

Beiträge zur Chemie von niedervalenten Bleiverbindungen

Synthese und Untersuchungen zur Reaktivität sterisch abgeschirmter,
niedervalenter Organobleihydride

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

M. Sc. Sebastian Philipp Weiß

aus Reutlingen

Tübingen

2020

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls Universität
Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

22.07.2020

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Lars Wesemann

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Andreas Schnepf

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2017 bis Juni 2020 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. Lars Wesemann angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer und Doktorvater Prof. Dr. Lars Wesemann danke ich herzlich für die unkomplizierte Aufnahme in die Arbeitsgruppe, das Überlassen des interessanten Themas sowie die vortrefflichen Arbeitsbedingungen. Zudem bedanke ich mich für das Vertrauen, das er mir stets entgegengebracht hat, und die ausgezeichnete Betreuung durch fachliche Diskussionen und Anregungen.

Danksagung

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbemerkungen.....	1
2	Einleitung	3
2.1	Blei.....	3
2.2	Organobleiverbindungen	4
2.2.1	Tetraorganobleiverbindungen.....	5
2.2.2	Niedervalente Bleiverbindungen.....	6
2.3	Bleihydride	14
2.3.1	Tetravalente Bleihydride	14
2.3.2	Niedervalente Hydridverbindungen der Gruppe 14.....	15
2.3.3	Niedervalente Bleihydride.....	20
2.4	²⁰⁷ Pb-NMR-Spektroskopie	21
2.5	Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe und Motivation	24
3	Ergebnisse und Diskussion	27
3.1	Syntheseoptimierung von [Ar*PbH] ₂	27
3.1.1	Synthese von [Ar*PbOMe] ₂	27
3.1.1.1	Reaktion mit CatBH	28
3.1.2	Reaktion von [Ar*PbBr] ₂ mit DIBAL-H	29
3.2	Reaktionen von [Ar*PbH] ₂	30
3.2.1	Reaktionen mit organischen Molekülen.....	31
3.2.1.1	Alkine	31
3.2.1.2	Allene	34
3.2.1.3	Heteroallene	38
3.2.2	Reaktionen mit Übergangsmetallverbindungen	46
3.2.2.1	Reaktion mit [CpMo(CO) ₃] ₂	46
3.2.2.2	Reaktion mit [CpFe(CO) ₂] ₂	47
3.2.3	Reaktionen mit Verbindungen der Gruppe 14	48
3.2.3.1	Hydridverbindungen der Gruppe 14	48
3.2.3.2	Intramolekulare Tetrylen-Lewis-Addukte	54
3.2.4	Bleikation.....	74
3.3	Synthese von [Ar'PbH] ₂	77
3.3.1	Synthese von [Ar'PbBr] ₂	77
3.3.2	Synthese von Ar'PbCH(Ph)PPh ₂	79
3.3.2.1	Reaktion von Ar'PbCH(Ph)PPh ₂ mit CatBH.....	80
3.3.3	Synthese von [Ar'PbOMe] ₂	86
3.3.3.1	Reaktion von [Ar'PbOMe] ₂ mit CatBH.....	88
3.3.4	Reaktion von [Ar'PbBr] ₂ mit DIBAL-H	91

3.3.5	Stabilisierung von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$	91
3.4	Reaktionen von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$	93
3.4.1	Reaktionen mit Hydridverbindungen der Gruppe 14	93
3.4.1.1	Reaktion mit $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$	93
3.4.1.2	Reaktion mit $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$	95
3.4.2	Bleikation	96
3.5	Synthese von $\text{Dip}^{\text{pp}}\text{NacNacPbH}$	98
3.5.1	Reaktion von $\text{Dip}^{\text{pp}}\text{NacNacPbBr}$ mit $[\text{Dep}^{\text{pp}}\text{NacNacMgH}]_2$	99
3.5.2	Stabilisierungsversuche von $\text{Dip}^{\text{pp}}\text{NacNacPbH}$	102
3.6	Reaktion von $\text{Dip}^{\text{pp}}\text{NacNacPbH}$	103
3.6.1	Reaktion mit $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$	103
3.7	Weitere niedervalente Bleiverbindungen	106
3.7.1	Synthese von Bleiallyl-Verbindungen	107
3.7.2	Reaktionen von Bleiallyl-Verbindungen	109
3.7.2.1	Reaktion von $\text{Ar}'\text{PbC}_3\text{H}_5$ mit Anilin	109
3.7.2.2	Reaktion von $\text{Ar}^*\text{PbC}_4\text{H}_7$ mit Benzonitril	110
3.7.2.3	Reaktion von $\text{Ar}^*\text{SnC}_4\text{H}_7$ mit Benzonitril	115
3.7.3	Synthese von Ar^*PbCp^*	118
4	Zusammenfassung	121
5	Experimenteller Teil	126
5.1	Allgemeines	126
5.1.1	Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien	126
5.1.2	Kristallstrukturanalyse	126
5.1.3	Kernresonanzspektroskopie	127
5.1.4	Elementaranalyse	128
5.1.5	IR-Spektroskopie	128
5.1.6	DFT-Rechnungen	128
5.2	Synthesevorschriften	129
5.2.1	Synthese von $[\text{Ar}^*\text{PbOMe}]_2$	129
5.2.2	Synthese von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ 1	129
5.2.3	Synthese von $\text{Ar}^*\text{PbCHCHPh}$ 3	129
5.2.4	Synthese von $\text{Ar}^*\text{PbC}(\text{H})_2\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 4	130
5.2.5	Synthese von $\text{Ar}^*\text{PbN}(\text{iPr})\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{iPr})$ 5	130
5.2.6	Synthese von $\text{Ar}^*\text{PbN}(\text{Ad})\text{C}(\text{H})\text{O}$ 6	131
5.2.7	Synthese von $(\text{Ar}^*\text{PbS})_2\text{CH}_2$ 8	131
5.2.8	Synthese von $\text{Ar}^*\text{Pb-Mo}(\text{Cp})(\text{CO})_3$ 9	132
5.2.9	Synthese von $\text{Ar}^*\text{Pb-Fe}(\text{Cp})(\text{CO})_2$ 10	132
5.2.10	Synthese von $\text{Ar}^*\text{PbSn}(\text{H})_2\text{Ar}^*$ 12	132

5.2.11	Synthese von $\text{Ar}^*\text{PbSn}(\text{H})_2\text{Ar}'$ 14	132
5.2.12	Synthese von $\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{MeNHC})\text{Sn}(\text{H})_2\text{Ar}'$ 15	133
5.2.13	Synthese von $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-PPh}_2)\}\text{PbAr}^*$ 16	133
5.2.14	Synthese von $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-PPh}_2)\}\text{PbAr}^*$ 18	134
5.2.15	Synthese von $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})\{\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\}\text{PbAr}^*$ 19	135
5.2.16	Synthese von $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})\{\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\}\text{SnAr}^*$ 20	136
5.2.17	Synthese von $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{H})\{\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\}\text{PbAr}^*$ 21	136
5.2.18	Synthese von $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ 22	137
5.2.19	Synthese von $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ 23	137
5.2.20	Synthese von $\text{Ar}'\text{PbCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ 24	137
5.2.21	Synthese von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ 25	138
5.2.22	Synthese von $\text{Ar}'\text{Pb}(\mu\text{-H})\{\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\}\text{PbAr}'$ 26	138
5.2.23	Synthese von $[\text{Ar}'\text{PbOMe}]_2$ 27	139
5.2.24	Synthese von $\text{Ar}'\text{PbH}(\text{MeNHC})$ 28	139
5.2.25	Synthese von $\text{Ar}'\text{PbSn}(\text{H})_2\text{Ar}^*$ 29	140
5.2.26	Synthese von $\text{Ar}'\text{PbGe}(\text{H})_2\text{Ar}^*$ 30	140
5.2.27	Synthese von $[\text{Ar}'\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ 31	140
5.2.28	Synthese von $\text{Dipp}^*\text{NacNacPbH}$ 33	141
5.2.29	Synthese von $\text{Dipp}^*\text{NacNacPbSn}(\text{H})_2\text{Ar}^*$ 34	141
5.2.30	Synthese von $\text{Ar}'\text{PbC}_3\text{H}_5$ 35	142
5.2.31	Synthese von $[\text{Ar}'\text{PbNH}(\text{Ph})]_2$ 36	142
5.2.32	Synthese von $\text{Ar}^*\text{Pb}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{Ph})\}\text{NH}$ 38	142
5.2.33	Synthese von $\text{Ar}^*\text{PbCH}_2\text{Py-2,6-Ph}$ 39	143
5.2.34	Synthese von $\text{Ar}^*\text{Sn}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{Ph})\}\text{NH}$ 41	143
5.2.35	Synthese von $\text{Ar}^*\text{SnCH}_2\text{Py-2,6-Ph}$ 42	144
5.2.36	Synthese von Ar^*PbCp^* 43	144
6	Anhang	145
6.1	Verbindungsverzeichnis	145
6.2	^{207}Pb -NMR-Verschiebungen der synthetisierten Verbindungen	146
6.3	Abkürzungsverzeichnis	147
6.4	Kristallographie	149
7	Literaturverzeichnis	155

1 Vorbemerkungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht, wobei Inhalte und graphische Materialien in ähnlicher Form schon in den Veröffentlichungen (American Chemical Society und Royal Society of Chemistry) verwendet wurden.

„ η^3 -Allyl Coordination at Pb(II)“

Sebastian Weiß, Maximilian Auer, Klaus Eichele, Hartmut Schubert und Lars Wesemann, *Organometallics* **2018**, *38*, 417-423.^[1]

„Deprotonation of Organogermanium and Organotin Trihydrides“

Jakob-Jonathan Maudrich, Fatima Diab, Sebastian Weiß, Max Widemann, Taulant Dema, Hartmut Schubert, Kilian M. Krebs, Klaus Eichele und Lars Wesemann, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 15758-15768.^[2]

„Low valent lead hydride chemistry: hydroplumbylation of phenylacetylene and 1,1-dimethylallene“

Sebastian Weiß, Hartmut Schubert und Lars Wesemann, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 10238-10240.^[3]

Zusätzlich sind Teile dieser Arbeit unabhängig vom Autor zeitgleich durch die Arbeitsgruppe von *Philip P. Power* an der University of California Davis in den nachfolgenden Publikationen veröffentlicht worden. Die gleichen Ergebnisse dürfen nach der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen (§ 6 Abs. 1 Satz 2) in dieser Arbeit verwendet werden.

„Two quasi-stable lead(II) hydrides at ambient temperature“

Joshua D. Queen, James C. Fettinger und Philip P. Power, *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 10285-10287.^[4]

“Metathetical Exchange between Metal-Metal Triple Bonds”

Joshua D. Queen, Alice C. Phung, Christine A. Caputo, James C. Fettinger und Philip P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 2233-2237.^[5]

Die vorliegende Arbeit baut auf der Dissertation von *Kilian M. Krebs*,^[6] der Dissertation von *Julia Schneider*,^[7] der Dissertation von *Frederik S. W. Aicher*,^[8] der Dissertation von *Jakob-Jonathan Maudrich*,^[9] der Dissertation von *Fatima Diab*^[10] und der Masterarbeit von *Sebastian Weiß*^[11] in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wesemann auf.

Im Rahmen dieser Promotion wurden die Bachelorarbeiten von *Maximilian Auer* (2017),^[12] *Ruslan Jaufmann* (2018)^[13] und *Kevin Wörn* (2019)^[14] unter Betreuung des Autors angefertigt. Im Einklang mit dem Dissertationsbetreuer sind die in den beschriebenen Bachelorarbeiten erhaltenen Ergebnisse und Verbindungen auch Bestandteil dieser Dissertation.

2 Einleitung

Wasserstoffatome sind die kleinsten und leichtesten Atome im Periodensystem, dennoch spielen sie eine gewichtige Rolle in unserem Leben. So besteht der Mensch zu 10 Massen-% aus Wasserstoff. Außerdem geht Wasserstoff mit fast jedem Element eine Bindung ein. Als H_2O ist es für den Menschen überlebensnotwendig und von den Kohlenwasserstoffen (C_nH_m) wie Erdöl und –gas sind wir (noch) abhängig.^[15] Im Gegensatz dazu ist das Element Blei in unserem Gebrauch nahezu verschwunden. Mitte des 20. Jahrhunderts erlebten Bleiverbindungen mit dem Einsatz von Tetraethylblei PbEt_4 als Antiklopfmittel in Kraftstoffmotoren ihre Blütezeit.^[16] Nachdem jedoch bekannt wurde, dass Organobleiverbindungen hoch toxisch auf den menschlichen Körper wirken, wurde nach und nach der Einsatz von PbEt_4 verboten.^[17, 18] Lediglich in der Lehre der Elektrochemie ist der Bleiakkumulator ein gern gewähltes und gut verstandenes Beispiel.^[16, 19] Die Kombination aus beiden Elementen, die Bleiwasserstoffverbindungen, ist meist nur eine Randnotiz in der Fachliteratur und hat bisher keine allzu große Aufmerksamkeit erlangt.

2.1 Blei

Das Element Blei wird zu den Schwermetallen gezählt. Seinen Namen erhielt es aufgrund seiner glänzenden Eigenschaften in elementarer Form. Blei leitet sich vom indogermanischen *bhlei* für schimmern, leuchten, glänzen ab. Das Elementsymbol Pb stammt vom lateinischen Namen *plumbum*. Blei besitzt die Ordnungszahl 82 und gehört zu den Elementen der 14. Gruppe im Periodensystem. Innerhalb der Gruppe der Tetrele (Elementsymbole abgekürzt mit E) befindet es sich unterhalb von Germanium und Zinn.^[19]

In dieser Gruppe werden die Oxidationsstufen +2 und +4 bevorzugt, wobei die Stabilität von +2 mit steigender Ordnungszahl zunimmt. Dies hat zur Folge, dass Bleiverbindungen im Gegensatz zu ihren leichteren Homologen in der Natur ausschließlich in der Oxidationsstufe +2 vorkommen.^[20] Ein anschauliches Beispiel stellen die Dihalogenid-Verbindungen EX_2 der Gruppe 14 dar. Während CCl_2 nur als Zwischenstufe formuliert wird und SiCl_2 nur mit starken Donoren stabilisiert werden kann, sind GeCl_2 , meist mit Dioxan stabilisiert, SnCl_2 und PbCl_2 kommerziell erhältlich.^[19, 21-24] Das vierwertige PbCl_4 hingegen ist bei Raumtemperatur unbeständig und zerfällt oberhalb von 50°C zu PbCl_2 und Cl_2 .^[19] Als Grund für die erhöhte Stabilität der Oxidationsstufe +2 bei den Elementen höherer Ordnungszahl werden relativistische Effekte angeführt. Im Fall des Bleiatoms sorgen diese für eine Kontraktion des 6s-Orbitals, sodass dieses oft nicht mehr für Bindungen zur Verfügung steht („inert pair effect“).^[25-28] Des Weiteren wird die Differenz der Radii der s- und p-Orbitale in der Gruppe absteigend größer, eine Orbitalvermischung wird so schwieriger.^[29-31] Da der Kovalenzradius in der Gruppe der Tetrele nach unten hin aber auch zunimmt, besitzen Bleiatome den größten Kovalenzradius. Eine höhere Koordination im Vergleich zu seinen leichteren Homologen ist daher möglich.^[30]

Blei ist für den Organismus giftig, es hemmt die Synthese des Hämoglobins bzw. des Chlorophylls. Aber auch ganz allgemein ist es schädlich für Enzyme und Proteine. Aufgrund der geringen Resorption sind nur hohe Dosen an Blei gefährlich.^[16] Problematisch dagegen sind die organischen Verbindungen des Bleis, diese sind lipophil und werden über die Haut aufgenommen.^[32]

Anwendungsgebiete für Bleiverbindungen sind die Verwendung als Absorptionsmaterial von Röntgen- und Gammastrahlen im Strahlenschutz, als Pestizid und der Einsatz in Legierungen wie Letternmetall.^[16, 19] Insgesamt finden Bleiverbindungen aufgrund ihrer Instabilität und Toxizität im Vergleich zu ihren leichteren Homologen weniger Einsatzgebiete.

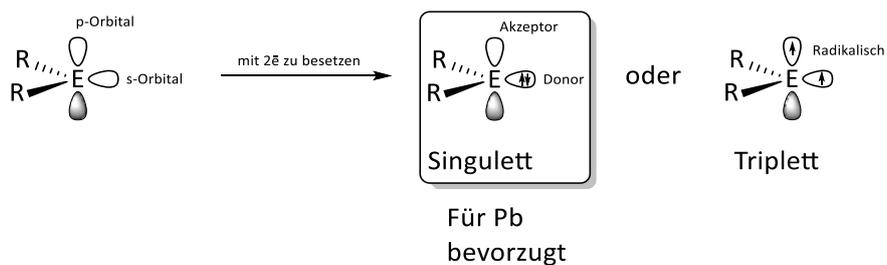
2.2 Organobleiverbindungen

Ganz allgemein ist die Blei-Kohlenstoff-Bindung schwächer und stärker polarisierbar als die anderen Kohlenstoff-Element-Bindungen der Gruppe 14.^[33] Werden beispielsweise die Bindungsenergien von E-C-Bindungen untereinander verglichen, so ist die Pb-C-Bindung mit Abstand die schwächste ($d(\text{C-C}) = 348 \text{ kJ/mol}$, $d(\text{Si-C}) = 301 \text{ kJ/mol}$, $d(\text{Ge-C}) = 255 \text{ kJ/mol}$, $d(\text{Sn-C}) = 225 \text{ kJ/mol}$, $d(\text{Pb-C}) = 130 \text{ kJ/mol}$). Zudem ist die Ausbildung einer Element-Element-Bindung im Blei deutlich abgeschwächt ($d(\text{C-C}) = 348 \text{ kJ/mol}$, $d(\text{Si-Si}) = 226 \text{ kJ/mol}$, $d(\text{Ge-Ge}) = 163 \text{ kJ/mol}$, $d(\text{Sn-Sn}) = 146 \text{ kJ/mol}$, $d(\text{Pb-Pb}) = 100 \text{ kJ/mol}$).^[34] Die Bindungspolarität kann über die Differenz in den Elektronegativitäten der Elemente bestimmt werden. Auch hier weist die Pb-C-Bindung die höchste Polarität auf (EN(Allred-Rochow) C = 2.50, Si = 1.74, Ge = 2.02, Sn = 1.72, Pb = 1.55).^[35] Die Trends sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Gruppentrends für die E-C bzw. E-E-Bindung der 14. Gruppe des Periodensystems.^[33]

E	Thermische Stabilität	Bindungsenergien D(E-E) kJ/mol	Bindungsenergien D(E-C) kJ/mol	Bindungslänge d(E-C) pm	Elektro- negativität EN _{AR}	Bindungs- polarität E ^{δ+} ◀ C ^{δ-}
C		348	348	154	2.50	
Si		226	301	188	1.74	
Ge		163	255	195	2.02	
Sn		146	225	217	1.72	
Pb		100	130	224	1.55	

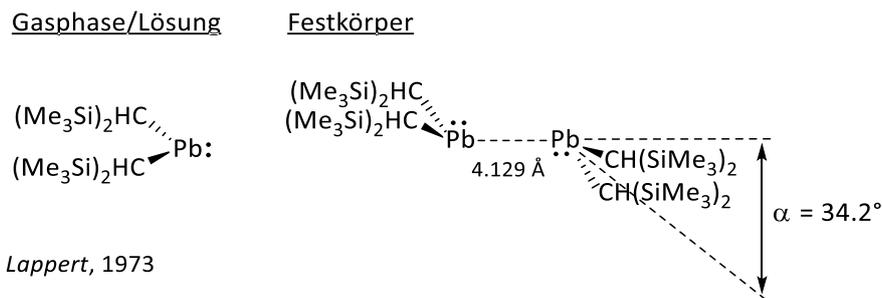
In der Organobleichemie kommen die Oxidationsstufen +4 und +2 am häufigsten vor.^[33] Die vierwertigen Organobleiverbindungen PbR_4 werden als Plumbane bezeichnet, abgeleitet von dem Plumban PbH_4 als einfachstes Derivat. Zweiwertige Organobleiverbindungen PbR_2 werden Plumbylidene genannt, wobei hauptsächlich der veraltete Begriff Plumbylene noch immer verwendet wird.^[36] Für die Oxidationsstufen wird der Trend im Vergleich zu anorganischen Bleiverbindungen umgekehrt, wobei vierwertige gegenüber den zweiwertigen Organobleiverbindungen bevorzugt sind. So ist PbMe_4 beispielsweise deutlich stabiler als PbMe_2 .^[37, 38] Dieses Phänomen kann über die Differenz der Elektronegativitäten der Bindungspartner erklärt werden. Der Unterschied zwischen der Elektronegativität von Blei gegenüber anorganischen Bindungspartnern ist größer (EN(Pb) = 1.55 vs. EN(Cl) = 2.83 oder EN(O) = 3.50) als bei organischen Alkyl- oder Arylresten (EN(Pb) = 1.55 vs. EN(C) = 2.50). Die höhere Partialladung am Bleiatom in anorganischen Verbindungen sorgt für



Schema 3: Singulett- und Triplettgrundzustand von Tetrylenen (E = Elemente der Gruppe 14).^[54]

Im Singulettgrundzustand liegen die zwei, nicht an einer Bindung beteiligten, Valenzelektronen gepaart im 6s-Orbital vor. Des Weiteren steht ein freies p-Orbital zu Verfügung. In diesem Zustand besitzt das Plumbylen einen ambivalenten Charakter. Es kann einerseits als Lewis-Base (Elektronen-Donor) durch das gefüllte s-Orbital, andererseits als Lewis-Säure (Elektronen-Akzeptor) mit dem vakanten p-Orbital fungieren. Im Triplettgrundzustand liegen die Valenzelektronen ungepaart vor. Ein Elektron befindet sich im s- das andere im p-Orbital, sodass ein Biradikal entsteht. Welcher Grundzustand begünstigt ist, hängt von der Energiedifferenz zwischen den s- und p-Orbitalen ab. Im Fall des Methylens CR_2 wird der Triplettzustand bevorzugt, wenn der Abstand zwischen den Orbitalen kleiner 2 eV ist und entsprechend umgekehrt.^[55] Beeinflusst wird der Energieunterschied von den Substituenten, wobei diese sowohl einen sterischen als auch einen elektronischen Einfluss haben.^[56-58] Absteigend in der Gruppe 14 nimmt der Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplettgrundzustand zu, sodass der Singulettzustand im Plumbylen stark bevorzugt wird (41.0 kcal/mol).^[59] Dieser große Unterschied kann auf die relativistische Kontraktion des 6s-Orbitals und den großen Spin-Bahn-Kopplungs-Anteil zurückgeführt werden.^[60, 61] Zusätzlich wird die Abstoßung der Elektronen im s-Orbital bei den schweren Homologen durch räumlich größere Orbitale verringert und dadurch der Singulettzustand weiter bevorzugt.^[62]

Wie die Carbene sind Plumbylene thermisch sehr instabil und waren zu den Anfängen der Organobleichemie nicht fassbar. Bei der Synthese von tetravalenten Bleiverbindungen wurde jedoch schon früh die Zwischenstufe PbR_2 vermutet. Im Jahr 1922 isolierten *Krause* und *Reissaus* unter Stickstoff-Atmosphäre aus der Reaktion von PbCl_2 und PhMgBr zu 4 % ein rotes Pulver. Sie vermuteten, das Plumbylen PbPh_2 erhalten zu haben. Eine genauere Untersuchung war auf Grund der Instabilität jedoch nicht möglich, so zerfällt das Pulver auf Dauer zu PbPh_4 und Pb .^[63] Für lange Zeit war dies die erste Erwähnung der Isolierung eines Plumbylens. Erst im Jahr 1973 gelang es *Lappert et al.* das erste stabile Plumbylen $\text{Pb}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ herzustellen (Schema 4).^[53] Dies war ein Meilenstein und der Beginn der Chemie von niedervalenten Tetrylenen.



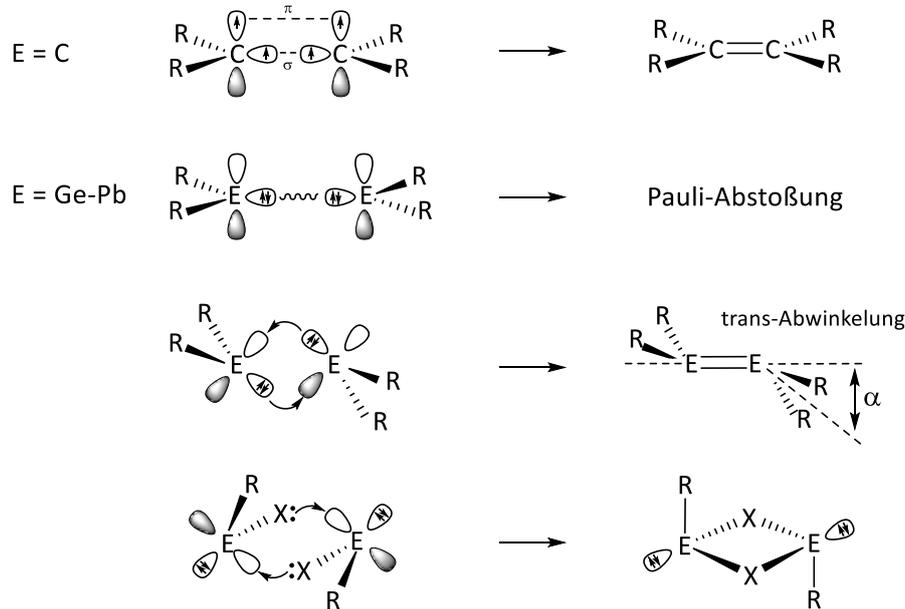
Schema 4: Erstes Plumbylen $\text{Pb}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ von *Lappert et al.* in Gasphase, Lösung und Festkörper.^[53, 64-67]

Die schweren Tetrylene (Ge, Sn und Pb) konnten auf einfachem Weg hergestellt werden. Dazu setzte die Gruppe um *Lappert* das Metalldichlorid ECl_2 ($\text{E} = \text{Sn}$ oder Pb) oder das Metaldiamid $\text{E}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{E} = \text{Ge}$ oder Sn) bei tiefen Temperaturen mit $\text{Li}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ um. Der sterisch anspruchsvolle Bis(trimethylsilyl)methyl-Ligand sorgt für eine kinetische Stabilisierung des Tetrylens. Die farbigen Verbindungen konnten zunächst nur in der Gasphase charakterisiert werden, hier liegen sie als Monomere vor.^[53, 64] Erst Jahre später konnte die Molekülstruktur des Plumbylens bestimmt werden. Im Gegensatz zu den leichteren Homologen liegt $\text{Pb}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ nur als schwach koordiniertes Dimer vor. Der Blei-Blei-Abstand beträgt 4.129 \AA , obwohl formal durch die Dimerisierung eine Doppelbindung vorliegen sollte.^[67] Im Fall von Germanium und Zinn ist die Bildungstendenz eines Dimers ausgeprägter, dennoch findet in allen Fällen eine *trans*-Abwinkelung der Liganden statt.^[53, 64-67] Die Abwinkelung α sorgt dafür, dass die Liganden nicht in einer Ebene mit der E-E-Bindung liegen, sondern aus der Ebene herausstehen (siehe Schema 4).

Die *trans*-Abwinkelung ist, abhängig vom Liganden, in nahezu allen Plumbylen-Dimeren vorzufinden. Außerdem sind formale Doppel- und auch Dreifachbindungen in Plumbenen $\text{R}_2\text{Pb}=\text{Pb}_2$ bzw. Plumbinen $\text{RPb}=\text{PbR}$ weitaus länger als Pb-Pb-Einfachbindungen.^[33] Diese Phänomene können nicht mit dem klassischen Modell einer Mehrfachbindung beschrieben werden. Die schweren Homologen verhalten sich bei der Ausbildung einer E-E-Bindung anders als das Carben. Ein Modell, das diese Besonderheiten erklärt, lieferte *Lappert et al.* im Jahr 1976 persönlich, nachdem er das Phänomen selbst entdeckt hatte.^[64, 65, 68]

In diesem Modell wird von einer Dimerisierung der Tetrylenen aus deren Grundzustand ausgegangen (Schema 5). Im Fall des Carbens daher aus dem Triplettzustand. Es wird ganz klassisch eine σ - und eine π -Bindung erzeugt. Die Substituenten befinden sich in einer Ebene zu der Doppelbindung und der Bindungsabstand der Kohlenstoffatome ist im Vergleich zu einer Einfachbindung verringert. Bei den schweren Tetrylenen ist der Singulettzustand bevorzugt. Die gleiche Annäherung wie im Fall des Carbens führt zu einer Pauli-Repulsion durch die freien Elektronenpaare, eine Bindung kommt so nicht zustande. Eine doppelte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung führt zu einer *trans*-Abwinkelung α der Substituenten. Das doppelt besetzte s-Orbital eines Tetrylens kann in das vakante p-Orbital des anderen Tetrylens donieren und umgekehrt.^[55, 64, 65, 68] Eine weitere Bindungsmöglichkeit ist die doppelte Verbrückung über Substituenten mit freien Elektronenpaaren (X) wie bei Halogeniden, Alkoxiden oder Amidinen, die in das leere p-Orbital der Tetrylene donieren. Im Fall von Hydriden kann eine 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung stattfinden. Dies geschieht, wenn das s-Orbital gar nicht in die Bindung involviert ist, sodass auch keine E-E-Bindung zustande kommt.^[16, 55] Das Vorhandensein eines freien

Elektronenpaares am Tetrylen ist gut durch die nicht trigonal planare Umgebung des Atoms erkennbar. Stattdessen ist der nicht zur Verbrückung beitragende Substituent R stark abgewinkelt, im Extremfall bis zu 90° aus der E-X-E-Ebene.^[69]



Schema 5: MO-Darstellung von der Dimerisierung von Triplet-Carben und Singulett-Tetrylenen ($E = C, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{O}, \text{N}$).^[55]

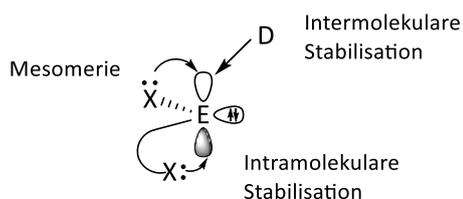
Für das Plumbylen ist aufgrund des unreaktiven s-Orbitals die Dimerisierungstendenz am geringsten. Das Orbital steht kaum für Reaktionen zu Verfügung. Zusätzlich wird der Bindungsabstand von der Größe der Substituenten bestimmt. Größere Liganden führen generell zu einer erhöhten Abstoßung und damit zu einem vergrößerten Bindungsabstand.^[55] Quantenchemische Berechnungen zeigen aber auch, dass große Substituenten durch Dispersionskräfte untereinander zu einer Verringerung des Abstands sorgen können. Ob die sterische Abstoßung oder die Anziehung durch Dispersionskräfte überwiegt, ist von Ligand zu Ligand unterschiedlich und muss für jeden Liganden separat betrachtet werden.^[59, 70]

Weiterhin wurde das Carter-Gorddard-Malrieu-Trinquier-Modell (CGMT-Modell) entwickelt.^[54, 71, 72] Es macht Aussagen darüber, ob die Struktur einer Verbindung mit Mehrfachbindung planar oder verzerrt ist. Dies hängt von den Größen $E_{\sigma+\pi}$, der Energie einer (klassischen) Doppelbindung, und $\Delta E_{S \rightarrow T}$, der Unterschied zwischen Singulett- und Tripletgrundzustand, ab. Wird bei der Ausbildung einer Doppelbindung mehr Energie frei, als bei einer Anhebung eines Elektrons vom Singulett- in den Tripletzustand benötigt wird, so bildet sich eine Bindung aus. Wenn $\sum \Delta E_{S \rightarrow T} < \frac{1}{2} E_{\sigma+\pi}$ wird eine klassische, planare Doppelbindung ausgebildet. Im Fall von $\sum \Delta E_{S \rightarrow T} > \frac{1}{2} E_{\sigma+\pi}$ findet eine Abwinkelung der Liganden statt und eine doppelte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung liegt vor. Ist der Energieabstand $\sum \Delta E_{S \rightarrow T} > E_{\sigma+\pi}$ kommt es nicht zur Ausbildung einer Bindung. Nur eine doppelte Verbrückung durch die Substituenten ist dann noch möglich (siehe Schema 5). Wie schon zuvor erwähnt ist $\Delta E_{S \rightarrow T}$ in Plumbylenen meist sehr groß, sodass eine klassische Doppelbindung nicht in Frage kommt.^[54, 71, 72]

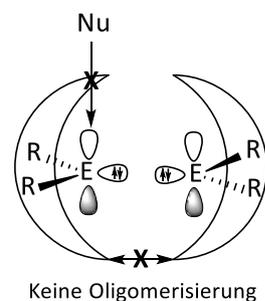
Mit dem Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung gibt es eine weitere Möglichkeit, die *trans*-Abwinkelung der Substituenten zu erklären.^[73-75] Die Verzerrung kann auf die Kombination des höchst besetzten Molekülorbital (HOMO) mit einem unbesetzten Molekülorbital (LUMO+1) zurückgeführt werden. Dabei wird das HOMO energetisch stabilisiert und das LUMO+1 destabilisiert. Das HOMO besitzt in der verzerrten Struktur einen stärkeren nicht-bindenden Charakter, so dass die Doppelbindung abgeschwächt wird.^[76]

Die erstmalige Isolierung eines Plumbylens von *Lappert et al.* war aufgrund der Stabilisierung durch Substituenten möglich.^[53] Prinzipiell kann die Art der Stabilisierung in zwei Kategorien unterteilt werden: eine thermodynamische und eine kinetische Stabilisierung ist möglich (Schema 6). Im Fall einer thermodynamischen Stabilisierung kann das vakante p-Orbital des Plumbylens durch Heteroatome (X oder D), die freie Elektronenpaare besitzen, eine Donation erfahren. Dabei ist sowohl eine intramolekulare als auch eine intermolekulare Stabilisierung möglich. Generell überträgt der Donor Elektronendichte in das unbesetzte p-Orbital des Bleiatoms und setzt die Reaktivität des Plumbylens herab. Soll das freie p-Orbital erhalten bleiben, der allzu leichte Angriff von Nucleophilen (Nu) und die Oligomerisierung aber verhindert werden, ist eine kinetische Stabilisierung sinnvoll. Dies geschieht durch sterisch anspruchsvolle Liganden. Durch die Abschirmung des reaktiven Zentrums können Plumbylenen leichter isoliert werden. Die Wahl des Substituenten ist hierbei entscheidend. Auf der einen Seite ist eine ausreichende Abschirmung notwendig, um die reaktive Spezies isolieren zu können, auf der anderen Seite setzt jedoch eine allzu große Abschirmung dessen weitere Reaktivität stark herab.^[59, 77, 78]

Thermodynamische Stabilisation



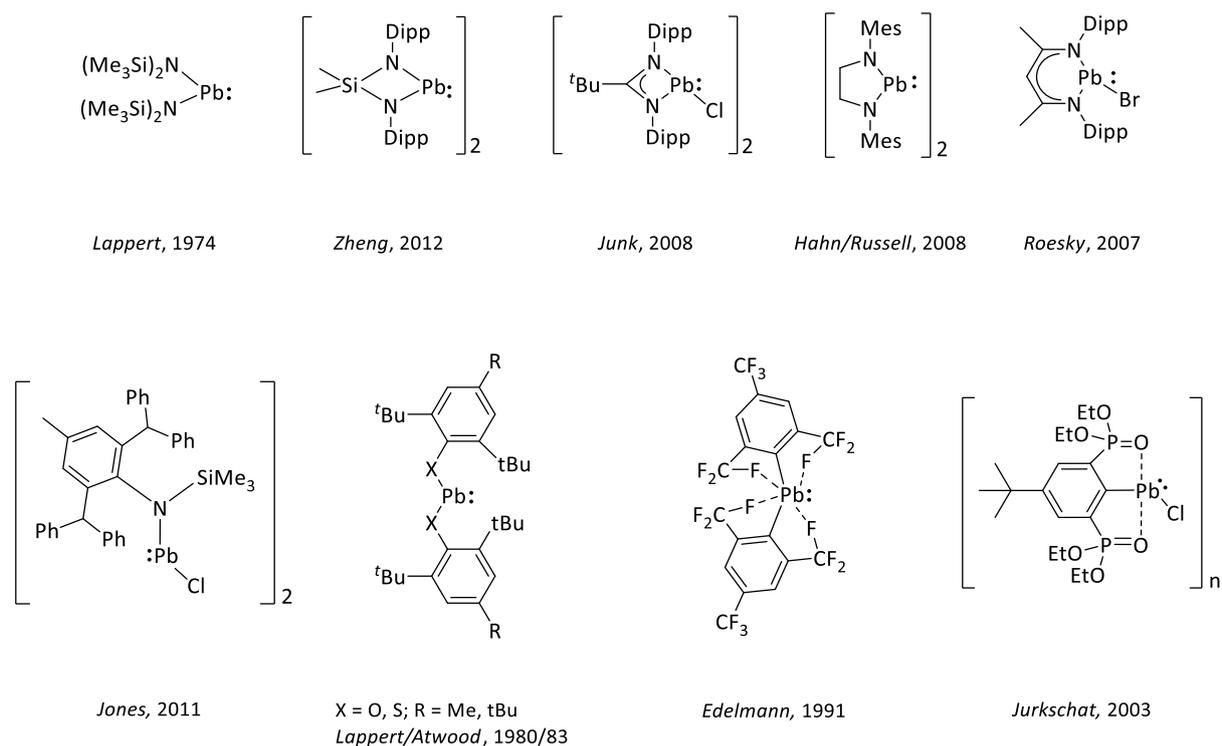
Kinetische Stabilisation



Schema 6: Thermodynamische und kinetische Stabilisierung von Tetrylenen, E = Elemente der Gruppe 14, X = Heteroatom, D = Donor, Nu = Nucleophil.^[59]

In den Anfängen wurde die Isolierung von Plumbylenen vor allem durch thermodynamische Stabilisierung mit dem Einsatz von Heteroatomen erreicht (Schema 7). Auch hier stellte *Lappert et al.* im Jahr 1974 das erste Beispiel vor. Durch den Amid-Liganden $N(\text{SiMe}_3)_2$ war es ihm möglich das Plumbylen $\text{Pb}[N(\text{SiMe}_3)_2]_2$ als Monomer zu isolieren.^[79] Die Molekülstruktur hat eine auffällige V-geformte Anordnung der Substituenten, die den Platzbedarf des vorhandenen freien Elektronenpaares am Bleiatom anschaulich zeigt.^[80] Die direkt benachbarten Stickstoffatome sorgen für die Stabilisierung des Plumbylens durch mesomere Effekte (siehe Schema 6). Diese Möglichkeit der Stabilisierung wurde in den darauffolgenden Jahren für weitere stickstoffbasierte, mono- oder

bidentate, Substituenten entwickelt, die oft zu einer Ausbildung eines Rings führte (Schema 7, oben).^[81-86] Bei den bidentaten Liganden von *Zheng et al.*^[81] $[\text{Si}(\text{Me})_2(\text{N-Dipp})_2\text{PbCl}]_2$ (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl) und *Hahn/Russell et al.*^[82] $[(\text{H}_2\text{CN-Mes})_2\text{Pb}]_2$ (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl) ist die Dimerisierung über eine Wechselwirkung zwischen Blei- und Stickstoffatomen von benachbarten Molekülen zu sehen. Mit den monodentaten Stickstoffliganden von *Junk et al.*,^[83] *Roesky et al.*^[84] und *Jones et al.*^[85] können ebenfalls Plumbylene stabilisiert werden. In Schema 7 sind deren Verbindungen zu sehen, die als zweiten Bindungspartner ein Halogenatom besitzen. Darüber hinaus ist mit diesen Liganden eine Vielzahl an weiteren Plumbylenen bekannt. Auch in diesen Strukturen treten Monomere und Dimere auf.^[83-85, 87-89] Das $[\text{C}(\text{tBu})(\text{N-Dipp})_2\text{PbCl}]_2$ von *Junk et al.* und das $[\text{L}^*\text{PbCl}]_2$ ($\text{L}^* = [\text{N}(\text{Ar}^\#)(\text{SiMe}_3)]$, $\text{Ar}^\# = [\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}(\text{H})\text{Ph})_2\text{Me-2,6,4}]$) von *Jones et al.* dimerisieren im Festkörper. Dabei findet eine doppelte Verbrückung über die Chloratome statt. Beide Verbindungen sind thermisch sehr stabil, im Fall des $[\text{L}^*\text{PbCl}]_2$ spielt die zusätzliche kinetische Stabilisierung durch den sterisch sehr anspruchsvollen Liganden eine wichtige Rolle.^[83, 85] Mit der Variation der organischen Reste an der Phenyl-Einheit und am Siliziumatom ist es am Liganden L von *Jones et al.* sehr gut möglich, die Stabilität des Plumbylens gegenüber der Reaktivität auszuloten.^[85] Mit dem β -Diketiminat-Liganden $\text{Dipp}^\text{NacNac}$ (NacNac = $\text{HC}(\text{C}(\text{CH}_3)\text{N-Dipp})_2$) konnte *Roesky et al.* das Organobleihalogenid $\text{Dipp}^\text{NacNac}\text{PbBr}$ als Monomer isolieren.^[84]



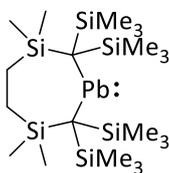
Schema 7: Ausgewählte Beispiele für Heteroatom-stabilisierte Plumbylene.^[79-85, 90-93]

Neben stickstoffhaltigen Liganden wurden zudem weitere Liganden, die andere Heteroatome beinhalten, für die Stabilisierung von Plumbylenen verwendet (Schema 7, unten). Auch hier veröffentlichte *Lappert et al.* die ersten Arbeiten. Zusammen mit *Atwood et al.* synthetisierte er zwischen 1980 und 1983 die Plumbylene $(\text{Ar-X})_2\text{Pb}$ ($\text{X} = \text{O}$ oder S) mit Phenoxiden oder Thiolaten als Liganden.^[90, 91] Im Jahr 1991 konnte *Edelmann et al.*

formal das erste, rein kinetisch stabilisierte Diarylplumbylen $[2,4,6-(CF_3)_2C_6H_3]_2Pb$ synthetisieren. Hier sorgen die teilweise kurzen Abstände zwischen dem Blei und den Fluoratomen der *ortho*-ständigen CF_3 -Gruppen aber für eine zusätzliche thermodynamische Stabilisierung.^[92] Später konnte *Jurkschat et al.* mit seinem Ligandensystem $\{4-tBu-2,6-[P(O)(OEt)_2]_2C_6H_2\}$ das zweiwertige Organobleichlorid stabilisieren. Auch wenn sich die Sauerstoffatome nicht in direkter Nachbarschaft zum Bleiatom befinden, kann eine intramolekulare Stabilisierung erreicht werden. Ungewöhnlich ist die polymere Kettenstruktur, die im Festkörper durch Pb-Cl-Pb-Verbrückung ausgebildet wird.^[93]

Nach der erstmaligen Stabilisierung eines Plumbylens von *Lappert et al.* durch Dialkylsubstituenten im Jahr 1973 wurde für lange Zeit kein weiteres rein kinetisch stabilisiertes Plumbylen mehr veröffentlicht (siehe Schema 4).^[53] Das Gebiet der kinetisch stabilisierten Plumbylene eröffnete sich knapp 20 Jahre später.^[94] Der Einsatz von sterisch anspruchsvollen Resten ohne die zusätzliche Stabilisierung von Heteroatomen war das Ziel. Durch die rein kinetische Stabilisierung wurde eine erhöhte Reaktivität aufgrund des noch vorhanden vakanten p-Orbitals erwartet.

