si(22)	2,350(3)	Si(22)-C(223)	1,847(14)
Si(2)-Si(21)	2,353(4)	Si(22)-C(221)	1,854(13)
Si(2)-Si(23)	2,361(3)	Si(23)-C(241)	1,774(19)
Si(11)-C(112)	1,829(15)	Si(23)-C(233)	1,792(19)
Si(11)-C(111)	1,850(13)	Si(23)-C(231)	1,836(19)
Si(11)-C(113)	1,866(12)	Si(23)-C(243)	1,842(19)
Si(12)-C(141)	1,80(2)	Si(23)-C(232)	1,95(2)
Si(12)-C(121)	1,814(16)	Si(23)-C(242)	1,96(2)

Fig. 198 Bindungswinkel [°] von Verbindung **01a**

C(3A)-Pb(1A)-Si(1)	109,1(5)	Si(11)-Si(1)-Pb(1A)	106,79(11)
C(3A)-Pb(1A)-Si(2)	103,5(5)	Si(13)-Si(1)-Pb(1B)	112,62(15)
Si(1)-Pb(1A)-Si(2)	136,31(8)	Si(12)-Si(1)-Pb(1B)	103,13(15)
C(3A)-Pb(1A)-I(3A)	100,6(5)	Si(11)-Si(1)-Pb(1B)	109,41(16)
Si(1)-Pb(1A)-I(3A)	98,77(6)	Pb(1A)-Si(1)-Pb(1B)	10,78(10)
Si(2)-Pb(1A)-I(3A)	103,00(6)	Si(22)-Si(2)-Si(21)	109,82(13)
C(3B)-Pb(1B)-Si(2)	108,4(11)	Si(22)-Si(2)-Si(23)	113,49(14)
C(3B)-Pb(1B)-Si(1)	103,2(10)	Si(21)-Si(2)-Si(23)	109,32(12)
Si(2)-Pb(1B)-Si(1)	136,8(2)	Si(22)-Si(2)-Pb(1B)	102,94(15)
C(3B)-Pb(1B)-I(3B)	103,2(8)	Si(21)-Si(2)-Pb(1B)	105,89(16)
Si(2)-Pb(1B)-I(3B)	97,7(2)	Si(23)-Si(2)-Pb(1B)	114,95(17)
Si(1)-Pb(1B)-I(3B)	103,0(3)	Si(22)-Si(2)-Pb(1A)	111,16(10)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	111,87(13)	Si(21)-Si(2)-Pb(1A)	108,37(11)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	110,16(13)	Si(23)-Si(2)-Pb(1A)	104,45(11)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	109,41(13)	Pb(1B)-Si(2)-Pb(1A)	10,89(11)
Si(13)-Si(1)-Pb(1A)	104,85(11)	C(112)-Si(11)-C(111)	108,9(8)
Si(12)-Si(1)-Pb(1A)	113,57(11)	C(112)-Si(11)-C(113)	107,0(11)
C(111)-Si(11)-C(113)	104,8(8)	C(212)-Si(21)-C(213)	109,3(6)

C(112)-Si(11)-Si(1)	113,6(6)	C(211)-Si(21)-C(213)	106,7(6)
C(111)-Si(11)-Si(1)	109,0(5)	C(212)-Si(21)-Si(2)	111,9(5)
C(113)-Si(11)-Si(1)	113,0(4)	C(211)-Si(21)-Si(2)	112,2(4)
C(141)-Si(12)-C(121)	67(3)	C(213)-Si(21)-Si(2)	108,2(4)
C(141)-Si(12)-C(142)	109(2)	C(222)-Si(22)-C(223)	106,0(10)
C(121)-Si(12)-C(142)	133,0(16)	C(222)-Si(22)-C(221)	109,5(8)
C(141)-Si(12)-C(123)	51(2)	C(223)-Si(22)-C(221)	111,3(7)
C(121)-Si(12)-C(123)	114,0(15)	C(222)-Si(22)-Si(2)	110,2(5)
C(142)-Si(12)-C(123)	62(2)	C(223)-Si(22)-Si(2)	109,5(5)
C(141)-Si(12)-C(143)	116(3)	C(221)-Si(22)-Si(2)	110,4(4)
C(121)-Si(12)-C(143)	49(2)	C(241)-Si(23)-C(233)	128,8(13)
C(142)-Si(12)-C(143)	110(2)	C(241)-Si(23)-C(231)	43,2(12)
C(123)-Si(12)-C(143)	152(3)	C(233)-Si(23)-C(231)	112,5(15)
C(141)-Si(12)-C(122)	137,9(17)	C(241)-Si(23)-C(243)	113,5(15)
C(121)-Si(12)-C(122)	102,4(12)	C(233)-Si(23)-C(243)	37,1(13)
C(142)-Si(12)-C(122)	48(3)	C(231)-Si(23)-C(243)	79,9(15)
C(123)-Si(12)-C(122)	107,5(15)	C(241)-Si(23)-C(232)	59,7(18)
C(143)-Si(12)-C(122)	63(2)	C(233)-Si(23)-C(232)	107,2(18)
C(141)-Si(12)-Si(1)	109,4(15)	C(231)-Si(23)-C(232)	102,5(16)
C(121)-Si(12)-Si(1)	113,8(5)	C(243)-Si(23)-C(232)	133,8(13)
C(142)-Si(12)-Si(1)	111,3(15)	C(241)-Si(23)-C(242)	106,9(16)
C(123)-Si(12)-Si(1)	107,0(6)	C(233)-Si(23)-C(242)	64(2)
C(143)-Si(12)-Si(1)	101(2)	C(231)-Si(23)-C(242)	142,1(14)
C(122)-Si(12)-Si(1)	111,9(6)	C(243)-Si(23)-C(242)	100,3(16)
C(132)-Si(13)-C(133)	105,7(9)	C(232)-Si(23)-C(242)	50,5(13)
C(132)-Si(13)-C(131)	109,0(7)	C(241)-Si(23)-Si(2)	115,5(8)
C(133)-Si(13)-C(131)	112,2(7)	C(233)-Si(23)-Si(2)	115,2(10)
C(132)-Si(13)-Si(1)	110,6(5)	C(231)-Si(23)-Si(2)	107,5(9)
C(133)-Si(13)-Si(1)	110,1(4)	C(243)-Si(23)-Si(2)	111,7(9)
C(131)-Si(13)-Si(1)	109,1(4)	C(232)-Si(23)-Si(2)	111,3(7)
C(212)-Si(21)-C(211)	108,2(6)	C(242)-Si(23)-Si(2)	107,5(8)

E.1.2 – PbHyp₂Me₂ (01d)

Fig. 199 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 01d

Summenformel	C ₂₀ H ₆₀ PbSi ₈
Molmasse	732,59
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c
Metrik	a = 16,9730(14) Å α = 90° b = 9,2774(8) Å β = 106,293(4)° c = 24,876(2) Å γ = 90
Zellvolumen	3759,8(6) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	4 / 1,294 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4,758 mm ⁻¹
F(000)	1496
Kristallgröße	0,90 x 0,67 x 0,19 mm ³
Messbereich	2,50° ≤ θ ≤ 28,36° -22 ≤ h ≤ 22; -12 ≤ k ≤ 12; -33 ≤ l ≤ 33
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	27153 / 4688 [R(int) = 0,1567]
Vollständigkeit bis θ = 28,38°	99,7 %
Max. / min. Transmission	0,4656 / 0,0998
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	4688 / 36 / 168
GOF	1,094
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0464, wR2 = 0,1174
(alle Daten)	R1 = 0,0545, wR2 = 0,1213
Extinktionskoeffizient	0,00168(19)
Max. / min. Differenzelektronendichte	3,040 / -1,832 eÅ ⁻³

Fig. 200 Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) von Verbindung 01d

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Pb(1)	0	6647(1)	2500	
C(1)	-1028(6)	5127(8)	2496(3)	80(3)
Si(1)	366(1)	7878(1)	3500(1)	32(1)
Si(11)	1396(1)	9628(2)	3598(1)	42(1)
C(111)	2347(5)	8807(9)	3497(5)	83(3)
C(112)	1685(5)	10433(9)	4314(4)	81(2)
C(113)	1029(5)	11127(9)	3103(5)	102(4)
Si(12)	879(1)	6002(2)	4142(1)	42(1)
C(121)	1848(5)	5200(9)	4058(3)	80(3)
C(122)	1137(8)	6691(9)	4878(3)	88(3)
C(123)	133(6)	4492(9)	4050(4)	96(3)
Si(13)	-828(1)	8817(2)	3680(1)	45(1)
C(131)	-1748(7)	8290(20)	3098(8)	86(6)
C(132)	-818(11)	10737(15)	3753(14)	122(10)
C(133)	-1044(14)	7890(30)	4296(10)	131(10)
C(134)	-1231(18)	10460(30)	3240(11)	125(10)
C(135)	-560(15)	9490(40)	4395(7)	160(14)
C(136)	-1701(16)	7580(30)	3480(20)	193(15)

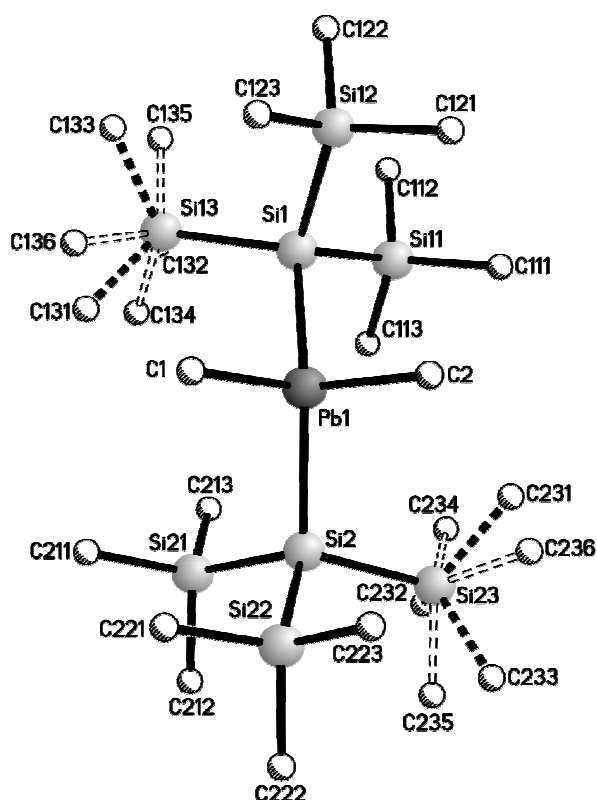


Fig. 201 Molekülstruktur von Verbindung **01d** mit Fehlordnungen an zwei Trimethylsilylgruppen

Fig. 202 Bindungslängen [Å] von Verbindung **01d**

* Die gekennzeichneten Atome (in der Struktur mit „A“ bezeichnet) sind durch Symmetrietransformation gemäß $(-x; y; -z+1/2)$ aus den entsprechenden Atomen erzeugt worden.

Pb(1)-C(1)	2,242(7)	Si(12)-C(123)	1,859(8)
Pb(1)-C(1)*	2,242(7)	Si(12)-C(121)	1,870(7)
Pb(1)-Si(1)*	2,6487(14)	Si(12)-C(122)	1,872(8)
Pb(1)-Si(1)	2,6487(14)	Si(13)-C(132)	1,790(13)
Si(1)-Si(11)	2,3483(19)	Si(13)-C(135)	1,818(15)
Si(1)-Si(12)	2,357(2)	Si(13)-C(136)	1,827(17)
Si(1)-Si(13)	2,3609(19)	Si(13)-C(131)	1,871(13)
Si(11)-C(113)	1,847(8)	Si(13)-C(133)	1,882(15)
Si(11)-C(111)	1,865(8)	Si(13)-C(134)	1,886(15)
Si(11)-C(112)	1,865(8)		

Fig. 203 Bindungswinkel [°] von Verbindung **01d**

* Die gekennzeichneten Atome (in der Struktur mit „A“ bezeichnet) sind durch Symmetrietransformation gemäß $(-x; y; -z+1/2)$ aus den entsprechenden Atomen erzeugt worden.

C(1)-Pb(1)-C(1)*	102,1(5)	Si(11)-Si(1)-Si(13)	112,26(8)
C(1)-Pb(1)-Si(1)*	106,9(2)	Si(12)-Si(1)-Si(13)	108,56(8)
C(1)*-Pb(1)-Si(1)*	104,60(19)	Si(11)-Si(1)-Pb(1)	111,53(7)
C(1)-Pb(1)-Si(1)	104,60(19)	Si(12)-Si(1)-Pb(1)	105,24(6)
C(1)*-Pb(1)-Si(1)	106,9(2)	Si(13)-Si(1)-Pb(1)	110,44(6)
Si(1)*-Pb(1)-Si(1)	128,93(6)	C(113)-Si(11)-C(111)	111,2(5)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	108,51(7)	C(113)-Si(11)-C(112)	106,6(5)

C(111)-Si(11)-C(112)	106,6(4)	C(132)-Si(13)-C(133)	111,8(11)
C(113)-Si(11)-Si(1)	110,4(3)	C(135)-Si(13)-C(133)	54,0(14)
C(111)-Si(11)-Si(1)	110,5(3)	C(136)-Si(13)-C(133)	66,6(13)
C(112)-Si(11)-Si(1)	111,4(3)	C(131)-Si(13)-C(133)	101,5(10)
C(123)-Si(12)-C(121)	106,0(5)	C(132)-Si(13)-C(134)	41,3(10)
C(123)-Si(12)-C(122)	110,0(5)	C(135)-Si(13)-C(134)	104,1(12)
C(121)-Si(12)-C(122)	105,9(4)	C(136)-Si(13)-C(134)	102,4(15)
C(123)-Si(12)-Si(1)	111,3(3)	C(131)-Si(13)-C(134)	71,0(11)
C(121)-Si(12)-Si(1)	112,8(2)	C(133)-Si(13)-C(134)	136,1(8)
C(122)-Si(12)-Si(1)	110,6(2)	C(132)-Si(13)-Si(1)	113,7(5)
C(132)-Si(13)-C(135)	64,3(11)	C(135)-Si(13)-Si(1)	108,6(7)
C(132)-Si(13)-C(136)	129,4(12)	C(136)-Si(13)-Si(1)	113,1(9)
C(135)-Si(13)-C(136)	116,0(14)	C(131)-Si(13)-Si(1)	109,4(4)
C(132)-Si(13)-C(131)	108,7(10)	C(133)-Si(13)-Si(1)	111,0(5)
C(135)-Si(13)-C(131)	140,5(9)	C(134)-Si(13)-Si(1)	112,2(6)
C(136)-Si(13)-C(131)	36,0(15)		

E.1.3 – [Li(Et₂O)₃][PbHyp₂Me] (01I)

Fig. 204 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 01I

Summenformel	C ₃₁ H ₈₇ PbSi ₈ O ₃ Li
Molmasse	946,86
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c
Metrik	a = 16,2135(4) Å α = 90° b = 21,5323(4) Å β = 100,254(2)° c = 31,1478(9) Å γ = 90
Zellvolumen	10700,5(5) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	8 / 1,175 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3,356 mm ⁻¹
F(000)	3952
Kristallgröße	nicht feststellbar
Messbereich	2,31° ≤ θ ≤ 27,92° -14 ≤ h ≤ 21; -28 ≤ k ≤ 28; -31 ≤ l ≤ 40
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	38140 / 12710 [R(int) = 0,0969]
Vollständigkeit bis θ = 28,38°	99,1 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F ₀ ²
Daten / Restriktionen / Parameter	4688 / 36 / 168
GOF	0,764
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0430, wR2 = 0,0553
(alle Daten)	R1 = 0,1361, wR2 = 0,0657
Max. / min. Differenzelektronendichte	0,577 / -0484 eÅ ⁻³

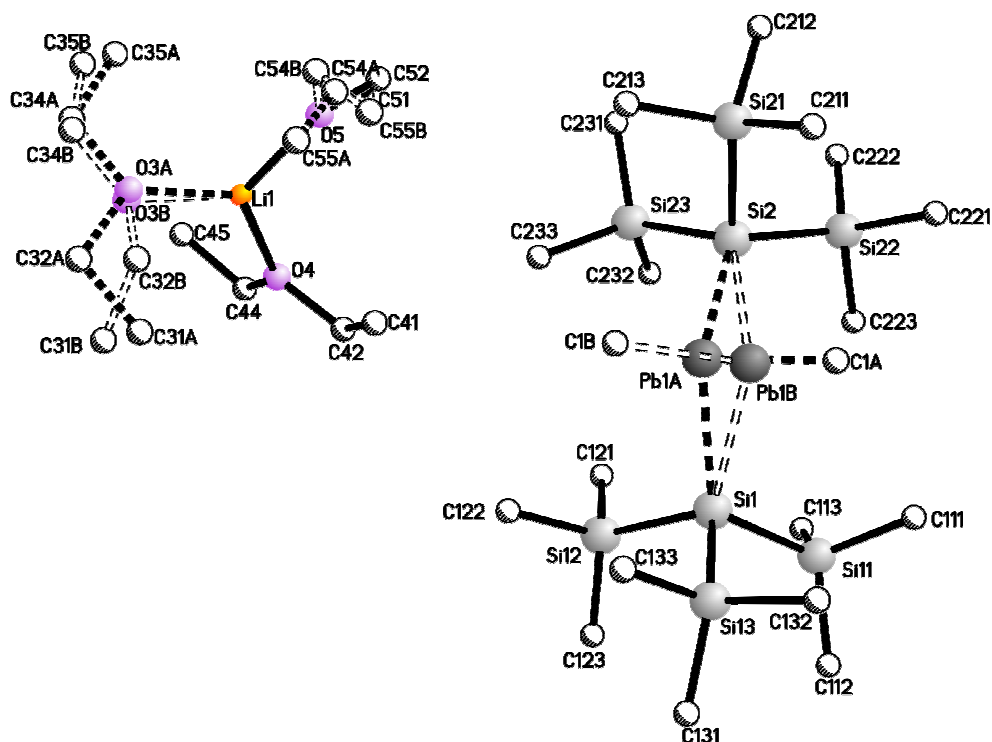


Fig. 205 Molekülstruktur von Verbindung **01I** als getrenntes Ionenpaar aus Plumbanid-Anion und dreifach durch Diethylether (zum Teil fehlgeordnet) koordiniertem Lithium-Kation.

Fig. 206 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **01I** sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Plumbanid-Anion					
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
Pb(1A)	1968(1)	551(1)	3655(1)	44(1)	0,57235
Pb(1B)	1971(1)	588(1)	3407(1)	43(1)	0,42765
C(1A)	1504(4)	625(4)	2933(3)	78(3)	0,57235
C(1B)	1472(5)	489(4)	4051(3)	56(4)	0,42765
Si(1)	2916(1)	1635(1)	3687(1)	42(1)	
Si(11)	3744(1)	1951(1)	3185(1)	59(1)	
C(111)	3283(3)	1670(2)	2630(2)	93(2)	
C(112)	3849(3)	2813(2)	3137(2)	109(2)	
C(113)	4856(3)	1667(3)	3339(2)	115(2)	
Si(12)	3724(1)	1782(1)	4376(1)	76(1)	
C(121)	4627(3)	1230(3)	4474(2)	124(2)	
C(122)	3108(4)	1626(3)	4815(2)	134(3)	
C(123)	4201(4)	2573(3)	4480(2)	158(3)	
Si(13)	1833(1)	2374(1)	3610(1)	67(1)	
C(131)	2147(3)	3196(2)	3761(2)	117(2)	
C(132)	1252(3)	2387(2)	3032(2)	111(2)	
C(133)	1052(3)	2177(2)	3968(2)	107(2)	
Si(2)	2880(1)	-514(1)	3564(1)	38(1)	
Si(21)	1791(1)	-1249(1)	3469(1)	51(1)	
C(211)	955(2)	-1040(2)	2999(2)	67(2)	
C(212)	2125(3)	-2069(2)	3343(2)	85(2)	
C(213)	1300(3)	-1303(2)	3971(2)	80(2)	
Si(22)	3632(1)	-696(1)	3006(1)	53(1)	
C(221)	2938(3)	-711(2)	2463(2)	88(2)	

C(222)	4241(3)	-1436(2)	3063(2)	100(2)	
C(223)	4404(3)	-41(2)	2994(2)	92(2)	
Si(23)	3776(1)	-805(1)	4206(1)	47(1)	
C(231)	3855(3)	-1669(2)	4302(2)	80(2)	
C(232)	4883(2)	-538(2)	4217(2)	80(2)	
C(233)	3412(2)	-466(2)	4691(1)	72(2)	
Kation: dreifach durch (z.Z. lagefehlgeordneten) Diethylether koordiniertes Lithium					
Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Li(1)	1689(5)	-708(4)	6059(3)	70(3)	
O(4)	2624(2)	-200(1)	6030(1)	58(1)	
C(41)	1904(3)	265(3)	5365(2)	104(2)	
C(42)	2703(3)	209(2)	5671(2)	70(2)	
C(44)	3367(3)	-220(2)	6353(2)	70(2)	
C(45)	3255(3)	-661(2)	6700(2)	79(2)	
O(3A)	1040(5)	-648(3)	6513(2)	66(2)	
O(3B)	1130(40)	-590(20)	6539(15)	85(9)	
C(31A)	936(8)	443(3)	6407(4)	118(5)	0,87015
C(32A)	734(5)	-78(3)	6690(4)	85(3)	0,87015
C(34A)	840(7)	-1157(4)	6777(5)	95(3)	0,87015
C(35A)	1220(8)	-1740(4)	6651(4)	87(4)	0,87015
C(31B)	1020(50)	490(20)	6613(18)	66(11)	0,12985
C(32B)	630(30)	-57(19)	6367(19)	85(10)	0,12985
C(34B)	630(40)	-1030(30)	6720(40)	84(10)	0,12985
C(35B)	1080(50)	-1630(30)	6790(30)	75(17)	0,12985
O(5)	1390(3)	-1281(2)	5590(1)	101(1)	
C(51)	2761(4)	-1689(3)	5596(2)	140(3)	
C(52)	1901(5)	-1660(3)	5366(2)	145(3)	
C(54A)	534(10)	-1269(17)	5358(14)	174(12)	0,45598
C(55A)	-24(10)	-801(11)	5445(11)	181(11)	0,45598
C(54B)	514(8)	-1420(11)	5453(10)	141(8)	0,54402
C(55B)	138(9)	-1031(7)	5113(6)	119(7)	0,54402

Fig. 207 Bindungslängen [Å] von Verbindung 011

Plumbanid-Anion			
Pb(1A)-C(1A)	2,249(8)	Si(13)-C(132)	1,878(5)
Pb(1A)-Si(2)	2,7696(13)	Si(13)-C(131)	1,878(5)
Pb(1A)-Si(1)	2,7869(13)	Si(13)-C(133)	1,879(5)
Pb(1B)-C(1B)	2,302(9)	Si(2)-Si(22)	2,3279(17)
Pb(1B)-Si(1)	2,7772(14)	Si(2)-Si(23)	2,3373(18)
Pb(1B)-Si(2)	2,7907(14)	Si(2)-Si(21)	2,3510(16)
Si(1)-Si(12)	2,3287(19)	Si(21)-C(211)	1,866(4)
Si(1)-Si(11)	2,3366(18)	Si(21)-C(213)	1,879(4)
Si(1)-Si(13)	2,3509(17)	Si(21)-C(212)	1,907(4)
Si(11)-C(111)	1,859(5)	Si(22)-C(221)	1,858(5)
Si(11)-C(112)	1,872(5)	Si(22)-C(222)	1,867(4)
Si(11)-C(113)	1,884(4)	Si(22)-C(223)	1,889(4)
Si(12)-C(122)	1,860(5)	Si(23)-C(233)	1,863(4)
Si(12)-C(121)	1,868(5)	Si(23)-C(232)	1,880(4)
Si(12)-C(123)	1,877(5)	Si(23)-C(231)	1,887(4)
Kation: dreifach durch Diethylether koordiniertes Lithium			
Li(1)-O(4)	1,885(8)	O(3A)-C(34A)	1,441(7)
Li(1)-O(3B)	1,90(2)	C(41)-C(42)	1,470(5)
Li(1)-O(5)	1,907(9)	C(42)-O(4)	1,446(5)
Li(1)-O(3A)	1,912(10)	O(4)-C(44)	1,427(5)
Li(1)-C(32B)	2,53(6)	C(44)-C(45)	1,475(5)
C(32A)-O(3A)	1,468(7)	C(31A)-C(32A)	1,498(11)
C(51)-C(52)	1,451(8)	C(34B)-C(35B)	1,475(17)

C(52)-O(5)	1,430(7)	O(5)-C(54B)	1,439(13)
C(34A)-C(35A)	1,482(9)	O(5)-C(54A)	1,446(15)
C(31B)-C(32B)	1,490(18)	C(54A)-C(55A)	1,41(2)
C(32B)-O(3B)	1,455(18)	C(54B)-C(55B)	1,40(2)
O(3B)-C(34B)	1,426(17)		

Fig. 208 Bindungswinkel [$^{\circ}$] von Verbindung **011**

Plumbanid-Anion			
C(1A)-Pb(1A)-Si(2)	92,6(2)	C(132)-Si(13)-Si(1)	110,26(17)
C(1A)-Pb(1A)-Si(1)	93,4(2)	C(131)-Si(13)-Si(1)	116,63(17)
Si(2)-Pb(1A)-Si(1)	113,30(4)	C(133)-Si(13)-Si(1)	110,93(16)
C(1B)-Pb(1B)-Si(1)	93,5(2)	Si(22)-Si(2)-Si(23)	105,40(6)
C(1B)-Pb(1B)-Si(2)	91,4(2)	Si(22)-Si(2)-Si(21)	105,94(7)
Si(1)-Pb(1B)-Si(2)	112,95(4)	Si(23)-Si(2)-Si(21)	105,40(7)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	106,37(7)	Si(22)-Si(2)-Pb(1A)	125,16(7)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	106,82(8)	Si(23)-Si(2)-Pb(1A)	113,30(7)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	103,98(7)	Si(21)-Si(2)-Pb(1A)	99,65(5)
Si(12)-Si(1)-Pb(1B)	126,05(8)	Si(22)-Si(2)-Pb(1B)	110,03(8)
Si(11)-Si(1)-Pb(1B)	112,15(8)	Si(23)-Si(2)-Pb(1B)	127,31(8)
Si(13)-Si(1)-Pb(1B)	99,01(5)	Si(21)-Si(2)-Pb(1B)	100,91(5)
Si(12)-Si(1)-Pb(1A)	111,27(7)	Pb(1A)-Si(2)-Pb(1B)	16,097(18)
Si(11)-Si(1)-Pb(1A)	126,83(7)	C(211)-Si(21)-C(213)	108,1(2)
Si(13)-Si(1)-Pb(1A)	99,56(5)	C(211)-Si(21)-C(212)	104,8(2)
Pb(1B)-Si(1)-Pb(1A)	16,091(19)	C(213)-Si(21)-C(212)	107,0(2)
C(111)-Si(11)-C(112)	106,1(2)	C(211)-Si(21)-Si(2)	111,15(15)
C(111)-Si(11)-C(113)	109,8(2)	C(213)-Si(21)-Si(2)	110,89(15)
C(112)-Si(11)-C(113)	104,2(2)	C(212)-Si(21)-Si(2)	114,50(14)
C(111)-Si(11)-Si(1)	110,11(16)	C(221)-Si(22)-C(222)	107,2(2)
C(112)-Si(11)-Si(1)	114,43(17)	C(221)-Si(22)-C(223)	107,0(2)
C(113)-Si(11)-Si(1)	111,90(18)	C(222)-Si(22)-C(223)	107,4(2)
C(122)-Si(12)-C(121)	105,9(3)	C(221)-Si(22)-Si(2)	111,67(15)
C(122)-Si(12)-C(123)	107,2(3)	C(222)-Si(22)-Si(2)	114,22(16)
C(121)-Si(12)-C(123)	105,2(3)	C(223)-Si(22)-Si(2)	109,05(17)
C(122)-Si(12)-Si(1)	111,41(19)	C(233)-Si(23)-C(232)	107,8(2)
C(121)-Si(12)-Si(1)	111,05(19)	C(233)-Si(23)-C(231)	106,2(2)
C(123)-Si(12)-Si(1)	115,44(19)	C(232)-Si(23)-C(231)	105,1(2)
C(132)-Si(13)-C(131)	107,0(3)	C(233)-Si(23)-Si(2)	110,52(15)
C(132)-Si(13)-C(133)	107,3(2)	C(232)-Si(23)-Si(2)	112,30(15)
C(131)-Si(13)-C(133)	104,2(2)	C(231)-Si(23)-Si(2)	114,49(15)
Kation: dreifach durch Diethylether koordiniertes Lithium			
C(54B)-O(5)-C(54A)	18(3)	C(44)-O(4)-C(42)	112,6(4)
C(52)-O(5)-Li(1)	130,7(5)	C(44)-O(4)-Li(1)	122,2(4)
C(54B)-O(5)-Li(1)	117,7(13)	C(42)-O(4)-Li(1)	125,0(4)
O(4)-Li(1)-O(3B)	118(2)	O(4)-C(44)-C(45)	109,8(4)
O(4)-Li(1)-O(5)	115,8(5)	O(3A)-C(32A)-C(31A)	106,4(7)
O(3B)-Li(1)-O(5)	126(2)	C(34A)-O(3A)-C(32A)	107,3(6)
O(4)-Li(1)-O(3A)	123,4(5)	C(34A)-O(3A)-Li(1)	125,5(6)
O(3B)-Li(1)-O(3A)	6(2)	C(32A)-O(3A)-Li(1)	126,9(5)
O(5)-Li(1)-O(3A)	120,7(5)	O(3A)-C(34A)-C(35A)	110,2(7)
O(4)-Li(1)-C(32B)	107,6(10)	O(3B)-C(32B)-C(31B)	107(2)
O(3B)-Li(1)-C(32B)	34,7(13)	O(3B)-C(32B)-Li(1)	48(2)
O(5)-Li(1)-C(32B)	123,4(10)	C(31B)-C(32B)-Li(1)	112(4)
O(3A)-Li(1)-C(32B)	35,3(14)	C(34B)-O(3B)-C(32B)	111(3)
O(4)-C(42)-C(41)	111,3(4)	C(34B)-O(3B)-Li(1)	128(5)
C(52)-O(5)-C(54A)	110,7(16)	C(32B)-O(3B)-Li(1)	97(3)
C(54A)-O(5)-Li(1)	117,5(15)	O(3B)-C(34B)-C(35B)	110(3)
C(55A)-C(54A)-O(5)	121(2)	O(5)-C(52)-C(51)	111,9(7)
C(55B)-C(54B)-O(5)	112(2)	C(52)-O(5)-C(54B)	111,2(13)

E.1.4 – PbHyp₂IEt (02a)

Fig. 209 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 02a

Summenformel	C ₂₀ H ₅₉ IPbSi ₈
Molmasse	858,48
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c
Metrik	a = 17,1669(10) Å α = 90° b = 9,4323(5) Å β = 106,819(3)° c = 25,4323(13) Å γ = 90°
Zellvolumen	3941,9(4) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	4 / 1,447 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	5,315 mm ⁻¹
F(000)	1704
Kristallgröße	nicht feststellbar
Messbereich	2,48° ≤ θ ≤ 28,36° -22 ≤ h ≤ 22; -12 ≤ k ≤ 12; -33 ≤ l ≤ 33
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	40004 / 4900 [R(int) = 0,1418]
Vollständigkeit bis θ = 28,38°	99,5 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	4900 / 91 / 207
GOF	0,993
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0425; wR2 = 0,1034
(alle Daten)	R1 = 0,0603; wR2 = 0,1095
Extinktionskoeffizient	0,00007(5)
Max. / min. Differenzelektronendichte	0,626 / -1,101 e Å ⁻³

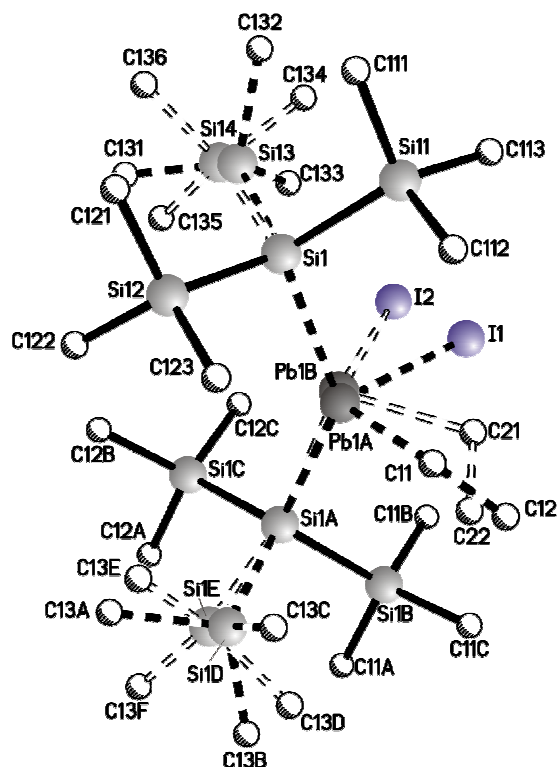


Fig. 211 Atomkoordinaten ($x \cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **03ⁿa** sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Pb(1A)	153(2)	8128(3)	2513(1)	45(1)	0,6744
Pb(1B)	-79(7)	8103(7)	2490(4)	65(2)	0,3256
I(1)	-990(2)	10309(2)	2501(1)	100(1)	0,6744
I(2)	-1646(2)	9052(5)	2488(1)	104(2)	0,3256
C(11)	1264(9)	9621(16)	2596(5)	34(3)	0,6744
C(12)	1062(15)	10850(20)	2183(10)	110(8)	0,6744
C(21)	486(12)	10333(18)	2473(11)	34	0,3256
C(22)	1280(30)	10240(40)	2310(30)	109	0,3256
Si(1)	341(1)	7119(1)	3517(1)	48(1)	
Si(11)	828(1)	8994(2)	4139(1)	67(1)	
C(111)	1086(6)	8266(9)	4847(3)	113(3)	
C(112)	1780(6)	9781(11)	4073(4)	147(5)	
C(113)	111(7)	10465(10)	4077(5)	156(4)	
Si(12)	1370(1)	5412(2)	3629(1)	74(1)	
C(121)	1652(7)	4662(11)	4335(4)	150(4)	
C(122)	994(6)	3877(9)	3171(5)	149(4)	
C(123)	2295(5)	6259(11)	3502(6)	151(5)	
Si(13)	-866(7)	6320(16)	3656(5)	61(2)	0,44974
C(131)	-965(14)	4384(15)	3535(17)	193(13)	0,44974
C(132)	-902(17)	6670(40)	4361(7)	226(15)	0,44974
C(133)	-1790(7)	7143(17)	3221(9)	99(6)	0,44974
Si(14)	-823(8)	6013(14)	3677(5)	80(3)	0,55053
C(134)	-1418(14)	7403(19)	3901(13)	179(10)	0,55053
C(135)	-1420(12)	4940(30)	3100(8)	165(9)	0,55053
C(136)	-512(12)	4790(20)	4249(8)	162(9)	0,55053

Fig. 212 Bindungslängen [$\text{\AA}$] von Verbindung **02a**

* Die gekennzeichneten Atome (in der Struktur mit Si1A-D und C1?A-F bezeichnet) sind durch Symmetrietransformation gemäß $(-x; y; -z+1/2)$ aus den entsprechenden Atomen erzeugt worden.

Pb(1A)-Si(1)	2,654(3)	Si(1)-Si(14)	2,392(13)
Pb(1A)-Si(1)*1	2,683(3)	Si(11)-C(111)	1,856(7)
Pb(1A)-C(11)	2,331(13)	Si(11)-C(112)	1,847(8)
Pb(1A)-I(1)	2,837(3)	Si(11)-C(113)	1,831(8)
Pb(1B)-Si(1)	2,667(7)	Si(12)-C(121)	1,858(9)
Pb(1B)-Si(1)*	2,637(10)	Si(12)-C(122)	1,853(9)
Pb(1B)-C(21)	2,321(15)	Si(12)-C(123)	1,886(9)
Pb(1B)-I(2)	2,834(10)	Si(13)-C(131)	1,851(16)
C(11)-C(12)	1,534(5)	Si(13)-C(132)	1,842(16)
C(21)-C(22)	1,539(5)	Si(13)-C(133)	1,825(14)
Si(1)-Si(11)	2,359(2)	Si(14)-C(134)	1,851(16)
Si(1)-Si(12)	2,346(2)	Si(14)-C(135)	1,834(15)
Si(1)-Si(13)	2,327(13)	Si(14)-C(136)	1,814(15)

Fig. 213 Bindungswinkel von Verbindung **02a**

* Die gekennzeichneten Atome (in der Struktur mit Si1A-D und Cl1A-F bezeichnet) sind durch Symmetrietransformation gemäß (-x; y; -z+1/2) aus den entsprechenden Atomen erzeugt worden.

Si(1)-Pb(1A)-Si(1)*	136,69(14)	Pb(1B)*-Si(1)-Pb(1B)	5,6(5)
C(11)-Pb(1A)-Si(1)	105,2(3)	Pb(1A)-Si(1)-Pb(1B)	8,3(2)
C(11)-Pb(1A)-Si(1)*	108,8(4)	Si(13)-Si(1)-Pb(1A)*	102,7(3)
Si(1)-Pb(1A)-I(1)	99,29(9)	Si(12)-Si(1)-Pb(1A)*	112,12(9)
Si(1)*-Pb(1A)-I(1)	102,94(11)	Si(11)-Si(1)-Pb(1A)*	109,88(9)
C(11)-Pb(1A)-I(1)	96,2(5)	Si(14)-Si(1)-Pb(1A)*	106,1(3)
Si(1)*-Pb(1B)-Si(1)	138,6(3)	Pb(1B)*-Si(1)-Pb(1A)*	8,3(2)
C(21)-Pb(1B)-Si(1)*	104,8(7)	Pb(1A)-Si(1)-Pb(1A)*	10,98(11)
C(21)-Pb(1B)-Si(1)	109,7(8)	Pb(1B)-Si(1)-Pb(1A)*	2,7(2)
C(21)-Pb(1B)-I(2)	96,6(5)	C(113)-Si(11)-C(112)	106,1(6)
Si(1)*-Pb(1B)-I(2)	102,3(4)	C(113)-Si(11)-C(111)	109,2(5)
Si(1)-Pb(1B)-I(2)	95,7(3)	C(112)-Si(11)-C(111)	105,6(4)
C(12)-C(11)-Pb(1A)	112,2(11)	C(113)-Si(11)-Si(1)	114,3(4)
C(22)-C(21)-Pb(1B)	111,1(15)	C(112)-Si(11)-Si(1)	113,0(3)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	115,6(4)	C(111)-Si(11)-Si(1)	108,2(3)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	107,4(3)	C(122)-Si(12)-C(121)	104,8(5)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	108,94(8)	C(122)-Si(12)-C(123)	112,4(6)
Si(13)-Si(1)-Si(14)	7,1(6)	C(121)-Si(12)-C(123)	109,3(6)
Si(12)-Si(1)-Si(14)	108,5(3)	C(122)-Si(12)-Si(1)	110,3(3)
Si(11)-Si(1)-Si(14)	111,3(3)	C(121)-Si(12)-Si(1)	110,8(3)
Si(13)-Si(1)-Pb(1B)*	110,6(4)	C(123)-Si(12)-Si(1)	109,2(3)
Si(12)-Si(1)-Pb(1B)*	105,7(2)	C(133)-Si(13)-C(132)	104,2(13)
Si(11)-Si(1)-Pb(1B)*	108,40(12)	C(133)-Si(13)-C(131)	107,3(11)
Si(14)-Si(1)-Pb(1B)*	113,7(4)	C(132)-Si(13)-C(131)	108,1(14)
Si(13)-Si(1)-Pb(1A)	113,4(3)	C(133)-Si(13)-Si(1)	115,3(8)
Si(12)-Si(1)-Pb(1A)	103,93(9)	C(132)-Si(13)-Si(1)	111,9(9)
Si(11)-Si(1)-Pb(1A)	107,32(9)	C(131)-Si(13)-Si(1)	109,7(9)
Si(14)-Si(1)-Pb(1A)	116,4(3)	C(136)-Si(14)-C(135)	104,8(12)
Pb(1B)*-Si(1)-Pb(1A)	2,7(3)	C(136)-Si(14)-C(134)	105,4(12)
Si(13)-Si(1)-Pb(1B)	105,2(4)	C(135)-Si(14)-C(134)	114,1(12)
Si(12)-Si(1)-Pb(1B)	109,8(2)	C(136)-Si(14)-Si(1)	110,4(8)
Si(11)-Si(1)-Pb(1B)	109,8(2)	C(135)-Si(14)-Si(1)	114,0(8)
Si(14)-Si(1)-Pb(1B)	108,4(4)	C(134)-Si(14)-Si(1)	107,9(8)

E.1.5 – PbHyp₂IPr (03ⁿa)Fig. 214 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 03ⁿa

Summenformel	C ₂₁ H ₆₁ IPbSi ₈
Molmasse	872,51
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch
Metrik	a = 35,8057(6) Å α = 90° b = 36,3788(6) Å β = 90° c = 12,5950(2) Å γ = 90°
Zellvolumen	164058(5) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	16 / 1,413 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	5,109 mm ⁻¹
F(000)	6944
Kristallgröße	nicht feststellbar
Messbereich	1,60° ≤ θ ≤ 30,41° -50 ≤ h ≤ 50; -51 ≤ k ≤ 51; -17 ≤ l ≤ 17
Gemessene Reflexe / symmetrieeunabhängige	104280 / 12359 [R(int) = 0,0565]
Vollständigkeit bis θ = 28,38°	99,9 %
Max. / min. Transmission	0,6691 / 0,2130
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	12359 / 17 / 329
GOF	0,990
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0253, wR2 = 0,0444
(alle Daten)	R1 = 0,0317, wR2 = 0,0452
Extinktionskoeffizient	0,00023(11)
Max. / min. Differenzelektronendichte	1,524 / -0,893 eÅ ⁻³

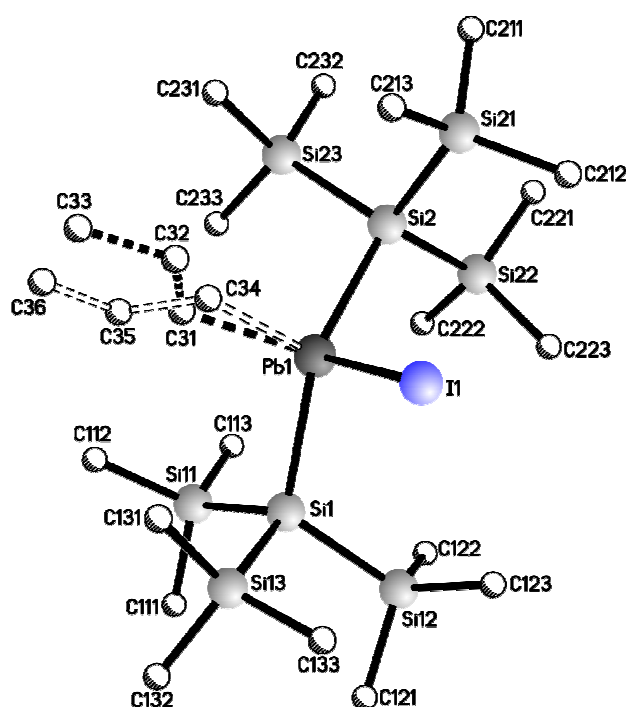
Fig. 215 Molekülstruktur von Verbindung 03ⁿa mit fehlgeordnetem n-Propylrest.

Fig. 216 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **03ⁿa** sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Pb(1)	3033(1)	1076(1)	7316(1)	28(1)	
C(31)	2919(1)	1549(1)	6193(4)	38(1)	0,71452
C(34)	2708(2)	1518(2)	6450(7)	34(3)	0,28548
C(32)	2533(1)	1717(1)	6310(5)	54(2)	0,71452
C(35)	2921(3)	1698(2)	5544(7)	39(3)	0,28548
C(33)	2473(2)	2035(2)	5539(7)	116(4)	0,71452
C(36)	2674(3)	1957(4)	4900(9)	65(4)	0,28548
I(1)	2328(1)	732(1)	7761(1)	50(1)	
Si(1)	3312(1)	579(1)	5990(1)	24(1)	
Si(11)	3857(1)	836(1)	5246(1)	30(1)	
C(113)	4207(1)	954(1)	6277(3)	54(1)	
C(112)	3753(1)	1263(1)	4481(3)	53(1)	
C(111)	4079(1)	497(1)	4325(3)	54(1)	
Si(12)	3465(1)	-1(1)	6704(1)	32(1)	
C(123)	3085(1)	-194(1)	7548(3)	50(1)	
C(122)	3906(1)	14(1)	7507(3)	57(1)	
C(121)	3544(1)	-320(1)	5556(3)	53(1)	
Si(13)	2838(1)	480(1)	4697(1)	30(1)	
C(133)	2524(1)	102(1)	5159(3)	48(1)	
C(132)	3066(1)	337(1)	3422(3)	45(1)	
C(131)	2542(1)	886(1)	4398(3)	54(1)	
Si(2)	3203(1)	1371(1)	9178(1)	28(1)	
Si(21)	2660(1)	1503(1)	10178(1)	47(1)	
C(213)	2286(1)	1715(1)	9349(4)	62(1)	
C(212)	2475(1)	1084(1)	10857(4)	71(1)	
C(211)	2797(1)	1849(1)	11223(4)	79(2)	
Si(22)	3589(1)	958(1)	10101(1)	35(1)	
C(223)	3356(1)	498(1)	10161(3)	56(1)	
C(222)	4048(1)	913(1)	9418(3)	49(1)	
C(221)	3669(1)	1124(1)	11495(3)	66(1)	
Si(23)	3509(1)	1926(1)	8752(1)	36(1)	
C(233)	3873(1)	1858(1)	7714(3)	51(1)	
C(232)	3743(1)	2106(1)	9967(3)	61(1)	
C(231)	3168(1)	2283(1)	8279(4)	58(1)	

Fig. 217 Bindungslängen [$\text{\AA}$] von Verbindung **03ⁿa**

Pb(1)-C(31)	2,266(4)	Si(22)-C(221)	1,879(4)
Pb(1)-C(34)	2,266(4)	Si(23)-C(233)	1,862(4)
Pb(1)-Si(2)	2,6493(8)	Si(11)-C(111)	1,870(3)
Pb(1)-Si(1)	2,6559(8)	Si(12)-C(123)	1,864(3)
Pb(1)-I(1)	2,8737(3)	Si(12)-C(121)	1,875(4)
C(31)-C(32)	1,521(4)	Si(12)-C(122)	1,877(4)
C(32)-C(33)	1,526(5)	Si(13)-C(131)	1,859(4)
C(34)-C(35)	1,520(5)	Si(13)-C(133)	1,869(3)
C(35)-C(36)	1,525(5)	Si(13)-C(132)	1,875(4)
Si(1)-Si(11)	2,3569(11)	Si(2)-Si(22)	2,3485(12)
Si(1)-Si(12)	2,3588(11)	Si(2)-Si(23)	2,3587(12)
Si(1)-Si(13)	2,3785(12)	Si(2)-Si(21)	2,3654(13)
Si(11)-C(113)	1,857(4)	Si(21)-C(213)	1,864(4)
Si(11)-C(112)	1,867(4)	Si(21)-C(212)	1,870(4)

Si(22)-C(223)	1,871(4)	Si(21)-C(211)	1,884(4)
Si(22)-C(222)	1,863(4)	Si(23)-C(231)	1,881(4)
Si(23)-C(232)	1,865(4)		

Fig. 218 Bindungswinkel [°] von Verbindung **03^{na}**

C(31)-Pb(1)-C(34)	21,2(2)	Si(22)-Si(2)-Si(23)	112,78(5)
C(31)-Pb(1)-Si(2)	106,63(13)	Si(22)-Si(2)-Si(21)	110,47(5)
C(34)-Pb(1)-Si(2)	104,9(3)	Si(23)-Si(2)-Si(21)	109,17(5)
C(31)-Pb(1)-Si(1)	101,08(12)	C(123)-Si(12)-C(122)	108,59(18)
C(34)-Pb(1)-Si(1)	111,9(3)	C(121)-Si(12)-C(122)	107,85(19)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	138,26(3)	C(123)-Si(12)-Si(1)	112,61(13)
C(31)-Pb(1)-I(1)	107,15(10)	C(121)-Si(12)-Si(1)	107,09(12)
C(34)-Pb(1)-I(1)	87,2(2)	C(122)-Si(12)-Si(1)	112,08(12)
Si(2)-Pb(1)-I(1)	101,832(19)	C(131)-Si(13)-C(133)	107,74(19)
Si(1)-Pb(1)-I(1)	98,998(18)	C(131)-Si(13)-C(132)	107,16(18)
C(32)-C(31)-Pb(1)	114,1(3)	C(133)-Si(13)-C(132)	109,00(16)
C(31)-C(32)-C(33)	111,7(4)	C(131)-Si(13)-Si(1)	115,16(12)
C(35)-C(34)-Pb(1)	114,1(3)	C(133)-Si(13)-Si(1)	109,13(12)
C(34)-C(35)-C(36)	111,9(5)	C(132)-Si(13)-Si(1)	108,51(12)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	108,27(4)	Si(22)-Si(2)-Si(23)	112,78(5)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	112,22(4)	Si(22)-Si(2)-Si(21)	110,47(5)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	106,92(4)	Si(23)-Si(2)-Si(21)	109,17(5)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	106,94(3)	Si(22)-Si(2)-Pb(1)	108,32(4)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	117,16(4)	Si(23)-Si(2)-Pb(1)	104,57(4)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	105,43(4)	Si(21)-Si(2)-Pb(1)	111,42(4)
C(113)-Si(11)-C(112)	107,59(18)	C(213)-Si(21)-C(212)	109,7(2)
C(113)-Si(11)-C(111)	107,4(2)	C(213)-Si(21)-C(211)	107,6(2)
C(112)-Si(11)-C(111)	108,27(18)	C(212)-Si(21)-C(211)	108,4(2)
C(113)-Si(11)-Si(1)	111,93(13)	C(213)-Si(21)-Si(2)	112,14(14)
C(112)-Si(11)-Si(1)	111,73(13)	C(212)-Si(21)-Si(2)	111,65(15)
C(111)-Si(11)-Si(1)	109,77(12)	C(211)-Si(21)-Si(2)	107,10(15)
C(123)-Si(12)-C(121)	108,44(17)	C(222)-Si(22)-C(223)	109,45(18)
C(123)-Si(12)-C(122)	108,59(18)	C(222)-Si(22)-C(221)	109,0(2)
C(121)-Si(12)-C(122)	107,85(19)	C(223)-Si(22)-C(221)	108,6(2)
C(123)-Si(12)-Si(1)	112,61(13)	C(222)-Si(22)-Si(2)	110,24(13)
C(121)-Si(12)-Si(1)	107,09(12)	C(223)-Si(22)-Si(2)	109,27(14)
C(122)-Si(12)-Si(1)	112,08(12)	C(221)-Si(22)-Si(2)	110,29(15)
C(131)-Si(13)-C(133)	107,74(19)	C(233)-Si(23)-C(232)	107,97(18)
C(131)-Si(13)-C(132)	107,16(18)	C(233)-Si(23)-C(231)	108,90(19)
C(133)-Si(13)-C(132)	109,00(16)	C(232)-Si(23)-C(231)	107,95(18)
C(131)-Si(13)-Si(1)	115,16(12)	C(233)-Si(23)-Si(2)	111,80(11)
C(133)-Si(13)-Si(1)	109,13(12)	C(232)-Si(23)-Si(2)	108,86(14)
C(132)-Si(13)-Si(1)	108,51(12)	C(231)-Si(23)-Si(2)	111,23(13)

E.1.6 – PbHyp₂^cHxI (06^ca)Fig. 219 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 06^ca

Summenformel	PbSi ₈ C ₂₄ H ₆₅ I
Molmasse	943,92
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2(1)/n
Metrik	a = 10,0983(7) Å α = 90° b = 19,6091(14) Å β = 90,308(2)° c = 22,9459(15) Å γ = 90°
Zellvolumen	4543,6(5) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	6 / 1,387 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4,618 mm ⁻¹
F(000)	1908
Kristallgröße	0,42 x 0,40 x 0,20 mm ³
Messbereich	2,27° ≤ θ ≤ 28,36° -13 ≤ h ≤ 13; -23 ≤ k ≤ 23; -30 ≤ l ≤ 29
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	64823 / 11213 [R(int) = 0,1377]
Vollständigkeit bis θ = 28,36°	98,5 %
Max. / min. Transmission	0,4586 / 0,2472
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	11213 / 3 / 385
GOF	0,887
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0473, wR2 = 0,0969
(alle Daten)	R1 = 0,0873, wR2 = 0,1070
Extinktionskoeffizient	0,00012(8)
Max. / min. Differenzelektronendichte	2,265 / -2,455 eÅ ⁻³

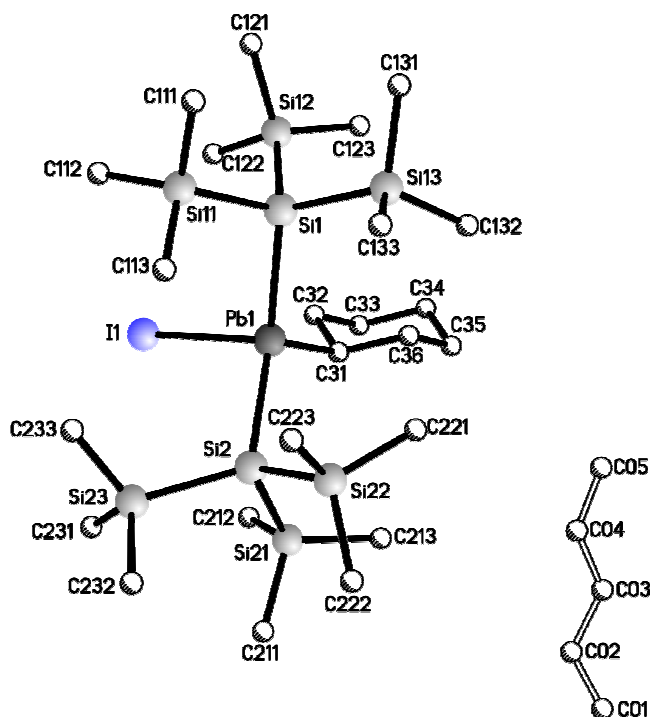
Fig. 220 Molekülstruktur von 06^ca mit kokristallisiertem n-Pentan

Fig. 221 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **06^ca**.