Im Jahr 1997 konnten *Eaborn, Smith et al.* das erste strukturell charakterisierte Dialkylplumbylen $[CH_2Si(Me)_2C(SiMe_3)_2PbC(SiMe_3)_2Si(Me)_2CH_2]$ synthetisieren (Schema 8). Es liegt im Festkörper als Monomer vor. Aber auch hier ist der kurze Abstand zwischen dem Bleiatom und den benachbarten Siliziumatomen der $SiMe_3$ -Gruppen auffällig, so ist er nur 20 % länger als eine kovalente Pb(II)-Si-Bindung. Eine Wechselwirkung und eine einhergehende Stabilisierung des Plumbylens durch die Trimethylsilylgruppen liegt nahe.^[94]

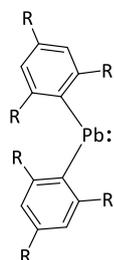


Eaborn, 1997

Schema 8: Dialkylplumbylen von Eaborn.^[94]

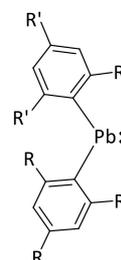
Im Bereich der Diarylplumbylene sind vor allem die Arbeiten von *Weidenbruch et al.*, *Okazaki et al.* und *Power et al.* zu nennen (Schema 9).^[67, 95-103] *Weidenbruch et al.* erhöhte den sterischen Anspruch der Diarylverbindungen $PbAr_2$ durch systematischen Einsatz von Me-, Et-, *i*Pr- und *t*Bu-Gruppen in *ortho*- und *para*-Position der Phenylsubstituenten. Hier zeigt sich, dass je größer der sterische Anspruch der organischen Reste, desto geringer ist die Tendenz zur Oligomerisierung.^[67, 95-98] Im Fall der Methyl-, Ethyl- und Isopropyl-substituierten Aryle bilden sich Dimere oder sogar Trimere.^[95-98] Werden *t*Bu-Gruppen eingesetzt, bildet sich nicht wie erwartet das $(2,4,6-tBu-C_6H_2)_2Pb$ ($(Mes^*)_2Pb$). Stattdessen findet eine Umlagerung statt und das Alkyl-aryl-plumbylen $Mes^*PbCH_2C(CH_3)_2(2,4-tBu-C_6H_3)$ bildet sich.^[67] Die Ausbildung einer Alkyl-Blei-Bindung scheint also energetisch günstiger zu sein als eine Aryl-Blei-Bindung. Auffällig ist auch, dass zwei *t*Bu-Gruppen sehr nahe am Bleiatom orientiert sind. Es wird eine Wechselwirkung der C-H-Bindung des *t*Butyls mit dem freien p-Orbital des Bleiatoms vermutet.^[16]

Die Gruppe um *Okazaki et al.* verwendete ebenfalls sterisch anspruchsvoll substituierte Arylgruppen, um Plumbylene zu synthetisieren und charakterisieren. Mit den Gruppen $\text{CH}_3\text{-}_n(\text{SiMe}_3)_n$ ($n = 1$ oder 2) in *ortho*- und *para*-Position waren die Plumbylene PbAr_2 als Monomere isolierbar.^[99]



R = Me : Dimer, über MgBr_2 stabilisiert
 R = Et : Trimer
 R = *i*Pr : Diplumben
 R = *t*Bu : Monomer, lagert um

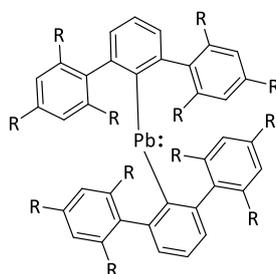
Weidenbruch, 1998-2003



$\text{R}' = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$
 $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2,$
 $\text{CH}_2\text{SiMe}_3,$
 CHMe_2

alles Monomere

Okazaki, 1999



R = Me \Rightarrow Ar'
 R = 2,6-*i*Pr, 4-H \Rightarrow Ar⁺
 R = *i*Pr \Rightarrow Ar*

alles Monomere,
 Dispersions-Wechselwirkungen

Power, 1997-2018

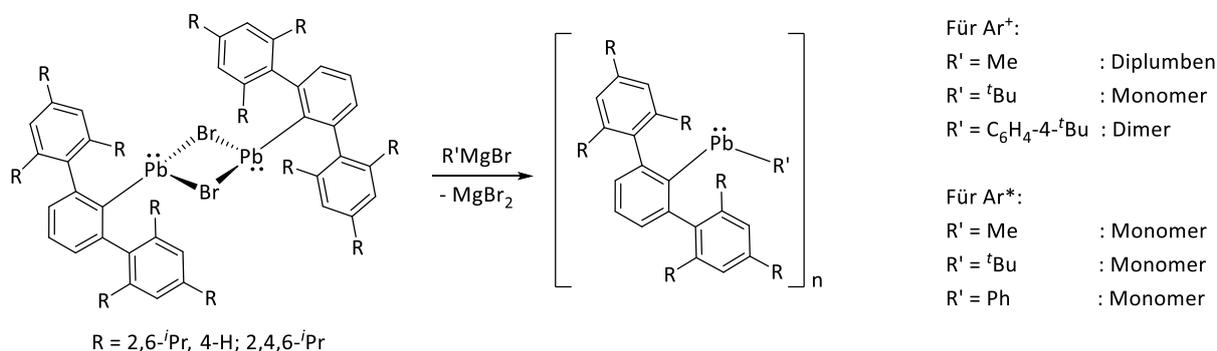
Schema 9: Ausgewählte Diarylbleiverbindungen.^[67, 95-103]

Power et al. führte erstmals 1996 den sterisch sehr anspruchsvollen *meta*-Terphenyl-Liganden ein.^[104] Mit den Liganden Ar' (Ar' = 2,6-Mes-C₆H₃, Mes = 2,4,6-Me-C₆H₂), Ar⁺ (Ar⁺ = 2,6-Dip-C₆H₃, Dip = 2,6-*i*Pr-C₆H₂) und Ar* (Ar* = 2,6-Trip-C₆H₃, Trip = 2,4,6-*i*Pr-C₆H₂) war es ihm ebenfalls möglich Plumbylene als Monomere zu isolieren.^[100-103] Aufgrund der Größe der Liganden ist die bekannte V-förmige Anordnung der Liganden in diesen Plumbylenen weniger stark ausgeprägt. Die Gruppe machte die Beobachtung, dass je größer der sterische Anspruch des Liganden, desto größer ist der C-Pb-C-Winkel zwischen den Substituenten (Ar' = 114.5°, Ar⁺ = 121.5°, Ar* = 108.1°). Die Verringerung des Winkels im Fall des sterisch anspruchsvollsten Ar*-Liganden konnte, durch DFT-Rechnungen (DFT = Dichtefunktionaltheorie) gestützt, auf Dispersions-Wechselwirkungen zwischen den Liganden zurückgeführt werden.^[103]

Mit den Ar⁺- und Ar*-Liganden ist es möglich, am Bleiatom einen zweiten, deutlich kleineren, organischen Substituenten einzuführen (Schema 10). Ausgehend vom Organobleihalogenid $[\text{ArPbBr}]_2$, welches im Festkörper ein über die Bromatome verbrücktes Dimer bildet, wurden mit den Grignardreagenzien $\text{R}'\text{MgBr}$ die Verbindungen ArPbR' dargestellt.^[105, 106] Nur im Fall von $[\text{Ar}^+\text{PbMe}]_2$ bildet sich ein Diplumben $\text{Ar}^+(\text{Me})\text{Pb}=\text{Pb}(\text{Me})\text{Ar}^+$ mit einem Pb-Pb-Abstand von 3.1061(6) Å.^[106] Befindet sich eine *i*Pr-Gruppe zusätzlich in *para*-Position an den äußeren Phenylringen wird der Ar*-Ligand erhalten. Die erhöhte Sterik sorgt dafür, dass Ar^*PbMe als Monomer vorliegt. Es ist das erste monomere Plumbylen mit solch einem kleinen Rest.^[105] Sterisch

anspruchsvollere Reste wie $R' = {}^t\text{Bu}$, Ph bilden mit beiden Ligandensystemen ausschließlich Monomere.^[105, 106]

Eine einzelne Ausnahme zeigt $R' = \text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}^t\text{Bu}$, das ein Dimer bildet.^[105]



Power, 2000-2004

Schema 10: Reaktion von $[\text{ArPbBr}]_2$ mit $\text{R}'\text{MgBr}$.^[105, 106]

Durch den Einsatz von sterisch sehr anspruchsvollen Liganden, wie es *Power et al.* zeigt, ist es möglich ein Plumblylen von einer Seite so abzuschirmen, dass ein zweiter deutlich kleiner Substituent eingeführt werden kann.^[105, 106] Der kleinst mögliche Rest wäre hierbei ein Wasserstoffatom. Die Chemie von niedervalenten Hydridverbindungen der Gruppe 14 und deren außergewöhnlichen Eigenschaften wird, nach einer kurzen Einführung über tetravalente Bleihydride, im nächsten Kapitel behandelt.

2.3 Bleihydride

Die Chemie der Bleihydride ist von deren großen Instabilität geprägt. Grund dafür ist die starke Polarisierbarkeit der Pb-H-Bindung.^[33] Werden die Elektronegativitäten der Elemente verglichen (EN(Allred-Rochow) H = 2.20; Pb = 1.55), so ist die Differenz zwischen Blei und Wasserstoff ($\Delta\text{EN} = 0.65$) deutlich größer im Vergleich zu den leichteren Homologen (Ge: $\Delta\text{EN} = 0.18$; Sn: $\Delta\text{EN} = 0.48$).^[35] Insgesamt sind nur sehr wenige Beispiele für Bleihydride und deren Reaktivität bekannt. Erstaunlich, wenn vor allem das breite Anwendungsgebiet von Zinnhydriden bedacht wird.^[16] Bis vor drei Jahren war noch kein Beispiel für ein niedervalentes Bleihydrid bekannt.^[107] Daher wird in Kapitel 2.3.2 auch auf die Chemie der leichteren niedervalenten Hydridverbindungen der Gruppe 14, vornehmlich die der Germanium- und Zinnhydride, eingegangen.

2.3.1 Tetravalente Bleihydride

Das einfachste tetravalente Bleihydrid ist das Plumban PbH_4 . Der Versuch dieses aus PbCl_4 und LiAlH_4 bei -78°C zu synthetisieren scheiterte, so konnte lediglich elementares Blei und Wasserstoff isoliert werden.^[108] Das Plumban ist nur in einer H_2 - oder D_2 -Matrix bei 10 K über Infrarot-Spektroskopie nachweisbar.^[109] Die Stabilität des Plumbans steigt durch Ersetzen der Wasserstoffatome mit organischen Resten. Während RPbH_3 nur in theoretischen Rechnungen Erwähnung findet, konnten Et_2PbH_2 und Me_3PbH isoliert werden.^[110-114] Das erste Organobleihydrid wurde 1958 von *Holliday* und *Jeffers* synthetisiert, so entsteht Me_3PbH beim Zerfall von

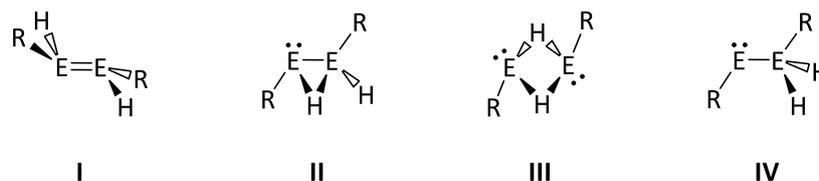
Me_3PbBH_4 in flüssigem Ammoniak.^[115] Die gezielte Synthese und die Isolierung von Me_3PbH erfolgte jedoch erst in den Jahren danach.^[116] *Amberger* gelang es 1960 Me_2PbH_2 und Me_3PbH aus den entsprechenden Halogeniden mit LiAlH_4 herzustellen. Er beobachtete, dass sich die farblosen Flüssigkeiten schon bei tiefen Temperaturen (Me_2PbH_2 : -50°C , Me_3PbH : -30°C) zersetzten.^[117] Es war jedoch möglich von Me_3PbH ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei -50°C aufzunehmen. Das Hydridsignal ist bei 7.68 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{207\text{Pb-H}} = 2379$ Hz zu finden.^[118] Die erste Reaktion von Bleihydriden war die Hydroplumbylierung von *Becker* und *Cook* im Jahr 1960. Sie setzten Me_3PbH mit Ethylen in Diglyme unter 17-35 bar bei 0°C um und konnten Me_3PbEt erhalten.^[114] In den darauffolgenden Jahren untersuchten vor allem *Becker et al.* und *Neuman et al.* die Synthese und Reaktivität von Triorganobleihydriden intensiv weiter.^[111, 114]

Allgemein kann gesagt werden, dass Reaktionen mit Bleihydriden meist radikalisch und sehr schnell ablaufen. Im Vergleich zu Triorganozinnhydriden sind deutlich mildere Bedingungen und auch keine Radikalstarter nötig.^[33] Mit den Erkenntnissen aus der Chemie von vierwertigen Organobleihydriden sollten niedervalente Bleihydride noch reaktiver sein und sich damit möglicherweise neue Reaktionen realisieren lassen.

2.3.2 Niedervalente Hydridverbindungen der Gruppe 14

Bis zur Entdeckung von *Wesemann et al.* im Jahr 2017 waren niedervalente Organobleihydride völlig unbekannt.^[107] Über die Reaktivität dieser Verbindung ist nur wenig bekannt, mit Ausnahme der Zersetzung ist nur eine Reaktion veröffentlicht.^[107] Aus diesem Grund wird zunächst auf die Synthese und die Reaktivität von niedervalenten Germanium- und Zinnhydriden eingegangen, da sie in den Eigenschaften zumindestens eine gewisse Ähnlichkeit zu Blei(II)-Hydriden haben sollten.

Schon vor der Synthese der ersten niedervalenten Hydridverbindungen der Gruppe 14 wurden Berechnungen für die einfachsten zweiwertigen Hydridverbindungen EH_2 durchgeführt.^[60, 119, 120] *Trinquier* berechnete die Stabilität einzelner Isomere für EH_2 -Dimere. So konnten vier Isomere für E_2H_4 identifiziert werden, die am stabilsten sind. Die Isomere liegen dabei energetisch alle sehr nahe.^[119, 120] Es wird angenommen, dass die möglichen Isomere auch für die Verbindungsklassen $[\text{REH}]_2$ gelten, wobei R einem sterisch anspruchsvollen Liganden entspricht (Schema 11). Im Fall des Kohlenstoffs ($\text{E} = \text{C}$) ist das Isomer **I** mit Abstand das stabilste. Das Isomer **IV** liegt zum Vergleich mit 70 kcal/mol energetisch deutlich höher.^[121] Für zweiwertige Germaniumhydride ist ebenfalls das Isomer **I** das stabilste, wobei es auch Beispiele für Verbindungen gibt, die die Form des Isomers **IV** einnehmen.^[121, 122] Im Fall des Zinns liegen alle Isomere nicht weiter als 10 kcal/mol auseinander. Isomer **III** ist dabei das stabilste, dabei liegt je nach Berechnungen das Isomer **IV** aber nur 1.3 bis 7 kcal/mol in der Energie höher. Bleihydride verhalten sich hierbei ähnlich wie die Zinnhydride und sollten daher die analogen Isomere zeigen.^[121]



Schema 11: Mögliche Isomere für $[\text{REH}]_2$, E = Elemente der Gruppe 14.^[119-121]

Ausgewählte niedervalente Germanium- und Zinnhydride sind in Schema 12 zu sehen. Die erste niedervalente Hydridverbindung der Gruppe 14 konnte *Power et al.* im Jahr 2000 herstellen. Dazu setzte er in einer Salzmetathesereaktion $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$ mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) bei -30°C um und konnte das Organozinnhydrid $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ herstellen.^[123] Eine Besonderheit dieser Verbindung ist die unterschiedliche Farbe im Festkörper und in Lösung. Die Molekülstruktur des orangenen Feststoffs zeigt das hydridverbrückte Dimer $\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu\text{-H})_2\text{SnAr}^*$ (**III**), wird dieser jedoch in organischen Lösemitteln gelöst, bildet sich eine blaue Lösung. Zunächst wurde aufgrund des Farbwechsels angenommen, dass es sich hierbei um das Monomer $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$ handelt. Nach ausgiebiger Untersuchung wird nun jedoch von einem Gleichgewicht in Lösung zwischen dem hydridverbrückten $\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu\text{-H})_2\text{SnAr}^*$ (**III**) und dem Stannylstannylene $\text{Ar}^*\text{SnSn}(\text{H})_2\text{Ar}^*$ (**IV**) ausgegangen.^[121, 122, 124, 125] Eine weitere Möglichkeit das Zinnhydrid $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ zu erhalten, ist die Addition von H_2 an das Distannin $\text{Ar}^*\text{SnSnAr}^*$ bei 25°C unter Normaldruck.^[124, 125] Eine Vielzahl weiterer zweiwertiger Zinnhydride basierend auf dem Terphenylsystem konnten synthetisiert werden, wobei diese alle in den Isomeren **III** oder **IV** vorliegen.^[121, 124, 126] Eine Ausnahme bildet der kleinste Ligand Ar' , hier bildet das Zinnhydrid ein schwerlösliches Tetramer $[\text{Ar}'\text{SnH}]_4$.^[127]

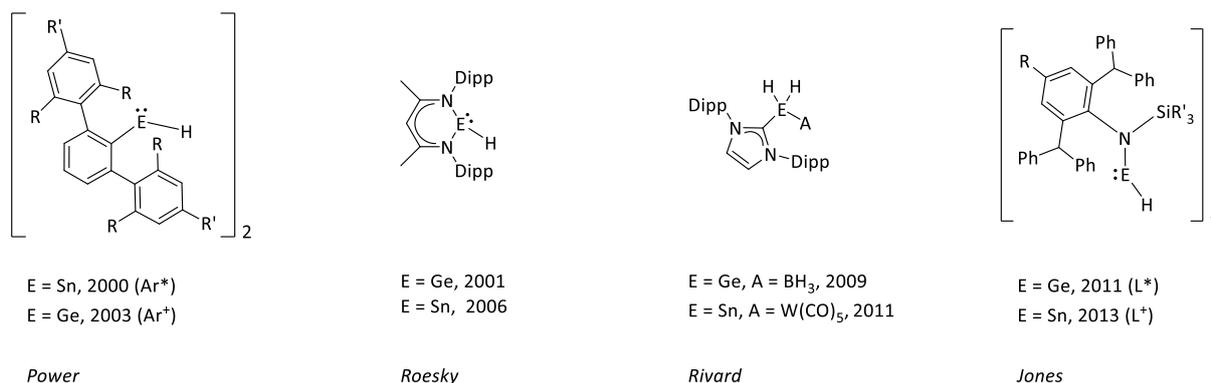
Der Terphenyl-Ligand eignet sich auch um zweiwertige Germaniumhydride herzustellen. Die Umsetzung von $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$ bei -78°C mit $\text{Li}(\text{B}^5\text{Bu}_3\text{H})$ bildet das $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$, welches als Isomer **I** vorliegt. Wird PMe_3 als Donor angeboten, findet eine Hydridverschiebung statt und das Isomer **IV** wird gebildet.^[128] Auch im Fall von Germanium gibt es die Möglichkeit, die Hydridverbindung $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}^*$ (**I**) durch die Addition von H_2 an das Digermin $\text{Ar}^*\text{GeGeAr}^*$ zu erhalten. Diese Reaktion stellte im Jahr 2005 die erstmalige Aktivierung von kleinen Molekülen mit Hilfe von Hauptgruppenverbindungen dar.^[129]

Roesky et al. gelang es im Jahr 2001 mit den β -Diketiminaten das Germaniumhydrid $^{\text{Dipp}}\text{NacNacGeH}$ herzustellen. Zunächst stellte er aus $^{\text{Dipp}}\text{NacNacGeCl}$ und NaBH_4 die Vorstufe $^{\text{Dipp}}\text{NacNacGeH}(\text{BH}_3)$ her. Durch Zugabe des Phosphans PMe_3 fiel Me_3PBH_3 aus und $^{\text{Dipp}}\text{NacNacGeH}$ konnte isoliert werden.^[130] Ein paar Jahre später wurde herausgefunden, dass die direkte Umsetzung von $^{\text{Dipp}}\text{NacNacGeCl}$ mit $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ ebenfalls das Germaniumhydrid liefert. Im Festkörper liegt die Hydridverbindung als Monomer vor.^[131] Das analoge Zinnhydrid $^{\text{Dipp}}\text{NacNacSnH}$ wurde auf die gleiche Weise dargestellt. Es ist jedoch deutlich instabiler als das Germaniumhydrid und zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur. Im Festkörper bildet das Zinnhydrid ein hydridverbrücktes Dimer.^[131]

Das Germanium- und Zinddihydrid EH_2 konnte bisher nur in einer Matrix und bei sehr tiefen Temperaturen nachgewiesen werden.^[132, 133] Durch eine Donor- und zusätzliche Akzeptor-Stabilisierung war es *Rivard et al.* möglich, sowohl das GeH_2 als auch das SnH_2 zu isolieren. Als Donormolekül wurde das sterisch anspruchsvolle IPr-NHC ($^{\text{Dipp}}\text{NHC}$; $\text{NHC} = \text{N-Heterozyklisches Carben}$) verwendet. Als Akzeptor diente die

Elektronenmangelverbindungen BH_3 oder $\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{W}$ oder Cr), sodass unter anderem die Moleküle $\text{IPr-GeH}_2\text{-BH}_3$ und $\text{IPr-SnH}_2\text{-W}(\text{CO})_5$ hergestellt werden konnten.^[134-137] Die Oxidationsstufe am Metallatom ist jedoch diskutabel, da je nach Art der Bindung auch eine Ge(IV) - bzw. Sn(IV) -Verbindung vorliegen könnte. Die Durchführung von Mössbauer-Spektroskopie, die zur Aufklärung der Oxidationsstufe von Zinnverbindungen herangezogen werden kann, lieferte im Fall von Zinn keine eindeutigen Ergebnisse.^[136]

Die Aktivierung von H_2 an einem Digermin im Festkörper bei -10°C gelang *Jones und Frenking et al.* im Jahr 2011. Sie verwendeten den sterisch extrem anspruchsvollen Amid-Liganden L^* ($\text{L}^* = [\text{N}(\text{Ar}^\#)(\text{SiMe}_3)]$, $\text{Ar}^\# = [\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}(\text{H})\text{Ph}_2)_2\text{Me-2,6,4}]$) und synthetisierten das Digermin $[\text{L}^*\text{Ge}]_2$ durch Reduktion des Germylens $[\text{L}^*\text{GeCl}]_2$. Aufgrund der Sterik des Liganden liegt zwischen den Ge-Atomen eine Einfachbindung und keine wie für Digermine übliche Dreifachbindung vor. Die dadurch vorliegenden freien Elektronenpaare und leeren p-Orbitale an den Germaniumatomen reagieren sofort mit H_2 und bilden das Germylgermylen $\text{L}^*\text{GeGe}(\text{H})_2\text{L}^*$.^[138] Wird die Sterik des Liganden L^+ ($\text{L}^+ = [\text{N}(\text{Ar}^\circ)(\text{Si}^i\text{Pr})_3]$, $\text{Ar}^\circ = [\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}(\text{H})\text{Ph}_2)_2^i\text{Pr-2,6,4}]$) weiter erhöht, bildet sich auf gleichem Weg das zweiwertige Germaniumhydrid $\text{L}^+\text{Ge}(\text{H})\text{Ge}(\text{H})\text{L}^+$.^[139] Das Zinn-Analogon kann aus dem Zinnchlorid $[\text{L}^+\text{SnCl}]_2$ und $\text{Li}[\text{HB}^s\text{Bu}_3]$ hergestellt werden und bildet im Festkörper das hydridverbrückte Dimer $\text{L}^+\text{Sn}(\mu\text{-H})_2\text{SnL}^+$. Mit der Base 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP) ist es möglich die Hydridverbindungen als Monomere zu stabilisieren.^[139, 140]

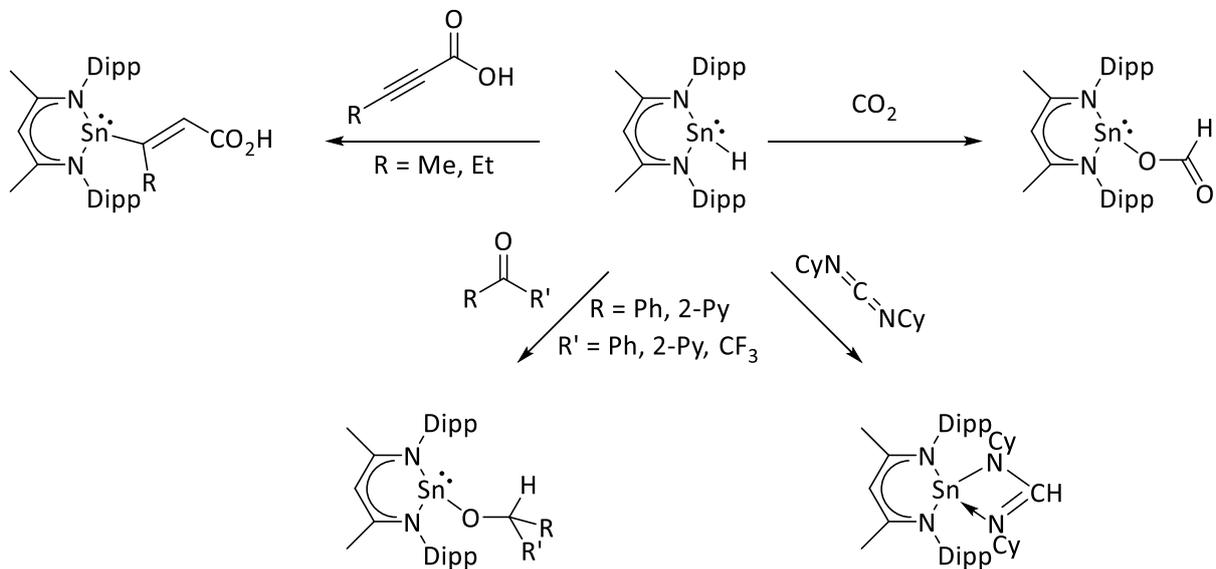


Schema 12: Ausgewählte Beispiele für niedervalente Germanium- und Zinnhydride.^[123, 128-131, 134-140]

Nachdem es möglich war niedervalente Hydridverbindungen der Gruppe 14 zu synthetisieren und isolieren, wurde in den folgenden Jahren deren Reaktivität untersucht. Aufgrund der Instabilität der E-H-Bindung wurden vor allem Hydroelementierungen beobachtet.^[141] So war es *Roesky et al.* im Jahr 2009 erstmalig möglich durch DippNacNacGeH eine unkatalysierte Hydroelementierung von CO_2 mit Hilfe einer Hydridverbindungen der Gruppe 14 durchzuführen. Die Bildung von $\text{DippNacNacGe}(\text{OC}(\text{H})\text{O})$ läuft bei Raumtemperatur innerhalb von 15 Minuten ab.^[142] Einige Jahre später konnte gezeigt werden, dass das Germaniumhydrid durch die Reaktion des Formiats mit $\text{Li}[\text{H}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3]$ oder $[\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3]$ regeneriert werden kann. Ein Katalysezyklus konnte jedoch nicht erreicht werden.^[143] Das zweiwertige Germaniumhydrid reagiert darüber hinaus mit Verbindungen wie Azo-Carboxylate, Azide, Ketone oder Alkine, die Mehrfachbindungen enthalten.^[144]

Die Ligandensysteme von *Power et al.* und *Jones et al.* zeigen eine erhöhte Reaktivität im Vergleich zu DippNacNacGeH . Die zweiwertigen Germaniumhydride $[\text{Ar}^+\text{GeH}]_2$ und $[\text{L}^*\text{GeH}]_2$ reagieren auch mit unaktivierten

Doppelbindungen. Zudem ist eine teilweise Reversibilität der Reaktionen beobachtbar, eine Grundvoraussetzung für die Isomerisierung von Alkenen.^[145, 146] Die erhöhte Reaktivität ist auf den monodentaten Liganden zurückzuführen.^[141]

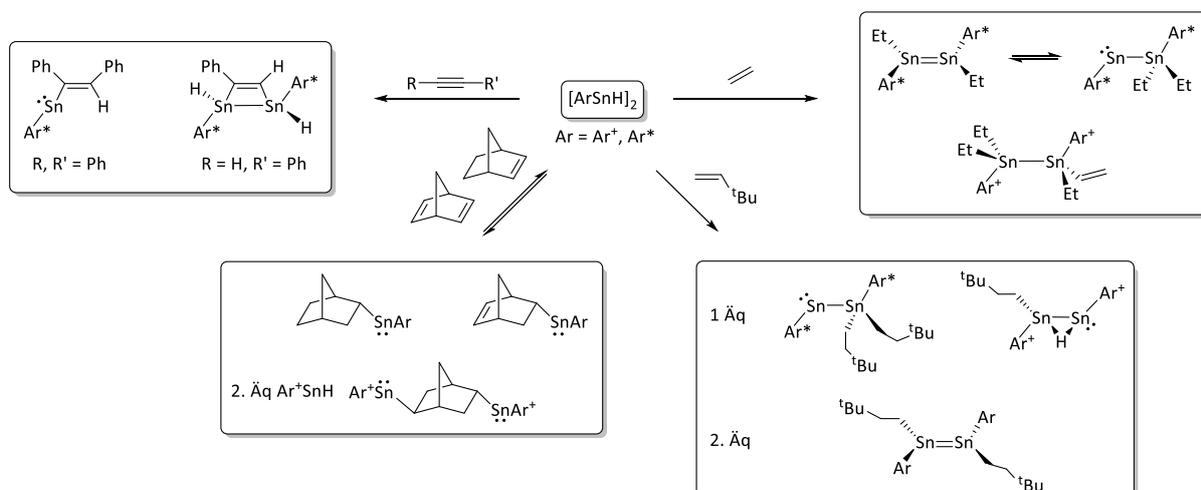


Schema 13: Ausgewählte Reaktionen von DippNacNacSnH mit ungesättigten Verbindungen.^[147, 148]

Des Weiteren untersuchte *Roesky et al.* die Reaktivität von DippNacNacSnH . Er stellte fest, dass das Zinnhydrid reaktiver als das Germanium-Analogon ist und auch mit nicht aktivierten Ketonen eine Hydrostannylierung möglich ist. Zusätzlich laufen die Reaktionen mit CO_2 , Carbodiimiden und aktivierten Alkinen sehr schnell ab, was auf die erhöhte Polarität der Sn-H-Bindung gegenüber der Ge-H-Bindung zurückgeführt werden kann (Schema 13).^[147, 148]

Mit dem Terphenyl-Ligandensystem wurde die Reaktivität von $[\text{ArSnH}]_2$ gegenüber Alkenen und Alkinen untersucht (Schema 14).^[8, 149-151] In die unaktivierten Alkene Ethylen und 3,3-Dimethylbuten konnte das Zinnhydrid insertiert werden. Je nach Größe des Liganden wurde bei der Reaktion mit einem Überschuss an Ethylen entweder ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen Distannen $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{Et})\text{Sn}(\text{Et})\text{Ar}^*$ und dem Stannylstannylen $\text{Ar}^*\text{SnSn}(\text{Et})_2\text{Ar}^*$ oder das Distannan $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{Et})_2\text{Sn}(\text{Et})(\text{CHCH}_2)\text{Ar}^+$ erhalten, wobei beim Letzteren eine CH-Aktivierung involviert sein soll. Durch den Umsatz mit einem Äquivalent 3,3-Dimethylbuten ergibt sich im Fall des Ar^* -Liganden das Stannylstannylen $\text{Ar}^*\text{SnSn}(\text{CH}_2\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\text{Ar}^*$. Für Ar^+ bildet sich die einfach hydridverbückte Struktur $\text{Ar}^+\text{Sn}(\mu\text{-H})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{Ar}^+$. Mit zwei Äquivalenten wird bei beiden Ligandensystemen das bekannte Strukturmotiv des Distannens $\text{ArSn}(\text{CH}_2\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{Ar}$ erreicht.^[149] Norbornen und Norbornadien reagieren in einer reversiblen Reaktion mit den Zinnhydriden. Dass die Isolierung des einfach hydrostannylierten Norbornadien möglich war, ist ein Anzeichen dafür, dass $[\text{ArSnH}]$ in Lösung auch als Monomer vorliegt. Mit dem kleineren Ar^+ -Liganden konnte eine weitere Hydrostannylierung am Norbornadien durchgeführt werden.^[150] Wird das zweiwertige Zinnhydrid $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ mit Alkinen umgesetzt, entsteht bei der Reaktion mit Phenylacetylen über eine cis-1,2-Addition der $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{H})\{\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\}\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*$ -Vierring. Eine

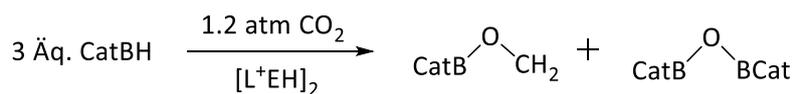
Hydrostannylierung findet nur bei der Reaktion mit Diphenylacetylen statt, es bildet sich das Vinylstannylene $\text{Ar}^*\text{SnC}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})(\text{H})$.^[8, 151]



Schema 14: Ausgewählte Reaktionen von $[\text{ArSnH}]_2$ mit ungesättigten Verbindungen.^[8, 149-151]

Die Arbeiten von *Roesky et al.* und *Power et al.* zeigen, dass die zweiwertigen Germanium- und Zinnhydride eine deutlich höhere Reaktivität als ihre leichteren Homologen aufweisen. Die Beobachtung von Monomer-Dimer-Gleichgewichten und spontanen Isomerisierungen sind Anzeichen für den möglichen Einsatz in der Katalyse.^[141] In dem Übersichtsartikel von *Power* aus dem Jahr 2010 wird der Einsatz von niedervalenten Hauptgruppenelementen als Alternative für Übergangsmetalle in der Katalyse prophezeit. Die milden Bedingungen, die für die Aktivierung von kleinen Molekülen mit niedervalenten Hauptgruppenverbindungen nötig sind, sind vergleichbar mit den Katalysebedingungen bei den Übergangsmetallen. Aufgrund des vergleichbaren Aufbaus der Grenzorbitale ähnelt die Reaktivität der niedervalenten Verbindungen mehr der von Übergangsmetallen als der von „normalen“ Hauptgruppenverbindungen.^[152] Knapp zehn Jahre später wurden die ersten Hauptgruppen-katalysierten Reaktionen von *Jones et al.* und *Inoue et al.* vorgestellt. Dabei spielen die zweiwertigen Germanium- und Zinnhydride eine wichtige Rolle.^[141, 153]

Jones et al. war es erstmals möglich im Jahr 2014 mit den Hydridverbindungen $[\text{L}^+\text{EH}]_2$ eine organische Reaktion zu katalysieren. Die Hydroborierung von Aldehyden und Ketonen konnte mit nur 0.05 mol-% Katalysator-Beladung einen Umsatz von 13300 Zyklen pro Stunde erzielen.^[154] Dieser Wert kann durchaus mit Übergangsmetall-katalysatoren konkurrieren.^[141] Das Zinnhydrid $[\text{L}^+\text{SnH}]_2$ reagiert dabei schneller als das analoge Germaniumhydrid. Aufgrund der Instabilität von $[\text{L}^+\text{SnH}]_2$ musste jedoch die stabilere Vorstufe $[\text{L}^+\text{SnO}^t\text{Bu}]_2$ entwickelt werden, die mit Catecholboran (CatBH) *in situ* das reaktive Zinnhydrid bildet.^[154] Auf gleiche Weise kann CO_2 mit Catecholboran hydroboriert werden, wobei das $[\text{L}^+\text{EH}]_2$ wieder als Katalysator dient (Schema 15). Auch hier ist der Umsatz mit dem Zinnhydrid deutlich höher als bei der Germaniumspezies.^[155]



$$E = \text{Ge, 1 mol-}\%, \text{ TOF} = 2 \text{ h}^{-1}$$

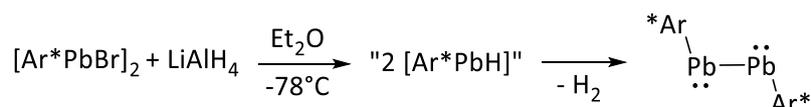
$$E = \text{Sn, 1 mol-}\%, \text{ TOF} = 1188 \text{ h}^{-1}$$

Schema 15: Hydroborierung von CO₂ katalysiert durch [L⁺EH]₂, TOF = Zyklen pro Stunde.^[155]

Quantenchemische Berechnungen ergaben, dass eine niedrige Koordinationszahl und das Ligandendesign entscheidend für den Einsatz als Katalysator sind.^[155]

2.3.3 Niedervalente Bleihydride

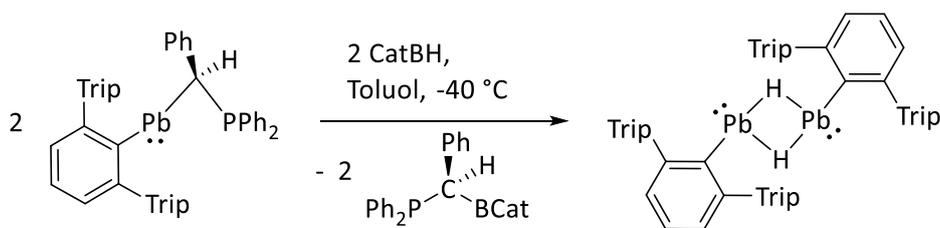
Das einfachste zweiwertige Bleihydrid PbH₂ konnte wie seine leichteren Homologen nur durch Infrarotspektroskopie bei 3.5 K in einer H₂-Matrix nachgewiesen werden.^[109, 133] Im Jahr 2000 versuchte *Power et al.* [Ar^{*}PbH] durch die Reaktion von [Ar^{*}PbBr]₂ mit LiAlH₄ bei -78 °C herzustellen. Anstelle von [Ar^{*}PbH] konnte er das erste schwere alkalinoide Diplumbin Ar^{*}PbPbAr^{*} isolieren (Schema 16). Bei dessen Synthese wurde das [Ar^{*}PbH] als Zwischenstufe angenommen, das durch reduktive Eliminierung von H₂ das Diplumbin bildet.^[69]



Schema 16: Synthese von Ar^{*}PbPbAr^{*}.^[69]

Auch wenn der Name des Diplumbins eine Dreifachbindung zwischen den Bleiatomen suggeriert, ist die Verbindung ein Extrembeispiel für eine alkalinoide Verbindung, die sich nicht wie ein typisches Alkin verhält. Es kann das analoge Modell wie für die Dimerisierung von Plumbylenen angenommen werden (siehe Schema 5).^[55] Die *trans*-Abwinkelung hat mit 85.74(4)° nahezu das Maximum von 90° erreicht. Zudem ist der Bindungsabstand zwischen den Bleiatomen mit 3.18818(1) Å bedeutend größer als der einer Pb-Pb-Einfachbindung wie zum Beispiel bei Ph₃Pb-PbPh₃ (2.844(4) Å).^[69, 156] Diese Merkmale sprechen dafür, dass überhaupt keine Hybridisierung an den Bleiatomen stattfindet und das s-Orbital somit nicht an der Bindung beteiligt ist. An jedem Bleiatom liegt ein freies Elektronenpaar vor, sodass lediglich eine Einfachbindung ausgebildet wird.^[55]

Im Zuge der Untersuchung von intramolekularen Tetrylen-Lewis-Paaren und deren Rolle in der katalytischen Hydroborierung von Ketonen und Aldehyden setzte *Wesemann et al.* im Jahr 2017 das Plumbylen-Phosphor-Lewis-Paar Ar^{*}PbCH(Ph)PPh₂ mit CatBH um. Auch hier wurde das [Ar^{*}PbH] als Zwischenstufe vermutet.^[157] Schlussendlich gelang es das [Ar^{*}PbH]₂ aus der Reaktionslösung zu isolieren, indem die Reaktionstemperatur auf -40 °C gesenkt wurde (Schema 17).^[107]



Schema 17: Synthese des $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$.^[107]

Das zweiwertige Organobleihydrid konnte in einer Ausbeute von bis zu 55 % isoliert werden. Die Molekülstruktur zeigt ein hydridverbrücktes Dimer $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\mu\text{-H})]_2$, wie auch das analoge $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$.^[107, 123] Außergewöhnlich ist die ^1H -NMR-Verschiebung des Hydridsignals, das bei 35.61 ppm ($^1J_{207\text{Pb-H}} = 734$ Hz) zu finden ist.^[107] Diese extreme Tieffeldverschiebung ist für keine andere niedervalente Hydridverbindung der Gruppe 14 bekannt. Der Grund hierfür ist die große Spin-Orbit-Erschirmung, welche durch relativistische Effekte am Bleiatom verursacht wird.^[158-165] Das Blei(II)hydrid ist bei Raumtemperatur instabil und verliert innerhalb von 2.5 Stunden vollständig den Wasserstoff als H_2 und bildet das von *Power et al.* bekannte Diplumbin.^[69, 107] Die einzig bisher veröffentlichte Reaktion ist die Umsetzung mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$, wobei die dimere Struktur gespalten und das monomere $\text{Ar}^*\text{PbH}(\text{NHC})$ gebildet wird.^[107]

Im Vergleich zu den zweiwertigen Germanium- und Zinnhydriden sollte $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ reaktiver sein, was durch Berechnungen bestätigt werden konnte. Der Grund für die größere Reaktivität ist seine erhöhte Acidität, die durch den vergrößerten Metallradius verursacht wird. Der größere Radius sorgt dafür, dass die Bindungspolarität der M-H-Bindung erhöht und der Hydridtransfer leichter gemacht wird.^[166] So steigt der Umsatz bei der im vorherigen Kapitel vorgestellten Hydroborierung von CO_2 durch den Einsatz eines Zinnhydrids anstelle eines Germaniumhydrids an (TOF von 2 auf 1188) (siehe Schema 15).^[155] Sollte sich der Trend fortsetzen, könnte der Einsatz eines Bleihydrids eine weitere Steigerung bedeuten, wobei die hohe Instabilität von Bleihydriden immer mitberücksichtigt werden muss. Vor diesem Hintergrund hat *Toro-Labbé et al.* Berechnungen über die CO_2 -Aktivierung durch niedervalente Bleihydride, basierend auf dem Ligandensystem $\text{Dip}^{\text{P}}\text{NacNac}$, durchgeführt. Auch er kommt zu dem Schluss, dass das $\text{Dip}^{\text{P}}\text{NacNacPbH}$, welches bisher noch nicht synthetisiert werden konnte, am besten für die Katalyse geeignet wäre.^[166] Die Synthese und Untersuchung der Reaktivität von niedervalenten Bleihydriden scheint daher lohnenswert.

2.4 ^{207}Pb -NMR-Spektroskopie

Das Element Blei besitzt mit dem ^{207}Pb -Isotop ein NMR-aktives Isotop. Das Isotop hat einen Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ und eine natürliche Häufigkeit von 22.6 %.^[167] Trotz der erhöhten natürlichen Häufigkeit wird die ^{207}Pb -NMR-Spektroskopie weniger routinemäßig eingesetzt als die ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie. Neben der großen Anisotropie der chemischen Verschiebung mancher Verbindungen, ist der gesamte Verschiebungsbereich extrem groß. Der Bereich umfasst eine Spannweite von knapp 17000 ppm, wobei er sich von -6000 ppm bis $+11000$ ppm erstreckt. Dennoch gehört die ^{207}Pb -NMR-Spektroskopie zu einer gängigen Methode um Bleiverbindungen zu charakterisieren.^[168, 169] Im Folgenden sollen nur zweiwertige Bleiverbindungen behandelt

werden (Schema 18). Diese decken jedoch auch den gesamten bekannten Messbereich ab. Das bisher am weitesten im Hochfeld gefundene Signal liegt bei einer chemischen Verschiebung von -5359 ppm für das Pyramidan $\text{Pb}(\text{CSiMe}_3)_4$.^[170] Nur das Plumbocen (Cp_2Pb) liegt mit einer chemischen Verschiebung von -5030 ppm noch in einem ähnlichen Bereich.^[171] Der Siebenring $[\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{PbC}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2]$ von *Eaborn et al.* mit 10050 ppm und das Diaryl-Plumbylen $[\text{2,4,6-CH}(\text{SiMe}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3]_2\text{Pb}$ von *Okazaki et al.* mit 9751 ppm sind die Verbindungen mit den entschirmtesten Kernen.^[94, 99, 168] Der Großteil der Plumbylene ist im Bereich zwischen 3000 und 9000 ppm zu finden. Die rein kinetisch stabilisierten Diaryl- bzw. Dialkyl-Plumbylene von *Lappert et al.*, *Power et al.*, *Okazaki et al.* und *Weidenbruch et al.* sind dabei weiter entschirmt ($5000 - 10000$ ppm), als die durch Stickstoffliganden thermodynamisch stabilisierten Plumbylene von *Lappert et al.*, *Hahn et al.* oder *Roesky et al.* ($2000 - 5000$ ppm).^[67, 82, 92, 94, 97, 99-101, 105-107, 168, 172, 173] Ein Trend ist auch bei den $\text{Dipp}^{\text{NacNacPbR}}$ -Verbindungen zu beobachten. Wird ein Diphenylphosphyl-Substituent PPh_2 eingesetzt, kann eine chemische Verschiebung von 3011 ppm beobachtet werden. Durch den Amid-Liganden $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ findet eine Hochfeldverschiebung statt (1824 ppm). Der Einsatz eines Phosphanidoliganden $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ sorgt dafür, dass das Signal nochmals über 3000 ppm weiter ins Hochfeld verschoben wird (-1737 ppm). Hier spielt zum einen die erhöhte Donoreigenschaft des Phosphanidoliganden, zum anderen eine Änderung in der Konformation des Moleküls eine Rolle.^[172, 173]

Generell kann wie auch in der ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie die Aussage getroffen werden, dass je höher die Koordinationszahl, desto stärker ist die Abschirmung und desto größer die Hochfeldverschiebung.^[168, 169] Aus diesem Grund gehört das Plumbocen (Cp_2Pb , zehnfache Koordination) zu den Verbindungen mit der größten Hochfeldverschiebung.^[171] Auch das Hexaarylcyclotriplumban ($^{\text{Et}}\text{ArPb}$)₃ ist wegen seiner vierfachen Koordination weiter ins Hochfeld verschoben (1152 ppm) als die verwandten zweifachkoordinierten Diarylplumbylene PbAr_2 ($7000 - 9000$ ppm).^[67, 97] Das Signal für das hydridverbrückte Bleihydrid $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ ist in einem Bereich zu finden, in dem eine Dreifachkoordination erwartet wird (3736 ppm). Das Bleihydrid besitzt somit im Festkörper als auch in Lösung die gleiche Koordination.^[107]

2.5 Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe und Motivation

Die vorliegende Arbeit beruht auf der Dissertation von *Julia Schneider* aus der Arbeitsgruppe *Wesemann* an der Eberhard Karls Universität Tübingen mit dem Titel „Synthese und Untersuchungen zur Reaktivität von Tetrylen-Phosphor Lewis-Paaren“ aus dem Jahr 2017.^[7] In der Arbeit wurde das schon erwähnte $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ erstmalig synthetisiert (siehe Schema 17). Neben der Synthese wurde nur die Reaktivität gegenüber eines *N*-Heterozyklischen Carbens (NHC) und eines Alkins untersucht. Mit Trimethylsilylacetylen fand scheinbar eine Hydroplumbylierung statt, wobei die Isolierung des Produktes nicht erfolgreich war.^[7] Im Rahmen dieser Arbeit soll die Synthese des Bleihydrids optimiert und weitere zweiwertige Bleihydride dargestellt werden.

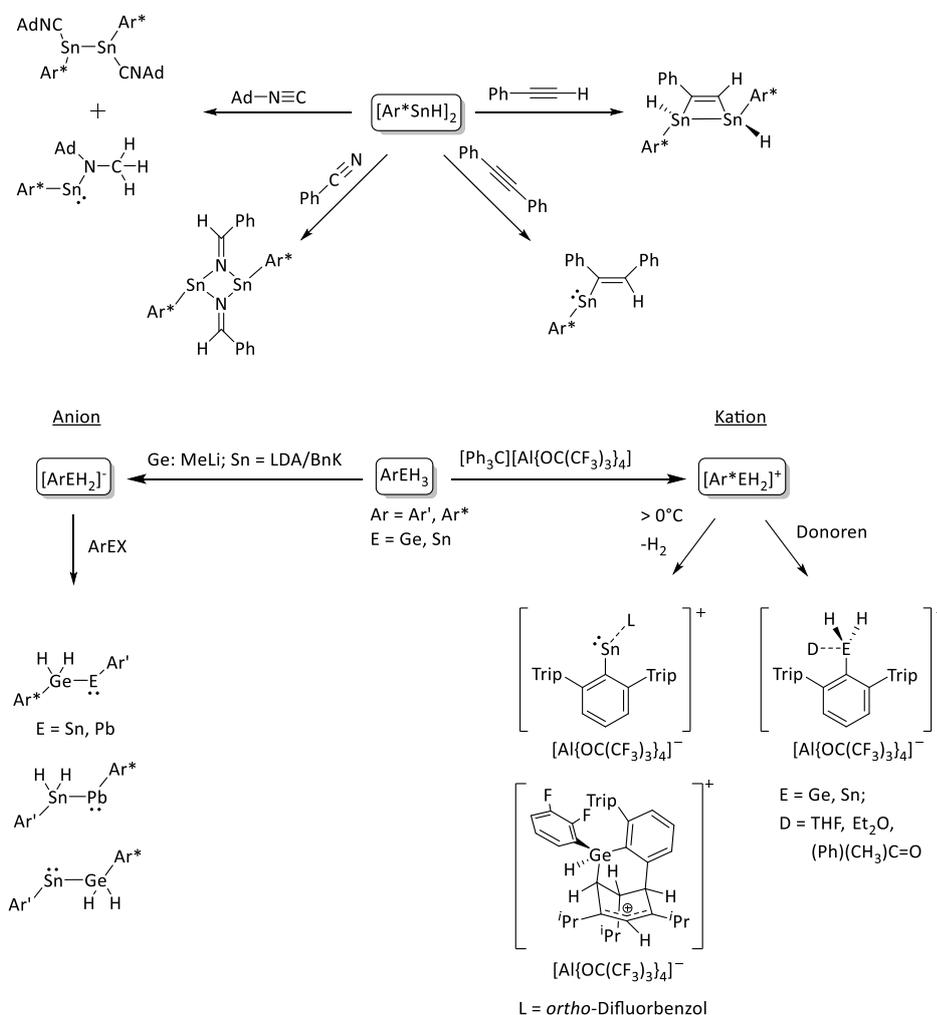
Darüber hinaus soll die Reaktivität des neuartigen Bleihydrids $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ und eventuell neu dargestellter niedervalenter Bleihydride untersucht werden. Zur Orientierung dienten die Doktorarbeiten aus der Arbeitsgruppe *Wesemann* von *Frederik S. W. Aicher* „Beiträge zur Sn-H-Aktivierung - Untersuchungen zu Hydrostannylierungen und kationischen Organozinn-Verbindungen“ (2018),^[8] *Jakob-Jonathan Maudrich* „Beiträge zur Chemie von Organozinnhydriden - Untersuchungen zur reduktiven Dehydrogenierung sowie Synthese und Reaktivität anionischer Organodihydrozinn-Verbindungen“ (2019)^[9] und *Fatima Diab* „Beiträge zur Chemie von Organogermaniumhydriden - Untersuchungen zur heterolytischen Ge-H-Bindungsspaltung sowie Reaktivität der ionischen Organodihydrogermanium-Verbindungen“ (2019)^[10] (Schema 19).

Aicher setzte unter anderem das zweiwertige $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ und das vierwertige Ar^*SnH_3 mit ungesättigten organischen Verbindungen um. Hierbei konnte er je nach Substrat eine bis zu dreifache Hydrostannylierung oder eine Addition des Zinnhydrids beobachten.^[174] Zusätzlich führte er bei den Zinnhydriden Hydridabstraktionen durch und konnte so das $[\text{Ar}^*\text{Sn}]^+$ - bzw. das $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2]^+$ -Kation charakterisieren. Als Gegenion diente das schwach koordinierende perfluorierte Aluminiumalkoxyolat $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$. Das $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2]^+$ -Kation konnte durch Donoren wie THF oder Acetophenon stabilisiert werden. Über 0 °C zersetzte sich das Dihydrostannylumion und bildete das $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{L})][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ -Salz. Das Kation geht in Wechselwirkung mit dem verwendeten Lösemittel (L) und wird so stabilisiert.^[175]

Maudrich befasste sich mit der Deprotonierung von Organozinntrihydriden. Mit den Basen Lithium-diisopropylamid (LDA) und Benzylkalium (BnK) war es ihm möglich, das Ar^*SnH_3 und $\text{Ar}'\text{SnH}_3$ zu deprotonieren und das entsprechende Alkalimetall-Organodihydrozinn-Anion $[\text{M}][\text{ArSnH}_2]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}$) herzustellen. Die Reaktivität dieser Anionen untersuchte er unter anderem durch die Umsetzung mit Elektrophilen aus der Gruppe 13, 14 und 15, aber auch mit Übergangsmetallkomplexen. So war es ihm möglich neue Zinn-Element-Bindungen zu knüpfen.^[9] Bei der Umsetzung mit niedervalenten Gruppe 14-Verbindungen konnte er die bis dato unbekanntes Germylstannylene ($\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})_2\text{SnAr}'$) und Stannylplumbylene ($\text{Ar}^*\text{PbSn}(\text{H})_2\text{Ar}'$) darstellen.^[2]

In der Arbeit von *Diab* wurde sowohl die Deprotonierung als auch die Hydridabstraktion des Germaniumtrihydrids Ar^*GeH_3 untersucht.^[10] Bei der Hydridabstraktion mit dem Trityl-Salz $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ bildete sich bei tiefen Temperaturen das Organodihydrogermanium-Kation $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$. Bei Temperaturen über 0 °C wurden die beiden Wasserstoffatome vom Germanium über eine reduktive Eliminierung auf einen der zwei Phenylringe des Liganden übertragen, der dadurch seine Aromatizität verliert. Eine oxidative Addition von *o*-Difluorbenzol, das als Lösemittel verwendet wurde, sorgte dafür, dass die kationische Ladung

vom Germaniumatom auf den hydrierten Phenylring übertragen wurde.^[175] Mit Methyl lithium (MeLi) war es möglich, aus der Trihydridverbindung Ar^*GeH_3 das Organodihydridogermaniananion $[\text{Li}][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ herzustellen. Dieses wurde ebenfalls mit Elektrophilen der Gruppe 13, 14 und Übergangsmetallverbindungen umgesetzt.^[10] Mit niedervalenten Verbindungen der Gruppe 14 konnten neben dem Germlyplumbylen ($\text{Ar}'\text{PbGe}(\text{H})_2\text{Ar}^*$) auch mehrgliedrige Kettenstrukturen erhalten werden.^[2]



Schema 19: Reaktivitätsuntersuchungen von $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ und ArEH_3 (Ge, Sn), die in der Arbeitsgruppe Wesemann durchgeführt wurden.^[2, 8-10, 174, 175]

In der Masterarbeit des Autors lag der Fokus auf der Synthese der Organobleiallyl-Verbindung $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$. Der Allylsubstituent ist dabei durch eine η^3 -Koordination an das Bleiatom gebunden, sodass ein vierfachkoordiniertes Blei vorliegt. Die Umsetzung dieser Verbindung mit Anilin lieferte das monomere Organoblei(II)amid $\text{Ar}^*\text{PbNH}(\text{Ph})$. Darüber hinaus konnte ein weiteres Allyl-Derivat dargestellt werden, das $\text{Ar}^*\text{PbC}_4\text{H}_7$, welches ebenfalls η^3 -koordiniert ist. Die erfolgreiche Synthese scheint von der Art der Allyl-Verbindung abzuhängen. Besitzt der Allyl-Ligand einen terminalen Rest, so war die Bildung des Bleiallyls bisher nicht erfolgreich.^[11] Die Herstellung weiterer Bleiallyl-Derivate und die Untersuchung derer Reaktionen sind auch Teil dieser Arbeit.

3 Ergebnisse und Diskussion

Zu Beginn dieser Arbeit wurde die Synthese des $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ optimiert (siehe 3.1). Anschließend wurde dessen Reaktivität (siehe 3.2) gegenüber organischen Molekülen, Übergangsmetall- und Gruppe 14-Verbindungen und Lewis-Säuren untersucht. Des Weiteren wurde das $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ dargestellt (siehe 3.3) und Reaktionen (siehe 3.4) mit Hydridverbindungen der Gruppe 14 sowie Lewis-Säuren durchgeführt. Zusätzlich wurde das Bleihydrid $\text{Dipp}^{\text{NacNac}}\text{PbH}$ synthetisiert (siehe 3.5) und mit einem Zinnhydrid umgesetzt (siehe 3.6). Zuletzt wurden weitere niedervalente Bleiverbindungen hergestellt und untersucht (siehe 3.7).

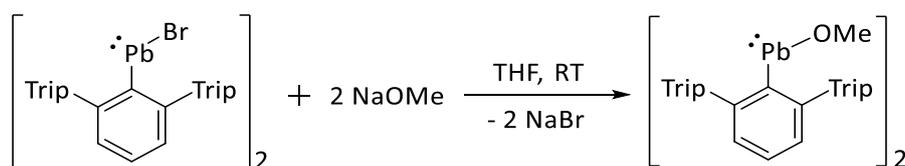
3.1 Syntheseoptimierung von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$

Die erstmalige Synthese des $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ erfolgte durch die Reaktion von $\text{Ar}^*\text{PbCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ mit Catecholboran (siehe 2.3.3). Jedoch konnte hierbei durch fraktionierte Kristallisation nur eine maximale Ausbeute von 55 % erreicht werden, zudem ist das Bleihydrid häufig mit Nebenprodukt verunreinigt.^[107] Daher wird im Folgenden die Syntheseoptimierung des $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ betrachtet.

3.1.1 Synthese von $[\text{Ar}^*\text{PbOMe}]_2$

Zunächst wurde das $[\text{Ar}^*\text{PbOMe}]_2$ hergestellt. Denn *Power et al.* konnte $[\text{Ar}^*\text{SnOMe}]_2$ mit CatBH zu $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ umsetzen.^[176] Auch *Jones et al.* nutzte mit seinem Ligandensystem die Möglichkeit Methoxid- als Vorstufe für Hydridverbindungen zu verwenden.^[154]

Zu einer Suspension von Natriummethanolat in THF wurde $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$ gegeben (Schema 20). Nach Aufarbeitung kann mit 84 % Ausbeute ein hellgelbes Pulver erhalten werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist die charakteristische Verschiebung der Methoxy-Einheit bei 2.68 ppm zu sehen. Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung bei -40°C können blass gelbe Kristalle isoliert werden. Das $[\text{Ar}^*\text{PbOMe}]_2$ ist sowohl in Lösung als auch im Festkörper unter inerten Bedingungen für mehrere Wochen bei Raumtemperatur stabil.



Schema 20: Synthese von $[\text{Ar}^*\text{PbOMe}]_2$.

$[\text{Ar}^*\text{PbOMe}]_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$, wobei sich noch zwei cokristallisierte Moleküle *n*-Hexan in der asymmetrischen Einheit befinden. Die Molekülstruktur weist ein Dimer der Ar^*PbOMe -Einheit auf (Abbildung 1). Die Bleiatome sind über die Sauerstoffatome der Methoxid-Einheiten verbrückt, wie es mit Liganden, die mindestens ein freies Elektronpaar besitzen, möglich ist (siehe Schema 5). Es ist das erste zweiwertige Organobleimethoxid seiner Art. Die analoge Zinnstruktur mit den Terphenyl-Liganden Ar' oder Ar^+ ist jedoch bekannt. In beiden Strukturen liegt die Methoxidverbindung auch als Dimer vor.^[176, 177]

Der C9-Pb1- mit 2.371(2) Å und C32-Pb2-Abstand mit 2.321(2) Å befinden sich im Bereich bekannter Terphenyl-Bleiverbindungen (2.250 - 2.372 Å).^[100, 101, 103, 105, 106, 178] Auch über die Abwinkelung der Liganden von O1-Pb1-C9 99.11(7)°, O2-Pb1-C9 109.90(8)°, O1-Pb2-C32 98.34(7)° und O2-Pb2-C32 95.51(9)° kann vermutet werden, dass sich ein freies Elektronenpaar an beiden Bleiatomen befindet.

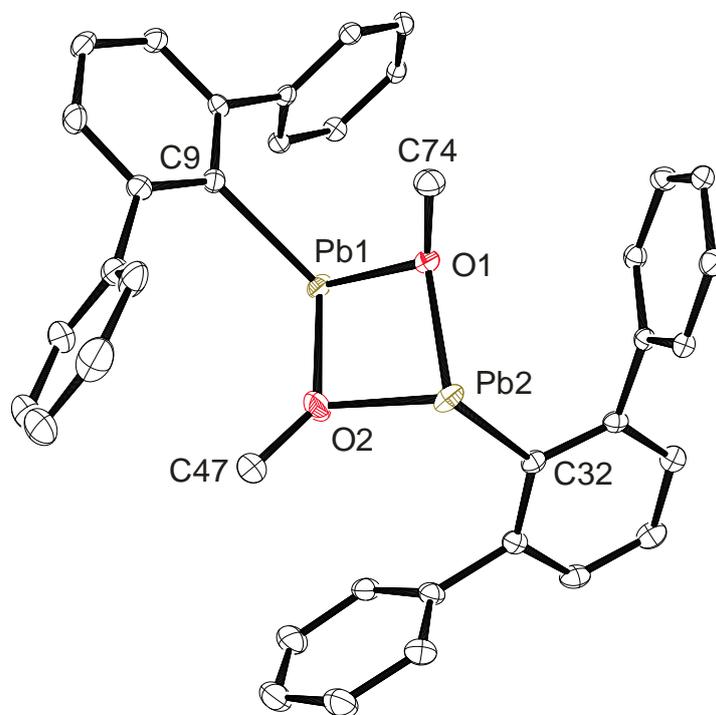
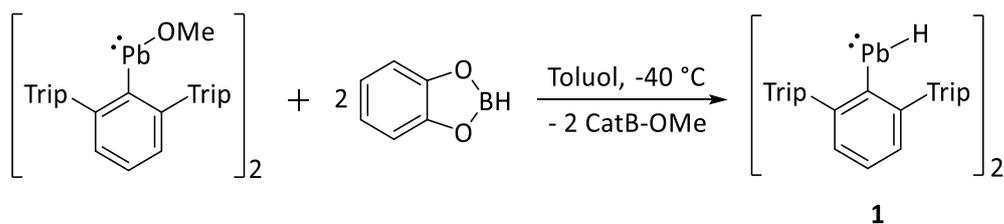


Abbildung 1: Molekülstruktur von $[\text{Ar}^*\text{PbOMe}]_2$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die ^iPr -Gruppen der Terphenyleinheiten, zwei Moleküle kokristallisiertes *n*-Hexan und alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pb1-C9 2.371(2), Pb1-O1 2.2555(17), Pb1-O2 2.287(2), Pb2-C32 2.321(2), Pb2-O2 2.256(2), Pb2-O1 2.2834(17), O1-C74 1.429(3), O2-C47 1.409(3), Pb1-O1-Pb2 105.03(7), Pb1-O2-Pb2 104.90(8), O1-Pb1-O2 73.47(7), O1-Pb2-O2 73.54(7), O1-Pb1-C9 99.11(7), O2-Pb1-C9 109.90(8), O1-Pb2-C32 98.34(7), O2-Pb2-C32 95.51(9), Pb1-O1-O2-Pb2 163.69.

Im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind für $[\text{Ar}^*\text{PbOMe}]_2$ keine weiter auffälligen Signale zu finden. Die Verschiebung von 3933 ppm im ^{207}Pb -NMR-Spektrum spricht für eine Dreifachkoordination der Bleiatome.^[168, 169] Sie bestätigt damit die Struktur von $[\text{Ar}^*\text{PbOMe}]_2$ auch in Lösung.

3.1.1.1 Reaktion mit CatBH

Wie im Kapitel zuvor beschrieben, lieferte in vorherigen Arbeiten die Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{SnOMe}]_2$ mit CatBH das Zinnhydrid $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$.^[177] Aus diesem Grund wurde das neu synthetisierte $[\text{Ar}^*\text{PbOMe}]_2$ mit CatBH umgesetzt (Schema 21).

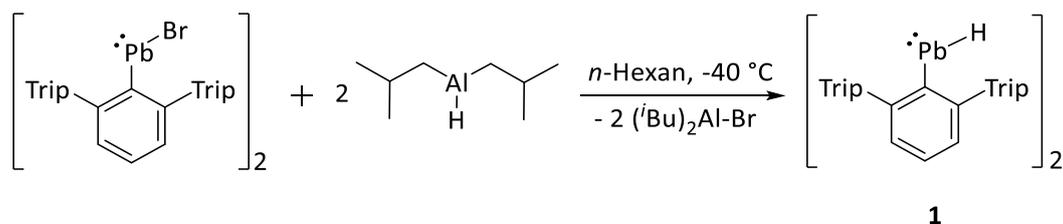


Schema 21: Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbOMe}]_2$ mit CatBH zu $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1**.

Bei Zugabe von CatBH zu einer -40°C kalten Toluol-Lösung von $[\text{Ar}^*\text{PbOMe}]_2$ wird die Lösung intensiv gelb. Eine sofortige NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung ergab die erfolgreiche Bildung des $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1**. Im ^1H -NMR-Spektrum ist deutlich das markante Signal des Hydrids von **1** bei 35.61 ppm zu sehen. Das Signal für die Methoxid-Einheit von $[\text{Ar}^*\text{PbOMe}]_2$ bei 2.68 ppm ist komplett verschwunden, stattdessen hat sich ein scharfes Singulett bei 3.42 ppm gebildet. Wird das Spektrum mit kristallinem $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** verglichen, so ist die Reaktion nahezu vollständig abgelaufen. Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist neben etwas Edukt CatBH (28.75 ppm) nur das Nebenprodukt CatB-OMe (23.38 ppm) zu sehen.^[179] Aufgrund der thermischen Empfindlichkeit von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** (siehe 2.3.3) wurde zunächst versucht, das Nebenprodukt in der Kälte unter vermindertem Druck zu entfernen. Doch selbst das Entfernen des Nebenprodukts bei Raumtemperatur war nicht vollständig möglich. Über diesen Syntheseweg war es zwar möglich das Bleihydrid **1** in guten Ausbeuten darzustellen, jedoch konnte das Nebenprodukt CatB-OMe nicht vollständig abgetrennt werden.

3.1.2 Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$ mit DIBAL-H

Dieser Syntheseweg orientiert sich an der Darstellung des $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ von *Power et al.* aus dem Jahr 2000. Ihm gelang es damals das $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$ mit DIBAL-H oder LiAlH_4 zum $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ umzusetzen (siehe 2.3.2).^[123] Die Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$ mit LiAlH_4 führte ebenfalls *Power et al.* im Jahr 2000 durch. Isolieren konnte er damals aber nur das Diplumbin $\text{Ar}^*\text{PbPbAr}^*$, wobei er das $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** als Zwischenprodukt vermutete (siehe 2.3.3).^[69] Nun wurde die Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$ mit LiAlH_4 bei -78°C wiederholt. Nach Zugabe färbt sich die gelbe Suspension sofort dunkel. Im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist das Hydridsignal bei 35.61 ppm für das $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** nicht zu finden, zudem konnte keine Verbindung isoliert werden. Das LiAlH_4 scheint ein zu reaktives Hydrierungsmittel zu sein, aus diesem Grund wurde DIBAL-H eingesetzt. Als optimale Bedingungen haben sich hierbei eine Reaktion in *n*-Hexan bei -40°C herausgestellt (Schema 22).



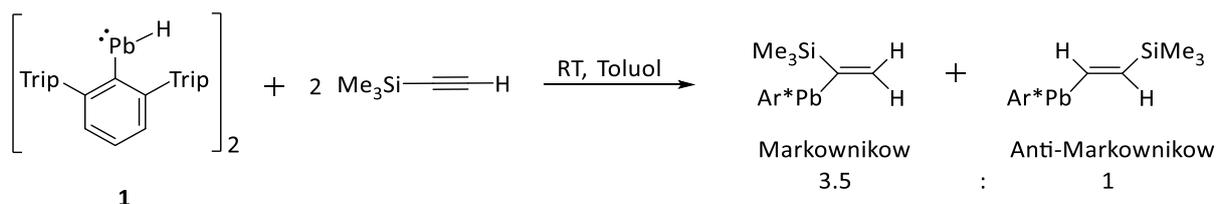
Schema 22: Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$ mit DIBAL-H zu $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1**.

3.2.1 Reaktionen mit organischen Molekülen

Schon die ersten Umsetzungen von tetravalenten Bleihydriden waren mit organischen Molekülen. Im Jahr 1965 setzte *Neumann et al.* $t\text{Bu}_3\text{PbH}$ mit ungesättigten organischen Verbindungen wie Styrol, Phenylacetylen und Phenylisocyanat um, in allen Fällen findet eine Hydroplumbylierung statt. Im Fall des Phenylacetylen wird bei -20°C das *trans*-Produkt gebildet.^[111] Des Weiteren wurde im Jahr 1973 Et_3PbH mit Vinylacetylenen umgesetzt, wobei sich das 1,3-Butadienderivat bildete.^[113]

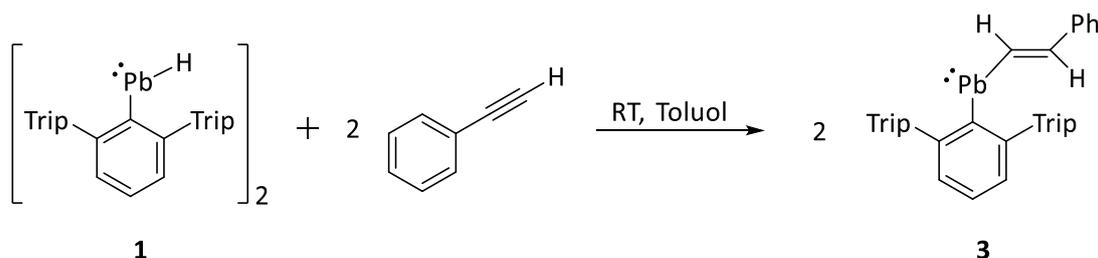
3.2.1.1 Alkine

In den Vorarbeiten von *Schneider* wurde das Bleihydrid **1** mit Trimethylsilylacetylen umgesetzt. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen wurde festgestellt, dass sich durch eine Hydroplumbylierung sowohl das Markownikow- als auch das Anti-Markownikow-Produkt gebildet haben. Das Markownikow- wird im Verhältnis 3.5:1 gegenüber dem Anti-Markownikow-Produkt bevorzugt (Schema 24). Der sterische Anspruch des Silyl-Restes scheint die Bildung des Anti-Markownikow-Produktes gegenüber dem Markownikow-Produkt nicht zu begünstigen. Eventuell findet dafür eine Wechselwirkung zwischen Bleiatom und Trimethylsilylgruppe statt. Eine Isolierung der Produkte war nicht möglich.^[7]



Schema 24: Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit Trimethylsilylacetylen.^[7]

In dieser Arbeit wird die Umsetzung mit Phenylacetylen $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ untersucht. Bei Raumtemperatur werden zwei Äquivalente von Phenylacetylen zum Bleihydrid **1** gegeben (Schema 25). Nach 30 Minuten bildet sich eine rote Lösung. Durch eine Hydroplumbylierung hat sich das Bleivinyl $\text{Ar}^*\text{PbCHCH}(\text{Ph})$ **3** gebildet. Sauberes Produkt konnte durch eine Kristallisation bei -40°C aus *n*-Hexan erhalten werden. Die Ausbeute an roten Kristallen von **3** beträgt 63 %. Verbindung **3** ist unter inerten Bedingungen für mehrere Stunden bei Raumtemperatur stabil. Nach einem Tag in Lösung bei Raumtemperatur ist jedoch eine Dunkelfärbung der Lösung und die damit einhergehende Zersetzung zu unbekanntem Verbindungen sichtbar.



Schema 25: Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit Phenylacetylen zu $\text{Ar}^*\text{PbCHCH}(\text{Ph})$ **3**.

Eine Strukturanalyse der Kristalle ergab, dass das Bleivinyl **3** als Monomer im Festkörper vorliegt (Abbildung 2). Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Der Terphenyl- und Phenyl-Ligand sind *trans*-ständig zueinander, um den größtmöglichen Abstand zu erreichen. Der Abstand zwischen dem Blei- und dem Kohlenstoffatom C9 des Terphenyl-Liganden beträgt 2.322(2) Å. Er befindet sich damit im typischen Bereich von 2.271 Å bis 2.372 Å für Plumbylene mit zwei organischen Resten.^[100, 101, 103, 105, 106] Generell sind nur wenige Beispiele für Bleivinyle bekannt. Fast ausschließlich ist die Vinyl-Einheit dabei Teil eines Ringsystems, wie in den Plumbacyclopentadienylidenen oder Plumbolen von *Saito et al.*^[181-185] Der Bindungsabstand Pb1-C1 von 2.259(3) Å liegt im Bereich vergleichbarer Abständen in der Literatur (2.242(4) - 2.362(5) Å).^[181-185] Der Abstand zwischen C1 und C2 von 1.342(4) Å spricht für eine Doppelbindung.^[186] Über den Torsionswinkel Pb1-C1-C2-C3 mit 178.65°, der fast 180° entspricht, kann zudem die Planarität, die für eine klassische Doppelbindung typisch ist, festgemacht werden.