Verbindung 06 ^c a (Cyclohexyliodplumban)				
Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
I(1)	2879(1)	1783(1)	2227(1)	58(1)
Pb(1)	149(1)	1387(1)	2142(1)	32(1)
Si(1)	-555(1)	1345(1)	3264(1)	31(1)
Si(2)	-471(1)	2219(1)	1264(1)	36(1)
Si(11)	-172(1)	2436(1)	3655(1)	36(1)
Si(12)	754(2)	557(1)	3789(1)	41(1)
Si(13)	-2818(1)	1080(1)	3409(1)	44(1)
Si(21)	52(2)	1599(1)	412(1)	42(1)
Si(22)	-2778(2)	2365(1)	1294(1)	55(1)
Si(23)	731(2)	3250(1)	1202(1)	58(1)
C(111)	-1084(6)	2538(4)	4357(3)	54(2)
C(112)	1629(6)	2587(4)	3797(3)	51(2)
C(113)	-819(8)	3087(4)	3132(3)	68(2)
C(121)	647(8)	789(4)	4580(3)	62(2)
C(122)	2546(6)	587(4)	3608(3)	60(2)
C(123)	108(7)	-330(4)	3693(4)	69(2)
C(131)	-3045(7)	841(4)	4198(3)	66(2)
C(132)	-3442(6)	345(4)	2962(3)	63(2)
C(133)	-3889(5)	1845(4)	3265(3)	64(2)
C(211)	-74(7)	2187(4)	-232(3)	60(2)
C(212)	1768(6)	1245(4)	432(3)	60(2)
C(213)	-1141(7)	885(4)	281(3)	70(3)
C(221)	-3523(6)	1520(5)	1517(4)	89(4)
C(222)	-3422(8)	2610(7)	556(4)	119(6)
C(223)	-3265(8)	3039(5)	1821(4)	87(4)
C(231)	2360(7)	3102(5)	853(3)	77(3)
C(232)	-268(11)	3846(5)	735(4)	96(4)
C(233)	1037(10)	3687(5)	1908(4)	85(3)
C(31)	385(6)	300(3)	1774(3)	45(2)
C(32)	1589(8)	-66(4)	2007(3)	67(2)
C(33)	1666(8)	-784(4)	1746(4)	71(2)
C(34)	439(10)	-1194(5)	1842(4)	83(3)
C(35)	-764(8)	-810(4)	1602(5)	85(3)
C(36)	-870(7)	-100(4)	1864(4)	68(2)
kokristallisiertes n-Pentan				
Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
C(01)	-4950(30)	106(13)	-1293(15)	125(12)
C(02)	-4540(20)	220(30)	-760(20)	240(40)
C(03)	-4990(40)	-90(20)	-268(12)	103(15)
C(04)	-4800(50)	90(30)	310(20)	220(50)
C(05)	-4950(60)	-318(15)	756(13)	180(20)

Fig. 222 Bindungslängen [$\text{\AA}$] von Verbindung **06^ca** mit kokristallisiertem n-Pentan

Verbindung 06 ^c a (Cyclohexyliodplumban)			
I(1)-Pb(1)	2,8696(4)	Si(1)-Si(12)	2,360(2)
Pb(1)-C(31)	2,305(7)	Si(1)-Si(13)	2,3683(19)
Pb(1)-Si(2)	2,6642(17)	Si(2)-Si(22)	2,349(2)
Pb(1)-Si(1)	2,6778(15)	Si(2)-Si(23)	2,362(3)
Si(1)-Si(11)	2,351(3)	Si(2)-Si(21)	2,366(2)

Si(11)-C(113)	1,868(7)	Si(22)-C(223)	1,860(8)
Si(11)-C(111)	1,870(6)	Si(22)-C(222)	1,874(8)
Si(11)-C(112)	1,870(6)	Si(22)-C(221)	1,892(10)
Si(12)-C(122)	1,860(6)	Si(23)-C(231)	1,856(8)
Si(12)-C(123)	1,870(9)	Si(23)-C(233)	1,857(8)
Si(12)-C(121)	1,874(7)	Si(23)-C(232)	1,876(9)
Si(13)-C(132)	1,876(7)	C(31)-C(36)	1,505(9)
Si(13)-C(133)	1,877(8)	C(31)-C(32)	1,507(9)
Si(13)-C(131)	1,885(7)	C(32)-C(33)	1,532(10)
Si(21)-C(212)	1,867(7)	C(33)-C(34)	1,495(12)
Si(21)-C(213)	1,869(7)	C(34)-C(35)	1,529(13)
Si(21)-C(211)	1,878(7)	C(35)-C(36)	1,520(11)
kokristallisiertes n-Pentan			
C(01)-C(02)	1,31(5)	C(03)-C(04)	1,37(3)
C(02)-C(03)	1,37(3)	C(04)-C(05)	1,31(5)

Fig. 223 Bindungswinkel [°] von Verbindung **06^ca** mit kokristallisiertem n-Pentan

Verbindung 06 ^c a (Cyclohexyliodplumban)			
C(31)-Pb(1)-Si(2)	108,32(17)	C(132)-Si(13)-C(131)	106,9(4)
C(31)-Pb(1)-Si(1)	110,61(17)	C(133)-Si(13)-C(131)	107,2(3)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	133,11(5)	C(132)-Si(13)-Si(1)	114,4(2)
C(31)-Pb(1)-I(1)	100,03(15)	C(133)-Si(13)-Si(1)	110,8(2)
Si(2)-Pb(1)-I(1)	96,17(3)	C(131)-Si(13)-Si(1)	108,2(2)
Si(1)-Pb(1)-I(1)	101,72(3)	C(212)-Si(21)-C(213)	108,9(4)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	108,09(8)	C(212)-Si(21)-C(211)	107,8(3)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	107,63(8)	C(213)-Si(21)-C(211)	107,0(4)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	108,86(9)	C(212)-Si(21)-Si(2)	112,4(2)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	107,15(7)	C(213)-Si(21)-Si(2)	111,8(2)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	111,10(7)	C(211)-Si(21)-Si(2)	108,6(3)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	113,80(7)	C(223)-Si(22)-C(222)	108,3(4)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	114,06(11)	C(223)-Si(22)-C(221)	109,9(4)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	108,21(9)	C(222)-Si(22)-C(221)	109,4(5)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	105,89(9)	C(223)-Si(22)-Si(2)	111,8(3)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	106,35(8)	C(222)-Si(22)-Si(2)	110,1(3)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	116,80(8)	C(221)-Si(22)-Si(2)	107,3(2)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	104,89(8)	C(231)-Si(23)-C(233)	107,8(4)
C(113)-Si(11)-C(111)	107,9(3)	C(231)-Si(23)-C(232)	109,0(4)
C(113)-Si(11)-C(112)	109,9(4)	C(233)-Si(23)-C(232)	107,3(5)
C(111)-Si(11)-C(112)	108,4(3)	C(231)-Si(23)-Si(2)	110,4(3)
C(113)-Si(11)-Si(1)	108,7(3)	C(233)-Si(23)-Si(2)	115,2(3)
C(111)-Si(11)-Si(1)	110,2(3)	C(232)-Si(23)-Si(2)	107,0(3)
C(112)-Si(11)-Si(1)	111,6(2)	C(36)-C(31)-C(32)	112,4(7)
C(122)-Si(12)-C(123)	110,0(4)	C(36)-C(31)-Pb(1)	110,1(4)
C(122)-Si(12)-C(121)	105,7(3)	C(32)-C(31)-Pb(1)	113,3(4)
C(123)-Si(12)-C(121)	108,6(4)	C(31)-C(32)-C(33)	110,0(6)
C(122)-Si(12)-Si(1)	114,1(2)	C(34)-C(33)-C(32)	113,1(7)
C(123)-Si(12)-Si(1)	110,8(3)	C(33)-C(34)-C(35)	109,9(7)
C(121)-Si(12)-Si(1)	107,4(3)	C(36)-C(35)-C(34)	111,5(8)
C(132)-Si(13)-C(133)	109,0(4)	C(31)-C(36)-C(35)	111,2(6)
kokristallisiertes n-Pentan			
C(01)-C(02)-C(03)	126(3)	C(05)-C(04)-C(03)	126(4)
C(04)-C(03)-C(02)	129(5)		

E.1.7 – PbHyp₂AdI (07a)

Fig. 224 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 07a

Summenformel	PbSi ₈ C ₂₈ H ₆₉ I
Molmasse	964,64
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2(1)/n
Metrik	a = 10,1929(3) Å α = 90° b = 19,1622(7) Å β = 90,819(2)° c = 22,8277(9) Å γ = 90°
Zellvolumen	4458,2(3) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	5 / 1,437 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4,708 mm ⁻¹
F(000)	1936
Kristallgröße	0,62 x 0,30 x 0,30 mm ³
Messbereich	2,26° ≤ θ ≤ 28,33° -12 ≤ h ≤ 13; -24 ≤ k ≤ 25; -30 ≤ l ≤ 26
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	66246 / 11071 [R(int) = 0,1031]
Vollständigkeit bis θ = 28,36°	99,6 %
Max, / min, Transmission	0,3324 / 0,1583
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	11071 / 0 / 343
GOF	0,915
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0370, wR2 = 0,0834
(alle Daten)	R1 = 0,0466, wR2 = 0,0919
Max, / min, Differenzelektronendichte	3,425 / -0,931 eÅ ⁻³

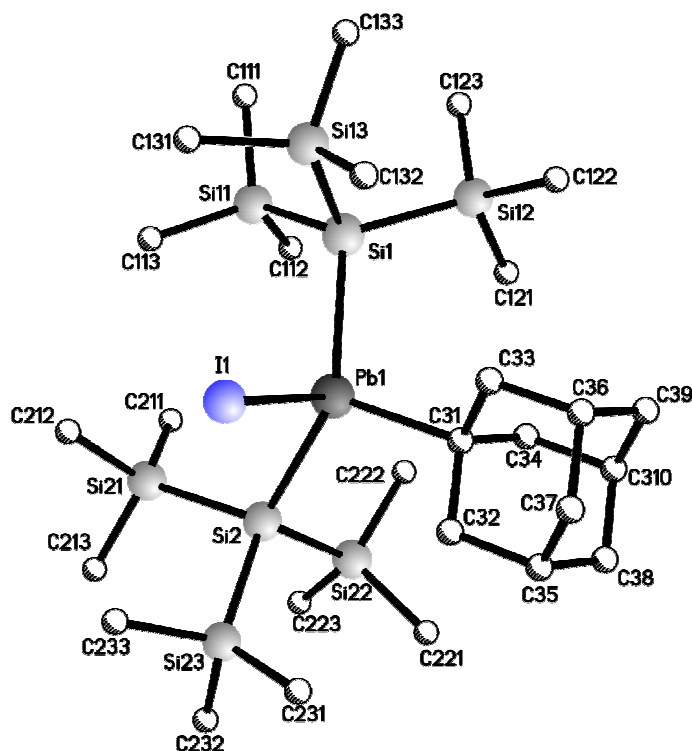


Fig. 225 Molekülstruktur von Verbindung 07a

Fig. 226 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **07a**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Pb(1)	8325(1)	2345(1)	8847(1)	30(1)
I(1)	6196(1)	3035(1)	8236(1)	57(1)
Si(2)	7637(1)	2752(1)	9938(1)	36(1)
Si(1)	8405(1)	1077(1)	8320(1)	34(1)
Si(11)	7324(2)	214(1)	8866(1)	45(1)
Si(12)	10586(2)	664(1)	8206(1)	49(1)
Si(13)	7325(2)	1132(1)	7399(1)	54(1)
Si(22)	9513(2)	2626(1)	10549(1)	51(1)
Si(23)	6862(2)	3917(1)	10021(1)	55(1)
Si(21)	5917(2)	2078(1)	10315(1)	66(1)
C(31)	9982(4)	3048(2)	8493(2)	33(1)
C(32)	9780(5)	3775(3)	8709(2)	43(1)
C(33)	9993(5)	3038(3)	7828(2)	44(1)
C(34)	11285(5)	2755(3)	8726(2)	44(1)
C(35)	10898(5)	4252(3)	8488(3)	56(2)
C(36)	11117(6)	3498(3)	7610(3)	57(2)
C(37)	10888(6)	4235(3)	7830(3)	64(2)
C(38)	12202(6)	3959(3)	8725(3)	61(2)
C(39)	12409(5)	3216(4)	7850(3)	58(2)
C(310)	12422(5)	3230(3)	8511(3)	52(1)
C(111)	7091(7)	-613(3)	8448(3)	70(2)
C(112)	8336(7)	5(4)	9532(3)	66(2)
C(113)	5639(6)	520(4)	9067(3)	71(2)
C(121)	11625(6)	769(4)	8895(3)	67(2)
C(122)	11442(7)	1076(4)	7576(3)	71(2)
C(123)	10514(7)	-299(3)	8065(3)	75(2)
C(131)	5511(6)	1110(4)	7475(3)	71(2)
C(132)	7804(7)	1914(4)	6965(2)	75(2)
C(133)	7832(9)	334(4)	6974(3)	92(3)
C(211)	6528(8)	1188(4)	10530(4)	86(2)
C(212)	4452(7)	2044(4)	9785(4)	93(3)
C(213)	5295(10)	2488(4)	11013(4)	105(3)
C(221)	10609(7)	3411(4)	10489(3)	79(2)
C(222)	10467(7)	1818(4)	10313(3)	77(2)
C(223)	9030(8)	2508(4)	11337(3)	77(2)
C(231)	7791(9)	4618(3)	9673(3)	83(2)
C(232)	6937(8)	4127(4)	10830(3)	78(2)
C(233)	5084(8)	3949(5)	9776(4)	110(4)

Fig. 227 Bindungslängen [$\text{\AA}$] von Verbindung **07a**

Pb(1)-C(31)	2,314(4)	Si(11)-C(111)	1,862(6)
Pb(1)-Si(2)	2,7122(13)	Si(11)-C(112)	1,870(6)
Pb(1)-Si(1)	2,7133(13)	Si(11)-C(113)	1,877(7)
Pb(1)-I(1)	2,8839(4)	Si(12)-C(122)	1,868(7)
Si(2)-Si(21)	2,350(2)	Si(12)-C(123)	1,874(7)
Si(2)-Si(22)	2,363(2)	Si(12)-C(121)	1,894(6)
Si(2)-Si(23)	2,375(2)	Si(13)-C(131)	1,860(7)
Si(1)-Si(11)	2,353(2)	Si(13)-C(132)	1,864(7)
Si(1)-Si(13)	2,3625(19)	Si(13)-C(133)	1,886(8)
Si(1)-Si(12)	2,378(2)	Si(22)-C(221)	1,879(7)

Si(22)-C(223)	1,885(6)	C(31)-C(34)	1,530(6)
Si(22)-C(222)	1,910(7)	C(32)-C(35)	1,550(8)
Si(23)-C(231)	1,833(8)	C(33)-C(36)	1,535(7)
Si(23)-C(233)	1,891(7)	C(34)-C(310)	1,558(7)
Si(23)-C(232)	1,890(6)	C(35)-C(37)	1,503(9)
Si(21)-C(211)	1,880(8)	C(35)-C(38)	1,534(8)
Si(21)-C(213)	1,893(7)	C(36)-C(39)	1,518(8)
Si(21)-C(212)	1,909(8)	C(36)-C(37)	1,518(9)
C(31)-C(32)	1,493(7)	C(38)-C(310)	1,498(9)
C(31)-C(33)	1,518(7)	C(39)-C(310)	1,510(8)

Fig. 228 Bindungswinkel [°] von Verbindung **07a**

C(31)-Pb(1)-Si(2)	110,67(12)	C(223)-Si(22)-C(222)	108,2(4)
C(31)-Pb(1)-Si(1)	109,88(12)	C(221)-Si(22)-Si(2)	110,6(2)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	132,39(4)	C(223)-Si(22)-Si(2)	110,8(3)
C(31)-Pb(1)-I(1)	96,45(11)	C(222)-Si(22)-Si(2)	109,1(2)
Si(2)-Pb(1)-I(1)	96,28(3)	C(231)-Si(23)-C(233)	110,2(4)
Si(1)-Pb(1)-I(1)	102,92(3)	C(231)-Si(23)-C(232)	104,7(3)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	109,22(9)	C(233)-Si(23)-C(232)	107,9(4)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	103,67(8)	C(231)-Si(23)-Si(2)	118,7(2)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	108,41(8)	C(233)-Si(23)-Si(2)	109,0(3)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	112,49(7)	C(232)-Si(23)-Si(2)	105,6(2)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	107,13(6)	C(211)-Si(21)-C(213)	105,7(4)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	115,74(7)	C(211)-Si(21)-C(212)	112,8(4)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	106,66(7)	C(213)-Si(21)-C(212)	106,2(5)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	105,65(8)	C(211)-Si(21)-Si(2)	110,4(3)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	109,96(8)	C(213)-Si(21)-Si(2)	109,9(3)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	112,21(6)	C(212)-Si(21)-Si(2)	111,6(3)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	109,75(7)	C(32)-C(31)-C(33)	110,2(4)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	112,39(6)	C(32)-C(31)-C(34)	110,5(4)
C(111)-Si(11)-C(112)	107,4(3)	C(33)-C(31)-C(34)	108,9(4)
C(111)-Si(11)-C(113)	106,3(3)	C(32)-C(31)-Pb(1)	108,8(3)
C(112)-Si(11)-C(113)	111,4(3)	C(33)-C(31)-Pb(1)	110,9(3)
C(111)-Si(11)-Si(1)	112,6(2)	C(34)-C(31)-Pb(1)	107,4(3)
C(112)-Si(11)-Si(1)	108,9(2)	C(31)-C(32)-C(35)	109,7(4)
C(113)-Si(11)-Si(1)	110,3(2)	C(31)-C(33)-C(36)	109,4(4)
C(122)-Si(12)-C(123)	107,6(3)	C(31)-C(34)-C(310)	108,8(4)
C(122)-Si(12)-C(121)	109,4(3)	C(37)-C(35)-C(38)	109,8(5)
C(123)-Si(12)-C(121)	105,5(3)	C(37)-C(35)-C(32)	108,6(5)
C(122)-Si(12)-Si(1)	113,0(2)	C(38)-C(35)-C(32)	107,9(5)
C(123)-Si(12)-Si(1)	108,2(2)	C(39)-C(36)-C(37)	110,5(5)
C(121)-Si(12)-Si(1)	112,7(2)	C(39)-C(36)-C(33)	109,1(5)
C(131)-Si(13)-C(132)	109,6(3)	C(37)-C(36)-C(33)	108,0(5)
C(131)-Si(13)-C(133)	108,0(4)	C(35)-C(37)-C(36)	110,5(5)
C(132)-Si(13)-C(133)	107,6(4)	C(310)-C(38)-C(35)	111,0(5)
C(131)-Si(13)-Si(1)	111,5(2)	C(310)-C(39)-C(36)	110,4(5)
C(132)-Si(13)-Si(1)	112,7(2)	C(38)-C(310)-C(39)	110,0(5)
C(133)-Si(13)-Si(1)	107,1(3)	C(38)-C(310)-C(34)	109,1(5)
C(221)-Si(22)-C(223)	109,2(3)	C(39)-C(310)-C(34)	108,0(5)
C(221)-Si(22)-C(222)	108,8(4)		

E.1.8 – PbHyp₂AdBr (07b)

Fig. 229 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 07b

Summenformel	PbSi ₈ C ₂₈ H ₆₉ Br
Molmasse	917,65
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2(1)/c
Metrik	a = 21,6812(8) Å α = 90° b = 12,9139(5) Å β = 91,828(2)° c = 31,3868(11) Å γ = 90°
Zellvolumen	8783,5(6) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	8 / 1,388 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4,986 mm ⁻¹
F(000)	3728
Kristallgröße	0,39 x 0,22 x 0,07 mm ³
Messbereich	2,45° ≤ θ ≤ 28,31° -26 ≤ h ≤ 28; -17 ≤ k ≤ 15; -41 ≤ l ≤ 41
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	98912 / 21767 [R(int) = 0,1190]
Vollständigkeit bis θ = 28,36°	99,6 %
Max. / min. Transmission	0,7216 / 0,2466
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	21767 / 0 / 685
GOF	0,851
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0395, wR2 = 0,0710
(alle Daten)	R1 = 0,0878, wR2 = 0,0801
Max. / min. Differenzelektronendichte	1,763 / -1,109 eÅ ⁻³

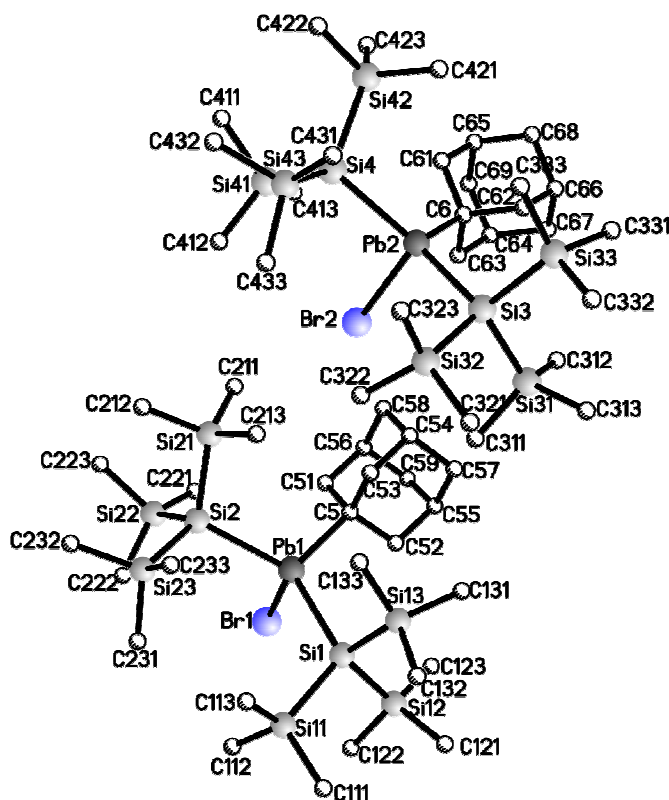


Fig. 230 Molekülstruktur von Verbindung 07b. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle von 07b, die sich hauptsächlich in der Anordnung des Adamantylrestes unterscheiden.

Fig. 231 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **07b**.

Molekül 1				
Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Pb(1)	3557(1)	8798(1)	6302(1)	25(1)
Br(1)	3535(1)	9108(1)	7146(1)	48(1)
Si(1)	4491(1)	7408(1)	6357(1)	26(1)
Si(11)	5481(1)	8149(1)	6474(1)	34(1)
Si(12)	4423(1)	6212(1)	6933(1)	35(1)
Si(13)	4468(1)	6538(1)	5698(1)	33(1)
C(111)	6064(2)	7112(5)	6580(2)	52(2)
C(112)	5518(3)	9023(5)	6958(2)	53(2)
C(113)	5735(3)	8851(5)	5988(2)	51(2)
C(121)	4915(3)	5074(4)	6795(2)	49(2)
C(122)	4736(3)	6821(5)	7432(2)	51(2)
C(123)	3661(3)	5658(5)	7062(2)	61(2)
C(131)	3874(3)	5498(4)	5686(2)	48(2)
C(132)	5234(3)	5938(5)	5588(2)	60(2)
C(133)	4283(3)	7465(5)	5254(2)	50(2)
Si(2)	3457(1)	10790(1)	6040(1)	27(1)
Si(21)	2903(1)	10904(1)	5380(1)	37(1)
Si(22)	2985(1)	11835(1)	6558(1)	37(1)
Si(23)	4445(1)	11443(1)	5918(1)	34(1)
C(211)	2051(3)	10754(5)	5443(2)	52(2)
C(212)	3032(4)	12204(5)	5139(2)	75(2)
C(213)	3185(3)	9937(5)	4985(2)	49(2)
C(221)	2277(3)	11255(4)	6777(2)	47(2)
C(222)	3543(3)	12159(5)	7009(2)	58(2)
C(223)	2743(3)	13079(4)	6292(2)	57(2)
C(231)	4965(3)	11236(5)	6390(2)	52(2)
C(232)	4437(3)	12860(4)	5819(2)	63(2)
C(233)	4759(3)	10811(5)	5434(2)	49(2)
C(5)	2616(2)	7977(4)	6206(2)	29(1)
C(51)	2101(2)	8639(4)	6370(2)	44(2)
C(52)	2634(2)	6957(4)	6455(2)	38(1)
C(53)	2491(2)	7755(4)	5731(2)	37(1)
C(54)	1870(2)	7196(4)	5668(2)	41(1)
C(55)	2013(3)	6378(5)	6389(2)	47(2)
C(56)	1483(3)	8080(5)	6311(2)	52(2)
C(57)	1907(3)	6173(4)	5920(2)	51(2)
C(58)	1356(3)	7859(5)	5836(2)	55(2)
C(59)	1510(3)	7058(5)	6561(2)	62(2)
Molekül 2				
Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Pb(2)	1277(1)	7902(1)	3838(1)	24(1)
Br(2)	1695(1)	8663(1)	4586(1)	41(1)
Si(3)	2141(1)	6422(1)	3746(1)	24(1)
Si(31)	2246(1)	5300(1)	4342(1)	38(1)
Si(32)	3132(1)	7171(1)	3685(1)	33(1)
Si(33)	1928(1)	5433(1)	3127(1)	29(1)
C(311)	2722(3)	5951(5)	4772(2)	68(2)
C(312)	1529(3)	4805(5)	4578(2)	71(2)
C(313)	2672(3)	4138(5)	4166(2)	61(2)
C(321)	3738(3)	6147(5)	3745(2)	57(2)
C(322)	3301(3)	8145(5)	4112(2)	50(2)

C(323)	3223(3)	7752(5)	3149(2)	52(2)
C(331)	1273(3)	4509(4)	3200(2)	46(2)
C(332)	2615(3)	4634(4)	3000(2)	45(2)
C(333)	1740(3)	6296(4)	2666(2)	51(2)
Si(4)	1045(1)	9719(1)	3437(1)	28(1)
Si(41)	769(1)	10997(1)	3940(1)	39(1)
Si(42)	261(1)	9513(1)	2898(1)	36(1)
Si(43)	1919(1)	10341(1)	3089(1)	40(1)
C(411)	370(3)	12075(4)	3639(2)	53(2)
C(412)	1478(3)	11540(5)	4211(2)	62(2)
C(413)	232(3)	10539(5)	4354(2)	62(2)
C(421)	303(3)	8224(5)	2637(2)	54(2)
C(422)	365(3)	10505(5)	2467(2)	66(2)
C(423)	-535(3)	9728(5)	3090(2)	58(2)
C(431)	2057(3)	9554(5)	2597(2)	64(2)
C(432)	1812(3)	11727(5)	2917(2)	65(2)
C(433)	2616(3)	10325(5)	3456(2)	59(2)
C(6)	358(2)	7201(4)	4050(2)	25(1)
C(61)	-178(2)	7869(4)	3885(2)	35(1)
C(62)	302(2)	6129(4)	3851(2)	34(1)
C(63)	338(2)	7128(4)	4534(2)	34(1)
C(64)	-283(3)	6621(5)	4658(2)	45(2)
C(65)	-800(2)	7366(4)	4008(2)	44(2)
C(66)	-308(2)	5612(4)	3976(2)	42(2)
C(67)	-322(3)	5543(5)	4458(2)	50(2)
C(68)	-850(3)	6300(5)	3807(2)	49(2)
C(69)	-811(3)	7294(5)	4496(2)	48(2)

Fig. 232 Bindungslängen [$\text{\AA}$] von Verbindung **07b**

Molekül 1			
Pb(1)-C(5)	2,309(5)	Si(23)-C(232)	1,856(6)
Pb(1)-Br(1)	2,6807(6)	Si(23)-C(233)	1,872(6)
Pb(1)-Si(1)	2,7068(14)	Si(22)-C(221)	1,860(6)
Pb(1)-Si(2)	2,7082(14)	Si(22)-C(223)	1,877(6)
Si(1)-Si(13)	2,3556(19)	Si(22)-C(222)	1,881(5)
Si(1)-Si(11)	2,368(2)	Si(21)-C(212)	1,866(6)
Si(1)-Si(12)	2,384(2)	Si(21)-C(211)	1,874(6)
Si(11)-C(111)	1,865(6)	Si(21)-C(213)	1,875(6)
Si(11)-C(113)	1,872(6)	C(5)-C(51)	1,510(7)
Si(11)-C(112)	1,891(6)	C(5)-C(52)	1,532(7)
Si(12)-C(123)	1,858(6)	C(5)-C(53)	1,535(7)
Si(12)-C(122)	1,861(6)	C(52)-C(55)	1,549(7)
Si(12)-C(121)	1,875(6)	C(54)-C(58)	1,512(8)
Si(13)-C(131)	1,860(6)	C(54)-C(53)	1,536(7)
Si(13)-C(133)	1,870(5)	C(54)-C(57)	1,541(8)
Si(13)-C(132)	1,875(6)	C(51)-C(56)	1,529(7)
Si(2)-Si(23)	2,345(2)	C(57)-C(55)	1,503(8)
Si(2)-Si(21)	2,3672(19)	C(58)-C(56)	1,534(8)
Si(2)-Si(22)	2,368(2)	C(56)-C(59)	1,537(9)
Si(23)-C(231)	1,853(6)	C(55)-C(59)	1,514(8)

Molekül 2			
Pb(2)-C(6)	2,305(4)	Pb(2)-Si(3)	2,6981(13)
Pb(2)-Br(2)	2,6768(5)	Pb(2)-Si(4)	2,7026(14)
Si(3)-Si(33)	2,3574(19)	Si(42)-C(421)	1,860(6)
Si(3)-Si(32)	2,370(2)	Si(42)-C(423)	1,865(6)
Si(3)-Si(31)	2,3709(19)	Si(42)-C(422)	1,883(6)
Si(31)-C(313)	1,855(6)	Si(43)-C(433)	1,870(6)
Si(31)-C(312)	1,858(6)	Si(43)-C(432)	1,882(6)
Si(31)-C(311)	1,873(6)	Si(43)-C(431)	1,881(6)
Si(32)-C(323)	1,857(6)	C(6)-C(62)	1,522(7)
Si(32)-C(322)	1,866(6)	C(6)-C(63)	1,524(7)
Si(32)-C(321)	1,869(6)	C(6)-C(61)	1,525(6)
Si(33)-C(333)	1,862(5)	C(63)-C(64)	1,557(7)
Si(33)-C(332)	1,866(5)	C(62)-C(66)	1,543(7)
Si(33)-C(331)	1,874(5)	C(61)-C(65)	1,557(7)
Si(4)-Si(43)	2,357(2)	C(65)-C(68)	1,517(8)
Si(4)-Si(42)	2,374(2)	C(65)-C(69)	1,536(8)
Si(4)-Si(41)	2,374(2)	C(66)-C(67)	1,516(8)
Si(41)-C(413)	1,867(6)	C(66)-C(68)	1,553(7)
Si(41)-C(412)	1,870(6)	C(67)-C(64)	1,529(8)
Si(41)-C(411)	1,878(6)	C(69)-C(64)	1,513(8)

Fig. 233 Bindungswinkel [°] von Verbindung 07b

Molekül 1			
C(5)-Pb(1)-Br(1)	98,91(12)	C(231)-Si(23)-C(233)	110,9(3)
C(5)-Pb(1)-Si(1)	111,09(13)	C(232)-Si(23)-C(233)	107,2(3)
Br(1)-Pb(1)-Si(1)	94,19(3)	C(231)-Si(23)-Si(2)	110,7(2)
C(5)-Pb(1)-Si(2)	109,54(13)	C(232)-Si(23)-Si(2)	112,2(2)
Br(1)-Pb(1)-Si(2)	98,86(3)	C(233)-Si(23)-Si(2)	109,5(2)
Si(1)-Pb(1)-Si(2)	134,55(4)	C(221)-Si(22)-C(223)	106,7(3)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	108,79(8)	C(221)-Si(22)-C(222)	109,2(3)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	110,92(8)	C(223)-Si(22)-C(222)	107,9(3)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	102,83(7)	C(221)-Si(22)-Si(2)	113,89(19)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	105,40(6)	C(223)-Si(22)-Si(2)	107,7(2)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	114,49(7)	C(222)-Si(22)-Si(2)	111,2(2)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	114,44(6)	C(212)-Si(21)-C(211)	107,3(3)
C(111)-Si(11)-C(113)	106,1(3)	C(212)-Si(21)-C(213)	105,9(3)
C(111)-Si(11)-C(112)	105,9(3)	C(211)-Si(21)-C(213)	110,1(3)
C(113)-Si(11)-C(112)	111,0(3)	C(212)-Si(21)-Si(2)	109,4(2)
C(111)-Si(11)-Si(1)	110,1(2)	C(211)-Si(21)-Si(2)	112,03(19)
C(113)-Si(11)-Si(1)	111,05(19)	C(213)-Si(21)-Si(2)	111,74(19)
C(112)-Si(11)-Si(1)	112,4(2)	C(51)-C(5)-C(52)	108,7(4)
C(123)-Si(12)-C(122)	106,4(3)	C(51)-C(5)-C(53)	109,2(4)
C(123)-Si(12)-C(121)	105,3(3)	C(52)-C(5)-C(53)	109,6(4)
C(122)-Si(12)-C(121)	109,3(3)	C(51)-C(5)-Pb(1)	110,8(3)
C(123)-Si(12)-Si(1)	119,4(2)	C(52)-C(5)-Pb(1)	108,6(3)
C(122)-Si(12)-Si(1)	109,5(2)	C(53)-C(5)-Pb(1)	110,0(3)
C(121)-Si(12)-Si(1)	106,50(19)	C(5)-C(52)-C(55)	109,8(4)
C(131)-Si(13)-C(133)	108,4(3)	C(58)-C(54)-C(53)	110,0(5)
C(131)-Si(13)-C(132)	108,3(3)	C(58)-C(54)-C(57)	109,5(5)
C(133)-Si(13)-C(132)	107,3(3)	C(53)-C(54)-C(57)	107,8(5)
C(131)-Si(13)-Si(1)	110,93(19)	C(54)-C(53)-C(5)	109,8(4)
C(133)-Si(13)-Si(1)	110,3(2)	C(5)-C(51)-C(56)	110,3(5)
C(132)-Si(13)-Si(1)	111,4(2)	C(55)-C(57)-C(54)	110,8(5)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	105,94(8)	C(54)-C(58)-C(56)	109,5(5)

Si(23)-Si(2)-Si(22)	108,95(8)	C(51)-C(56)-C(58)	109,6(5)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	110,27(8)	C(51)-C(56)-C(59)	108,9(5)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	109,09(6)	C(58)-C(56)-C(59)	109,9(5)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	110,99(6)	C(57)-C(55)-C(59)	111,3(5)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	111,42(7)	C(57)-C(55)-C(52)	108,7(5)
C(231)-Si(23)-C(232)	106,2(3)	C(59)-C(55)-C(52)	107,8(5)
Molekül 2			
C(6)-Pb(2)-Br(2)	99,37(12)	C(412)-Si(41)-C(411)	108,0(3)
C(6)-Pb(2)-Si(3)	111,22(12)	C(413)-Si(41)-Si(4)	114,8(2)
Br(2)-Pb(2)-Si(3)	97,90(3)	C(412)-Si(41)-Si(4)	110,0(2)
C(6)-Pb(2)-Si(4)	109,06(12)	C(411)-Si(41)-Si(4)	107,6(2)
Br(2)-Pb(2)-Si(4)	98,23(3)	C(421)-Si(42)-C(423)	109,5(3)
Si(3)-Pb(2)-Si(4)	133,13(4)	C(421)-Si(42)-C(422)	106,4(3)
Si(33)-Si(3)-Si(32)	107,96(7)	C(423)-Si(42)-C(422)	105,3(3)
Si(33)-Si(3)-Si(31)	109,23(7)	C(421)-Si(42)-Si(4)	111,71(19)
Si(32)-Si(3)-Si(31)	104,39(7)	C(423)-Si(42)-Si(4)	113,8(2)
Si(33)-Si(3)-Pb(2)	110,73(6)	C(422)-Si(42)-Si(4)	109,7(2)
Si(32)-Si(3)-Pb(2)	110,78(6)	C(433)-Si(43)-C(432)	106,1(3)
Si(31)-Si(3)-Pb(2)	113,45(6)	C(433)-Si(43)-C(431)	110,8(3)
C(313)-Si(31)-C(312)	105,8(3)	C(432)-Si(43)-C(431)	107,4(3)
C(313)-Si(31)-C(311)	108,0(3)	C(433)-Si(43)-Si(4)	110,9(2)
C(312)-Si(31)-C(311)	108,3(3)	C(432)-Si(43)-Si(4)	111,3(2)
C(313)-Si(31)-Si(3)	107,30(19)	C(431)-Si(43)-Si(4)	110,3(2)
C(312)-Si(31)-Si(3)	117,7(2)	C(62)-C(6)-C(63)	110,4(4)
C(311)-Si(31)-Si(3)	109,3(2)	C(62)-C(6)-C(61)	109,0(4)
C(323)-Si(32)-C(322)	110,7(3)	C(63)-C(6)-C(61)	109,2(4)
C(323)-Si(32)-C(321)	106,5(3)	C(62)-C(6)-Pb(2)	107,3(3)
C(322)-Si(32)-C(321)	106,5(3)	C(63)-C(6)-Pb(2)	111,4(3)
C(323)-Si(32)-Si(3)	111,1(2)	C(61)-C(6)-Pb(2)	109,6(3)
C(322)-Si(32)-Si(3)	112,0(2)	C(6)-C(63)-C(64)	109,0(4)
C(321)-Si(32)-Si(3)	109,9(2)	C(6)-C(62)-C(66)	110,3(4)
C(333)-Si(33)-C(332)	108,7(3)	C(6)-C(61)-C(65)	109,7(4)
C(333)-Si(33)-C(331)	109,1(3)	C(68)-C(65)-C(69)	110,9(5)
C(332)-Si(33)-C(331)	106,7(3)	C(68)-C(65)-C(61)	109,1(5)
C(333)-Si(33)-Si(3)	110,38(19)	C(69)-C(65)-C(61)	108,2(5)
C(332)-Si(33)-Si(3)	109,83(19)	C(67)-C(66)-C(62)	108,9(5)
C(331)-Si(33)-Si(3)	112,00(19)	C(67)-C(66)-C(68)	109,6(5)
Si(43)-Si(4)-Si(42)	106,10(8)	C(62)-C(66)-C(68)	108,2(5)
Si(43)-Si(4)-Si(41)	107,14(8)	C(66)-C(67)-C(64)	110,7(5)
Si(42)-Si(4)-Si(41)	111,12(8)	C(64)-C(69)-C(65)	109,5(5)
Si(43)-Si(4)-Pb(2)	111,82(6)	C(69)-C(64)-C(67)	110,7(5)
Si(42)-Si(4)-Pb(2)	110,68(6)	C(69)-C(64)-C(63)	109,1(5)
Si(41)-Si(4)-Pb(2)	109,88(6)	C(67)-C(64)-C(63)	108,5(5)
C(413)-Si(41)-C(412)	108,9(3)	C(65)-C(68)-C(66)	109,5(4)
C(413)-Si(41)-C(411)	107,3(3)	C(55)-C(59)-C(56)	109,4(5)

E.1.9 – PbHyp₂AdCl (07c)

Fig. 234 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 07c

Summenformel	PbSi ₈ C ₂₈ H ₆₉ Cl
Molmasse	873,55
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2(1)/c
Metrik	a = 21,6011(9) Å α = 90° b = 12,9323(6) Å β = 92,317(2)° c = 31,2203(13) Å γ = 90°
Zellvolumen	8714,3(7) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	10 / 1,331 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4,170 mm ⁻¹
F(000)	3584
Kristallgröße	0,60 x 0,50 x 0,36 mm ³
Messbereich	2,51° ≤ θ ≤ 28,31° -28 ≤ h ≤ 16; -16 ≤ k ≤ 17; -41 ≤ l ≤ 41
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	59842 / 21599 [R(int) = 0,1085]
Vollständigkeit bis θ = 28,36°	99,6 %
Max, / min, Transmission	0,3152 / 0,1887
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	21599 / 0 / 685
GOF	0,804
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0408, wR2 = 0,0787
(alle Daten)	R1 = 0,0905, wR2 = 0,0891
Max, / min, Differenzelektronendichte	1,688 / -1,377 eÅ ⁻³

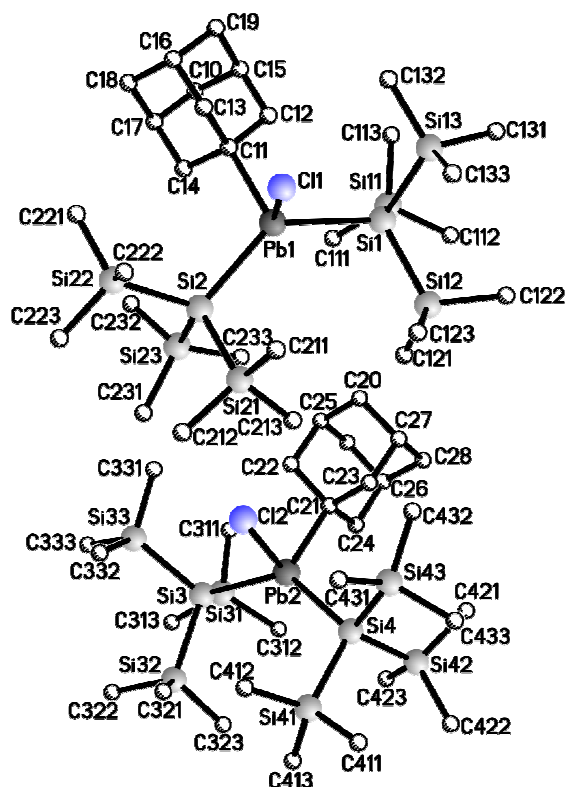


Fig. 235 Molekülstruktur von Verbindung 07c. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle von 07c, die sich hauptsächlich in der Anordnung des Adamantylrestes unterscheiden.

Fig. 236 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **07c**.

Molekül 1				
Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Pb(1)	1312(1)	2910(1)	3822(1)	26(1)
Cl(1)	1728(1)	3646(1)	4529(1)	43(1)
Si(1)	1077(1)	4727(1)	3418(1)	30(1)
Si(11)	263(1)	4530(2)	2893(1)	37(1)
C(111)	287(3)	3222(6)	2641(2)	59(2)
C(113)	-522(3)	4760(6)	3095(2)	59(2)
C(112)	346(3)	5497(6)	2456(2)	63(2)
Si(12)	1934(1)	5343(2)	3052(1)	41(1)
C(123)	2664(3)	5330(6)	3402(3)	66(2)
C(122)	1814(3)	6730(6)	2877(3)	67(2)
C(121)	2032(3)	4548(6)	2555(2)	59(2)
Si(13)	830(1)	5990(1)	3933(1)	39(1)
C(131)	423(3)	7098(5)	3644(2)	51(2)
C(133)	1563(3)	6535(6)	4191(2)	60(2)
C(132)	315(3)	5531(6)	4362(2)	60(2)
Si(2)	2168(1)	1422(1)	3726(1)	27(1)
Si(21)	3159(1)	2181(1)	3668(1)	34(1)
C(211)	3309(3)	3202(5)	4090(2)	50(2)
C(212)	3774(3)	1181(6)	3735(2)	58(2)
C(213)	3236(3)	2763(6)	3123(2)	55(2)
Si(22)	2275(1)	288(2)	4319(1)	37(1)
C(221)	1560(3)	-253(6)	4548(2)	62(2)
C(223)	2721(3)	-865(6)	4150(2)	59(2)
C(222)	2728(4)	955(7)	4765(2)	74(3)
Si(23)	1952(1)	447(1)	3100(1)	32(1)
C(232)	1313(3)	-482(5)	3174(2)	47(2)
C(231)	2645(3)	-323(5)	2972(2)	45(2)
C(233)	1753(3)	1331(5)	2637(2)	50(2)
C(11)	401(2)	2217(4)	4044(2)	26(1)
C(14)	333(3)	1150(5)	3855(2)	35(1)
C(12)	-142(2)	2873(5)	3895(2)	35(1)
C(13)	404(3)	2141(5)	4538(2)	36(1)
C(16)	-201(3)	1634(5)	4671(2)	41(2)
C(10)	-826(3)	1307(6)	3830(2)	48(2)
C(15)	-750(3)	2391(5)	4022(2)	45(2)
C(17)	-278(3)	638(5)	3987(2)	44(2)
C(19)	-749(3)	2323(6)	4518(2)	47(2)
C(18)	-265(3)	566(5)	4480(2)	49(2)
Molekül 2				
Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Pb(2)	3511(1)	1219(1)	1289(1)	26(1)
Cl(2)	3442(1)	960(1)	2092(1)	49(1)
Si(3)	3413(1)	-775(1)	1031(1)	30(1)
Si(31)	2852(1)	-909(2)	366(1)	39(1)
C(311)	1999(3)	-738(6)	420(2)	51(2)
C(312)	3151(3)	34(6)	-30(2)	52(2)
C(313)	2970(4)	-2236(6)	141(2)	72(3)
Si(32)	4402(1)	-1439(1)	912(1)	36(1)
C(321)	4930(3)	-1206(6)	1392(2)	57(2)
C(323)	4721(3)	-790(6)	426(2)	54(2)
C(322)	4387(4)	-2861(6)	816(3)	68(2)

Si(33)	2953(1)	-1795(2)	1561(1)	37(1)
C(331)	2230(3)	-1224(5)	1767(2)	48(2)
C(333)	2721(3)	-3057(5)	1315(2)	59(2)
C(332)	3516(3)	-2048(6)	2023(2)	62(2)
Si(4)	4464(1)	2572(1)	1354(1)	29(1)
Si(41)	5457(1)	1824(1)	1478(1)	35(1)
C(411)	6044(3)	2860(6)	1595(2)	52(2)
C(413)	5726(3)	1128(6)	991(2)	52(2)
C(412)	5480(3)	943(6)	1964(2)	58(2)
Si(42)	4452(1)	3449(1)	693(1)	35(1)
C(421)	3859(3)	4500(5)	684(2)	48(2)
C(423)	4263(3)	2534(6)	245(2)	52(2)
C(422)	5220(3)	4031(6)	585(2)	62(2)
Si(43)	4402(1)	3752(2)	1934(1)	38(1)
C(432)	3641(3)	4305(6)	2057(2)	61(2)
C(431)	4708(3)	3116(6)	2437(2)	51(2)
C(433)	4891(3)	4895(5)	1808(2)	57(2)
C(21)	2575(2)	2038(5)	1173(2)	31(1)
C(23)	2578(3)	3053(5)	1420(2)	38(2)
C(22)	2057(3)	1355(5)	1336(2)	41(2)
C(26)	1834(3)	2819(5)	619(2)	40(2)
C(24)	2459(2)	2261(5)	692(2)	35(2)
C(27)	1958(3)	3635(6)	1347(2)	48(2)
C(28)	1853(3)	3837(5)	866(2)	47(2)
C(25)	1428(3)	1941(6)	1262(2)	53(2)
C(20)	1441(3)	2941(6)	1504(2)	55(2)
C(29)	1322(3)	2158(6)	772(2)	51(2)

Fig. 237 Bindungslängen [$\text{\AA}$] für Verbindung **07c**

Molekül 1			
Pb(1)-C(11)	2,296(5)	Si(21)-C(213)	1,875(7)
Pb(1)-Cl(1)	2,5362(14)	Si(21)-C(211)	1,884(6)
Pb(1)-Si(2)	2,6933(16)	Si(22)-C(223)	1,864(7)
Pb(1)-Si(1)	2,7044(17)	Si(22)-C(221)	1,865(7)
Si(1)-Si(12)	2,354(2)	Si(22)-C(222)	1,878(7)
Si(1)-Si(13)	2,367(2)	Si(23)-C(232)	1,851(7)
Si(1)-Si(11)	2,369(2)	Si(23)-C(231)	1,856(6)
Si(11)-C(113)	1,858(7)	Si(23)-C(233)	1,877(6)
Si(11)-C(112)	1,863(7)	C(11)-C(14)	1,506(8)
Si(11)-C(111)	1,867(7)	C(11)-C(12)	1,507(7)
Si(12)-C(123)	1,881(7)	C(11)-C(13)	1,545(7)
Si(12)-C(121)	1,882(7)	C(14)-C(17)	1,548(8)
Si(12)-C(122)	1,891(7)	C(12)-C(15)	1,522(8)
Si(13)-C(132)	1,873(7)	C(13)-C(16)	1,534(8)
Si(13)-C(133)	1,884(7)	C(16)-C(18)	1,509(9)
Si(13)-C(131)	1,891(7)	C(16)-C(19)	1,542(8)
Si(2)-Si(23)	2,357(2)	C(10)-C(15)	1,530(9)
Si(2)-Si(22)	2,367(2)	C(10)-C(17)	1,531(9)
Si(2)-Si(21)	2,368(2)	C(15)-C(19)	1,552(8)
Si(21)-C(212)	1,860(6)	C(17)-C(18)	1,541(9)
Molekül 2			
Pb(2)-C(21)	2,298(5)	Si(3)-Si(32)	2,345(2)
Pb(2)-Cl(2)	2,5407(15)	Si(3)-Si(33)	2,366(2)
Pb(2)-Si(4)	2,7031(16)	Si(3)-Si(31)	2,367(2)
Pb(2)-Si(3)	2,7072(17)	Si(31)-C(312)	1,870(7)

Si(31)-C(311)	1,871(6)	Si(42)-C(421)	1,867(7)
Si(31)-C(313)	1,875(7)	Si(43)-C(432)	1,846(7)
Si(32)-C(322)	1,863(7)	Si(43)-C(433)	1,868(7)
Si(32)-C(321)	1,872(6)	Si(43)-C(431)	1,871(6)
Si(32)-C(323)	1,888(7)	C(21)-C(23)	1,522(8)
Si(33)-C(333)	1,863(7)	C(21)-C(22)	1,528(8)
Si(33)-C(331)	1,866(6)	C(21)-C(24)	1,539(7)
Si(33)-C(332)	1,877(6)	C(23)-C(27)	1,545(8)
Si(4)-Si(42)	2,355(2)	C(22)-C(25)	1,564(8)
Si(4)-Si(41)	2,373(2)	C(26)-C(29)	1,492(9)
Si(4)-Si(43)	2,375(2)	C(26)-C(28)	1,526(9)
Si(41)-C(411)	1,870(7)	C(26)-C(24)	1,540(8)
Si(41)-C(413)	1,878(6)	C(27)-C(20)	1,528(9)
Si(41)-C(412)	1,896(7)	C(27)-C(28)	1,530(9)
Si(42)-C(423)	1,865(6)	C(25)-C(20)	1,497(10)
Si(42)-C(422)	1,866(7)	C(25)-C(29)	1,563(9)

Fig. 238 Bindungswinkel [°] für Verbindung **07c**

Molekül 1			
C(11)-Pb(1)-Cl(1)	99,23(13)	C(212)-Si(21)-C(213)	107,0(3)
C(11)-Pb(1)-Si(2)	110,80(14)	C(212)-Si(21)-C(211)	107,9(3)
Cl(1)-Pb(1)-Si(2)	98,28(5)	C(213)-Si(21)-C(211)	109,5(3)
C(11)-Pb(1)-Si(1)	109,44(14)	C(212)-Si(21)-Si(2)	110,3(2)
Cl(1)-Pb(1)-Si(1)	97,63(5)	C(213)-Si(21)-Si(2)	110,4(2)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	133,34(5)	C(211)-Si(21)-Si(2)	111,6(2)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	107,42(9)	C(223)-Si(22)-C(221)	104,8(3)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	106,04(9)	C(223)-Si(22)-C(222)	108,6(4)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	111,31(9)	C(221)-Si(22)-C(222)	107,6(4)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	112,50(8)	C(223)-Si(22)-Si(2)	108,0(2)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	109,09(7)	C(221)-Si(22)-Si(2)	118,4(2)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	110,44(8)	C(222)-Si(22)-Si(2)	109,1(3)
C(113)-Si(11)-C(112)	105,0(3)	C(232)-Si(23)-C(231)	106,9(3)
C(113)-Si(11)-C(111)	109,2(3)	C(232)-Si(23)-C(233)	110,1(3)
C(112)-Si(11)-C(111)	107,2(4)	C(231)-Si(23)-C(233)	108,8(3)
C(113)-Si(11)-Si(1)	114,1(2)	C(232)-Si(23)-Si(2)	111,5(2)
C(112)-Si(11)-Si(1)	110,1(2)	C(231)-Si(23)-Si(2)	109,3(2)
C(111)-Si(11)-Si(1)	110,9(2)	C(233)-Si(23)-Si(2)	110,1(2)
C(123)-Si(12)-C(121)	110,8(3)	C(14)-C(11)-C(12)	109,3(5)
C(123)-Si(12)-C(122)	106,1(4)	C(14)-C(11)-C(13)	109,3(5)
C(121)-Si(12)-C(122)	107,3(4)	C(12)-C(11)-C(13)	108,4(4)
C(123)-Si(12)-Si(1)	111,9(3)	C(14)-C(11)-Pb(1)	108,1(4)
C(121)-Si(12)-Si(1)	109,5(2)	C(12)-C(11)-Pb(1)	110,6(4)
C(122)-Si(12)-Si(1)	111,1(2)	C(13)-C(11)-Pb(1)	111,0(3)
C(132)-Si(13)-C(133)	109,0(3)	C(11)-C(14)-C(17)	111,0(5)
C(132)-Si(13)-C(131)	107,7(3)	C(11)-C(12)-C(15)	111,0(5)
C(133)-Si(13)-C(131)	106,7(3)	C(16)-C(13)-C(11)	109,2(5)
C(132)-Si(13)-Si(1)	115,1(3)	C(18)-C(16)-C(13)	110,4(5)
C(133)-Si(13)-Si(1)	109,9(2)	C(18)-C(16)-C(19)	110,4(6)
C(131)-Si(13)-Si(1)	108,2(2)	C(13)-C(16)-C(19)	108,7(5)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	109,11(9)	C(15)-C(10)-C(17)	108,9(5)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	107,95(8)	C(12)-C(15)-C(10)	110,6(5)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	104,85(8)	C(12)-C(15)-C(19)	108,5(5)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	111,12(7)	C(10)-C(15)-C(19)	109,5(6)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	113,69(7)	C(10)-C(17)-C(18)	109,6(5)

Si(21)-Si(2)-Pb(1)	109,79(7)	C(10)-C(17)-C(14)	109,2(5)
C(18)-C(17)-C(14)	108,1(5)	C(16)-C(18)-C(17)	109,8(5)
C(16)-C(19)-C(15)	108,2(5)		
Molekül 2			
C(21)-Pb(2)-Cl(2)	97,44(14)	C(413)-Si(41)-C(412)	111,2(3)
C(21)-Pb(2)-Si(4)	112,06(15)	C(411)-Si(41)-Si(4)	109,9(2)
Cl(2)-Pb(2)-Si(4)	94,90(5)	C(413)-Si(41)-Si(4)	111,7(2)
C(21)-Pb(2)-Si(3)	109,56(15)	C(412)-Si(41)-Si(4)	111,7(2)
Cl(2)-Pb(2)-Si(3)	99,29(5)	C(423)-Si(42)-C(422)	106,8(3)
Si(4)-Pb(2)-Si(3)	133,58(5)	C(423)-Si(42)-C(421)	108,8(3)
Si(32)-Si(3)-Si(33)	108,52(9)	C(422)-Si(42)-C(421)	108,6(3)
Si(32)-Si(3)-Si(31)	105,77(9)	C(423)-Si(42)-Si(4)	110,3(2)
Si(33)-Si(3)-Si(31)	110,94(9)	C(422)-Si(42)-Si(4)	112,0(2)
Si(32)-Si(3)-Pb(2)	109,59(7)	C(421)-Si(42)-Si(4)	110,2(2)
Si(33)-Si(3)-Pb(2)	110,65(8)	C(432)-Si(43)-C(433)	104,7(4)
Si(31)-Si(3)-Pb(2)	111,21(8)	C(432)-Si(43)-C(431)	106,4(3)
C(312)-Si(31)-C(311)	110,5(3)	C(433)-Si(43)-C(431)	109,9(3)
C(312)-Si(31)-C(313)	107,1(4)	C(432)-Si(43)-Si(4)	119,1(2)
C(311)-Si(31)-C(313)	107,0(4)	C(433)-Si(43)-Si(4)	107,4(2)
C(312)-Si(31)-Si(3)	110,7(2)	C(431)-Si(43)-Si(4)	109,2(2)
C(311)-Si(31)-Si(3)	112,5(2)	C(23)-C(21)-C(22)	108,5(5)
C(313)-Si(31)-Si(3)	108,8(2)	C(23)-C(21)-C(24)	109,2(5)
C(322)-Si(32)-C(321)	107,0(4)	C(22)-C(21)-C(24)	109,9(5)
C(322)-Si(32)-C(323)	108,4(4)	C(23)-C(21)-Pb(2)	109,4(4)
C(321)-Si(32)-C(323)	110,0(3)	C(22)-C(21)-Pb(2)	109,4(4)
C(322)-Si(32)-Si(3)	112,1(3)	C(24)-C(21)-Pb(2)	110,3(3)
C(321)-Si(32)-Si(3)	110,1(2)	C(21)-C(23)-C(27)	111,1(5)
C(323)-Si(32)-Si(3)	109,2(2)	C(21)-C(22)-C(25)	108,4(5)
C(333)-Si(33)-C(331)	105,9(3)	C(29)-C(26)-C(28)	109,7(5)
C(333)-Si(33)-C(332)	108,6(4)	C(29)-C(26)-C(24)	110,0(5)
C(331)-Si(33)-C(332)	109,1(3)	C(28)-C(26)-C(24)	108,9(5)
C(333)-Si(33)-Si(3)	108,3(3)	C(21)-C(24)-C(26)	109,8(4)
C(331)-Si(33)-Si(3)	113,7(2)	C(20)-C(27)-C(28)	109,5(6)
C(332)-Si(33)-Si(3)	110,9(2)	C(20)-C(27)-C(23)	107,8(6)
Si(42)-Si(4)-Si(41)	108,50(9)	C(28)-C(27)-C(23)	108,8(5)
Si(42)-Si(4)-Si(43)	111,10(9)	C(26)-C(28)-C(27)	110,3(5)
Si(41)-Si(4)-Si(43)	102,49(8)	C(20)-C(25)-C(29)	109,6(6)
Si(42)-Si(4)-Pb(2)	105,31(7)	C(20)-C(25)-C(22)	110,2(6)
Si(41)-Si(4)-Pb(2)	115,40(8)	C(29)-C(25)-C(22)	108,9(5)
Si(43)-Si(4)-Pb(2)	114,06(7)	C(25)-C(20)-C(27)	110,2(5)
C(411)-Si(41)-C(413)	105,8(3)	C(26)-C(29)-C(25)	109,6(5)
C(411)-Si(41)-C(412)	106,2(3)		

E.1.10 – PbHyp₂IPh (11a)

Fig. 239 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 11a

Summenformel	PbSi ₈ C ₂₄ H ₃₂ I
Molmasse	879,31
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	nicht bekannt
Metrik	a = 9,6741(3) Å α = 90,008(2)° b = 18,9821(5) Å β = 93,530(2)° c = 23,7469(8) Å γ = 95,141(2)°
Zellvolumen	4,334,9(2) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	6 / 2,021 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	7,254 mm ⁻¹
F(000)	2538
Kristallgröße	nicht bekannt
Messbereich	0,86° ≤ θ ≤ 28,30° -12 ≤ h ≤ 12; -25 ≤ k ≤ 25; -31 ≤ l ≤ 30
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	50763 / 21114 [R(int) = 0,1447]
Vollständigkeit bis θ = 28,36°	97,9 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	21114 / 0 / 373
GOF	0,851
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0701, wR2 = 0,1723
(alle Daten)	R1 = 0,1510, wR2 = 0,2099
Max. / min. Differenzelektronendichte	7,334 / -2,240 eÅ ⁻³

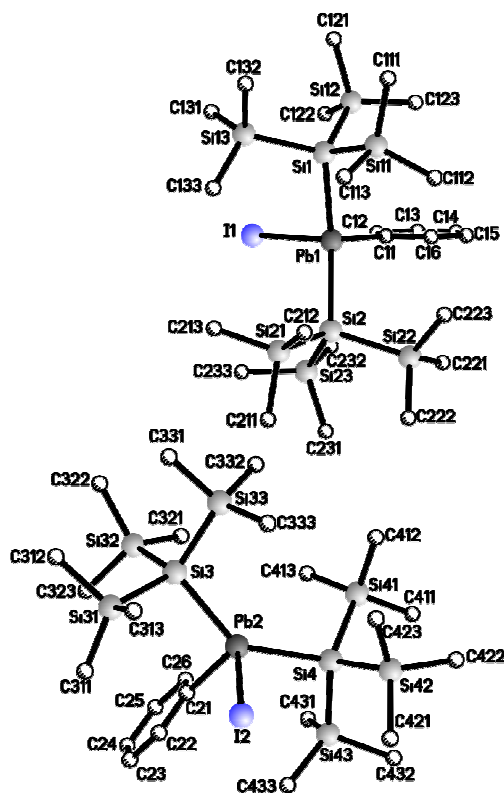


Fig. 240 Molekülstruktur von Verbindung 11a. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle von 11a, die sich hauptsächlich in der Anordnung des Adamantylrestes unterscheiden.