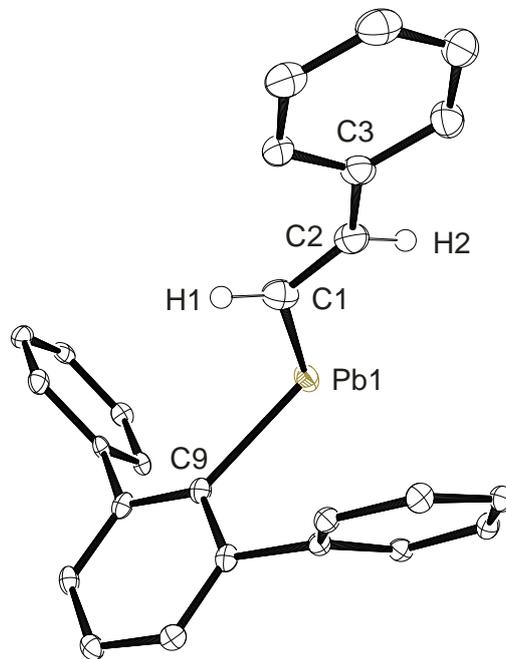
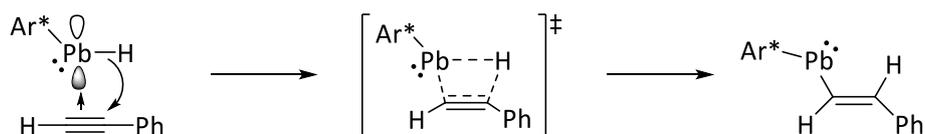


Abbildung 2: Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{PbCHCH}(\text{Ph})$ **3** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die ^iPr -Gruppen der Terphenyleinheit und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pb1-C9 2.322(2), Pb1-C1 2.259(3), C1-C2 1.342(4), C9-Pb1-C1 97.1(1), Pb1-C1-C2 116.1(2), C1-C2-C3 128.8(3), Pb1-C1-C2-C3 178.65.

Sowohl im ^1H -NMR-Spektrum mit 12.56 ppm als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit 264.5 ppm ist eine Tieffeldverschiebung der Signale für die CH-Einheit, die sich direkt benachbart zum Bleiatom befindet, zu beobachten. Grund für die Verschiebung ist wie im Fall des $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ der relativistische Einfluss des Bleiatoms auf benachbarte Atome (siehe 2.3.3).^[107] Die induzierte Spin-Orbit-Kopplung des Schweratoms auf das leichtere Atom wird in der Literatur auch als SO-HALA-Effekt (spin orbit heavy atom on light atom) abgekürzt.^[158-165] Für Atome, die nicht direkt an das Schweratom gebunden sind, aber trotzdem eine Tieffeldverschiebung erfahren,

wurde von *Rusakov* und *Rusakova* der Begriff des α -, β - und γ -SO-HALA-Effekts eingeführt.^[187, 188] Das Wasserstoffatom H1 in **3** erfährt somit einen β -SO-HALA-Effekt. Zusätzlich kann über die große Kopplungskonstante zwischen H1- und H2-Atom von **3** mit $^3J_{\text{H-H}} = 19.1$ Hz die Aussage getroffen werden, dass das Bleivinyl auch in Lösung ausschließlich als das *trans*-Produkt vorzufinden ist. Eine Umwandlung zum *cis*-Produkt würde eine verringerte Kopplungskonstante zwischen den Wasserstoffatomen bedeuten, so wie es für die Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ mit TMS-Acetylen beobachtet werden konnte (siehe Schema 24).^[7] Diese Verringerung kann im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für **3** nicht beobachtet werden. Im $^{207}\text{Pb-NMR}$ -Spektrum ist ein Signal bei 6543 ppm zu finden, das für eine monomere Struktur des Plumbylens **3** auch in Lösung spricht.^[168, 169]



Schema 26: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung von $\text{Ar}^*\text{PbCHCH}(\text{Ph})$ **3**.^[189]

Über einen möglichen Reaktionsmechanismus kann nur spekuliert werden, da keine eindeutigen Anzeichen bekannt sind. Ein radikalischer oder ionischer Mechanismus kann durch die ausschließliche Bildung des *cis*-Additionsproduktes ausgeschlossen werden. Ansonsten hätte sich zu einem gewissen Teil auch das *trans*-Additionsprodukt bilden müssen. Am wahrscheinlichsten scheint die Koordination der elektronenreichen Dreifachbindung an das freie p-Orbital eines monomeren Bleihydrids **1**. Die Reaktion als hydridverbrücktes Dimer scheint unwahrscheinlich, da hier keine freie Koordinationstelle am Bleiatom zur Verfügung steht. Andere mögliche Isomere (siehe Schema 11) als reaktive Spezies wie beispielsweise das Plumbylplumbylen $\text{Ar}^*\text{PbPb}(\text{H})_2\text{Ar}^*$ sind aufgrund der geringen Tendenz zur Bildung von Pb(IV) nicht sinnvoll.^[119-121] Im Gegensatz zum niedervalenten Zinnhydrid $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ von *Power et al.* gibt es keine Anzeichen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dafür, dass **1** in Lösung in einer anderen Form als das hydridverbrückte Dimer vorliegt.^[107, 121-125] Dennoch könnte das Bleihydrid **1** in sehr kleinen Mengen als Monomer vorliegen, das dann als reaktive Spezies agiert. Der Reaktionsmechanismus wäre analog zu dem berechneten Reaktionspfad der Umsetzung von $[\text{L}^*\text{EH}]_2$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) mit Alkenen. Hierbei haben Berechnungen von *Jones et al.* und *Frenking et al.* ergeben, dass eine [2+2]-Addition des E-H-Fragments an die C-C- π -Bindung stattfindet.^[189] Im konkreten Fall orientiert sich das Acetylen so an das freie p-Orbital des Bleiatoms, dass sich der sterisch anspruchsvolle Terphenyl-Ligand und der Phenylring des Acetylens nicht auf der gleichen Seite befinden. Dadurch wird ausschließlich das *trans*-Produkt gebildet. In einem konzertierten Schritt doniert die Dreifachbindung des Acetylens in das leere p-Orbital des Bleiatoms, gleichzeitig wechselwirkt die polare Pb-H-Bindung mit dem Acetylen, sodass sich ein viergliedriger Übergangszustand bildet (Schema 26). Schlussendlich wird über die Hydridübertragung das Bleivinyl **3** gebildet.

Das Bleihydrid **1** reagiert dabei anders mit dem Phenylacetylen als das analoge $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ von *Power et al.*. Es findet keine Hydrostannylierung des Acetylens statt, vielmehr wird über eine formale [2+2]-Cycloaddition ein Vierring durch die Addition des Phenylacetylens an die zwei Zinnatome des Zinnhydrid-Dimers gebildet (siehe Schema 19). Bei der Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ mit Diphenylacetylen $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Ph}$

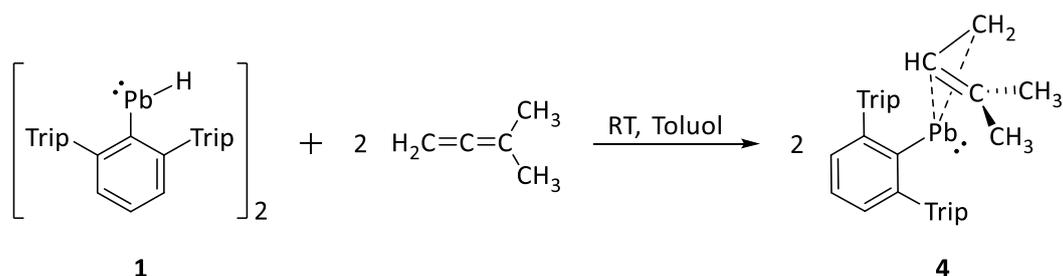
bildet sich hingegen das Hydrostannylierungsprodukt, wie auch im Fall der vorgestellten Reaktion von **1** mit Phenylacetylen. Verschiedene Reaktionsmechanismen werden hierbei diskutiert, wobei keiner für die Reaktion des Bleihydrids **1** in Frage kommt.^[151] Der größere sterische Anspruch des Diphenylacetylens könnte dafür sorgen, dass sich in der Reaktion mit $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ der Vierring wie im Fall des Phenylacetylens nicht mehr bilden kann. Die Umsetzung des Organobleihydrids **1** mit Diphenylacetylen zeigt keine Reaktion. Stattdessen zerfällt die Hydridverbindung bei längerer Zeit an Raumtemperatur zum Diplumbin **2**. Dies ist verwunderlich, da das Bleihydrid **1** reaktiver als seine leichteren Homologen sein sollte. *Jones et al.* konnte mit seinen zweifachkoordinierten Germanium- und Zinnhydriden $[\text{L}^+\text{EH}]_2$ und dem unaktivierten 1-Phenyl-1-Propin Hydroelementierungen durchführen.^[145] Der Zerfall des Bleihydrids **1** findet schneller statt als eine mögliche Hydroplumbylierung.

Das Bleihydrid **1** wurde zusätzlich mit weiteren Acetylenen umgesetzt. Es wurde nochmals die Reaktion mit Trimethylsilylacetylen $\text{TMS-C}\equiv\text{C-H}$ durchgeführt. Wie auch in den Vorarbeiten beschrieben, ist eine Rotfärbung der Lösung zu beobachten.^[7] Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist identisch zu dem Spektrum aus den Vorarbeiten, es ist ein Gemisch aus Markownikow und Anti-Markownikow vorzufinden (siehe Schema 24). Die Isolierung eines Produktes blieb jedoch ebenfalls erfolglos. Das terminale Acetylen Methyl-Propiolat $\text{MeCO}_2\text{-C}\equiv\text{C-H}$ besitzt eine elektronenziehende CO_2Me -Einheit und könnte so eventuell bei der Umsetzung mit **1** zu einer anderen Bindungssituation führen. *Roesky et al.* setzte schon die $\text{Dip}^{\text{pp}}\text{NacNacEH}$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) mit diesem Acetylen um und konnte die entsprechenden Vinylle isolieren (siehe Schema 13). Der elektronenziehende Rest befindet sich dabei immer in *trans*-Position zum NacNac-Liganden.^[143, 147] Wird das Acetylen zum zweiwertigen Bleihydrid **1** gegeben, findet analog zu der Reaktion mit Phenylacetylen eine Rotfärbung der Lösung statt. Auch sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung Signale bei 10.76 ppm und 14.50 ppm in einem Bereich vorzufinden, der für Wasserstoffatome in der Nähe eines Bleiatoms spricht (siehe **3**: 12.56 ppm). Die Signale weisen jedoch keine Kopplungen auf, sodass keine Aussagen über deren Umgebung gemacht werden können. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

3.2.1.2 Allene

Das Organobleihydrid $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** wurde außerdem mit den hochreaktiven Allenen umgesetzt, um weitere Hydroplumbylierungsprodukte zu erhalten.

Die Reaktion von **1** mit 1,1-Dimethylallen $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ bei Raumtemperatur ergibt das Bleiallyl $\text{Ar}^*\text{PbC}(\text{H})_2\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_2$ **4** (Schema 27). Es hat wie im Fall der Acetylene eine Hydroplumbylierung stattgefunden. Das $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** reagiert selektiv mit zwei Äquivalenten des Allens. An der Doppelbindung des Allens mit der terminalen, sterisch weniger anspruchsvollen CH_2 -Einheit wurde hydroelementiert. Genauer gesagt fand die Hydridübertragung auf das mittlere C101-Atom statt (siehe Abbildung 3). Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen ist die Reaktion nahezu quantitativ abgelaufen. Aufgrund der sehr guten Löslichkeit von **4** konnten jedoch aus einer *n*-Hexan-Lösung bei -40°C lediglich 34 % der Ausbeute als rote Kristalle gewonnen werden. In Lösung zersetzt sich Verbindung **4** nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur, im Festkörper ist sie unter inerten Bedingungen hingegen mehrere Wochen stabil.



Schema 27: Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit 1,1-Dimethylallen zu $\text{Ar}^*\text{PbC}(\text{H})_2\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_2$ **4**.

Verbindung **4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, wobei sich zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit befinden (Abbildung 3). Die Blei-Kohlenstoff-Abstände in der Allyl-Einheit sind mit Pb2-C100 2.367(5) Å, Pb2-C101 2.654(5) Å und Pb2-C102 3.093(5) Å sehr unterschiedlich. Vergleichbar sind die Abstände mit den Ar^*Pb -Allyl-Verbindungen, die in der Masterarbeit des Autors synthetisiert wurden. Diese Allyl-Verbindungen wurden über die Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$ mit den Allyl-Grignard-Reagenzien $(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{MgBr}$ oder $(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)\text{MgBr}$ hergestellt. Verbindung **4** ist über die genannte Grignardreaktion nicht zugänglich.^[1, 11] Für das $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$ wird eine symmetrische η^3 -Koordination erreicht, bei der sich die Blei-Kohlenstoff-Abstände kaum unterscheiden (2.514(8) Å und 2.512(6) Å).^[1] Im $\text{Ar}^*\text{PbC}_4\text{H}_7$ unterscheiden sich die Pb-C-Abstände für die Bindung der Allyl-Einheit deutlicher. Sie liegen zwischen 2.412(3) Å und 2.825(3) Å, sodass hier eine Koordination zwischen η^2 und η^3 erreicht wird.^[1] Die Abstände in **4** unterscheiden sich nochmals gravierender als in den vorgestellten Bleiallyl-Verbindungen. Vor allem der Pb2-C102-Abstand ist so groß (3.093(5) Å), dass eine Bindung zum Bleiatom unwahrscheinlich scheint. Der erhöhte sterische Einfluss der CH_3 -Einheiten C103 und C104 könnte der Grund dafür sein. Die Allyl-Einheit ist somit über die Kohlenstoffatome C100 und C101 mit einer η^2 -Koordination an das Bleiatom gebunden. Die Abwinkelung des Liganden von C40-Pb2-C100 101.0(2)° und C40-Pb2-C101 103.4(2)° zeigt klar, dass sich noch ein freies Elektronenpaar am Bleiatom befindet. Die Kohlenstoffabstände innerhalb des Allyls unterscheiden sich deutlich (C100-C101 1.477(8) Å, C101-C102 1.353(7) Å). Außerdem sind die Winkel um das C102-Atom nahezu 120° (C101-C102-C103 123.1(5)°, C101-C102-C104 121.3(5)°, C103-C102-C104 115.3(5)°), das Kohlenstoffatom ist daher sp^2 -hybridisiert. Der deutlich kürzere C101-C102-Abstand und die sp^2 -Hybridisierung von C102 sprechen für eine Lokalisation der Doppelbindung zwischen diesen Atomen. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den gefundenen Bindungslängen in der Allyl-Einheit von $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$, die alle gleich sind (1.402(6) Å). Dort kann von einer Delokalisation der Doppelbindung über die gesamte Allyl-Einheit gesprochen werden.^[1]

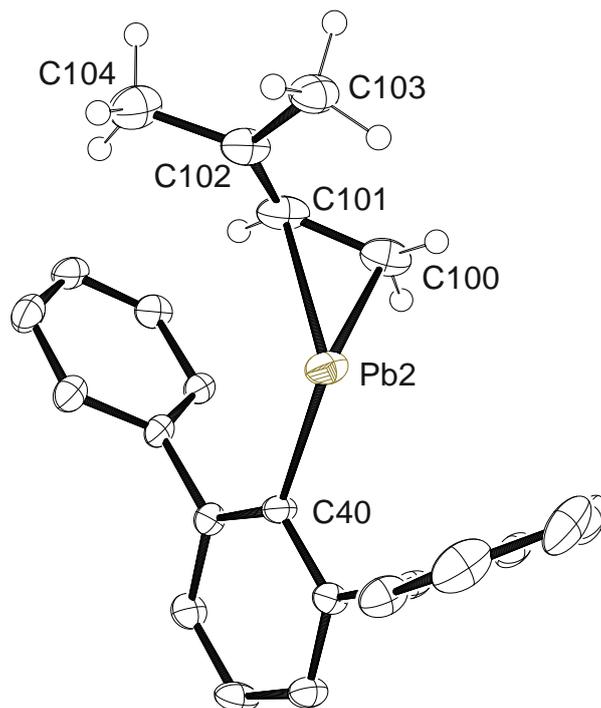


Abbildung 3: Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{PbC}(\text{H})_2\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_2$ **4** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Ein zweites fehlgeordnetes Molekül der asymmetrischen Einheit, die ^iPr -Gruppen der Terphenyleinheit und alle Wasserstoffatome außer H10A-F, P, W und H101 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pb2-C40 2.342(4), Pb2-C100 2.367(5), Pb2-C101 2.654(5), Pb2-C102 3.093(5), C100-C101 1.477(8), C101-C102 1.353(7), C40-Pb2-C100 101.0(2), C40-Pb2-C101 103.4(2), C100-Pb2-C101 33.6(2), C101-C102-C103 123.1(5), C101-C102-C104 121.3(5), C103-C102-C104 115.3(5), C100-C101-C103-C102 173.18.

In Lösung ist über das ^1H -NMR-Spektrum die Dynamik des Allyl-Liganden sichtbar (Abbildung 4). Die zwei Wasserstoffatome am C100-Atom sind im Spektrum äquivalent und als ein Dublett bei 1.35 ppm zu sehen. Bei Raumtemperatur zeigen die Wasserstoffatome von C103 und C104 im ^1H -NMR-Spektrum ebenfalls dynamisches Verhalten. Sie erzeugen jeweils ein breites Singulett bei 1.49 ppm und 1.93 ppm. Wird die Temperatur auf -40°C gesenkt, werden die Signale des Allyl-Liganden schärfer. Für die an C103 und C104 gebundenen Protonen sind nun zwei scharfe Singuletts bei 1.24 ppm und 1.73 ppm zu sehen. Das Dublett der CH_2 -Einheit verschiebt sich auf 1.56 ppm. Diese Beobachtungen könnten für eine η^1 -Koordination der Allyl-Einheit in **4** über das C102-Atom in Lösung sprechen.

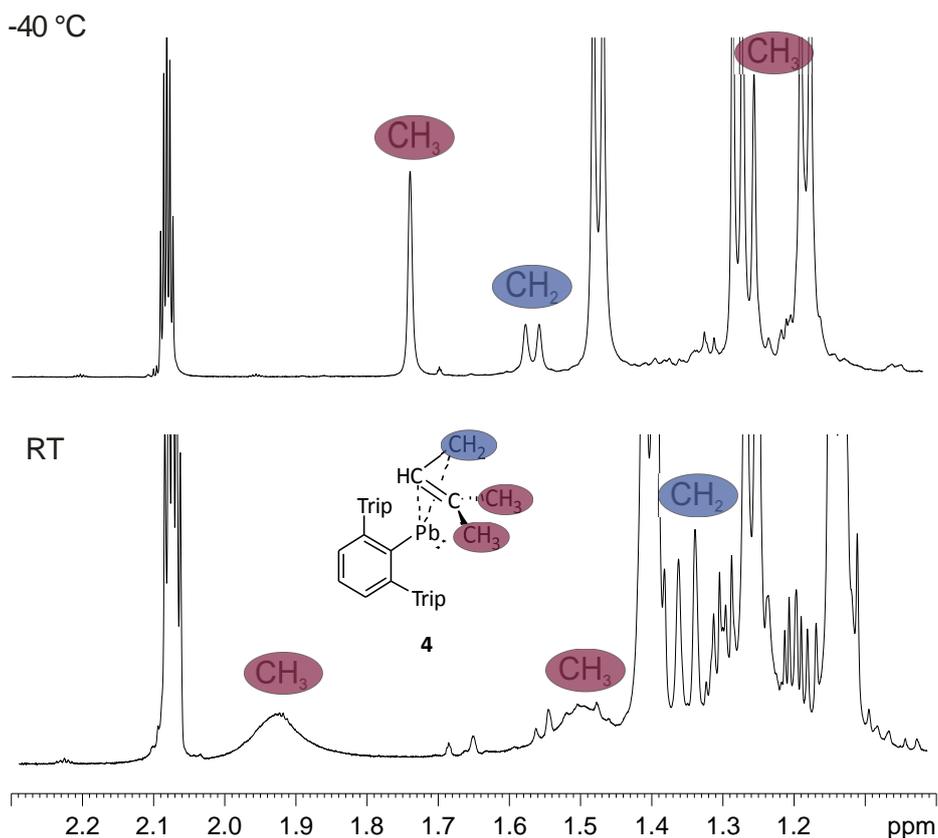


Abbildung 4: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren von **4** bei RT (400.11 MHz, Tol- d_8) und bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (500.13 Hz, Tol- d_8).

Für die literaturbekannten Verbindungen $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$ und $\text{Ar}^*\text{PbC}_4\text{H}_7$ konnte in Lösung keine ^{207}Pb -NMR-Verschiebung gefunden werden. Über ein ^{207}Pb -MAS-NMR-Spektrum (MAS = magic angle spinning) im Festkörper wurde jedoch für das $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$ ein Signal mit der chemischen Verschiebung von -435 ppm bestimmt. Dies spricht klar für eine vierfache Koordination des Bleiatoms im Festkörper. Mit Hilfe von Deuterierungsexperimenten konnte diese Koordination auch in Lösung bestätigt werden.^[1, 11] Für Verbindung **4** konnte in Lösung im ^{207}Pb -NMR-Spektrum ein Signal bei 3773 ppm gefunden werden. Die deutliche Tieffeldverschiebung im Vergleich zu $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$ spricht für eine Abnahme der Koordination und steht im Einklang mit den zuvor gemachten Beobachtungen. Der Verschiebungsbereich in dem sich das Signal für **4** befindetet spricht für eine zwei- bis dreifache Koordination am Bleiatom.^[168, 169] Die Molekülstruktur, das dynamische Verhalten in Lösung und die ^{207}Pb -NMR-Verschiebung sprechen für eine lokalisierte η^1 -Koordination der Allyl-Einheit in **4** in Lösung.

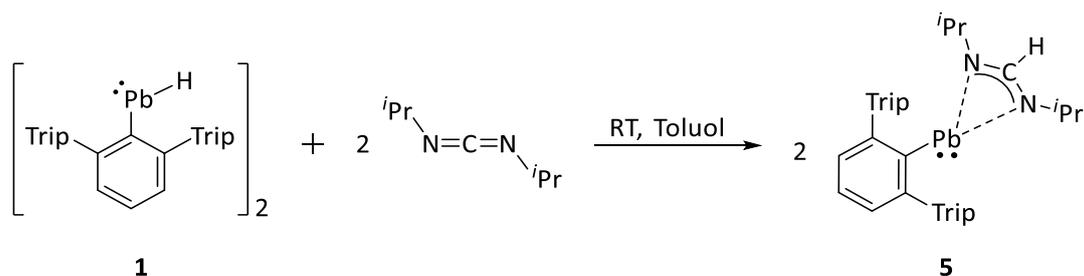
Um ein symmetrisches Organobleiallyl herzustellen wurde das Bleihydrid **1** mit Tetramethylallen $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ umgesetzt. Über das ^1H -NMR-Spektrum ist auszumachen, dass keine Reaktion zwischen den Verbindungen stattgefunden hat, sondern sich auf Dauer das Diplumbin **2** durch Zersetzung von **1** bildet. Der sterische Anspruch des Allens scheint zu groß zu sein, um an das Bleiatom zu binden. Mit dem einfach substituierten Cyclohexylallen $\text{Cy-CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ findet bei der Umsetzung mit **1** eine Reaktion statt, die Reaktionslösung färbt sich rot. Mit Hilfe des ^1H -NMR-Spektrums konnte aber keine eindeutige Spezies

identifiziert werden, auch über 2D-Experimente war eine Zuordnung nicht möglich. Da zudem keine Substanz isoliert werden konnte, können keine weiteren Aussagen über die Reaktion gemacht werden.

3.2.1.3 Heteroallene

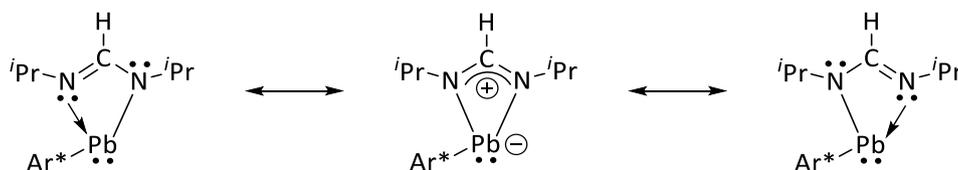
Da die Reaktionen von **1** mit Allenen zu neuen Produkten führten, wurde im Anschluss die Reaktion mit Heteroallen untersucht. Auch *Roesky et al.* konnten schon das $\text{Dipp}^{\text{NacNac}}\text{EH}$ (E = Ge, Sn) mit Heteroallen zur Reaktion bringen (siehe Schema 13).^[143, 147]

Carbodiimid: So wurde unter anderem das zweiwertige Bleihydrid **1** mit Diisopropylcarbodiimid $i\text{Pr-N=C=N-}i\text{Pr}$ umgesetzt. Dabei ist keine Farbänderung zu beobachten, nach 30 Minuten hat sich jedoch das Organobleiamidin $\text{Ar}^*\text{PbN}(i\text{Pr})\text{C(H)}\text{N}(i\text{Pr})$ **5** quantitativ gebildet (Schema 28). Als isolierter Feststoff kann eine Ausbeute von 96 % erzielt werden. Aus einer konzentrierten -40°C kalten *n*-Hexan-Lösung kann **5** als hellgelbe Kristalle mit einer Ausbeute von 46 % isoliert werden. Verbindung **5** ist in Lösung und im Festkörper bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen für mehrere Tage stabil.



Schema 28: Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit Diisopropylcarbodiimid zu $\text{Ar}^*\text{PbN}(i\text{Pr})\text{C(H)}\text{N}(i\text{Pr})$ **5**.

Es hat eine Hydroplumbylierung stattgefunden. Das Hydrid wurde auf das Kohlenstoffatom der Carbodiimid-Einheit übertragen und beide Stickstoffatome binden an das Bleiatom von **1**, sodass sich das Amidinat **5** bildet. Die in Schema 29 gezeigten mesomeren Grenzstrukturen beschreiben die Bindungssituation in Verbindung **5** am besten. Die Stickstoffatome binden gleichwertig an das Bleiatom. Die gleichen Beobachtungen wurde schon von *Roesky et al.* bei der Umsetzung von $\text{Dipp}^{\text{NacNac}}\text{SnH}$ mit Cy-N=C=N-Cy gemacht, auch hier bildet sich das Amidinat $\text{Dipp}^{\text{NacNac}}\text{SnN}(\text{Cy})\text{C(H)}\text{N}(\text{Cy})$.^[147]



Schema 29: Mesomere Grenzstrukturen von **5**.

Verbindung **5** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 5). Die Bindungsabstände zwischen Pb1 und den Stickstoffatomen N1 und N2 sind nahezu identisch (Pb1-N1 2.334(3) Å, Pb1-N2 2.359(4) Å). Dies spricht

für eine gleichwertige Bindung der Stickstoffatome an das Bleiatom. Außerdem liegen die Abstände im Bereich von vergleichbaren Blei-Amidinen (2.283 - 2.633 Å).^[83, 190] Der Abstand von Pb1 zum Kohlenstoffatom C5 ist mit 2.728(4) Å etwas kleiner als bei literaturbekannten Verbindungen (2.783 - 2.913 Å).^[83, 190] Eine Bindung zwischen Blei- und Kohlenstoffatom scheint trotzdem unwahrscheinlich, da das C5-Atom trigonal planar koordiniert ist. Die Winkelsumme um C5 beträgt 359.9°, was klar für eine sp²-Hybridisierung spricht. Auch innerhalb des Amidinat-Liganden sind die Bindungsabstände sehr ähnlich (N1-C5 1.321(4) Å, C5-N2 1.310(5) Å). Sie befinden sich zwischen einer Einfach- (C-N 1.49 Å) und Doppelbindung (C=N 1.27 Å), was eine Delokalisation der Elektronen im Amidinat-Liganden bestärkt (siehe Schema 29).^[186] Die Abwinkelung der Amidinat-Einheit (C10-Pb1-N1 103.79(9)°, C10-Pb1-N2 107.35(10)°) zeigt das Vorhandensein eines freien Elektronenpaares am Bleiatom an.

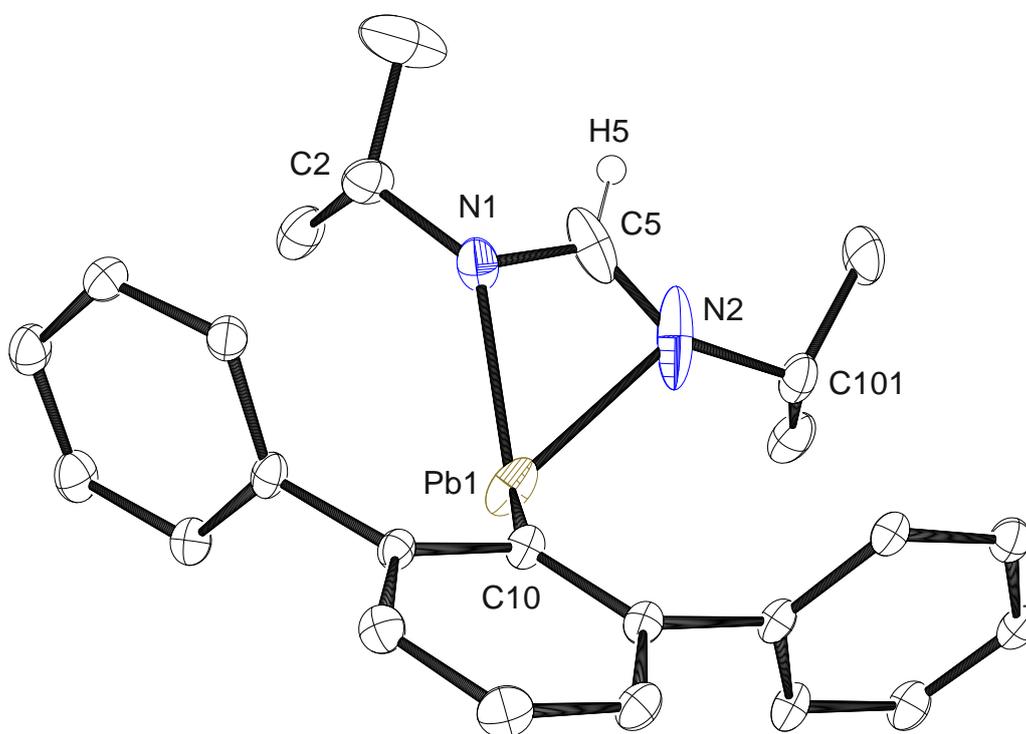
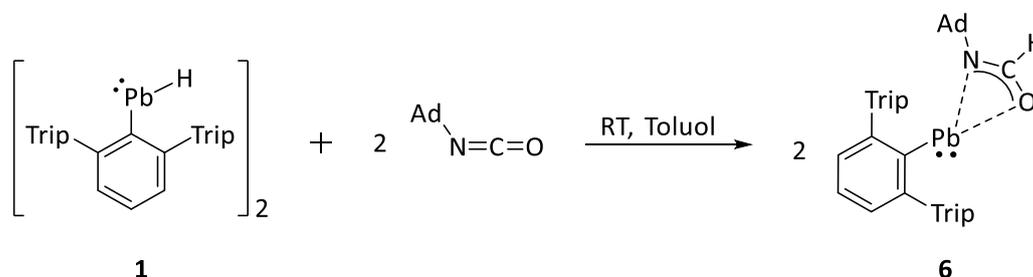


Abbildung 5: Molekülstruktur von Ar*PbN(*i*Pr)C(H)N(*i*Pr) **5** in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die *i*Pr-Gruppen der Terphenyleinheit, eine Fehlordnung in der *i*Pr-Gruppe des Amidinat-Liganden und alle Wasserstoffatome außer H5 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pb1-C10 2.317(2), Pb1-N1 2.334(3), Pb1-N2 2.359(4), Pb1-C5 2.728(4), N1-C5 1.321(4), C5-N2 1.310(5), C10-Pb1-N1 103.79(9), C10-Pb1-N2 107.35(10), C10-Pb1-C5 112.52(9), N1-C5-N2 116.4(3), N1-Pb1-N2 56.91(11), Pb1-N1-N2-C5 160.90.

Wie das Organobleiallyl **4** weist Verbindung **5** in Lösung eine hohe Dynamik auf. Im ¹H-NMR-Spektrum sind die *i*Pr-Gruppen der Amidinat-Einheit (C2 und C101) äquivalent und als ein breites Singulett bei 0.75 ppm und ein Septett bei 2.78 ppm zu finden. Auffällig ist auch die Tieffeldverschiebung des Signals der CH-Einheit (H5) bei 11.32 ppm, verursacht durch den γ-SO-HALA-Effekt (siehe 3.2.1.1). Außerdem weist das Signal Bleisatelliten mit einer Kopplungskonstante von ³J_{207Pb-H} = 113 Hz auf. Wird dieser Wert mit der Literatur verglichen, so befindet

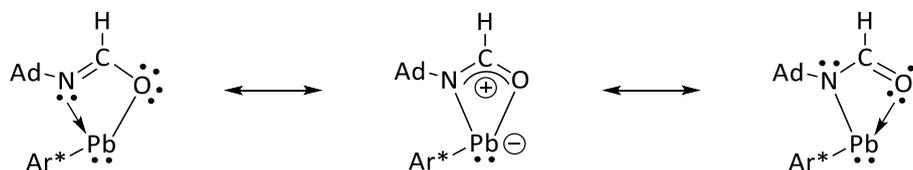
er sich in einem Bereich für $^2J_{207\text{Pb-H}}$ - oder $^3J_{207\text{Pb-H}}$ -Kopplungen.^[168, 169, 191] Eine Unterscheidung zwischen geminaler und vicinaler Kopplung ist aufgrund der großen Unterschiede innerhalb der Kopplungen schwierig. Verbindung **5** zeigt im ^{207}Pb -NMR-Spektrum ein Signal bei 2997 ppm, das sich im Bereich von Bleiverbindungen mit einer dreifachen Koordination befindet.^[168, 169] Die gleiche Koordination in **5** wie im Feststoff ist daher wahrscheinlich.

Isocyanat: Analog zu der Reaktion von **1** mit Carbodiimid wurde das Bleihydrid mit Adamantylisocyanat Ad-N=C=O umgesetzt (Schema 30). Auch hier ist keine Farbänderung sichtbar, nach 30 Minuten ist die Reaktion jedoch vollständig abgelaufen. Durch die Hydrierung des Kohlenstoffatoms des Isocyanats wird Verbindung $\text{Ar}^*\text{PbN(Ad)C(H)O}$ **6** mit einer Rohausbeute von 99 % gewonnen. Die extrem gute Löslichkeit, verursacht unter anderem durch den Adamantyl-Rest, sorgt dafür, dass die Kristallisation der Verbindung **6** schwierig ist. Gelbe Kristalle von **6** konnten mit einer Ausbeute von nur 24 % isoliert werden. Verbindung **6** ist in Lösung und im Festkörper bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen für mehrere Tage stabil.



Schema 30: Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit Adamantylisocyanat zu $\text{Ar}^*\text{PbN(Ad)C(H)O}$ **6**.

Vergleichbare Reaktionen sind die Umsetzungen von *Neumann et al.*, der $^t\text{Bu}_3\text{PbH}$ mit Phenylisocyanat reagieren lies, und von *Maudrich*, der die analoge Zinn-Verbindung zu **6** durch die Umsetzung von $\text{Ar}'\text{SnGe(H)}_2\text{Ar}^*$ mit Ad-N=C=O erhielt.^[9, 111] Aufgrund des gleichen Strukturmotivs zu **5** sind die mesomeren Grenzstrukturen von **6** identisch (Schema 31). Insgesamt sollte die Bindung des Stickstoff- und des Sauerstoffatoms zum Bleiatom der gleichen Bindungsordnung entsprechen.



Schema 31: Mesomere Grenzstrukturen von **6**.

In der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ kristallisiert das Molekül **6** (Abbildung 6). Die Bindungsabstände von Pb1-N1 2.408(9) Å und Pb1-O1 2.333(8) Å sprechen klar für eine Bindung beider Atome zum Bleiatom. Molekülstrukturen von Bleiverbindungen mit dem gleichen Strukturmotiv sind nicht bekannt. Einzig das Carbamat $\text{DippNacNacPbN(Ph)C(O'Pr)=O}$ von *Fulton et al.*, das sich durch Insertion von Phenylisocyanat in das Bleialkoxid DippNacNacPbO'Pr erhalten lies, ist vergleichbar. Der Pb-N -Abstand ist ähnlich (2.340 Å), wohingegen

der Pb-O-Abstand (2.808 Å) deutlich größer ist. Grund dafür ist, dass im Fall des Carbamats das Sauerstoffatom nicht an das Bleiatom bindet.^[192, 193] Der Abstand von Pb1 und C60 in Verbindung **6** von 2.717(11) Å ist ähnlich groß wie im Fall des Amidinats **5** (2.728(4) Å), sodass auch hier nicht von einer Bindung zwischen Kohlenstoff- und Bleiatom ausgegangen wird. Die Bindungsabstände zwischen den N1-C60-Atomen von 1.305(14) Å und C60-O1-Atomen von 1.281(12) Å liegen zwischen der einer Einfach- (C-N 1.49 Å, C-O 1.43 Å) und Doppelbindung (C=N 1.27 Å, C=O 1.21 Å), sodass abermals von einer Delokalisierung der Doppelbindung im Liganden und einer allylischen Bindung ausgegangen werden kann (siehe Schema 31).^[186]

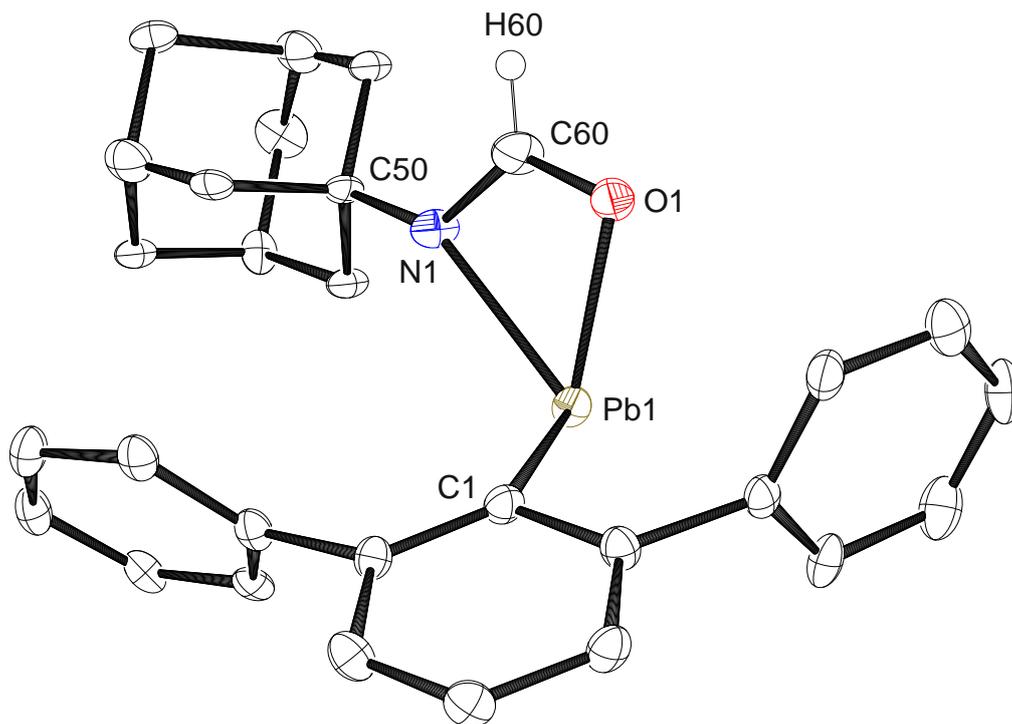
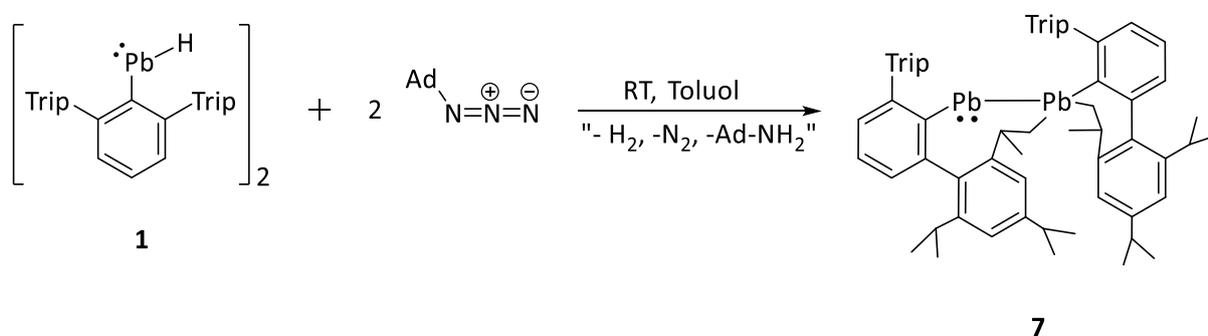


Abbildung 6: Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{PbN}(\text{Ad})\text{C}(\text{H})\text{O}$ **6** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die ^iPr -Gruppen der Terphenyleinheit, eine Fehlordnung im Isocyanat-Liganden und alle Wasserstoffatome außer H60 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pb1-C1 2.335(6), Pb1-N1 2.408(9), Pb1-O1 2.333(8), Pb1-C60 2.717(11), N1-C60 1.305(14), C60-O1 1.281(12), C1-Pb1-N1 106.0(3), C1-Pb1-O1 95.0(2), C1-Pb1-C60 105.0(3), N1-C60-O1 120.3(10), N1-Pb1-O1 56.5(3), Pb1-N1-O1-C60 166.01.

Das H60-Atom am Kohlenstoffatom des Isocyanat-Liganden von **6** spürt einen Einfluss des Bleiatoms (siehe 3.2.1.1). Dies ist zum einen über die starke Tieffeldverschiebung des Signals für H60 im ^1H -NMR-Spektrum bei 12.07 ppm sichtbar, zum anderen weist das Signal Bleisatelliten mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{207\text{Pb-H}} = 140$ Hz auf. Die Kopplungskonstante befindet sich dabei in der gleichen Größenordnung wie bei **5** ($^3J_{207\text{Pb-H}} = 113$ Hz). Im ^{207}Pb -NMR-Spektrum kann der Bleiverbindung **6** ein Signal bei 4059 ppm zugeordnet werden. Damit ist das Signal um circa 1000 ppm weiter tieffeldverschoben als das Signal des Amidinats **5** (2997 ppm). Die Verschiebung spricht für eine weitere Abnahme der Koordination am Bleiatom.^[168, 169]

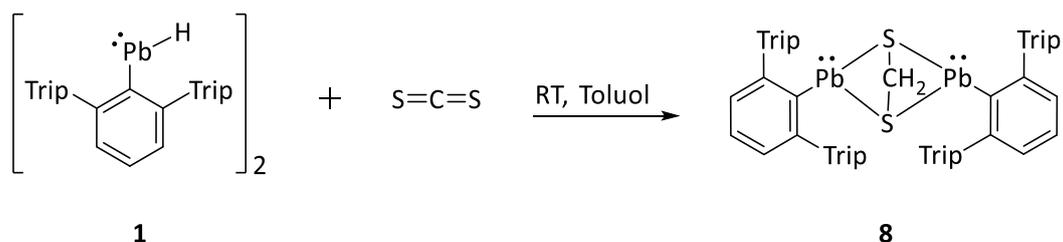
Azid: Als weitere Verbindung, die zwei benachbarte Doppelbindungen an Heteroatomen besitzt, wurde das Adamantylazid Ad-N=N=N mit $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** umgesetzt. Wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, ist zunächst eine Rotfärbung zu beobachten, nach wenigen Minuten wird die Reaktionslösung grün. Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung bei -40°C können grüne Kristalle isoliert werden, die dem Plumbylplumbylen **7** entsprechen (Schema 32). Diese Verbindung konnte schon von *Power et al.* im Jahr 2005 durch die Reaktion von $\text{Ar}^*\text{PbPbAr}^*$ **2** mit Trimethylsilylazid TMS-N_3 isolieren. Er vermutete damals einen radikalischen Mechanismus.^[194] Es hat eine CH-Aktivierung von zwei CH_3 -*i*-Pr-Gruppen stattgefunden, jedoch nicht ausschließlich von einem Terphenyl-Liganden, sondern von einer CH_3 -Gruppe pro Terphenyleinheit. Es ist das einzig bekannte Beispiel eines Plumbylplumbylens. Dieses Isomer ist laut Berechnungen im Vergleich zu den anderen Isomeren (siehe Schema 11) energetisch sehr ungünstig und seine Bildung erfordert einen erhöhten Energiebedarf.^[119, 120]



Schema 32: Reaktion von **1** mit Adamantylazid zu Plumbylplumbylen **7**.

Möglicherweise könnte das Bleihydrid **1** zunächst unter H_2 -Verlust das Diplumbin **2** bilden und dann auf gleichem Weg wie bei *Power et al.* reagieren.^[194] Denkbar wäre die Bildung des Nitrens Ad-N durch die N_2 -Abgabe des Azids. Das Nitren weist im Triplett-Grundzustand zwei ungepaarte Elektronen auf.^[195] Diese sehr reaktive Spezies könnte die CH_3 -*i*-Pr-Gruppen der Terphenyleinheiten aktivieren und neben der Bildung des Adamantylamins Ad-NH_2 zu Verbindung **7** führen. Das Amin konnte jedoch nicht NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die anfangs beobachtete Rotfärbung könnte durch die Bildung einer Zwischenstufe erklärt werden. Eine Isolierung dieser auch bei tiefen Temperaturen von -40°C war jedoch nicht erfolgreich.

Kohlenstoffdisulfid: Als eines der einfachsten Heteroallene wurde das Kohlenstoffdisulfid CS_2 mit dem zweiwertigen Bleihydrid **1** umgesetzt (Schema 33). Nach Zugabe von CS_2 färbt sich die Reaktionslösung rot. Das Produkt $(\text{Ar}^*\text{PbS})_2\text{CH}_2$ **8** konnte nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen quantitativ erhalten werden. In Lösung zersetzt es sich aber innerhalb von zwölf Stunden bei Raumtemperatur zu einer nicht identifizierten Spezies. Im Gegensatz zu den bisherigen Reaktionen von **1** mit Heteroallenen hat eine doppelte Hydroplumbylierung am Kohlenstoffatom des CS_2 stattgefunden. Dabei reagiert das Bleihydrid **1** selektiv mit einem Äquivalent CS_2 . Änderungen in der Stöchiometrie führen nur zu nicht umgesetztem Edukt.



Schema 33: Reaktion von **1** mit Kohlenstoffdisulfid zu $(Ar^*PbS)_2CH_2$ **8**.

Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung konnten bei -40°C orangene Kristalle von **8** in 40%iger Ausbeute isoliert werden. Eine Kristallstrukturanalyse dieser war möglich, aufgrund von schlechten Messdaten konnte jedoch nur eine rudimentäre Struktur von Verbindung **8** erhalten werden. Eine Darstellung der Konnektivität von **8** ist in Abbildung 7 zu sehen.

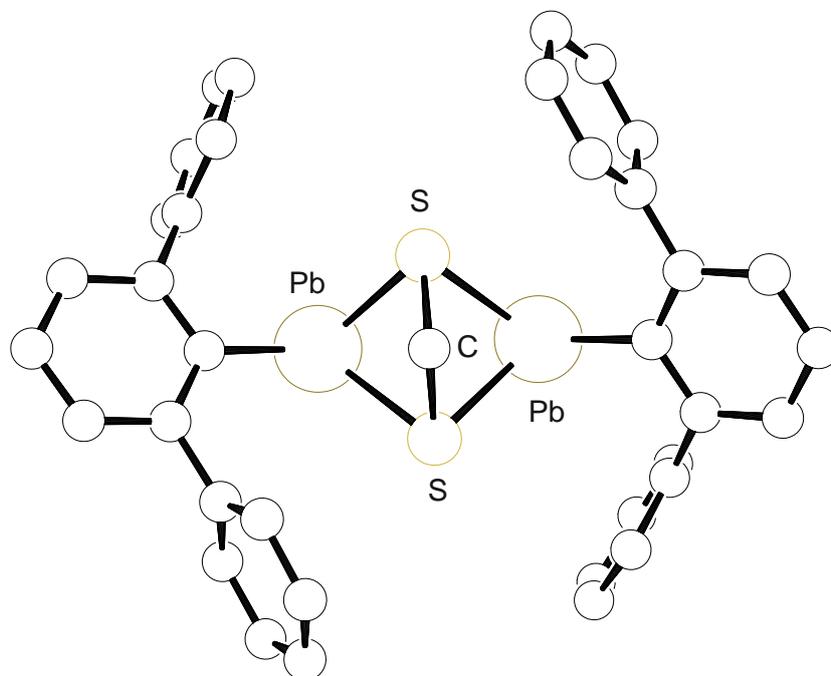
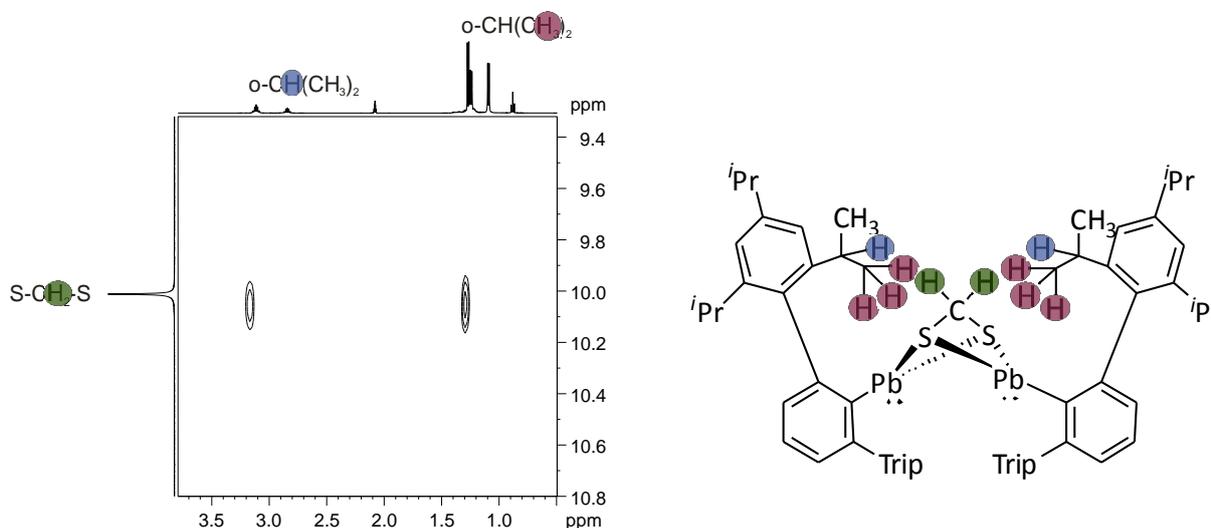


Abbildung 7: PLUTO-Darstellung (wegen schlechter Messdaten) der Molekülstruktur von $(Ar^*PbS)_2CH_2$ **8** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die *t*Pr-Gruppen der Terphenyleinheiten und zwei Moleküle cokrystallisiertes *n*-Hexan sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Eine Auswertung von Bindungsabständen und -winkel sind aufgrund der ungenügenden Messdaten nicht möglich.

Die beiden Ar-Pb-Einheiten sind über die Schwefelatome der SCH_2S -Einheit verknüpft. Die CH_2 -Einheit verknüpft wiederum die Schwefelatome und befindet sich fast mittig zwischen den Bleiatomen. Auch wenn der Abstand zwischen den Bleiatomen nicht genau angegeben werden kann, liegt er bei circa 3.6 \AA und ist damit zu groß, um von einer Bindung zu sprechen. Ein weiteres sehr ähnliches Strukturmotiv, in dem das CS_2 zwischen den Plumblylenen lediglich anders orientiert ist, befindet sich zu 10 % im Kristall. Dies könnte unter anderem für die schlechten Messdaten verantwortlich sein.

Wird Verbindung $(Ar^*PbS)_2CH_2$ **8** sofort nach der Synthese vermessen, kann ein 1H -NMR-Spektrum erhalten werden, dessen Signale ausschließlich dem Produkt zugeordnet werden können. Das Signal für die Atome der CH_2 -Einheit ist durch das Bleiatom in der Nähe etwas tieffeldverschoben bei 10.11 ppm zu finden (siehe 3.2.1.1). Über die Integralverhältnisse kann bestätigt werden, dass sich am Kohlenstoffatom zwei Wasserstoffatome befinden. Wird die Probe nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur nochmals vermessen, ist die Bildung neuer Signale, die für eine andere definierte Ar^* -Spezies sprechen, sichtbar. Eine Isolierung dieser war jedoch nicht möglich. Über das 1H - ^{13}C -HSQC-2D-Experiment, das $^1J_{C-H}$ -Kopplungen anzeigt, konnte die CH_2 -Einheit von **8** im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum identifiziert werden. Ihr Signal ist bei 36.8 ppm zu finden, es weist nur eine sehr geringe Intensität auf. Über ein $^{13}C\{^1H\}$ -DEPT135-Experiment können CH_2 -Gruppen von anderen Kohlenstoffgruppen unterschieden werden. Im Fall von **8** kann das Signal bei 36.8 ppm einer CH_2 -Einheit zugeordnet werden, was das Strukturmotiv weiter untermauert.



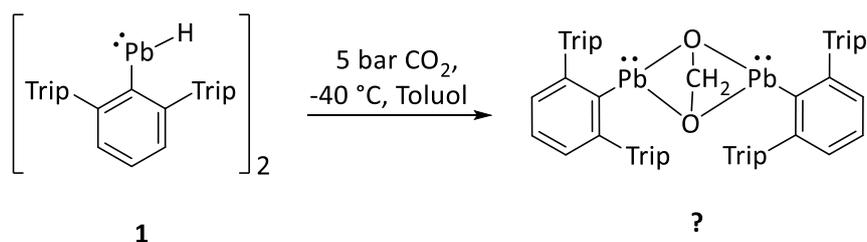
Schema 34: links: Ausschnitt aus dem 1H - 1H -NOESY-Experiment (500.13 MHz, Tol- d_3) von Verbindung **8**; rechts: Schema von Verbindung **8** mit farbig markierten Wasserstoffatome, die Wechselwirkungen zueinander zeigen.

Zusätzlich wurde ein 1H - 1H -NOESY-2D-Experiment aufgenommen (NOESY = Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy). Mit diesem Experiment sind Wechselwirkungen von Kerndipolen, die über den Raum übertragen werden, sichtbar. Ein Ausschnitt aus dem 1H - 1H -NOESY-Spektrum von **8** in Schema 34 zeigt, dass die Signale der iPr -Gruppe der Terphenyleinheiten mit der CH_2 -Gruppe, die an die Schwefelatomen gebunden ist, wechselwirkt. Eine räumliche Nähe der Gruppen und die postulierte Struktur von **8** werden damit bestätigt. Das ^{207}Pb -NMR-Spektrum zeigt für Verbindung **8** ein Signal bei 3919 ppm, dies entspricht wie bei den Verbindungen **5** und **6** einer dreifachen Koordination am Bleiatom.^[168, 169]

Ein solches Strukturmotiv wie in **8** ist für das Element Blei bisher unbekannt. Einzig für die leichteren Homologen Germanium und Zinn sind Umsetzungen von niedervalenten Hydridverbindungen mit CO_2 bekannt. Hier konnte Jones *et al.* für das Ligandensystem L^+ das gleiche Strukturmotiv $(L^+EO)_2CH_2$ ($E = Ge, Sn$), nur mit CO_2 anstelle von CS_2 , erhalten.^[155] Roesky *et al.* erhielt hingegen bei der Umsetzung von $^{Dipp}NacNacEH$ ($E = Ge, Sn$)

mit CO₂ ausschließlich das Formiat ^{DipP}NacNacEOC(H)O (siehe 2.3.2).^[144, 147] Das (L⁺EO)₂CH₂ von *Jones et al.* gilt als Zwischenstufe in der Katalyse von CO₂ mit CatBH durch [L⁺EH]₂.^[155] Aus diesem Grund wurde versucht [Ar*PbH]₂ **1** als Katalysator für die Hydroborierung von CS₂ mit CatBH einzusetzen. Problematisch hierbei ist, dass CS₂ mit CatBH unter normalen Bedingungen (bis 70 °C) nicht reagierte, auch ein Zusatz von **1** änderte daran nichts. Daher wurde im weiteren Schritt die Reaktion von **1** mit CO₂ untersucht.

Kohlenstoffdioxid: Zunächst wurde das [Ar*PbH]₂ **1** mit 1 bar Kohlenstoffdioxid versetzt, eine Farbänderung war nicht zu beobachten. Im ¹H-NMR-Spektrum ist ein neues markantes, breites Singulett bei 11.14 ppm zu sehen, aber auch dass der Umsatz von **1** nicht vollständig ist. Aus diesem Grund wurde das Bleihydrid **1** in einem weiteren Ansatz mit 5 bar CO₂ versetzt. Hier scheint der Umsatz vollständig abzulaufen und sich eine neue definierte Ar*-Spezies zu bilden, die große Ähnlichkeit zu Verbindung **8** aufweist. Die Synthese von (Ar*PbO)₂CH₂, der analogen Verbindung zu **8**, scheint wahrscheinlich (Schema 35). Es kann aber beobachtet werden, dass sich das Produkt auf Dauer noch schneller als **8** zersetzt. Wird die Reaktion konstant bei -40 °C durchgeführt und vermessen, scheint die Umsetzung noch gezielter zu einer Verbindung, vermutlich (Ar*PbO)₂CH₂, zu verlaufen. Eine Isolierung eines Produkts oder Folgeprodukts war jedoch nicht möglich.



Schema 35: Reaktion von [Ar*PbH]₂ **1** mit CO₂ zu voraussichtlich (Ar*PbO)₂CH₂.

Die sterisch weniger anspruchsvollen Heteroallene CS₂ und vermutlich auch CO₂ ergaben Produkte wie **8**, die aus zwei Plumbylen-Einheiten bestehen. Die Heteroallene mit sterisch anspruchsvollen Resten wie ⁱPr-N=C=N-ⁱPr und Ad-N=C=O lieferten Produkte wie **5** und **6**, die nur mit einem Plumbylen reagiert haben. Um herauszufinden, ob der sterische Anspruch oder die elektronische Situation des Heteroallens ausschlaggebend für die Produktbildung ist, wurde das sterisch weniger anspruchsvolle Carbodiimid HN=C=NH anstelle von ⁱPr-N=C=N-ⁱPr eingesetzt. Bei Zugabe zu dem Bleihydrid **1** findet nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen zunächst keine Reaktion statt. Nach mehreren Stunden verdunkelt sich die gelbe Lösung. Das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist sehr unübersichtlich und keine definierte Spezies ist zu erkennen. Problematisch könnte sein, dass die Verbindung hauptsächlich als Cyanamid N≡C-NH₂ vorliegt und so eine andere Reaktivität aufweist. Zudem ist die Reaktivität gegenüber dem zuvor eingesetzten Carbodiimid deutlich erhöht, sodass ein mögliches Produkt zu instabil sein könnte. Schlussendlich bleibt offen, ob der sterische oder elektronische Einfluss des Heteroallens für die Produktbildung verantwortlich ist.

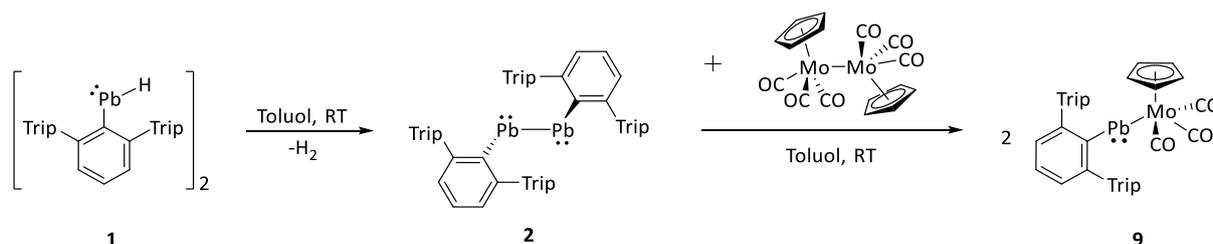
3.2.2 Reaktionen mit Übergangsmetallverbindungen

Allgemein sind nur wenige Reaktionen von Bleiverbindungen mit Übergangsmetallkomplexen bekannt.^[16] Mit Plumbylenen noch weniger, meist entstehen dabei Komplexe der Form $R_nM=Pb=MR_n$.^[16, 196-198] Neben einzelnen weiteren Beispielen,^[199, 200] ermöglicht es der sterisch anspruchsvolle Terphenyl-Ligand, Plumbylen-Übergangsmetall-Verbindungen zu erhalten.^[201-205] So konnte *Power et al.*, im Zuge der Untersuchung des Plumbylens $[Ar^*PbBr]_2$, die Metalloplumbylene der Art $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3M-PbAr^*$ ($M = Cr, Mo, W$) herstellen. Dafür setzte er $[Ar^*PbBr]_2$ mit den Salzen $Na[M(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3]$ ($M = Cr, Mo, W$) um. Die entstandenen Metalloplumbylene weisen eine Einfachbindung (2.9092(9) - 3.0055(6) Å) zwischen Übergangsmetall- und Bleiatom auf.^[201] Aus der Reaktion von $[Ar^*PbBr]_2$ mit $W(CO)_5 \cdot thf$ konnte ausschließlich der außergewöhnlich verbrückte Plumbylen-Komplex $[(W(CO)_4)_2(\mu-Br)(\mu-PbAr^*)]$ in nur 7 % Ausbeute isoliert werden. Zwischen den Metallatomen befindet sich jeweils eine Einfachbindung.^[105] Die Gruppe um *Filippou* konnte mit Hilfe des Terphenyl-Liganden, die erste Dreifachbindung zwischen einem Hauptgruppenelement und einem Element der Gruppe 6 erreichen. Die Umsetzung von $[M(N_2)_2(PMe_3)_4]$ ($M = Mo, W$) mit $[Ar^*PbBr]_2$ ergibt den Plumbin-Komplex $[Br(PMe_3)_4M \equiv PbAr^*]$ ($M = Mo, W$). Der verkürzte Pb-M-Abstand (Mo: 2.5495(8) Å, W: 2.5464(5) Å) und der fast lineare Winkel zwischen M-Pb-C_{Ar} (Mo: 177.8(2)°, W: 177.5(2)°) zeigen klar die Dreifachbindung zwischen den Metallatomen an.^[202-204] Darüber hinaus war es Ihnen möglich den entsprechenden Kation-Komplex $[L(PMe_3)_4W \equiv PbAr^*]^+[B(Ar^F)_4]^-$ ($L = PhCN, PMe_3$) und den Hydrido-Komplex $[H(PMe_3)_4W \equiv PbAr^*]$ herzustellen. Die Dreifachbindung bleibt in beiden Fällen erhalten.^[202, 204] In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit konnte *Tilley et al.* zeigen, dass das Rutheniumplumbylen $Cp^*(iPr_2MeP)(H)_2RuPbAr^*$ durch eine Salzmetathesereaktion aus $\{[(solv)Na][Cp^*(iPr_2MeP)RuH_2]\}_2$ und $[Ar^*PbBr]_2$ hergestellt werden kann. Außerdem synthetisierte er $Cp^*(iPr_2MeP)(H)_2RuPb(Br)Ar^*$ aus der Reaktion von $[Cp^*(iPr_2MeP)(H)_2RuN_2]$ mit $[Ar^*PbBr]_2$. Der erste Komplex weist eine Einfachbindung zwischen Ruthenium- und Bleiatom auf, der Bromoplumbylen-Komplex zeigt hingegen eine Doppelbindung zwischen den Metallen.^[205] Die Reaktion eines Bleihydrids, die zur Bildung eines Plumbylen-Übergangsmetall-Komplexes führt, ist bisher unbekannt. Aus diesem Grund wurde das $[Ar^*PbH]_2$ **1** mit einer Vielzahl an Übergangsmetallkomplexen umgesetzt. Im Nachfolgenden sind nur die erfolgreichen Reaktionen beschrieben.

3.2.2.1 Reaktion mit $[CpMo(CO)_3]_2$

Anmerkung: Teile der hier vorgestellten Ergebnisse wurden zur gleichen Zeit von *Power et al.* erhalten und veröffentlicht.^[5]

Bei Zugabe des tiefroten Molybdänkomplexes $[CpMoCO_3]_2$ zum Bleihydrid **1** bei Raumtemperatur ist zunächst keine farbliche Veränderung sichtbar. Nach drei Stunden hat die Reaktionslösung jedoch eine türkise Farbe angenommen. NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben einen vollständigen Umsatz zu $Ar^*Pb-Mo(Cp)(CO)_3$ **9** (Schema 36). Verbindung **9** ist sowohl in Lösung als auch im Festkörper bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen für mehrere Tage stabil.



Schema 36: Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ zu $\text{Ar}^*\text{Pb-Mo}(\text{Cp})(\text{CO})_3$ **9**.

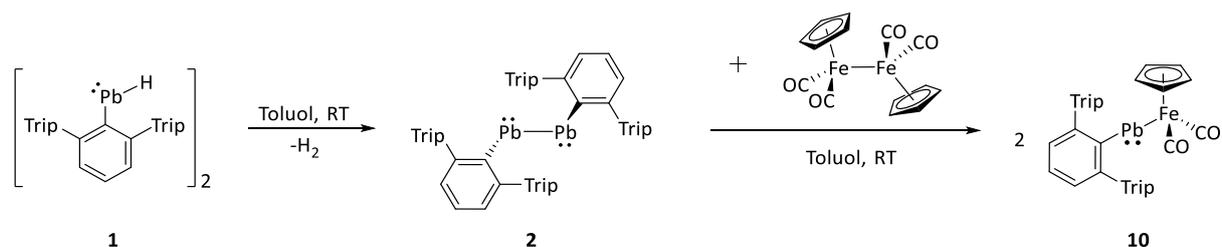
$\text{Ar}^*\text{Pb-Mo}(\text{Cp})(\text{CO})_3$ wurde schon von *Power et al.* auf anderem Reaktionsweg hergestellt (siehe 3.2.2).^[201] Aufgrund der langen Reaktionsdauer, kann nicht ausgeschlossen werden, dass das Zersetzungsprodukt von **1**, das Diplumbin **2**, die eigentliche reaktive Spezies ist. Daher wurde Verbindung **2** direkt mit dem Molybdänkomplex umgesetzt, auch hier bildet sich quantitativ der Komplex **9**. Es konnte also bestätigt werden, dass Verbindung **2** der eigentliche Reaktand ist. Folglich hat eine Metathesereaktion zwischen den Metallatomen stattgefunden. Die Reaktion mit dem leichteren Homologen $\text{Ar}^*\text{SnSnAr}^*$ ergibt die analoge Zinn-Verbindung zu **9**, auch diese konnte bereits von *Power et al.* auf anderem Syntheseweg hergestellt werden.^[206]

Die gleichen Ergebnisse lieferte *Power et al.* in seiner erst kürzlich erschienenen Veröffentlichung. Er konnte neben der bereits vorgestellten Reaktion von **9** auch den Molybdän-Komplex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$ mit dem Diplumbin $\text{Ar}^*\text{PbPbAr}^*$ **2** und dessen leichteren Germanium- und Zinnanalogen umsetzen. Er erhielt den Metall-Komplex $\text{Ar}^*\text{E}\equiv\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$), mit einer Dreifachbindung zwischen den Metallatomen. Es ist die erste bekannte Metathesereaktion aus zwei Verbindungen mit Metall-Metall-Dreifachbindung, die isolobale Produkte liefert.^[5]

Der Reaktionsweg scheint bei den vorgestellten Reaktionen gleich zu sein. Die Liganden am Molybdänkomplex und vor allem die sterische Abschirmung der Terphenyl-Liganden in **2** machen es unmöglich am Metallzentrum anzugreifen. Die Edukte müssen daher in irgendeiner Form als Monomere vorliegen, um Produkte wie **9** bilden zu können. Durch Arbeiten von *Power et al.* ist bekannt, dass das Distannin $\text{Ar}^*\text{SnSnAr}^*$ in Lösung im Gleichgewicht mit dem entsprechenden monomeren Radikal $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{I})$ steht.^[207] Jedoch sind durch NMR-spektroskopische Untersuchungen keine Anzeichen dafür bekannt, dass das Diplumbin **2** zum Teil als Monomer vorliegt. Wenn Verbindung **2** als Monomer vorliegen würde, besäße es wie $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{I})$ ein ungepaartes Elektron und wäre somit radikalisch. Eine ESR-Untersuchung (ESR = Elektronenspinresonanz) von **2** bei -78°C gab jedoch keinen Hinweis auf das Vorhandensein eines $\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{I})$ -Radikals. Dennoch scheint der vorgestellte Reaktionsweg zu **9** plausibel. Eventuell ist das $\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{I})$ -Radikal so reaktiv, dass es selbst bei tiefen Temperaturen entweder mit sich selbst oder wie in diesem Fall mit dem Molybdänkomplex reagiert.

3.2.2.2 Reaktion mit $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$

Durch die Umsetzung von **1** mit dem Eisenkomplex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ wurde überprüft, ob der Reaktionsweg von **9** auf andere Reagenzien übertragbar ist. Auch hier wird über das Diplumbin **2** nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur das Metalloplumbylen $\text{Ar}^*\text{Pb-Fe}(\text{Cp})(\text{CO})_2$ **10** gebildet (Schema 37).



Schema 37: Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ zu $\text{Ar}^*\text{Pb-Fe}(\text{Cp})(\text{CO})_2$ **10**.

Alle Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können dem Produkt **10** zugeordnet werden. Außerdem konnten Kristalle des Produkts **10** erhalten werden. Aufgrund von Verzwilligungen war es jedoch nicht möglich mittels Kristallstrukturanalyse eine Molekülstruktur zu erhalten. Aus den Messungen konnte die Konnektivität der Verbindung **10** aber bestätigt werden. Für das Element Blei war das Strukturmotiv von **10** zuvor nicht bekannt, für Zinn schon. Das Ferrostannylen $\text{Ar}^*\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ konnte aus der Salzmetathesereaktion von $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$ und $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ gewonnen werden. Durch Belichtung mit UV-Licht konnte das Dimer $[\text{Ar}^*\text{SnFe}(\text{CO})\text{Cp}]_2$ erhalten werden.^[208] Insgesamt weist Verbindung **10** große Ähnlichkeiten in Farbe und NMR-spektroskopische Übereinstimmungen mit der analogen Stannylenverbindung auf. Eine Belichtung war aufgrund der Instabilität von **10** nicht möglich.

Auch in dieser Reaktion hat eine Metathese zwischen den Metall-Metall-Bindungen stattgefunden. Prinzipiell ist der Reaktionsweg für alle Verbindungen mit einer M-M-Bindung denkbar und öffnet damit ein großes Forschungsgebiet. Bisher wurde jedoch noch von keiner neuen Verbindung, die über diesen Reaktionsweg hergestellt wurde, berichtet.

3.2.3 Reaktionen mit Verbindungen der Gruppe 14

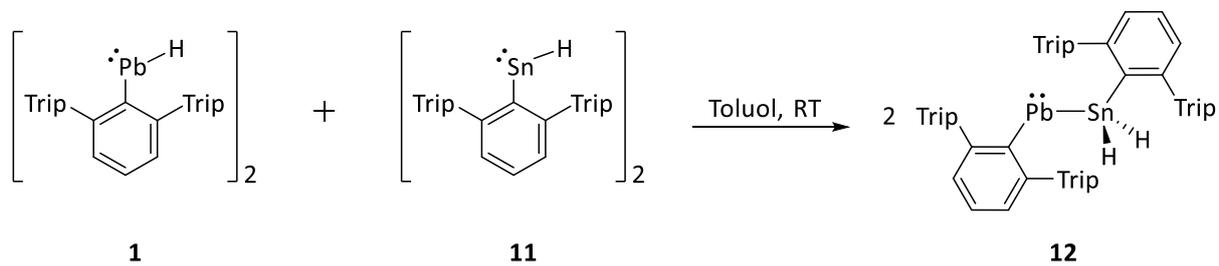
Während es zahlreiche Beispiele für Verbindungen gibt, die eine Blei-Blei-Bindung besitzen,^[16] sind nur sehr wenige Verbindungen bekannt, die gemischte Gruppe 14 Element-Bindungen enthalten (Pb-Ge und Pb-Sn).^[209-216] Hier konnte *Dräger et al.* in den 1990er Jahren eine Reihe an gemischten Hexaaryl-Verbindungen der Form $\text{Ar}_3\text{Pb-EAr}_3$ ($\text{Ar} = \text{Ph}, \text{o,p-Tol}, \text{Xyl}$; $\text{E} = \text{Sn}, \text{Ge}$) darstellen. Als Ausgangsverbindungen nutzte er das Blei-Anion Ar_3PbLi und die Halogenid-Verbindung Ar_3EX .^[212-215] Einzig die Verbindungen von *Klinkhammer et al.* $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Ge}]_2\text{Pb}$ und das Distannyl- $(\text{Ar}_3\text{Sn})_2\text{Pb}$ und Arylstannylplumbylen Ar_3SnPbAr ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{2-2,6}$) von *Drost et al.* sind isolierte Verbindungen, die ein zweiwertiges Bleiatom enthalten, das an ein Germanium- oder Zinnatom gebunden ist.^[209, 216] In den folgenden Kapiteln wird die Reaktion des Bleihydrids $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit niedervalenten Hydridverbindungen der Gruppe 14 und intramolekularen Tetrylen-Lewis-Addukten untersucht.

3.2.3.1 Hydridverbindungen der Gruppe 14

Anmerkung: Teile dieses Kapitels sind in der Bachelorarbeit von *Kevin Wörn* berücksichtigt worden.^[14]

Reaktion mit $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$: Die Umsetzung des Bleihydrids **1** mit dem Zinnhydrid **11** erfolgte bei Raumtemperatur (Schema 38). Bei Zugabe von **11** verfärbt sich die Lösung sofort dunkelgrün. Neben wenig Diplumbin **2**, hat sich ausschließlich das Stannylplumbylen $\text{Ar}^*\text{PbSn}(\text{H})_2\text{Ar}^*$ **12** gebildet. Verbindung **12** kann als

dunkelgrüner Feststoff, jedoch nicht in Form von Kristallen, isoliert werden. Verbindung **12** ist aus den Arbeiten von *Maudrich* bekannt.^[9]



Schema 38: Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ **11** zu $\text{Ar}^*\text{PbSn}(\text{H})_2\text{Ar}^*$ **12**.

Im ^1H -NMR-Spektrum ist ein markantes Signal bei 19.00 ppm zu sehen (Abbildung 8). Das Signal kann in Verbindung **12** den zinngebundenen Wasserstoffatomen zugeordnet werden. Aufgrund der Nähe zum Bleiatom erfahren sie einen β -SO-HALA-Einfluss und die damit verbundene Tieffeldverschiebung (siehe 3.2.1.1). Zusätzlich weist das Signal sowohl Zinn- als auch Bleisatelliten auf. Die Zinnsatelliten mit einer Kopplungskonstanten von 1254 Hz können klar einer $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung zugeordnet werden.^[217, 218] Die breiten Bleisatelliten mit einer Kopplung von circa 190 Hz sind dementsprechend einer $^2J_{207\text{Pb-H}}$ -Kopplung zuzuordnen.^[168, 169]

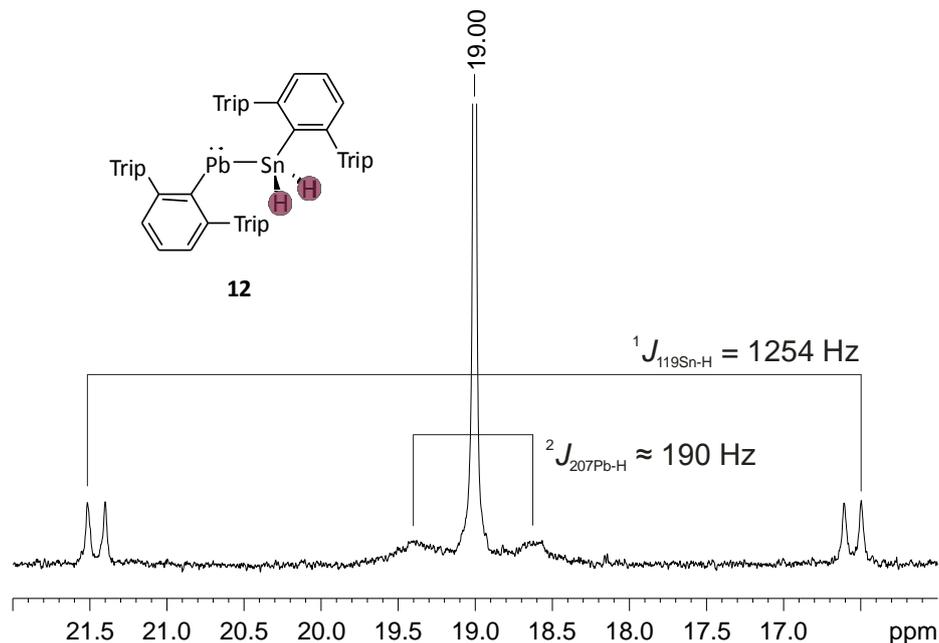
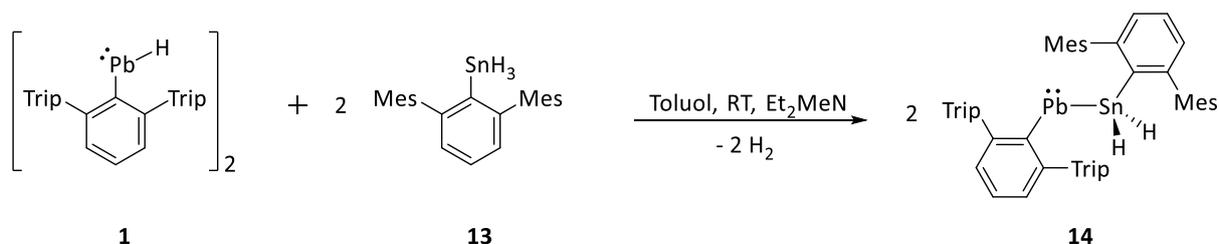


Abbildung 8: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (250.13 MHz, Tol- d_8) des Stannyplumbylens **12**, Hydridsignal mit Satelliten und den entsprechenden Kopplungskonstanten.