Fig. 241 Atomkoordinaten ($x \cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **11a**.

Molekül 1				
Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Pb(1)	9446(1)	2076(1)	3229(1)	28(1)
I(1)	6717(1)	1497(1)	3491(1)	51(1)
Si(1)	10193(3)	2683(2)	4225(1)	26(1)
Si(2)	10191(3)	1097(2)	2534(1)	29(1)
Si(11)	12608(4)	2972(2)	4276(2)	40(1)
Si(12)	9040(4)	3723(2)	4264(1)	34(1)
Si(13)	9584(4)	1922(2)	4970(1)	37(1)
Si(21)	11106(5)	130(2)	2994(2)	59(1)
Si(22)	11834(4)	1620(2)	1920(2)	47(1)
Si(23)	8182(4)	676(2)	1981(2)	43(1)
C(111)	13157(15)	3630(7)	4860(6)	53(4)
C(112)	13106(18)	3358(9)	3579(7)	71(5)
C(113)	13431(18)	2158(9)	4415(7)	74(5)
C(121)	9244(15)	4031(8)	5024(6)	53(4)
C(122)	7113(14)	3592(8)	4057(6)	52(4)
C(123)	9837(14)	4432(7)	3830(6)	48(3)
C(131)	7696(15)	2000(8)	5155(6)	55(4)
C(132)	10768(15)	2202(8)	5591(6)	51(4)
C(133)	9857(16)	991(8)	4790(6)	59(4)
C(211)	11056(17)	-629(8)	2465(7)	65(4)
C(212)	12930(20)	365(11)	3297(9)	103(7)
C(213)	9820(20)	-290(12)	3521(10)	116(8)
C(221)	10937(15)	2140(7)	1353(6)	49(4)
C(222)	12682(17)	906(8)	1553(7)	64(4)
C(223)	13331(17)	2202(9)	2307(7)	73(5)
C(231)	8778(17)	264(9)	1342(7)	68(5)
C(232)	7097(16)	1397(8)	1760(6)	57(4)
C(233)	7158(18)	-40(9)	2367(7)	75(5)
C(11)	8829(12)	2941(6)	2651(5)	32(3)
C(12)	7505(16)	3081(8)	2510(6)	55(4)
C(13)	7303(19)	3698(9)	2097(7)	70(5)
C(14)	8280(20)	4054(10)	1917(8)	75(5)
C(15)	9550(20)	3928(10)	2044(8)	85(6)
C(16)	9925(17)	3356(8)	2439(6)	57(4)
Molekül 2				
Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Pb(2)	14367(1)	-3365(1)	1462(1)	33(1)
I(2)	16831(1)	-4105(1)	1425(1)	58(1)
Si(3)	14108(4)	-3367(2)	2572(1)	35(1)
Si(4)	14786(3)	-2492(2)	596(1)	28(1)
Si(31)	14888(5)	-4403(2)	2981(2)	58(1)
Si(32)	11656(4)	-3402(2)	2654(2)	47(1)
Si(33)	15284(4)	-2377(2)	3035(2)	47(1)
Si(41)	13609(4)	-1457(2)	653(2)	41(1)
Si(42)	17201(4)	-2141(2)	587(2)	38(1)
Si(43)	13995(4)	-3117(2)	-243(1)	37(1)
C(311)	14368(18)	-5196(9)	2549(7)	74(5)
C(312)	14186(18)	-4496(9)	3696(7)	76(5)
C(313)	16770(20)	-4320(11)	3163(9)	94(6)
C(321)	10912(17)	-2720(8)	2158(7)	69(5)
C(322)	11220(20)	-3185(10)	3386(8)	85(6)

C(323)	10895(17)	-4294(8)	2504(7)	67(4)
C(331)	15202(16)	-2529(8)	3812(6)	57(4)
C(332)	14455(19)	-1564(9)	2880(8)	77(5)
C(333)	17131(17)	-2220(9)	2863(7)	75(5)
C(411)	13649(17)	-991(8)	-47(7)	66(4)
C(412)	14495(16)	-827(8)	1196(6)	59(4)
C(413)	11769(17)	-1672(9)	862(7)	75(5)
C(421)	18169(15)	-2829(7)	261(6)	54(4)
C(422)	17451(15)	-1336(7)	138(6)	54(4)
C(423)	17891(15)	-1930(8)	1328(6)	53(4)
C(431)	12079(15)	-3057(8)	-413(6)	55(4)
C(432)	14964(15)	-2670(8)	-831(6)	56(4)
C(433)	14367(17)	-4064(8)	-224(7)	65(4)
C(21)	12783(12)	-4234(6)	1126(5)	34(3)
C(22)	13107(16)	-4914(8)	1102(6)	55(4)
C(23)	12105(18)	-5428(9)	891(7)	69(5)
C(24)	10729(19)	-5267(10)	718(7)	75(5)
C(25)	10413(18)	-4584(8)	733(7)	65(4)
C(26)	11498(15)	-4048(8)	955(6)	52(4)

Fig. 242 Bindungslängen [$\text{\AA}$] von Verbindung 11a

Molekül 1			
Pb(1)-C(11)	223,8(11)	Si(13)-C(132)	185,8(14)
Pb(1)-Si(2)	266,1(3)	Si(13)-C(133)	186,5(15)
Pb(1)-Si(1)	266,2(3)	Si(21)-C(211)	190,8(16)
Pb(1)-I(1)	287,20(10)	Si(21)-C(213)	194(2)
Si(1)-Si(11)	234,8(5)	Si(21)-C(212)	188(2)
Si(1)-Si(12)	235,8(5)	Si(22)-C(221)	188,4(13)
Si(1)-Si(13)	235,2(5)	Si(22)-C(222)	188,7(15)
Si(2)-Si(21)	234,9(5)	Si(22)-C(223)	192,6(17)
Si(2)-Si(22)	237,5(5)	Si(23)-C(233)	188,1(17)
Si(2)-Si(23)	235,7(5)	Si(23)-C(232)	185,5(15)
Si(11)-C(113)	182,0(17)	Si(23)-C(231)	185,1(16)
Si(11)-C(111)	188,6(14)	C(11)-C(12)	135,3(18)
Si(11)-C(112)	188,4(17)	C(11)-C(16)	138,3(18)
Si(12)-C(123)	183,9(14)	C(12)-C(13)	155(2)
Si(12)-C(121)	189,1(14)	C(13)-C(14)	121(2)
Si(12)-C(122)	189,2(14)	C(15)-C(14)	129(2)
Si(13)-C(131)	192,4(15)	C(16)-C(15)	149(2)
Molekül 2			
Pb(2)-C(21)	225,8(12)	Si(32)-C(323)	181,0(16)
Pb(2)-Si(3)	266,3(3)	Si(32)-C(321)	190,8(16)
Pb(2)-Si(4)	267,0(3)	Si(32)-C(322)	186,7(18)
Pb(2)-I(2)	287,88(10)	Si(33)-C(332)	183,0(17)
Si(3)-Si(31)	235,8(5)	Si(33)-C(333)	185,5(17)
Si(3)-Si(32)	238,6(5)	Si(33)-C(331)	187,3(15)
Si(3)-Si(33)	234,4(5)	Si(41)-C(411)	188,5(16)
Si(4)-Si(41)	236,5(5)	Si(41)-C(412)	187,3(15)
Si(4)-Si(42)	237,2(5)	Si(41)-C(413)	188,6(17)
Si(4)-Si(43)	236,9(5)	Si(42)-C(422)	186,9(14)
Si(31)-C(313)	183,7(19)	Si(42)-C(421)	186,9(14)
Si(31)-C(311)	183,8(17)	Si(42)-C(423)	187,2(14)
Si(31)-C(312)	186,9(17)	Si(43)-C(432)	188,8(15)

Si(43)-C(433)	186,4(15)	C(22)-C(23)	138(2)
Si(43)-C(431)	188,6(15)	C(23)-C(24)	143(2)
C(21)-C(26)	136,0(18)	C(25)-C(24)	136(2)
C(21)-C(22)	135,8(18)	C(26)-C(25)	147(2)

Fig. 243 Bindungswinkel von Verbindung **11a**

Molekül 1			
C(11)-Pb(1)-Si(2)	103,8(3)	C(132)-Si(13)-C(131)	108,9(6)
C(11)-Pb(1)-Si(1)	106,4(3)	C(133)-Si(13)-C(131)	110,9(7)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	141,01(10)	C(132)-Si(13)-Si(1)	106,9(5)
C(11)-Pb(1)-I(1)	98,5(3)	C(133)-Si(13)-Si(1)	110,6(5)
Si(2)-Pb(1)-I(1)	101,73(8)	C(131)-Si(13)-Si(1)	111,1(5)
Si(1)-Pb(1)-I(1)	97,48(7)	C(211)-Si(21)-C(213)	99,7(9)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	109,81(17)	C(211)-Si(21)-C(212)	110,6(9)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	110,55(17)	C(213)-Si(21)-C(212)	115,2(10)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	109,82(18)	C(211)-Si(21)-Si(2)	108,3(5)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	111,13(15)	C(213)-Si(21)-Si(2)	110,7(7)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	108,52(15)	C(212)-Si(21)-Si(2)	111,6(7)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	106,95(14)	C(221)-Si(22)-C(222)	106,9(7)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	108,3(2)	C(221)-Si(22)-C(223)	110,6(7)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	109,4(2)	C(222)-Si(22)-C(223)	105,7(7)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	107,95(18)	C(221)-Si(22)-Si(2)	110,3(5)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	114,15(16)	C(222)-Si(22)-Si(2)	109,7(5)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	107,08(15)	C(223)-Si(22)-Si(2)	113,3(6)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	109,71(16)	C(233)-Si(23)-C(232)	111,5(7)
C(113)-Si(11)-C(111)	109,5(7)	C(233)-Si(23)-C(231)	107,1(8)
C(113)-Si(11)-C(112)	110,7(8)	C(232)-Si(23)-C(231)	108,7(7)
C(111)-Si(11)-C(112)	109,7(7)	C(233)-Si(23)-Si(2)	110,2(6)
C(113)-Si(11)-Si(1)	107,5(6)	C(232)-Si(23)-Si(2)	112,2(5)
C(111)-Si(11)-Si(1)	111,2(5)	C(231)-Si(23)-Si(2)	106,9(5)
C(112)-Si(11)-Si(1)	108,2(6)	C(12)-C(11)-C(16)	119,9(12)
C(123)-Si(12)-C(121)	107,7(6)	C(12)-C(11)-Pb(1)	125,2(10)
C(123)-Si(12)-C(122)	108,7(6)	C(16)-C(11)-Pb(1)	115,0(9)
C(121)-Si(12)-C(122)	107,7(6)	C(11)-C(12)-C(13)	117,0(14)
C(123)-Si(12)-Si(1)	112,0(5)	C(14)-C(15)-C(16)	122,5(19)
C(121)-Si(12)-Si(1)	106,3(5)	C(14)-C(13)-C(12)	121,7(17)
C(122)-Si(12)-Si(1)	114,2(5)	C(13)-C(14)-C(15)	122(2)
C(132)-Si(13)-C(133)	108,3(7)	C(15)-C(16)-C(11)	116,5(14)
Molekül 2			
C(21)-Pb(2)-Si(3)	104,5(3)	Si(43)-Si(4)-Pb(2)	107,73(15)
C(21)-Pb(2)-Si(4)	105,5(3)	Si(41)-Si(4)-Pb(2)	112,98(15)
Si(3)-Pb(2)-Si(4)	141,80(11)	Si(42)-Si(4)-Pb(2)	108,59(14)
C(21)-Pb(2)-I(2)	98,8(3)	C(411)-Si(41)-C(412)	107,2(7)
Si(3)-Pb(2)-I(2)	99,35(8)	C(411)-Si(41)-C(413)	111,3(7)
Si(4)-Pb(2)-I(2)	98,84(7)	C(412)-Si(41)-C(413)	107,1(7)
Si(33)-Si(3)-Si(31)	109,1(2)	C(411)-Si(41)-Si(4)	108,7(5)
Si(33)-Si(3)-Si(32)	111,6(2)	C(412)-Si(41)-Si(4)	111,2(5)
Si(31)-Si(3)-Si(32)	108,1(2)	C(413)-Si(41)-Si(4)	111,2(6)
Si(33)-Si(3)-Pb(2)	113,43(17)	C(422)-Si(42)-C(421)	106,1(7)
Si(31)-Si(3)-Pb(2)	110,80(17)	C(422)-Si(42)-C(423)	109,8(7)
Si(32)-Si(3)-Pb(2)	103,62(15)	C(421)-Si(42)-C(423)	111,5(7)
Si(43)-Si(4)-Si(41)	109,29(18)	C(422)-Si(42)-Si(4)	108,7(5)
Si(43)-Si(4)-Si(42)	110,40(18)	C(421)-Si(42)-Si(4)	112,0(5)
Si(41)-Si(4)-Si(42)	107,85(18)	C(423)-Si(42)-Si(4)	108,6(5)

C(432)-Si(43)-C(433)	108,2(7)	C(321)-Si(32)-Si(3)	109,2(6)
C(432)-Si(43)-C(431)	107,7(7)	C(322)-Si(32)-Si(3)	111,8(6)
C(433)-Si(43)-C(431)	109,6(7)	C(332)-Si(33)-C(333)	107,6(8)
C(432)-Si(43)-Si(4)	106,4(5)	C(332)-Si(33)-C(331)	106,6(8)
C(433)-Si(43)-Si(4)	113,0(5)	C(333)-Si(33)-C(331)	109,1(7)
C(431)-Si(43)-Si(4)	111,7(5)	C(332)-Si(33)-Si(3)	112,5(6)
C(313)-Si(31)-C(311)	111,1(9)	C(333)-Si(33)-Si(3)	113,3(6)
C(313)-Si(31)-C(312)	101,2(9)	C(331)-Si(33)-Si(3)	107,4(5)
C(311)-Si(31)-C(312)	110,9(8)	C(26)-C(21)-C(22)	121,8(13)
C(313)-Si(31)-Si(3)	112,7(7)	C(26)-C(21)-Pb(2)	117,4(10)
C(311)-Si(31)-Si(3)	112,7(6)	C(22)-C(21)-Pb(2)	120,9(10)
C(312)-Si(31)-Si(3)	107,8(6)	C(23)-C(22)-C(21)	118,8(15)
C(323)-Si(32)-C(321)	112,7(7)	C(21)-C(26)-C(25)	120,5(14)
C(323)-Si(32)-C(322)	106,7(8)	C(24)-C(25)-C(26)	117,8(16)
C(321)-Si(32)-C(322)	107,8(8)	C(24)-C(23)-C(22)	121,9(16)
C(323)-Si(32)-Si(3)	108,7(6)	C(23)-C(24)-C(25)	119,2(17)

E.1.11 – PbHyp₂BrPh (11b)

Fig. 244 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 11b

Summenformel	PbSi ₈ C ₂₄ H ₅₉ Br
Molmasse	859,53
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Pbcn
Metrik	a = 17,0949(9) Å α = 90° b = 19,7321(11) Å β = 90° c = 24,8010(15) Å γ = 90°
Zellvolumen	8365,8(8) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	8 / 1,365 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	5,230 mm ⁻¹
F(000)	3456
Kristallgröße	nicht bekannt
Messbereich	2,64° ≤ θ ≤ 28,28° -21 ≤ h ≤ 22; -20 ≤ k ≤ 25; -8 ≤ l ≤ 32
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	23693 / 9971 [R(int) = 0,1889]
Vollständigkeit bis θ = 28,36°	96,0 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	9971 / 34 / 336
GOF	0,772
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0657, wR2 = 0,1380
(alle Daten)	R1 = 0,2715, wR2 = 0,1918
Max, / min, Differenzelektronendichte	1,776 / -1,933 eÅ ⁻³

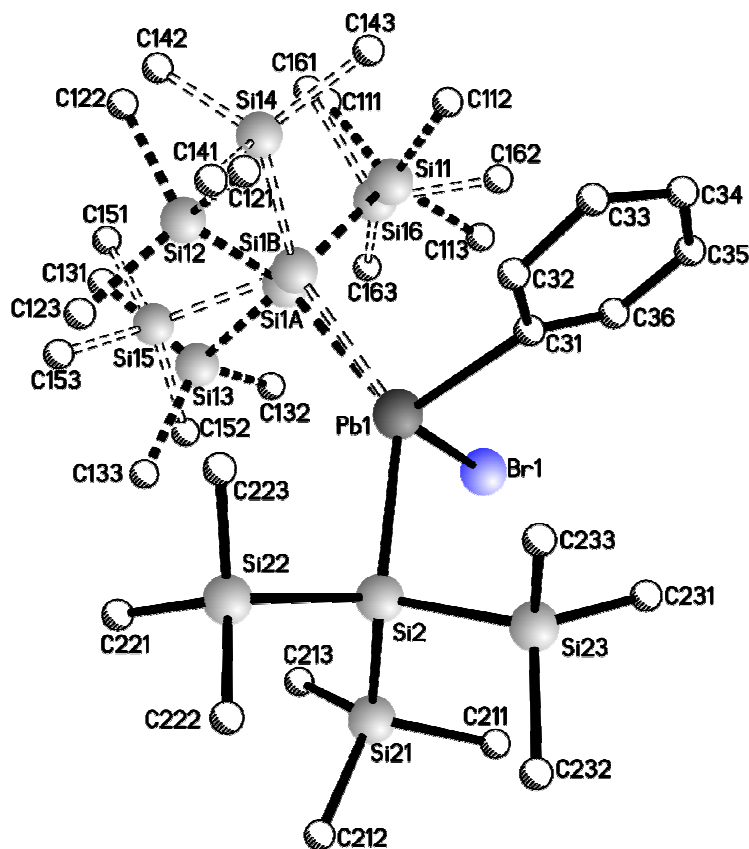


Fig. 245 Molekülstruktur von Verbindung **11b** mit Lagefehlordnung einer Hypersilylgruppe.

Fig. 246 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **11b** mit Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
Pb(1)	2288(1)	1360(1)	9287(1)	51(1)	
Br(1)	3187(1)	2457(1)	9177(1)	105(1)	
Si(2)	2107(2)	1386(2)	10352(2)	52(1)	
Si(21)	3176(2)	1912(2)	10793(2)	60(1)	
C(211)	3068(10)	2858(7)	10750(7)	94(6)	
C(212)	3128(9)	1667(8)	11515(6)	81(5)	
C(213)	4138(8)	1685(8)	10524(7)	94(6)	
Si(22)	1959(3)	268(2)	10645(2)	93(2)	
C(221)	2895(11)	-154(8)	10708(7)	123(8)	
C(222)	1486(11)	258(10)	11331(7)	126(8)	
C(223)	1331(14)	-170(10)	10146(9)	206(15)	
Si(23)	972(2)	2032(3)	10506(2)	69(1)	
C(231)	1025(9)	2853(7)	10140(6)	82(5)	
C(232)	907(9)	2187(10)	11263(6)	103(7)	
C(233)	93(8)	1568(9)	10282(6)	93(6)	
Si(1A)	2977(8)	575(6)	8555(5)	64(6)	0,53419
Si(11)	2837(7)	1169(7)	7748(5)	65(4)	0,53419
C(111)	3500(20)	790(18)	7169(13)	87(14)	0,53419
C(112)	1810(15)	1101(14)	7529(11)	78(10)	0,53419
C(113)	3093(19)	2066(13)	7788(12)	101(12)	0,53419
Si(12)	2329(5)	-463(4)	8607(3)	69(3)	0,53419
C(121)	1232(15)	-451(16)	8583(13)	57(11)	0,53419
C(122)	2610(19)	-983(15)	7988(12)	85(11)	0,53419

C(123)	2661(18)	-931(16)	9226(11)	114(12)	0,53419
Si(13)	4283(6)	457(7)	8822(4)	83(4)	0,53419
C(131)	4670(20)	-286(16)	8417(15)	106(15)	0,53419
C(132)	4815(17)	1250(13)	8647(12)	105(12)	0,53419
C(133)	4404(17)	274(15)	9546(10)	88(11)	0,53419
Si(1B)	2814(9)	569(7)	8497(4)	55(6)	0,46581
Si(14)	1876(5)	-197(5)	8124(4)	62(3)	0,46581
C(141)	1270(20)	-650(20)	8687(16)	110(20)	0,46581
C(142)	2440(20)	-841(19)	7764(17)	130(20)	0,46581
C(143)	1235(17)	236(15)	7645(12)	95(13)	0,46581
Si(15)	3953(6)	-38(6)	8773(4)	60(3)	0,46581
C(151)	4540(20)	-360(20)	8191(14)	130(20)	0,46581
C(152)	4594(18)	577(15)	9168(14)	82(12)	0,46581
C(153)	3639(17)	-757(14)	9220(11)	82(11)	0,46581
Si(16)	3247(7)	1235(9)	7750(6)	80(5)	0,46581
C(161)	3350(20)	571(18)	7198(13)	80(15)	0,46581
C(162)	2479(17)	1872(15)	7610(13)	90(13)	0,46581
C(163)	4211(14)	1626(15)	7865(12)	81(11)	0,46581
C(31)	1195(8)	1756(8)	8873(5)	49(4)	
C(32)	575(8)	1298(8)	8808(6)	60(4)	
C(33)	-61(9)	1489(10)	8473(6)	77(5)	
C(34)	-54(11)	2135(10)	8234(6)	78(6)	
C(35)	554(10)	2564(9)	8308(7)	80(6)	
C(36)	1177(10)	2362(8)	8605(6)	71(5)	

Fig. 247 Bindungslängen [$\text{\AA}$] von Verbindung **11b**

Pb(1)-C(31)	2,270(13)	Si(12)-C(121)	1,88(3)
Pb(1)-Si(2)	2,658(4)	Si(12)-C(122)	1,91(3)
Pb(1)-Si(1A)	2,661(5)	Si(13)-C(133)	1,84(2)
Pb(1)-Si(1B)	2,661(5)	Si(13)-C(132)	1,86(3)
Pb(1)-Br(1)	2,6678(18)	Si(13)-C(131)	1,90(3)
Si(2)-Si(22)	2,335(6)	Si(1B)-Si(15)	2,385(15)
Si(2)-Si(23)	2,354(6)	Si(1B)-Si(16)	2,388(17)
Si(2)-Si(21)	2,370(5)	Si(1B)-Si(14)	2,391(17)
Si(21)-C(213)	1,830(16)	Si(14)-C(143)	1,83(3)
Si(21)-C(212)	1,858(14)	Si(14)-C(142)	1,83(3)
Si(21)-C(211)	1,879(15)	Si(14)-C(141)	1,96(3)
Si(22)-C(221)	1,811(17)	Si(15)-C(151)	1,87(3)
Si(22)-C(223)	1,854(17)	Si(15)-C(153)	1,88(2)
Si(22)-C(222)	1,883(19)	Si(15)-C(152)	1,91(3)
Si(23)-C(233)	1,845(15)	Si(16)-C(163)	1,84(2)
Si(23)-C(231)	1,859(15)	Si(16)-C(162)	1,85(3)
Si(23)-C(232)	1,906(14)	Si(16)-C(161)	1,90(3)
Si(1A)-Si(11)	2,332(16)	C(31)-C(36)	1,369(18)
Si(1A)-Si(12)	2,332(15)	C(31)-C(32)	1,401(18)
Si(1A)-Si(13)	2,340(15)	C(32)-C(33)	1,419(18)
Si(11)-C(113)	1,83(3)	C(33)-C(34)	1,41(2)
Si(11)-C(112)	1,84(3)	C(34)-C(35)	1,35(2)
Si(11)-C(111)	1,98(3)	C(35)-C(36)	1,355(19)
Si(12)-C(123)	1,88(2)		

Fig. 248 Bindungswinkel [°] von Verbindung **11b**.

C(31)-Pb(1)-Si(2)	110,3(3)	C(111)-Si(11)-Si(1A)	111,9(12)
C(31)-Pb(1)-Si(1A)	104,8(5)	C(123)-Si(12)-C(121)	109,5(14)
Si(2)-Pb(1)-Si(1A)	137,7(3)	C(123)-Si(12)-C(122)	108,5(14)
C(31)-Pb(1)-Si(1B)	98,5(5)	C(121)-Si(12)-C(122)	103,4(13)
Si(2)-Pb(1)-Si(1B)	141,4(3)	C(123)-Si(12)-Si(1A)	109,5(10)
Si(1A)-Pb(1)-Si(1B)	6,7(6)	C(121)-Si(12)-Si(1A)	117,5(11)
C(31)-Pb(1)-Br(1)	98,5(4)	C(122)-Si(12)-Si(1A)	108,0(10)
Si(2)-Pb(1)-Br(1)	98,83(10)	C(133)-Si(13)-C(132)	109,7(14)
Si(1A)-Pb(1)-Br(1)	98,5(3)	C(133)-Si(13)-C(131)	108,9(15)
Si(1B)-Pb(1)-Br(1)	101,8(4)	C(132)-Si(13)-C(131)	110,8(15)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	111,8(3)	C(133)-Si(13)-Si(1A)	113,8(11)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	110,7(2)	C(132)-Si(13)-Si(1A)	108,5(11)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	108,9(2)	C(131)-Si(13)-Si(1A)	105,2(12)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	107,7(2)	Si(15)-Si(1B)-Si(16)	104,2(7)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	105,50(17)	Si(15)-Si(1B)-Si(14)	110,0(6)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	112,18(18)	Si(16)-Si(1B)-Si(14)	104,8(6)
C(213)-Si(21)-C(212)	109,2(7)	Si(15)-Si(1B)-Pb(1)	111,1(5)
C(213)-Si(21)-C(211)	108,1(8)	Si(16)-Si(1B)-Pb(1)	110,7(7)
C(212)-Si(21)-C(211)	108,0(7)	Si(14)-Si(1B)-Pb(1)	115,4(6)
C(213)-Si(21)-Si(2)	114,6(5)	C(143)-Si(14)-C(142)	109,1(16)
C(212)-Si(21)-Si(2)	107,3(5)	C(143)-Si(14)-C(141)	110,9(16)
C(211)-Si(21)-Si(2)	109,4(5)	C(142)-Si(14)-C(141)	108,4(17)
C(221)-Si(22)-C(223)	110,7(10)	C(143)-Si(14)-Si(1B)	111,0(11)
C(221)-Si(22)-C(222)	107,3(8)	C(142)-Si(14)-Si(1B)	105,7(14)
C(223)-Si(22)-C(222)	110,5(10)	C(141)-Si(14)-Si(1B)	111,6(14)
C(221)-Si(22)-Si(2)	111,5(7)	C(151)-Si(15)-C(153)	110,5(16)
C(223)-Si(22)-Si(2)	107,1(6)	C(151)-Si(15)-C(152)	108,0(16)
C(222)-Si(22)-Si(2)	109,8(6)	C(153)-Si(15)-C(152)	109,9(14)
C(233)-Si(23)-C(231)	109,1(7)	C(151)-Si(15)-Si(1B)	112,7(13)
C(233)-Si(23)-C(232)	109,1(7)	C(153)-Si(15)-Si(1B)	108,3(10)
C(231)-Si(23)-C(232)	110,1(8)	C(152)-Si(15)-Si(1B)	107,3(11)
C(233)-Si(23)-Si(2)	110,7(6)	C(163)-Si(16)-C(162)	112,3(15)
C(231)-Si(23)-Si(2)	110,7(5)	C(163)-Si(16)-C(161)	108,3(16)
C(232)-Si(23)-Si(2)	107,2(5)	C(162)-Si(16)-C(161)	113,5(17)
Si(11)-Si(1A)-Si(12)	116,1(7)	C(163)-Si(16)-Si(1B)	112,8(12)
Si(11)-Si(1A)-Si(13)	113,0(7)	C(162)-Si(16)-Si(1B)	107,5(12)
Si(12)-Si(1A)-Si(13)	110,5(7)	C(161)-Si(16)-Si(1B)	102,1(13)
Si(11)-Si(1A)-Pb(1)	104,4(5)	C(36)-C(31)-C(32)	119,3(14)
Si(12)-Si(1A)-Pb(1)	105,3(5)	C(36)-C(31)-Pb(1)	122,6(13)
Si(13)-Si(1A)-Pb(1)	106,7(5)	C(32)-C(31)-Pb(1)	116,9(10)
C(113)-Si(11)-C(112)	108,4(14)	C(31)-C(32)-C(33)	118,4(15)
C(113)-Si(11)-C(111)	105,5(15)	C(34)-C(33)-C(32)	118,8(16)
C(112)-Si(11)-C(111)	107,9(14)	C(35)-C(34)-C(33)	121,1(16)
C(113)-Si(11)-Si(1A)	114,6(11)	C(34)-C(35)-C(36)	119,5(17)
C(112)-Si(11)-Si(1A)	108,3(11)	C(35)-C(36)-C(31)	122,7(17)

E.1.12 – [Li(THF)₄][PbHyp₂Ph] (11I)**Fig. 249** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **11I****Fig. 250** Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **11I** mit Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Molekül 1					
Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Pb(1A)	-3150(1)	8361(1)	8835(1)	34(1)	0,94466
Si(1A)	-1989(1)	8601(1)	8324(1)	32(1)	0,94466
Si(2A)	-2395(1)	7034(1)	9417(1)	31(1)	0,94466
Si(11)	-2992(1)	8860(1)	7809(1)	39(1)	0,94466
C(111)	-2509(4)	9856(6)	7461(1)	53(2)	0,94466
C(112)	-3338(5)	7281(5)	7598(2)	62(2)	0,94466
C(113)	-4046(3)	9718(6)	7905(2)	64(2)	0,94466
Si(12)	-1337(1)	10664(1)	8403(1)	41(1)	0,94466
C(121)	-566(4)	11143(5)	8069(2)	64(2)	0,94466
C(122)	-654(5)	10834(6)	8842(2)	74(2)	0,94466
C(123)	-2251(4)	11917(4)	8378(2)	72(2)	0,94466
Si(13)	-838(1)	7241(1)	8169(1)	40(1)	0,94466
C(131)	-1173(4)	5494(4)	8131(2)	64(2)	0,94466
C(132)	-452(4)	7679(5)	7729(1)	62(2)	0,94466
C(133)	186(3)	7353(5)	8502(1)	57(1)	0,94466
Si(21)	-1345(1)	8393(2)	9734(1)	40(1)	0,94466
C(211)	-1124(4)	8026(5)	10215(1)	63(2)	0,94466
C(212)	-234(3)	8266(6)	9551(1)	56(2)	0,94466
C(213)	-1743(4)	10121(4)	9702(2)	63(2)	0,94466
Si(22)	-3636(1)	6972(2)	9743(1)	53(1)	0,94466
C(221)	-3462(4)	6026(7)	10163(2)	83(2)	0,94466
C(222)	-3973(4)	8636(6)	9868(2)	89(2)	0,94466
C(223)	-4645(4)	6271(7)	9476(2)	101(3)	0,94466
Si(23)	-1778(1)	4935(1)	9453(1)	43(1)	0,94466
C(231)	-1320(4)	4453(5)	9919(1)	67(2)	0,94466
C(232)	-2665(4)	3715(5)	9297(2)	87(2)	0,94466
C(233)	-819(4)	4768(5)	9186(2)	78(2)	0,94466
C(31A)	-3931(3)	6639(4)	8555(1)	38(1)	0,94466
C(32A)	-4852(4)	6796(5)	8473(2)	63(2)	0,94466
C(33A)	-5383(4)	5874(7)	8281(2)	73(2)	0,94466
C(34A)	-5003(5)	4790(6)	8167(2)	74(2)	0,94466
C(35A)	-4089(5)	4575(5)	8248(2)	67(2)	0,94466
C(36A)	-3552(4)	5506(5)	8440(1)	52(1)	0,94466
Molekül 2					
Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Pb(1B)	-2140(3)	6272(3)	8692(1)	56(1)	0,05534
Si(1B)	-1889(17)	8443(18)	8308(6)	30	0,05534
Si(2B)	-2187(12)	6606(17)	9401(4)	30	0,05534
Si(14)	-3020(20)	8550(30)	7829(9)	40	0,05534
C(141)	-2650(60)	9570(100)	7457(17)	60	0,05534
C(142)	-3310(70)	6930(50)	7630(20)	60	0,05534
C(143)	-4090(40)	9320(110)	7940(20)	60	0,05534
Si(15)	-642(13)	7821(19)	8018(6)	40	0,05534
C(151)	-120(40)	9230(40)	7796(16)	60	0,05534

C(152)	280(30)	7120(70)	8331(13)	60	0,05534
C(153)	-960(40)	6650(50)	7656(13)	60	0,05534
Si(16)	-1651(16)	10610(19)	8477(7)	40	0,05534
C(161)	-1550(50)	11750(40)	8102(13)	60	0,05534
C(162)	-2530(40)	11320(50)	8739(17)	60	0,05534
C(163)	-560(40)	10740(70)	8780(20)	60	0,05534
Si(24)	-1230(20)	8180(30)	9663(8)	40	0,05534
C(241)	-820(50)	7840(80)	10138(10)	60	0,05534
C(242)	-190(40)	8310(90)	9430(20)	60	0,05534
C(243)	-1780(50)	9820(40)	9670(30)	60	0,05534
Si(25)	-3576(13)	6870(20)	9607(6)	40	0,05534
C(251)	-3500(40)	6830(70)	10106(8)	60	0,05534
C(252)	-4120(40)	8430(40)	9470(17)	60	0,05534
C(253)	-4400(30)	5560(50)	9472(19)	60	0,05534
Si(26)	-1645(14)	4629(16)	9698(6)	40	0,05534
C(261)	-1830(40)	4570(50)	10172(8)	60	0,05534
C(262)	-2340(40)	3320(40)	9454(16)	60	0,05534
C(263)	-450(20)	4370(50)	9642(17)	60	0,05534
C(31B)	-3646(14)	6030(40)	8503(11)	40	0,05534
C(32B)	-3840(30)	4970(70)	8280(20)	50	0,05534
C(33B)	-4660(40)	4340(60)	8270(30)	60	0,05534
C(34B)	-5370(30)	5080(80)	8340(30)	70	0,05534
C(35B)	-5240(20)	6300(70)	8490(30)	60	0,05534
C(36B)	-4360(20)	6820(60)	8560(30)	50	0,05534

Kation: vierfach mit THF koordiniertes Lithium

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Li(1)	-2836(6)	5483(8)	6372(2)	57(2)	
O(4)	-2788(2)	4847(3)	6848(1)	61(1)	
C(41)	-3527(3)	4361(5)	7016(2)	64(2)	
C(44)	-1962(4)	4453(5)	7044(2)	73(2)	
C(42)	-3120(4)	3600(5)	7333(2)	83(2)	
C(43)	-2190(4)	3327(6)	7252(2)	94(2)	
O(5)	-2506(2)	4090(3)	6076(1)	65(1)	
C(51)	-2806(5)	2804(5)	6119(2)	86(2)	
C(54)	-2155(5)	4190(6)	5752(2)	92(2)	
C(53)	-2521(8)	3026(8)	5545(2)	159(4)	
C(52)	-2642(7)	2088(7)	5795(2)	132(3)	
O(6)	-2065(3)	6970(3)	6399(1)	72(1)	
C(61)	-1762(5)	7620(8)	6114(2)	113(3)	
C(64)	-1927(5)	7806(6)	6694(2)	105(2)	
C(62)	-1413(8)	8876(8)	6246(3)	170(5)	
C(63)	-1706(7)	9074(7)	6561(2)	165(5)	
O(7)	-4027(3)	5975(4)	6200(1)	92(1)	
C(71)	-4515(6)	6903(9)	6358(2)	179(5)	
C(74)	-4520(5)	5634(7)	5874(2)	108(2)	
C(73)	-5231(5)	6655(6)	5806(2)	97(2)	
C(72)	-5150(7)	7456(11)	6096(2)	208(6)	

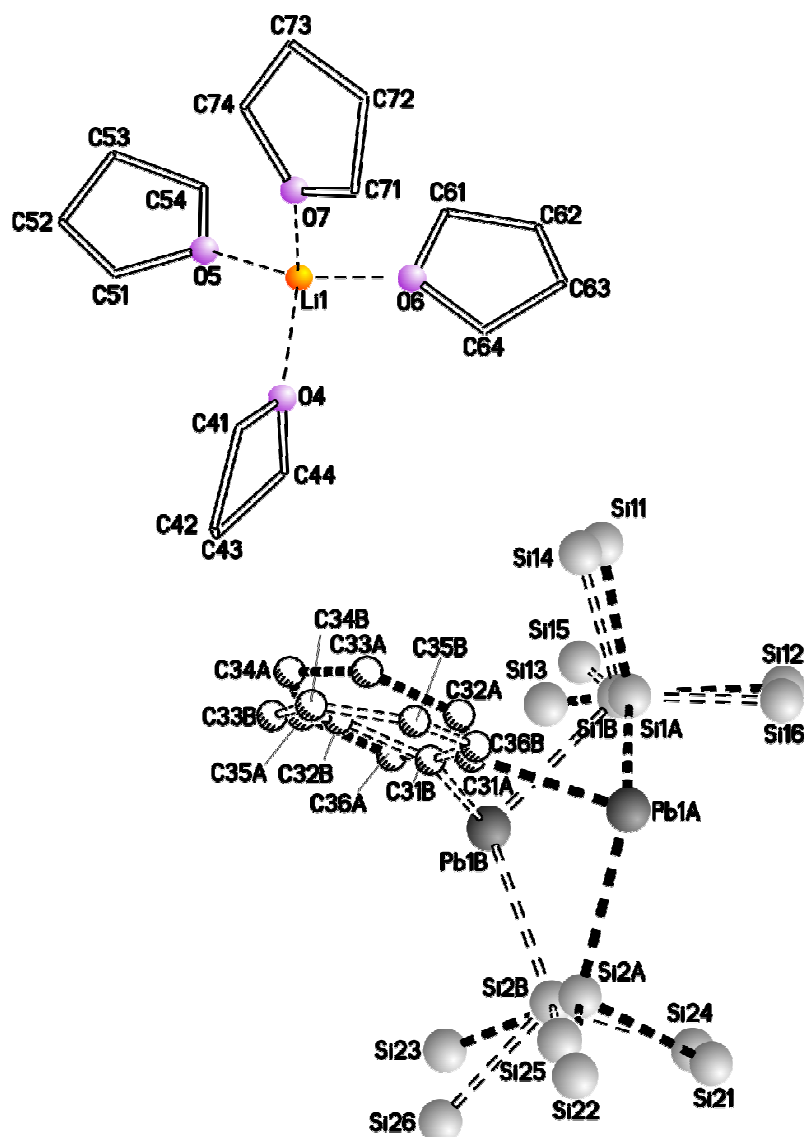


Fig. 251 Molekülstruktur von Verbindung **III**.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle von **III**.

Fig. 252 Bindungslängen [$\text{\AA}$] von Verbindung **III**

Molekül 1		Molekül 2	
Pb(1A)-Si(1A)	2,7664(14)	Pb(1B)-Si(1B)	2,734(16)
Pb(1A)-Si(2A)	2,7481(12)	Pb(1B)-Si(2B)	2,740(14)
Pb(1A)-C(31A)	2,324(4)	Pb(1B)-C(31B)	2,300(17)
Si(1A)-Si(11)	2,3514(19)	Si(1B)-Si(14)	2,351(17)
Si(1A)-Si(12)	2,3525(18)	Si(1B)-Si(15)	2,362(17)
Si(1A)-Si(13)	2,3502(18)	Si(1B)-Si(16)	2,352(17)
Si(2A)-Si(21)	2,3397(17)	Si(2B)-Si(24)	2,317(16)
Si(2A)-Si(22)	2,3491(19)	Si(2B)-Si(25)	2,319(16)
Si(2A)-Si(23)	2,3576(17)	Si(2B)-Si(26)	2,435(16)
Si(11)-C(111)	1,890(5)	Si(14)-C(141)	1,901(19)
Si(11)-C(112)	1,869(5)	Si(14)-C(142)	1,863(19)
Si(11)-C(113)	1,879(5)	Si(14)-C(143)	1,875(19)
Si(12)-C(121)	1,883(5)	Si(15)-C(151)	1,895(19)
Si(12)-C(122)	1,869(6)	Si(15)-C(152)	1,866(19)
Si(12)-C(123)	1,878(5)	Si(15)-C(153)	1,860(19)
Si(13)-C(131)	1,878(5)	Si(16)-C(161)	1,877(19)
Si(13)-C(132)	1,893(5)	Si(16)-C(162)	1,892(19)
Si(13)-C(133)	1,882(5)	Si(16)-C(163)	1,89(2)
Si(21)-C(211)	1,873(5)	Si(24)-C(241)	1,885(19)
Si(21)-C(212)	1,876(5)	Si(24)-C(242)	1,877(19)
Si(21)-C(213)	1,885(5)	Si(24)-C(243)	1,884(19)
Si(22)-C(221)	1,873(5)	Si(25)-C(251)	1,899(19)
Si(22)-C(222)	1,871(6)	Si(25)-C(252)	1,854(19)
Si(22)-C(223)	1,869(6)	Si(25)-C(253)	1,873(19)
Si(23)-C(231)	1,900(5)	Si(26)-C(261)	1,864(19)
Si(23)-C(232)	1,878(5)	Si(26)-C(262)	1,894(19)
Si(23)-C(233)	1,861(5)	Si(26)-C(263)	1,845(19)
C(31A)-C(32A)	1,386(7)	C(31B)-C(32B)	1,40(2)
C(31A)-C(36A)	1,396(6)	C(31B)-C(36B)	1,385(19)
C(32A)-C(33A)	1,395(8)	C(32B)-C(33B)	1,40(2)
C(33A)-C(34A)	1,352(9)	C(33B)-C(34B)	1,35(2)
C(34A)-C(35A)	1,384(9)	C(34B)-C(35B)	1,38(2)
C(35A)-C(36A)	1,407(7)	C(35B)-C(36B)	1,41(2)
Kation: vierfach durch THF koordiniertes Lithium			
Li(1)-O(7)	1,896(9)	C(54)-C(53)	1,510(9)
Li(1)-O(6)	1,918(9)	C(53)-C(52)	1,390(9)
Li(1)-O(5)	1,929(9)	O(6)-C(61)	1,400(7)
Li(1)-O(4)	1,931(9)	O(6)-C(64)	1,419(6)
O(4)-C(44)	1,428(6)	C(61)-C(62)	1,470(10)
O(4)-C(41)	1,432(5)	C(64)-C(63)	1,459(9)
C(41)-C(42)	1,514(7)	C(62)-C(63)	1,343(9)
C(44)-C(43)	1,472(7)	O(7)-C(71)	1,386(7)
C(42)-C(43)	1,485(8)	O(7)-C(74)	1,420(7)
O(5)-C(54)	1,406(6)	C(71)-C(72)	1,420(9)
O(5)-C(51)	1,419(6)	C(74)-C(73)	1,501(8)
C(51)-C(52)	1,489(8)	C(73)-C(72)	1,379(9)

Fig. 253 Bindungswinkel [°] von Verbindung **III**

Molekül 1			
C(31A)-Pb(1A)-Si(2A)	97,41(11)	C(131)-Si(13)-Si(1A)	113,55(18)
C(31A)-Pb(1A)-Si(1A)	93,82(11)	C(133)-Si(13)-Si(1A)	110,77(17)
Si(2A)-Pb(1A)-Si(1A)	112,59(4)	C(132)-Si(13)-Si(1A)	112,74(17)
Si(13)-Si(1A)-Si(11)	105,81(8)	C(211)-Si(21)-C(212)	106,7(2)
Si(13)-Si(1A)-Si(12)	105,76(8)	C(211)-Si(21)-C(213)	105,9(3)
Si(11)-Si(1A)-Si(12)	102,72(7)	C(212)-Si(21)-C(213)	109,2(2)
Si(13)-Si(1A)-Pb(1A)	131,31(6)	C(211)-Si(21)-Si(2A)	114,82(18)
Si(11)-Si(1A)-Pb(1A)	102,12(7)	C(212)-Si(21)-Si(2A)	109,60(17)
Si(12)-Si(1A)-Pb(1A)	105,92(6)	C(213)-Si(21)-Si(2A)	110,44(19)
Si(21)-Si(2A)-Si(22)	105,43(7)	C(223)-Si(22)-C(222)	105,8(3)
Si(21)-Si(2A)-Si(23)	106,78(7)	C(223)-Si(22)-C(221)	106,8(3)
Si(22)-Si(2A)-Si(23)	105,71(7)	C(222)-Si(22)-C(221)	106,1(3)
Si(21)-Si(2A)-Pb(1A)	107,99(6)	C(223)-Si(22)-Si(2A)	111,0(2)
Si(22)-Si(2A)-Pb(1A)	99,58(6)	C(222)-Si(22)-Si(2A)	111,2(2)
Si(23)-Si(2A)-Pb(1A)	129,04(6)	C(221)-Si(22)-Si(2A)	115,3(2)
C(112)-Si(11)-C(113)	107,5(3)	C(233)-Si(23)-C(232)	108,8(3)
C(112)-Si(11)-C(111)	106,4(2)	C(233)-Si(23)-C(231)	105,8(3)
C(113)-Si(11)-C(111)	105,9(2)	C(232)-Si(23)-C(231)	106,8(3)
C(112)-Si(11)-Si(1A)	112,37(17)	C(233)-Si(23)-Si(2A)	111,95(19)
C(113)-Si(11)-Si(1A)	111,12(18)	C(232)-Si(23)-Si(2A)	110,1(2)
C(111)-Si(11)-Si(1A)	113,17(18)	C(231)-Si(23)-Si(2A)	113,17(18)
C(122)-Si(12)-C(123)	107,5(3)	C(32A)-C(31A)-C(36A)	117,1(4)
C(122)-Si(12)-C(121)	105,7(3)	C(32A)-C(31A)-Pb(1A)	116,7(4)
C(123)-Si(12)-C(121)	106,3(3)	C(36A)-C(31A)-Pb(1A)	126,0(3)
C(122)-Si(12)-Si(1A)	112,2(2)	C(31A)-C(32A)-C(33A)	122,0(5)
C(123)-Si(12)-Si(1A)	109,39(19)	C(34A)-C(33A)-C(32A)	120,2(6)
C(121)-Si(12)-Si(1A)	115,30(18)	C(33A)-C(34A)-C(35A)	120,1(5)
C(131)-Si(13)-C(133)	107,5(2)	C(34A)-C(35A)-C(36A)	119,8(6)
C(131)-Si(13)-C(132)	105,5(3)	C(31A)-C(36A)-C(35A)	120,8(5)
C(133)-Si(13)-C(132)	106,3(3)		
Molekül 2			
C(31B)-Pb(1B)-Si(1B)	96,3(12)	C(161)-Si(16)-C(163)	107(2)
C(31B)-Pb(1B)-Si(2B)	101,1(11)	C(162)-Si(16)-C(163)	104(2)
Si(1B)-Pb(1B)-Si(2B)	116,7(6)	C(161)-Si(16)-Si(1B)	114,2(17)
Si(14)-Si(1B)-Si(16)	104,2(11)	C(162)-Si(16)-Si(1B)	115,1(17)
Si(14)-Si(1B)-Si(15)	100,6(12)	C(163)-Si(16)-Si(1B)	109,4(19)
Si(16)-Si(1B)-Si(15)	106,6(10)	Si(24)-Si(2B)-Si(25)	107,6(10)
Si(14)-Si(1B)-Pb(1B)	109,1(11)	Si(24)-Si(2B)-Si(26)	103,4(11)
Si(16)-Si(1B)-Pb(1B)	131,4(11)	Si(25)-Si(2B)-Si(26)	101,8(9)
Si(15)-Si(1B)-Pb(1B)	101,1(9)	Si(24)-Si(2B)-Pb(1B)	115,6(10)
C(142)-Si(14)-C(143)	108(2)	Si(25)-Si(2B)-Pb(1B)	118,4(9)
C(142)-Si(14)-C(141)	106(2)	Si(26)-Si(2B)-Pb(1B)	108,1(8)
C(143)-Si(14)-C(141)	105(2)	C(242)-Si(24)-C(243)	109(2)
C(142)-Si(14)-Si(1B)	112,8(18)	C(242)-Si(24)-C(241)	106(2)
C(143)-Si(14)-Si(1B)	113,4(19)	C(243)-Si(24)-C(241)	104,5(19)
C(141)-Si(14)-Si(1B)	111,3(19)	C(242)-Si(24)-Si(2B)	110,5(18)
C(153)-Si(15)-C(152)	109,2(19)	C(243)-Si(24)-Si(2B)	112,8(19)
C(153)-Si(15)-C(151)	104,4(19)	C(241)-Si(24)-Si(2B)	113,9(19)
C(152)-Si(15)-C(151)	106,3(19)	C(252)-Si(25)-C(253)	108(2)
C(153)-Si(15)-Si(1B)	112,2(17)	C(252)-Si(25)-C(251)	106,2(19)
C(152)-Si(15)-Si(1B)	111,7(17)	C(253)-Si(25)-C(251)	102,9(19)
C(151)-Si(15)-Si(1B)	112,6(16)	C(252)-Si(25)-Si(2B)	112,8(17)
C(161)-Si(16)-C(162)	106,4(19)	C(253)-Si(25)-Si(2B)	114,0(17)

C(251)-Si(25)-Si(2B)	112,6(17)	C(36B)-C(31B)-Pb(1B)	129(2)
C(263)-Si(26)-C(261)	111,1(19)	C(32B)-C(31B)-Pb(1B)	114(2)
C(263)-Si(26)-C(262)	109,2(19)	C(33B)-C(32B)-C(31B)	119(3)
C(261)-Si(26)-C(262)	108,8(19)	C(34B)-C(33B)-C(32B)	116(3)
C(263)-Si(26)-Si(2B)	110,0(16)	C(33B)-C(34B)-C(35B)	121(3)
C(261)-Si(26)-Si(2B)	113,7(17)	C(34B)-C(35B)-C(36B)	121(3)
C(262)-Si(26)-Si(2B)	103,7(16)	C(31B)-C(36B)-C(35B)	118(3)
C(36B)-C(31B)-C(32B)	117(3)		
Kation: vierfach durch THF koordiniertes Lithium			
O(7)-Li(1)-O(6)	109,7(4)	O(5)-C(54)-C(53)	104,7(5)
O(7)-Li(1)-O(5)	106,9(4)	C(52)-C(53)-C(54)	105,3(7)
O(6)-Li(1)-O(5)	116,1(4)	C(53)-C(52)-C(51)	105,8(6)
O(7)-Li(1)-O(4)	110,6(4)	C(61)-O(6)-C(64)	107,2(5)
O(6)-Li(1)-O(4)	105,3(4)	C(61)-O(6)-Li(1)	126,1(5)
O(5)-Li(1)-O(4)	108,2(4)	C(64)-O(6)-Li(1)	124,4(4)
C(44)-O(4)-C(41)	109,2(4)	O(6)-C(61)-C(62)	106,9(6)
C(44)-O(4)-Li(1)	122,0(4)	O(6)-C(64)-C(63)	106,8(5)
C(41)-O(4)-Li(1)	126,5(4)	C(63)-C(62)-C(61)	107,7(6)
O(4)-C(41)-C(42)	106,3(4)	C(62)-C(63)-C(64)	106,6(7)
O(4)-C(44)-C(43)	105,7(5)	C(71)-O(7)-C(74)	108,0(5)
C(43)-C(42)-C(41)	103,5(5)	C(71)-O(7)-Li(1)	123,7(5)
C(44)-C(43)-C(42)	104,0(5)	C(74)-O(7)-Li(1)	127,7(4)
C(54)-O(5)-C(51)	109,0(4)	O(7)-C(71)-C(72)	108,3(6)
C(54)-O(5)-Li(1)	127,4(4)	O(7)-C(74)-C(73)	105,2(5)
C(51)-O(5)-Li(1)	121,9(4)	C(72)-C(73)-C(74)	106,8(6)
O(5)-C(51)-C(52)	106,7(5)	C(73)-C(72)-C(71)	108,4(6)