Die Zuordnung der einzelnen Signale von **12** im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum fällt aufgrund des identischen Terphenyl-Liganden Ar^* an beiden Metallatomen schwer. Aus diesem Grund und wegen der verbesserten Kristallisationseigenschaften wurde im nächsten Schritt das Bleihydrid **1** mit dem *in situ* erzeugten $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_4$ umgesetzt.

Reaktion mit $\text{Ar}'\text{SnH}_3$: Da das Zinnhydrid $[\text{Ar}'\text{SnH}]_4$ schwer löslich und kaum reaktiv ist, wurde es *in situ* aus dem Zinntrihydrid $\text{Ar}'\text{SnH}_3$ **13** durch Zugabe von Diethylmethylamin Et_2MeN hergestellt.^[219] Hierbei kann angenommen werden, dass das Zinnhydrid als Monomer $[\text{Ar}'\text{SnH}]$ erzeugt wird und sofort mit **1** reagiert. Bei Zugabe von **13** zu dem Organobleihydrid **1** ist keine Farbänderung zu beobachten. Erst nach Zugabe eines großen Überschuss (20 Äq.) an Et_2MeN findet eine Reaktion statt, die Reaktionslösung färbt sich tiefblau. Es wird das Stannylplumbylen $\text{Ar}'\text{PbSn}(\text{H})_2\text{Ar}'$ **14** in einer Ausbeute von 80 % erhalten (Schema 39).



Schema 39: Reaktion von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **1** mit $\text{Ar}'\text{SnH}_3$ **13** zu $\text{Ar}'\text{PbSn}(\text{H})_2\text{Ar}'$ **14**.

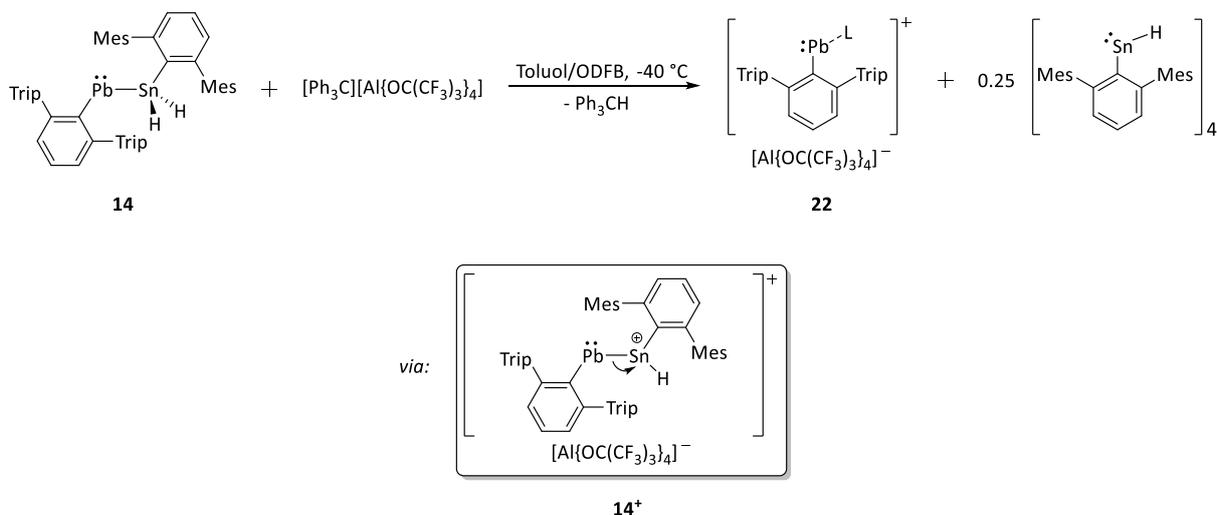
Verbindung **14** konnte schon zuvor von *Maudrich* aus der Salzmetathesereaktion von $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}'\text{SnH}_2]$ und $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ hergestellt werden.^[2] Die NMR-spektroskopischen Daten inklusive des markanten Signals der zinngebundenen Wasserstoffatome im ^1H -NMR-Spektrum bei 16.42 ppm mit Zinn- und Bleisatelliten analog zu **12** (siehe Abbildung 8) stimmen überein.

Im Gegensatz zu der Synthese von *Maudrich* findet bei der Reaktion von **1** mit $[\text{Ar}'\text{SnH}]$ eine Hydridübertragung vom Blei- auf das Zinnatom statt.^[2] Generell kann das mit dem Trend der erhöhten Stabilität niedriger Oxidationsstufen und verringerter Stabilität hoher Oxidationsstufe absteigend in der Gruppe 14 von Germanium über Zinn nach Blei begründet werden. Formal hat eine oxidative Addition am Zinnhydrid stattgefunden von +2 in $[\text{Ar}'\text{SnH}]$ nach +4 in **14**. Wobei es auch nur als einer Verschiebung der Hydride zu einem der möglichen Isomere für Verbindungen der Art $[\text{REH}]_2$ (siehe Schema 11) angesehen werden kann. Sowohl im Festkörper als auch in Lösung kann nur das Stannylplumbylen **14** beobachtet werden. Diese Beobachtungen geben einen weiteren Einblick in die Mobilität von Wasserstoffatomen in niedervalenten Hydridverbindungen der Gruppe 14. Zudem kann die Bildung des Produkts **14** nur durch das Vorhandensein von monomeren Edukten, sowohl des Bleihydrids $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ als auch des Zinnhydrids $[\text{Ar}'\text{SnH}]_4$, plausibel erklärt werden. Spektroskopische Hinweise dafür konnten aber nicht gefunden werden. Weitere Untersuchungen dazu wurden mit dem $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ (siehe 3.4) und $\text{Dip}^{\text{pp}}\text{NacNacPbH}$ (siehe 3.6) in späteren Kapiteln durchgeführt.

Reaktivität von $\text{Ar}'\text{PbSn}(\text{H})_2\text{Ar}'$ **14:** Mit Verbindung **14** als Ausgangsstoff sollte es prinzipiell möglich sein durch Entfernen der zinngebundenen Wasserstoffatome eine Mehrfachbindung zwischen dem Zinn- und Bleiatom zu erhalten. Eine Verbindung der Art $\text{R-Pb}\equiv\text{Sn-R}$ ist bisher völlig unbekannt. Gruppe 14-Dreifachbindungen sind dafür bekannt, Kohlenstoffmehrfachbindungen zu aktivieren. So konnte beispielsweise *Sasamori et al.* mit Hilfe des Digermins $\text{TbbGe}\equiv\text{GeTbb}$ ($\text{Tbb} = \text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6-}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\text{-4-}^t\text{Bu}]$) Acetylene cyclotrimerisieren und so Benzol-Derivate herstellen.^[220] Mit zwei unterschiedlichen Gruppe 14-Elementen könnten deren verschiedenen Eigenschaften genutzt werden, um neuartige Reaktionen

durchzuführen. Aus diesem Grund wurde versucht eine gemischte Gruppe 14-Element-Dreifachbindung herzustellen.

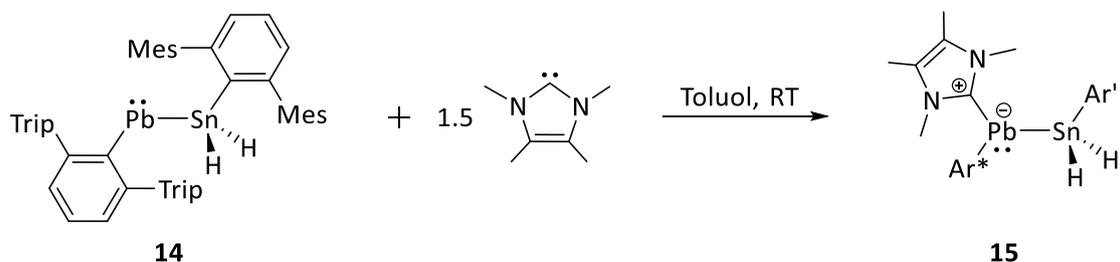
Reaktion mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$: Mit dem Trityl-Salz des schwach koordinierenden Aluminats $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ wurde versucht von **14** ein Hydrid zu abstrahieren, um zu Verbindung **14⁺** zu gelangen. **14⁺** wäre eine Vorstufe, die nach Entfernen eines weiteren Wasserstoffatoms zu der gewünschten Zielverbindung $\text{Ar}^*\text{Pb}\equiv\text{SnAr}'$ führen könnte. Mit Hilfe der starken Lewis-Säure, das Trityl-Kation, war es zuvor gelungen Hydride am Germanium- und Zinnatom der Terphenylverbindungen Ar^*EH_3 ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) zu abstrahieren (siehe Schema 19).^[175] Nach Zugabe von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ zu der dunkelblauen Lösung von **14** färbt sich die Lösung, auch bei tiefen Temperaturen, sofort rot. Im ^1H -NMR-Spektrum ist die Bildung des Triphenylmethans Ph_3CH unter anderem durch ein Signal bei 5.14 ppm zu sehen. Zusätzlich ist das Signal für die zinngebundenen Wasserstoffatome von **14** bei 16.42 ppm verschwunden. Die Hydridabstraktion von **14** war erfolgreich. Jedoch lässt sich über NMR-spektroskopische Untersuchungen und Analyse isolierter Kristalle die Bildung des Bleikations $[\text{Ar}^*\text{Pb-L}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ **22** ($\text{L} = \text{Lösemittel}$) bestätigen (Schema 40). Ausführliche Angaben zur Synthese und Charakterisierung von Verbindung **22** erfolgt in einem späteren Kapitel (siehe 3.2.4). Die gewünschte Verbindung **14⁺** scheint unter den gewählten Bedingungen nicht stabil zu sein und kann höchstens als Zwischenstufe formuliert werden.



Schema 40: Reaktion von **14** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ zu der vermuteten Zwischenstufe **14⁺** und Weiterreaktion zu $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{L})][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ **22** und $[\text{Ar}'\text{SnH}]_4$.

Da das Bleikation **22** als ein Produkt identifiziert werden konnte, wird vermutet, dass sich außerdem das Zinnhydrid $[\text{Ar}'\text{SnH}]_4$ gebildet hat. Aufgrund dessen geringer Löslichkeit kann es im ^1H -NMR-Spektrum jedoch nur erahnt werden. Unabhängig davon ist die Blei-Zinn-Bindung in Verbindung **14** gebrochen. Die Bildung des Bleikations **22** scheint gegenüber der Stabilität von **14⁺** favorisiert zu sein. Daher wurde im nächsten Schritt versucht Verbindung **14** zunächst über ein Carben zu stabilisieren.

Reaktion mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$: Die Umsetzung von **14** mit 1.5 Äquivalenten $^{\text{Me}}\text{NHC}$ erfolgt in Toluol bei Raumtemperatur, es entsteht sofort eine braune Lösung (Schema 41). Es wurde ein Überschuss an NHC verwendet, da sonst die Reaktion nicht vollständig abläuft. Überschüssiges NHC kann anschließend unter vermindertem Druck entfernt werden. Nach Aufarbeitung kann das NHC-stabilisierte Stannylplumbylen **15** in einer kristallinen Ausbeute von 60 % isoliert werden.



Schema 41: Reaktion von $\text{Ar}^*\text{PbSn}(\text{H})_2\text{Ar}'$ **14** mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$ zu $\text{Ar}^*\text{Pb}(^{\text{Me}}\text{NHC})\text{Sn}(\text{H})_2\text{Ar}'$ **15**.

Das Carben koordiniert in das leere p-Orbital des Bleiatoms, die Wasserstoffatome am Zinn bleiben erhalten. Eine Strukturanalyse der Kristalle aus einer konzentrierten Toluol-Lösung bei -40°C ermöglichte es, eine Molekülstruktur von **15** zu erhalten (Abbildung 9).

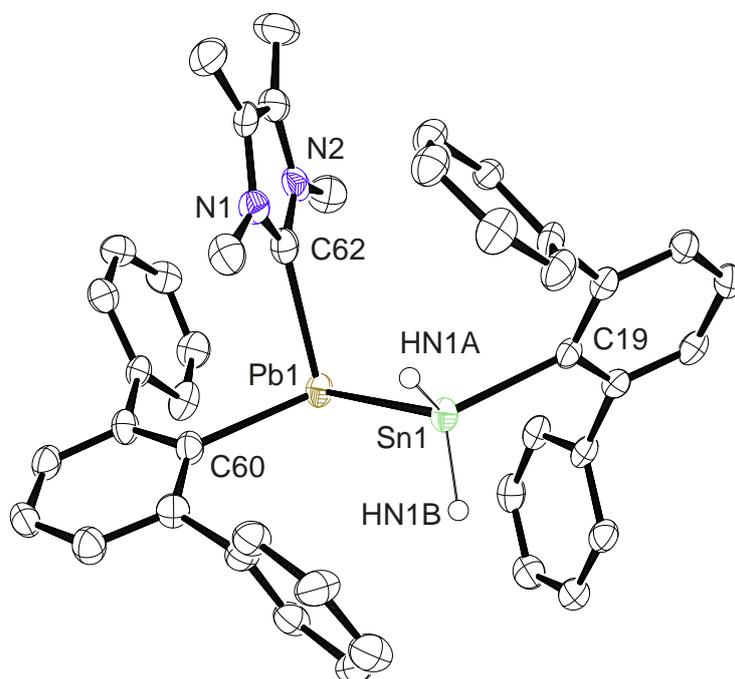


Abbildung 9: Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{Pb}(^{\text{Me}}\text{NHC})\text{Sn}(\text{H})_2\text{Ar}'$ **15** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die i Pr- und Me-Gruppen der Terphenyleinheiten, eine Fehlordnung des Zinn- und Bleiatoms und alle Wasserstoffatome außer HN1A und HN1B sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Eine Auswertung der Bindungsabstände und -winkel sind aufgrund der Fehlordnung nicht möglich, die Werte unterscheiden sich zu stark.

Eine Fehlordnung innerhalb der Molekülstruktur von **15** sorgt dafür, dass eine Diskussion der Bindungsabstände und –winkel nicht möglich ist. Dennoch sind die Koordination des NHCs am Bleiatom und die tetraedrische Struktur am Zinnatom, die das Vorhandensein der Wasserstoffatome HN1A und HN1B bestätigt, zu sehen. Zudem sind die Terphenyl-Liganden *trans* zueinander abgewinkelt und um fast 90° verdreht, sodass die Trip- und Mes-Reste maximal weit voneinander entfernt sind.

Im aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **15** sind die Signale für die zinngebundenen Wasserstoffatome sehr charakteristisch (Abbildung 10). Im Vergleich zum Edukt **14**, das ein Signal bei 16.42 ppm aufweist, ergeben die Wasserstoffatome in **15** zwei Dubletts mit einer Verschiebung von 7.98 ppm und 4.52 ppm. Die Wasserstoffatome sind nicht mehr äquivalent und koppeln zueinander. Die verringerte Tieffeldverschiebung im Vergleich zu **14** ist ein Anzeichen für den verminderten Einfluss des Bleiatoms auf die Wasserstoffatome. Zudem scheint ein Wasserstoffatom einen größeren Einfluss durch das Bleiatom zu erfahren als das andere, sichtbar durch die größere Tieffeldverschiebung von 7.98 ppm im Vergleich zu 4.52 ppm (siehe 3.2.1.1). Darüber hinaus weist das Signal bei 7.98 ppm Bleisatelliten mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{207\text{Pb-H}} = 180$ Hz auf. Bleisatelliten sind für das Signal bei 4.52 ppm nicht zu finden. Zinnsatelliten hingegen weisen beide Signale mit ähnlichen Kopplungskonstanten von $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1282$ Hz bzw. $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1254$ Hz auf. Ob der größere Einfluss des Bleiatoms durch räumliche Nähe oder aus anderen Gründen verursacht wird, konnte nicht geklärt werden.

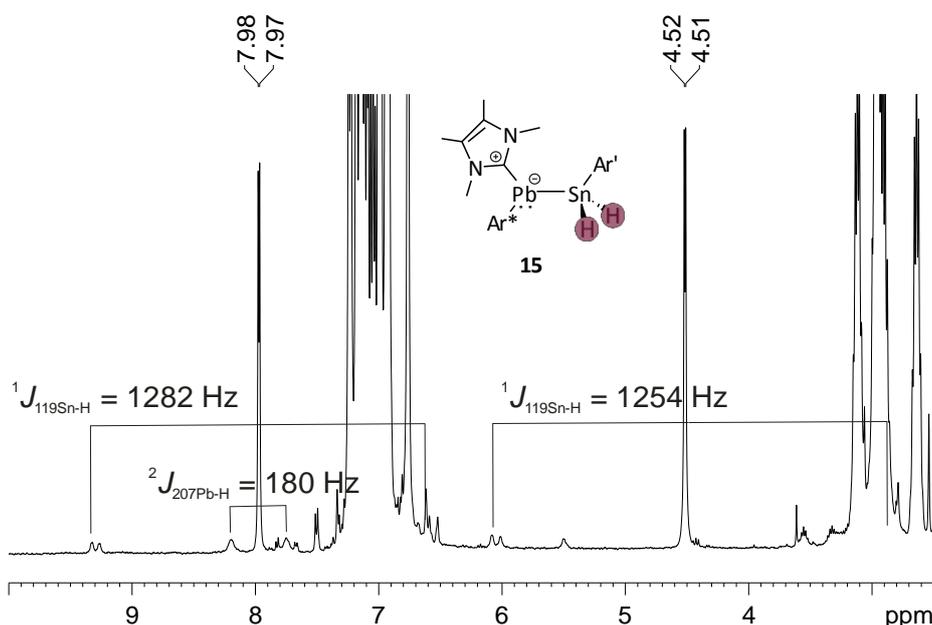


Abbildung 10: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (400.11 MHz, C_6D_6) von **15**, die Signale der zinngebundenen Wasserstoffatome und deren Satelliten mit den entsprechenden Kopplungskonstanten sind eingezeichnet.

Für Verbindung **15** konnte im ^{119}Sn -NMR-Spektrum das zu erwartende Dublett von Dublett bei -42 ppm gefunden werden. Die Aufspaltung kann auf die unterschiedliche Kopplung zu den Wasserstoffatomen zurückgeführt werden. Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das entsprechende Singulett bei gleicher Verschiebung zu finden. Eine Hochfeldverschiebung von über 1200 ppm im Vergleich zum Edukt **14** (1199 ppm) hat

stattgefunden.^[2] Der Einfluss des Bleiatoms auf das Zinnatom scheint gravierend abgenommen zu haben (siehe 3.2.1.1). Die Verschiebung befindet sich nun in einem Bereich, der für vierfachkoordiniertes Zinn üblich ist.^[217, 218] Das ²⁰⁷Pb-NMR-Spektrum zeigt ebenfalls eine große Hochfeldverschiebung des Signals im Vergleich zum Edukt **14**, von 8885 ppm zu 1390 ppm.^[2] Neben der Erhöhung der Koordinationszahl am Bleiatom von zwei auf drei, scheint das Carben zusätzlich für eine starke Hochfeldverschiebung zu sorgen. Eine solche Beobachtung wurde auch schon bei dem Bleihydrid [Ar*PbH]₂ **1** (3736 ppm) und dessen Carben-stabilisiertes Produkt Ar*PbH(MeNHC) (834 ppm) gemacht.^[107] Die beobachtete stärkere Abschirmung des Bleiatoms hängt unmittelbar mit dem geringeren Einfluss gegenüber benachbarten Atomen zusammen. Als Multiplizität des Signals im ²⁰⁷Pb-NMR-Spektrum ist ein Dublett mit einer Kopplung von ²J_{207Pb-H} = 180 Hz zu beobachten. Die Kopplung deckt sich mit der im ¹H-NMR-Spektrum gefundenen Kopplung des tieffeldverschobenen Wasserstoffatoms am Zinnatom bei 7.98 ppm (siehe Abbildung 10). Das entkoppelte ²⁰⁷Pb{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei gleicher Verschiebung.

Ein größerer Überschuss an MeNHC (> 3 Äq) führt zum Bruch der Blei-Zinn-Bindung in **14**. So konnten unter anderem die Verbindungen Ar'Sn(MeNHC)Sn(H)₂Ar' und Ar*PbH(MeNHC) identifiziert werden.^[107, 219] Die erhoffte Abstraktion der Wasserstoffatome durch ein freies NHC, wie sie in der Literatur bekannt ist, konnte nicht erreicht werden.^[221] Die Bildung von Ar*PbH(MeNHC) zeigt aber, dass die Hydride in **14** mobil sind. Die Verbindung kann nur entstehen, wenn sich ein Wasserstoffatom am Blei befindet. Zu einem gewissen Anteil wird **14** daher als ein anderes Isomer vorliegen (siehe Schema 11).

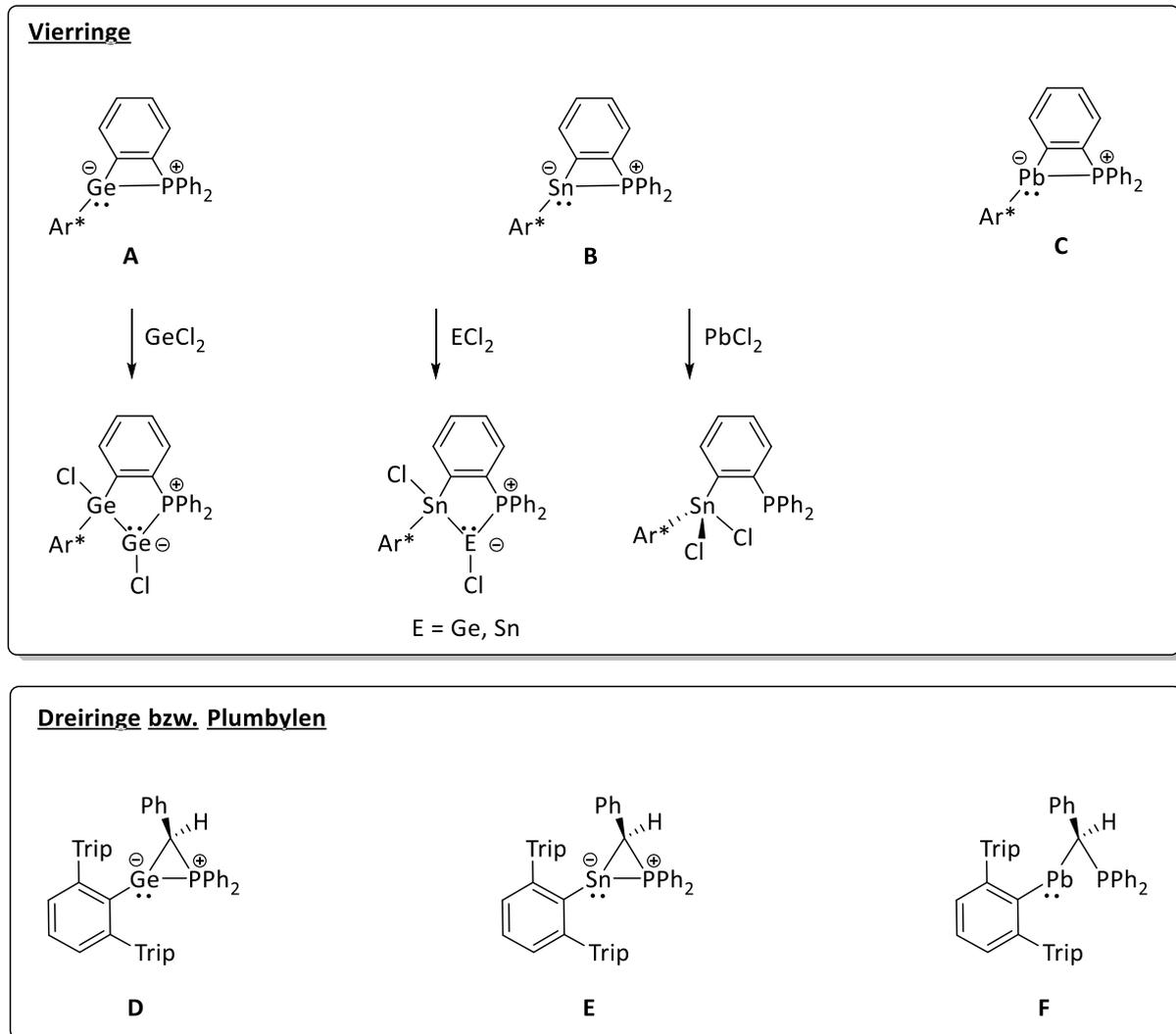
Das Carben scheint großen Einfluss auf das Bleiatom von Verbindung **15** zu haben. Ob eine zusätzliche Stabilisierung erreicht werden konnte, wird durch den erneuten Versuch, ein Hydrid mit Hilfe der Lewis-Säure [Ph₃C][Al{OC(CF₃)₃}]₄ zu entfernen, geprüft.

Reaktion von 15 mit [Ph₃C][Al{OC(CF₃)₃}]₄: Bei Zugabe des Trityl-Salzes zu **15** bildet sich eine grüne Suspension. Im gemessenen ¹H-NMR-Spektrum ist die Bildung von Ph₃CH zu sehen (5.43 ppm), die markanten Signale des Bleikations **22** jedoch nicht. Insgesamt scheint ein Produktgemisch entstanden zu sein, kein Produkt konnte dabei isoliert werden. Dennoch scheint eine andere Reaktion im Vergleich zu **14** stattgefunden zu haben. Es bedarf aber noch weiterer Untersuchungen.

3.2.3.2 Intramolekulare Tetrylen-Lewis-Addukte

Teile der Doktorarbeit von *Krebs* aus der Arbeitsgruppe *Wesemann* beschäftigten sich mit der Insertion der Gruppe 14-Halogenide EX₂ (E = Ge, Sn, Pb) in intramolekulare Tetrylen-Lewis-Addukte der Form Ar*E(o-C₆H₄)PPh₂ (E = Ge **A**, Sn **B**) (Schema 42).^[6, 222, 223] Mit den elektrophilen Germanium- und Zinndihalogeniden GeCl₂·Dioxan und SnCl₂ war es möglich in die Zinn-Phosphor-Bindung der Verbindung Ar*Sn(o-C₆H₄)PPh₂ **B** zu insertieren und einen Chlorid-Liganden auf das Zinnatom von **B** zu übertragen. Das PbCl₂ führte hingegen zu einer Redoxreaktion, in der sich elementares Blei und die zweifach chlorierte Zinn-Verbindung Ar*Sn(Cl)₂(o-C₆H₄)PPh₂ bildete.^[222] Im Fall des Germanium-Analogon Ar*Ge(o-C₆H₄)PPh₂ **A** konnte das GeCl₂ insertiert werden. Das Produkt konnte anschließend reduziert und das Digermavinyliden Ar*Ge{C₆H₄(o-PPh₂)}Ge erzeugt werden. Eine Insertion des

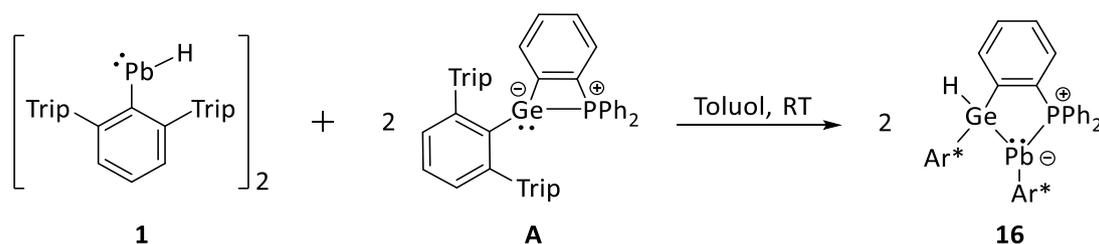
Bleihalogenids war auch hier nicht erfolgreich.^[223] Im nachfolgenden Kapitel wird die Insertion des zweiwertigen Bleihydrids **1** in die intramolekularen Tetrylen-Lewis-Addukte $\text{Ar}^*\text{E}(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ (E = Ge **A**, Sn **B**, Pb **C**) und $\text{Ar}^*\text{E}(\text{CH}(\text{Ph}))\text{PPh}_2$ (E = Ge **D**, Sn **E**, Pb **F**) untersucht.^[185, 224, 225] Die Verbindungen **A**, **B** und **C** werden im Folgenden als Germanium-, Zinn- bzw. Blei-Vierring und Verbindungen **D** und **E** als Germanium- bzw. Zinn-Dreiring abgekürzt.



Schema 42: Die intramolekularen Tetrylen-Lewis-Addukte **A-F** und Produkte der Insertion von ECl_2 (E = Ge, Sn, Pb) mit $\text{Ar}^*\text{E}(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ (E = Ge **A**, Sn **B**).^[185, 222-225]

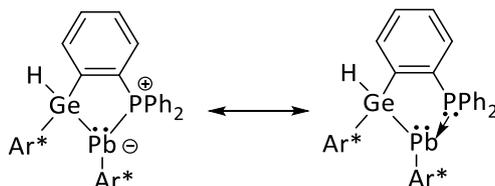
Reaktion mit $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$: Die Umsetzung von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit dem Germanium-Vierring $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ **A** erfolgt in Toluol bei Raumtemperatur (Schema 43). Sofort ist ein Farbumschlag der Reaktionslösung von orange nach rot zu beobachten. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, dass sich Verbindung $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{o-PPh}_2)\}\text{PbAr}^*$ **16** zu 86 % gebildet hat, die restlichen Prozent können einem nicht weiter identifizierten Nebenprodukt zugeordnet werden. Nach einigen Wochen kann aus einer konzentrierten Toluol-Lösung bei -40°C das Produkt **16** in einer kristallinen Ausbeute von 62 % gewonnen werden. Die roten

Kristalle sind nur in stark polaren Lösemitteln wie THF löslich. Auch unter inerten Bedingungen ist eine Zersetzung von **16** nach zwölf Stunden bei Raumtemperatur in Lösung beobachtbar.



Schema 43: Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ **A** zu $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{o-PPh}_2)\}\text{PbAr}^*$ **16**.

Das Organobleihydrid **1** hat oxidativ an das Germaniumatom des Vierrings **A** addiert und gleichzeitig in die Germanium-Phosphor-Bindung inseriert. Die Hydrid-Blei-Bindung in **1** wurde gebrochen und das Hydrid auf das Germaniumatom des Vierrings **A** übertragen. Es hat sich der fünfgliedrige Heterozyklus **16** gebildet. In Schema 44 sind die mesomeren Grenzstrukturen von Verbindung **16** gezeigt. Prinzipiell kann Verbindung **16** auch als ein zweifachgebundenes Plumblylen mit leerem p-Orbital angesehen werden, in das das freie Elektronenpaar des Phosphors doniert.



Schema 44: Mesomere Grenzstrukturen von **16**.

Verbindung **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In Abbildung 11 ist der Fünfring zu sehen, der sich aus den Atomen Pb1-P2-C1-C2-Ge1 gebildet hat. Der Pb1-Ge1-Bindungsabstand von 2.8176(5) Å ist länger als andere in der Literatur beschriebene Bindungen. Deutlich länger als bei vierwertigen Bleiverbindungen wie $\text{Ar}_3\text{Ge-PbAr}_3$ (2.599 - 2.642 Å) und etwas länger als in den bekannten Plumblylenen $[\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{Pb}$ 2.733 Å und $\text{Ar}^*\text{PbGe}(\text{H})_2\text{Ar}'$ 2.730 Å.^[2, 209, 214, 215] Der größere Abstand könnte durch den hohen sterischen Anspruch der Terphenyl-Liganden verursacht werden, der eine nähere Koordination verhindert. Der Pb1-P2-Abstand von 2.8854(9) Å befindet sich im Bereich für intra- und intermolekulare Phosphor-Addukte von Plumblylenen (2.74 - 2.96 Å).^[185, 200, 226, 227] Im Vergleich zum Edukt $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ **A** ist der Ge1-P2-Abstand deutlich von 2.506 Å auf 3.343 Å gestiegen.^[185] Es kann davon ausgegangen werden, dass keine Bindung zwischen den Atomen mehr vorhanden ist. Dies geht auch mit der Erhöhung des Ge1-C2-C1-Winkels vom Edukt **A** 106.0(5)° zum Produkt **16** 121.3(3)° einher.^[185] Der C51-Pb1-Ge1-Winkel mit 110.70(8)° ist weniger stark abgewinkelt als in anderen Plumblylene in dieser Arbeit. Dennoch ist in Abbildung 11 zu sehen, dass die Ar^*Pb -Einheit sich aus der Ge1-C2-C1-P2-Ebene erhebt (Torsionswinkel Pb1-Ge1-P2-C1 151.63°), sodass Platz für das freie Elektronenpaar am Bleiatom ist. Der Fünfring **16** nimmt die sogenannte Briefumschlag-Konformation ein, diese scheint die

energetisch günstigste Konformation zu sein. Hier treten große Ähnlichkeiten zu dem analogen Kohlenstoffring Cyclopentan auf. Auch für diesen ist unter anderem die Briefumschlag-Konformation die energetisch günstigste Form, hier liegen die Liganden möglichst weit auseinander.^[186] Das Wasserstoffatom H100 konnte der Fouriermappe entnommen und seine Position frei verfeinert werden. Das Germaniumatom ist tetraedrisch koordiniert. Im Vergleich zu den Insertionsprodukten $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{Cl})\{\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-PPh}_2)\}\text{ECl}$ ($\text{E} = \text{Ge}, 266.9^\circ; \text{Sn } 259.5^\circ$) und $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{Cl})\{\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-PPh}_2)\}\text{GeCl}$ (273.9°) ist das insertierte Gruppe 14-Element im Fall von **16** ($\text{E} = \text{Pb}$) weniger stark pyramidal koordiniert (282.98°).^[222, 223] Dieses Phänomen kann wieder durch den erhöhten Platzbedarf des Terphenyl-Liganden begründet werden, wobei der Ge1-Pb1-P2 -Winkel mit 71.75° besonders klein ist. Dies kann auf die Ausbildung des Fünfrings zurückgeführt werden.

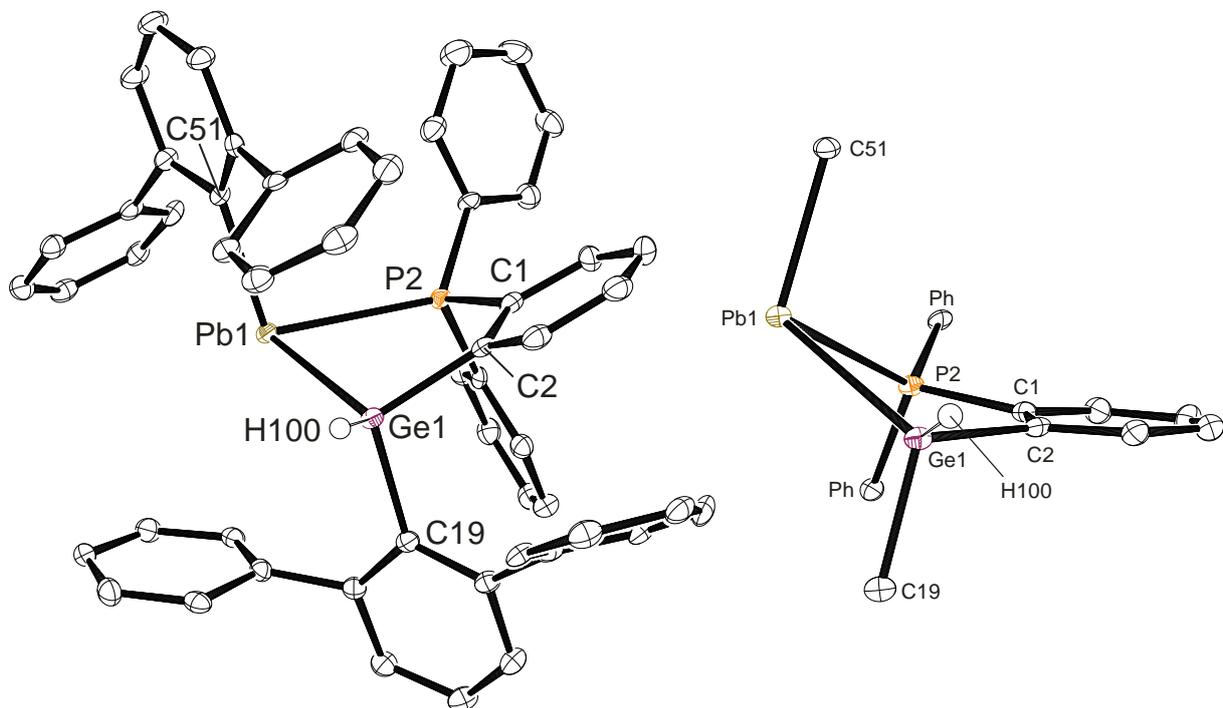


Abbildung 11: Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-PPh}_2)\}\text{PbAr}^*$ **16** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die ^iPr -Gruppen der Terphenyleinheiten, zwei Moleküle kokristallisiertes Toluol und alle Wasserstoffatome außer H100 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Pb1-C51 } 2.406(3)$, $\text{Pb1-Ge1 } 2.8176(5)$, $\text{Pb1-P2 } 2.8854(9)$, $\text{Ge1-C19 } 2.043(3)$, $\text{Ge1-H100 } 1.40(4)$, $\text{Ge1-C2 } 1.996(4)$, $\text{P2-C1 } 1.831(3)$, $\text{C1-C2 } 1.412(5)$, $\text{C51-Pb1-Ge1 } 110.70(8)$, $\text{C51-Pb1-P2 } 100.53(8)$, $\text{Pb1-P2-C1 } 110.51(11)$, $\text{P2-C1-C2 } 118.8(3)$, $\text{C1-C2-Ge1 } 121.3(3)$, $\text{C2-Ge1-Pb1 } 105.45(10)$, $\text{Ge1-Pb1-P2 } 71.75(2)$, $\text{C19-Ge1-Pb1 } 115.39(10)$, $\text{C19-Ge1-C2 } 107.03(14)$, $\text{Pb1-Ge1-P2-C1 } 151.63$.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **16** zeigt eine Vielzahl an Signalen, diese können aber alle dem Produkt zugeordnet werden. Auffällig ist beispielsweise, dass für jede CH-Einheit der Isopropylgruppen des Terphenyl-Liganden, die aufgrund von sechs benachbarten Wasserstoffatomen als Septett im Spektrum erscheinen, ein einzelnes Signal zu sehen ist. Normalerweise können mehrere dieser Einheiten durch Rotation ineinander überführt werden und sind als ein Septett zu sehen. In Verbindung **16** scheint die Rotation stark eingeschränkt

zu sein, sodass alle CH-Einheiten im ^1H -NMR-Spektrum nicht mehr äquivalent sind. Das Hydrid am Germaniumatom ist als Dublett bei 8.15 ppm zu finden. Im Vergleich zu anderen Germaniumhydriden ist das Signal tieffeldverschoben.^[2, 175] Dies kann wie in zuvor beschriebenen Verbindungen auf den Einfluss des Bleiatoms zurückgeführt werden (siehe 3.2.1.1). Die Aufspaltung zum Dublett erfolgt aufgrund der Kopplung zum Phosphoratom von $^3J_{31\text{P-H}} = 12.6$ Hz. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist diese Kopplung jedoch nicht sichtbar. Dafür weist das Signal bei 35.2 ppm Bleisatelliten mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{207\text{Pb-}^{31}\text{P}} = 1486$ Hz auf (Abbildung 12). Die Tieffeldverschiebung des Signals im Vergleich zum Edukt **A** (-26.0 ppm) könnte zum Einen durch den Einfluss des Bleiatoms, zum Anderen durch die Veränderung der Ringgröße und die damit veränderte Geometrie verursacht werden.^[185] Die Verschiebung des Signals für **16** im ^{207}Pb -NMR-Spektrum bei 2656 ppm befindet sich im Bereich für dreifachkoordiniertes Blei (Abbildung 12).^[168, 169] Zudem ist die Kopplung zum Phosphoratom durch die Aufspaltung des Signals zum Dublett, mit der identischen Kopplungskonstante von $^1J_{207\text{Pb-}^{31}\text{P}} \approx 1490$ Hz wie im ^{31}P -NMR-Spektrum, sichtbar.