E.1.13 – PbHyp₂I⁰Tol (12a)

E.1.13.1 - 12a, Modifikation 1

Fig. 254 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 12a

Summenformel	PbSi ₈ C ₁₅ H ₆₁
Molmasse	920,55
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P2(1)2(1)2(1)
Metrik	a = 9,8050(3) Å α = 90 b = 18,5961(7) Å β = 90 c = 23,8360(9) Å γ = 90
Zellvolumen	4346,1(3) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	4 / 1,407 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4,826 mm ⁻¹
F(000)	1832
Kristallgröße	0,53 x 0,18 x 0,17 mm ³
Messbereich	2,50° ≤ θ ≤ 28,32° -10 ≤ h ≤ 13; -24 ≤ k ≤ 18; -21 ≤ l ≤ 31
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	18526 / 10480 [R(int) = 0,0847]
Vollständigkeit bis θ = 28,38°	99,5 %
Max. / min. Transmission	0,4855 / 0,1841
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	10480 / 0 / 316
GOF	0,825
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0445, wR2 = 0,0753
(alle Daten)	R1 = 0,0729, wR2 = 0,0818
Max. / min. Differenzelektronendichte	1,719 / -1,200 eÅ ⁻³

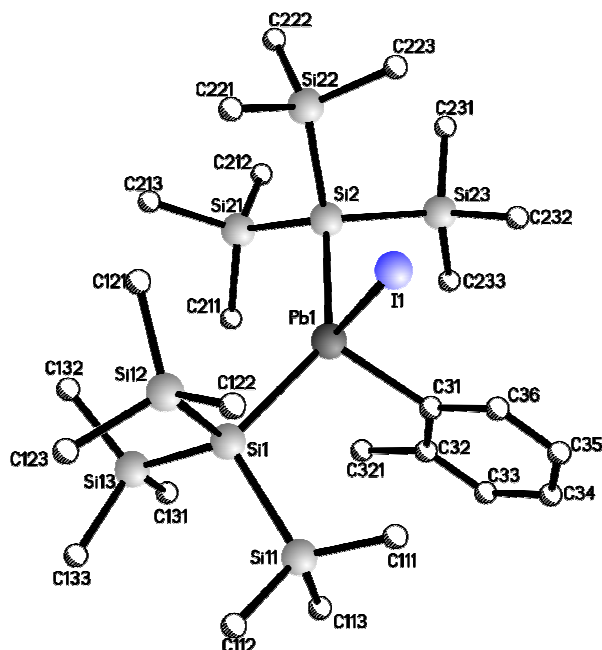


Fig. 255 Molekülstruktur von Verbindung 12a / Modifikation 1

Fig. 256 Atomkoordinaten ($x \cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **12a** / Modifikation **1**

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Pb(1)	4563(1)	9901(1)	544(1)	27(1)
I(1)	2040(1)	9228(1)	230(1)	43(1)
Si(1)	5393(2)	8989(1)	1346(1)	28(1)
Si(11)	4262(2)	9328(1)	2176(1)	36(1)
Si(12)	4732(3)	7801(1)	1115(1)	48(1)
Si(13)	7784(2)	8983(1)	1483(1)	40(1)
Si(2)	5316(2)	10310(1)	-484(1)	30(1)
Si(21)	7719(2)	10391(1)	-554(1)	42(1)
Si(22)	4535(3)	9523(1)	-1194(1)	39(1)
Si(23)	4246(2)	11433(1)	-639(1)	41(1)
C(111)	2414(7)	9505(5)	2059(4)	53(3)
C(112)	4399(9)	8548(5)	2681(3)	53(2)
C(113)	5078(8)	10121(5)	2506(3)	50(2)
C(121)	5044(10)	7604(5)	359(4)	70(3)
C(122)	2893(10)	7635(5)	1293(5)	75(3)
C(123)	5745(9)	7145(4)	1543(4)	65(3)
C(131)	8576(8)	9886(5)	1584(4)	62(3)
C(132)	8602(9)	8520(6)	887(4)	66(3)
C(133)	8174(9)	8477(5)	2145(4)	58(3)
C(211)	8524(9)	10758(7)	96(4)	85(4)
C(212)	8162(9)	10996(6)	-1142(4)	65(3)
C(213)	8454(9)	9477(5)	-701(4)	69(3)
C(221)	4689(10)	8558(4)	-1013(4)	56(2)
C(222)	5613(9)	9687(5)	-1840(3)	62(3)
C(223)	2727(8)	9705(5)	-1387(4)	48(2)
C(231)	4459(10)	11676(5)	-1396(4)	60(3)
C(232)	2385(8)	11401(5)	-478(4)	60(3)
C(233)	5079(11)	12169(4)	-218(4)	77(4)
C(31)	3641(8)	10863(4)	997(3)	36(2)
C(32)	4470(11)	11354(4)	1265(4)	55(2)
C(321)	6010(10)	11330(5)	1218(4)	64(3)
C(33)	3854(13)	11907(5)	1568(5)	75(3)
C(34)	2439(13)	11960(6)	1615(5)	83(4)
C(35)	1612(12)	11474(5)	1352(4)	66(3)
C(36)	2216(10)	10922(5)	1049(4)	54(3)

Fig. 257 Bindungslängen [$\text{\AA}$] von Verbindung **12a** / Modifikation **1**

I(1)-Pb(1)	2,8716(6)	Si(13)-C(132)	1,844(9)
Pb(1)-C(31)	2,276(8)	Si(13)-C(131)	1,866(10)
Pb(1)-Si(2)	2,670(2)	Si(13)-C(133)	1,876(8)
Pb(1)-Si(1)	2,682(2)	Si(2)-Si(22)	2,364(3)
Si(1)-Si(11)	2,354(3)	Si(2)-Si(23)	2,366(3)
Si(1)-Si(12)	2,366(3)	Si(2)-Si(21)	2,368(3)
Si(1)-Si(13)	2,368(3)	Si(21)-C(212)	1,849(9)
Si(11)-C(113)	1,853(8)	Si(21)-C(211)	1,869(10)
Si(11)-C(111)	1,863(7)	Si(21)-C(213)	1,878(10)
Si(11)-C(112)	1,890(8)	Si(22)-C(221)	1,851(8)
Si(12)-C(121)	1,864(9)	Si(22)-C(223)	1,862(8)
Si(12)-C(123)	1,876(9)	Si(22)-C(222)	1,893(9)
Si(12)-C(122)	1,878(10)	Si(23)-C(232)	1,865(8)

Si(23)-C(231)	1,872(9)	C(32)-C(321)	1,515(13)
Si(23)-C(233)	1,884(9)	C(33)-C(34)	1,396(14)
C(31)-C(32)	1,379(11)	C(34)-C(35)	1,367(14)
C(31)-C(36)	1,407(11)	C(35)-C(36)	1,388(12)
C(32)-C(33)	1,394(13)		

Fig. 258 Bindungswinkel [°] von Verbindung **12a** / Modifikation **1**

C(31)-Pb(1)-Si(2)	108,8(2)	Si(23)-Si(2)-Si(21)	111,96(11)
C(31)-Pb(1)-Si(1)	106,2(2)	Si(22)-Si(2)-Pb(1)	113,04(9)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	138,60(6)	Si(23)-Si(2)-Pb(1)	105,76(10)
C(31)-Pb(1)-I(1)	97,1(2)	Si(21)-Si(2)-Pb(1)	110,98(10)
Si(2)-Pb(1)-I(1)	97,07(4)	C(212)-Si(21)-C(211)	107,9(5)
Si(1)-Pb(1)-I(1)	99,86(5)	C(212)-Si(21)-C(213)	108,6(5)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	108,44(12)	C(211)-Si(21)-C(213)	108,8(5)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	110,60(12)	C(212)-Si(21)-Si(2)	109,0(3)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	107,40(12)	C(211)-Si(21)-Si(2)	112,6(3)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	106,65(9)	C(213)-Si(21)-Si(2)	109,7(3)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	109,98(10)	C(221)-Si(22)-C(223)	108,1(4)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	113,68(10)	C(221)-Si(22)-C(222)	107,5(4)
C(113)-Si(11)-C(111)	110,0(4)	C(223)-Si(22)-C(222)	107,5(4)
C(113)-Si(11)-C(112)	108,0(4)	C(221)-Si(22)-Si(2)	114,0(3)
C(111)-Si(11)-C(112)	107,5(4)	C(223)-Si(22)-Si(2)	111,9(3)
C(113)-Si(11)-Si(1)	111,5(3)	C(222)-Si(22)-Si(2)	107,6(3)
C(111)-Si(11)-Si(1)	112,4(3)	C(232)-Si(23)-C(231)	108,4(4)
C(112)-Si(11)-Si(1)	107,3(3)	C(232)-Si(23)-C(233)	109,8(5)
C(121)-Si(12)-C(123)	108,1(4)	C(231)-Si(23)-C(233)	106,8(4)
C(121)-Si(12)-C(122)	110,1(5)	C(232)-Si(23)-Si(2)	111,9(3)
C(123)-Si(12)-C(122)	106,1(4)	C(231)-Si(23)-Si(2)	108,3(3)
C(121)-Si(12)-Si(1)	111,3(3)	C(233)-Si(23)-Si(2)	111,5(3)
C(123)-Si(12)-Si(1)	109,6(3)	C(32)-C(31)-C(36)	119,5(8)
C(122)-Si(12)-Si(1)	111,4(3)	C(32)-C(31)-Pb(1)	120,4(6)
C(132)-Si(13)-C(131)	109,8(4)	C(36)-C(31)-Pb(1)	119,8(6)
C(132)-Si(13)-C(133)	109,0(5)	C(31)-C(32)-C(33)	118,2(10)
C(131)-Si(13)-C(133)	104,9(4)	C(31)-C(32)-C(321)	122,3(8)
C(132)-Si(13)-Si(1)	109,1(3)	C(33)-C(32)-C(321)	119,4(9)
C(131)-Si(13)-Si(1)	115,2(3)	C(32)-C(33)-C(34)	121,7(10)
C(133)-Si(13)-Si(1)	108,7(3)	C(35)-C(34)-C(33)	120,4(10)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	106,93(12)	C(34)-C(35)-C(36)	118,4(10)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	108,14(12)	C(35)-C(36)-C(31)	121,8(10)

E.1.13.2 - 12a, Modifikation 2

Fig. 259 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 12a / Modifikation 2

Summenformel	PbSi ₈ C ₂₅ H ₆₀ I
Molmasse	953,58
Temperatur	172(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	nicht bekannt
Metrik	a = 9,7864(5) Å α = 68,876(3)° b = 20,8266(11) Å β = 79,033(4)° c = 23,7023(14) Å γ = 87,298(4)°
Zellvolumen	4422,8(4) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	4 / 1,410 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4,744 mm ⁻¹
F(000)	1874
Kristallgröße	nicht bekannt
Messbereich	2,27° ≤ θ ≤ 27,76° -12 ≤ h ≤ 12; -27 ≤ k ≤ 26; -30 ≤ l ≤ 31
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	45828 / 20160 [R(int) = 0,1225]
Vollständigkeit bis θ = 28,36°	96,7 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	20160 / 3 / 651
GOF	0,613
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0476, wR2 = 0,0632
(alle Daten)	R1 = 0,1517, wR2 = 0,0841
Max, / min, Differenzelektronendichte	1,068 / -1,131 eÅ ⁻³

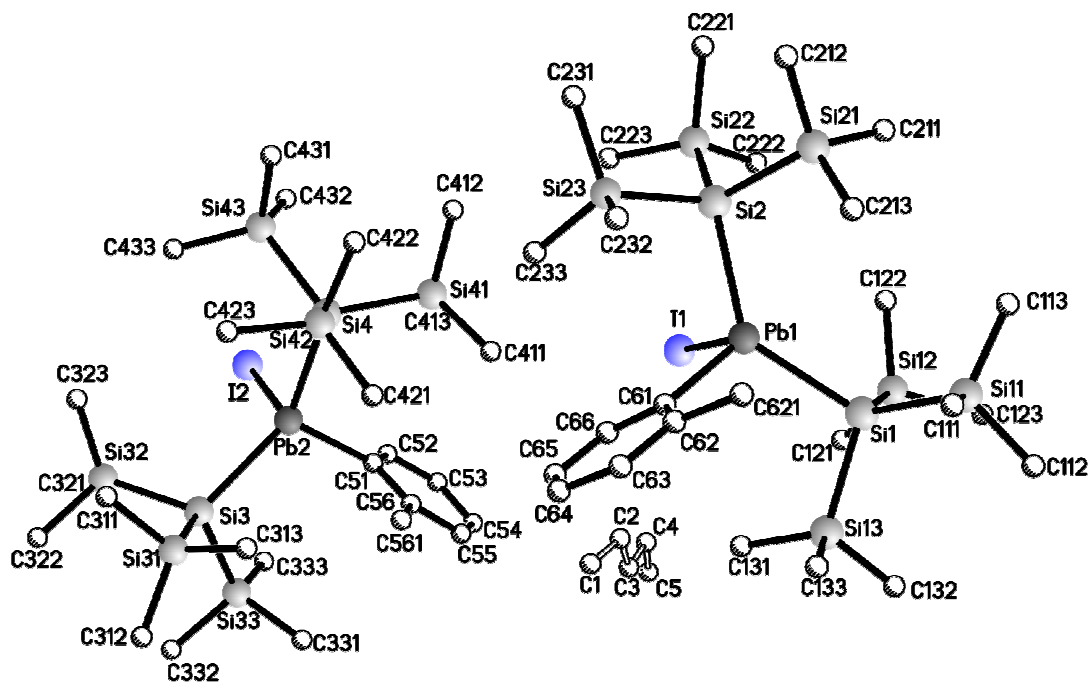


Fig. 260 Molekülstruktur von Verbindung 12a / Modifikation 2. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle von Verbindung 12a sowie ein Molekül kokristallisiertes n-Pentan.

Fig. 261 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **12a** / Modifikation 2

Molekül 1				
Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Pb(1)	880(1)	8519(1)	2968(1)	26(1)
I(1)	-1754(1)	9187(1)	2982(1)	42(1)
Si(1)	360(3)	7442(1)	4036(1)	30(1)
Si(2)	1463(3)	8685(1)	1776(1)	30(1)
Si(11)	1830(3)	6481(1)	4154(1)	37(1)
Si(12)	-1957(3)	7054(1)	4170(1)	41(1)
Si(13)	533(3)	7895(1)	4804(1)	42(1)
Si(21)	2651(3)	7707(1)	1695(1)	35(1)
Si(22)	-520(3)	8832(1)	1305(1)	38(1)
Si(23)	2860(3)	9692(1)	1262(1)	42(1)
C(111)	3748(8)	6690(4)	4011(4)	45(3)
C(112)	1432(10)	5896(4)	4969(4)	53(3)
C(113)	1511(9)	5996(4)	3658(4)	53(3)
C(121)	-3235(8)	7588(4)	4482(4)	49(3)
C(122)	-2293(9)	7025(5)	3439(4)	60(3)
C(123)	-2225(9)	6155(4)	4742(4)	63(3)
C(131)	-380(9)	8731(4)	4681(4)	53(3)
C(132)	-312(10)	7260(5)	5565(4)	63(3)
C(133)	2375(9)	8032(5)	4840(4)	63(3)
C(211)	1345(9)	6999(4)	1892(4)	45(3)
C(212)	3640(9)	7897(4)	904(4)	49(3)
C(213)	3914(9)	7431(4)	2238(4)	47(3)
C(221)	61(9)	8658(4)	572(4)	52(3)
C(222)	-2019(8)	8221(4)	1777(4)	46(3)
C(223)	-1161(9)	9724(4)	1107(4)	53(3)
C(231)	2988(9)	9912(5)	414(4)	57(3)
C(232)	4672(9)	9567(5)	1424(4)	66(3)
C(233)	2129(10)	10442(4)	1459(4)	64(3)
C(61)	2053(9)	9325(4)	3105(4)	27(2)
C(62)	3465(9)	9228(4)	3168(4)	35(2)
C(621)	4200(9)	8586(4)	3159(4)	46(3)
C(63)	4165(10)	9749(5)	3248(4)	50(3)
C(64)	3574(10)	10356(5)	3249(5)	48(3)
C(65)	2215(10)	10431(5)	3215(5)	56(3)
C(66)	1452(10)	9919(4)	3140(4)	42(3)
Molekül 2				
Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Pb(2)	-3515(1)	13509(1)	2021(1)	26(1)
I(2)	-5804(1)	14138(1)	1437(1)	44(1)
Si(3)	-2953(2)	14522(1)	2396(1)	26(1)
Si(4)	-2334(2)	12894(1)	1238(1)	26(1)
Si(31)	-590(3)	14555(1)	2492(1)	33(1)
Si(32)	-3436(3)	15623(1)	1715(1)	35(1)
Si(33)	-4479(3)	14340(1)	3347(1)	35(1)
Si(41)	-3492(3)	11822(1)	1555(1)	38(1)
Si(42)	83(3)	12775(1)	1223(1)	41(1)
Si(43)	-2681(3)	13559(1)	231(1)	40(1)
C(311)	486(8)	15081(4)	1744(4)	47(3)
C(312)	-476(9)	14957(5)	3064(4)	54(3)
C(313)	193(9)	13711(4)	2729(4)	53(3)
C(321)	-5329(8)	15795(4)	1799(4)	47(3)

C(322)	-2625(9)	16293(4)	1917(4)	53(3)
C(323)	-2704(9)	15740(4)	905(4)	48(3)
C(331)	-3940(10)	13604(4)	3994(4)	56(3)
C(332)	-4404(10)	15130(4)	3554(4)	62(3)
C(333)	-6310(8)	14190(4)	3300(4)	47(3)
C(411)	-2985(11)	11207(5)	2276(4)	73(4)
C(412)	-2956(10)	11475(5)	924(4)	68(4)
C(413)	-5402(8)	11895(5)	1674(4)	56(3)
C(421)	529(9)	12258(5)	1997(4)	52(3)
C(422)	827(10)	12287(5)	707(5)	80(4)
C(423)	929(10)	13644(5)	901(5)	73(4)
C(431)	-1443(9)	13263(4)	-324(4)	51(3)
C(432)	-4454(9)	13412(5)	112(4)	61(3)
C(433)	-2361(11)	14496(4)	43(4)	71(4)
C(51)	-4794(10)	12715(4)	2821(4)	34(2)
C(52)	-6225(10)	12650(5)	2884(4)	40(3)
C(53)	-7014(12)	12157(5)	3405(5)	56(3)
C(54)	-6378(14)	11749(6)	3889(5)	67(4)
C(55)	-4966(13)	11811(6)	3829(6)	66(4)
C(56)	-4171(11)	12289(5)	3304(5)	46(3)
C(561)	-2622(10)	12299(5)	3298(4)	62(3)

Kokristallisiertes n-Pentan

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
C(1)	-2300(20)	10319(13)	4409(12)	114(10)
C(2)	-3440(20)	10017(12)	4419(11)	90(9)
C(3)	-4470(20)	9978(14)	4791(13)	92(9)
C(4)	-5550(30)	9791(14)	4742(13)	125(11)
C(5)	-6690(30)	9821(14)	5116(14)	121(11)

Fig. 262 Bindungslängen [Å] von Verbindung 12a / Modifikation 2

Molekül 1			
Pb(1)-C(61)	222,7(8)	Si(13)-C(131)	187,3(8)
Pb(1)-Si(2)	267,2(2)	Si(21)-C(212)	184,9(8)
Pb(1)-Si(1)	268,6(3)	Si(21)-C(211)	186,7(8)
Pb(1)-I(1)	287,21(7)	Si(21)-C(213)	187,6(8)
Si(1)-Si(13)	236,6(3)	Si(22)-C(223)	185,4(8)
Si(1)-Si(12)	236,9(4)	Si(22)-C(221)	187,9(8)
Si(1)-Si(11)	237,4(3)	Si(22)-C(222)	188,4(8)
Si(2)-Si(21)	234,7(3)	Si(23)-C(233)	186,2(8)
Si(2)-Si(23)	235,5(4)	Si(23)-C(231)	187,2(8)
Si(2)-Si(22)	237,1(3)	Si(23)-C(232)	187,1(9)
Si(11)-C(112)	185,2(9)	C(62)-C(63)	139,7(10)
Si(11)-C(113)	187,7(7)	C(62)-C(61)	141,5(11)
Si(11)-C(111)	188,6(8)	C(62)-C(621)	149,3(10)
Si(12)-C(122)	184,5(9)	C(61)-C(66)	136,7(10)
Si(12)-C(121)	185,9(8)	C(63)-C(64)	136,5(11)
Si(12)-C(123)	186,8(9)	C(65)-C(64)	134,7(12)
Si(13)-C(133)	186,1(9)	C(65)-C(66)	141,2(11)
Si(13)-C(132)	187,2(9)		
Molekül 2			
Pb(2)-C(51)	222,1(9)	Pb(2)-I(2)	287,17(7)
Pb(2)-Si(4)	268,0(2)	Si(3)-Si(32)	236,9(4)
Pb(2)-Si(3)	268,0(2)	Si(3)-Si(33)	236,9(4)

Si(3)-Si(31)	237,3(3)	Si(43)-C(433)	186,7(8)
Si(4)-Si(41)	235,3(3)	Si(41)-C(413)	184,4(8)
Si(4)-Si(42)	236,1(3)	Si(41)-C(412)	186,5(8)
Si(4)-Si(43)	237,0(4)	Si(41)-C(411)	186,9(10)
Si(31)-C(313)	182,3(8)	Si(42)-C(423)	185,8(9)
Si(31)-C(312)	185,4(8)	Si(42)-C(422)	188,2(8)
Si(31)-C(311)	185,8(9)	Si(42)-C(421)	188,4(9)
Si(32)-C(323)	184,7(8)	C(51)-C(52)	138,8(11)
Si(32)-C(321)	185,7(8)	C(51)-C(56)	139,6(12)
Si(32)-C(322)	188,0(8)	C(52)-C(53)	140,6(12)
Si(33)-C(333)	186,4(8)	C(54)-C(55)	136,9(14)
Si(33)-C(331)	187,5(9)	C(54)-C(53)	139,4(14)
Si(33)-C(332)	188,8(7)	C(56)-C(55)	139,9(13)
Si(43)-C(432)	186,5(9)	C(56)-C(561)	151,5(12)
Si(43)-C(431)	186,6(8)		
Kokristallisiertes n-Pentan			
C(1)-C(2)	130(2)	C(3)-C(4)	118(2)
C(2)-C(3)	119(2)	C(4)-C(5)	130(3)

Fig. 263 Bindungswinkel [°] von Verbindung 12a / Modifikation 2

Molekül 1			
C(61)-Pb(1)-Si(2)	108,3(2)	C(132)-Si(13)-C(131)	108,2(4)
C(61)-Pb(1)-Si(1)	108,5(2)	C(133)-Si(13)-Si(1)	112,1(3)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	135,75(7)	C(132)-Si(13)-Si(1)	108,0(3)
C(61)-Pb(1)-I(1)	96,4(2)	C(131)-Si(13)-Si(1)	112,0(3)
Si(2)-Pb(1)-I(1)	98,30(5)	C(212)-Si(21)-C(211)	110,1(4)
Si(1)-Pb(1)-I(1)	101,12(6)	C(212)-Si(21)-C(213)	108,1(4)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	109,51(14)	C(211)-Si(21)-C(213)	109,4(4)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	108,66(13)	C(212)-Si(21)-Si(2)	110,3(3)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	108,01(13)	C(211)-Si(21)-Si(2)	108,4(3)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	105,14(11)	C(213)-Si(21)-Si(2)	110,6(3)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	107,52(11)	C(223)-Si(22)-C(221)	108,4(4)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	117,80(12)	C(223)-Si(22)-C(222)	108,3(4)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	111,59(14)	C(221)-Si(22)-C(222)	107,6(4)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	109,31(13)	C(223)-Si(22)-Si(2)	111,9(3)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	107,10(14)	C(221)-Si(22)-Si(2)	106,1(3)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	107,33(12)	C(222)-Si(22)-Si(2)	114,3(3)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	107,33(11)	C(233)-Si(23)-C(231)	108,2(4)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	114,23(12)	C(233)-Si(23)-C(232)	108,0(4)
C(112)-Si(11)-C(113)	108,4(4)	C(231)-Si(23)-C(232)	107,4(4)
C(112)-Si(11)-C(111)	104,3(4)	C(233)-Si(23)-Si(2)	113,0(3)
C(113)-Si(11)-C(111)	109,6(4)	C(231)-Si(23)-Si(2)	107,8(3)
C(112)-Si(11)-Si(1)	108,1(3)	C(232)-Si(23)-Si(2)	112,2(3)
C(113)-Si(11)-Si(1)	111,2(3)	C(63)-C(62)-C(61)	118,2(8)
C(111)-Si(11)-Si(1)	114,9(3)	C(63)-C(62)-C(621)	120,1(8)
C(122)-Si(12)-C(121)	112,1(4)	C(61)-C(62)-C(621)	121,8(7)
C(122)-Si(12)-C(123)	106,6(4)	C(66)-C(61)-C(62)	117,7(8)
C(121)-Si(12)-C(123)	106,1(4)	C(66)-C(61)-Pb(1)	122,3(7)
C(122)-Si(12)-Si(1)	109,9(3)	C(62)-C(61)-Pb(1)	120,0(6)
C(121)-Si(12)-Si(1)	111,5(3)	C(64)-C(63)-C(62)	123,6(9)
C(123)-Si(12)-Si(1)	110,3(3)	C(64)-C(65)-C(66)	121,0(9)
C(133)-Si(13)-C(132)	108,1(4)	C(61)-C(66)-C(65)	121,7(9)
C(133)-Si(13)-C(131)	108,2(4)	C(65)-C(64)-C(63)	117,8(9)

Molekül 2			
C(51)-Pb(2)-Si(4)	107,3(2)	C(331)-Si(33)-C(332)	106,2(4)
C(51)-Pb(2)-Si(3)	107,2(2)	C(333)-Si(33)-Si(3)	111,6(3)
Si(4)-Pb(2)-Si(3)	139,38(7)	C(331)-Si(33)-Si(3)	112,3(3)
C(51)-Pb(2)-I(2)	95,9(2)	C(332)-Si(33)-Si(3)	108,5(3)
Si(4)-Pb(2)-I(2)	99,27(5)	C(432)-Si(43)-C(431)	105,6(4)
Si(3)-Pb(2)-I(2)	97,84(5)	C(432)-Si(43)-C(433)	110,1(5)
Si(32)-Si(3)-Si(33)	106,76(13)	C(431)-Si(43)-C(433)	109,1(4)
Si(32)-Si(3)-Si(31)	106,92(13)	C(432)-Si(43)-Si(4)	112,0(3)
Si(33)-Si(3)-Si(31)	111,49(13)	C(431)-Si(43)-Si(4)	108,1(3)
Si(32)-Si(3)-Pb(2)	112,32(11)	C(433)-Si(43)-Si(4)	111,7(3)
Si(33)-Si(3)-Pb(2)	106,45(11)	C(413)-Si(41)-C(412)	107,6(4)
Si(31)-Si(3)-Pb(2)	112,80(11)	C(413)-Si(41)-C(411)	109,3(5)
Si(41)-Si(4)-Si(42)	112,01(13)	C(412)-Si(41)-C(411)	109,1(4)
Si(41)-Si(4)-Si(43)	108,57(13)	C(413)-Si(41)-Si(4)	112,6(3)
Si(42)-Si(4)-Si(43)	108,56(14)	C(412)-Si(41)-Si(4)	107,0(3)
Si(41)-Si(4)-Pb(2)	106,71(11)	C(411)-Si(41)-Si(4)	111,1(3)
Si(42)-Si(4)-Pb(2)	111,34(10)	C(423)-Si(42)-C(422)	108,3(5)
Si(43)-Si(4)-Pb(2)	109,60(11)	C(423)-Si(42)-C(421)	111,3(4)
C(313)-Si(31)-C(312)	108,7(4)	C(422)-Si(42)-C(421)	105,3(4)
C(313)-Si(31)-C(311)	106,5(4)	C(423)-Si(42)-Si(4)	108,9(3)
C(312)-Si(31)-C(311)	108,5(4)	C(422)-Si(42)-Si(4)	109,2(3)
C(313)-Si(31)-Si(3)	113,7(3)	C(421)-Si(42)-Si(4)	113,6(3)
C(312)-Si(31)-Si(3)	108,8(3)	C(52)-C(51)-C(56)	117,7(9)
C(311)-Si(31)-Si(3)	110,5(3)	C(52)-C(51)-Pb(2)	122,4(7)
C(323)-Si(32)-C(321)	109,8(4)	C(56)-C(51)-Pb(2)	119,7(7)
C(323)-Si(32)-C(322)	108,5(4)	C(51)-C(52)-C(53)	121,2(10)
C(321)-Si(32)-C(322)	105,9(4)	C(55)-C(54)-C(53)	118,7(11)
C(323)-Si(32)-Si(3)	111,7(3)	C(51)-C(56)-C(55)	120,9(10)
C(321)-Si(32)-Si(3)	112,4(3)	C(51)-C(56)-C(561)	123,6(10)
C(322)-Si(32)-Si(3)	108,3(3)	C(55)-C(56)-C(561)	115,6(11)
C(333)-Si(33)-C(331)	109,4(4)	C(54)-C(55)-C(56)	121,2(12)
C(333)-Si(33)-C(332)	108,7(4)	C(54)-C(53)-C(52)	120,1(11)
C(3)-C(2)-C(1)	123(3)	C(3)-C(4)-C(5)	121(3)
C(4)-C(3)-C(2)	122(4)		

E.1.14 – PbHyp₂I^mTol (13a)

Fig. 264 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 13a

Summenformel	PbSi ₈ C ₂₅ H ₆₅
Molmasse	924,58
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1
Metrik	a = 9,8355(3) Å α = 78,329(2)° b = 12,8393(4) Å β = 89,274(2)° c = 19,1882(6) Å γ = 69,785(2)°
Zellvolumen	2222,51(12) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	2 / 1,382 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4,719 mm ⁻¹
F(000)	924
Kristallgröße	0,6 x 0,3 x 0,3 mm ³
Messbereich	2,28° ≤ θ ≤ 28,30° -13 ≤ h ≤ 13; -17 ≤ k ≤ 16; -25 ≤ l ≤ 25
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	30144 / 10947 [R(int) = 0,0903]
Vollständigkeit bis θ = 28,38°	99,2 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	10947 / 190 / 398
GOF	0,881
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0409, wR2 = 0,0949
(alle Daten)	R1 = 0,0757, wR2 = 0,1063
Max. / min. Differenzelektronendichte	1,456 / -0,604 eÅ ⁻³

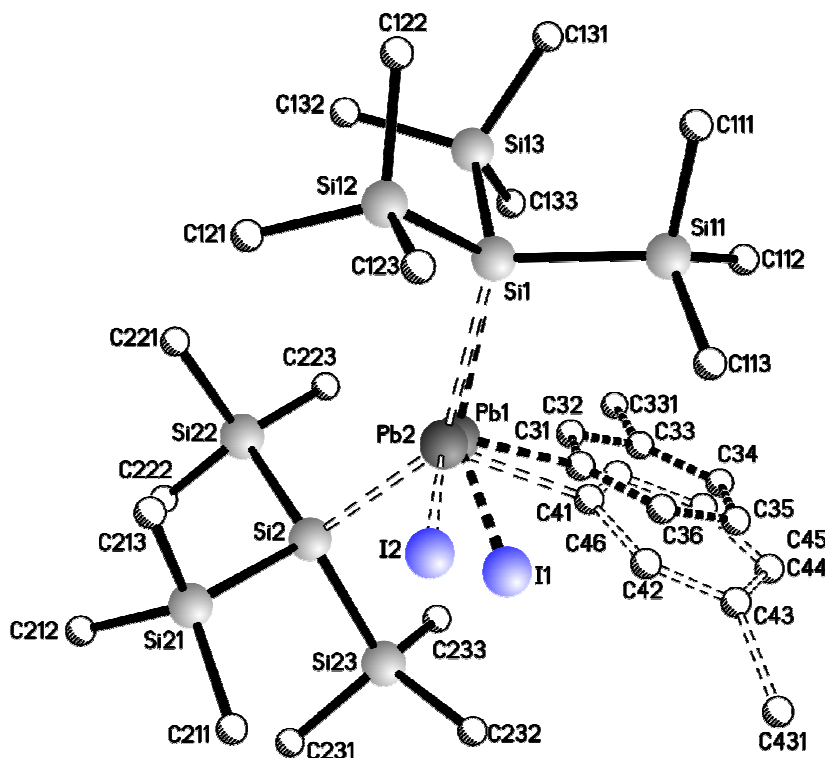


Fig. 265 Molekülstruktur von Verbindung 13a mit einer Lagefehlordnung des zentralen Bereichs aus Blei und Iod sowie des m-Tolyl-Restes mit einfacher Symmetrie.

Fig. 266 Atomkoordinaten ($x 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **13a** sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Pb(1)	1944(1)	6353(1)	2409(1)	38(1)	0,5054(13)
Pb(2)	1688(1)	6166(1)	2591(1)	37(1)	0,4946(13)
I(1)	-857(1)	6157(1)	2576(1)	61(1)	0,5054(13)
I(2)	-658(1)	5542(1)	3203(1)	56(1)	0,4946(13)
Si(1)	3472(1)	4223(1)	2304(1)	47(1)	
Si(11)	2440(2)	3859(2)	1317(1)	94(1)	
Si(12)	3634(2)	2813(1)	3322(1)	69(1)	
Si(13)	5843(2)	4191(1)	2053(1)	54(1)	
Si(2)	1673(1)	7748(1)	3302(1)	39(1)	
Si(21)	658(2)	7320(2)	4395(1)	68(1)	
Si(22)	4041(2)	7712(1)	3495(1)	58(1)	
Si(23)	147(2)	9536(1)	2660(1)	53(1)	
C(111)	3369(8)	2311(7)	1313(5)	120(3)	
C(112)	2793(11)	4712(8)	462(4)	140(4)	
C(113)	457(8)	4114(9)	1366(7)	161(5)	
C(121)	4022(9)	3253(7)	4134(4)	95(2)	
C(122)	5157(9)	1476(5)	3240(5)	124(4)	
C(123)	1949(9)	2469(8)	3434(5)	121(3)	
C(131)	6737(7)	3033(5)	1565(4)	79(2)	
C(132)	6952(6)	3904(6)	2895(4)	85(2)	
C(133)	5846(9)	5533(6)	1474(5)	106(3)	
C(211)	-1378(7)	7829(6)	4296(4)	90(2)	
C(212)	1193(9)	8085(9)	5028(4)	123(3)	
C(213)	1375(9)	5757(8)	4797(6)	152(5)	
C(221)	5133(6)	6306(5)	4069(4)	77(2)	
C(222)	4015(7)	8874(5)	3955(5)	98(3)	
C(223)	4909(9)	7953(9)	2663(5)	126(3)	
C(231)	-353(6)	10492(5)	3306(3)	67(2)	
C(232)	-1552(7)	9462(5)	2264(4)	85(2)	
C(233)	1131(8)	10159(6)	1951(4)	102(3)	
C(31)	1621(6)	7425(9)	1291(4)	44(2)	0,5054(13)
C(32)	2666(9)	7901(7)	1060(4)	51(2)	0,5054(13)
C(33)	2577(11)	8544(8)	358(5)	71(3)	0,5054(13)
C(331)	3949(17)	9062(15)	177(8)	129(6)	0,5054(13)
C(34)	1518(9)	8680(7)	-122(4)	48(2)	0,5054(13)
C(35)	353(18)	8172(14)	129(6)	70(4)	0,5054(13)
C(36)	506(11)	7551(10)	842(5)	65(3)	0,5054(13)
C(41)	690(6)	7075(7)	1481(4)	54(2)	0,4946(13)
C(42)	-707(10)	7126(8)	1312(5)	69(3)	0,4946(13)
C(43)	-1426(12)	7713(9)	635(6)	97(4)	0,4946(13)
C(431)	-3267(15)	8090(20)	618(9)	190(12)	0,4946(13)
C(44)	-723(13)	8131(11)	109(5)	95(4)	0,4946(13)
C(45)	758(16)	8170(13)	309(6)	78(4)	0,4946(13)
C(46)	1391(12)	7596(13)	1004(5)	63(3)	0,4946(13)

Fig. 267 Bindungslängen [$\text{\AA}$] von Verbindung **13a**

Si(1)-Si(12)	2,344(2)	Si(1)-Pb(1)	2,6747(18)
Si(1)-Si(11)	2,360(2)	Si(13)-C(133)	1,852(7)
Si(1)-Si(13)	2,3642(19)	Si(13)-C(132)	1,860(7)
Si(1)-Pb(2)	2,6672(17)	Si(13)-C(131)	1,870(6)

Si(11)-C(113)	1,867(8)	Si(21)-C(212)	1,890(8)
Si(11)-C(111)	1,879(8)	Pb(1)-C(31)	2,263(7)
Si(11)-C(112)	1,880(10)	Pb(1)-I(1)	2,8602(9)
Si(12)-C(121)	1,848(8)	C(31)-C(36)	1,347(9)
Si(12)-C(123)	1,856(7)	C(31)-C(32)	1,392(9)
Si(12)-C(122)	1,882(7)	C(32)-C(33)	1,418(11)
Si(2)-Si(22)	2,3466(18)	C(33)-C(34)	1,341(12)
Si(2)-Si(21)	2,358(2)	C(33)-C(331)	1,703(15)
Si(2)-Si(23)	2,3583(18)	C(34)-C(35)	1,531(16)
Si(2)-Pb(2)	2,6606(17)	C(35)-C(36)	1,418(12)
Si(2)-Pb(1)	2,6663(17)	Pb(2)-C(41)	2,263(7)
Si(23)-C(231)	1,863(6)	Pb(2)-I(2)	2,8596(8)
Si(23)-C(233)	1,867(7)	C(41)-C(46)	1,347(9)
Si(23)-C(232)	1,884(6)	C(41)-C(42)	1,392(9)
Si(22)-C(223)	1,821(8)	C(42)-C(43)	1,419(11)
Si(22)-C(222)	1,874(7)	C(43)-C(44)	1,343(12)
Si(22)-C(221)	1,875(6)	C(43)-C(431)	1,704(15)
Si(21)-C(211)	1,878(6)	C(44)-C(45)	1,531(16)
Si(21)-C(213)	1,879(8)	C(45)-C(46)	1,419(12)

Fig. 268 Bindungswinkel [°] von Verbindung 13a

Si(12)-Si(1)-Pb(2)	106,20(7)	Si(23)-Si(2)-Pb(2)	108,98(6)
Si(11)-Si(1)-Pb(2)	108,48(7)	Si(22)-Si(2)-Pb(1)	104,31(6)
Si(13)-Si(1)-Pb(2)	114,78(6)	Si(21)-Si(2)-Pb(1)	116,96(7)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	115,88(7)	Si(23)-Si(2)-Pb(1)	104,57(6)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	107,38(7)	Pb(2)-Si(2)-Pb(1)	10,74(2)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	105,97(6)	C(231)-Si(23)-C(233)	107,0(3)
Pb(2)-Si(1)-Pb(1)	10,71(2)	C(231)-Si(23)-C(232)	109,3(3)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	110,37(10)	C(233)-Si(23)-C(232)	110,5(4)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	108,30(8)	C(231)-Si(23)-Si(2)	106,6(2)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	108,68(9)	C(233)-Si(23)-Si(2)	111,2(2)
C(133)-Si(13)-C(132)	109,5(4)	C(232)-Si(23)-Si(2)	112,0(2)
C(133)-Si(13)-C(131)	106,8(3)	C(223)-Si(22)-C(222)	106,1(4)
C(132)-Si(13)-C(131)	108,2(3)	C(223)-Si(22)-C(221)	110,2(4)
C(133)-Si(13)-Si(1)	112,4(3)	C(222)-Si(22)-C(221)	109,2(3)
C(132)-Si(13)-Si(1)	110,4(2)	C(223)-Si(22)-Si(2)	112,2(3)
C(131)-Si(13)-Si(1)	109,4(2)	C(222)-Si(22)-Si(2)	110,4(2)
C(113)-Si(11)-C(111)	107,1(4)	C(221)-Si(22)-Si(2)	108,8(2)
C(113)-Si(11)-C(112)	110,3(5)	C(211)-Si(21)-C(213)	109,2(4)
C(111)-Si(11)-C(112)	108,2(4)	C(211)-Si(21)-C(212)	108,3(4)
C(113)-Si(11)-Si(1)	113,5(3)	C(213)-Si(21)-C(212)	108,2(5)
C(111)-Si(11)-Si(1)	107,1(3)	C(211)-Si(21)-Si(2)	111,8(2)
C(112)-Si(11)-Si(1)	110,5(3)	C(213)-Si(21)-Si(2)	111,8(3)
C(121)-Si(12)-C(123)	108,3(4)	C(212)-Si(21)-Si(2)	107,3(3)
C(121)-Si(12)-C(122)	108,5(4)	C(31)-Pb(1)-Si(2)	106,9(3)
C(123)-Si(12)-C(122)	107,6(4)	C(31)-Pb(1)-Si(1)	106,3(3)
C(121)-Si(12)-Si(1)	110,8(2)	Si(2)-Pb(1)-Si(1)	139,82(6)
C(123)-Si(12)-Si(1)	112,6(4)	C(31)-Pb(1)-I(1)	100,40(9)
C(122)-Si(12)-Si(1)	108,8(3)	Si(2)-Pb(1)-I(1)	96,63(4)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	110,66(8)	Si(1)-Pb(1)-I(1)	99,00(5)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	111,69(7)	C(36)-C(31)-C(32)	120,3(7)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	108,51(7)	C(36)-C(31)-Pb(1)	121,7(5)
Si(22)-Si(2)-Pb(2)	110,56(6)	C(32)-C(31)-Pb(1)	117,8(4)

Si(21)-Si(2)-Pb(2)	106,25(7)	C(31)-C(32)-C(33)	121,4(8)
C(34)-C(33)-C(32)	121,4(8)	Si(1)-Pb(2)-I(2)	102,50(5)
C(34)-C(33)-C(331)	124,0(8)	C(46)-C(41)-C(42)	120,5(7)
C(32)-C(33)-C(331)	114,6(9)	C(46)-C(41)-Pb(2)	121,5(4)
C(33)-C(34)-C(35)	117,5(7)	C(42)-C(41)-Pb(2)	118,0(4)
C(36)-C(35)-C(34)	117,8(10)	C(41)-C(42)-C(43)	121,3(8)
C(31)-C(36)-C(35)	121,5(9)	C(44)-C(43)-C(42)	120,9(8)
C(41)-Pb(2)-Si(2)	107,3(2)	C(44)-C(43)-C(431)	123,5(8)
C(41)-Pb(2)-Si(1)	99,5(2)	C(42)-C(43)-C(431)	114,3(9)
Si(2)-Pb(2)-Si(1)	140,60(5)	C(43)-C(44)-C(45)	117,4(7)
C(41)-Pb(2)-I(2)	100,33(9)	C(46)-C(45)-C(44)	117,5(10)
Si(2)-Pb(2)-I(2)	100,51(5)	C(41)-C(46)-C(45)	121,4(9)

E.1.15 – PbHyp₂I^{Pr}Tol (14a)

Fig. 269 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 14a

Summenformel	PbSi ₈ C ₂₅ H ₆₁ I
Molmasse	920,55
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2(1)/c
Metrik	a = 13,4266(8) Å α = 90° b = 18,2128(11) Å β = 109,360(2)° c = 18,8148(12) Å γ = 90°
Zellvolumen	4340,7(5) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	4 / 1,409 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4,832 mm ⁻¹
F(000)	1832
Kristallgröße	nicht feststellbar
Messbereich	2,24° ≤ θ ≤ 27,00° -17 ≤ h ≤ 17; -23 ≤ k ≤ 23; -24 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige Vollständigkeit bis θ = 28,38°	39446 / 9466 [R(int) = 0,2734] 99,9 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	9466 / 0 / 317
GOF	1,011
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0891, wR2 = 0,1971
(alle Daten)	R1 = 0,2218, wR2 = 0,2935
Max. / min. Differenzelektronendichte	1,502 / -1,778 eÅ ⁻³

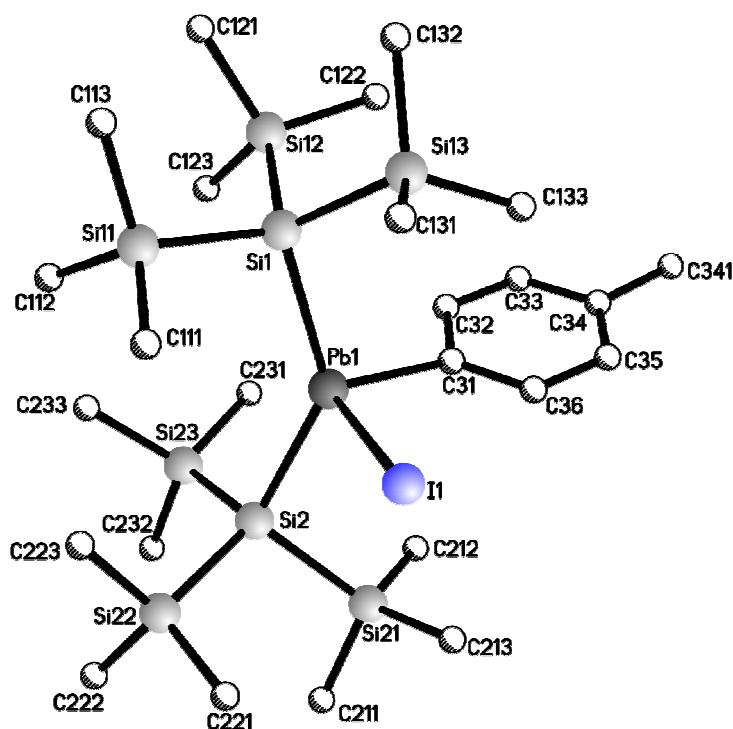


Fig. 270 Molekülstruktur von Verbindung 14a

Fig. 271 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **14a**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Pb(1)	1965(1)	2269(1)	2134(1)	34(1)
I(1)	1787(1)	2816(1)	3520(1)	56(1)
Si(1)	-22(4)	1825(3)	1487(3)	35(1)
Si(2)	3905(4)	1716(3)	2639(3)	38(1)
Si(11)	-264(5)	710(3)	2033(3)	44(1)
Si(12)	-301(4)	1696(3)	191(3)	37(1)
Si(13)	-1178(5)	2748(4)	1637(3)	46(1)
Si(21)	5065(5)	2732(4)	2980(4)	57(2)
Si(22)	4172(5)	959(4)	3709(4)	52(2)
Si(23)	4230(5)	1082(4)	1653(4)	51(2)
C(111)	95(18)	817(14)	3079(12)	57(6)
C(112)	590(20)	-10(12)	1793(14)	63(7)
C(113)	-1697(18)	421(17)	1591(15)	76(8)
C(121)	-1509(18)	1117(13)	-264(12)	56(6)
C(122)	-507(19)	2618(12)	-303(12)	59(7)
C(123)	854(16)	1207(12)	43(14)	55(6)
C(131)	-1450(20)	2645(15)	2562(12)	65(7)
C(132)	-2460(20)	2621(17)	852(15)	81(9)
C(133)	-630(20)	3690(11)	1554(14)	62(7)
C(211)	6376(18)	2379(18)	3516(15)	81(9)
C(212)	5150(20)	3202(17)	2142(16)	85(9)
C(213)	4700(20)	3406(15)	3629(17)	88(10)
C(221)	4370(30)	1509(18)	4574(14)	90(10)
C(222)	5390(20)	413(16)	3817(18)	90(10)
C(223)	3040(20)	319(19)	3587(18)	116(14)
C(231)	3910(20)	1658(15)	767(13)	72(8)
C(232)	5672(19)	817(18)	1930(16)	84(9)
C(233)	3420(20)	225(14)	1445(16)	81(9)
C(31)	2060(14)	3335(10)	1592(10)	31(4)
C(32)	2013(15)	3337(11)	801(11)	41(5)
C(33)	1870(19)	3991(14)	416(14)	62(7)
C(34)	1878(18)	4666(12)	755(14)	52(6)
C(35)	2004(19)	4677(11)	1494(14)	57(6)
C(36)	2131(16)	4013(12)	1918(12)	49(6)
C(341)	1700(20)	5359(14)	260(15)	74(8)

Fig. 272 Bindungslängen [$\text{\AA}$] von Verbindung **14a**

Pb(1)-I(1)	2,8738(15)	Si(11)-C(112)	1,89(2)
Pb(1)-Si(1)	2,664(5)	Si(11)-C(113)	1,90(2)
Pb(1)-Si(2)	2,658(6)	Si(12)-C(121)	1,88(2)
Pb(1)-C(31)	2,216(18)	Si(12)-C(122)	1,89(2)
Si(1)-Si(11)	2,346(8)	Si(12)-C(123)	1,89(2)
Si(1)-Si(12)	2,353(8)	Si(13)-C(131)	1,90(2)
Si(1)-Si(13)	2,368(8)	Si(13)-C(132)	1,88(3)
Si(2)-Si(21)	2,366(9)	Si(13)-C(133)	1,89(2)
Si(2)-Si(22)	2,369(8)	Si(21)-C(211)	1,83(3)
Si(2)-Si(23)	2,345(8)	Si(21)-C(212)	1,83(3)
Si(11)-C(111)	1,88(2)	Si(21)-C(213)	1,90(3)

Si(22)-C(221)	1,85(3)	C(31)-C(32)	1,47(3)
Si(22)-C(222)	1,87(3)	C(33)-C(32)	1,37(3)
Si(22)-C(223)	1,87(3)	C(33)-C(34)	1,38(3)
Si(23)-C(231)	1,89(3)	C(34)-C(35)	1,34(3)
Si(23)-C(232)	1,89(2)	C(34)-C(341)	1,54(3)
Si(23)-C(233)	1,87(3)	C(36)-C(35)	1,43(3)
C(31)-C(36)	1,37(3)		

Fig. 273 Bindungswinkel [°] von Verbindung **14a**

C(31)-Pb(1)-Si(2)	107,3(5)	C(112)-Si(11)-C(113)	108,0(13)
C(31)-Pb(1)-Si(1)	104,9(5)	C(111)-Si(11)-Si(1)	110,2(8)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	139,67(17)	C(112)-Si(11)-Si(1)	108,2(8)
C(31)-Pb(1)-I(1)	98,6(5)	C(113)-Si(11)-Si(1)	108,4(9)
Si(2)-Pb(1)-I(1)	100,01(13)	C(211)-Si(21)-C(212)	108,2(13)
Si(1)-Pb(1)-I(1)	98,50(12)	C(211)-Si(21)-C(213)	106,0(13)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	111,7(3)	C(212)-Si(21)-C(213)	110,7(14)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	111,8(3)	C(211)-Si(21)-Si(2)	107,5(11)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	107,9(3)	C(212)-Si(21)-Si(2)	110,9(10)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	109,0(3)	C(213)-Si(21)-Si(2)	113,2(8)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	107,2(2)	C(221)-Si(22)-C(223)	108,6(16)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	109,1(3)	C(221)-Si(22)-C(222)	109,1(14)
C(132)-Si(13)-C(133)	109,1(12)	C(223)-Si(22)-C(222)	109,3(16)
C(132)-Si(13)-C(131)	107,7(13)	C(221)-Si(22)-Si(2)	111,6(10)
C(133)-Si(13)-C(131)	111,2(12)	C(223)-Si(22)-Si(2)	111,8(10)
C(132)-Si(13)-Si(1)	106,7(9)	C(222)-Si(22)-Si(2)	106,4(10)
C(133)-Si(13)-Si(1)	110,3(8)	C(233)-Si(23)-C(231)	109,3(12)
C(131)-Si(13)-Si(1)	111,7(8)	C(233)-Si(23)-C(232)	108,5(14)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	108,8(3)	C(231)-Si(23)-C(232)	107,4(13)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	111,7(3)	C(233)-Si(23)-Si(2)	109,2(9)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	108,9(3)	C(231)-Si(23)-Si(2)	112,0(9)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	108,8(3)	C(232)-Si(23)-Si(2)	110,4(9)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	106,3(3)	C(36)-C(31)-C(32)	115,2(17)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	112,2(3)	C(36)-C(31)-Pb(1)	126,2(14)
C(121)-Si(12)-C(122)	108,0(11)	C(32)-C(31)-Pb(1)	118,6(13)
C(121)-Si(12)-C(123)	107,1(10)	C(32)-C(33)-C(34)	123(2)
C(122)-Si(12)-C(123)	109,8(11)	C(33)-C(32)-C(31)	119(2)
C(121)-Si(12)-Si(1)	110,1(7)	C(35)-C(34)-C(33)	118(2)
C(122)-Si(12)-Si(1)	111,6(7)	C(35)-C(34)-C(341)	124(2)
C(123)-Si(12)-Si(1)	110,1(8)	C(33)-C(34)-C(341)	118(2)
C(111)-Si(11)-C(112)	110,9(11)	C(31)-C(36)-C(35)	122(2)
C(111)-Si(11)-C(113)	111,0(12)	C(34)-C(35)-C(36)	121(2)

E.1.16 – [K(THF)₃][PbHyp₂^PTol] (14k)

Fig. 274 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 14k

Summenformel	KPbSi ₈ C ₃₇ H ₈₅ O ₃
Molmasse	1049,06
Temperatur	172(2)K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	nicht feststellbar
Metrik	a = 19,4861(5) Å α = 90° b = 15,3310(3) Å β = 95,207(2)° c = 18,7670(4) Å γ = 90°
Zellvolumen	5583,3(2) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	4 / 1,248 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3,296 mm ⁻¹
F(000)	2176
Kristallgröße	nicht feststellbar
Messbereich	1,69° ≤ θ ≤ 30,47° -27 ≤ h ≤ 27; -21 ≤ k ≤ 21; -22 ≤ l ≤ 26
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	115594 / 16890 [R(int) = 0,1085]
Vollständigkeit bis θ = 28,38°	99,4 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	16890 / 0 / 451
GOF	0,784
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0368, wR2 = 0,0652
(alle Daten)	R1 = 0,0949, wR2 = 0,0736
Max. / min. Differenzelektronendichte	1,679 / -0,569 eÅ ⁻³

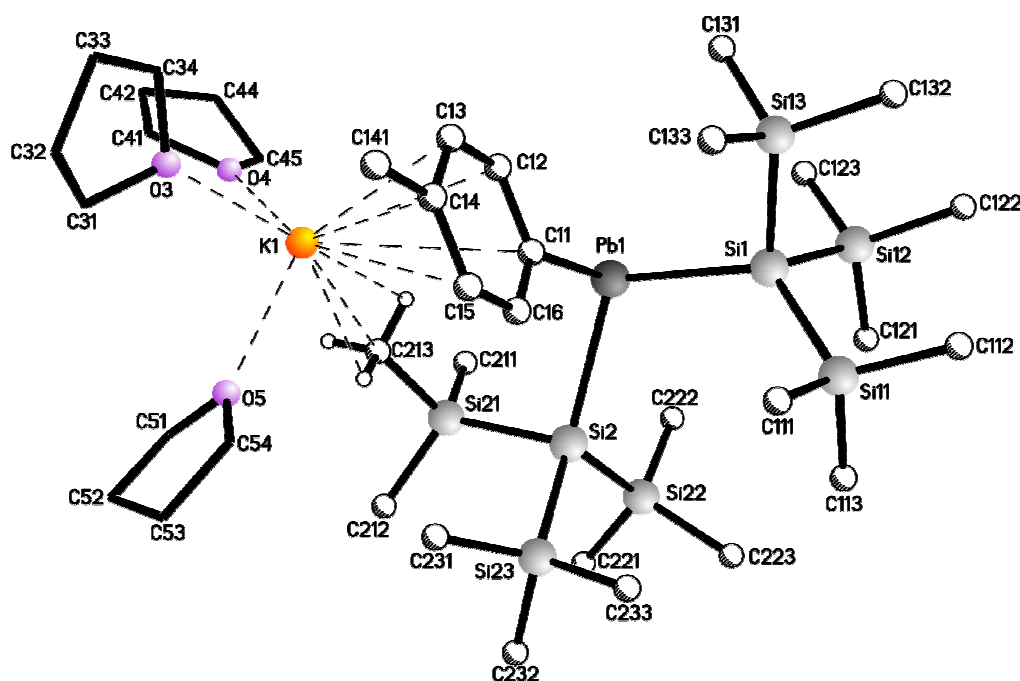


Fig. 275 Molekülstruktur von Verbindung 14k in Form eines getrennten Ionenpaares.

Fig. 276 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **14k**.

Plumbanid-Anion				
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Pb(1)	2245(1)	4778(1)	3245(1)	35(1)
Si(1)	1338(1)	3430(1)	3441(1)	35(1)
Si(2)	3542(1)	4099(1)	3039(1)	32(1)
Si(11)	1447(1)	2009(1)	3023(1)	51(1)
Si(12)	1308(1)	3332(1)	4686(1)	45(1)
Si(13)	239(1)	3911(1)	2991(1)	56(1)
Si(21)	4097(1)	5441(1)	2902(1)	39(1)
Si(22)	4127(1)	3570(1)	4101(1)	46(1)
Si(23)	3912(1)	3251(1)	2101(1)	43(1)
C(111)	1405(2)	1970(3)	2025(2)	61(1)
C(112)	759(4)	1274(3)	3301(3)	145(3)
C(113)	2279(3)	1506(3)	3378(3)	110(2)
C(121)	2099(2)	2805(3)	5106(2)	67(1)
C(122)	577(3)	2677(4)	4985(3)	106(2)
C(123)	1271(3)	4448(3)	5079(3)	95(2)
C(131)	95(3)	5061(3)	3307(3)	99(2)
C(132)	-489(2)	3225(4)	3278(4)	140(3)
C(133)	128(2)	3904(3)	1985(2)	60(1)
C(211)	4118(2)	6094(2)	3748(2)	57(1)
C(212)	5008(2)	5392(2)	2627(3)	59(1)
C(213)	3596(2)	6101(2)	2190(2)	51(1)
C(221)	5084(2)	3754(3)	4162(2)	66(1)
C(222)	3816(3)	4132(3)	4900(2)	70(1)
C(223)	4019(3)	2357(3)	4213(2)	69(1)
C(231)	3813(2)	3852(3)	1221(2)	69(1)
C(232)	4853(2)	2965(2)	2258(2)	57(1)
C(233)	3445(2)	2183(3)	1961(3)	66(1)
C(11)	1847(2)	5003(2)	2039(2)	35(1)
C(12)	1392(2)	5694(2)	1875(2)	42(1)
C(13)	1085(2)	5838(2)	1184(2)	50(1)
C(14)	1228(2)	5305(3)	619(2)	49(1)
C(141)	894(3)	5452(3)	-132(2)	73(2)
C(15)	1680(2)	4618(2)	777(2)	51(1)
C(16)	1977(2)	4469(2)	1469(2)	45(1)
Kation: dreifach durch THF koordiniertes Kalium				
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
K(1)	2489(1)	6606(1)	938(1)	56(1)
O(3)	2018(2)	7447(2)	-231(2)	83(1)
O(4)	2794(2)	8208(2)	1438(2)	91(1)
O(5)	3385(2)	5929(2)	95(2)	67(1)
C(31)	2313(3)	7499(5)	-888(4)	139(3)
C(32)	1741(5)	7497(4)	-1450(3)	115(2)
C(33)	1178(4)	7883(5)	-1108(4)	122(2)
C(34)	1390(3)	7879(4)	-363(4)	102(2)
C(41)	2787(5)	8963(4)	1022(4)	165(4)
C(42)	2839(5)	9712(4)	1474(5)	172(4)
C(44)	2833(6)	9404(5)	2152(5)	82(4)
C(45)	2955(5)	8488(4)	2117(4)	169(4)
C(51)	4037(3)	6284(4)	56(4)	111(2)
C(52)	4267(4)	5991(7)	-624(5)	178(4)
C(53)	3888(5)	5231(5)	-793(5)	163(4)
C(54)	3268(3)	5249(3)	-419(3)	86(2)

Fig. 277 Bindungslängen [$\text{\AA}$] von Verbindung **14k**

Plumbanid-Anion			
Pb(1)-C(11)	2,351(4)	Si(11)-C(111)	1,870(4)
Pb(1)-Si(1)	2,7653(10)	Si(12)-C(121)	1,852(5)
Pb(1)-Si(2)	2,7935(10)	Si(12)-C(123)	1,866(4)
Si(1)-Si(11)	2,3304(14)	Si(12)-C(122)	1,871(5)
Si(1)-Si(12)	2,3472(15)	Si(23)-C(233)	1,880(4)
Si(1)-Si(13)	2,3486(16)	Si(23)-C(232)	1,882(4)
Si(2)-Si(22)	2,3500(16)	Si(23)-C(231)	1,885(4)
Si(2)-Si(21)	2,3503(13)	Si(13)-C(133)	1,881(4)
Si(2)-Si(23)	2,3535(14)	Si(13)-C(132)	1,883(5)
Si(21)-C(211)	1,873(4)	Si(13)-C(131)	1,889(5)
Si(21)-C(213)	1,878(4)	C(14)-C(15)	1,387(5)
Si(21)-C(212)	1,895(4)	C(14)-C(13)	1,388(5)
Si(22)-C(222)	1,877(4)	C(14)-C(141)	1,513(6)
Si(22)-C(221)	1,879(4)	C(11)-C(16)	1,388(5)
Si(22)-C(223)	1,885(4)	C(11)-C(12)	1,398(5)
Si(11)-C(112)	1,862(5)	C(15)-C(16)	1,392(5)
Si(11)-C(113)	1,863(5)	C(12)-C(13)	1,395(5)
Kation: dreifach durch THF koordiniertes Kalium			
K(1)-O(3)	2,636(3)	C(45)-C(44)	1,426(8)
K(1)-O(5)	2,669(3)	O(5)-C(51)	1,391(6)
K(1)-O(4)	2,676(3)	O(5)-C(54)	1,425(5)
K(1)-C(13)	3,052(4)	C(34)-C(33)	1,422(8)
K(1)-C(213)	3,138(4)	C(51)-C(52)	1,462(9)
K(1)-C(14)	3,180(4)	C(31)-C(32)	1,464(9)
K(1)-C(12)	3,210(4)	C(52)-C(53)	1,400(10)
K(1)-C(15)	3,432(4)	C(54)-C(53)	1,452(8)
K(1)-C(11)	3,513(3)	C(44)-C(42)	1,359(9)
O(3)-C(34)	1,395(6)	O(4)-C(41)	1,396(6)
O(3)-C(31)	1,408(7)	C(41)-C(42)	1,427(8)
C(45)-O(4)	1,353(7)	C(33)-C(32)	1,446(8)

Fig. 278 Bindungswinkel [$^\circ$] von Verbindung **14k**

Plumbanid-Anion			
C(11)-Pb(1)-Si(1)	94,53(8)	C(211)-Si(21)-Si(2)	110,49(13)
C(11)-Pb(1)-Si(2)	98,27(9)	C(213)-Si(21)-Si(2)	109,52(13)
Si(1)-Pb(1)-Si(2)	109,66(3)	C(212)-Si(21)-Si(2)	116,51(12)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	106,65(6)	C(222)-Si(22)-C(221)	105,9(2)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	106,29(6)	C(222)-Si(22)-C(223)	108,5(2)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	105,87(6)	C(221)-Si(22)-C(223)	105,2(2)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	125,13(5)	C(222)-Si(22)-Si(2)	110,58(16)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	104,69(5)	C(221)-Si(22)-Si(2)	113,76(15)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	106,86(5)	C(223)-Si(22)-Si(2)	112,58(15)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	101,63(6)	C(112)-Si(11)-C(113)	106,0(3)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	106,59(5)	C(112)-Si(11)-C(111)	107,1(2)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	103,13(5)	C(113)-Si(11)-C(111)	107,6(2)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	112,75(5)	C(112)-Si(11)-Si(1)	112,43(18)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	96,88(4)	C(113)-Si(11)-Si(1)	111,68(17)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	130,75(5)	C(111)-Si(11)-Si(1)	111,72(14)
C(211)-Si(21)-C(213)	106,62(19)	C(121)-Si(12)-C(123)	107,0(2)
C(211)-Si(21)-C(212)	107,7(2)	C(121)-Si(12)-C(122)	105,4(2)
C(213)-Si(21)-C(212)	105,47(19)	C(123)-Si(12)-C(122)	108,4(3)
C(121)-Si(12)-Si(1)	110,88(15)	C(16)-C(11)-C(12)	115,7(4)

C(123)-Si(12)-Si(1)	109,91(16)	C(16)-C(11)-Pb(1)	126,0(3)
C(122)-Si(12)-Si(1)	114,93(17)	C(12)-C(11)-Pb(1)	118,0(3)
C(233)-Si(23)-C(232)	105,77(19)	C(16)-C(11)-K(1)	82,0(2)
C(233)-Si(23)-C(231)	107,1(2)	C(12)-C(11)-K(1)	66,02(19)
C(232)-Si(23)-C(231)	105,7(2)	Pb(1)-C(11)-K(1)	124,42(12)
C(233)-Si(23)-Si(2)	114,10(15)	C(14)-C(15)-C(16)	121,9(4)
C(232)-Si(23)-Si(2)	111,87(14)	C(14)-C(15)-K(1)	67,8(2)
C(231)-Si(23)-Si(2)	111,75(14)	C(16)-C(15)-K(1)	85,2(2)
C(133)-Si(13)-C(132)	105,2(3)	C(13)-C(12)-C(11)	122,3(4)
C(133)-Si(13)-C(131)	108,3(2)	C(13)-C(12)-K(1)	70,9(2)
C(132)-Si(13)-C(131)	107,1(3)	C(11)-C(12)-K(1)	90,5(2)
C(133)-Si(13)-Si(1)	112,18(15)	C(14)-C(13)-C(12)	121,2(4)
C(132)-Si(13)-Si(1)	114,08(18)	C(14)-C(13)-K(1)	82,3(2)
C(131)-Si(13)-Si(1)	109,66(18)	C(12)-C(13)-K(1)	83,5(2)
Si(21)-C(213)-K(1)	160,64(19)	C(11)-C(16)-C(15)	122,1(4)
Kation: dreifach durch THF koordiniertes Kalium			
O(3)-K(1)-O(5)	83,91(11)	C(213)-K(1)-C(11)	69,17(9)
O(3)-K(1)-O(4)	83,83(12)	C(14)-K(1)-C(11)	50,33(10)
O(5)-K(1)-O(4)	115,37(12)	C(12)-K(1)-C(11)	23,45(8)
O(3)-K(1)-C(13)	93,74(12)	C(15)-K(1)-C(11)	40,99(9)
O(5)-K(1)-C(13)	125,64(11)	C(34)-O(3)-C(31)	103,8(4)
O(4)-K(1)-C(13)	118,32(12)	C(34)-O(3)-K(1)	127,8(4)
O(3)-K(1)-C(213)	155,11(11)	C(31)-O(3)-K(1)	128,2(4)
O(5)-K(1)-C(213)	84,59(11)	O(4)-C(45)-C(44)	109,4(7)
O(4)-K(1)-C(213)	81,30(11)	C(51)-O(5)-C(54)	109,9(4)
C(13)-K(1)-C(213)	110,88(11)	C(51)-O(5)-K(1)	122,0(3)
O(3)-K(1)-C(14)	86,85(11)	C(54)-O(5)-K(1)	127,8(3)
O(5)-K(1)-C(14)	100,36(11)	O(3)-C(34)-C(33)	110,4(5)
O(4)-K(1)-C(14)	141,71(12)	O(5)-C(51)-C(52)	106,3(6)
C(13)-K(1)-C(14)	25,63(10)	O(3)-C(31)-C(32)	106,7(5)
C(213)-K(1)-C(14)	116,95(10)	C(53)-C(52)-C(51)	104,8(6)
O(3)-K(1)-C(12)	118,03(11)	O(5)-C(54)-C(53)	104,6(5)
O(5)-K(1)-C(12)	131,22(10)	C(15)-C(14)-C(13)	116,8(4)
O(4)-K(1)-C(12)	110,21(12)	C(15)-C(14)-C(141)	121,6(4)
C(13)-K(1)-C(12)	25,59(10)	C(13)-C(14)-C(141)	121,6(4)
C(213)-K(1)-C(12)	85,95(11)	C(15)-C(14)-K(1)	88,3(3)
C(14)-K(1)-C(12)	44,60(11)	C(13)-C(14)-K(1)	72,1(2)
O(3)-K(1)-C(15)	103,79(11)	C(141)-C(14)-K(1)	110,0(3)
O(5)-K(1)-C(15)	85,56(10)	C(42)-C(44)-C(45)	106,4(7)
O(4)-K(1)-C(15)	158,61(12)	C(52)-C(53)-C(54)	108,7(6)
C(13)-K(1)-C(15)	42,23(10)	C(45)-O(4)-C(41)	104,7(5)
C(213)-K(1)-C(15)	97,23(11)	C(45)-O(4)-K(1)	130,3(4)
C(14)-K(1)-C(15)	23,82(10)	C(41)-O(4)-K(1)	125,0(4)
C(12)-K(1)-C(15)	48,51(10)	O(4)-C(41)-C(42)	109,7(6)
O(3)-K(1)-C(11)	135,70(11)	C(34)-C(33)-C(32)	105,7(6)
O(5)-K(1)-C(11)	111,29(9)	C(33)-C(32)-C(31)	103,7(6)
O(4)-K(1)-C(11)	121,02(11)	C(44)-C(42)-C(41)	105,7(7)
C(13)-K(1)-C(11)	43,06(10)		

E.1.17 – PbHyp₂BrNaph (16b)

Fig. 279 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 16b

Summenformel	PbSi ₈ C ₂₈ H ₆₁ Br
Molmasse	909,59
Temperatur	193(2)K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1
Metrik	a = 9,5874(6) Å α = 79,195(4)° b = 12,8496(9) Å β = 87,693(4)° c = 19,0645(14) Å γ = 70,775(4)°
Zellvolumen	2177,8(3) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	2 / 1,387 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	5,027 mm ⁻¹
F(000)	916
Kristallgröße	nicht feststellbar
Messbereich	2,34° ≤ θ ≤ 28,37° -12 ≤ h ≤ 12; -17 ≤ k ≤ 17; -25 ≤ l ≤ 25
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	43124 / 10812 [R(int) = 0,1380]
Vollständigkeit bis θ = 28,38°	99,1 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	10812 / 0 / 343
GOF	1,070
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0675, wR2 = 0,1403
(alle Daten)	R1 = 0,0887, wR2 = 0,1512
Max. / min. Differenzelektronendichte	1,570 / -2,706 eÅ ⁻³

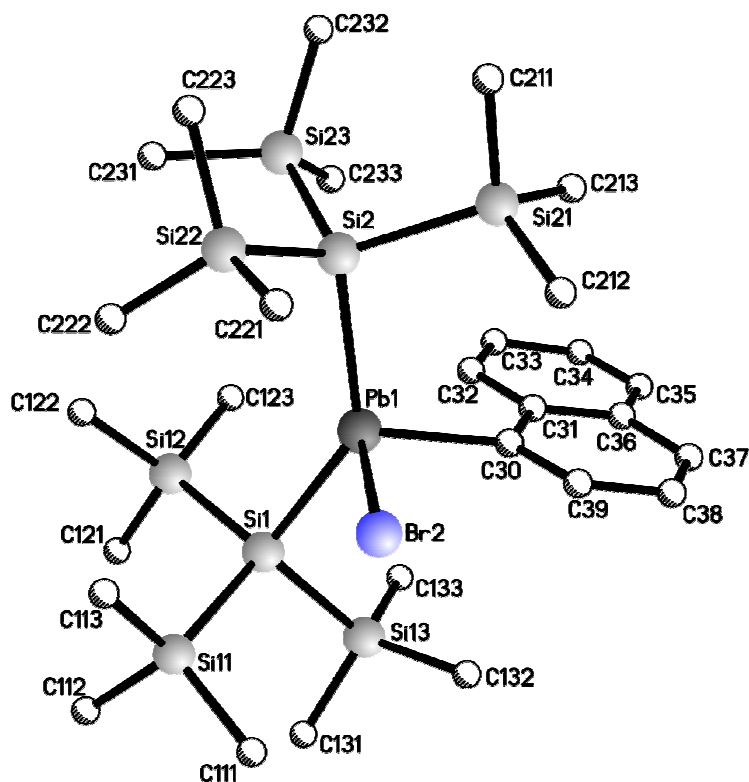
Fig. 280 Molekülstruktur von
Verbindung 16b

Fig. 281 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **16b**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Pb(1)	6900(1)	1178(1)	2506(1)	33(1)
Br(2)	4622(1)	566(1)	3069(1)	54(1)
Si(1)	6791(2)	2706(2)	3297(1)	34(1)
Si(2)	8704(2)	-828(2)	2294(1)	36(1)
Si(11)	5692(2)	2294(2)	4403(1)	45(1)
Si(12)	9208(2)	2695(2)	3490(1)	43(1)
Si(13)	5292(2)	4481(2)	2692(1)	41(1)
Si(21)	7683(2)	-1193(2)	1292(1)	47(1)
Si(22)	8745(2)	-2207(2)	3302(1)	46(1)
Si(23)	11167(2)	-868(2)	2071(1)	41(1)
C(111)	3620(9)	2741(10)	4290(6)	65(3)
C(112)	6114(12)	3114(11)	5046(5)	69(3)
C(113)	6419(11)	800(9)	4824(6)	67(3)
C(121)	9134(9)	3841(8)	3984(6)	57(2)
C(122)	10253(10)	1305(9)	4039(6)	66(3)
C(123)	10174(11)	2947(13)	2644(6)	84(4)
C(131)	4735(11)	5410(10)	3368(5)	65(3)
C(132)	3587(9)	4410(8)	2272(5)	52(2)
C(133)	6329(12)	5147(10)	1986(6)	70(3)
C(211)	8666(10)	-2687(11)	1214(7)	76(4)
C(212)	5685(10)	-1054(11)	1400(6)	72(3)
C(213)	7932(15)	-261(13)	451(6)	93(5)
C(221)	7003(9)	-2554(9)	3392(5)	57(3)
C(222)	9065(13)	-1734(11)	4113(5)	72(3)
C(223)	10277(11)	-3528(10)	3204(8)	83(4)
C(231)	12241(9)	-1167(9)	2927(5)	57(2)
C(232)	12072(9)	-1996(9)	1550(7)	66(3)
C(233)	11290(10)	422(10)	1512(6)	71(3)
C(30)	5749(9)	2078(9)	1442(5)	52(2)
C(31)	6469(9)	2658(8)	924(4)	52(2)
C(32)	7874(10)	2761(9)	1041(5)	59(3)
C(33)	8520(12)	3292(10)	549(6)	74(3)
C(34)	7768(14)	3903(11)	-123(6)	83(4)
C(35)	6437(13)	3835(10)	-249(5)	75(4)
C(36)	5736(11)	3216(9)	257(5)	57(2)
C(37)	4319(13)	3171(11)	128(6)	75(3)
C(38)	3618(13)	2614(12)	625(7)	87(4)
C(39)	4385(10)	2055(9)	1281(5)	56(2)

Fig. 282 Bindungslängen [$\text{\AA}$] von Verbindung **16b**

Pb(1)-C(30)	2,265(8)	Si(11)-C(111)	1,886(8)
Pb(1)-Si(1)	2,665(2)	Si(11)-C(112)	1,895(10)
Pb(1)-Si(2)	2,682(2)	Si(11)-C(113)	1,845(11)
Pb(1)-Br(2)	2,6775(9)	Si(12)-C(121)	1,873(10)
Si(1)-Si(11)	2,368(3)	Si(12)-C(122)	1,870(10)
Si(1)-Si(12)	2,356(3)	Si(12)-C(123)	1,855(10)
Si(1)-Si(13)	2,363(3)	Si(13)-C(131)	1,864(11)
Si(2)-Si(21)	2,370(3)	Si(13)-C(132)	1,885(8)
Si(2)-Si(22)	2,349(3)	Si(13)-C(133)	1,885(11)
Si(2)-Si(23)	2,368(3)	Si(21)-C(211)	1,872(12)

Si(21)-C(212)	1,871(9)	C(31)-C(32)	1,427(13)
Si(21)-C(213)	1,870(14)	C(30)-C(39)	1,366(12)
Si(22)-C(221)	1,859(9)	C(32)-C(33)	1,311(14)
Si(22)-C(222)	1,835(11)	C(39)-C(38)	1,418(14)
Si(22)-C(223)	1,878(11)	C(36)-C(37)	1,412(15)
Si(23)-C(231)	1,874(9)	C(36)-C(35)	1,424(16)
Si(23)-C(232)	1,866(10)	C(37)-C(38)	1,369(18)
Si(23)-C(233)	1,831(12)	C(33)-C(34)	1,450(16)
C(31)-C(30)	1,419(14)	C(35)-C(34)	1,342(18)
C(31)-C(36)	1,423(12)		

Fig. 283 Bindungswinkel [°] von Verbindung **16b**

C(30)-Pb(1)-Si(1)	108,3(3)	C(132)-Si(13)-Si(1)	112,2(3)
C(30)-Pb(1)-Br(2)	95,3(2)	C(212)-Si(21)-C(213)	110,0(6)
Si(1)-Pb(1)-Br(2)	98,44(5)	C(212)-Si(21)-C(211)	106,1(5)
C(30)-Pb(1)-Si(2)	106,3(2)	C(213)-Si(21)-C(211)	108,9(6)
Si(1)-Pb(1)-Si(2)	139,24(6)	C(212)-Si(21)-Si(2)	112,4(4)
Br(2)-Pb(1)-Si(2)	99,03(5)	C(213)-Si(21)-Si(2)	111,2(4)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	111,15(13)	C(211)-Si(21)-Si(2)	108,0(3)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	110,11(11)	C(222)-Si(22)-C(221)	109,0(5)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	107,93(11)	C(222)-Si(22)-C(223)	109,9(6)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	109,11(10)	C(221)-Si(22)-C(223)	107,1(5)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	108,72(9)	C(222)-Si(22)-Si(2)	109,9(4)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	109,80(11)	C(221)-Si(22)-Si(2)	112,6(3)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	107,85(11)	C(223)-Si(22)-Si(2)	108,4(4)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	110,25(13)	C(233)-Si(23)-C(232)	105,0(5)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	110,14(11)	C(233)-Si(23)-C(231)	109,8(5)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	110,02(10)	C(232)-Si(23)-C(231)	108,8(5)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	113,15(10)	C(233)-Si(23)-Si(2)	113,2(3)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	105,44(10)	C(232)-Si(23)-Si(2)	108,7(3)
C(113)-Si(11)-C(111)	109,8(5)	C(231)-Si(23)-Si(2)	111,1(3)
C(113)-Si(11)-C(112)	106,7(5)	C(39)-C(30)-C(31)	119,1(8)
C(111)-Si(11)-C(112)	107,7(5)	C(39)-C(30)-Pb(1)	121,3(8)
C(113)-Si(11)-Si(1)	113,0(4)	C(31)-C(30)-Pb(1)	119,6(6)
C(111)-Si(11)-Si(1)	110,6(3)	C(30)-C(31)-C(36)	119,0(9)
C(112)-Si(11)-Si(1)	108,8(4)	C(30)-C(31)-C(32)	123,9(8)
C(123)-Si(12)-C(122)	110,2(6)	C(36)-C(31)-C(32)	117,1(10)
C(123)-Si(12)-C(121)	107,0(6)	C(33)-C(32)-C(31)	122,6(10)
C(122)-Si(12)-C(121)	109,7(5)	C(32)-C(33)-C(34)	121,1(11)
C(123)-Si(12)-Si(1)	112,6(3)	C(35)-C(34)-C(33)	117,8(11)
C(122)-Si(12)-Si(1)	107,8(3)	C(34)-C(35)-C(36)	122,5(10)
C(121)-Si(12)-Si(1)	109,5(3)	C(37)-C(36)-C(35)	122,2(10)
C(131)-Si(13)-C(133)	106,9(5)	C(37)-C(36)-C(31)	119,1(10)
C(131)-Si(13)-C(132)	109,3(4)	C(35)-C(36)-C(31)	118,7(10)
C(133)-Si(13)-C(132)	109,1(5)	C(38)-C(37)-C(36)	122,3(10)
C(131)-Si(13)-Si(1)	106,9(4)	C(37)-C(38)-C(39)	117,2(11)
C(133)-Si(13)-Si(1)	112,3(4)	C(30)-C(39)-C(38)	123,3(11)

E.1.18 – PbHyp₂(C₆F₅)I (18a)

Fig. 284 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 18a

Summenformel	PbSi ₈ C ₂₄ H ₅₄ IF ₅
Molmasse	996,48
Temperatur	296(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin
Metrik	a = 9,6207(2) Å α = 76,7350(10)° b = 11,9718(3) Å β = 78,6790(10)° c = 20,0470(5) Å γ = 75,0950(10)°
Zellvolumen	2148,48 (9) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	3 / 2,311 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	7,356 mm ⁻¹
F(000)	1470
Kristallgröße	nicht bekannt
Messbereich	1,05° ≤ θ ≤ 27,83° -12 ≤ h ≤ 12; -15 ≤ k ≤ 15; -26 ≤ l ≤ 26
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	51832 / 17745 [R(int) = 0,0708]
Vollständigkeit bis θ = 28,36°	99,4 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	17745 / 3 / 321
GOF	1,396
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0706, wR2 = 0,2052
(alle Daten)	R1 = 0,0885, wR2 = 0,2193
Max. / min. Differenzelektronendichte	4,096 / -7,110 eÅ ⁻³

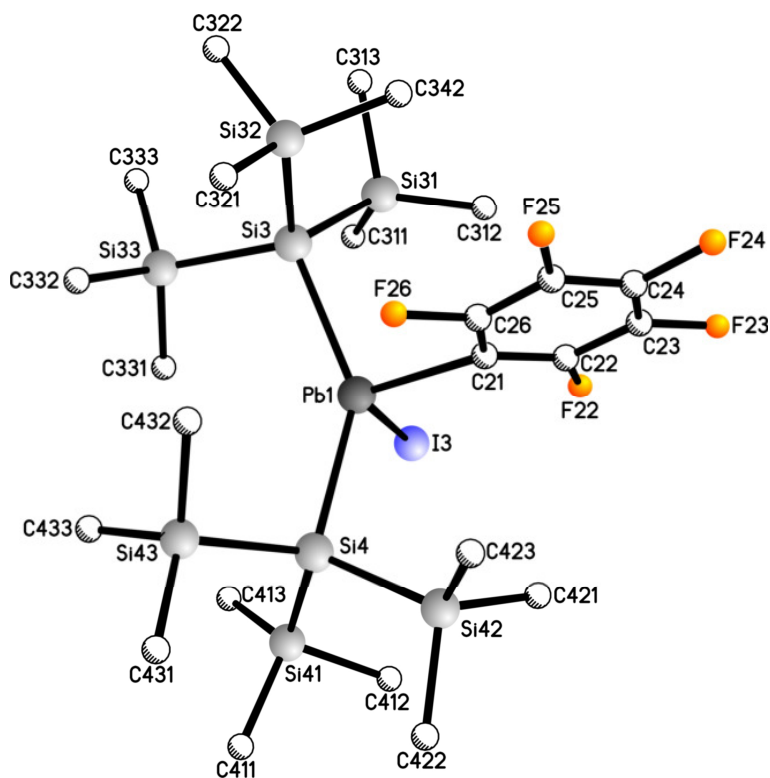


Fig. 285 Molekülstruktur von Verbindung 18a

Fig. 286 Atomkoordinaten ($x 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **18a**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Pb(1)	6070(1)	4018(1)	581(1)	21(1)
I(3)	9014(2)	3405(2)	-69(1)	37(1)
Si(3)	4923(7)	5791(6)	-374(3)	20(1)
Si(4)	5860(7)	1866(6)	1271(3)	21(1)
Si(31)	6784(8)	6846(6)	-880(4)	26(2)
Si(32)	2849(7)	7079(6)	77(3)	25(2)
Si(33)	4341(8)	4934(7)	-1209(4)	28(2)
Si(41)	7511(8)	364(7)	776(4)	30(2)
Si(42)	6407(7)	1733(6)	2402(3)	24(2)
Si(43)	3463(8)	1698(7)	1236(4)	31(2)
C(311)	8087(14)	6160(11)	-1560(6)	11(2)
C(312)	7600(30)	7060(20)	-147(12)	42(6)
C(313)	5930(20)	8324(19)	-1341(11)	35(5)
C(321)	1376(13)	6364(10)	637(6)	8(2)
C(322)	2044(14)	8018(11)	-703(6)	10(2)
C(342)	3381(13)	8054(11)	569(6)	10(2)
C(331)	5752(15)	3535(12)	-1319(7)	15(3)
C(332)	2590(30)	4600(30)	-935(16)	53(8)
C(333)	4180(30)	6050(20)	-2033(12)	42(6)
C(411)	6970(30)	-1040(20)	1208(13)	43(7)
C(412)	9406(14)	139(11)	1024(7)	12(3)
C(413)	7750(30)	610(20)	-217(12)	37(6)
C(421)	8179(14)	2138(11)	2330(6)	10(2)
C(422)	6770(20)	140(20)	2821(11)	37(5)
C(423)	5100(20)	2654(18)	2949(11)	36(5)
C(431)	3040(15)	396(12)	1921(7)	16(3)
C(432)	2100(30)	3170(20)	1391(13)	46(6)
C(433)	3450(30)	1410(30)	397(15)	52(8)
C(21)	6246(11)	5038(9)	1410(5)	0(2)
C(22)	7432(11)	5296(9)	1555(5)	0(2)
C(23)	7349(12)	6012(9)	2011(6)	2(2)
C(24)	6023(13)	6457(10)	2356(6)	6(2)
C(25)	4828(12)	6220(10)	2237(6)	5(2)
C(26)	4977(11)	5490(9)	1763(5)	0(2)
F(22)	8796(12)	4956(10)	1214(6)	29(3)
F(23)	8586(19)	6342(16)	2095(8)	45(4)
F(24)	5960(20)	7192(13)	2814(8)	40(3)
F(25)	3490(13)	6600(11)	2596(6)	33(3)
F(26)	3700(15)	5289(14)	1668(8)	32(3)

Fig. 287 Bindungslängen [$\text{\AA}$] von Verbindung **18a**

Pb(1)-C(21)	2,329(11)	Si(1)-Si(13)	2,383(10)
Pb(1)-Si(4)	2,667(7)	Si(4)-Si(41)	2,339(10)
Pb(1)-Si(3)	2,674(7)	Si(4)-Si(43)	2,381(10)
Pb(1)-I(3)	2,860(2)	Si(4)-Si(42)	2,389(9)
Pb(2)-Si(1)	2,665(7)	Si(2)-Si(23)	2,361(10)
Pb(2)-Si(2)	2,691(7)	Si(2)-Si(21)	2,358(10)
Pb(2)-I(4)	2,875(3)	Si(2)-Si(22)	2,395(10)
Si(1)-Si(11)	2,335(10)	Si(3)-Si(33)	2,371(10)
Si(1)-Si(12)	2,344(9)	Si(3)-Si(32)	2,351(9)

Si(3)-Si(31)	2,386(10)	Si(42)-C(423)	1,82(2)
Si(12)-C(121)	1,92(2)	Si(42)-C(421)	1,859(14)
Si(12)-C(122)	1,91(3)	Si(42)-C(422)	1,87(2)
Si(31)-C(312)	1,89(2)	Si(33)-C(333)	1,88(2)
Si(31)-C(311)	1,849(14)	Si(33)-C(331)	1,892(16)
Si(31)-C(313)	1,86(2)	Si(33)-C(332)	1,79(3)
Si(13)-C(131)	1,90(3)	Si(43)-C(433)	1,80(3)
Si(13)-C(132)	1,93(2)	Si(43)-C(431)	1,898(15)
Si(21)-C(211)	1,92(3)	Si(43)-C(432)	1,95(3)
Si(21)-C(212)	1,85(3)	F(22)-C(22)	1,363(15)
Si(32)-C(342)	1,904(14)	F(23)-C(23)	1,397(19)
Si(32)-C(322)	1,880(14)	F(26)-C(26)	1,366(17)
Si(32)-C(321)	1,886(14)	F(24)-C(24)	1,393(19)
Si(41)-C(411)	1,86(3)	C(22)-C(21)	1,354(14)
Si(41)-C(413)	1,92(2)	C(22)-C(23)	1,369(15)
Si(41)-C(412)	1,920(15)	F(25)-C(25)	1,367(17)
Si(23)-C(231)	1,864(19)	C(21)-C(26)	1,335(15)
Si(23)-C(232)	1,92(3)	C(24)-C(25)	1,329(16)
Si(11)-C(112)	1,86(3)	C(24)-C(23)	1,364(16)
Si(11)-C(111)	2,02(3)	C(26)-C(25)	1,397(15)

Fig. 288 Bindungswinkel [°] von Verbindung **18a**

C(21)-Pb(1)-Si(4)	105,6(3)	Si(31)-Si(3)-Pb(1)	106,1(3)
C(21)-Pb(1)-Si(3)	100,9(3)	C(121)-Si(12)-C(122)	103,2(11)
Si(4)-Pb(1)-Si(3)	142,9(2)	C(121)-Si(12)-Si(1)	106,9(7)
C(21)-Pb(1)-I(3)	102,9(3)	C(122)-Si(12)-Si(1)	105,7(9)
Si(4)-Pb(1)-I(3)	97,27(15)	C(312)-Si(31)-C(311)	115,6(9)
Si(3)-Pb(1)-I(3)	101,52(15)	C(312)-Si(31)-C(313)	108,0(11)
Si(1)-Pb(2)-Si(2)	143,1(2)	C(311)-Si(31)-C(313)	104,6(8)
Si(1)-Pb(2)-I(4)	100,30(15)	C(312)-Si(31)-Si(3)	107,3(8)
Si(2)-Pb(2)-I(4)	99,61(16)	C(311)-Si(31)-Si(3)	112,5(5)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	114,4(4)	C(313)-Si(31)-Si(3)	108,5(7)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	111,2(4)	C(131)-Si(13)-C(132)	103,3(10)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	107,4(3)	C(131)-Si(13)-Si(1)	102,5(8)
Si(11)-Si(1)-Pb(2)	107,2(3)	C(132)-Si(13)-Si(1)	113,4(8)
Si(12)-Si(1)-Pb(2)	106,7(3)	C(211)-Si(21)-C(212)	110,9(13)
Si(13)-Si(1)-Pb(2)	109,8(3)	C(211)-Si(21)-Si(2)	109,3(11)
Si(41)-Si(4)-Si(43)	108,3(4)	C(212)-Si(21)-Si(2)	109,4(9)
Si(41)-Si(4)-Si(42)	108,0(4)	C(342)-Si(32)-C(322)	109,3(6)
Si(43)-Si(4)-Si(42)	115,1(4)	C(342)-Si(32)-C(321)	109,8(6)
Si(41)-Si(4)-Pb(1)	113,3(3)	C(322)-Si(32)-C(321)	106,4(6)
Si(43)-Si(4)-Pb(1)	106,3(3)	C(342)-Si(32)-Si(3)	110,5(5)
Si(42)-Si(4)-Pb(1)	106,0(3)	C(322)-Si(32)-Si(3)	104,9(5)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	110,6(4)	C(321)-Si(32)-Si(3)	115,7(5)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	108,0(4)	C(411)-Si(41)-C(413)	113,3(11)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	110,9(4)	C(411)-Si(41)-C(412)	102,9(9)
Si(23)-Si(2)-Pb(2)	107,7(3)	C(413)-Si(41)-C(412)	106,7(9)
Si(21)-Si(2)-Pb(2)	106,9(3)	C(411)-Si(41)-Si(4)	107,4(9)
Si(22)-Si(2)-Pb(2)	112,8(3)	C(413)-Si(41)-Si(4)	115,1(8)
Si(33)-Si(3)-Si(32)	110,2(4)	C(412)-Si(41)-Si(4)	110,8(5)
Si(33)-Si(3)-Si(31)	110,4(4)	C(231)-Si(23)-C(232)	105,7(10)
Si(32)-Si(3)-Si(31)	109,4(4)	C(231)-Si(23)-Si(2)	113,7(7)
Si(33)-Si(3)-Pb(1)	106,9(3)	C(232)-Si(23)-Si(2)	107,9(8)
Si(32)-Si(3)-Pb(1)	113,8(3)	C(112)-Si(11)-C(111)	109,5(13)

C(112)-Si(11)-Si(1)	112,2(11)	C(432)-Si(43)-Si(4)	108,9(8)
C(111)-Si(11)-Si(1)	109,8(8)	F(22)-C(22)-C(21)	123,0(10)
C(423)-Si(42)-C(421)	106,4(8)	F(22)-C(22)-C(23)	113,8(10)
C(423)-Si(42)-C(422)	112,6(10)	C(21)-C(22)-C(23)	123,0(10)
C(421)-Si(42)-C(422)	103,5(8)	C(26)-C(21)-C(22)	115,6(10)
C(423)-Si(42)-Si(4)	116,5(7)	C(26)-C(21)-Pb(1)	114,7(7)
C(421)-Si(42)-Si(4)	109,6(5)	C(22)-C(21)-Pb(1)	129,5(8)
C(422)-Si(42)-Si(4)	107,4(8)	C(25)-C(24)-C(23)	120,4(11)
C(333)-Si(33)-C(331)	113,5(9)	C(25)-C(24)-F(24)	121,2(13)
C(333)-Si(33)-C(332)	105,6(12)	C(23)-C(24)-F(24)	118,3(12)
C(331)-Si(33)-C(332)	109,4(11)	C(21)-C(26)-F(26)	121,4(11)
C(333)-Si(33)-Si(3)	108,7(8)	C(21)-C(26)-C(25)	123,9(10)
C(331)-Si(33)-Si(3)	109,3(5)	F(26)-C(26)-C(25)	114,7(10)
C(332)-Si(33)-Si(3)	110,1(10)	F(25)-C(25)-C(24)	122,1(11)
C(433)-Si(43)-C(431)	108,8(11)	F(25)-C(25)-C(26)	119,6(10)
C(433)-Si(43)-C(432)	111,3(13)	C(24)-C(25)-C(26)	118,1(11)
C(431)-Si(43)-C(432)	111,8(9)	F(23)-C(23)-C(24)	120,1(12)
C(433)-Si(43)-Si(4)	107,2(10)	F(23)-C(23)-C(22)	120,8(11)
C(431)-Si(43)-Si(4)	108,7(5)	C(24)-C(23)-C(22)	119,0(10)

E.1.19 – $\text{PbHyp}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (18d)

Fig. 289 Daten zur Einkristallstrukturanalyse

Summenformel	$\text{PbSi}_8\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{F}_{10}$
Molmasse	1036,64
Temperatur	193(2)K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c
Metrik	$a = 12,8965(2)$ Å $b = 19,1850(3)$ Å $c = 19,4616(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 103,3010(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	4686,01(14) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	4 / 1,469 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3,865 mm ⁻¹
F(000)	2072
Kristallgröße	0,40 x 0,40 x 0,40 mm ³
Messbereich	$1,94^\circ \leq \theta \leq 30,47^\circ$ $-18 \leq h \leq 18$; $-27 \leq k \leq 27$; $-27 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	75430 / 7134 [R(int) = 0,0664]
Vollständigkeit bis $\theta = 28,38^\circ$	99,9 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_0^2
Daten / Restriktionen / Parameter	7134 / 0 / 240
GOF	0,988
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0255$, $wR2 = 0,0599$
(alle Daten)	$R1 = 0,0324$, $wR2 = 0,0614$
Max. / min. Differenzelektronendichte	1,087 / -0,072 eÅ ⁻³

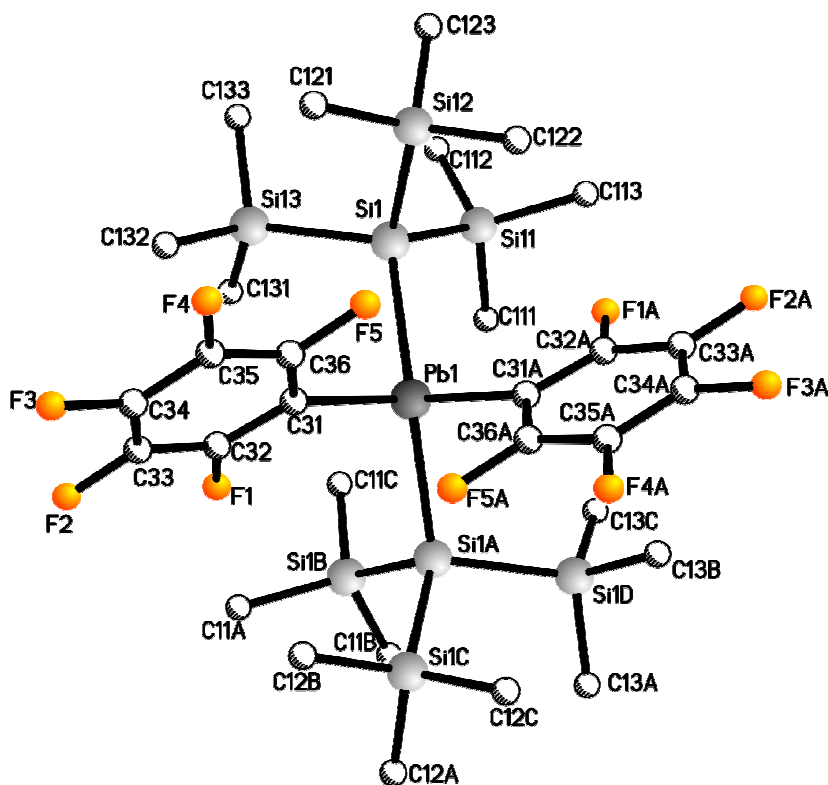
Fig. 290 Molekülstruktur von
Verbindung 18d

Fig. 291 Atomkoordinaten ($x \cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **18d**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Pb(1)	5000	3880(1)	2500	28(1)
Si(1)	6933(1)	4359(1)	3144(1)	36(1)
Si(11)	7401(1)	5321(1)	2514(1)	48(1)
C(113)	7963(4)	5058(2)	1745(2)	95(2)
C(112)	8410(5)	5861(3)	3114(2)	114(2)
C(111)	6234(4)	5878(3)	2154(3)	121(2)
Si(12)	8248(1)	3472(1)	3259(1)	44(1)
C(123)	9571(3)	3925(2)	3464(2)	64(1)
C(122)	8162(2)	2944(2)	2445(2)	58(1)
C(121)	8230(3)	2865(2)	4014(2)	64(1)
Si(13)	6928(1)	4697(1)	4319(1)	60(1)
C(133)	8313(3)	4922(2)	4772(2)	66(1)
C(132)	6467(4)	3992(3)	4837(2)	121(3)
C(131)	6099(5)	5481(4)	4343(3)	176(5)
F(1)	3616(2)	3871(1)	3726(1)	61(1)
F(2)	3293(2)	2975(1)	4723(1)	91(1)
F(3)	4346(2)	1731(1)	4910(1)	86(1)
F(4)	5701(2)	1398(1)	4085(1)	76(1)
F(5)	5958(1)	2255(1)	3054(1)	50(1)
C(31)	4774(2)	3093(1)	3340(1)	35(1)
C(32)	4124(2)	3249(1)	3789(1)	43(1)
C(33)	3966(3)	2797(2)	4314(2)	56(1)
C(36)	5293(2)	2457(1)	3458(1)	40(1)
C(34)	4495(3)	2177(2)	4407(2)	58(1)
C(35)	5170(2)	2008(1)	3987(2)	51(1)

Fig. 292 Bindungslängen [$\text{\AA}$] von Verbindung **18d**.

* - Die gekennzeichneten Atome (in der Struktur mit „A“ bis „C“ bezeichnet) sind durch Symmetrietransformation gemäß $(-x+1; y; -z+1/2)$ aus den entsprechenden Atomen erzeugt worden.

Pb(1)-C(31)	2,292(2)	Si(13)-C(131)	1,852(5)
Pb(1)-C(31)*	2,292(2)	Si(13)-C(132)	1,864(4)
Pb(1)-Si(1)	2,6821(6)	F(1)-C(32)	1,353(3)
Pb(1)-Si(1)*	2,6821(6)	F(2)-C(33)	1,350(4)
Si(1)-Si(11)	2,3703(10)	F(3)-C(34)	1,346(3)
Si(1)-Si(12)	2,3767(10)	F(4)-C(35)	1,347(3)
Si(1)-Si(13)	2,3781(10)	F(5)-C(36)	1,347(3)
Si(11)-C(111)	1,846(5)	C(31)-C(32)	1,376(4)
Si(11)-C(112)	1,852(4)	C(31)-C(36)	1,386(4)
Si(11)-C(113)	1,876(4)	C(32)-C(33)	1,391(4)
Si(12)-C(122)	1,862(3)	C(33)-C(34)	1,362(5)
Si(12)-C(123)	1,875(3)	C(36)-C(35)	1,379(4)
Si(12)-C(121)	1,877(3)	C(34)-C(35)	1,362(5)
Si(13)-C(133)	1,852(3)		

Fig. 293 Bindungswinkel [°] von Verbindung **18d**

* - Die gekennzeichneten Atome (in der Struktur mit „A“ bis „C“ bezeichnet) sind durch Symmetrietransformation gemäß $(-x+1; y; -z+1/2)$ aus den entsprechenden Atomen erzeugt worden.

C(31)-Pb(1)-C(31)*	97,63(12)	C(123)-Si(12)-Si(1)	106,39(11)
C(31)-Pb(1)-Si(1)	98,61(6)	C(121)-Si(12)-Si(1)	112,42(12)
C(31)*-Pb(1)-Si(1)	107,58(6)	C(133)-Si(13)-C(131)	107,3(3)
C(31)-Pb(1)-Si(1)*	107,58(6)	C(133)-Si(13)-C(132)	107,7(2)
C(31)*-Pb(1)-Si(1)*	98,61(6)	C(131)-Si(13)-C(132)	108,5(3)
Si(1)-Pb(1)-Si(1)*	139,89(3)	C(133)-Si(13)-Si(1)	107,80(12)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	110,24(4)	C(131)-Si(13)-Si(1)	111,99(17)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	110,04(4)	C(132)-Si(13)-Si(1)	113,22(13)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	105,31(4)	C(32)-C(31)-C(36)	115,3(2)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	110,20(3)	C(32)-C(31)-Pb(1)	120,40(18)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	111,38(3)	C(36)-C(31)-Pb(1)	124,26(18)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	109,57(3)	F(1)-C(32)-C(31)	119,1(2)
C(111)-Si(11)-C(112)	108,0(3)	F(1)-C(32)-C(33)	117,9(3)
C(111)-Si(11)-C(113)	106,5(3)	C(31)-C(32)-C(33)	123,0(3)
C(112)-Si(11)-C(113)	108,1(3)	F(2)-C(33)-C(34)	120,9(3)
C(111)-Si(11)-Si(1)	111,34(17)	F(2)-C(33)-C(32)	119,9(3)
C(112)-Si(11)-Si(1)	109,55(14)	C(34)-C(33)-C(32)	119,2(3)
C(113)-Si(11)-Si(1)	113,18(13)	F(5)-C(36)-C(35)	117,0(2)
C(122)-Si(12)-C(123)	107,83(16)	F(5)-C(36)-C(31)	120,3(2)
C(122)-Si(12)-C(121)	108,64(16)	C(35)-C(36)-C(31)	122,7(3)
C(123)-Si(12)-C(121)	107,16(15)	F(3)-C(34)-C(35)	120,1(3)
C(122)-Si(12)-Si(1)	114,06(10)	F(3)-C(34)-C(33)	120,0(3)

E.1.20 – { [TMEDA]PbHyp(CH₂C₆H₄) }₂ (24yy)

Fig. 294 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 24yy

Summenformel	Pb ₂ Si ₈ C ₄₄ H ₉₈ N ₄
Molmasse	1322,36
Temperatur	193(2)K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1
Metrik	a = 14,0071(15) Å α = 70,708(7)° b = 14,7665(18) Å β = 70,476(7)° c = 18,891(2) Å γ = 61,818(6)°
Zellvolumen	3175.3(6) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	2 / 1,383 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	5,475 mm ⁻¹
F(000)	1332
Kristallgröße	nicht messbar
Messbereich	2,33° ≤ θ ≤ 28,12° -18 ≤ h ≤ 18; -19 ≤ k ≤ 19; -24 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	69855 / 15267 [R(int) = 0,3581]
Vollständigkeit bis θ = 28,38°	98,3 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	15267 / 240 / 483
GOF	0,816
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0944, wR2 = 0,1979
(alle Daten)	R1 = 0,2840, wR2 = 0,2484
Max. / min. Differenzelektronendichte	4,225 / -1,507 eÅ ⁻³

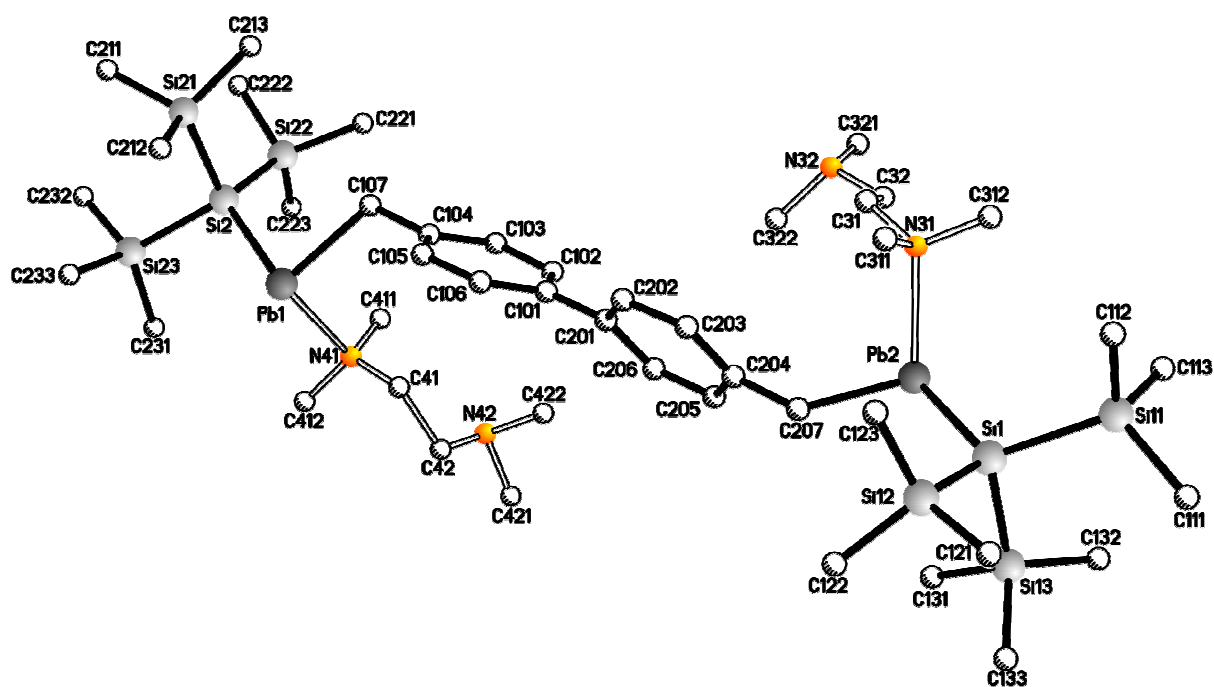


Fig. 295 Molekülstruktur von Verbindung 24yy.

Fig. 296 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **24yy**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Pb(1)	6246(1)	7353(1)	-10888(1)	46(1)
Si(1)	1893(4)	1790(4)	-3263(3)	29(1)
Si(11)	1755(6)	1299(5)	-1923(4)	59(2)
Si(12)	174(4)	3099(4)	-3503(3)	36(1)
Si(13)	2186(5)	298(4)	-3640(4)	47(2)
Pb(2)	3819(1)	1954(1)	-4180(1)	39(1)
Si(2)	7919(5)	8026(4)	-11758(3)	34(1)
Si(21)	7250(5)	9601(5)	-11365(4)	48(2)
Si(22)	9775(5)	7061(5)	-11667(3)	41(2)
Si(23)	7785(5)	8510(5)	-13049(3)	49(2)
C(111)	840(20)	560(20)	-1403(15)	87(9)
C(112)	1240(20)	2466(19)	-1506(15)	84(8)
C(113)	3158(19)	409(19)	-1692(14)	74(8)
C(121)	-949(18)	2800(17)	-2800(13)	62(7)
C(122)	-4(18)	3248(17)	-4486(12)	59(7)
C(123)	-77(19)	4441(17)	-3458(13)	62(7)
C(131)	2967(19)	262(18)	-4657(13)	69(7)
C(132)	3010(20)	-973(18)	-3031(14)	78(8)
C(133)	920(20)	260(20)	-3685(17)	100(10)
C(211)	7631(19)	10624(17)	-12106(13)	65(7)
C(212)	5683(17)	10129(17)	-11113(13)	65(7)
C(213)	7740(20)	9380(20)	-10505(17)	104(10)
C(221)	9990(20)	6460(18)	-10680(13)	68(7)
C(222)	10500(20)	7940(20)	-12044(16)	96(10)
C(223)	10560(20)	6045(19)	-12227(15)	80(8)
C(231)	8120(20)	7308(18)	-13422(14)	74(8)
C(232)	8760(20)	9150(20)	-13688(14)	81(8)
C(233)	6330(20)	9510(20)	-13136(15)	88(9)
C(101)	5124(14)	5340(14)	-7759(10)	28(5)
C(102)	6309(16)	4846(16)	-8047(11)	39(5)
C(103)	6801(19)	5425(18)	-8664(13)	60(7)
C(104)	6193(17)	6461(16)	-9058(11)	38(5)
C(105)	5075(16)	6887(15)	-8779(11)	40(5)
C(106)	4550(18)	6352(17)	-8137(12)	49(6)
C(107)	6789(17)	7036(16)	-9750(11)	50(6)
C(201)	4559(15)	4818(14)	-7100(11)	30(5)
C(202)	3725(17)	5343(17)	-6532(12)	46(6)
C(203)	3220(16)	4800(16)	-5876(12)	44(6)
C(204)	3431(15)	3775(15)	-5747(11)	33(5)
C(205)	4276(18)	3222(17)	-6328(12)	51(6)
C(206)	4782(16)	3755(14)	-6961(11)	36(5)
C(207)	2853(16)	3240(15)	-5095(11)	44(5)
N(31)	3923(17)	3218(16)	-3615(12)	73(6)
N(32)	6744(15)	3102(14)	-4897(11)	58(5)
N(41)	7164(15)	5456(13)	-10988(11)	53(5)
N(42)	7550(30)	3060(30)	-10150(20)	146(11)
C(31)	4800(17)	3569(16)	-4131(12)	51(6)
C(32)	5939(17)	2790(16)	-4296(12)	53(6)
C(41)	6540(20)	4980(20)	-10378(15)	79(8)
C(42)	6740(30)	3790(30)	-10380(20)	131(13)
C(311)	2857(18)	4198(17)	-3548(13)	63(7)

C(312)	4160(20)	2737(18)	-2880(13)	71(7)
C(321)	7829(19)	2480(19)	-4849(14)	72(8)
C(322)	6600(20)	3153(18)	-5640(13)	70(7)
C(411)	8280(30)	5000(30)	-10930(20)	174(17)
C(412)	7110(30)	5460(20)	-11741(16)	103(10)
C(421)	7570(30)	2090(30)	-10250(20)	154(15)
C(422)	7210(40)	2910(30)	-9270(30)	183(18)

Fig. 297 Bindungslängen [$\text{\AA}$] von Verbindung **24yy**.