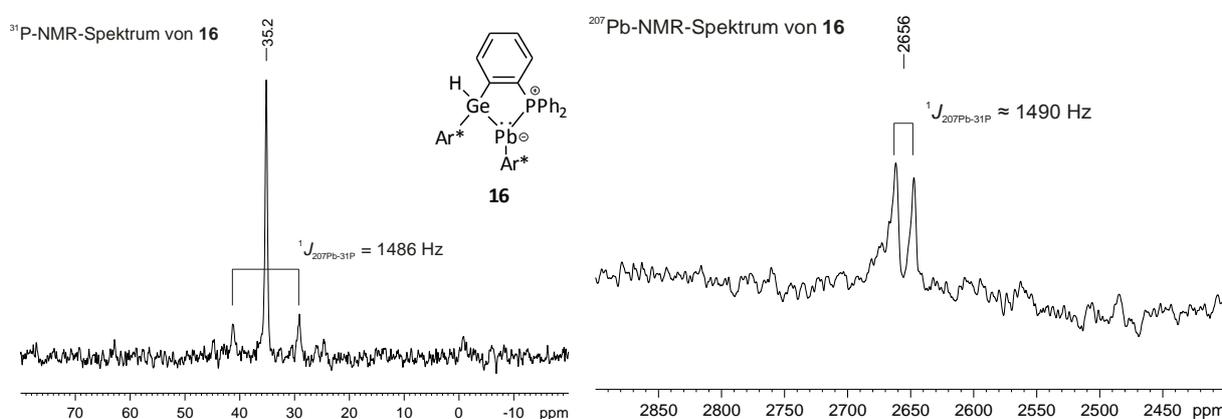
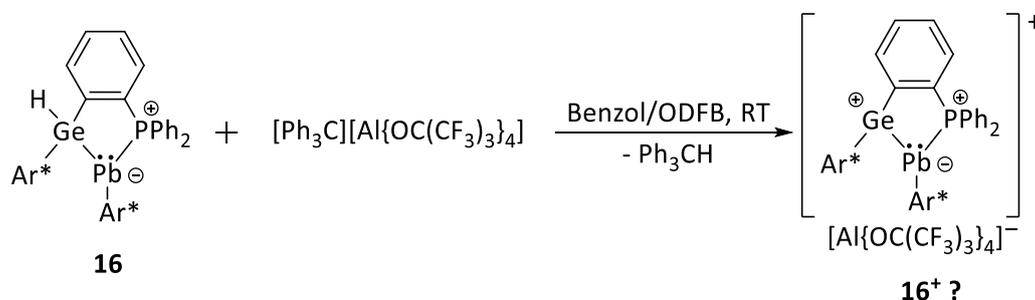


Abbildung 12: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum (121.49 MHz, 298 K, C_6D_6) (links) und ^{207}Pb -NMR-Spektrum (104.63 MHz, 273 K, C_6D_6) (rechts) von Verbindung **16** mit den entsprechenden Kopplungskonstanten.

Zusätzlich wurde ein IR-Spektrum von **16** gemessen, in dem ein markantes Signal bei $\nu = 2011$ cm^{-1} zu finden ist. Das entspricht der Ge-H-Schwingung im Molekül **16**. Für Germanium-Verbindungen ist diese Schwingung generell in einem Bereich zwischen 1722 cm^{-1} und 2083 cm^{-1} zu finden. Elektronenarme Germanium-Verbindungen sind dabei bei höheren Wellenzahlen gegenüber elektronenreichen zu finden.^[141] Das Signal für **16** befindet sich im Bereich, in dem auch die Schwingungen für $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})_2\text{SnAr}'$ ($\nu = 2016$ cm^{-1}) und $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})_2\text{PbAr}'$ ($\nu = 2014$ cm^{-1}) auftreten.^[2] Die Moleküle weisen eine ähnliche Umgebung um das Germaniumatom auf.

Aus vorherigen Arbeiten ist bekannt, dass die Insertion des Bleidichlorids PbCl_2 in den Germanium- und Zinn-Vierling $\text{Ar}^*\text{E}(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ **A** ($\text{E} = \text{Ge}$) und **B** ($\text{E} = \text{Sn}$) nicht erfolgreich war.^[222] Durch den Einsatz des sterisch anspruchsvollen Ar^* -Liganden am Bleiatom ist es jedoch möglich, dieses in die Germanium-Phosphor-Bindung von **A** zu insertieren und zu stabilisieren. Nach dem Vorbild des Digermavinyliden $\text{Ar}^*\text{Ge}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{o-PPh}_2)\}_2\text{Ge}$ wurde versucht eine Doppelbindung zwischen dem Germanium- und Bleiatom in Verbindung **16** zu erreichen.^[223] Dazu

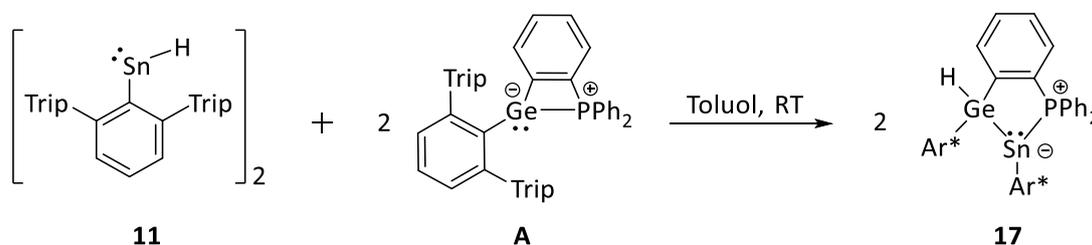
wurde untersucht, ob das Hydrid am Germaniumatom in **16** durch die Lewis-Säure $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ entfernt werden kann (Schema 45). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist die Entstehung von Ph_3CH und damit die Abstraktion des Hydrids zu sehen. Zudem bildet sich im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ein einzelnes, neues Signal bei 22.4 ppm. Ein Produkt konnte jedoch nicht isoliert werden.



Schema 45: Reaktion von $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-PPh}_2)\}\text{PbAr}^*$ **16** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ zu eventuell **16⁺**.

Im Folgenden wird die Insertion des Zinnhydrids $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ **11** in den Germanium-Vierring **A** untersucht, um zu überprüfen, ob die Insertion des Bleihydrids **1** in den Vierring **A** auf andere Elemente übertragbar ist.

Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ mit $\text{Ar}^*\text{Ge}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$: Das Zinnhydrid **11** wird bei Raumtemperatur zum Germanium-Vierring $\text{Ar}^*\text{Ge}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ **A** gegeben, auch hier färbt sich die Reaktionslösung rot (Schema 46). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist ähnlich viele Signale wie in **16** auf, die alle einer Spezies zugeschrieben werden können. Ein Hydridsignal, das dem Produkt $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-PPh}_2)\}\text{SnAr}^*$ **17** zugeordnet werden kann, konnte nicht identifiziert werden. Werden vergleichbare Verbindungen, die ein zinngebundenes Germaniumhydrid besitzen, herangezogen, sollte das Hydridsignal zwischen 3.50 und 5.87 ppm zu finden sein.^[2, 228] Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ist ein Signal bei 27.4 ppm zu sehen, das Zinnsatelliten mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1401$ Hz aufweist (**16**: 35.2 ppm). Das Signal entspricht höchstwahrscheinlich dem Produkt **17**. Über die Integralverhältnisse ist auszumachen, dass sich dieses Produkt zu 60 % gebildet hat. Zudem haben sich zwei nicht genauer identifizierte Nebenprodukte gebildet. Die Reaktion von **11** mit **A** bildet nicht nur ein Produkt wie im Fall des Bleihydrids **1**. Dies könnte an der verringerten Reaktivität des Zinnhydrids **11** verglichen mit **1** liegen.

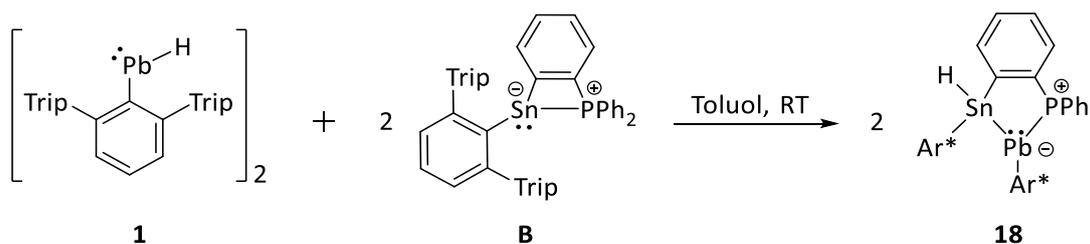


Schema 46: Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ **11** mit $\text{Ar}^*\text{Ge}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ **A** zu $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-PPh}_2)\}\text{SnAr}^*$ **17**.

Eine Isolierung von **17** in einer Menge, die spektroskopisch weiter untersucht werden konnte, war nicht möglich. Nach mehreren Wochen konnten aus einer konzentrierten Toluol-Lösung bei -40°C wenige Kristalle gewonnen werden, diese waren für eine Kristallstrukturanalyse jedoch nicht geeignet.

Im Vergleich zu den Zinn- und Blei-Dihalogeniden ECl_2 ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) war es möglich, die sterisch abgeschirmten Hydridverbindungen $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** und $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ **11** in den Germanium-Vierring **A** zu insertieren (Produkt **16** und **17**).^[6] Im nächsten Schritt wird die Insertion in den Zinn-Vierring **B** untersucht.

Reaktion mit $\text{Ar}^*\text{Sn}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$: Die Reaktionsbedingungen sind analog der Synthese von **16**. Bei Zugabe des Bleihydrids **1** zum Zinn-Vierring $\text{Ar}^*\text{Sn}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ **B** ist ebenfalls eine Rotfärbung zu beobachten (Schema 47). Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen hat eine Umsetzung zu 90 % stattgefunden. Aus einer konzentrierten Toluol-Lösung konnten bei -40°C nach mehreren Wochen Kristalle des Produkts $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-PPh}_2)\}\text{PbAr}^*$ **18** mit einer Ausbeute von 47 % isoliert werden. Als Feststoff kann **18** nur in polaren Lösemitteln wie THF gelöst werden. Das Produkt **18** ist bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen als Feststoff mehrere Wochen stabil, jedoch ist in Lösung eine Zersetzung nach zwölf Stunden beobachtbar.



Schema 47: Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit $\text{Ar}^*\text{Sn}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ **B** zu $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-PPh}_2)\}\text{PbAr}^*$ **18**.

Wie in Verbindung **16** und **17** hat das Bleihydrid **1** an den Zinn-Vierring **B** oxidativ addiert, das Hydrid wurde dabei auf das Zinnatom übertragen. Gleichzeitig insertiert das Bleiatom in die Sn-P-Bindung, sodass sich der fünfgliedrige Heterozyklus **18** bildet. Für die Verbindung **18** sind die gleichen mesomeren Grenzstrukturen wie in Verbindung **16** denkbar (siehe Schema 44).

Der Fünfring **18** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ (Abbildung 13). Der Pb1-Sn1-Abstand ist mit $2.9694(6)$ Å etwas größer als andere bekannte Zinn-Blei-Abstände, die in einem Bereich von 2.809 Å und 2.948 Å liegen.^[2, 210, 212-216] Der Abstand liegt nahe derer der Plumbylene Ar_3SnPbAr (2.8734 Å) und $(\text{Ar}_3\text{Sn})_2\text{Pb}$ (2.9283 Å, 2.9483 Å) ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{2-2,6}$) von *Drost et al.* und $\text{Ar}^*\text{PbSn}(\text{H})_2\text{Ar}'$ (2.9077 Å) von *Wesemann et al.*^[2, 216] Der Pb1-P1-Abstand von $2.9068(19)$ Å ist sehr ähnlich zu dem Abstand in Verbindung **16** ($2.8854(9)$ Å), auch er liegt im Bereich für intra- oder intermolekular Phosphor-stabilisierte Plumbylene ($2.74 - 2.96$ Å).^[185, 200, 226, 227] Die Erhöhung des Sn1-P1-Abstandes auf 3.441 Å und des Sn1-C44-C36-Winkels auf $120.7(5)^{\circ}$ im Vergleich zum Edukt **B** (2.749 Å, 108.8°) beweist, dass die Zinn-Phosphor-Bindung gebrochen wurde.^[225] Zudem ist zu beobachten, dass sich die Ar^*Pb -Einheit aus der Sn1-P1-C36-C44-Ebene hebt (Torsionswinkel Pb1-Sn1-P1-C36 152.91°). Die Ausbildung der Briefumschlag-Konformation, wie schon in **16** beobachtet, kann

unter anderem auf den erhöhten Platzbedarf des Terphenyl-Liganden zurückgeführt werden.^[186] Das Zinnatom Sn1 ist tetraedrisch koordiniert. Das dreifachkoordinierte Bleiatom ist pyramidal koordiniert. Gründe dafür könnten das noch vorhandene freie Elektronenpaar am Bleiatom und der sterische Anspruch des Terphenyl-Liganden sein.

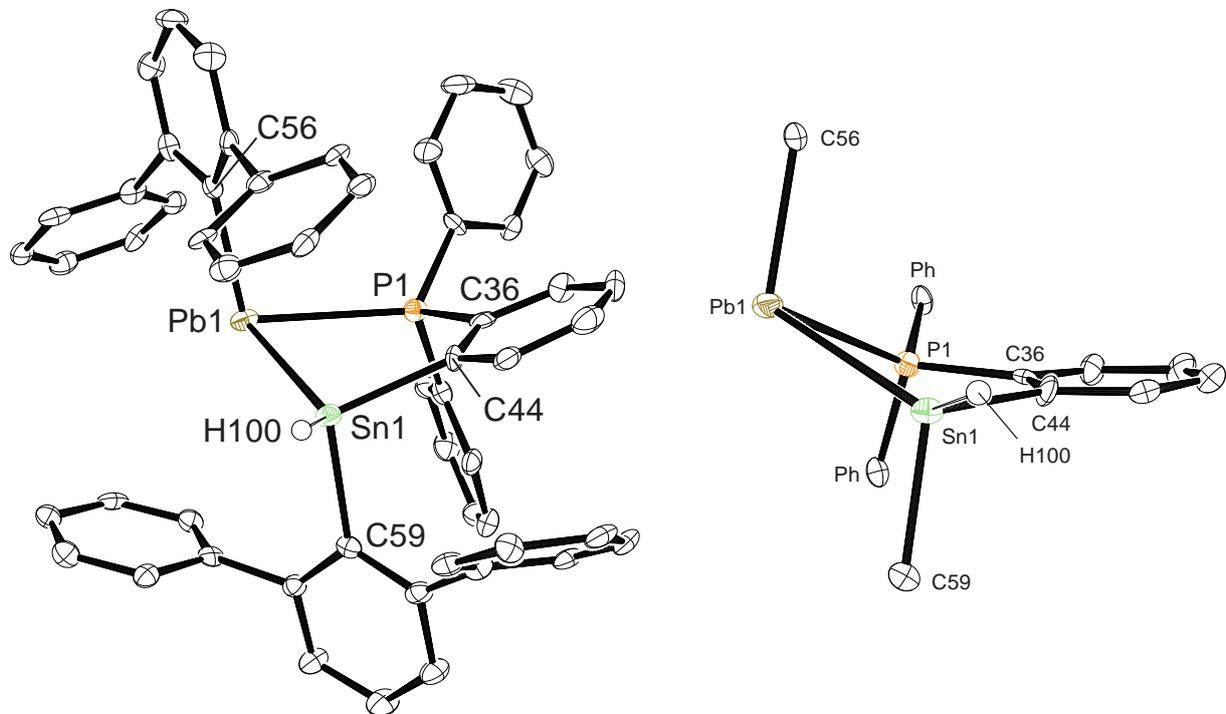


Abbildung 13: Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-PPh}_2))\text{PbAr}^*$ **18** in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die ^iPr -Gruppen der Terphenyleinheiten, zwei Moleküle kokristallisiertes Toluol und alle Wasserstoffatome außer H100 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pb1-C56 2.391(7), Pb1-Sn1 2.9694(6), Pb1-P1 2.9068(19), Sn1-C59 2.225(7), Sn1-H100 1.63(7), Sn1-C44 2.202(7), P1-C36 1.839(7), C36-C44 1.398(10), C56-Pb1-Sn1 109.48(16), C56-Pb1-P1 102.13(17), Pb1-P1-C36 115.1(2), P1-C36-C44 119.4(5), C36-C44-Sn1 120.7(5), C44-Sn1-Pb1 102.77(18), Sn1-Pb1-P1 71.69(4), C59-Sn1-Pb1 114.94(17), C59-Sn1-C44 105.8(3), Pb1-Sn1-P1-C36 152.91.

Aufgrund der eingeschränkten Rotation der Terphenyl-Liganden in Lösung weist das ^1H -NMR-Spektrum von **18** eine Vielzahl an Signalen auf. Das Signal des Hydrids H100 am Zinnatom ist bei 10.86 ppm zu finden, es weist Kopplungen zum Zinn-, Blei- und Phosphoratom auf (Abbildung 14). Die große Kopplungskonstante zum Zinnatom von $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1248$ Hz zeigt klar, dass sich das Wasserstoffatom am Zinn befindet.^[217, 218] Die kleineren Kopplungskonstanten zum Blei- von $^2J_{207\text{Pb-H}} \approx 205$ Hz und Phosphoratom von $^3J_{31\text{P-H}} = 8.4$ Hz bestätigen weiter, dass Verbindung **18** in Lösung die gleiche Struktur wie im Festkörper aufweist.

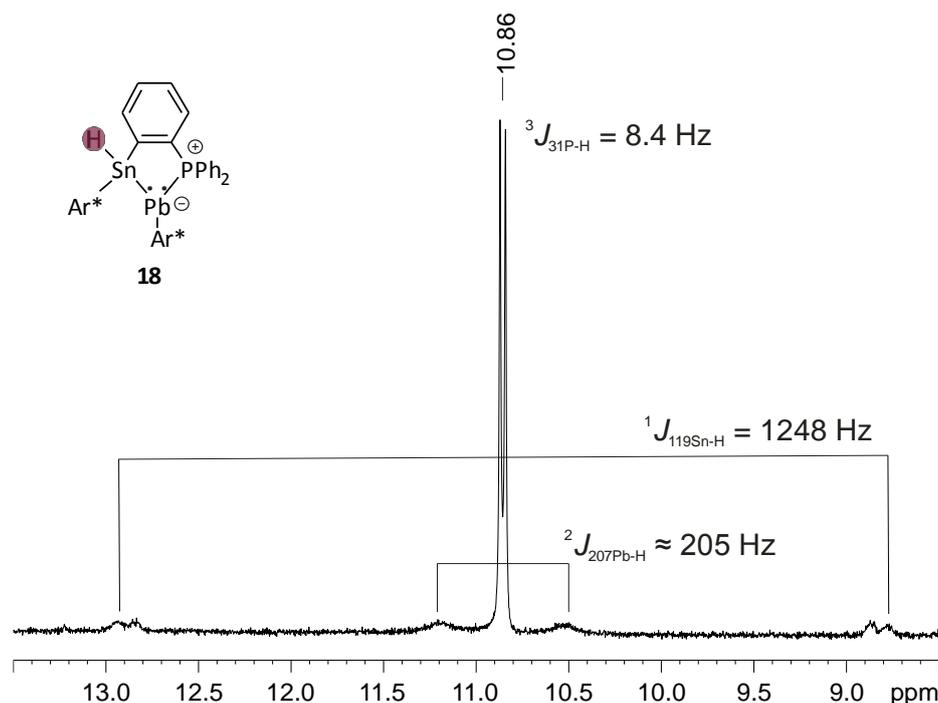


Abbildung 14: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300.12 MHz, C_6D_6) von Verbindung **18**, Hydridsignal mit Satelliten und den entsprechenden Kopplungskonstanten.

Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ist für **18** ein Singulett bei 37.8 ppm zu finden, das Bleisatelliten mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{207\text{Pb-}^{31}\text{P}} = 1457 \text{ Hz}$ aufweist. Der Verschiebungsbereich und die Kopplung sind sehr ähnlich zu den Werten für Verbindung **16** (35.2 ppm, $^1J_{207\text{Pb-}^{31}\text{P}} = 1486 \text{ Hz}$) und auch von $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{Cl})\{\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-PPh}_2)\}\text{SnCl}$ (33.2 ppm).^[222] Die Umgebung um das Phosphoratom ist in beiden Verbindungen bis auf das zweite Gruppe 14-Atom identisch. Für Verbindung **18** wurde sowohl ein $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektrum als auch ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. In beiden Spektren ist das Signal für Verbindung **18** bei 494 ppm zu finden (Abbildung 15). In den Spektren sind aber unterschiedliche Kopplungen zu beobachten. Im $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektrum ist die Kopplung von $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1271 \text{ Hz}$ zu sehen, die Phosphor-Kopplung $^2J_{119\text{Sn-}^{31}\text{P}}$ ist nicht aufgelöst. Diese ist dafür im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit $^2J_{119\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 148 \text{ Hz}$ zu sehen. Werden die Werte mit $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{Cl})\{\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-PPh}_2)\}\text{SnCl}$ verglichen, so fällt auf, dass das Zinnsignal von **18** weiter tieffeldverschoben ist als das des entsprechenden Zinnatoms von $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{Cl})\{\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-PPh}_2)\}\text{SnCl}$ (177 ppm).^[222] Dies kann auf den α -SO-HALA-Effekt des Bleiatoms auf das Zinnatom zurückgeführt werden (siehe 3.2.1.1). Der Effekt scheint auch Einfluss auf schwere Atome wie Zinn zu haben. Die Dreifachkoordination am Bleiatom in Verbindung **18** macht sich durch die Verschiebung des Signals im $^{207}\text{Pb-NMR}$ -Spektrum bemerkbar.^[168, 169] Es ist als Dublett ($^1J_{207\text{Pb-}^{31}\text{P}} \approx 1500 \text{ Hz}$) bei 2322 ppm zu finden.

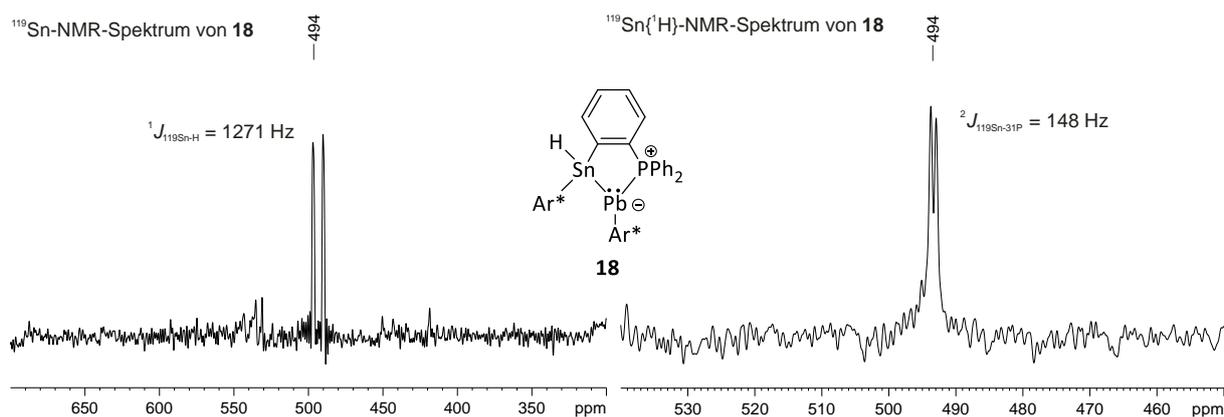
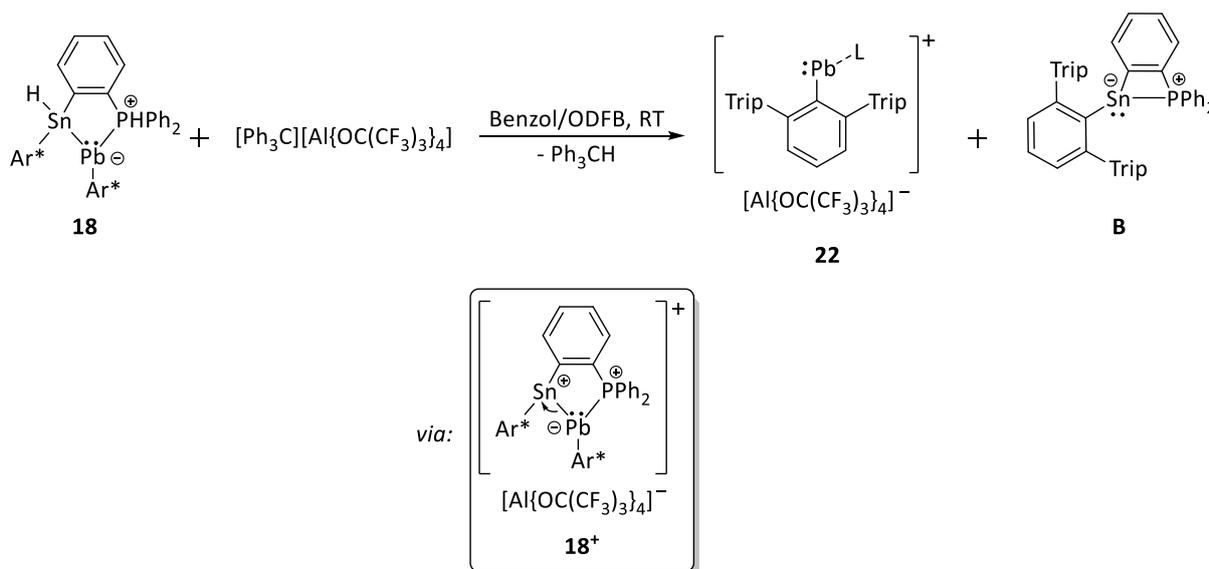


Abbildung 15: ^{119}Sn -NMR-Spektrum (186.50 MHz, Tol- d_8) (links) und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (186.50 MHz, Tol- d_8) (rechts) von Verbindung **18** mit den entsprechenden Kopplungskonstanten.

Ein aufgenommenes IR-Spektrum zeigt ein charakteristisches Signal bei $\nu = 1810\text{ cm}^{-1}$, das der Sn-H-Schwingung im Molekül **18** entspricht. Für Zinnverbindungen mit ähnlicher Umgebung sind Wellenzahlen zwischen 1632 cm^{-1} und 1878 cm^{-1} bekannt.^[141, 219] Vor allem die Schwingungen für die Verbindungen $\text{Ar}'\text{Sn}(\text{L})\text{Sn}(\text{H})_2\text{Ar}'$ ($\text{L} = \text{NHC}, \text{DMAP}$) weisen sehr ähnliche Werte auf.^[219]

Der Versuch das Hydrid am Zinnatom von **18** zu abstrahieren erfolgte mit der Lewis-Säure $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$. Dabei konnte über das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung das Bleikation **22** und über das ^{31}P -NMR-Spektrum der Sn-Vierring **B** identifiziert werden (Schema 48). Es haben sich keine anderen Produkte gebildet. Das gewünschte Produkt **18⁺** scheint zu instabil zu sein. Wie in vorherigen Reaktionen beobachtet (siehe Schema 40), geht die positive Ladung auf das Bleiatom über und die Blei-Zinn-Bindung wird gebrochen.



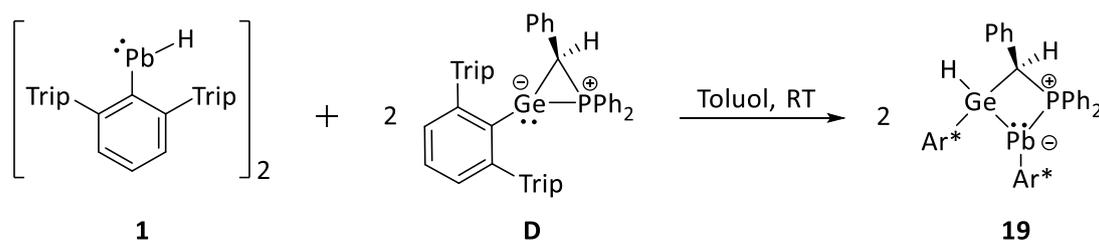
Schema 48: Reaktion von **18** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ zu der vermuteten Zwischenstufe **18⁺** und Weiterreaktion zu $[\text{Ar}'\text{Pb}(\text{L})][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ **22** und $\text{Ar}'\text{Sn}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ **B**.

Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ **11 mit $\text{Ar}^*\text{Sn}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$:** Zusätzlich wurde die Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ **11** mit dem Zinn-Vierring **B** untersucht. Über das Integralverhältnis der Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum konnte bestimmt werden, dass sich zu 60 % eine neue Phosphor-Spezies gebildet hat. Neben dem Signal für das Edukt **B** bei -41.6 ppm ist nur ein weiteres Signal bei 27.6 ppm zu sehen.^[225] Dieses befindet sich in einem Bereich in dem auch die Fünfringe **16** (35.2 ppm), **17** (27.4 ppm) und **18** (37.8 ppm) zu finden sind. Über das mögliche Produkt $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-PPh}_2)\}\text{SnAr}^*$ kann jedoch nur spekuliert werden, da weder das Phosphorsignal verwertbare Zinnsatelliten aufweist noch ein Hydridsignal am Zinnatom im ^1H -NMR-Spektrum gefunden werden konnte. Die Isolierung eines Produktes war ebenfalls nicht erfolgreich. Auch der Versuch durch Erhitzen der Reaktionslösung auf bis zu 70°C den Umsatz zu erhöhen misslang. Im Gegenteil, im ^{31}P -NMR-Spektrum ist zu beobachten, dass sich das gebildete Produkt nach mehreren Stunden zersetzt. Mit dieser Reaktion konnte nochmals gezeigt werden, dass das Zinnhydrid **11** weniger reaktiv als das Bleihydrid **1** ist. Im Gegensatz zu der literaturbekannten Insertion von SnCl_2 in den Zinn-Vierring **B** läuft die Insertion des $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ **11** nicht annähernd quantitativ ab.^[222] Eine Produktbestimmung war nicht möglich.

Wie erwartet zeigt die Umsetzung des $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit dem Blei-Vierring **C** überhaupt keine Reaktion. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist ausschließlich das Signal für **C** bei -69.3 ppm zu sehen.^[185] Die Oxidation des Bleiatoms im Blei-Vierring **C** ist im Vergleich zu den analogen Germanium- und Zinn-Vierringen **A** und **B** deutlich schwieriger, da der Trend zu höheren Oxidationszahlen in der Gruppe 14 von oben nach unten abnimmt. Auf Dauer ist nur die Zersetzung des Bleihydrids **1** zum Diplumbin **2** zu beobachten.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Umsetzungen der Hydridverbindungen **1** und **11** mit den intramolekularen Tetrylen-Lewis-Paaren $\text{Ar}^*\text{ECH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ (E = Ge **D**, Sn **E**, Pb **F**) untersucht. Diese weisen im Vergleich zu den Vierringen eine erhöhte Reaktivität auf.^[7]

Reaktion mit $\text{Ar}^*\text{GeCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$: Das Bleihydrid **1** wird bei Raumtemperatur zum Germanium-Dreiring $\text{Ar}^*\text{GeCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **D** gegeben (Schema 49). Wie auch bei den Reaktionen mit den Vierringen färbt sich die Reaktionslösung rot. Die Reaktionskontrolle über das ^{31}P -NMR-Spektrum ergibt, dass die Reaktion quantitativ zu $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})\{\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\}\text{PbAr}^*$ **19** abgelaufen ist. Im Vergleich zu den Verbindungen **16** und **18** ist das Produkt **19** in *n*-Hexan löslich und kann aus diesem nach einem Tag bei -40°C in sehr guten Ausbeuten (91 %) kristallisiert werden. Nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur zersetzt sich Verbindung **19** in Lösung auch unter inerten Bedingungen.



Schema 49: Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit $\text{Ar}^*\text{GeCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **D** zu $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})\{\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\}\text{PbAr}^*$ **19**.

Analog zu den Reaktionen mit den Vierringen, hat eine oxidative Addition des Bleihydrids **1** an das Germaniumatom des Dreirings **D** stattgefunden. In der Reaktion bildet sich der viergliedrige Heterozyklus **19**. Die mesomeren Grenzstrukturen unterscheiden sich nicht von denen der Verbindung **16** und **18** (siehe Schema 44).

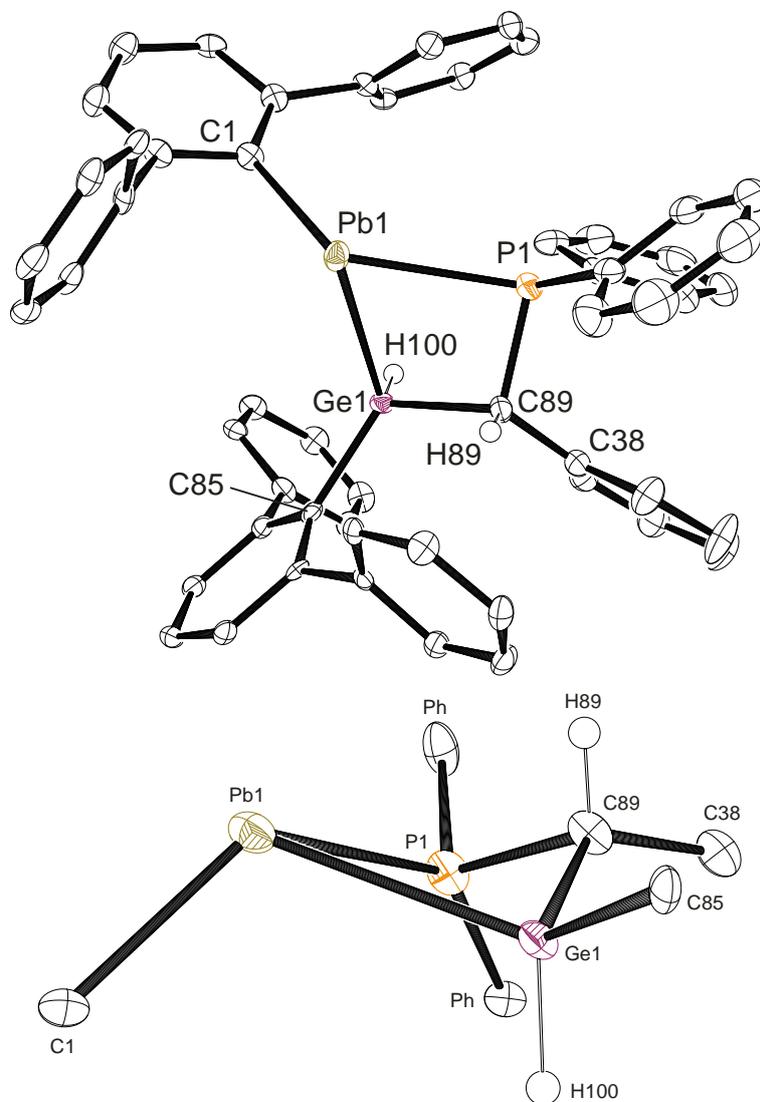


Abbildung 16: Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})\{\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\}\text{PbAr}^*$ **19** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die *i*-Pr-Gruppen der Terphenyleinheiten, ein Molekül kokristallisiertes *n*-Hexan und alle Wasserstoffatome außer H89 und H100 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pb1-C1 2.334(5), Pb1-Ge1 2.8333(6), Pb1-P1 2.9236(14), Ge1-C85 1.978(5), Ge1-H100 1.380(19), Ge1-C89 2.009(5), P1-C89 1.871(5), C89-H89 1.000, C1-Pb1-Ge1 110.23(12), C1-Pb1-P1 122.63(13), Pb1-P1-C89 86.89(16), P1-C89-Ge1 100.4(2), C89-Ge1-Pb1 86.93(15), Ge1-Pb1-P1 62.40(3), C85-Ge1-Pb1 120.72(14), C85-Ge1-C89 115.6(2), Pb1-Ge1-P1-C89 128.98.

Die aus *n*-Hexan isolierten Kristalle von **19** waren für eine Strukturanalyse geeignet. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abbildung 16). Der Pb1-Ge1-Abstand beträgt 2.8333(6) Å und ist somit minimal größer als in Verbindung **16** mit 2.8176(5) Å. Die Ausbildung des Vierrings in **19** sorgt dafür, dass die Terphenyl-Liganden im Vergleich zu **16** und **18** noch näher aneinander rücken müssen. Dadurch herrscht eine erhöhte Spannung im Molekül, diese wird möglicherweise mit einem längeren Pb1-Ge1-Abstand ausgeglichen. Auch der Pb1-P1-Abstand von 2.9236(14) Å könnte aus diesem Grund größer als in Verbindung **16** (2.8854(9) Å) sein. Er befindet sich aber immer noch im Bereich für intra- und intermolekulare Phosphor-Addukte von Plumbylenen (2.74 - 2.96 Å).^[185, 200, 226, 227] Im Vergleich zum Edukt Ar*GeCH(Ph)PPh₂ **D** (2.440 Å) ist der Ge1-P1-Abstand deutlich auf 2.983 Å gestiegen. Auch der Ge1-C89-P1-Winkel ist mit 100.4(2)° im Vergleich zum Edukt **D** mit 76.9° größer geworden.^[185] Dies kann alles auf die Insertion der Ar*Pb-Einheit zurückgeführt werden. Wie in Abbildung 16 gut zu erkennen nimmt der viergliedrige Heterozyklus eine gefaltete Konformation, auch Schmetterlingsgeometrie genannt, ein (Torsionswinkel Pb1-Ge1-P1-C89 128.98°). Für den entsprechenden Kohlenstoffvierring, das Cyclobutan, ist das auch die energetisch günstigste Form.^[186] Dadurch wird die Torsionsspannung, die durch Van-der-Waals-Abstoßung benachbarter Substituenten zustande kommt, verringert. Sowohl das Ge1- als auch das C89-Atom sind tetraedrisch koordiniert, das Bleiatom Pb1 aufgrund seines freien Elektronenpaares pyramidal.