Pb(1)-C(107)	2,35(2)	C(206)-C(205)	1,37(3)
Pb(1)-N(41)	2,515(17)	C(206)-C(201)	1,40(2)
Pb(1)-Si(2)	2,780(6)	N(41)-C(41)	1,40(3)
Si(1)-Si(12)	2,344(7)	N(41)-C(411)	1,41(4)
Si(1)-Si(13)	2,349(8)	N(41)-C(412)	1,45(3)
Si(1)-Si(11)	2,358(8)	C(203)-C(204)	1,35(2)
Si(1)-Pb(2)	2,748(5)	C(203)-C(202)	1,40(3)
Si(11)-C(112)	1,86(2)	C(104)-C(105)	1,37(3)
Si(11)-C(113)	1,88(2)	C(104)-C(103)	1,44(3)
Si(11)-C(111)	1,89(3)	C(104)-C(107)	1,53(3)
Si(12)-C(121)	1,82(2)	C(101)-C(106)	1,39(2)
Si(12)-C(123)	1,87(2)	C(101)-C(201)	1,43(2)
Si(12)-C(122)	1,88(2)	C(101)-C(102)	1,45(2)
Si(13)-C(133)	1,84(3)	C(207)-C(204)	1,45(2)
Si(13)-C(131)	1,87(2)	C(201)-C(202)	1,41(3)
Si(13)-C(132)	1,90(2)	C(105)-C(106)	1,40(3)
Pb(2)-C(207)	2,323(19)	C(204)-C(205)	1,44(3)
Pb(2)-N(31)	2,51(2)	C(102)-C(103)	1,39(3)
Si(2)-Si(22)	2,336(7)	C(42)-N(42)	1,22(4)
Si(2)-Si(21)	2,336(8)	C(42)-C(41)	1,65(4)
Si(2)-Si(23)	2,349(8)	N(42)-C(421)	1,49(4)
Si(21)-C(211)	1,84(2)	N(42)-C(422)	1,54(5)
Si(21)-C(213)	1,84(3)	N(32)-C(321)	1,37(3)
Si(21)-C(212)	1,89(2)	N(32)-C(32)	1,44(2)
Si(22)-C(223)	1,82(2)	N(32)-C(322)	1,46(3)
Si(22)-C(222)	1,84(3)	N(31)-C(312)	1,41(3)
Si(22)-C(221)	1,84(2)	N(31)-C(31)	1,48(3)
Si(23)-C(233)	1,89(2)	N(31)-C(311)	1,51(3)
Si(23)-C(232)	1,89(2)	C(32)-C(31)	1,46(3)
Si(23)-C(231)	1,92(2)		

Fig. 298 Bindungswinkel [$^\circ$] von Verbindung **24yy**.

C(107)-Pb(1)-N(41)	94,8(7)	C(112)-Si(11)-C(111)	109,2(12)
C(107)-Pb(1)-Si(2)	91,3(5)	C(113)-Si(11)-C(111)	106,4(11)
N(41)-Pb(1)-Si(2)	101,2(4)	C(112)-Si(11)-Si(1)	110,9(9)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	107,5(3)	C(113)-Si(11)-Si(1)	110,6(8)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	108,1(3)	C(111)-Si(11)-Si(1)	113,3(9)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	105,8(3)	C(121)-Si(12)-C(123)	106,3(10)
Si(12)-Si(1)-Pb(2)	119,9(2)	C(121)-Si(12)-C(122)	107,8(10)
Si(13)-Si(1)-Pb(2)	95,6(2)	C(123)-Si(12)-C(122)	104,9(10)
Si(11)-Si(1)-Pb(2)	117,7(3)	C(121)-Si(12)-Si(1)	110,3(8)
C(112)-Si(11)-C(113)	106,1(12)	C(123)-Si(12)-Si(1)	114,4(7)
C(122)-Si(12)-Si(1)	112,7(7)	C(411)-N(41)-Pb(1)	111,3(19)

C(133)-Si(13)-C(131)	100,3(12)	C(412)-N(41)-Pb(1)	105,4(14)
C(133)-Si(13)-C(132)	109,7(12)	C(204)-C(203)-C(202)	125(2)
C(131)-Si(13)-C(132)	106,3(11)	C(105)-C(104)-C(103)	116,3(19)
C(133)-Si(13)-Si(1)	114,6(9)	C(105)-C(104)-C(107)	123,1(18)
C(131)-Si(13)-Si(1)	112,4(8)	C(103)-C(104)-C(107)	120,6(19)
C(132)-Si(13)-Si(1)	112,6(8)	C(106)-C(101)-C(201)	120,8(17)
C(207)-Pb(2)-N(31)	95,1(7)	C(106)-C(101)-C(102)	117,6(17)
C(207)-Pb(2)-Si(1)	90,6(5)	C(201)-C(101)-C(102)	121,6(16)
N(31)-Pb(2)-Si(1)	100,7(5)	C(204)-C(207)-Pb(2)	118,9(13)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	108,8(3)	C(206)-C(201)-C(202)	114,0(17)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	109,8(3)	C(206)-C(201)-C(101)	123,8(18)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	105,6(3)	C(202)-C(201)-C(101)	122,2(17)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	123,4(3)	C(104)-C(105)-C(106)	122,0(19)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	99,8(3)	C(203)-C(204)-C(205)	115,2(18)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	107,7(3)	C(203)-C(204)-C(207)	124,4(19)
C(211)-Si(21)-C(213)	108,3(12)	C(205)-C(204)-C(207)	120,4(18)
C(211)-Si(21)-C(212)	107,4(10)	C(103)-C(102)-C(101)	118,0(19)
C(213)-Si(21)-C(212)	108,6(12)	C(206)-C(205)-C(204)	119,5(19)
C(211)-Si(21)-Si(2)	114,0(8)	C(102)-C(103)-C(104)	124(2)
C(213)-Si(21)-Si(2)	110,9(9)	C(101)-C(106)-C(105)	122(2)
C(212)-Si(21)-Si(2)	107,5(8)	C(104)-C(107)-Pb(1)	112,6(13)
C(223)-Si(22)-C(222)	104,9(13)	C(203)-C(202)-C(201)	120,9(19)
C(223)-Si(22)-C(221)	107,8(11)	N(42)-C(42)-C(41)	117(3)
C(222)-Si(22)-C(221)	104,4(12)	N(41)-C(41)-C(42)	117(2)
C(223)-Si(22)-Si(2)	114,8(9)	C(42)-N(42)-C(421)	106(3)
C(222)-Si(22)-Si(2)	109,3(9)	C(42)-N(42)-C(422)	105(3)
C(221)-Si(22)-Si(2)	114,6(8)	C(421)-N(42)-C(422)	101(3)
C(233)-Si(23)-C(232)	106,8(12)	C(321)-N(32)-C(32)	115,5(19)
C(233)-Si(23)-C(231)	109,6(12)	C(321)-N(32)-C(322)	109,1(19)
C(232)-Si(23)-C(231)	108,4(11)	C(32)-N(32)-C(322)	109,5(18)
C(233)-Si(23)-Si(2)	109,2(9)	C(312)-N(31)-C(31)	110,1(19)
C(232)-Si(23)-Si(2)	111,9(8)	C(312)-N(31)-C(311)	108,2(19)
C(231)-Si(23)-Si(2)	110,9(8)	C(31)-N(31)-C(311)	106,6(17)
C(205)-C(206)-C(201)	125,5(19)	C(312)-N(31)-Pb(2)	110,5(15)
C(41)-N(41)-C(411)	112(2)	C(31)-N(31)-Pb(2)	108,8(14)
C(41)-N(41)-C(412)	115(2)	C(311)-N(31)-Pb(2)	112,6(14)
C(411)-N(41)-C(412)	109(2)	N(32)-C(32)-C(31)	119,0(18)
C(41)-N(41)-Pb(1)	104,5(15)	C(32)-C(31)-N(31)	119,3(18)

E.1.21 – [(TMEDA)₃H][PbHyp₂I] (90h)

Fig. 299 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 90h

Summenformel	PbSi ₈ C ₃₆ H ₁₀₃ N ₆ I
Molmasse	1029
Temperatur	172(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2(1)/n
Metrik	a = 18,7364(13) Å α = 90° b = 14,8667(10) Å β = 108,944(4)° c = 22,1805(13) Å γ = 90°
Zellvolumen	5,843,7(7) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	145 / 1,272 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3,604 mm ⁻¹
F(000)	2292
Kristallgröße	nicht bekannt
Messbereich	1,79° ≤ θ ≤ 28,06° -24 ≤ h ≤ 24; -19 ≤ k ≤ 14; -29 ≤ l ≤ 29
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige Vollständigkeit bis θ = 28,38°	69273 / 14106 [R(int) = 0,4794] 99,3 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	14106 / 6 / 453
GOF	0,761
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0787, wR2 = 0,1449
(alle Daten)	R1 = 0,3376, wR2 = 0,2013
Max. / min. Differenzelektronendichte	0,902 / -0,946 eÅ ⁻³

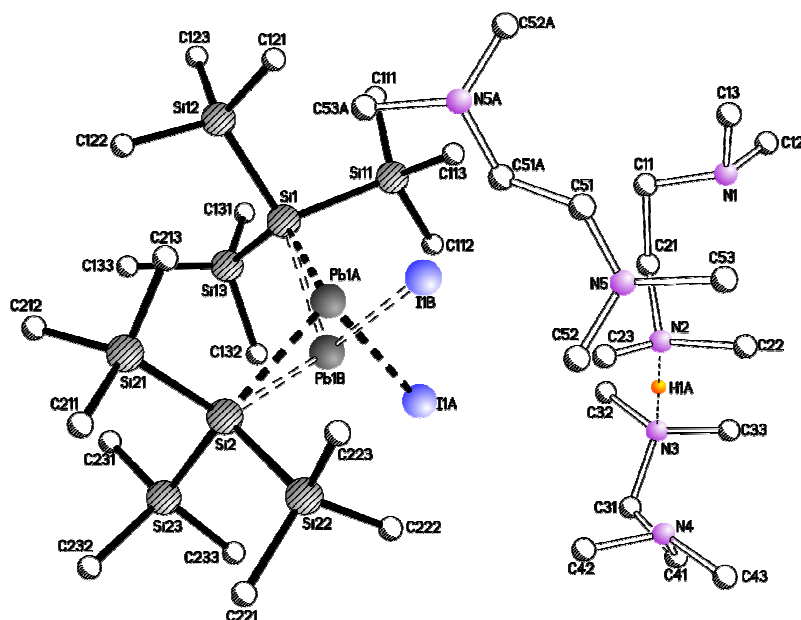


Fig. 300 Molekülstruktur von Verbindung 90h mit Lagefehlordnung im zentralen Bereich des Iodoplumbanids und 3 Molekülen TMEDA von denen eines als kokristallisiert bezeichnet werden kann (N5-N5A) und von den beiden anderen jeweils eines als kokristallisiert und eines als protoniert angesehen werden kann (bond / no bond). Das Proton H1A wurde der Struktur

im Nachhinein rechnerisch exakt zwischen den beiden Stickstoffatomen N2 und N3 hinzugefügt, es kann als delokalisiert angesehen werden, da $\frac{1}{2} d_{N2-N3} > d_{N-H}$ für typische N-H-Bindungslängen.

Fig. 301 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **90h** und Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Plumbanid-Anion					
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
Pb(1A)	2105(1)	2481(1)	9938(1)	42(1)	0,71928
I(1A)	3540(1)	3531(1)	10111(1)	70(1)	0,28072
Pb(1B)	2929(2)	2395(2)	10007(1)	73(1)	0,71928
I(1B)	1585(5)	3628(4)	9892(3)	178(4)	0,28072
Si(1)	2201(2)	1608(3)	8856(2)	50(1)	
Si(2)	2713(2)	1500(3)	11038(2)	47(1)	
Si(11)	2121(3)	2828(3)	8153(2)	78(2)	
Si(12)	1083(3)	811(4)	8442(3)	85(2)	
Si(13)	3190(3)	705(3)	8792(2)	72(2)	
Si(21)	1721(3)	535(4)	11057(2)	80(2)	
Si(22)	2762(3)	2642(4)	11792(2)	76(2)	
Si(23)	3842(3)	685(4)	11392(2)	79(2)	
C(111)	1752(10)	2439(16)	7278(7)	109(6)	
C(112)	3072(10)	3332(12)	8278(8)	101(7)	
C(113)	1497(13)	3683(15)	8284(9)	151(10)	
C(121)	226(11)	1570(17)	8318(11)	149(9)	
C(122)	1022(12)	-142(14)	8969(9)	135(9)	
C(123)	973(11)	265(16)	7621(8)	146(11)	
C(131)	3243(12)	640(16)	7953(9)	146(10)	
C(132)	4115(10)	1114(13)	9314(9)	114(8)	
C(133)	3073(10)	-512(11)	9035(9)	100(7)	
C(211)	1664(12)	397(16)	11897(8)	143(10)	
C(212)	1829(11)	-641(13)	10778(11)	133(8)	
C(213)	827(9)	972(13)	10556(9)	99(6)	
C(221)	3133(10)	2198(12)	12629(8)	103(7)	
C(222)	3357(15)	3552(14)	11729(9)	166(12)	
C(223)	1812(14)	3092(18)	11660(11)	221(17)	
C(231)	3880(12)	-209(14)	10804(9)	123(8)	
C(232)	3933(13)	85(17)	12176(8)	159(11)	
C(233)	4654(11)	1446(17)	11517(11)	153(9)	
TMEDA 1 (protoniert)					
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
N(1)	964(12)	7007(13)	8696(9)	103(6)	
C(11)	1300(14)	6160(20)	8712(13)	168(12)	
C(12)	1078(13)	7441(19)	8134(11)	149(9)	
C(13)	170(13)	6929(18)	8647(14)	192(15)	
N(2)	2537(8)	6421(15)	9745(9)	103(6)	
C(21)	2187(13)	6195(16)	9026(13)	137(9)	
C(22)	2329(14)	7382(19)	9871(13)	196(13)	
C(23)	2379(13)	5820(20)	10129(14)	189(15)	
TMEDA 2 (protoniert)					
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
N(3)	4038(8)	6483(10)	9862(7)	83(4)	
C(31)	4616(10)	6270(14)	10512(10)	102(7)	
C(32)	4184(15)	5823(13)	9378(9)	142(10)	
C(33)	4196(11)	7387(13)	9673(9)	110(6)	
N(4)	3837(9)	6654(12)	11197(7)	80(5)	
C(41)	4534(11)	6819(15)	11080(10)	110(7)	
C(42)	3789(13)	5801(14)	11491(10)	131(9)	
C(43)	3773(12)	7382(18)	11620(9)	128(7)	

TMEDA 3 (kokristallisiert)					
Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
N(5)	598(13)	5947(17)	10420(9)	140(8)	
C(51)	-99(13)	5443(15)	10169(11)	114(8)	
C(52)	1072(17)	5572(18)	10953(13)	163(11)	
C(53)	405(19)	6956(16)	10511(13)	231(17)	

Fig. 302 Bindungslängen [Å] von Verbindung **90h**.

* - Die gekennzeichneten Atome (in der Struktur als „N5A“ und „C5?A“ bezeichnet) sind durch Symmetrietransformation gemäß (-x; -y+1; -z+2) aus den entsprechenden Atomen erzeugt worden.

Plumbanid-Anion			
Pb(1A)-Si(2)	2,752(4)	Si(12)-C(122)	1,86(2)
Pb(1A)-Si(1)	2,785(4)	Si(12)-C(121)	1,91(2)
Pb(1A)-I(1A)	3,0239(18)	Si(12)-C(123)	1,943(15)
Pb(1B)-Si(1)	2,735(5)	Si(13)-C(132)	1,848(19)
Pb(1B)-Si(2)	2,787(4)	Si(13)-C(131)	1,899(17)
Pb(1B)-I(1B)	3,057(7)	Si(13)-C(133)	1,920(17)
Si(2)-Si(23)	2,342(7)	Si(21)-C(213)	1,805(18)
Si(2)-Si(21)	2,359(6)	Si(21)-C(212)	1,89(2)
Si(2)-Si(22)	2,363(6)	Si(21)-C(211)	1,912(16)
Si(1)-Si(12)	2,321(7)	Si(22)-C(222)	1,79(2)
Si(1)-Si(13)	2,330(6)	Si(22)-C(223)	1,83(2)
Si(1)-Si(11)	2,364(6)	Si(22)-C(221)	1,880(17)
Si(11)-C(113)	1,814(19)	Si(23)-C(233)	1,84(2)
Si(11)-C(112)	1,867(16)	Si(23)-C(231)	1,879(18)
Si(11)-C(111)	1,924(15)	Si(23)-C(232)	1,912(17)
TMEDA 1 (protoniert)			
N(1)-C(11)	1,41(3)	N(2)-C(23)	1,33(2)
N(1)-C(13)	1,46(2)	N(2)-C(22)	1,53(3)
N(1)-C(12)	1,48(2)	N(2)-C(21)	1,55(2)
C(11)-C(21)	1,58(3)		
TMEDA 2 (protoniert)			
N(3)-C(31)	1,53(2)	N(4)-C(41)	1,43(2)
N(3)-C(32)	1,54(2)	N(4)-C(42)	1,44(2)
N(3)-C(33)	1,47(2)	N(4)-C(43)	1,46(2)
C(31)-C(41)	1,55(2)		
TMEDA 3 (kokristallisiert)			
N(5)-C(52)	1,35(3)	N(5)-C(53)	1,57(3)
N(5)-C(51)	1,45(3)	C(51)-C(51)*	1,62(4)

Fig. 303 Bindungswinkel [°] von Verbindung **90h**

* - Die gekennzeichneten Atome (in der Struktur als „N5A“ und „C5?A“ bezeichnet) sind durch Symmetrietransformation gemäß (-x; -y+1; -z+2) aus den entsprechenden Atomen erzeugt worden.

Plumbanid-Anion			
Si(2)-Pb(1A)-Si(1)	113,16(12)	Si(11)-Si(1)-Pb(1A)	101,73(19)
Si(2)-Pb(1A)-I(1A)	93,77(9)	Pb(1B)-Si(1)-Pb(1A)	31,68(7)
Si(1)-Pb(1A)-I(1A)	92,63(9)	Si(12)-Si(1)-Si(13)	108,4(3)
Si(1)-Pb(1B)-Si(2)	113,63(15)	Si(12)-Si(1)-Si(11)	106,0(3)
Si(1)-Pb(1B)-I(1B)	91,76(19)	Si(13)-Si(1)-Si(11)	106,5(2)
Si(2)-Pb(1B)-I(1B)	91,10(16)	Si(12)-Si(1)-Pb(1B)	134,4(2)
Si(13)-Si(1)-Pb(1B)	97,9(2)	C(123)-Si(12)-Si(1)	113,0(5)
Si(11)-Si(1)-Pb(1B)	101,1(2)	C(132)-Si(13)-C(131)	107,1(9)
Si(12)-Si(1)-Pb(1A)	105,99(18)	C(132)-Si(13)-C(133)	107,6(9)
Si(13)-Si(1)-Pb(1A)	126,6(2)	C(131)-Si(13)-C(133)	105,9(10)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	108,1(3)	C(132)-Si(13)-Si(1)	112,0(7)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	108,1(2)	C(131)-Si(13)-Si(1)	112,6(7)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	105,9(2)	C(133)-Si(13)-Si(1)	111,2(6)
Si(23)-Si(2)-Pb(1A)	129,84(19)	C(213)-Si(21)-C(212)	108,0(9)
Si(21)-Si(2)-Pb(1A)	103,69(19)	C(213)-Si(21)-C(211)	107,7(9)
Si(22)-Si(2)-Pb(1A)	99,00(19)	C(212)-Si(21)-C(211)	105,4(11)
Si(23)-Si(2)-Pb(1B)	99,55(18)	C(213)-Si(21)-Si(2)	110,4(7)
Si(21)-Si(2)-Pb(1B)	129,1(2)	C(212)-Si(21)-Si(2)	112,8(7)
Si(22)-Si(2)-Pb(1B)	104,8(2)	C(211)-Si(21)-Si(2)	112,1(7)
Pb(1A)-Si(2)-Pb(1B)	31,58(7)	C(222)-Si(22)-C(223)	108,0(14)
C(113)-Si(11)-C(112)	109,2(11)	C(222)-Si(22)-C(221)	107,7(9)
C(113)-Si(11)-C(111)	109,4(9)	C(223)-Si(22)-C(221)	108,3(10)
C(112)-Si(11)-C(111)	106,4(8)	C(222)-Si(22)-Si(2)	111,8(7)
C(113)-Si(11)-Si(1)	109,7(7)	C(223)-Si(22)-Si(2)	109,6(8)
C(112)-Si(11)-Si(1)	110,9(6)	C(221)-Si(22)-Si(2)	111,3(6)
C(111)-Si(11)-Si(1)	111,1(7)	C(233)-Si(23)-C(231)	108,9(11)
C(122)-Si(12)-C(121)	108,7(11)	C(233)-Si(23)-C(232)	108,9(11)
C(122)-Si(12)-C(123)	105,1(10)	C(231)-Si(23)-C(232)	106,8(10)
C(121)-Si(12)-C(123)	106,5(11)	C(233)-Si(23)-Si(2)	110,1(8)
C(122)-Si(12)-Si(1)	111,8(7)	C(231)-Si(23)-Si(2)	111,5(7)
C(121)-Si(12)-Si(1)	111,4(8)	C(232)-Si(23)-Si(2)	110,5(6)
TMEDA 1 (protoniert)			
C(11)-N(1)-C(13)	112(2)	C(23)-N(2)-C(22)	113(2)
C(11)-N(1)-C(12)	103,1(19)	C(23)-N(2)-C(21)	114(2)
C(13)-N(1)-C(12)	113(2)	C(22)-N(2)-C(21)	110,0(18)
N(1)-C(11)-C(21)	112(3)	N(2)-C(21)-C(11)	119,6(19)
TMEDA 2 (protoniert)			
C(33)-N(3)-C(31)	108,2(16)	C(41)-N(4)-C(42)	115,2(17)
C(33)-N(3)-C(32)	106,5(13)	C(41)-N(4)-C(43)	105,0(17)
C(31)-N(3)-C(32)	107,0(14)	C(42)-N(4)-C(43)	109,3(15)
N(3)-C(31)-C(41)	115,5(15)	N(4)-C(41)-C(31)	113,1(16)
TMEDA 3 (kokristallisiert)			
C(52)-N(5)-C(51)	112(3)	C(51)-N(5)-C(53)	109(2)
C(52)-N(5)-C(53)	113(2)	N(5)-C(51)-C(51)*	107(2)

E.1.22 – [(THF)₃Li][PbHyp₂I] (90I)

Fig. 304 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 90I

Summenformel	LiPbSiS ₈ C ₃₀ H ₇₈ O ₃
Molmasse	1051,16
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	nicht bekannt
Metrik	a = 13,2676(6) Å α = 92,330(3)° b = 13,5954(6) Å β = 95,839(3)° c = 33,4449(14) Å γ = 118,286(2)°
Zellvolumen	5257,76(4) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	4 / 1,413 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	5,109 mm ⁻¹
F(000)	2122
Kristallgröße	nicht feststellbar
Messbereich	0,62° ? θ ? 28,03° -17° h ? 16; -17° k ? 17; -43° l ? 44
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	124218 / 25244 [R(int) = 0,3375]
Vollständigkeit bis θ = 28,38°	99,2 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	25244 / 480 / 869
GOF	0,687
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0533, wR2 = 0,0904
(alle Daten)	R1 = 0,2972, wR2 = 0,1311
Max. / min. Differenzelektronendichte	0,844 / -0,546 eÅ ⁻³

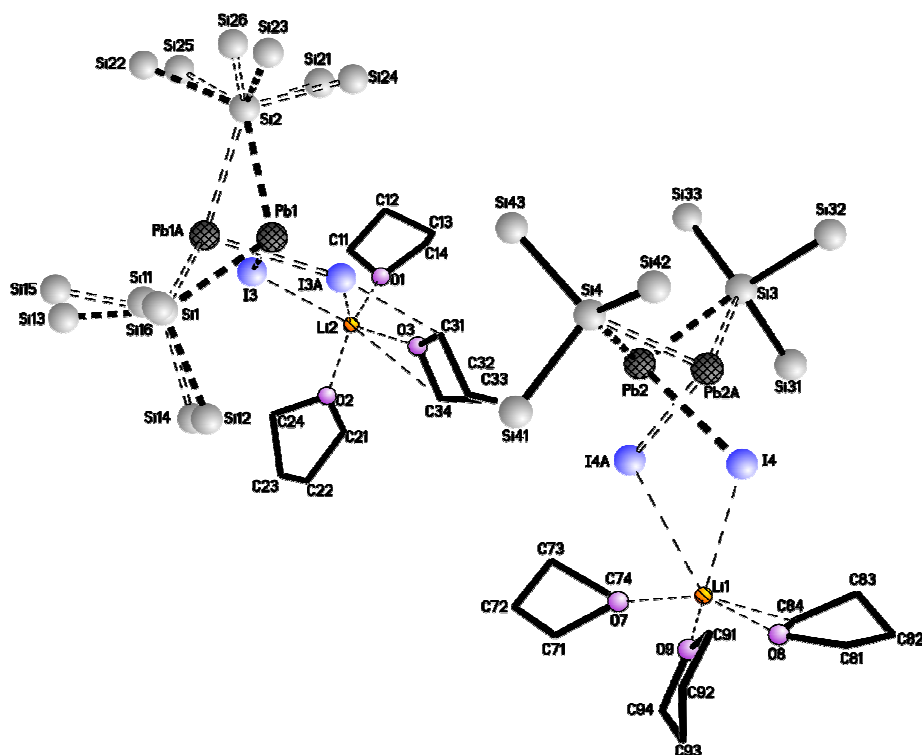


Fig. 305 Molekülstruktur von Verbindung 90I. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle von Verbindung 90I jeweils in Form getrennter Ionenpaare aus lagefehlgeordnetem Plumbanid-Anion und dreifach durch THF koordiniertes Lithium als Kation.

Fig. 306 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **90l** und Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Molekül 1: Plumbanid-Anion					
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
Pb(1)	6257(1)	7610(1)	3405(1)	59(1)	0,95038
Pb(1A)	6760(7)	7886(8)	4010(3)	61(4)	0,04962
I(3)	5482(1)	6620(1)	4190(1)	88(1)	0,95038
I(3A)	4679(14)	6142(14)	3461(6)	94(7)	0,04962
Si(1)	8345(3)	7618(3)	3562(1)	69(1)	1
Si(2)	6332(3)	9614(3)	3654(1)	74(1)	1
Si(11)	9451(16)	8408(14)	3051(5)	119(10)	0,42625
Si(12)	7711(17)	5664(10)	3444(6)	101(8)	0,42625
Si(13)	9532(15)	8101(15)	4182(4)	118(7)	0,42625
Si(14)	7858(13)	5730(8)	3568(5)	88(5)	0,57375
Si(15)	9730(12)	8637(10)	4129(4)	98(4)	0,57375
Si(16)	9241(11)	8226(12)	2993(4)	101(6)	0,57375
Si(21)	4479(7)	9090(7)	3771(3)	95(3)	0,56490
Si(22)	7616(8)	10950(7)	4198(3)	115(4)	0,56490
Si(23)	6699(12)	10555(9)	3085(3)	118(5)	0,56490
Si(24)	4306(8)	9032(9)	3439(4)	111(5)	0,43510
Si(25)	6703(12)	10459(11)	4310(3)	124(5)	0,43510
Si(26)	7197(13)	10944(11)	3218(4)	111(6)	0,43510
C(111)	10350(30)	7780(30)	2904(10)	114(19)	0,42625
C(112)	10440(20)	9966(15)	3234(9)	121(13)	0,42625
C(113)	8520(20)	8290(30)	2584(7)	135(14)	0,42625
C(121)	8940(20)	5340(20)	3544(10)	130(16)	0,42625
C(122)	6990(20)	5130(20)	2907(6)	115(12)	0,42625
C(123)	6700(30)	4760(20)	3779(9)	149(16)	0,42625
C(131)	9940(30)	9540(20)	4413(9)	159(16)	0,42625
C(132)	8840(30)	7120(30)	4567(9)	270(30)	0,42625
C(133)	10900(20)	8040(30)	4148(10)	107(19)	0,42625
C(141)	8860(16)	5358(16)	3330(7)	84(8)	0,57375
C(142)	6360(14)	4797(14)	3276(6)	85(7)	0,57375
C(143)	7798(18)	5335(16)	4091(5)	105(9)	0,57375
C(151)	10960(20)	8350(30)	4177(9)	121(16)	0,57375
C(152)	8961(18)	8340(20)	4593(5)	123(10)	0,57375
C(153)	10440(20)	10167(14)	4079(8)	166(13)	0,57375
C(161)	10588(18)	8100(20)	3000(8)	101(12)	0,57375
C(162)	9680(20)	9711(16)	2893(8)	166(13)	0,57375
C(163)	8270(17)	7354(19)	2525(5)	125(10)	0,57375
C(211)	3970(30)	10140(20)	3666(10)	180(20)	0,56490
C(212)	3377(15)	7754(15)	3428(6)	105(9)	0,56490
C(213)	4301(19)	8829(18)	4302(5)	132(10)	0,56490
C(221)	7260(20)	12104(15)	4266(7)	111(10)	0,56490
C(222)	7390(20)	10153(18)	4667(5)	143(12)	0,56490
C(223)	9128(15)	11670(20)	4117(8)	205(15)	0,56490
C(231)	6550(40)	11860(20)	3125(11)	180(40)	0,56490
C(232)	5770(20)	9660(20)	2623(6)	218(16)	0,56490
C(233)	8250(19)	11080(30)	2981(9)	232(18)	0,56490
C(241)	3960(20)	10168(19)	3548(10)	72(12)	0,43510
C(242)	3390(20)	7762(19)	3705(9)	128(14)	0,43510
C(243)	3960(20)	8690(20)	2891(6)	149(15)	0,43510
C(251)	6710(30)	11828(18)	4368(9)	136(16)	0,43510
C(252)	8180(20)	10740(30)	4551(9)	174(18)	0,43510

C(253)	5550(30)	9680(30)	4621(9)	220(20)	0,43510
C(261)	8758(15)	11879(18)	3437(7)	95(10)	0,43510
C(262)	6620(40)	11910(30)	3095(12)	110(40)	0,43510
C(263)	7220(30)	10250(20)	2718(6)	104(11)	0,43510

Molekül 2: Plumbanid-Anion

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Pb(2)	1698(1)	3408(1)	1566(1)	64(1)	0,91937
Pb(2A)	1408(5)	3253(5)	1033(2)	73(3)	0,08063
I(4)	1146(1)	1768(1)	825(1)	93(1)	0,91937
I(4A)	1687(10)	1937(11)	1690(4)	111(5)	0,08063
Si(3)	-394(3)	3389(3)	1407(1)	85(1)	1
Si(4)	3503(3)	5155(3)	1272(1)	77(1)	1
Si(31)	-1743(3)	1502(4)	1446(1)	122(2)	1
Si(32)	-1035(4)	3892(5)	814(1)	138(2)	1
Si(33)	-514(5)	4386(5)	1968(1)	144(2)	1
Si(41)	4921(4)	4585(6)	1381(3)	238(4)	1
Si(42)	3601(5)	5650(5)	621(2)	164(2)	1
Si(43)	4165(7)	6705(5)	1725(2)	220(3)	1
C(311)	-1160(11)	784(10)	1789(4)	136(6)	1
C(312)	-3107(10)	1356(13)	1638(5)	185(8)	1
C(313)	-2194(11)	701(11)	943(4)	158(7)	1
C(321)	-2627(9)	3384(14)	749(4)	181(8)	1
C(322)	-290(14)	5465(12)	811(5)	237(11)	1
C(323)	-746(12)	3286(14)	362(3)	178(8)	1
C(331)	-48(14)	3974(14)	2448(3)	181(8)	1
C(332)	-1983(14)	4220(20)	1991(5)	312(16)	1
C(333)	460(20)	5932(12)	1960(7)	370(20)	1
C(411)	6421(11)	5745(14)	1324(6)	258(13)	1
C(412)	4560(14)	3268(16)	1157(11)	400(30)	1
C(413)	5058(16)	4510(30)	2021(10)	480(30)	1
C(421)	2487(16)	5940(30)	445(7)	450(30)	1
C(423)	4937(14)	6972(13)	564(5)	221(10)	1
C(422)	3730(30)	4434(18)	297(8)	510(30)	1
C(431)	5776(17)	7757(14)	1758(6)	328(17)	1
C(432)	3810(20)	6243(18)	2239(5)	370(20)	1
C(433)	3350(20)	7461(15)	1521(8)	334(17)	1

Molekül 1: dreifach durch THF koordiniertes Lithium-Kation

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Li(2)	3435(18)	4650(20)	4067(7)	96(7)	1
O(1)	2254(9)	4795(9)	4296(4)	126(4)	1
C(11)	2323(16)	5260(20)	4686(5)	310(19)	1
C(12)	1343(19)	5439(19)	4708(6)	264(15)	1
C(13)	678(16)	4700(20)	4420(9)	470(30)	1
C(14)	1430(20)	4930(30)	4121(5)	370(30)	1
O(2)	3613(12)	3517(11)	4334(5)	166(6)	1
C(21)	2955(13)	2499(18)	4498(8)	330(20)	1
C(22)	3690(30)	2041(19)	4626(8)	360(30)	1
C(23)	4570(20)	2690(30)	4472(12)	440(30)	1
C(24)	4585(18)	3717(17)	4544(6)	243(15)	1
O(3)	2864(10)	4052(11)	3512(4)	179(6)	1
C(31)	3072(19)	4416(14)	3119(6)	228(12)	1
C(32)	2920(20)	3410(20)	2883(5)	283(18)	1
C(33)	1990(20)	2761(17)	3023(8)	400(30)	1
C(34)	2510(40)	3017(18)	3434(6)	610(50)	1

Molekül 2: dreifach durch THF koordiniertes Lithium-Kation

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
------	-----	-----	-----	-----------------	---

Li(1)	1590(20)	55(18)	1024(7)	106(8)	1
O(7)	2289(17)	185(12)	1582(3)	200(7)	1
C(71)	3310(20)	230(30)	1791(8)	540(40)	1
C(72)	3340(30)	520(40)	2212(7)	510(40)	1
C(73)	2530(30)	750(30)	2172(9)	420(30)	1
C(74)	1737(19)	-180(40)	1887(8)	490(40)	1
O(8)	266(10)	-1282(8)	838(5)	151(5)	1
C(81)	-274(18)	-1617(16)	428(5)	219(12)	1
C(82)	-1496(19)	-2230(30)	437(9)	460(40)	1
C(83)	-1530(20)	-1740(30)	758(10)	520(50)	1
C(84)	-620(20)	-1710(20)	1028(6)	248(15)	1
O(9)	2777(11)	131(9)	700(4)	158(5)	1
C(91)	3130(30)	730(20)	362(7)	340(20)	1
C(92)	4056(16)	610(20)	244(7)	215(11)	1
C(93)	3770(30)	-350(20)	359(9)	370(30)	1
C(94)	3350(30)	-380(30)	725(7)	430(30)	1

Fig. 307 Bindungslängen [Å] von Verbindung **90l**

Molekül 1: Plumbanid-Anion			
Pb(1)-Si(1)	2,761(3)	Si(12)-C(121)	1,880(16)
Pb(1)-Si(2)	2,769(3)	Si(13)-C(131)	1,867(17)
Pb(1)-I(3)	3,0467(10)	Si(13)-C(133)	1,865(17)
I(3)-Li(2)	2,74(2)	Si(13)-C(132)	1,869(18)
Pb(1A)-Si(1)	2,849(9)	Si(2)-Si(21)	2,295(8)
Pb(1A)-Si(2)	2,933(9)	Si(2)-Si(23)	2,303(9)
Pb(1A)-I(3A)	3,00(2)	Si(2)-Si(26)	2,302(11)
I(3A)-C(31)	2,43(2)	Si(2)-Si(25)	2,326(9)
I(3A)-Li(2)	2,96(3)	Si(2)-Si(22)	2,383(8)
Si(1)-Si(16)	2,320(9)	Si(2)-Si(24)	2,433(10)
Si(1)-Si(11)	2,322(13)	Si(24)-C(243)	1,828(16)
Si(1)-Si(14)	2,333(10)	Si(24)-C(241)	1,844(14)
Si(1)-Si(13)	2,336(12)	Si(24)-C(242)	1,901(15)
Si(1)-Si(15)	2,357(10)	Si(25)-C(253)	1,853(17)
Si(1)-Si(12)	2,377(12)	Si(25)-C(251)	1,860(15)
Si(14)-C(143)	1,849(15)	Si(25)-C(252)	1,895(16)
Si(14)-C(141)	1,866(14)	Si(26)-C(262)	1,855(17)
Si(14)-C(142)	1,906(15)	Si(26)-C(261)	1,887(17)
Si(15)-C(153)	1,857(16)	Si(26)-C(263)	1,896(16)
Si(15)-C(151)	1,840(15)	Si(21)-C(213)	1,843(15)
Si(15)-C(152)	1,894(16)	Si(21)-C(211)	1,871(14)
Si(16)-C(161)	1,873(15)	Si(21)-C(212)	1,930(13)
Si(16)-C(162)	1,874(16)	Si(22)-C(223)	1,825(16)
Si(16)-C(163)	1,872(16)	Si(22)-C(221)	1,852(13)
Si(11)-C(113)	1,843(17)	Si(22)-C(222)	1,909(15)
Si(11)-C(111)	1,856(16)	Si(23)-C(232)	1,850(17)
Si(11)-C(112)	1,917(16)	Si(23)-C(231)	1,876(17)
Si(12)-C(123)	1,850(17)	Si(23)-C(233)	1,908(16)
Si(12)-C(122)	1,884(17)		
Molekül 2: Plumbanid-Anion			
Pb(2)-Si(3)	2,760(3)	Pb(2A)-Si(4)	2,760(7)
Pb(2)-Si(4)	2,761(3)	Pb(2A)-Si(3)	2,884(7)
Pb(2)-I(4)	3,0463(10)	Pb(2A)-I(4A)	2,992(13)
I(4)-Li(1)	2,75(2)	I(4A)-Li(1)	3,27(2)

Si(3)-Si(33)	2,334(5)	Si(4)-Si(43)	2,286(6)
Si(3)-Si(32)	2,332(5)	Si(4)-Si(42)	2,302(6)
Si(3)-Si(31)	2,351(6)	Si(4)-Si(41)	2,353(7)
Si(31)-C(313)	1,844(11)	Si(41)-C(412)	1,73(2)
Si(31)-C(311)	1,868(10)	Si(41)-C(411)	1,900(13)
Si(31)-C(312)	1,904(10)	Si(41)-C(413)	2,14(3)
Si(32)-C(323)	1,852(11)	Si(42)-C(421)	1,75(2)
Si(32)-C(321)	1,870(10)	Si(42)-C(423)	1,866(14)
Si(32)-C(322)	1,884(13)	Si(42)-C(422)	2,03(2)
Si(33)-C(331)	1,861(12)	Si(43)-C(432)	1,882(19)
Si(33)-C(332)	1,864(13)	Si(43)-C(433)	1,91(2)
Si(33)-C(333)	1,877(14)	Si(43)-C(431)	1,915(18)
Kationen: dreifach durch THF koordinierte Lithium-Kationen			
O(1)-C(14)	1,273(15)	C(11)-C(13)	2,03(2)
O(1)-C(11)	1,402(13)	C(12)-C(13)	1,275(18)
O(1)-Li(2)	1,90(2)	C(13)-C(14)	1,43(2)
C(11)-C(12)	1,439(16)		
O(2)-C(24)	1,302(16)	C(21)-C(24)	1,99(2)
O(2)-C(21)	1,411(14)	C(22)-C(23)	1,27(2)
O(2)-Li(2)	1,91(2)	C(23)-C(24)	1,39(2)
C(21)-C(22)	1,430(17)		
O(3)-C(34)	1,262(17)	C(32)-C(33)	1,272(18)
O(3)-C(31)	1,431(14)	C(32)-C(34)	1,99(3)
O(3)-Li(2)	1,92(3)	C(33)-C(34)	1,42(2)
C(31)-C(32)	1,466(16)	C(34)-Li(2)	2,73(3)
C(31)-C(33)	2,00(2)		
O(7)-C(74)	1,293(17)	C(71)-C(74)	1,95(3)
O(7)-C(71)	1,430(17)	C(71)-C(73)	2,02(2)
O(7)-Li(1)	1,96(3)	C(72)-C(73)	1,25(2)
C(71)-C(72)	1,441(18)	C(73)-C(74)	1,43(2)
O(8)-C(84)	1,292(15)	C(82)-C(83)	1,25(2)
O(8)-C(81)	1,429(13)	C(83)-C(84)	1,41(2)
O(8)-Li(1)	1,86(2)	C(84)-Li(1)	2,78(3)
C(81)-C(82)	1,434(18)		
O(9)-C(94)	1,247(15)	C(91)-C(93)	2,02(2)
O(9)-C(91)	1,407(15)	C(92)-C(93)	1,270(17)
O(9)-Li(1)	1,96(2)	C(93)-C(94)	1,392(19)
C(91)-C(92)	1,407(16)		

Fig. 308 Bindungswinkel [$^{\circ}$] von Verbindung **90l**

Molekül 1: Plumbanid-Anion			
Si(1)-Pb(1)-Si(2)	114,18(9)	Si(16)-Si(1)-Si(13)	117,3(6)
Si(1)-Pb(1)-I(3)	92,49(7)	Si(11)-Si(1)-Si(13)	110,1(6)
Si(2)-Pb(1)-I(3)	92,53(7)	Si(14)-Si(1)-Si(13)	92,1(6)
Li(2)-I(3)-Pb(1)	112,8(5)	Si(16)-Si(1)-Si(15)	107,1(5)
Si(1)-Pb(1A)-Si(2)	106,8(3)	Si(11)-Si(1)-Si(15)	99,5(6)
Si(1)-Pb(1A)-I(3A)	93,4(4)	Si(14)-Si(1)-Si(15)	108,3(5)
Si(2)-Pb(1A)-I(3A)	88,4(4)	Si(13)-Si(1)-Si(15)	16,8(6)
C(31)-I(3A)-Li(2)	70,4(8)	Si(16)-Si(1)-Si(12)	99,6(6)
C(31)-I(3A)-Pb(1A)	165,9(9)	Si(11)-Si(1)-Si(12)	104,6(6)
Li(2)-I(3A)-Pb(1A)	99,3(8)	Si(14)-Si(1)-Si(12)	10,3(7)
Si(16)-Si(1)-Si(11)	7,7(7)	Si(13)-Si(1)-Si(12)	102,2(6)
Si(16)-Si(1)-Si(14)	106,7(5)	Si(15)-Si(1)-Si(12)	118,2(6)
Si(11)-Si(1)-Si(14)	110,7(6)	Si(16)-Si(1)-Pb(1)	105,1(4)

Si(11)-Si(1)-Pb(1)	109,5(5)	Si(26)-Si(2)-Si(22)	88,4(4)
Si(14)-Si(1)-Pb(1)	104,8(4)	Si(25)-Si(2)-Si(22)	29,0(3)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	127,3(5)	Si(21)-Si(2)-Si(24)	26,8(3)
Si(15)-Si(1)-Pb(1)	123,7(4)	Si(23)-Si(2)-Si(24)	86,4(5)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	100,0(5)	Si(26)-Si(2)-Si(24)	100,7(5)
Si(16)-Si(1)-Pb(1A)	139,7(4)	Si(25)-Si(2)-Si(24)	104,6(4)
Si(11)-Si(1)-Pb(1A)	140,0(5)	Si(22)-Si(2)-Si(24)	128,9(4)
Si(14)-Si(1)-Pb(1A)	105,1(4)	Si(21)-Si(2)-Pb(1)	104,0(2)
Si(13)-Si(1)-Pb(1A)	85,3(5)	Si(23)-Si(2)-Pb(1)	102,7(4)
Si(15)-Si(1)-Pb(1A)	85,2(4)	Si(26)-Si(2)-Pb(1)	110,9(4)
Si(12)-Si(1)-Pb(1A)	107,9(5)	Si(25)-Si(2)-Pb(1)	128,1(3)
Pb(1)-Si(1)-Pb(1A)	42,31(19)	Si(22)-Si(2)-Pb(1)	126,5(2)
C(143)-Si(14)-C(141)	109,2(11)	Si(24)-Si(2)-Pb(1)	97,1(3)
C(143)-Si(14)-C(142)	106,7(10)	Si(21)-Si(2)-Pb(1A)	102,5(3)
C(141)-Si(14)-C(142)	106,2(10)	Si(23)-Si(2)-Pb(1A)	137,6(4)
C(143)-Si(14)-Si(1)	110,4(8)	Si(26)-Si(2)-Pb(1A)	135,5(5)
C(141)-Si(14)-Si(1)	113,7(8)	Si(25)-Si(2)-Pb(1A)	86,7(4)
C(142)-Si(14)-Si(1)	110,4(8)	Si(22)-Si(2)-Pb(1A)	89,6(3)
C(153)-Si(15)-C(151)	102,6(12)	Si(24)-Si(2)-Pb(1A)	114,6(3)
C(153)-Si(15)-C(152)	109,6(11)	Pb(1)-Si(2)-Pb(1A)	41,51(19)
C(151)-Si(15)-C(152)	112,7(12)	C(243)-Si(24)-C(241)	105,4(12)
C(153)-Si(15)-Si(1)	110,9(9)	C(243)-Si(24)-C(242)	110,3(12)
C(151)-Si(15)-Si(1)	113,1(10)	C(241)-Si(24)-C(242)	110,2(12)
C(152)-Si(15)-Si(1)	108,0(8)	C(243)-Si(24)-Si(2)	110,4(10)
C(161)-Si(16)-C(162)	105,4(11)	C(241)-Si(24)-Si(2)	112,0(9)
C(161)-Si(16)-C(163)	105,9(11)	C(242)-Si(24)-Si(2)	108,6(9)
C(162)-Si(16)-C(163)	104,8(11)	C(253)-Si(25)-C(251)	97,8(12)
C(161)-Si(16)-Si(1)	112,5(9)	C(253)-Si(25)-C(252)	113,1(14)
C(162)-Si(16)-Si(1)	116,6(9)	C(251)-Si(25)-C(252)	105,7(12)
C(163)-Si(16)-Si(1)	110,8(8)	C(253)-Si(25)-Si(2)	113,6(12)
C(113)-Si(11)-C(111)	105,5(13)	C(251)-Si(25)-Si(2)	116,7(10)
C(113)-Si(11)-C(112)	108,8(13)	C(252)-Si(25)-Si(2)	109,4(10)
C(111)-Si(11)-C(112)	108,9(13)	C(262)-Si(26)-C(261)	105,2(15)
C(113)-Si(11)-Si(1)	110,5(11)	C(262)-Si(26)-C(263)	106,4(14)
C(111)-Si(11)-Si(1)	116,4(12)	C(261)-Si(26)-C(263)	105,8(12)
C(112)-Si(11)-Si(1)	106,6(10)	C(262)-Si(26)-Si(2)	119,4(13)
C(123)-Si(12)-C(122)	107,7(13)	C(261)-Si(26)-Si(2)	108,6(9)
C(123)-Si(12)-C(121)	101,5(13)	C(263)-Si(26)-Si(2)	110,5(9)
C(122)-Si(12)-C(121)	109,2(13)	C(213)-Si(21)-C(211)	105,5(11)
C(123)-Si(12)-Si(1)	116,0(12)	C(213)-Si(21)-C(212)	108,8(10)
C(122)-Si(12)-Si(1)	110,1(10)	C(211)-Si(21)-C(212)	104,2(11)
C(121)-Si(12)-Si(1)	111,8(11)	C(213)-Si(21)-Si(2)	111,4(8)
C(131)-Si(13)-C(133)	107,5(14)	C(211)-Si(21)-Si(2)	115,4(10)
C(131)-Si(13)-C(132)	106,0(14)	C(212)-Si(21)-Si(2)	111,1(7)
C(133)-Si(13)-C(132)	104,2(14)	C(223)-Si(22)-C(221)	103,7(11)
C(131)-Si(13)-Si(1)	112,7(12)	C(223)-Si(22)-C(222)	112,2(11)
C(133)-Si(13)-Si(1)	113,0(12)	C(221)-Si(22)-C(222)	110,4(10)
C(132)-Si(13)-Si(1)	112,8(12)	C(223)-Si(22)-Si(2)	114,5(9)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	109,6(5)	C(221)-Si(22)-Si(2)	110,1(8)
Si(21)-Si(2)-Si(26)	120,3(5)	C(222)-Si(22)-Si(2)	106,0(8)
Si(23)-Si(2)-Si(26)	17,7(5)	C(232)-Si(23)-C(231)	108,5(14)
Si(21)-Si(2)-Si(25)	80,2(4)	C(232)-Si(23)-C(233)	105,6(12)
Si(23)-Si(2)-Si(25)	125,0(5)	C(231)-Si(23)-C(233)	104,2(14)
Si(26)-Si(2)-Si(25)	110,5(5)	C(232)-Si(23)-Si(2)	112,6(10)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	107,8(3)	C(231)-Si(23)-Si(2)	113,4(12)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	105,6(4)	C(233)-Si(23)-Si(2)	112,0(10)

Molekül 2: Plumbanid-Anion			
Si(3)-Pb(2)-Si(4)	114,25(11)	C(332)-Si(33)-C(333)	105,2(9)
Si(3)-Pb(2)-I(4)	92,21(8)	C(331)-Si(33)-Si(3)	111,3(5)
Si(4)-Pb(2)-I(4)	93,93(8)	C(332)-Si(33)-Si(3)	114,1(6)
Li(1)-I(4)-Pb(2)	110,6(5)	C(333)-Si(33)-Si(3)	110,2(6)
Si(4)-Pb(2A)-Si(3)	110,5(2)	Si(43)-Si(4)-Si(42)	110,7(3)
Si(4)-Pb(2A)-I(4A)	95,3(3)	Si(43)-Si(4)-Si(41)	103,8(4)
Si(3)-Pb(2A)-I(4A)	89,8(3)	Si(42)-Si(4)-Si(41)	103,8(3)
Pb(2A)-I(4A)-Li(1)	91,0(6)	Si(43)-Si(4)-Pb(2A)	135,7(3)
Si(33)-Si(3)-Si(32)	110,1(2)	Si(42)-Si(4)-Pb(2A)	91,2(2)
Si(33)-Si(3)-Si(31)	105,4(2)	Si(41)-Si(4)-Pb(2A)	107,6(2)
Si(32)-Si(3)-Si(31)	105,9(2)	Si(43)-Si(4)-Pb(2)	107,4(2)
Si(33)-Si(3)-Pb(2)	105,71(18)	Si(42)-Si(4)-Pb(2)	128,10(18)
Si(32)-Si(3)-Pb(2)	125,03(17)	Si(41)-Si(4)-Pb(2)	99,73(19)
Si(31)-Si(3)-Pb(2)	102,96(17)	Pb(2A)-Si(4)-Pb(2)	37,31(14)
Si(33)-Si(3)-Pb(2A)	137,0(2)	C(412)-Si(41)-C(411)	115,4(11)
Si(32)-Si(3)-Pb(2A)	91,19(19)	C(412)-Si(41)-C(413)	107,3(13)
Si(31)-Si(3)-Pb(2A)	103,7(2)	C(411)-Si(41)-C(413)	101,6(9)
Pb(2)-Si(3)-Pb(2A)	36,39(13)	C(412)-Si(41)-Si(4)	116,1(8)
C(313)-Si(31)-C(311)	107,2(7)	C(411)-Si(41)-Si(4)	112,4(6)
C(313)-Si(31)-C(312)	106,9(7)	C(413)-Si(41)-Si(4)	101,7(9)
C(311)-Si(31)-C(312)	107,0(6)	C(421)-Si(42)-C(423)	103,3(11)
C(313)-Si(31)-Si(3)	110,6(5)	C(421)-Si(42)-C(422)	117,4(16)
C(311)-Si(31)-Si(3)	112,8(4)	C(423)-Si(42)-C(422)	104,6(9)
C(312)-Si(31)-Si(3)	112,0(5)	C(421)-Si(42)-Si(4)	112,3(7)
C(323)-Si(32)-C(321)	106,4(7)	C(423)-Si(42)-Si(4)	113,8(6)
C(323)-Si(32)-C(322)	108,2(7)	C(422)-Si(42)-Si(4)	105,5(10)
C(321)-Si(32)-C(322)	107,5(7)	C(432)-Si(43)-C(433)	111,6(13)
C(323)-Si(32)-Si(3)	111,4(5)	C(432)-Si(43)-C(431)	110,0(11)
C(321)-Si(32)-Si(3)	112,5(5)	C(433)-Si(43)-C(431)	106,4(10)
C(322)-Si(32)-Si(3)	110,7(6)	C(432)-Si(43)-Si(4)	109,2(7)
C(331)-Si(33)-C(332)	108,2(8)	C(433)-Si(43)-Si(4)	104,0(8)
C(331)-Si(33)-C(333)	107,4(9)	C(431)-Si(43)-Si(4)	115,6(8)
Kationen: durch THF koordinierte Lithium-Kationen			
C(14)-O(1)-C(11)	98,8(13)	C(13)-C(12)-C(11)	96,4(13)
C(14)-O(1)-Li(2)	128,9(15)	C(12)-C(13)-C(14)	101,1(18)
C(11)-O(1)-Li(2)	127,2(13)	C(12)-C(13)-C(11)	44,9(9)
O(1)-C(11)-C(12)	109,3(12)	C(14)-C(13)-C(11)	69,7(11)
O(1)-C(11)-C(13)	73,7(10)	O(1)-C(14)-C(13)	103,0(17)
C(12)-C(11)-C(13)	38,7(8)		
C(24)-O(2)-C(21)	94,2(14)	C(23)-C(22)-C(21)	98,6(14)
C(24)-O(2)-Li(2)	122,2(16)	C(22)-C(23)-C(24)	101,2(19)
C(21)-O(2)-Li(2)	140,7(14)	O(2)-C(24)-C(23)	101,4(19)
O(2)-C(21)-C(22)	108,8(13)	O(2)-C(24)-C(21)	45,0(9)
O(2)-C(21)-C(24)	40,8(7)	C(23)-C(24)-C(21)	72,0(12)
C(22)-C(21)-C(24)	71,9(12)		
C(34)-O(3)-C(31)	99,9(13)	C(33)-C(32)-C(34)	45,4(12)
C(34)-O(3)-Li(2)	116,5(17)	C(31)-C(32)-C(34)	71,5(9)
C(31)-O(3)-Li(2)	138,4(13)	C(32)-C(33)-C(34)	95,1(19)
O(3)-C(31)-C(32)	102,9(12)	C(32)-C(33)-C(31)	47,0(9)
O(3)-C(31)-C(33)	74,8(10)	C(34)-C(33)-C(31)	71,9(11)
C(32)-C(31)-C(33)	39,3(8)	O(3)-C(34)-C(33)	105(2)
O(3)-C(31)-I(3A)	86,6(12)	O(3)-C(34)-C(32)	85,1(13)
C(32)-C(31)-I(3A)	137,0(18)	C(33)-C(34)-C(32)	39,5(10)
C(33)-C(31)-I(3A)	156,5(14)	O(3)-C(34)-Li(2)	39,1(11)
C(33)-C(32)-C(31)	93,7(14)	C(33)-C(34)-Li(2)	143,6(19)

C(32)-C(34)-Li(2)	119,8(14)		
C(74)-O(7)-C(71)	91,5(16)	C(74)-C(71)-C(73)	42,2(7)
C(74)-O(7)-Li(1)	126(2)	C(73)-C(72)-C(71)	97,0(15)
C(71)-O(7)-Li(1)	138,2(17)	C(72)-C(73)-C(74)	98(2)
C(72)-C(71)-O(7)	106,9(14)	C(72)-C(73)-C(71)	45,0(10)
C(72)-C(71)-C(74)	72,0(14)	C(74)-C(73)-C(71)	66,3(13)
O(7)-C(71)-C(74)	41,5(9)	O(7)-C(74)-C(73)	96(2)
C(72)-C(71)-C(73)	37,9(9)	O(7)-C(74)-C(71)	47,1(10)
O(7)-C(71)-C(73)	69,5(12)	C(73)-C(74)-C(71)	71,5(13)
C(84)-O(8)-C(81)	101,1(13)	C(82)-C(83)-C(84)	104(2)
C(84)-O(8)-Li(1)	123,0(16)	O(8)-C(84)-C(83)	104,6(17)
C(81)-O(8)-Li(1)	125,6(14)	O(8)-C(84)-Li(1)	34,1(11)
C(82)-C(81)-O(8)	106,9(14)	C(83)-C(84)-Li(1)	118(2)
C(83)-C(82)-C(81)	98,2(16)		
C(94)-O(9)-C(91)	103,2(13)	C(93)-C(92)-C(91)	97,9(14)
C(94)-O(9)-Li(1)	129,1(16)	C(92)-C(93)-C(94)	106,9(19)
C(91)-O(9)-Li(1)	127,5(15)	C(92)-C(93)-C(91)	43,6(9)
C(92)-C(91)-O(9)	108,1(14)	C(94)-C(93)-C(91)	72,6(10)
C(92)-C(91)-C(93)	38,5(8)	O(9)-C(94)-C(93)	107,5(16)
O(9)-C(91)-C(93)	74,4(10)		
O(1)-Li(2)-O(3)	107,9(12)	O(2)-Li(2)-C(34)	82,0(12)
O(1)-Li(2)-O(2)	105,9(12)	I(3)-Li(2)-C(34)	130,2(12)
O(3)-Li(2)-O(2)	105,9(13)	O(1)-Li(2)-I(3A)	121,0(11)
O(1)-Li(2)-I(3)	111,8(11)	O(3)-Li(2)-I(3A)	64,3(8)
O(3)-Li(2)-I(3)	115,1(10)	O(2)-Li(2)-I(3A)	133,0(11)
O(2)-Li(2)-I(3)	109,7(10)	I(3)-Li(2)-I(3A)	51,5(5)
O(1)-Li(2)-C(34)	110,7(14)	C(34)-Li(2)-I(3A)	84,4(9)
O(3)-Li(2)-C(34)	24,4(7)		
O(8)-Li(1)-O(7)	116,7(14)	O(9)-Li(1)-C(84)	128,4(11)
O(8)-Li(1)-O(9)	106,1(12)	I(4)-Li(1)-C(84)	101,5(10)
O(7)-Li(1)-O(9)	104,0(14)	O(8)-Li(1)-I(4A)	123,8(11)
O(8)-Li(1)-I(4)	106,9(12)	O(7)-Li(1)-I(4A)	60,6(7)
O(7)-Li(1)-I(4)	115,8(10)	O(9)-Li(1)-I(4A)	129,8(11)
O(9)-Li(1)-I(4)	106,5(10)	I(4)-Li(1)-I(4A)	56,4(4)
O(8)-Li(1)-C(84)	23,0(6)	C(84)-Li(1)-I(4A)	101,9(8)
O(7)-Li(1)-C(84)	101,4(11)		

E.1.23 – [Pb₄I]Hyp₄(C₆F₅) (99a)

Fig. 309 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 99a

Summenformel	Pb ₄ Si ₁₆ C ₄₂ H ₁₀₈ IF ₅
Molmasse	2113,38
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	nicht bekannt
Metrik	a = 14,7994(15) Å α = 89,956(7)° b = 14,8047(16) Å β = 89,997(4)° c = 19,2256(18) Å γ = 79,235(7)°
Zellvolumen	4138,2(7) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	2 / 1,696 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	8,752 mm ⁻¹
F(000)	2020
Kristallgröße	nicht bekannt
Messbereich	2,40° ≤ θ ≤ 28,39° -19 ≤ h ≤ 19; -19 ≤ k ≤ 19; -25 ≤ l ≤ 25
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	19526 / 19526 [MERG 0]
Vollständigkeit bis θ = 28,38°	94,0 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	19527 / 6 / 406
GOF	1,074
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,1057, wR2 = 0,2119
(alle Daten)	R1 = 0,3091, wR2 = 0,2711
Max. / min. Differenzelektronendichte	4,356 / -6,182 eÅ ⁻³

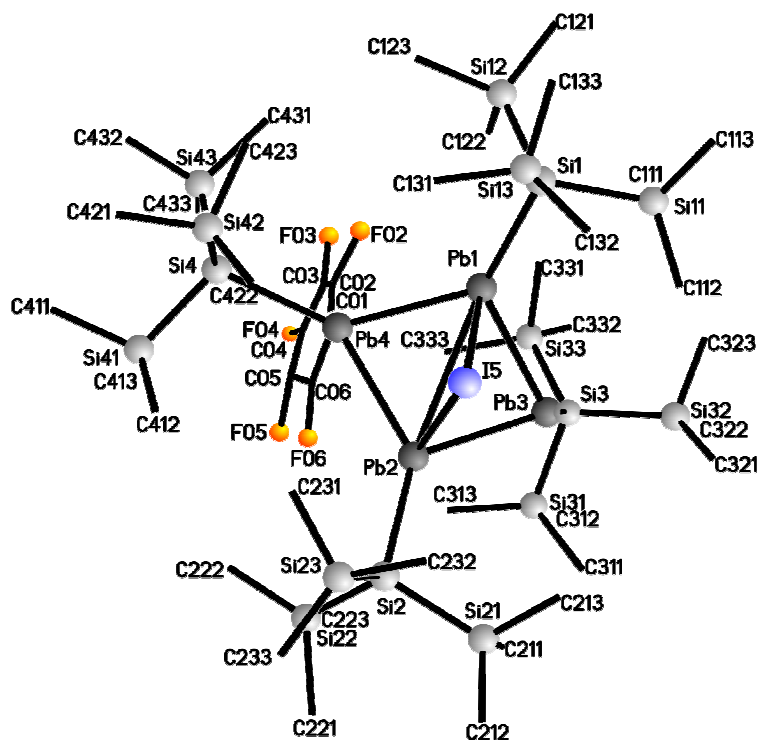


Fig. 310 Molekülstruktur von Verbindung 99a

Fig. 311 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **99a**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Pb(1)	2419(2)	9210(2)	7776(1)	54(1)
Pb(2)	878(2)	7514(2)	7721(1)	54(1)
Pb(3)	1483(2)	8465(2)	9006(1)	57(1)
Pb(4)	2427(2)	7705(2)	6683(1)	57(1)
I(5)	352(2)	9527(3)	7302(1)	58(1)
Si(1)	2725(11)	10952(12)	7622(8)	55(4)
Si(2)	-755(10)	6989(12)	7564(9)	59(5)
Si(3)	2680(11)	7466(12)	9934(5)	58(4)
Si(4)	2957(10)	7402(10)	5313(6)	59(5)
Si(11)	2531(13)	11509(15)	8760(10)	66(5)
Si(12)	4268(12)	10760(14)	7292(9)	70(5)
Si(13)	1685(12)	11843(13)	6863(7)	71(5)
Si(21)	-1542(15)	7316(18)	8618(11)	91(7)
Si(22)	-447(13)	5435(14)	7346(11)	84(6)
Si(23)	-1655(12)	7755(16)	6621(9)	88(6)
Si(31)	2088(13)	6125(15)	10150(9)	93(6)
Si(32)	2395(12)	8370(13)	10950(7)	83(6)
Si(33)	4234(10)	7104(12)	9685(7)	69(5)
Si(41)	2397(12)	6152(14)	4929(8)	80(5)
Si(42)	2224(12)	8679(12)	4651(7)	72(5)
Si(43)	4556(10)	7227(12)	5159(8)	61(4)
C(111)	3350(30)	10920(40)	9320(30)	52(15)
C(112)	1460(30)	11280(40)	9150(30)	63(15)
C(113)	2480(30)	12770(30)	8790(30)	54(14)
C(121)	4750(30)	11770(30)	7490(30)	60(15)
C(122)	4950(40)	9600(40)	7790(30)	64(16)
C(123)	4400(40)	10630(50)	6270(30)	110(20)
C(131)	1580(50)	11240(50)	6090(40)	120(30)
C(132)	630(40)	12210(40)	7350(30)	78(17)
C(133)	2160(40)	12820(40)	6670(40)	110(20)
C(211)	-820(40)	6450(40)	9370(30)	80(20)
C(212)	-2740(40)	7230(40)	8600(30)	80(20)
C(213)	-1640(40)	8600(40)	8880(30)	83(19)
C(221)	-1520(50)	4920(50)	7660(40)	120(30)
C(222)	80(50)	5320(50)	6450(40)	140(30)
C(223)	460(40)	4850(40)	7830(40)	80(20)
C(231)	-890(40)	8080(50)	5930(40)	100(20)
C(232)	-2170(50)	9060(50)	6970(40)	130(30)
C(233)	-2420(40)	7010(40)	6300(40)	110(20)
C(311)	860(30)	6520(40)	10560(30)	72(16)
C(312)	2960(30)	5370(40)	10690(30)	65(15)
C(313)	2060(40)	5520(40)	9260(30)	65(17)
C(321)	1170(30)	9010(30)	10980(20)	66(14)
C(322)	2700(30)	7700(30)	11750(30)	86(18)
C(323)	3210(50)	9170(50)	10980(40)	130(30)
C(331)	4530(50)	8190(50)	9250(40)	90(20)
C(332)	4950(30)	6920(30)	10430(30)	54(14)
C(333)	4530(40)	5990(40)	9080(30)	100(20)
C(411)	2910(30)	5790(40)	4020(30)	68(15)
C(412)	1100(40)	6540(50)	5000(30)	100(20)
C(413)	2630(30)	5160(30)	5490(30)	58(15)

C(421)	2000(60)	8570(60)	3680(40)	200(40)
C(422)	1100(30)	9130(30)	4970(20)	65(15)
C(423)	2830(40)	9620(40)	4670(30)	100(20)
C(431)	5080(50)	8220(50)	5550(40)	120(20)
C(432)	4760(50)	7300(50)	4230(40)	110(20)
C(433)	5170(30)	6090(30)	5640(30)	64(15)
C(01)	3460(40)	6570(40)	7150(20)	65(11)
C(02)	4470(30)	6480(30)	7230(30)	38(12)
C(03)	5140(30)	5800(30)	7450(20)	23(10)
C(04)	4890(30)	5070(30)	7499(18)	47(10)
C(05)	3950(50)	5070(50)	7340(40)	90(20)
C(06)	3330(40)	5700(40)	7320(30)	50(14)
F(02)	4680(20)	7380(20)	7170(20)	84(11)
F(03)	6020(20)	5910(20)	7474(13)	74(11)
F(04)	5550(20)	4300(30)	7696(13)	98(11)
F(05)	3760(30)	4140(20)	7620(20)	114(15)
F(06)	2410(30)	5610(30)	7300(20)	117(16)

Fig. 312 Bindungslängen [$\text{\AA}$] von Verbindung 99a

Pb(1)-Si(1)	2,717(18)	Si(11)-C(112)	1,84(5)
Pb(1)-Pb(3)	3,049(3)	Si(11)-C(113)	1,85(5)
Pb(1)-Pb(4)	3,062(3)	Si(12)-C(121)	1,81(5)
Pb(1)-I(5)	3,141(4)	Si(12)-C(123)	1,97(7)
Pb(1)-Pb(2)	3,695(2)	Si(12)-C(122)	2,05(6)
Si(1)-Si(12)	2,34(2)	Si(13)-C(131)	1,76(7)
Si(1)-Si(11)	2,34(3)	Si(13)-C(133)	1,76(6)
Si(1)-Si(13)	2,34(3)	Si(13)-C(132)	1,81(6)
C(01)-C(06)	1,37(8)	Si(21)-C(212)	1,80(6)
C(01)-C(02)	1,49(7)	Si(21)-C(213)	1,94(6)
C(01)-Pb(4)	2,24(4)	Si(21)-C(211)	2,09(7)
Pb(2)-Si(2)	2,691(14)	Si(22)-C(223)	1,72(6)
Pb(2)-I(5)	3,043(5)	Si(22)-C(222)	1,89(7)
Pb(2)-Pb(3)	3,060(3)	Si(22)-C(221)	1,99(7)
Pb(2)-Pb(4)	3,092(3)	Si(23)-C(233)	1,84(6)
Si(2)-Si(22)	2,30(3)	Si(23)-C(231)	1,87(7)
Si(2)-Si(21)	2,34(3)	Si(23)-C(232)	2,06(8)
Si(2)-Si(23)	2,40(2)	Si(31)-C(312)	1,86(5)
F(02)-C(02)	1,42(5)	Si(31)-C(313)	1,94(6)
C(02)-C(03)	1,34(6)	Si(31)-C(311)	1,97(5)
Pb(3)-Si(3)	2,744(12)	Si(32)-C(323)	1,84(7)
Si(3)-Si(33)	2,31(2)	Si(32)-C(322)	1,84(5)
Si(3)-Si(31)	2,35(3)	Si(32)-C(321)	1,88(4)
Si(3)-Si(32)	2,361(19)	Si(33)-C(332)	1,77(5)
C(03)-C(04)	1,21(7)	Si(33)-C(331)	1,94(7)
C(03)-F(03)	1,34(4)	Si(33)-C(333)	2,00(6)
Pb(4)-Si(4)	2,761(12)	Si(41)-C(413)	1,81(5)
Si(4)-Si(41)	2,29(2)	Si(41)-C(412)	1,91(6)
Si(4)-Si(43)	2,35(2)	Si(41)-C(411)	1,94(5)
Si(4)-Si(42)	2,37(2)	Si(42)-C(422)	1,78(4)
F(04)-C(04)	1,41(4)	Si(42)-C(423)	1,79(6)
C(04)-C(05)	1,41(8)	Si(42)-C(421)	1,90(9)
C(05)-C(06)	1,19(8)	Si(43)-C(432)	1,82(7)
C(05)-F(05)	1,57(7)	Si(43)-C(431)	1,93(7)
C(06)-F(06)	1,40(6)	Si(43)-C(433)	1,98(5)
Si(11)-C(111)	1,74(6)		

Fig. 313 Bindungswinkel [°] von Verbindung **99a**

Si(1)-Pb(1)-Pb(3)	126,5(4)	Si(4)-Pb(4)-Pb(2)	142,6(3)
Si(1)-Pb(1)-Pb(4)	129,7(3)	Pb(1)-Pb(4)-Pb(2)	73,81(6)
Pb(3)-Pb(1)-Pb(4)	102,10(10)	Si(41)-Si(4)-Si(43)	112,3(8)
Si(1)-Pb(1)-I(5)	99,0(4)	Si(41)-Si(4)-Si(42)	107,0(8)
Pb(3)-Pb(1)-I(5)	77,48(9)	Si(43)-Si(4)-Si(42)	108,8(8)
Pb(4)-Pb(1)-I(5)	77,34(9)	Si(41)-Si(4)-Pb(4)	107,8(7)
Si(1)-Pb(1)-Pb(2)	151,1(4)	Si(43)-Si(4)-Pb(4)	112,8(6)
Pb(3)-Pb(1)-Pb(2)	52,91(7)	Si(42)-Si(4)-Pb(4)	108,0(6)
Pb(4)-Pb(1)-Pb(2)	53,47(8)	C(03)-C(04)-F(04)	117(5)
I(5)-Pb(1)-Pb(2)	52,10(10)	C(03)-C(04)-C(05)	117(4)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	110,5(9)	F(04)-C(04)-C(05)	126(6)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	115,1(9)	C(06)-C(05)-C(04)	128(6)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	111,1(10)	C(06)-C(05)-F(05)	117(6)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	104,3(8)	C(04)-C(05)-F(05)	105(5)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	101,7(8)	Pb(2)-I(5)-Pb(1)	73,36(7)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	113,2(8)	C(05)-C(06)-C(01)	121(6)
C(06)-C(01)-C(02)	103(3)	C(05)-C(06)-F(06)	124(6)
C(06)-C(01)-Pb(4)	127(4)	C(01)-C(06)-F(06)	114(5)
C(02)-C(01)-Pb(4)	130(4)	C(111)-Si(11)-C(112)	102(3)
Si(2)-Pb(2)-I(5)	100,0(4)	C(111)-Si(11)-C(113)	112(3)
Si(2)-Pb(2)-Pb(3)	125,5(4)	C(112)-Si(11)-C(113)	107(3)
I(5)-Pb(2)-Pb(3)	78,81(9)	C(111)-Si(11)-Si(1)	112(2)
Si(2)-Pb(2)-Pb(4)	132,4(4)	C(112)-Si(11)-Si(1)	111,7(19)
I(5)-Pb(2)-Pb(4)	78,37(10)	C(113)-Si(11)-Si(1)	111,2(18)
Pb(3)-Pb(2)-Pb(4)	101,17(9)	C(121)-Si(12)-C(123)	104(3)
Si(2)-Pb(2)-Pb(1)	154,4(4)	C(121)-Si(12)-C(122)	113(3)
I(5)-Pb(2)-Pb(1)	54,54(10)	C(123)-Si(12)-C(122)	111(3)
Pb(3)-Pb(2)-Pb(1)	52,64(7)	C(121)-Si(12)-Si(1)	111,8(19)
Pb(4)-Pb(2)-Pb(1)	52,73(7)	C(123)-Si(12)-Si(1)	111(2)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	111,3(10)	C(122)-Si(12)-Si(1)	106,8(17)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	108,8(11)	C(131)-Si(13)-C(133)	109(3)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	110,2(10)	C(131)-Si(13)-C(132)	115(3)
Si(22)-Si(2)-Pb(2)	106,8(8)	C(133)-Si(13)-C(132)	108(3)
Si(21)-Si(2)-Pb(2)	106,3(8)	C(131)-Si(13)-Si(1)	111(3)
Si(23)-Si(2)-Pb(2)	113,4(7)	C(133)-Si(13)-Si(1)	106(2)
C(03)-C(02)-F(02)	118(4)	C(132)-Si(13)-Si(1)	107(2)
C(03)-C(02)-C(01)	133(4)	C(212)-Si(21)-C(213)	100(3)
F(02)-C(02)-C(01)	108(4)	C(212)-Si(21)-C(211)	112(3)
Si(3)-Pb(3)-Pb(1)	114,1(4)	C(213)-Si(21)-C(211)	111(3)
Si(3)-Pb(3)-Pb(2)	119,5(3)	C(212)-Si(21)-Si(2)	115(2)
Pb(1)-Pb(3)-Pb(2)	74,45(5)	C(213)-Si(21)-Si(2)	112(2)
Si(33)-Si(3)-Si(31)	110,6(9)	C(211)-Si(21)-Si(2)	107(2)
Si(33)-Si(3)-Si(32)	111,6(9)	C(223)-Si(22)-C(222)	100(3)
Si(31)-Si(3)-Si(32)	106,2(8)	C(223)-Si(22)-C(221)	104(3)
Si(33)-Si(3)-Pb(3)	120,3(6)	C(222)-Si(22)-C(221)	126(3)
Si(31)-Si(3)-Pb(3)	105,4(7)	C(223)-Si(22)-Si(2)	113(2)
Si(32)-Si(3)-Pb(3)	101,7(6)	C(222)-Si(22)-Si(2)	105(3)
C(04)-C(03)-F(03)	125(4)	C(221)-Si(22)-Si(2)	108(2)
C(04)-C(03)-C(02)	113(4)	C(233)-Si(23)-C(231)	113(3)
F(03)-C(03)-C(02)	121(4)	C(233)-Si(23)-C(232)	121(3)
C(01)-Pb(4)-Si(4)	97,5(11)	C(231)-Si(23)-C(232)	97(3)
C(01)-Pb(4)-Pb(1)	100,2(14)	C(233)-Si(23)-Si(2)	109(2)
Si(4)-Pb(4)-Pb(1)	137,4(3)	C(231)-Si(23)-Si(2)	111(2)
C(01)-Pb(4)-Pb(2)	94,9(14)	C(232)-Si(23)-Si(2)	106(2)

C(312)-Si(31)-C(313)	107(3)	C(413)-Si(41)-C(412)	103(3)
C(312)-Si(31)-C(311)	117(3)	C(413)-Si(41)-C(411)	108(2)
C(313)-Si(31)-C(311)	113(3)	C(412)-Si(41)-C(411)	118(3)
C(312)-Si(31)-Si(3)	107(2)	C(413)-Si(41)-Si(4)	115,1(18)
C(313)-Si(31)-Si(3)	106,2(19)	C(412)-Si(41)-Si(4)	103(2)
C(311)-Si(31)-Si(3)	106,8(19)	C(411)-Si(41)-Si(4)	109,4(18)
C(323)-Si(32)-C(322)	101(3)	C(422)-Si(42)-C(423)	105(3)
C(323)-Si(32)-C(321)	111(3)	C(422)-Si(42)-C(421)	102(3)
C(322)-Si(32)-C(321)	111(2)	C(423)-Si(42)-C(421)	102(3)
C(323)-Si(32)-Si(3)	109(3)	C(422)-Si(42)-Si(4)	112,1(17)
C(322)-Si(32)-Si(3)	112,7(18)	C(423)-Si(42)-Si(4)	113(2)
C(321)-Si(32)-Si(3)	111,6(17)	C(421)-Si(42)-Si(4)	121(3)
C(332)-Si(33)-C(331)	105(3)	C(432)-Si(43)-C(431)	104(3)
C(332)-Si(33)-C(333)	108(2)	C(432)-Si(43)-C(433)	117(3)
C(331)-Si(33)-C(333)	113(3)	C(431)-Si(43)-C(433)	106(3)
C(332)-Si(33)-Si(3)	113,8(17)	C(432)-Si(43)-Si(4)	107(2)
C(331)-Si(33)-Si(3)	105(2)	C(431)-Si(43)-Si(4)	114(2)
C(333)-Si(33)-Si(3)	111,6(18)	C(433)-Si(43)-Si(4)	109,2(16)

E.1.24 – SnHyp₂IMe (101a)

Fig. 314 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 101a

Summenformel	SnSi ₈ C ₁₉ H ₅₇ I
Molmasse	755,96
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, C-1 (nicht convent. Aufst. v. P-1, verzwilligt nach [0; 1; 0])
Metrik	a = 16.978(2) Å α = 90° b = 9.3802(11) Å β = 106,254(4)° c = 25.115(3) Å γ = 90°
Zellvolumen	3839,9(8) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	4 / 1,308 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1,726 mm ⁻¹
F(000)	1544
Kristallgröße	0,5 x 0,5 x 0,3 mm ³
Messbereich	2,40° ≤ θ ≤ 28,24° -22 ≤ h ≤ 16; -10 ≤ k ≤ 12; -32 ≤ l ≤ 33
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige Vollständigkeit bis θ = 28,38°	17151 / 8403 [R(int) = 0,0699] 88,5 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	8403 / 90 / 336
GOF	0,864
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0516, wR2 = 0,1127
(alle Daten)	R1 = 0,1035, wR2 = 0,1295
Max. / min. Differenzelektronendichte	0,926 / -0,533 eÅ ⁻³

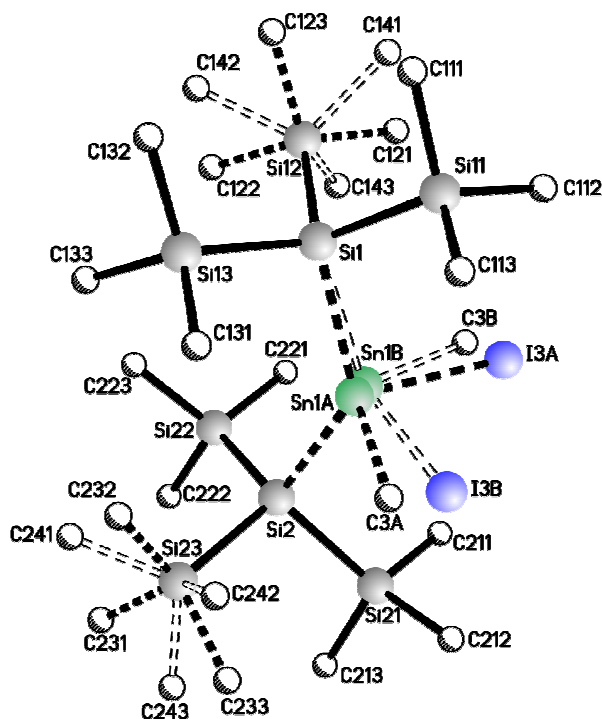


Fig. 315 Molekülstruktur von Verbindung 101a mit Lagefehlordnung im zentralen Bereich und an zwei Methylgruppen der Hypersilylreste.

Fig. 316 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **101a** mit Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
Sn(1A)	2356(1)	732(2)	2477(1)	38(1)	0,53644
Sn(1B)	2640(1)	760(4)	2518(2)	56(1)	0,46356
I(3A)	3503(1)	2787(2)	2457(1)	88(1)	0,53644
I(3B)	1446(1)	2716(2)	2522(1)	102(1)	0,46356
C(3A)	1155(6)	1916(13)	2528(5)	33(2)	0,53644
C(3B)	3849(6)	2022(15)	2553(6)	33(2)	0,46356
Si(1)	2154(1)	-353(3)	1513(1)	46(1)	
Si(2)	2840(1)	-339(3)	3489(1)	47(1)	
Si(11)	1670(2)	1518(4)	870(1)	62(1)	
C(111)	1448(8)	756(19)	157(4)	122(5)	
C(112)	2444(8)	2919(17)	958(7)	181(9)	
C(113)	710(8)	2284(18)	932(5)	120(7)	
Si(12)	3348(2)	-1331(4)	1349(1)	60(1)	
C(121)	4199(13)	-50(30)	1433(14)	174(13)	0,62647
C(122)	3760(12)	-2953(19)	1818(7)	107(7)	0,62647
C(123)	3076(12)	-2100(30)	650(7)	133(10)	0,62647
C(141)	3540(15)	-280(30)	745(10)	82(8)	0,37353
C(142)	3270(20)	-3270(20)	1170(14)	108(10)	0,37353
C(143)	4283(13)	-890(30)	1911(10)	84(9)	0,37353
Si(13)	1113(2)	-2074(4)	1395(1)	67(1)	
C(131)	186(6)	-1191(19)	1533(5)	111(5)	
C(132)	796(9)	-2780(20)	672(5)	144(8)	
C(133)	1483(7)	-3694(16)	1860(6)	108(5)	
Si(21)	3329(2)	1560(4)	4122(1)	62(1)	
C(211)	4357(7)	2280(18)	4107(6)	104(5)	
C(212)	2644(8)	3175(14)	4004(6)	113(4)	
C(213)	3486(8)	967(19)	4858(4)	130(6)	
Si(22)	3889(2)	-2043(4)	3605(1)	61(1)	
C(221)	4803(6)	-1269(17)	3470(7)	127(6)	
C(222)	4193(7)	-2742(18)	4319(5)	130(7)	
C(223)	3508(8)	-3556(17)	3162(7)	134(6)	
Si(23)	1648(2)	-1303(4)	3661(1)	70(1)	
C(231)	1983(14)	-2630(20)	4238(10)	110(9)	0,55457
C(232)	1034(17)	-2250(40)	3056(9)	197(16)	0,55457
C(233)	1082(14)	30(30)	3921(15)	157(11)	0,55457
C(241)	1540(20)	-3210(20)	3523(19)	174(16)	0,44543
C(242)	742(11)	-340(40)	3237(14)	116(13)	0,44543
C(243)	1660(20)	-1060(60)	4382(9)	200(18)	0,44543

Fig. 317 Bindungslängen [$\text{\AA}$] von Verbindung **101a**

Sn(1A)-C(3A)	2,356(8)	Si(1)-Si(12)	2,364(3)
Sn(1A)-Si(1)	2,560(4)	Si(2)-Si(21)	2,376(5)
Sn(1A)-Si(2)	2,641(3)	Si(2)-Si(22)	2,349(4)
Sn(1A)-I(3A)	2,751(2)	Si(2)-Si(23)	2,364(4)
Sn(1B)-C(3B)	2,349(9)	Si(11)-C(111)	1,866(13)
Sn(1B)-Si(2)	2,582(4)	Si(11)-C(112)	1,828(13)
Sn(1B)-Si(1)	2,641(5)	Si(11)-C(113)	1,827(12)
Sn(1B)-I(3B)	2,737(3)	Si(12)-C(121)	1,847(17)
Si(1)-Si(11)	2,371(4)	Si(12)-C(122)	1,932(15)
Si(1)-Si(13)	2,350(5)	Si(12)-C(123)	1,836(15)

Si(12)-C(141)	1,910(19)	Si(22)-C(221)	1,828(12)
Si(12)-C(142)	1,865(19)	Si(22)-C(222)	1,843(12)
Si(12)-C(143)	1,854(17)	Si(22)-C(223)	1,807(15)
Si(13)-C(131)	1,895(11)	Si(23)-C(231)	1,872(16)
Si(13)-C(132)	1,862(12)	Si(23)-C(232)	1,816(18)
Si(13)-C(133)	1,912(12)	Si(23)-C(233)	1,805(18)
Si(21)-C(211)	1,882(12)	Si(23)-C(241)	1,82(2)
Si(21)-C(212)	1,882(13)	Si(23)-C(242)	1,846(17)
Si(21)-C(213)	1,878(11)	Si(23)-C(243)	1,818(19)

Fig. 318 Bindungswinkel [°] von Verbindung **101a**

C(3A)-Sn(1A)-Si(1)	110,4(3)	C(143)-Si(12)-C(142)	113,1(13)
C(3A)-Sn(1A)-Si(2)	99,7(3)	C(123)-Si(12)-C(141)	59,8(11)
Si(1)-Sn(1A)-Si(2)	133,04(10)	C(121)-Si(12)-C(141)	56,8(12)
C(3A)-Sn(1A)-I(3A)	107,4(3)	C(143)-Si(12)-C(141)	100,9(12)
Si(1)-Sn(1A)-I(3A)	99,71(10)	C(142)-Si(12)-C(141)	109,1(12)
Si(2)-Sn(1A)-I(3A)	104,68(11)	C(123)-Si(12)-C(122)	102,9(10)
C(3B)-Sn(1B)-Si(2)	106,5(4)	C(121)-Si(12)-C(122)	107,7(10)
C(3B)-Sn(1B)-Si(1)	105,7(4)	C(143)-Si(12)-C(122)	68,0(11)
Si(2)-Sn(1B)-Si(1)	131,95(15)	C(142)-Si(12)-C(122)	51,0(11)
C(3B)-Sn(1B)-I(3B)	107,6(4)	C(141)-Si(12)-C(122)	140,8(8)
Si(2)-Sn(1B)-I(3B)	99,52(12)	C(123)-Si(12)-Si(1)	108,8(6)
Si(1)-Sn(1B)-I(3B)	103,57(12)	C(121)-Si(12)-Si(1)	114,2(8)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	111,27(17)	C(143)-Si(12)-Si(1)	112,0(8)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	108,51(15)	C(142)-Si(12)-Si(1)	114,2(11)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	108,61(15)	C(141)-Si(12)-Si(1)	106,5(7)
Si(13)-Si(1)-Sn(1A)	106,83(13)	C(122)-Si(12)-Si(1)	112,5(6)
Si(12)-Si(1)-Sn(1A)	115,13(13)	C(132)-Si(13)-C(131)	107,8(7)
Si(11)-Si(1)-Sn(1A)	106,21(14)	C(132)-Si(13)-C(133)	105,7(8)
Si(13)-Si(1)-Sn(1B)	114,54(14)	C(131)-Si(13)-C(133)	112,5(6)
Si(12)-Si(1)-Sn(1B)	105,40(13)	C(132)-Si(13)-Si(1)	111,6(5)
Si(11)-Si(1)-Sn(1B)	108,32(15)	C(131)-Si(13)-Si(1)	108,1(5)
Sn(1A)-Si(1)-Sn(1B)	10,13(6)	C(133)-Si(13)-Si(1)	111,2(4)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	112,04(16)	C(213)-Si(21)-C(212)	107,7(7)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	108,46(15)	C(213)-Si(21)-C(211)	104,4(6)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	108,76(16)	C(212)-Si(21)-C(211)	104,1(6)
Si(22)-Si(2)-Sn(1B)	106,40(14)	C(213)-Si(21)-Si(2)	111,3(6)
Si(23)-Si(2)-Sn(1B)	115,63(14)	C(212)-Si(21)-Si(2)	114,4(4)
Si(21)-Si(2)-Sn(1B)	105,15(15)	C(211)-Si(21)-Si(2)	114,1(5)
Si(22)-Si(2)-Sn(1A)	113,47(13)	C(223)-Si(22)-C(221)	112,0(7)
Si(23)-Si(2)-Sn(1A)	105,62(13)	C(223)-Si(22)-C(222)	105,8(8)
Si(21)-Si(2)-Sn(1A)	108,34(13)	C(221)-Si(22)-C(222)	107,4(7)
Sn(1B)-Si(2)-Sn(1A)	10,16(6)	C(223)-Si(22)-Si(2)	109,3(4)
C(113)-Si(11)-C(112)	109,6(8)	C(221)-Si(22)-Si(2)	111,1(5)
C(113)-Si(11)-C(111)	106,7(6)	C(222)-Si(22)-Si(2)	111,0(4)
C(112)-Si(11)-C(111)	109,7(7)	C(233)-Si(23)-C(243)	54,2(13)
C(113)-Si(11)-Si(1)	112,3(4)	C(233)-Si(23)-C(241)	135,4(13)
C(112)-Si(11)-Si(1)	110,5(4)	C(243)-Si(23)-C(241)	106,6(15)
C(111)-Si(11)-Si(1)	107,9(5)	C(233)-Si(23)-C(232)	113,6(12)
C(123)-Si(12)-C(121)	110,2(10)	C(243)-Si(23)-C(232)	137,8(12)
C(123)-Si(12)-C(143)	138,6(10)	C(241)-Si(23)-C(232)	50,0(17)
C(121)-Si(12)-C(143)	44,8(11)	C(233)-Si(23)-C(242)	55,0(13)
C(123)-Si(12)-C(142)	53,4(12)	C(243)-Si(23)-C(242)	106,9(14)

C(121)-Si(12)-C(142)	131,6(14)	C(241)-Si(23)-C(242)	110,5(15)
C(232)-Si(23)-C(242)	64,3(13)	C(233)-Si(23)-Si(2)	111,8(8)
C(233)-Si(23)-C(231)	104,8(11)	C(243)-Si(23)-Si(2)	111,0(9)
C(243)-Si(23)-C(231)	52,8(16)	C(241)-Si(23)-Si(2)	112,7(9)
C(241)-Si(23)-C(231)	59,3(13)	C(232)-Si(23)-Si(2)	110,8(7)
C(232)-Si(23)-C(231)	107,7(13)	C(242)-Si(23)-Si(2)	109,0(8)
C(242)-Si(23)-C(231)	142,8(10)	C(231)-Si(23)-Si(2)	107,7(7)

E.1.25 – SnHyp₂AdI (107a)

Summenformel	SnSi ₈ C ₂₈ H ₆₉ I
Molmasse	876,14
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	nicht bekannt
Metrik	a = 10,4891(5) Å α = 90° b = 18,5610(9) Å β = 113,345(3)° c = 12,3348(6) Å γ = 90°
Zellvolumen	2204,85(18) Å ³
Z / Röntgenographische Dichte	2 / 1,320 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1,513 mm ⁻¹
F(000)	904
Kristallgröße	nicht bekannt
Messbereich	2,38° ≤ θ ≤ 28,72° -14 ≤ h ≤ 14; -25 ≤ k ≤ 24; -16 ≤ l ≤ 14
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	28610 / 10971 [R(int) = 0,0796]
Vollständigkeit bis θ = 28,38°	99,2 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	10971 / 1 / 379
GOF	0,842
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0422, wR2 = 0,0542
(alle Daten)	R1 = 0,0707, wR2 = 0,0603
Max. / min. Differenzelektronendichte	0,781 / -0,549 eÅ ⁻³

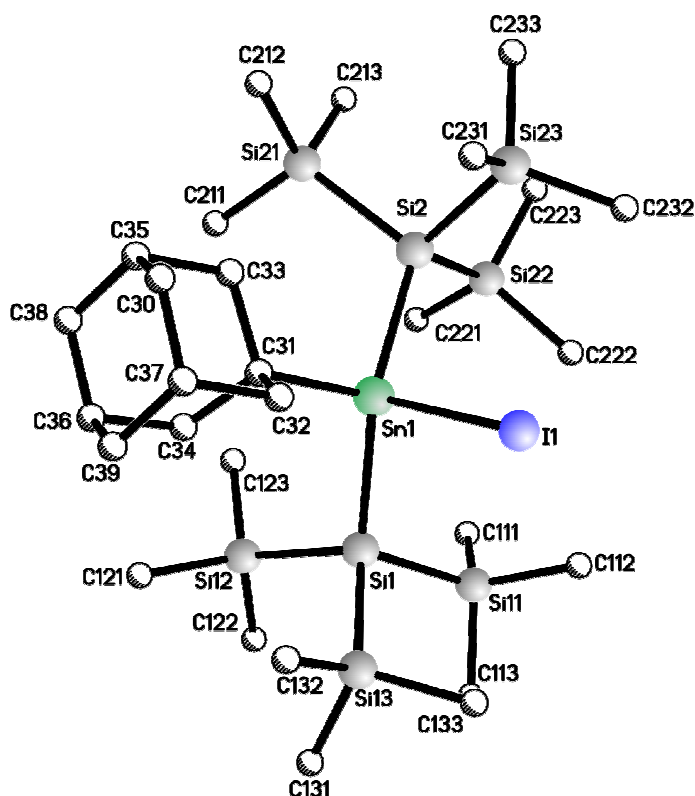


Fig. 319 Molekülstruktur von Verbindung 107a

Fig. 320 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **107a** mit Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Sn(1)	4875(1)	-228(1)	6805(1)	26(1)
I(1)	5882(1)	-1094(1)	5482(1)	47(1)
Si(1)	5570(1)	-1077(1)	8687(1)	31(1)
Si(2)	2401(1)	168(1)	5241(1)	27(1)
Si(11)	4356(2)	-2189(1)	8364(1)	43(1)
Si(12)	5202(1)	-487(1)	10257(1)	37(1)
Si(13)	7938(2)	-1467(1)	9380(1)	40(1)
Si(21)	1622(1)	1328(1)	5526(1)	35(1)
Si(22)	685(1)	-654(1)	5237(1)	31(1)
Si(23)	2421(2)	154(1)	3322(1)	38(1)
C(30)	7654(6)	1900(3)	6620(5)	61(2)
C(31)	6262(4)	717(2)	7231(4)	27(1)
C(32)	7501(5)	601(3)	6915(5)	57(2)
C(33)	5506(6)	1393(3)	6555(6)	75(2)
C(34)	6732(7)	865(4)	8523(5)	78(2)
C(35)	6491(6)	2085(3)	6967(6)	64(2)
C(36)	7778(7)	1536(4)	8927(5)	64(2)
C(37)	8515(6)	1302(3)	7297(5)	56(2)
C(38)	6908(7)	2151(3)	8274(6)	66(2)
C(39)	8939(6)	1354(4)	8596(5)	62(2)
C(111)	2562(5)	-2096(3)	8331(5)	60(2)
C(112)	4277(5)	-2650(3)	6981(5)	69(2)
C(113)	5271(6)	-2825(3)	9596(5)	65(2)
C(121)	6602(5)	177(3)	11095(5)	47(2)
C(122)	5163(5)	-1163(3)	11374(4)	62(2)
C(123)	3492(5)	6(3)	9669(4)	61(2)
C(131)	8457(5)	-1764(3)	10954(4)	48(2)
C(132)	9275(5)	-784(3)	9410(5)	70(2)
C(133)	8158(6)	-2256(4)	8503(5)	76(3)
C(211)	2020(5)	1534(3)	7096(4)	54(2)
C(212)	2246(6)	2099(3)	4869(5)	60(2)
C(213)	-325(4)	1330(3)	4713(5)	49(2)
C(221)	357(5)	-537(3)	6606(4)	44(2)
C(222)	1261(6)	-1597(3)	5137(5)	61(2)
C(223)	-989(4)	-539(3)	3929(4)	61(2)
C(231)	4031(5)	580(3)	3285(4)	58(2)
C(232)	2243(5)	-785(3)	2730(4)	52(2)
C(233)	885(5)	674(3)	2291(4)	59(2)

Fig. 321 Bindungslängen [$\text{\AA}$] von Verbindung **107a**

Sn(1)-C(31)	220,6(4)	Si(11)-C(111)	187,4(5)
Sn(1)-Si(2)	265,10(13)	Si(11)-C(112)	187,9(6)
Sn(1)-Si(1)	265,78(14)	Si(11)-C(113)	186,2(6)
Sn(1)-I(1)	277,95(4)	Si(12)-C(121)	188,1(5)
Si(1)-Si(11)	237,5(2)	Si(12)-C(122)	187,6(5)
Si(1)-Si(12)	238,44(19)	Si(12)-C(123)	188,4(5)
Si(1)-Si(13)	239,66(19)	Si(13)-C(131)	187,9(5)
Si(2)-Si(21)	237,9(2)	Si(13)-C(132)	188,0(5)
Si(2)-Si(22)	235,77(18)	Si(13)-C(133)	188,8(6)
Si(2)-Si(23)	237,50(19)	Si(21)-C(211)	185,2(5)

Si(21)-C(212)	188,5(5)	C(31)-C(34)	149,6(7)
Si(21)-C(213)	188,4(5)	C(31)-C(32)	151,2(6)
Si(22)-C(221)	186,4(4)	C(31)-C(33)	154,1(7)
Si(22)-C(222)	187,3(5)	C(32)-C(37)	162,7(7)
Si(22)-C(223)	186,6(5)	C(33)-C(35)	160,1(8)
Si(23)-C(231)	188,2(5)	C(34)-C(36)	160,4(8)
Si(23)-C(232)	187,1(5)	C(35)-C(38)	149,9(8)
Si(23)-C(233)	187,6(5)	C(36)-C(39)	147,0(7)
C(30)-C(35)	148,4(7)	C(36)-C(38)	148,3(8)
C(30)-C(37)	146,6(8)	C(37)-C(39)	148,7(7)

Fig. 322 Bindungswinkel [°] von Verbindung **107a**

C(31)-Sn(1)-Si(2)	108,43(12)	C(212)-Si(21)-C(213)	104,9(2)
C(31)-Sn(1)-Si(1)	109,65(12)	C(211)-Si(21)-Si(2)	113,19(19)
Si(2)-Sn(1)-Si(1)	130,58(4)	C(212)-Si(21)-Si(2)	115,16(18)
C(31)-Sn(1)-I(1)	103,38(11)	C(213)-Si(21)-Si(2)	106,64(18)
Si(2)-Sn(1)-I(1)	102,90(3)	C(221)-Si(22)-C(223)	108,8(2)
Si(1)-Sn(1)-I(1)	97,70(3)	C(221)-Si(22)-C(222)	110,4(2)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	106,71(7)	C(223)-Si(22)-C(222)	105,5(3)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	102,01(8)	C(221)-Si(22)-Si(2)	109,74(16)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	109,11(7)	C(223)-Si(22)-Si(2)	112,58(19)
Si(11)-Si(1)-Sn(1)	115,16(6)	C(222)-Si(22)-Si(2)	109,80(17)
Si(12)-Si(1)-Sn(1)	111,14(7)	C(232)-Si(23)-C(233)	106,8(3)
Si(13)-Si(1)-Sn(1)	112,17(6)	C(232)-Si(23)-C(231)	109,4(2)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	107,42(7)	C(233)-Si(23)-C(231)	107,8(3)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	106,19(7)	C(232)-Si(23)-Si(2)	111,10(16)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	107,24(7)	C(233)-Si(23)-Si(2)	109,02(17)
Si(22)-Si(2)-Sn(1)	110,40(6)	C(231)-Si(23)-Si(2)	112,47(17)
Si(23)-Si(2)-Sn(1)	109,25(6)	C(35)-C(30)-C(37)	113,7(5)
Si(21)-Si(2)-Sn(1)	115,97(6)	C(34)-C(31)-C(32)	110,3(5)
C(113)-Si(11)-C(111)	105,3(2)	C(34)-C(31)-C(33)	108,0(5)
C(113)-Si(11)-C(112)	106,0(3)	C(32)-C(31)-C(33)	106,7(4)
C(111)-Si(11)-C(112)	109,9(2)	C(34)-C(31)-Sn(1)	107,9(3)
C(113)-Si(11)-Si(1)	110,16(19)	C(32)-C(31)-Sn(1)	112,2(3)
C(111)-Si(11)-Si(1)	112,95(19)	C(33)-C(31)-Sn(1)	111,6(3)
C(112)-Si(11)-Si(1)	112,1(2)	C(31)-C(32)-C(37)	110,0(4)
C(122)-Si(12)-C(121)	105,9(3)	C(31)-C(33)-C(35)	110,6(4)
C(122)-Si(12)-C(123)	108,2(2)	C(31)-C(34)-C(36)	111,7(4)
C(121)-Si(12)-C(123)	108,1(3)	C(30)-C(35)-C(38)	114,0(5)
C(122)-Si(12)-Si(1)	110,3(2)	C(30)-C(35)-C(33)	102,9(5)
C(121)-Si(12)-Si(1)	113,88(17)	C(38)-C(35)-C(33)	106,4(5)
C(123)-Si(12)-Si(1)	110,27(17)	C(39)-C(36)-C(38)	115,2(5)
C(132)-Si(13)-C(131)	105,6(2)	C(39)-C(36)-C(34)	106,0(5)
C(132)-Si(13)-C(133)	105,9(3)	C(38)-C(36)-C(34)	103,4(5)
C(131)-Si(13)-C(133)	108,3(3)	C(30)-C(37)-C(39)	114,7(5)
C(132)-Si(13)-Si(1)	117,57(19)	C(30)-C(37)-C(32)	104,9(5)
C(131)-Si(13)-Si(1)	106,99(16)	C(39)-C(37)-C(32)	104,3(5)
C(133)-Si(13)-Si(1)	112,00(19)	C(36)-C(38)-C(35)	112,1(5)
C(211)-Si(21)-C(212)	108,6(3)	C(36)-C(39)-C(37)	112,8(5)
C(211)-Si(21)-C(213)	107,7(2)		

E.2 NMR-SPEKTROMETRISCHE DATENSAMMLUNG

In diesem Abschnitt finden sich (ab der nächsten Seite) die Ergebnisse aller im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten NMR-Experimente. Aufgeführt sind allerdings an dieser Stelle nur die Chemischen Verschiebungen der Signale, die konkreten Verbindungen (Edukte, Zerfallsprodukte, Produkte) zuordenbar sind! Unbekannte Signale finden sich bei der Beschreibung der Reaktionen in Teil B und C.

Silylhaltige Edukte, Zerfallsprodukte und Vergleichswerte anderer Hypersilylverbindungen

	1H		13C		29Si			andere
	Hypersilyl	andere	Hypersilyl	andere	Si peri	Si zentr	andere	
Hypersilan	0,24	2,53	2,0	-	-11,6	-115	-	-
Hypersilyliodid	0,254	-	0,1	-	-13,8 ^m	-57,6 ^m	-	-
Hypersilylchorid	0,21-0,22	-	-0,7 .. -0,4	-	-11,5..6	-13,3	-	-
Ethylhypersilan	0,22	0,80 1,12	1,3 / 0,1	0,1 / 1,3 13,2	-13,8	+79,2	-	-
Bihypersilyl	0,36	-	4,7	-	-9,75	-129	-	-
Tetrakis	0,21	-	2,9	-	-9,8	-134	-	-
Kaliumhypersilanid	0,53-0,61	-	7,4	-	-5,8	-185,7	-	-
Lithiumhypersilanid	0,45	-	5,7 od. 6,5	-	-7,2 od. -8,9	-181,9 od. -184,2	-	-
Blei- [bis(trimethylsilyl)amid]	0,30	-	nicht gemessen	-	-	-	nicht gemessen	²⁰⁷ Pb nicht gemessen
Plumbylen	0,54	-	8,5	-	nicht gefunden		-	²⁰⁷ Pb nicht gefunden
Stannylen	0,42	-	4,6	-	-2,0	-64,9	-	¹¹⁹ Sn nicht gefunden

Solventien und andere ggf. nützliche Signale:

	1H		13C		29Si			andere
	Hypersilyl	andere	Hypersilyl	andere	Si peri	Si zentr	andere	
THF	1,38 3,47-3,51		25,406 68,507					
n-Pentan	0,863 (t) 1,143-1.295 (Buckel)		14,248 22,688					
Apiezon	1,357 (s) / 0,922 (s)							

Edukte: Organyliodide

	¹ H		¹³ C		²⁹ Si			andere
	Hypersilyl	andere	Hypersilyl	andere	Si peri	Si zentr	andere	
Iodmethan	-	1,90 (d)	-	-21,6 (d)	-	-	-	-
Iodethan	-	2,93 (t) 1,59 (d)	-	21,2 (s) -0,31 (s)	-	-	-	-
Propyliodid	-	0,78 (γ, t) 1,61 (β, qa- sx) 2,93 (α, t)	-	9,8 15,9 27,4	-	-	-	-
tert-Butyliodid	-	1,72	-	40,8 (β) 42,6 (α)	-	-	-	-
Iodcyclohexan	-	4,01 (α) 1,85 / 1,07 1,76 (qm) 1,37 (dm)	-	40,0 (d) 32,4 (s) 27,7 (d) 25,8 (s)	-	-	-	-
1-Iodadamantan	-	2,48 (d) 1,54 (s) 1,44 (s)	-	52,6 ~49,0 (α) 35,6 33,2	-	-	-	-
1,6-Diiodhexan	-	2,65 (α) 1,30 / 0,88	-	33,3 / 29,3 / 6,6	-	-	-	-
Iodbenzol (Phenylidid)	-	6,666 (t) 6,616 (t) 7,440 (d)	-	94,9 127,5 130,4 137,6	-	-	-	-
o-Diiodbenzol	-		-		-	-	-	-
m-Diiodbenzol	-	7,86 (s) 7,17 (d) 6,05 (t)	-	144,9 136,2 131,1 127,9	-	-	-	-
p-Diiodbenzol	-	6,86	-	93,5 139,4	-	-	-	-

Pentafluoriodbenzol	-	-	-	66,6 135,7 138,3 140,2 142,8 145,9 148,4	-	-		¹⁹ F: -160,2 -135,6 -120,6
o-Iodtoluol	-	7,62 (d) 6,90 (t) 6,84 (d) 6,51 (t) 2,17 (s) α	-	141,3 139,2 130,0 128,3 127,6 101,7 28,3	-	-	-	-
m-Iodtoluol	-	1,89 (s) 6,63 (t) 6,57 (d) 7,31 (d)	-	21,1 94,9 128,5 130,1 134,7 138,2 140,2	-	-	-	-
p-Iodtoluol	-	1,86 (s) 6,49 (d) 7,36 (d)	-	20,9 90,7 131,4 137,4	-	-	-	-
p-Bromiodbenzol	-	6,68 (d) 6,98 (d)	-	92,2 122,3 133,4 139,2	-	-	-	-

Edukte: Organylbromide

	1H		13C		29Si			andere
	Hypersilyl	andere	Hypersilyl	andere	Si peri	Si zentr	andere	
Bromethan	-	1,26 (s) 2,95 (qa)	-	19,3 27,7	-	-	-	-
tert-Butylbromid	-	1,26 (s)	-	36,4 61,9	-	-	-	-
1-Bromhexan	-	0,79 (t) 1,05 (m) 1,16 (hp) 1,54 (qi) 3,02 (t)	-	14,2 22,8 28,2 31,3 33,1 33,6	-	-	-	-
1-Bromadamantan	-	2,25 (d) 1,72 (s) 1,37 (~t?)	-	65,5 (α) 49,5 35,6 32,7	-	-	-	-
α,α'-Dibromxylol	-	3,85 (s) 6,82 (s)	-	20,8 23,8 124,6 129,4 136,2 137,8	-	-	-	-
Brombenzol (Phenylbromid)	-	6,78 6,87 7,23	-	122,8 126,9 130,1 131,7	-	-	-	-
p-Dibrombenzol	-	6,83 (s)	-	121,2 133,2	-	-	-	-
p,p'-Dibrombiphenyl	-	6,83 (d/m) 7,26 (d/m)	-	122,2 128,7 132,1 138,9	-	-	-	-

Brommesitylen	-	2,00 (s) 2,23 (s) 6,57 (s)	-	32,6 129,4 138,1 (3 fehlen)	-	-	-	-
1-Bromnaphthalen	-	6,77 (t) 7,10 (t) 7,19 (t) 7,30 (d) 7,37 (d) 7,47 (d) 8,20 (d)	-	123,1 123,1 127,2 127,3 128,1 128,5 130,1 130,1 132,3 134,9	-	-	-	-
1-Bromanthracen	-	7,14 (t) 7,24 (t) 7,62 (d) 7,98 (s) 7,55 (d)	-	109,7 (?) 125,7 127,4 127,5 127,9 128,8 131,1 132,6	-	-	-	-
9-Bromfluoren	-	3,02 (s) 7,03 (d) 7,24 (s) 7,29 (d)	-	36,3 121,2 121,4 128,5 130,2 139,9 145,2	-	-	-	-
p-Bromiodbenzol	-	6,68 (d) 6,98 (d)	-	92,2 122,3 133,4 139,2	-	-	-	-

Edukte: Organylchloride

	1H		13C		29Si			andere
	Hypersilyl	andere	Hypersilyl	andere	Si peri	Si zentr	andere	
tert-Butylchlorid	-	1,39 (s)	-	34,5 66,6	-	-	-	-
1-Chloradamantan	-	2,05 (d) 1,77 (s) 1,35 (s)	-	67,8 (α) 47,7 35,3 31,6	-	-	-	-
Dichlormethan	-	4,58 (s)	-	53,5	-	-	-	-
α,α'-Dichlor-p,p'-Bitolyl	-	4,13 (s) 7,07 (d) 7,25 (d)	-	45,9 127,5 129,3 137,1 140,8	-	-	-	-
Chlorbenzol	-	6,88 (m) 7,08 (m)	-	126,5 128,8 129,9 134,5	-	-	-	-
p-Dichlorbenzol	-	6,73	-	129,9 132,6	-	-	-	-
Pentafluorchlorbenzol	-	-	-	107,9 (m) 136,7 (m) 139,2 (m) 141,5 (m) 143,2 (m) 145,6 (m)	-	-	-	¹⁹ F: -162,0 (t) -157,1 (t) -141,8 (d)

Edukte: Lithiumorganyle

	1H		13C		29Si			andere
	Hypersilyl	andere	Hypersilyl	andere	Si peri	Si zentr	andere	
Methylithium	-	-1,69 (Me) 1,05 (t, Et ₂ O) 3,30 (q, Et ₂ O)	-	-14,1 (Me) 14,6 (Et ₂ O) 65,0 (Et ₂ O)	-	-	-	-
Ethyllithium	-	-0,89 (CH ₂) ~1,45 (CH ₃) 0,83 (Bu ₂ O,δ) 1,29 (Bu ₂ O,γ) 1,47 (Bu ₂ O,β) 3,28 (Bu ₂ O,α)	-	-1,7 (CH ₂) 13,2 (CH ₃) 14,1 (Bu ₂ O) 19,8 (Bu ₂ O) 32,3 (Bu ₂ O) 70,7 (Bu ₂ O)	-	-	-	-
Iso-Propyllithium	-	0,86 (t) 1,24 (sp)	-	14,2 22,9 34,7 ein Signal zu viel	-	-	-	-
Phenyllithium	-	7,18 (d) 7,26 (t) 8,20 (d) 0,83 (t, Bu ₂ O) 1,23 (sx, Bu ₂ O) 1,35 (qi, Bu ₂ O) 3,15 (t, Bu ₂ O)	-	152,9 126,9 141,8 14,1 19,7 32,0 70,7	-	-	-	-
Trimethylsilylmethyl-lithium	-	0,15 (Me ₃) -2,05 (CH ₂)	-	3,1 (Me ₃) -5,0 (CH ₂)	-	-	nicht gemessen	-

Produkte: Iodorganylplumbane

	1H		13C		29Si			andere
	Hypersilyl	andere	Hypersilyl	andere	Si peri	Si zentr	andere	
Iodmethylplumban (01a)	0,39	1,95	3,2	10,1	-3,6	-61,9	-	²⁰⁷ Pb: 51,1
Ethylodplumban (02a)	0,40	2,12 (t) 2,32 (qa)	3,9	24,8 17,8	-3,7	-62,4	-	²⁰⁷ Pb: 149,8
Iod-n-propylplumban (03 ⁿ a)	0,40	zu viele! 0,64 1,04 1,37 2,08 2,31 2,65	4,0	0,2 9,0 15,2 21,3 27,0 34,9	-3,6	-62,7	-	²⁰⁷ Pb: 118,8
Iod-i-npropylplumban (03 ⁱ a)	0,42	2,02 (d) 3,01	4,3	unauffindbar	-6,3 oder -13,8 oder -16,0	nicht gefunden	-	²⁰⁷ Pb : 259,5
Iod-tert-Butylplumban (04 ^t a)	0,43	1,96	4,9	34,3 (β) 51,5 (α)	-3,1	-53,0	-	²⁰⁷ Pb: 478,0
Cyclohexylodplumban (06 ^c a)	0,44	1,56 (d) 1,85 (d) 1,95 (qa) 2,40 (d) 3,01 (t)	4,3	26,7 32,5 36,7 (einer fehlt)	-3,8	-62,3	-	²⁰⁷ Pb: 208,8
Adamantylodplumban (07a)	0,47	2,57 (t) 2,06 (s) 1,87 (d) 1,63 (d)	4,7-5,7	34,0-35,2 36,7-37,7 46,7-47,8 quart-C fehlt	-3,1	-55,9	-	²⁰⁷ Pb: 442,6 [441,4Hz; 6607,9 Hz]
Iodphenylplumban (11a)	0,348	7,00 (t) 7,22 (t) 8,13 ((q))	3,664	130,0 (t) 138,3 (t) 155,4 (s)	-3,3	-53,4	-	²⁰⁷ Pb: unauffindbar

Iod-o-tolylplumban (12a)	0,34	2,45 α 6,99 (d) 7,10 (t) 8,92 (d)	4,0	26,7 157,0 141,4 129,9 128,8 128,7 (eins zu wenig)	-2,8	-51,7	-	²⁰⁷ Pb: 76,5
Iod-m-tolylplumban (13a)	0,34	2,21 (s) α 6,84 (d) 7,17 (t) 7,87 (s) 7,95	3,7	21,3 α 128,5 129,8 135,3 138,7 138,8 155,2	nicht gefunden	nicht gefunden	-	²⁰⁷ Pb: 18,4 [267,3Hz]
Iod-p-tolylplumban (14a)	0,354	2,080 7,0800 8,04	0,19 (unsicher)	21,2 129,2 130,1 136,9 137,2	nicht gefunden	nicht gefunden	-	kein Signal für ²⁰⁷ Pb gefunden

Produkte: Bromorganylplumbane

	1H		13C		29Si			andere
	Hypersilyl	andere	Hypersilyl	andere	Si peri	Si zentr	andere	
Bromethylplumban (02b)	0,36	1,99 2,23 (unsicher)	4,0	15,3 30,6	-4,2 [10,9; 46,1]	-59,0 [293,7]	-	²⁰⁷ Pb: 367,6
Brom-tert-Butylplumban (04'b)	0,41 (s)	1,95 (s) [140,0]	4,95	33,9 56,6	-3,6	-49,5 [418,2]	-	²⁰⁷ Pb: 633,9
Bromhexylplumban (06"b)	0,42	0,90 (t) 1,28-1,52 2,11 (qi-m) 2,38 (t-m)	3,9	14,3 23,1 30,9 31,7 36,5 38,5 / 40,2	-4,1	-59,1 [293,4]	-	²⁰⁷ Pb: 352,3 [291,1Hz]
Adamantylbrom- plumban (07b)	0,42	1,66 (d) 1,86 (d) 2,08 (s) 2,51 (t)	5,1	34,4 37,2 46,5	-3,5	-52,5	-	²⁰⁷ Pb: 581,0 430,1
Bromphenylplumban (11b)	0,345	7,02 (t) 7,27 (t) 8,05 (td)	3,636	130,0 137,1 eins fehlt	-3,890	-51,057	-	²⁰⁷ Pb nicht auffindbar
Bromnaphthylplumban (16b)	0,30	7,25 (t) 7,39 (t) 7,43 (t) 7,62 (d!) 7,71 (d!) 7,76 (d?) 9,13 (d?)	3,8	125,2 125,5 129,6 135,6 ...	-12,5	-76,3	-	²⁰⁷ Pb nicht auffindbar.
Anthracylbromplumban (17b)	0,37	8,14 7,79	-0,4 ?	unübersichtlich	-12,5----- oder -9,5-----	-23,7 oder -25,9	-	²⁰⁷ Pb nicht auffindbar

Produkte: Chlororganylplumbane

	1H		13C		29Si			andere
	Hypersilyl	andere	Hypersilyl	andere	Si peri	Si zentr	andere	
tert-Butylchlor-plumban (04 ^c)	0,37 (s)	1,90 (s)	Nicht erkennen zu		-3,9	-48,5	-	²⁰⁷ Pb: 684,5 oder 1088,1
Adamantylchlor-plumban (07 ^c)	0,42 oder 0,39 (!!)	zu kompliziert	5,1 oder 4,2	(kompliziert) 46,1 (46,9; 48,0; 49,1) 37,6 33,7 (37,2; 35,7; 34,5; 34,2; 31,9)	-3,8	-51,1 oder – 49,8	-	²⁰⁷ Pb: 413,4 oder 624,9 (eher)

Produkte: Andere Organylplumbane

	1H		13C		29Si			andere
	Hypersilyl	andere	Hypersilyl	andere	Si peri	Si zentr	andere	
Dimethylplumban (01 ^d)	0,34	1,21	3,8	-5,8	-5,86	-102,7	-	-430,3 ¹ J(Si,Pb)=51 ¹ J(C,Pb)=159 ² J(Si,Pb)=8

Produkte: Iodorganylstannane:

	¹ H		¹³ C		²⁹ Si			andere
	Hypersilyl	andere	Hypersilyl	andere	Si peri	Si zentr	andere	
Methyliodstannan (101a)	0,39	1,28 (s)	3,7	nicht auffindbar	-5,9	-102,6	-	¹¹⁹ Sn nicht gefunden
Iodphenylstannan (111a)	0,33	7,03 (t, p) 7,14 (t, m) 7,97 (d, o)	3,7	128,6 128,7 137,2 140,4	-5,7	-98,3	-	¹¹⁹ Sn: -9,8 oder – 11,7 oder – 85,0
Adamantylodstannan (107a)	0,46	1,67 (d) 1,89 (d) 1,96 (s) 2,39 (t)	4,5	45,0 36,8 30,5 52,0 oder 38,4 für das quartäre C	-5,5	-100,6	-	¹¹⁹ Sn: 28,9

Produkte: Lithiumorganylplumbanide

		1H		13C		29Si			andere
		Hypersilyl	andere	Hypersilyl	andere	Si peri	Si zentr	andere	
Lithiummethyl-plumbanid (Et ₂ O) ₃ (01I)		0,54	1,17 (3,21+0,97)	5,25	? (65,44+14,50)	-4,99	-144,52	-	²⁰⁷ Pb nicht auffindbar
Lithium-ethyl-plumbanid (02I)	·Et ₂ O	0,54	unsicher (0,97 (t) 3,21 (qa))	5,2	? (14,9; 65,9)	-5,0	-144,5	-	-149,4 (?)
	·THF	0,14	1,868 (t) 1,575 (q) (2,27+2,12)	5,1	19,1 58,2 od. 67,6	nicht auffindbar	nicht auffindbar	-	²⁰⁷ Pb nicht auffindbar
	·TMEDA	0,52	unsicher (1,42 (s); 3,51 (s))	4,2	? (25,7; 68,0)	nicht auffindbar	nicht auffindbar	-	²⁰⁷ Pb nicht auffindbar
	Solvens unsicher	0,63	nicht auffindbar	nicht auffindbar	nicht auffindbar	nicht auffindbar	nicht auffindbar	-	²⁰⁷ Pb nicht auffindbar
	Solvens unsicher	0,13	1,57 (qa) 1,86 (t) (viele)	nicht auffindbar	nicht auffindbar	-5,1	-140,8	-	²⁰⁷ Pb nicht auffindbar
Lithium-isopropyl-plumbanid (Et ₂ O) (03'I)		0,56	? ? 0,89 Et ₂ O 3,16 Et ₂ O	5,6	? ? 14,6 Et ₂ O 65,8 Et ₂ O	Keine sichere Aussage möglich	133,9 ?	-	²⁰⁷ Pb nicht auffindbar
Lithium-phenyl-plumbanid (11I) ·Et ₂ O oder ·TMEDA		0,53	129,6 128,0 127,9 1,42 Et ₂ O 3,47 Et ₂ O	5,1	122,5 127,1 146,1 Ether unklar	4,8	122,9	-	²⁰⁷ Pb nicht auffindbar
Lithium-[(trimethylsilyl)methyl]-plumbanid (08I) ·Et ₂ O oder ·TMEDA			0,57 1,37 3,18 Et ₂ O 0,95 Et ₂ O		5,35 ...	nicht auffindbar	nicht auffindbar		nicht gefunden

E.3 LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN**Liste der abgekürzten Gruppen und Molekülfragmente**

Me	-	Methyl
Men	-	Methylen
Et	-	Ethyl
ⁿ Pr	-	n-Propyl
ⁱ Pr	-	iso-Propyl
ⁿ Bu	-	n-Butyl
^t Bu	-	tert-Butyl
Hx	-	n-Hexyl
Hxn	-	Hexamethylen (Hexan-1,6-diyl)
Tms	-	(Trimethylsilyl)methyl
Ph	-	Phenyl
Phn	-	Phenylen, Phenyliden
^o Tol	-	ortho-Tolyl (2-Methylphenyl)
^m Tol	-	meta-Tolyl (3-Methylphenyl)
^p Tol	-	para-Tolyl (4-Methylphenyl)
Mes	-	Mesityl
Naph	-	Naphtyl
Anthr	-	Anthryl
Phme	-	Phenylmethyl
Dphme	-	Diphenylmethyl
Trt	-	Trityl (Triphenylmethyl)
Bz	-	Benzyl (Phenylmethyl)
Nsi	-	N-Succinimido
Bphn	-	„p,p’-Biphenylen” oder „(4,4’-)Biphenylen“ (IUPAC: Biphenyl-4,4’-diyl) → E4
Btln	-	„(α,α’-)Bitolyl“, (IUPAC: p,p’-Bitolyl-α,α’-diyl oder 4,4’-Dimethylbiphenyl-α,α’-diyl) → E4

E.4 NUMMERIERUNG DER VERBINDUNGEN

E.4.1 - Schema der Nummerierung

Die Nummerierung der häufig auftauchenden Verbindungen folgt keiner chronologischen oder alphabetischen Reihenfolge, sondern ist an die homologe Reihe (i. e. die Länge) der Alkylreste und an die Stellung der weiteren Substituenten im Periodensystem angelehnt.

Bleiverbindungen sind zweistellig, Zinnverbindungen sind dreistellig, wobei der Nummer der entsprechenden Bleiverbindung eine 1 vorangestellt wird.

E.4.1.1 - Bleiverbindungen (Verbindungen 0-35)

Erste Stelle: Typ des Hydrocarbonsubstituenten

0 (Verb. 01-09):	Alkyl-Blei-Verbindungen
1 (Verb. 11-19):	Aryl-Blei-Verbindungen
2 (Verb. 21-24):	Alkandiyl-Blei-Verbindungen
3 (Verb. 31-35):	Arendiyl-Blei-Verbindungen
9 (Verb. 90-99)	Verbindungen abweichenden Typs

Zweite Stelle (außer bei 90-99): Bezeichnung des Hydrocarbonsubstituenten

Länge der Kohlenstoffkette bzw. Größe des Kohlenstoffgerüsts oder laufende Nummer

Dritte Stelle (Hochindex): Falls nötig Ergänzung zum Hydrocarbonsubstituenten

Vierte Stelle (Buchstabe): Weiterer Substituent

- a: Iod (Plumbane und Stannane)
 - b: Brom (Plumbane und Stannane)
 - c: Chlor (Plumbane und Stannane)
 - h: Wasserstoff
 - k: Kalium (Plumbanide und Stannanide)
 - l: Lithium (Plumbanide und Stannanide)
 - m: Methyl (Dialkyltetrane)
 - x: keiner (Radikal)
 - y: keiner und Hypersilylgruppe gegen Base ausgetauscht (Basenaddukt an Carbenhomologes)
 - z: keiner und Hypersilylgruppe ersatzlos eliminiert (Carbenhomologe, asymmetrisch)
-

E.4.1.2 - Zinnverbindungen (Verbindungen 100 bis 135)

Der Nummer der entsprechenden Bleiverbindung wird eine 1 vorangestellt, so dass dreistellige Nummern entstehen.

E.4.1.3 - Anmerkungen:

Die Unterscheidung zwischen Tetranen, Tetraniden, Tetrylradikalen und Tetrylenen wurde bewusst in die letzte, augenscheinlich weniger bedeutsame Stelle der Nummer gesetzt. Tatsächlich ist diese Unterscheidung vor allem zwischen den beiden erstgenannten eher formaler Natur. Ein Substituententausch, wie in dieser Arbeit häufig thematisiert, ändert folglich nur den Kennbuchstaben, die Nummer der Verbindung bleibt erhalten. Der Tatsache, dass einige der hier „Substituent“ genannten Atome, speziell die Alkalimetallkationen und Protonen, nicht an das zentrale Tetrel gebunden sind, sondern das Molekül in Form eines getrennten Ionenpaares vorliegt, wurde bei der Nummerierung nicht berücksichtigt.

Mehrfach substituierte Verbindungen tragen zwei Kennbuchstaben (aa, ab, bb, cc,...)

Abweichende Nomenklatur

Dihypersilylplumbylen trägt die Nummer 00 (verkürzt zu 0), Dihypersilylstannylen die 100.

Die Iodoplumbanide wurden unter 9 eingeordnet und tragen aufgrund fehlenden Alkylrestes die Nummer 90. Der Zusatzbuchstabe h oder l nimmt Bezug auf den vierten Rest, das Kation. Vorhandenes Iod wird nicht durch a gekennzeichnet.

Der Heteroatomcluster $[\text{Pb}_4\text{I}]\text{Hyp}_3(\text{C}_6\text{F}_5)$ erhielt die ebenfalls nicht systematische Nummer 99a.

E.4.2 – Tabellarischer Überblick

Diese Tabelle berücksichtigt die systematisch geordneten (teilweise hypothetischen) Verbindungen. Ausgesparte Zellen stehen für Verbindungen, die nicht synthetisiert wurden bzw. in der vorliegenden Arbeit nicht eingehend thematisiert werden.

Nicht eingeordnet sind die Verbindungen 00, 90h, 90l, 99a, 100 und (100)₂

Nr.	Erster Substituent außer Hypersilyl	Zweiter Substituent (Kennbuchstabe)							
		Iod (a)	Brom (b)	Chlor (c)	gleich erstem Subst. (d)	Kalium (k)	Lithium (l)	Keiner (x)	Keiner y, z
01-09	Alkyl	Alkylhalogenplumbane				Alkylplumbanide		Alkyl-plumbyl-radikal	Alkyl-plumbylen
01	Methyl	01a			01d	01k	01l	01x	
02	Ethyl	02a	02b		02d	02k	02l	02x	
03 ⁿ	n-Propyl	03 ⁿ a							
03 ⁱ	i-Propyl	03 ⁱ a					03 ⁱ l	03 ⁱ x	
04	t-Butyl	04a	04b	04c				04x	04y, 04z
06 ⁿ	n-Hexyl		06 ⁿ b						
06 ^c	cyclo-Hexyl	06 ^c a							
07	1-Adamantyl	07a	07b	07c	07d	07k	07l	07x	07y, 07z
08	Trimethylsilylmethyl						08l	08x	
11-19	Aryl	Arylhalogenplumbane				Arylplumbanide		Aryl-plumbyl-radikal	Aryl-plumbylen
11	Phenyl	11a	11b	11c	11d	11k	11l	11x	
12	o-Tolyl	12a							
13	m-Tolyl	13a							
14	p-Tolyl	14a				14k			
15	Mesityl		15b						
16	Naphthyl		16b						
17	Anthracyl		17b						
18	Pentafluorphenyl	18a		18c	18d				
21-24	Alkandiyl	Bis(halogenplumbyl)alkane				Alkandiyl-di-plumbanide		Plumbyl-Radikal	Plumbylen
21	Methandiyl			21cc					
22	n-Hexandiyl	22aa							
23	p-Xylendiyl		23bb						
24	p,p'-Bitolyl- α,α' -diyl			24cc				24xx	24yy, 24zz
31-35	Arendiyl	Bis(halogenplumbyl)arene				Arendiyl-di-plumbanide		Plumbyl-Radikal	Plumbylen
32aa	o-Phenylene	32aa und 32ab							
34aa	p-Phenylene	34aa	34bb						
35bb	Biphenyl-p,p'-diyl		35bb						
36bb	Fluoren-1,7-diyl		36bb						
101,107	Alkyl								
101	Methyl	101a			101d				
107	Adamantyl	107a			107a				
111	Aryl								
111	Phenyl	111a			111d				

E.4.3 – Numerische Liste

Fett geschriebene Verbindungen wurden strukturell charakterisiert und in der vorliegenden Arbeit erstmals vorgestellt. Die übrigen Verbindungen wurden entweder nicht in dieser Arbeit vollständig beschrieben oder nur in Lösung bzw. als nicht einkristalliner Feststoff dargestellt und nachgewiesen oder sind hypothetischer Natur und dienen lediglich der Argumentation bei der Besprechung ihrer Verwandten oder Homologen.

Nr.	Name
00	Dihypersilylplumbylen PbHyp ₂
01a	Dihypersilyliodmethylplumban MeIHyp₂Pb
01d	Dihypersilyldimethylplumban Me₂Hyp₂Pb
01k	Kalium-dihypersilylmethylplumbanid KPbHyp ₂ Me
01l	Lithium-dihypersilylmethylplumbanid LiPbHyp ₂ Me
01x	Dihypersilylmethylplumbyl MeHyp ₂ Pb·
02a	Ethyldihypersilyliodplumban EtIHyp₂Pb
02b	Bromethyldihypersilylplumban EtBrHyp ₂ Pb
02d	Diethyldihypersilylplumban Et ₂ Hyp ₂ Pb
02k	Kalium-ethyldihypersilylplumbanid KPbHyp ₂ Et
02l	Lithium-ethyldihypersilylplumbanid LiPbHyp ₂ Et
02x	Ethyldihypersilylplumbyl EtHyp ₂ Pb·
03 ⁱ a	Dihypersilyliodisopropylplumban ⁱ PrIHyp ₂ Pb
03 ⁱ l	Lithium-dihypersilylisopropylplumbanid LiPbHyp ₂ ⁱ Pr
03 ⁱ x	Dihypersilylisopropylplumbyl ⁱ PrHyp ₂ Pb·
03ⁿa	Dihypersilyliod-n-propylplumban PrIHyp₂Pb
04a	tert-Butyldihypersilyliodplumban ^t BuIHyp ₂ Pb
04b	Brom-tert-Butyldihypersilylplumban ^t BuBrHyp ₂ Pb
04c	tert-Butylchlordihypersilylplumban ^t BuClHyp ₂ Pb
04x	tert-Butyldihypersilylplumbyl ^t BuHyp ₂ Pb·
04y	tert-Butylhypersilylplumbylen·Base ^t BuHypPb-Base·
04z	tert-Butylhypersilylplumbylen ^t BuHypPb
06^ca	Cyclohexyldihypersilyliodplumban ^cHxIHyp₂Pb
06ⁿb	Brom-n-hexyldihypersilylplumban ⁿHxIHyp₂Pb
07a	Adamantyldihypersilyliodplumban AdIHyp₂Pb
07b	Adamantylbromdihypersilylplumban AdBrHyp₂Pb
07c	Adamantylchlordihypersilylplumban AdClHyp₂Pb
07d	Diadamantyldihypersilylplumban Ad ₂ Hyp ₂ Pb
07k	Kalium-adamantyldihypersilylplumbanid KPbHyp ₂ Ad
07l	Lithium-adamantyldihypersilylplumbanid LiPbHyp ₂ Ad
07x	Adamantyldihypersilylplumbyl AdHyp ₂ Pb·
07y	Adamantylhypersilylplumbylen AdHypPb
07z	Adamantylhypersilylplumbylen·Base AdHypPb-Base
11a	Dihypersilyliodphenylplumban PhIHyp₂Pb

11b	Bromdihypersilylphenylplumban PhBrHyp₂Pb
11c	Chlordihypersilylphenylplumban PhClHyp ₂ Pb
11d	Dihypersilyldiphenylplumban Ph ₂ Hyp ₂ Pb
11k	Kalium-dihypersilylphenylplumbanid KPbHyp ₂ Ph
11l	Lithium-dihypersilylphenylplumbanid LiPbHyp₂Ph
11x	Dihypersilylphenylplumbyl PhHyp ₂ Pb
12a	Dihypersilyliod-o-tolyl-plumban ^oTolIHyp₂Pb
13a	Dihypersilyliod-m-tolyl-plumban ^mTolIHyp₂Pb
14a	Dihypersilyliod-p-tolyl-plumban ^pTolIHyp₂Pb
14k	Kalium-dihypersilyl-p-tolylplumbanid KPbHyp₂^pTol
15b	Bromdihypersilylmesitylplumban MesBrHyp ₂ Pb
16b	Bromdihypersilylnaphthylplumban NaphBrHyp₂Pb
17b	Anthracylbromdihypersilylplumban AnthrBrHyp ₂ Pb
18a	(Pentafluorphenyl)dihypersilyliodplumban (C₆F₅)IHyp₂Pb
18c	Chlor(pentafluorphenyl)dihypersilylplumban (C ₆ F ₅)ClHyp ₂ Pb
18d	Bis(pentafluorphenyl)dihypersilylplumban (C₆F₅)₂Hyp₂Pb
21cc	Bis(chlordihypersilylplumbyl)methan (Hyp ₂ ClPb) ₂ CH ₂
22aa	Bis(dihypersilyliodplumbyl)-n-Hexan (Hyp ₂ IPb)(CH ₂) ₆ (PbIHyp ₂)
23bb	Bis(bromdihypersilylplumbyl)-p-xilen (Hyp ₂ ClPb)(C ₆ H ₂ (CH ₃) ₂) ₆ (PbClHyp ₂)
24cc	α,α'-Bis(chlordihypersilylplumbyl)-p,p'-bitolyl (Hyp ₂ ClPbCH ₂) ₂ (C ₆ H ₄) ₂
24xx	p,p'-Bitolyl-α,α'-diyl(hypersilylplumbyl)-Diradikal (·PbHyp ₂ CH ₂) ₂ (C ₆ H ₄) ₂
24yy	α,α'-Bis(hypersilylplumbenyl)-p,p'-bitolyl-2Base
	(Base-PbHypCH₂)₂(C₆H₄)₂
24zz	α,α'-Bis(hypersilylplumbenyl)-p,p'-bitolyl (Base-PbHypCH ₂) ₂ (C ₆ H ₄) ₂
32aa	o-Bis(dihypersilyliodplumbyl)benzol (Hyp ₂ IPb) ₂ C ₆ H ₄
32ab	o-(Bromdihypersilylplumbyl)(dihypersilyliodplumbyl)benzol (Hyp ₂ IPb)C ₆ H ₄ (PbBrHyp ₂)
34aa	p-Bis(dihypersilyliodplumbyl)benzol (Hyp ₂ IPb) ₂ C ₆ H ₄
34bb	p-Bis(bromdihypersilylplumbyl)benzol (Hyp ₂ BrPb) ₂ C ₆ H ₄
35bb	4,4'-Bis(bromdihypersilylplumbyl)biphenyl (Hyp ₂ BrPb) ₂ (C ₆ H ₄) ₂
36bb	1,7-Bis(bromdihypersilylplumbyl)fluoren (Hyp ₂ BrPb) ₂ C ₇ H ₈
90h	(Dimethylaminoethyl)dimethylammonium-dihypersilyliodplumbanid
	HTmedaPbHyp₂I
90l	Lithium-dihypersilyliodplumbanid LiPbHyp₂I
99a	Tetrahypersilylpentafluorphenyliodatetraplumbabicyclo[1.1.1]pentan
	(HypPb)₄C₆F₅I oder [Pb₄I]Hyp₄(C₆F₅)
100	Dihypersilylstannylene SnHyp ₂
(100) ₂	Tetrahypersilyldistannen Hyp ₂ Sn=SnHyp ₂
101a	Dihypersilylmethylodstannan MeIHyp₂Sn
101d	Dihypersilyldimethylstannan Me ₂ Hyp ₂ Sn
107a	Adamantyldihypersilyliodstannan AdIHyp₂Sn
107d	Diadamantyldihypersilylstannan Ad ₂ Hyp ₂ Sn
111a	Dihypersilyliodphenylstannan PhIHyp₂Sn
111d	Dihypersilyldiphenylstannan Ph ₂ Hyp ₂ Sn

E.5 ANMERKUNGEN ZUR NOMENKLATUR

Biphenylen: Der in dieser Arbeit verwendete Trivialname wurde in Analogie zum *Phenylen* gewählt. IUPAC lässt die Bezeichnung *Biphenyl* für das *Phenylbenzen* ausdrücklich zu, die Verknüfungsposition ist 1,1'. Somit kommen im Falle der in dieser Arbeit verwendeten zweifach para-ständigen Biphenyl-Brücke lediglich die Lokanten p,p' bzw. 4,4' hinzu, so dass sich die Bezeichnung *Biphenyl-4,4'-diyl* ergibt. Fasste man die Biphenylbrücke als zwei Phenylbrücken in Sequenz auf, so ergäbe sich die Bezeichnung *Diphenylen* (vgl. *Hexamethylen*) oder auch *Bisphenylen*, wobei in den beiden letztgenannten, IUPAC-konformen, Varianten ebenfalls noch Lokanten für die Stellen mit Radikaleigenschaft der Yloverbindungen (Diylobiphenyle) notwendig werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die verbrückende Gruppe als Biphenylen-Brücke bezeichnet, die resultierenden - hypothetischen – Verbindungen jedoch wieder als *4,4'-Bis[(halogendihypersilyl)plumbyl]biphenyl* benannt.

Bitolyl: In Analogie zum *Biphenyl* akzeptiert IUPAC die Bezeichnung *Bibenzyl* für die direkte Verknüpfung zweier Benzyl-Reste, geht standardmäßig jedoch davon aus, dass die Verbrückung über die Seitenkette, also die Methylgruppen stattfindet. Mit der Bezeichnung *Bitolyl* werden die 6 möglichen Biphenyle bezeichnet, die an beiden Ringsystemen jeweils einfach methyliert sind. In dieser Arbeit steht *Bitolyl* für das p,p'-*Bitolyl*. Bei abgeleiteten Verbindungen muss die Position des den „Brückenkopf“ bildenden C-Atoms mit Radikaleigenschaft zusätzlich angegeben werden. Analog der Nomenklatur der Ausgangsverbindung *α,α'-Dichlor-p,p'-bitolyl* wird die zweifach dehydrierte Diyloverbindung als *p,p'-Bibenzyl-α,α'-diyl* bezeichnet. Die vollständig systematische Bezeichnung *4,4'-Bis(chlormethyl)biphenyl* zeigt schön die nichtaromatische Position der Chloratome an, dieser Vorteil lässt sich auf die in dieser Arbeit diskutierte Bleiverbindung übertragen, wenn man statt der Bezeichnung *α,α'-Bis[(chlordihypersilyl)plumbyl]-p,p'-bitolyl* die Bezeichnung als *4,4'-Bis[(chlordihypersilyl)plumbylmethyl]biphenyl* wählt. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit nur die verbrückende Gruppe selbst als p,p' -*Bitolyl*-Brücke bezeichnet und in der Bezeichnung der Präparate auf diesen Begriff verzichtet.

E.6 QUANTENMECHANISCH BERECHNETE ENERGIEN

Verbindung	Energien in H ($1H = E_h/n$ (mit $E_h = \text{Hartree-Energie} = 2625,5 \text{ kJ/mol}$))			
CH₃X	X = F	X = Cl	X = Br	X = I
Bildungsenergie	-139,741759	-500,128530	-53,294386	-51,315917
Nullpunktsenergie	+0,038813	+0,037378	+0,036823	+0,036246
Gesamtenergie	-139,702946	-500,091152	-53,257563	-51,279671
[CH₃X~Pb(SiH₃)₂][‡] (Übergangszustand)	X = F	X = Cl	X = Br	X = I
Bildungsenergie	-725,724826	-1086,121076	-639,292308	-637,319852
Nullpunktsenergie	+0,083580	+0,083073	+0,082768	+0,082555
Gesamtenergie	-725,641246	-1086,03800	-639,209540	-637,237297
Pb(SiH₃)₂(CH₃)X	X = F	X = Cl	X = Br	X = I
Bildungsenergie	-725,815674	-1086,213638	-639,383189	-637,407750
Nullpunktsenergie	+0,085747	+0,085222	+0,084928	+0,084802
Gesamtenergie	-725,729927	-1086,128417	-639,298262	-637,322948
[SiH₃X~Pb(CH₃)(SiH₃)₂][‡] (Übergangszustand)	X = F	X = Cl	X = Br	X = I
Bildungsenergie	-725,796414	-1086,175807	-639,342026	-637,363658
Nullpunktsenergie	+0,085698	+0,084543	+0,084109	+0,083768
Gesamtenergie	-725,710717	-1086,091264	-639,257917	-637,279890
SiH₃X	X = F	X = Cl	X = Br	X = I
Bildungsenergie	-391,196239	-751,566634	-304,729333	-302,746546
Nullpunktsenergie	+0,026974	+0,025835	+0,025380	+0,024999
Gesamtenergie	-391,169265	-751,540799	-304,703953	-302,721547
Pb(SiH₃)₂				
Bildungsenergie		-586,047000		
Nullpunktsenergie		+0,046885		
Gesamtenergie		-586,000115		
Pb(SiH₃)(CH₃)				
Bildungsenergie		-334,638232		
Nullpunktsenergie		+0,057640		
Gesamtenergie		-334,580592		

Fig. 323 Tabellarische Übersicht über berechnete Energien für die Bildung der Methylplumbane und den Zerfall in die heteroleptischen Methylplumbylene und die Silylhalogenide Methode: CH₃X, Pb(SiH₃)₂, Pb(SiH₃)₂(CH₃)X, Pb(SiH₃)(CH₃), H₃SiX: B3Lyp; Si, C, H: cc-pvdz (Dunning) Basis-Satz; Pb, I, Br, Cl, F:: quasirelativistische Pseudopotentiale und dazugehörige Basen.^[135, 136, 137, 138]

E.7 **LISTE DER PUBLIKATIONEN**

Unter anderem aus dieser Arbeit ging bislang die folgende Publikation hervor:

M. Becker, C. Förster, C. Franzen, J. Hartrath, E. Kirsten, J. Knuth, K. W. Klinkhammer, A. Sharma, D. Hinderberger: „*Persistent Radicals of Trivalent Tin and Lead*“ in *Inorg. Chem.*, **2008**, 47 (21), 9965–9978.8

Eine weitere Publikation ist zur Zeit in der Fertigstellung begriffen.

E.8 LEBENSLAUF

Marco Becker

• zur Person

- geboren am **11. Januar 1978** in Groß-Gerau
- aufgewachsen in Oppenheim am Rhein
z. Zt. wohnhaft in Mainz
- ledig, keine Kinder

Eltern:

- Frank J. Becker, Flugkapitän
- Evelyn E. Becker



• Bildungsweg

- 1984-1988 Grundschule am Gautor, Oppenheim
- 1988-1997 Staatl. Gymnasium zu St. Katharinen, Oppenheim
- Juni 1997 Abitur
- 1997-1999 Grundstudium Studium Chemie und Mathematik Lehramt Gymnasium
- 1999-2001 Grundstudium Physik Lehramt Gymnasium
- 1999-2002 Hauptstudium Chemie und Physik Lehramt Gymnasium
- 2002-2003 Forschungsarbeit in Chemie zum Ersten Staatsexamen
„Dihypersilyltetrylene als Lewis-Amphotere in der Umsetzung mit Trimethylsilylmethylderivaten der Elemente der Gruppen 1, 2 und 13“
- März 2004 Erstes Staatsexamen
- 2004-2007 Forschungsarbeiten zur Doktorarbeit
„Reaktivität von Dihypersilylhalogenorganylplumbanen“
- 19.02.2010 Abschluss der Promotion (Rigorosum), Bewertung „magna cum laude“

• Weiterbildungen

- Fachkunde Strahlenschutz (Fachkundegruppe 6 StrlSchV., Rd.Schr. d. BMI v. 17.09.1982 - RS II 3 - 515040/3 - GMBI S. 592, und Tätigkeitsgruppe 4 RöV Fachkunde-Richtlinie Technik; 9. Bek. d. BMA vom 1. Juli 1991) (2000)
- Sachkunde nach § 5 ChemVerbotsV (Inverkehrbringen bestimmter gefährlicher Stoffe und Zubereitungen, Umgang mit sehr giftigen und giftigen Stoffen)
- Allgemeines Promotionskolleg Mainz: (3 Semester).
- Probennahme gemäß der neuen TrinkwV

• Praktika

- 1998 3wöchiges Praktikum Gymnasium Nieder-Olm
- 2000 5wöchiges Praktikum Rabanus-Maurus-Gymnasium Mainz

• Fachbezogene Anstellungen**Anstellungen an der Universität**

- Tutor der Studienberatung (3 Semester)
- Praktikumsassistent in Chemie (4 Praktika, insgesamt 13 Semesterverträge)
- Praktikumsassistent in Physik (2 Praktika, insgesamt 12 Semesterverträge)

Anstellungen im Bereich Lehramt Gymnasium

- 2005-2006 Lehrer im Angestelltenverhältnis (PES), Staatliches Rhabanus-Maurus-Gymnasium, Mainz
- 2004-2005 Lehrer im Angestelltenverhältnis, Fachoberschule Taunusstein
- 2009-heute Lehrer im Angestelltenverhältnis, Staatliches Gymnasium Nieder Olm, im Seiteneinsteiger-Programm des Landes Rheinland-Pfalz

Anstellungen im Bereich der chemischen Industrie

- 2008-2009 Customer Relationship Manager Technical Services Aquatech GmbH, Nieder-Olm (Trink-, Kessel- und Kühlwasseraufbereitung)

• Sprachkenntnisse, EDV&IT

- Englisch, Französisch, Latein
- html, Office, Corel, Windows&DOS, MestreC, Gaussian, ShelX

• Weitere Projekte und Beschäftigungen, Vereine und Mitgliedschaften

- Autor des Lehrbuchs „Rechenkurs Physik für Mediziner, Zahnmediziner und Pharmazeuten“ in 2 Bänden (459 bzw. 365 Seiten, 13 Auflagen seit 2003)
- Träger der „Medaille für besondere Verdienste um die Stadt Oppenheim“, 2005
- Stadtrat der Stadt Oppenheim seit 2003, wiedergewählt 2004 und 2009
- Mitglied in diversen Fachausschüssen des Stadtrates Oppenheim und des Kreistags Mainz-Bingen seit 1999.
- Mehrjähriger Parteivorstand auf verschiedenen kommunalen Ebenen
- Autor einer „Recherche zur Wiederfindung verlorengegangener Straßennamen in der historischen Altstadt der ehemals freien Reichsstadt Oppenheim/Rhein“, 1998-2005
- Autor und Entwickler einer Studie „Verkehrskonzept und Generalsverkehrsplan Oppenheim für die nächsten zwei Dekaden“, 2006
- Selbständige Reise- und Eventorganisation für Jugendbusreisen (seit 2005)

• Private Interessen

- Auslandsreisen, Klavier, Sport, Ultraleicht-Fliegen, Geschichte, Politik, Architektur, Astronomie, Natur.
-

F: LITERATURVERZEICHNIS

- [1] z. B. W. A. Herrmann, F. E. Kühn: *Organorhenium Oxides*. In: *Accounts of chemical research*. 30, Nr. 4, 1997, 169–180
- [2] z. B. T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fetting, G. J. Long, P. P. Power, *Science* **2005**, 310, 844
- [3] D. Seyferth, *Organometallics* (Review) **2009**, 28, 1598–1605
- [4] D. Seyferth, *Organometallics* (Review) **2001**, 20, 4978–4992
- [5] Persönliche, offizielle Website des Autors im World Wide Web, <http://www.plichta.de>
- [6] G. Schott, *Oligo- und Polysilane und ihre Derivate*, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **1967**, 9, 60-101
- [7] *Silicon and Hydrogen in Gmelin*, **15, B1**, Springer Verlag, Berlin **1982**
- [8] E. Wiberg, E. Amberger, *Hydrides*, Elsevier, Amsterdam **1971**, 639-718
- [9] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Verlag de Gruyter, Berlin/New York **1985**, 740ff und 790f
- [10] G. B. Buckton, *Ann. Chem.*, **1859**, 109, 218
- [11] G. B. Buckton, *Ann. Chem.*, **1859**, 112, 220
- [12] A. Cahours, *Ann. Chim. Phys.*, **1861**, 62, 257
- [13] A. Cahours, *Ann. Chem.*, **1862**, 112, 65
- [14] E. Frankland, A. Lawrence, *J. Chem. Soc.*, **1879**, 35,244
- [15] T. Midgley Jr, *Ind. Eng. Chem.*, **1937**, 29, 241
- [16] P. Pfeiffer, P. Truskier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1904**, 37 244
- [17] E. Krause, O. Schlöttig, *Chem. Ber.*, **1925**, 58, 427
- [18] H. Gilman, J. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1927**, 49, 2315
- [19] W. C. Setzer, R. W. Leeper, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, 61, 1609
- [20] K. A. Kocheshkov, T. M. Borodina, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **1937**, 569
- [21] P. C. Chieh, J. Trotter, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 911.
- [22] V. Buseti, M. Mammi, A. Signor, A. Del Pra, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, 424
- [23] C. Schneider-Koglin, B. Mathiasch, M. Dräger, *J. Organom. Chem.* **1994**, 469, 25
- [24] M. Nagashima, H. Fujii, M. Rimura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1973**, 46, 3708

- [25] T. Oyamada, T. Iijima, M. Rimura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1971**, 44, 2638
- [26] N. S. Shaikh, S. Parkin, H.-J. Lehmmler, *Organometallics* **2006**, 25, 4207
- [27] M. F. Lappert, W.-P. Leung, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 775
- [28] T. Tajima, N. Takeda, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4291
- [29] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6357
- [30] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3525
- [31] C. J. Löwig, *J. Prakt. Chem.*, **1853**, 60, 304
- [32] C. J. Löwig, *Ann. Chem.*, **1853**, 88, 313
- [33] H. Preut, H.-J. Haupt, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 396, 81
- [34] H. Preut, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 419, 92
- [35] E. Krause, G. G. Reißaus, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1922**, 55, 88
- [36] N. Kleiner, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 270, 151
- [37] C. Schneider, M. Dräger, *J. Organom. Chem.* **1991**, 415, 349
- [38] H.-J. Koglin, K. Behrends, M. Dräger, *Organometallics* **1994**, 13, 2733
- [39] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, X.-J. Yang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2004**, 2224
- [40] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 602
- [41] S. M. Whittaker, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6406
- [42] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5623
- [43] J. Baumgartner, R. Fischer, J. Fischer, A. Wallner, C. Marschner, *Organometallics* **2005**, 24, 6450
- [44] S. Adams, M. Dräger, *Angew. Chemie* **1987**, 99, 1280
- [45] M. Dräger, B. Mathiasch, L. Ross, M. Ross, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 506, 99
- [46] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105
- [47] F. J. Brady, C. J. Cardin, D. J. Cardin, M. A. Convery, M. M. Devereux, G. A. Lawless, *J. Organom. Chem.* **1991**, 241, 199
- [48] S. P. Mallela, Y. Saar, S. Hill, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2957
- [49] B. Costisella, U. Englich, I. Prass, M. Schürmann, K. Ruhlandt-Senge, F. Uhlig, *Organo-metallics* **2000**, 19, 2546
-

-
- [50] F. Stabenow, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10172
- [51] F. Stabenow, M. Weidenbruch, *Moleküle mit ungewöhnlichen Blei-Blei-Bindungen: Die erste homocyclische Bleiverbindung*, wissenschaftliche Prüfungsarbeit zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften, Oldenburg **2003**
- [52] H. Basch, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 265
- [53] L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6454
- [54] L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8839
- [55] L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5070
- [56] L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7024
- [57] N. Wiberg, H.-W. Lerner, S. Wagner, H. Nöth, T. Seifert, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 877
- [58] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5380.
- [59] N. Wiberg, H.-W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikvar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 8
- [60] S. Yao, K. W. Klinkhammer, wissenschaftliche Prüfungsarbeit zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften, Mainz **2007**
- [61] M. Veith, C. Ruloff, V. Huch, F. Töllner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1418
- [62] D. Reed, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1539;
- [63] D. R. Armstrong, M. G. Davidson, D. Moncrieff, D. Stalke, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1413
- [64] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 554
- [65] K. W. Hellmann, L. H. Gade, O. Gevert, P. Steinert, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4069
- [66] C. Cardin, D. J. Cardin, W. Clegg, S. J. Coles, S. P. Constantine, J. R. Rowe, S. J. Teat, *J. Organom. Chem.* **1999**, *573*, 96
- [67] M. Nanjo, E. Nanjo, K. Mochido, *Eur. L. Inorg. Chem.* **2004**, 2961
- [68] R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, F. Uhlig, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3174
- [69] K. Klinkhammer, *Polyhed.* **2002**, *21*, 587
-

- [70] K. W. Klinkhammer, Silylderivate der schweren Alkalimetalle in der Synthese niedervalenter Hauptgruppenverbindungen, Habilitation, Verlag U. E. Grauer, Stuttgart **1998**
- [71] C. Franzen, K. W. Klinkhammer, *Reaktionen von Dihypersilylplumbandiyl und Dihypersilyl-stannandiyl mit Lithiumorganen und verwandten Verbindungen*, Wissenschaftliche Prüfungsarbeit im Rahmen des Ersten Staatsexamens für das Lehramt an Gymnasien, Mainz **2003**
- [72] A. M. Arif, A. H. Cowley, T. M. Elkins, *J. Organom. Chem.* **1987**, 325, C11
- [73] F. Flacke, H. Jacobs, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, 34, 495
- [74] F. Stabenow, W. Saak, M. Weidenbruch, *Chem. Commun.* **2003**, 2342
- [75] T. Fukawa, M. Nakamoto, V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2004**, 23, 2376
- [76] A. Sekiguchi, T. Fukawa, V. Y. Lee, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9250
- [77] A. Sekiguchi, T. Fukawa, M. Nakamoto, V. Y. Lee, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9865
- [78] A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2369.
- [79] J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem Commun.* **1976**, 623
- [80] M. F. Lappert, P. W. Lednor, *Adv. Organom. Chem.* **1976**, 14, 345.
- [81] J. Davison, A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 829.
- [82] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 789.
- [83] V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1209
- [84] L. Pu, S. T. Haubrich, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 582, 100.
- [85] L. Pu, A. D. Phillips, A. F. Richards, M. Stender, R. S. Simons, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11626.
- [86] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5380.
- [87] J. E. Bennett, J. A. Howard, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, 15, 322.
- [88] R. J. Booth, S. A. Fieldhouse, H. C. Starkie, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1506.
-

-
- [89] C. Förster, K. W. Klinkhammer, B. Tumanskii, H.-J. Krüger, H. Kelm, *Angewandte Chemie* **2007**, 119, 1174.
- [90] Kirsten, K. W. Klinkhammer, *Einkernige Zinn(III)- und Blei(III)-Radikale*, Diplomarbeit, Mainz **2007**
- [91] J. Iley in: *The Chemistry Of Organic Germanium, Tin And Lead Compounds*, Hrsg. S. Patai, Z. Rappoport, John Wiley & Sons Ltd., Chichester **1995**, 268
- [92] G. Jeschke, *Einführung in die ESR-Spektroskopie*, Skript zur Vorlesung von H. W. Spieß an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz im Sommersemester 1998
- [93] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*, 4. Aufl., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York **2000**
- [94] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361
- [95] M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 373
- [96] N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 251
- [97] M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 646, 39
- [98] K. W. Klinkhammer in: *The chemistry of organic germanium, tin and lead compounds*, Hrsg. Z. Rappoport, John Wiley and Sons, New York **2002**, 2, 283
- [99] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc.* **1983**, 639
- [100] S. Brooker, J.-K. Buijink, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, 10, 23
- [101] H. Grützmacher, H. Pritzow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, 10, 25
- [102] C. Förster, K. W. Klinkhammer; *Untersuchungen zur Reaktivität von Dihypersilylstannylen und Dihypersilylplumbylen gegenüber cyclischen Aminen*, Wissenschaftliche Prüfungsarbeit im Rahmen des Ersten Staatsexamens für das Lehramt an Gymnasien, Mainz **2003**
- [103] M. Becker, K. W. Klinkhammer, *Dihypersilyltetrylene als Lewis-Amphotere in der Umsetzung mit Trimethylsilylmethylderivaten der Elementane der Gruppen 1, 2 und 13*, Wissenschaftliche Prüfungsarbeit im Rahmen des Ersten Staatsexamens für das Lehramt an Gymnasien, Mainz **2003**
- [104] J. Hartrath, K. W. Klinkhammer, unveröffentlichte Ergebnisse, **2007**
-

- [105] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Commun.* **1976**, 261
- [106] K. W. Klinkhammer, T. F. Fässler, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 114
- [107] E. A. Carter, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **1986**, *112*, 2130.
- [108] G. Trinquier, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303.
- [109] G. Trinquier, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5926.
- [110] G. Trinquier, J. P. Malrieu, in *The Chemistry of Double Bonded Functional Groups* (Ed. S. Patai) **1989**, Vol. 2, Part 1, Wiley, Chichester
- [111] H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3667
- [112] M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900
- [113] Y. Apeloig, M. Karni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1048
- [114] S. G. Bott, P. Marshall, P. E. Wagenseller, Y. Wang, R. T. Colin, *J. Organom. Chem.* **1995**, *499*, 11
- [115] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1448
- [116] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6390
- [117] N. Wiberg, H.-W. Lerner, S.-K. Vasisht, S. Wagner, K. Karaghiosoff, H. Nöth, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1211
- [118] T. Fukawa, V. Y. Lee, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11758
- [119] V. Y. Lee, T. Fukawa, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, B. L. Tumanskii, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11643
- [120] S. Yao, K. W. Klinkhammer, *unveröffentlichte Ergebnisse*, **2004**
- [121] M. F. Lappert, M. C. Misra, M. Onyszchuk, R. S. Rowe, P. P. Power, M. J. Slade, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 31-46
- [122] D. F. Moser, T. Bosse, J. Olson, J. L. Moser, I. A. Guzei, R. J. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4186-4187
- [123] J. M. Bartolin, A. Kavara, J. Kampf, M. M. Banaszak Holl, *Organometallics* **2006**, *25*, 4738-4740
-

-
- [124] K. A. Miller, J. M. Bartolin, R. M. O'Neill, R. D. Sweeder, T. M. Owens, J. M. Kampf, M. M. Banaszak Holl, N. J. Wells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8986-8987
- [125] Huheey, pps. A-21 to A-34; .W. Benson, *J. Chem. Educ.*, 42, 502 (1965).
- [126] T.L. Cottrell, "The Strengths of Chemical Bonds," 2nd ed., Butterworths, London, 1958
- [127] B. deB. Darwent, *National Standard Reference Data Series, National Bureau of Standards*, No. 31, 1970
- [128] H.-L. Keller, *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 427
- [129] J. Lorberth, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1965**, 98/3, 969-976
- [130] N. Hamaya, K. Sato, K. Usui-Wtanabe, K. Fuchizaki, Y. Fujii; Y. Ohishi; *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 4597-4600
- [131] S. M. S. V. Doidge-Harrison, R. A. Howie, J. N. Low; J. L. Wardell, *J. Chem. Cryst.* **1997**, 27/5, 291-295
- [132] C. C. C. Chibesakunda, P. J. Cox, H. Rufino, J. L. Wardell, *Acta. Cryst. C.* 54(7) **1998**, 925-927
- [133] R. A. Howie, W. Moser, I.C. Trevena, *Acta Cryst. B* 28 **1972** 2965-2971
- [134] P. Mauersberger, F. Huber, *Acta Cryst. B* 26 (3) **1980** 683-684
- [135] Gaussian 03, *Revision C.02*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng,
-

- A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [136] Gaussian 98, *Revision A.7*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [137] A. Bergner, M. Dolg, *Mol Phys.* 1993, 80, 1431.
- [138] W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Mol.Phys.* 1991, 74, 1245.
- [139] Y. Cui, J. Ren, G. Chen, W.-C. Yu, Y. Qian, *Acta Crystallographica Section C, CrystalStructure Communications*, **2000**, 56, 12
- [140] Y.-J. Shi, Y. Xu, Y. Zhang, B. Huang, D.-R. Zhu, C.-M. Jin, H.-G. Zhu, Z. Yu, X.-T. Chen, X.-Z. You, *Chem. Soc Japan, Chem. Letters*, 30,7, **2001**
- [141] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- [142] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 895
- [143] H. Grützmacher, H. Pritzow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, 10, 23
- [144] S. Brooker, J.-K. Buijink, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, 10, 25
- [145] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Comm*
- [146] S. P. Mallela, I. Bernal, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1626
- [147] C. Drost, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1997**, 1845
- [148] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2624
- [149] C. Drost, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1997**, 1845
-

-
- [150] A. G. Avent, C. Drost, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2090
- [151] M. Stürmann, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, F. Lissner, H. Marsmann, *Organometallics* **1998**, 17, 4425
- [152] M. Stürmann, W. Saak, K. W. Klinkhammer, M. Weidenbruch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1955
- [153] M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 579
- [154] J. Klett, K. W. Klinkhammer, M. Niemeyer, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2531
- [155] J. A. B. Hartrath, K. W. Klinkhammer, *Studien zum Zerfall von Plumbylradikalen*, Diplomarbeit, Mainz **2008**
- [156] B. Cetinkaya, I. Gümrükcü, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2088
- [157] C. Förster, K. W. Klinkhammer, *Silylsubstituierte Tetrylene in der Synthese niedervalenter Zinn- und Bleiverbindungen*, Dissertation zur Erlangung des Grades „Doktor der Naturwissenschaften“, Mainz **2007**
- [158] F. Schmidt, K. W. Klinkhammer, unveröffentlichte Ergebnisse, **2006-2007**
- [159] Tsuneo Imamoto; *Comprehensive Organic Chemistry*; 1992; 793ff
- [160] S. Krishnamurthy, H.C. Brown; *J. Org. Chem.*; 1982; 47; 276-280
- [161] M. Ballestri, C. Chatgililoglu; *J. Org. Chem.*; 1991; 56; 678-683
- [162] C. Chatgililoglu, D. Griller; *J. Org. Chem.*; 1988; 53; 3641f
- [163] M.P. Doyle, C.C. McOske, C.T. West; *J. Org. Chem.*; 1976; 44; 1393-95
- [164] T. Ohsawa; *Tetrahedron Letters*; 1981; 22; 2583-2586
- [165] R. Brückner; *Reaktionsmechanismen*; Spektrum Verlag; 1996
- [166] S.D. Burke; *Handbook of Reagents for org. Synthesis*; Wiley; 1999
- [167] C.F. Lane; *Synthesis*; 135; 1975
- [168] Krishnamurthy, S. *Aldrichim. Acta.* **1974**, 7, 55.
- [169] Brown, H.C.; Kim, S.C.; Krishnamurthy, S. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1-12.
- [170] Baer, H.H.; Mekarska-Falicki, M. *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 3043.
-

- [171] Tanaka, H.; Ogasawara, K. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 4417.
- [172] Blough, B.E.; Carroll, F.I. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7239.
- [173] Kochi, T; Tang, T.P.; Ellman, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6518.
- [174] D. Hinderberger, K. W. Klinkhammer, unveröffentliche Ergebnisse, **2006-2007**
- [175] M. Becker, C. Förster, C. Franzen, J. Hartrath, E. Kirsten, J. Knuth, K. W. Klinkhammer, A. Sharma, D. Hinderberger; *Inorg. Chem.*, **2008**, 47 (21), 9965–9978.8
- [176] A. Sekiguchi, T. Fukawa, V. Y. Lee, M. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9250
- [177] A. Sekiguchi, T. Fukawa, M. Nakamoto, V. Y. Lee, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9865.
- [178] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, 178, 42.
- [179] D. Stalke, Universität Würzburg, X-Temp 2
- [180] SMART, Bruker AXS Madison, WI, USA, 2003.
- [181] SAINT V 6.45A, Bruker AXS, Madison, WI, USA, 2005.
- [182] APEX II V2.1.0, Bruker AXS, Madison, WI, USA, 2006.
- [183] G. M. Sheldrick, SHELXTL Version 5.1, Bruker AXS, Madison, 1998; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, 1997.
- [184] Experiments on the web – Creative Chemistry on the Internet (CCI / CHEX) im Chemistry Contact Network (CCN) im Gesamtprojekt ETH World (Internetpräsenz der ETH – Eidgenössische Technische Hochschule Zürich); Prof. Dr. Reinhard Nesper, Dr. Wolfgang Uhlich
-