Wie in Verbindung **16** und **18** ist die Rotation der Liganden auch in **19** stark eingeschränkt, dies macht sich durch die Vielzahl an Signalen im ¹H-NMR-Spektrum bemerkbar. Auffällig ist das Hydridsignal H100 am Germaniumatom, das als ein Dublett bei einer Verschiebung von 10.72 ppm zu finden ist. Die Aufspaltung des Signals von 7.8 Hz entspricht der ³J_{H-H}-Kopplung zum benachbarten Wasserstoffatom der CH(Ph)-Einheit. Die Tieffeldverschiebung des Hydridsignals auf 10.72 ppm ist stärker als in Verbindung **16** (8.15 ppm). Der Einfluss des Bleiatoms auf das Hydrid in **19** scheint größer zu sein (siehe 3.2.1.1). Dies ist auch durch das Vorhandensein von Bleisatelliten mit einer Kopplung von ²J_{207Pb-H} = 127 Hz beobachtbar. Das Hydridsignal von Verbindung **16** hingegen weist keine sichtbaren Bleisatelliten auf. Die veränderte Geometrie von **19** im Vergleich zu **16** könnte der Grund dafür sein. Die CH(Ph)-Einheit in **19** scheint dagegen kaum vom Bleiatom beeinflusst zu sein. Die Verschiebung des Wasserstoffatoms H89 nimmt im Vergleich zum Edukt **D** von 3.30 ppm auf 3.38 ppm nur minimal zu.^[185]

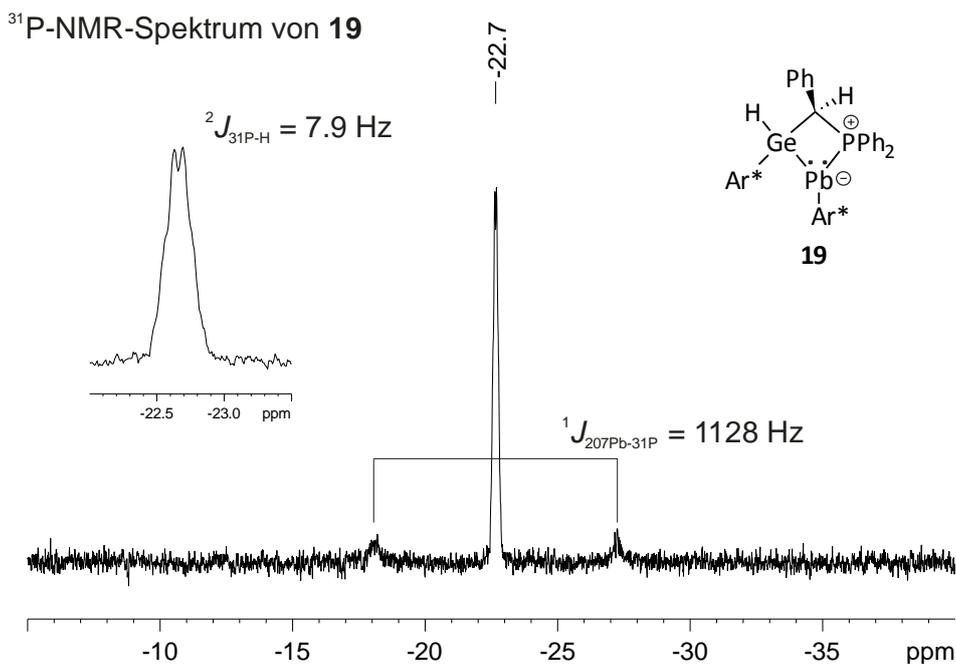
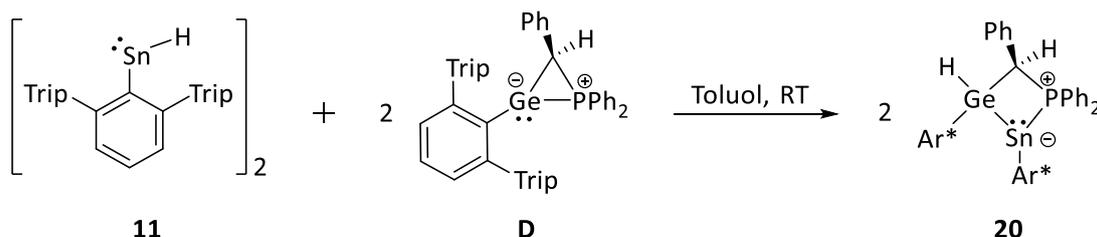


Abbildung 17: ³¹P-NMR-Spektrum (121.49 MHz, C₆D₆) von Verbindung **19** mit Satelliten. Zusätzlicher Ausschnitt, um die ²J_{31P-H}-Kopplung sichtbar zu machen (Anmerkung: die Linienbreite wurde herabgesetzt, damit die Kopplung zu sehen ist).

Das Bleiatom nimmt auch Einfluss auf das Phosphoratom im Ring (siehe 3.2.1.1). Im ³¹P-NMR-Spektrum ist das durch eine Tieffeldverschiebung des Signals für P1 von –50.4 ppm für das Edukt **D** zu –22.7 ppm für **19** bemerkbar.^[185] Grundsätzlich muss aber auch immer der Einfluss der veränderten Geometrie mitberücksichtigt werden. Das Signal spaltet zu einem Multiplett auf, in dem die Kopplung von ²J_{31P-H} = 7.9 Hz herausgelesen werden kann (Abbildung 17). Die Aufspaltung kommt aufgrund der Wechselwirkung zum Wasserstoffatom der CH(Ph)-Einheit zustande. Zudem besitzt das Signal Bleisatelliten mit einer Kopplungskonstanten von ¹J_{207Pb-31P} = 1128 Hz. Die Tieffeldverschiebung des Signals und die Kopplung zum Bleiatom ist kleiner als bei dem Fünfring **16** (Verschiebungsdifferenz: **16** 61.2 ppm, **19** 27.7 ppm; **16** ¹J_{207Pb-31P} = 1486 Hz, **19** ¹J_{207Pb-31P} = 1128 Hz). Das ²⁰⁷Pb-NMR-Spektrum für **19** zeigt ein Dublett bei 4022 ppm mit einer ¹J_{207Pb-31P}-Kopplungskonstanten von circa 1200 Hz. Das Bleiatom in Verbindung **19** scheint weniger stark koordiniert zu sein wie in Verbindung **16** (2656 ppm), trotzdem kann von einer dreifach Koordination ausgegangen werden.^[168, 169] Wie stark die Geometrie einer Verbindung die ²⁰⁷Pb-NMR-Verschiebung beeinflussen kann, wurde schon in einem vorherigen Kapitel beschrieben (siehe 2.4).^[172, 173]

Trotz der bekannten erhöhten Reaktivität der Verbindungen **D**, **E** und **F** gelang die Synthese der Verbindung Ar*Ge(H){CH(Ph)PPh₂}PbAr* **19** selektiv und in guten Ausbeuten.^[7] Die sterische Abschirmung der Terphenyl-Liganden sorgt für die nötige Stabilisierung. Im nächsten Schritt wird die Reaktion des Zinnhydrids **11** mit dem Germanium-Dreiring **D** untersucht.

Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ **11 mit $\text{Ar}^*\text{GeCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **D**:** Die Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ **11** mit $\text{Ar}^*\text{GeCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **D** läuft quantitativ ab (Schema 50). Das Produkt $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})\{\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\}\text{SnAr}^*$ **20** kann als roter Feststoff, nach dem ^{31}P -NMR-Spektrum in einer Reinheit von 93 %, gewonnen werden. Die restlichen Prozent können einer nicht weiter identifizierten Verbindung zugeordnet werden. Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung können bei -40°C rote Kristalle mit einer Ausbeute von 52 % isoliert werden. Verbindung **20** ist bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen als Feststoff mehrere Wochen stabil. Im Vergleich zu den analogen Verbindungen **16**, **17**, **18** und **19** ist sie auch in Lösung mehrere Tage stabil.



Schema 50: Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ **11** mit $\text{Ar}^*\text{GeCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **D** zu $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})\{\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\}\text{SnAr}^*$ **20**.

Bei der Reaktion findet wie in den verwandten Verbindungen auch eine oxidative Addition des niedervalenten Zinnhydrids **11** an den Germanium-Dreiring **D** statt. Zusätzlich insertiert das Zinnatom in die Germanium-Phosphor-Bindung und bildet den viergliedrigen Heterozyklus **20**.

Die Molekülstruktur von **20** ist in Abbildung 18 zu sehen, die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Der Sn1-Ge1-Abstand von 2.7532(3) Å ist etwas größer als bekannte Ge-Sn-Abstände (2.583 - 2.746 Å).^[2, 222, 228-232] Gut vergleichbar sind hierbei vor allem die Germylstannylene $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})_2\text{SnAr}'$ (2.6686(3) Å) und $\text{Ar}'\text{SnGe}(\text{tBu})_3$ (2.7224(11) Å).^[2, 230] Der schon angesprochene sterische Anspruch der Liganden sorgt vermutlich für den vergrößerten Abstand. Der Sn1-P1-Abstand mit 2.8043(7) Å ist deutlich größer als der Abstand im vergleichbaren Vierring $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ **B** 2.7489(4) Å.^[225] Insgesamt liegt der Abstand im Bereich für bekannte Sn-P-Abstände, gehört dabei aber zu den längeren.^[222, 224, 225, 233-241] Die zwei Terphenyl-Liganden am Germanium- und Zinnatom verhindern einen näheren Kontakt. Eine Bindung zwischen Ge1- und P1-Atom ist nicht mehr vorhanden (2.962 Å). Analog zu Verbindung **19** und in Abbildung 18 sichtbar, nimmt der viergliedrige Heterozyklus aus energetischen Gründen eine gefaltete Konformation ein (Torsionswinkel Sn1-Ge1-P1-C65 128.84°).^[186] Dabei ist das Ge1- und das C65-Atom tetraedrisch und das Sn1-Atom pyramidal koordiniert.

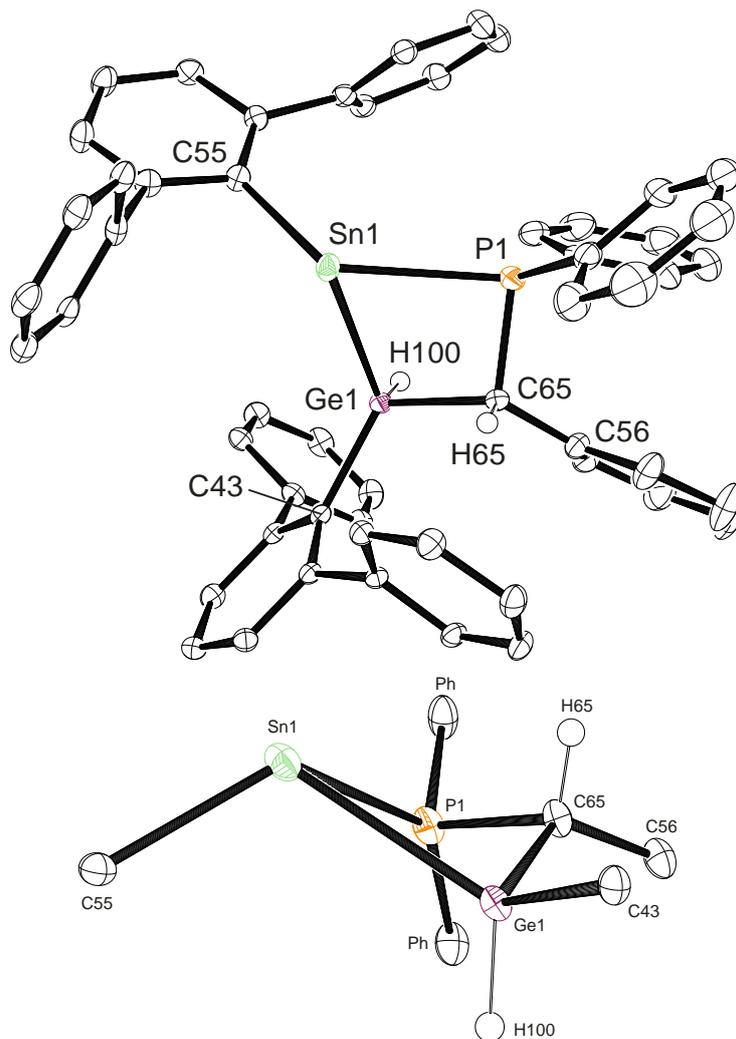


Abbildung 18: Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})\{\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\}\text{SnAr}^*$ **20** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die ^iPr -Gruppen der Terphenyleinheiten, ein Molekül kokristallisiertes *n*-Hexan und alle Wasserstoffatome außer H65 und H100 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Sn1-C55 2.253(3), Sn1-Ge1 2.7532(3), Sn1-P1 2.8043(7), Ge1-C43 1.980(2), Ge1-H100 1.35(4), Ge1-C65 2.016(3), P1-C65 1.865(3), C65-H65 1.000, C55-Sn1-Ge1 111.08(7), C55-Sn1-P1 123.21(7), Sn1-P1-C65 87.07(8), P1-C65-Ge1 99.42(12), C65-Ge1-Sn1 85.69(8), Ge1-Sn1-P1 64.401(17), C43-Ge1-Sn1 121.53(7), C43-Ge1-C65 115.25(10), Sn1-Ge1-P1-C65 128.84.

In Abbildung 19 ist das ^1H -NMR-Spektrum von **20** zu sehen. Erkennbar ist die auch für die Verbindungen **16**, **17**, **18** und **19** typische Vielzahl an Signalen. Das Hydridsignal H100 am Germaniumatom und das Signal für das Wasserstoffatom H65 der CH(Ph)-Einheit weisen eine ähnliche Aufspaltung auf und sind daher schwer zu unterscheiden. Über ^1H - ^{13}C -HSQC-, $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ - und $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experimente konnten die Signale identifiziert werden. Das Hydridsignal ist bei 6.45 ppm zu finden und spaltet als ein Dublett vom Dublett auf. Es koppelt sowohl zum benachbarten Wasserstoffatom der CH(Ph)-Einheit mit $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz als auch zum Phosphoratom mit $^3J_{^{31}\text{P-H}} = 7.0$ Hz. Zinnsatelliten für das Signal konnten nicht gefunden werden. Das Signal der CH(Ph)-Einheit bei 3.34 ppm spaltet ebenfalls zu einem Dublett von Dublett auf. Es koppelt konsequenterweise zum Hydridsignal mit der gleichen Kopplungskonstante von $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz. Die Kopplung zum Phosphoratom ist aufgrund der

kürzeren Entfernung mit ${}^2J_{31\text{P-H}} = 10.2$ Hz größer. Der Einfluss des Zinnatoms sorgt für eine Tieffeldverschiebung des Hydridsignals im Vergleich zu anderen bekannten Germaniumhydriden (siehe 3.2.1.1).^[2, 10, 175] Diese fällt aber nicht so groß wie im Fall des Bleiatoms in **19** aus (10.72 ppm).

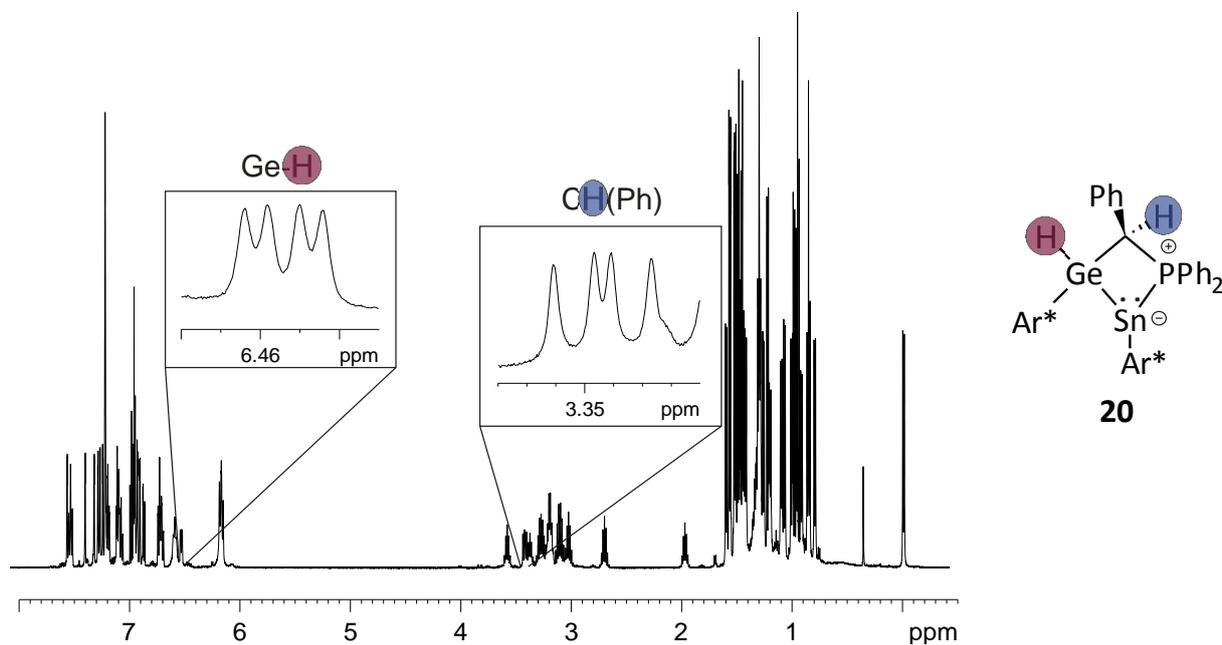


Abbildung 19: ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500.13 MHz, C_6D_6) von **20**, Ausschnitte des Ge-H- und CH(Ph)-Signals.

Des Weiteren wurden Heterokern-NMR-Messungen für Verbindung **20** durchgeführt. Im ${}^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ist das Signal für **20** bei -8.9 ppm zu finden, es ist deutlich tieffeldverschoben im Vergleich zum Edukt **D** (-50.4 ppm).^[185] Dabei ist die Tieffeldverschiebung überraschenderweise auch deutlich stärker als in der Blei-Analogen-Verbindung **19** (-22.7 ppm). Normalerweise bringt das Bleiatom einen größeren SO-HALA-Effekt mit sich (siehe 3.2.1.1). Da die Geometrie in **19** und **20** identisch sind, kommt eine veränderte Geometrie als Grund nicht in Frage. Der Befund konnte nicht abschließend geklärt werden. Es wurde sowohl ein ${}^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektrum, als auch ein ${}^{119}\text{Sn}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **20** aufgenommen (Abbildung 20). In beiden Fällen ist das Signal für **20** bei 339 ppm zu finden und befindet sich damit im Bereich für dreifachkoordiniertes Zinn.^[217, 218] Da in beiden Spektren die gleiche Kopplung ausgelesen werden kann, entspricht diese der Kopplung des Zinn- zum Phosphoratom von ${}^1J_{119\text{Sn-}31\text{P}} = 1290$ Hz. Im ${}^1\text{H}$ -gekoppelten ${}^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektrum ist zudem eine unsaubere Aufspaltung der einzelnen Signale zu sehen. Aufgrund der schlechten Auflösung ist es aber nicht möglich diese auszuwerten. Höchstwahrscheinlich entspricht diese der ${}^2J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung, da im ${}^{119}\text{Sn}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine Aufspaltung sichtbar ist. Die Kopplung kann maximal 150 Hz groß sein, da dies der Breite der jeweiligen Signale entspricht. In dieser Größenordnung sind ${}^2J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplungen zu erwarten und decken sich daher mit dem Strukturmotiv von **20**.^[217, 218]

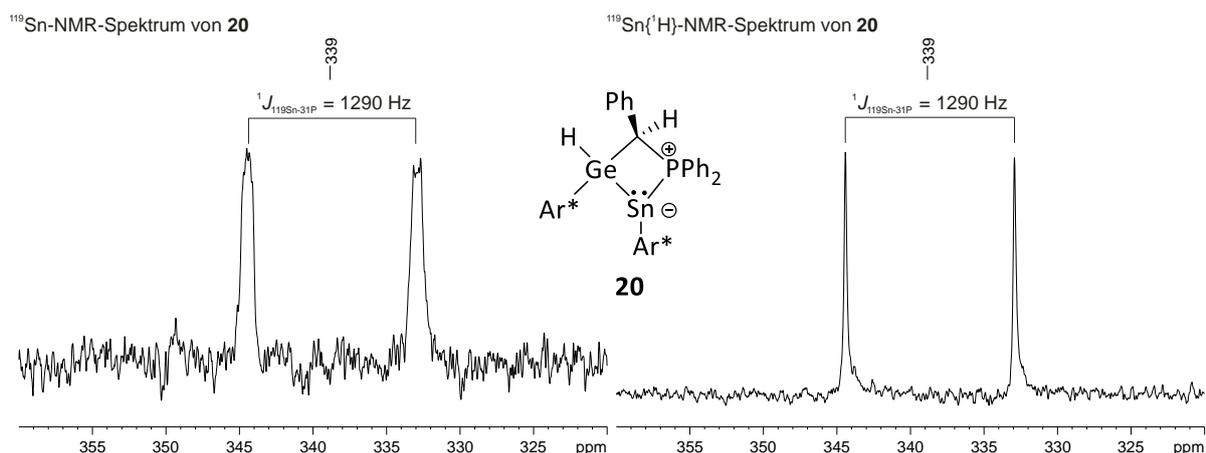
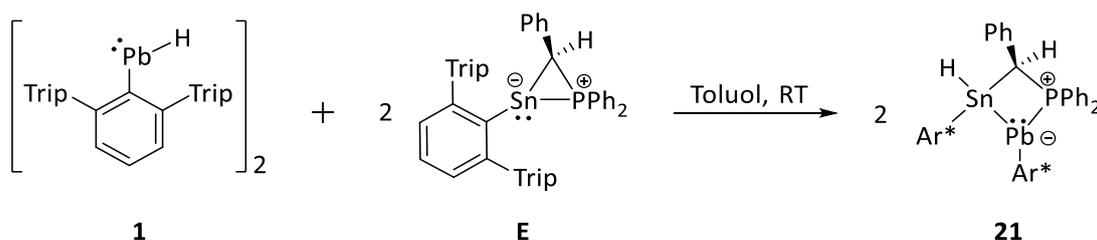


Abbildung 20: ^{119}Sn -NMR-Spektrum (111.92 MHz, C_6D_6) (links) und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (111.92 MHz, C_6D_6) (rechts) von Verbindung **20** mit den entsprechenden Kopplungskonstanten.

Verbindung **20** kann in guten Ausbeuten isoliert werden und liefert die erwarteten analytischen Daten. Einzig die Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum passt nicht zu den Beobachtungen aus vorherigen Verbindungen. Durch weitere Umsetzungen der Hydridverbindungen **1** und **11** mit den Zinn- und Blei-Phosphor-Lewis-Paaren **E** und **F** soll die Datenbank erweitert werden.

Reaktion mit $\text{Ar}^*\text{SnCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$: Die Rotfärbung der Reaktionslösung bei Zugabe von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** zum Zinn-Dreiring $\text{Ar}^*\text{SnCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **E** zeigt an, dass die Reaktion zu $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{H})\{\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\}\text{PbAr}^*$ **21** erfolgreich war (Schema 51). Nach dem ^{31}P -NMR-Spektrum hat ein vollständiger Umsatz stattgefunden. Als roter Feststoff kann Verbindung **21** mit einer Ausbeute von 97 % isoliert werden. Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung bei -40°C können Kristalle isoliert werden, diese waren für eine Kristallstrukturanalyse jedoch nicht geeignet.



Schema 51: Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit $\text{Ar}^*\text{SnCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **E** zu $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{H})\{\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\}\text{PbAr}^*$ **21**.

Über NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte Verbindung **21** bestätigt werden. Auffällig ist vor allem das Hydridsignal im ^1H -NMR-Spektrum bei 12.76 ppm (Abbildung 21). Es zeigt die gleiche Aufspaltung mit sehr ähnlichen Kopplungskonstanten wie das Hydridsignal für Verbindung $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-PPh}_2)\}\text{PbAr}^*$ **18** (siehe Abbildung 14). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass auch hier eine Insertion des Organobleihydrids **1** in die Zinn-Phosphor-Bindung des Zinn-Dreirings **E** stattgefunden hat. Hierbei wird der Trend fortgesetzt, dass die Hydridsignale in den Insertionsprodukten der Dreiringe **19** (10.72 ppm) und **21** (12.76 ppm) weiter tieffeldverschoben sind als in den Insertionsprodukten der Vierringe **16** (8.15 ppm) und **18** (10.29 ppm).

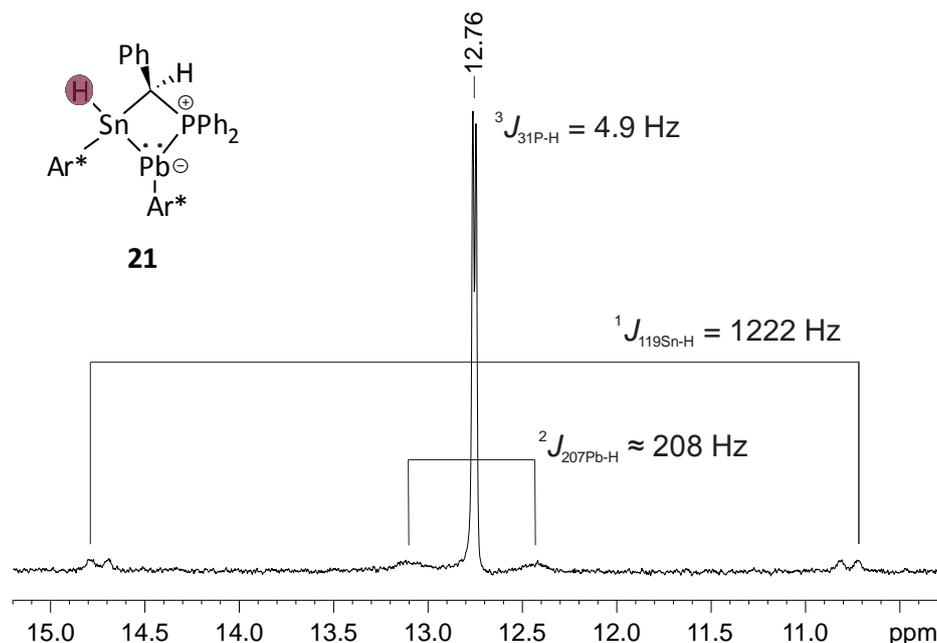


Abbildung 21: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (300.13 MHz, C_6D_6) von **21**, Hydridsignal mit Satelliten und den entsprechenden Kopplungskonstanten.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist für Verbindung **21** ein Signal bei -16.8 ppm, das Bleisatelliten mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{207\text{Pb}-31\text{P}} = 1220$ Hz aufweist, zu finden. Der Einfluss des Bleiatoms und die veränderte Ringgröße sind hier wieder sichtbar, denn das Signal ist im Vergleich zum Edukt **E** (-41.5 ppm) um knapp 25 ppm tieffeldverschoben (siehe 3.2.1.1).^[224]

Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$ **11 mit $\text{Ar}^*\text{SnCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$:** Die Umsetzung von $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ **11** mit dem Zinn-Dreiring $\text{Ar}^*\text{SnCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **E** erfolgt laut ^{31}P -NMR-Spektrum mit 80 % zu einer neuen Verbindung. Sowohl im ^1H - als auch im ^{31}P -NMR-Spektrum sind noch Signale der Edukte zu erkennen.^[224] Auch die Veränderung der Stöchiometrie oder das Erwärmen der Reaktionslösung führt nicht zu einem verbesserten Umsatz. Die Isolierung eines Produktes war nicht möglich. NMR-spektroskopische Untersuchungen geben aber Anzeichen dafür, dass sich auch ein Insertionsprodukt gebildet hat. Die charakteristische Aufspaltung der Signale für die Terphenyl-Liganden im ^1H -NMR-Spektrum wie im Fall der anderen Insertionsprodukte ist zu sehen. Außerdem ist im ^{31}P -NMR-Spektrum ein neues Signal bei -2.4 ppm zu beobachten (Abbildung 22). Das Signal weist zwei Paare an Zinnsatelliten mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten von $^1J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1436$ Hz und $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 144$ Hz auf. Die Größe der Kopplungskonstanten spricht für eine $^1J_{119\text{Sn}-31\text{P}}$ - und $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}}$ -Kopplung.^[217, 218] Der Verschiebungsbereich des Signals und das Vorhandensein von zwei unterschiedlichen Zinnatomen in der Nähe des Phosphoratoms sprechen für die Bildung des Insertionsprodukts. Da aber weder ein Hydridsignal des Produktes im ^1H -NMR-Spektrum sichtbar noch eine Molekülstruktur vorhanden ist, kann die endgültige Struktur des Produktes nicht abschließend geklärt werden.

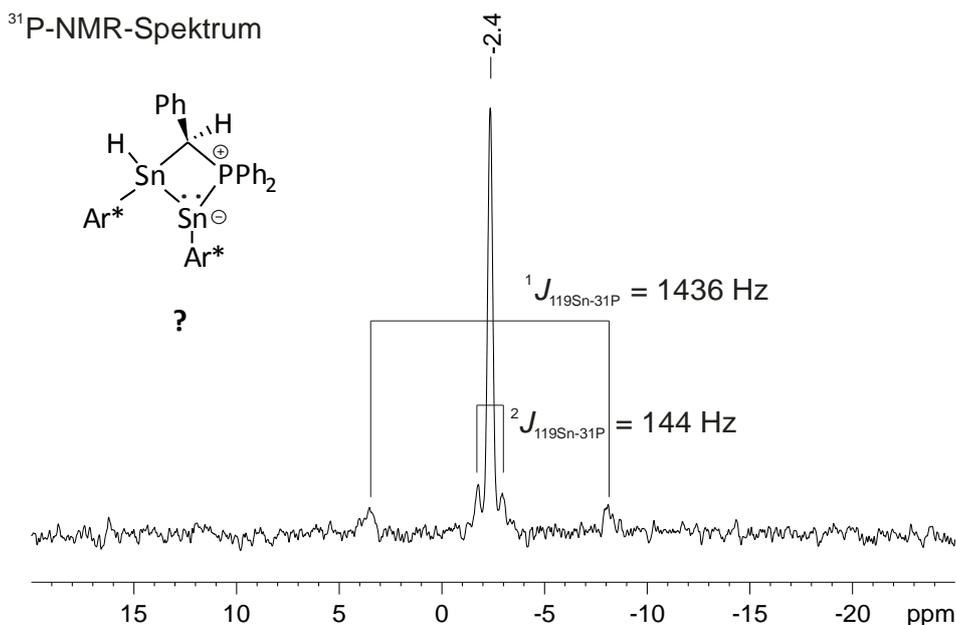


Abbildung 22: ³¹P-NMR-Spektrum (121.49 MHz, C₆D₆) der Reaktion von [Ar*SnH]₂ **11** mit Ar*SnCH(Ph)PPh₂ **E** inklusive Satelliten und den entsprechenden Kopplungskonstanten.

Insgesamt läuft die Reaktion nicht so gerichtet wie andere Umsetzungen mit den Dreiringen ab. Während das Bleihydrid **1** sowohl in Germanium- als auch in Zinn-Phosphor-Lewis-Paare inseriert und die Produkte **16**, **18**, **19** und **21** bildet, wird beim Zinnhydrid **11** nur die saubere Umsetzung mit dem reaktiven Germanium-Dreiring **D** zu **20** beobachtet. Mit dem etwas unreaktiveren Germanium-Vierling **A** und den Zinn-Phosphor-Lewis-Paaren **B** und **E** verlaufen die Reaktionen von **11** nicht vollständig ab. Prinzipiell wird es in der Gruppe 14 von oben nach unten schwieriger die zweiwertigen Elemente in den vierwertigen Zustand zu oxidieren. Das Bleihydrid **1** scheint genug Reaktivität für die Oxidation von Germanium- und Zinnverbindungen zu haben. Das Zinnhydrid **11** kann hingegen nur reaktive Germanium-Verbindungen komplett oxidieren. Für die vollständige Oxidation von Zinn-Verbindungen scheint die Reaktivität von **11** nicht auszureichen.

Reaktion mit Ar*PbCH(Ph)PPh₂: Aus Gründen der Vollständigkeit wurde die Reaktion von [Ar*PbH]₂ **1** mit dem Blei-Phosphor-Lewis-Paar Ar*PbCH(Ph)PPh₂ **F** untersucht. Es kann kein Farbumschlag während der Zugabe von **F** zu **1** beobachtet werden, auf Dauer verdunkelt sich die rote Lösung jedoch. Im ¹H-NMR-Spektrum ist neben der Bildung von etwas Diplumbin **2**, eine große Menge an Wasserstoff zu sehen. Weitere Produkte konnten nicht identifiziert werden. Im ³¹P-NMR-Spektrum ist das Signal für das Edukt **F** (-20.3 ppm) vollständig verschwunden, stattdessen hat sich eine Vielzahl an neuen Signalen, teils sehr breite, zwischen 0 und 50 ppm gebildet.^[185] Eine selektive Umsetzung scheint nicht zu erfolgen. Die Reaktivität des Bleihydrids **1** reicht nicht aus, um das Bleiatom in **F** zu oxidieren.

Als Ergänzung sei gesagt, dass der Versuch der Insertionen von Ar*EX (E = Ge, Sn, Pb; X = Cl, Br) in die Germylen- und Stannylen-Phosphor-Lewis-Paare analog zu den bekannten Reaktionen von *Krebs* (siehe Schema 42) durchgeführt wurden.^[222] Diese waren jedoch nicht erfolgreich, es findet keine Reaktion statt.

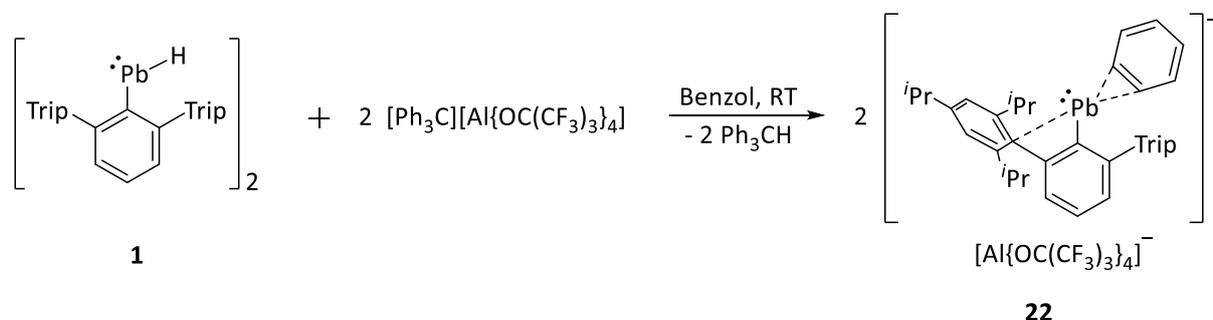
Die Halogenid- sind deutlich unreaktiver als die Hydridverbindungen, der sterische Anspruch des Terphenyl-Liganden scheint in diesem Fall die Reaktion zu verhindern.

3.2.4 Bleikation

Generell wird für die Synthese von Gruppe 14-Kationen die Hydridabstraktion von einer Hydridvorstufe sehr häufig angewandt.^[55] Die Triebkraft dieser Reaktionen ist die Oxidation der Hydridverbindung mit einer starken Lewis-Säure, wie beispielsweise das Trityl-Kation $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$, sodass eine schwächere E-H-Bindung gebrochen und eine stärkere C-H-Bindung gebildet wird.^[242-245] Da es für zweiwertige Bleihydride bisher noch keine geeignete Vorstufe gab, wird im nachfolgenden Kapitel die Hydridabstraktion des $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** untersucht. Für die Verbindungen Ar^*GeH_3 und $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ **11** ist es der Arbeitsgruppe *Wesemann* schon gelungen, das entsprechende Kation herzustellen (siehe Schema 14).^[8, 10, 175] Als starke Lewis-Säure wurde das Trityl-Kation mit dem schwach koordinierenden $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ als Gegenion verwendet. Mit diesem schwach koordinierenden Anion ist es möglich das Gruppe 14-Kation zu isolieren ohne die Ausbildung eines Lewis-Säure-Lewis-Basen-Addukts.^[246, 247]

Allgemein sind nur sehr wenige Beispiele für Bleikationen bekannt,^[178, 248-254] für niedervalente Bleikationen noch weniger.^[178, 252-254] Hier ist vor allem das Bleikation $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_8)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ von *Power et al.* zu nennen, denn dies entspricht, abgesehen vom Gegenion, dem Zielmolekül. Die Synthese gelang aus der Umsetzung des Ar^*PbMe mit der Lewis Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Die formale Übertragung einer Me^- -Gruppe auf das Boratom sorgt für die Bildung des Bleikations.^[178]

Die Umsetzung von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ erfolgt bei Raumtemperatur in reinem Benzol, sofort verfärbt sich die gelbe Lösung rot (Schema 52). Aufgrund der geringen Löslichkeit in Benzol sowohl des Eduktes $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ als auch des Produktes **22**, wurde für NMR-Ansätze ein Gemisch aus Benzol und dem polareren *ortho*-Difluorbenzol (ODFB) verwendet. Im ^1H -NMR-Spektrum ist die quantitative Umsetzung zu $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ **22** und zudem die Bildung von Triphenylmethan Ph_3CH durch ein Signal bei 5.37 ppm zu beobachten. Nach Aufreinigung kann das Bleikation **22** als roter Feststoff in sehr guten Ausbeuten (98 %) isoliert werden. Aus einer Benzol-Lösung kann **22** als rote Kristalle mit einer Ausbeute von 47 % erhalten werden. Das Produkt **22** ist bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen in Lösung mehrere Wochen stabil.



Schema 52: Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ zu $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ **22**.

Die Hydridabstraktion des $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ war erfolgreich, das Bleikation **22** mit dem schwach koordinierenden Anion $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ kann isoliert werden. Die Koordination eines Lösemittelmoleküls an das Bleizentrum sorgt für eine weitere Stabilisierung des stark elektrophilen Bleikations. Für das Erstellen einer Molekülstruktur ist das Vorhandensein einer einzigen Art von Lösemittel klar von Vorteil. Daher beinhaltet die in Abbildung 23 dargestellte Molekülstruktur von **22** das Benzol-Molekül als koordinierendes Lösemittel. Prinzipiell könnten die Moleküle Toluol und ODFB aber auch als koordinierende Lösemittel dienen.

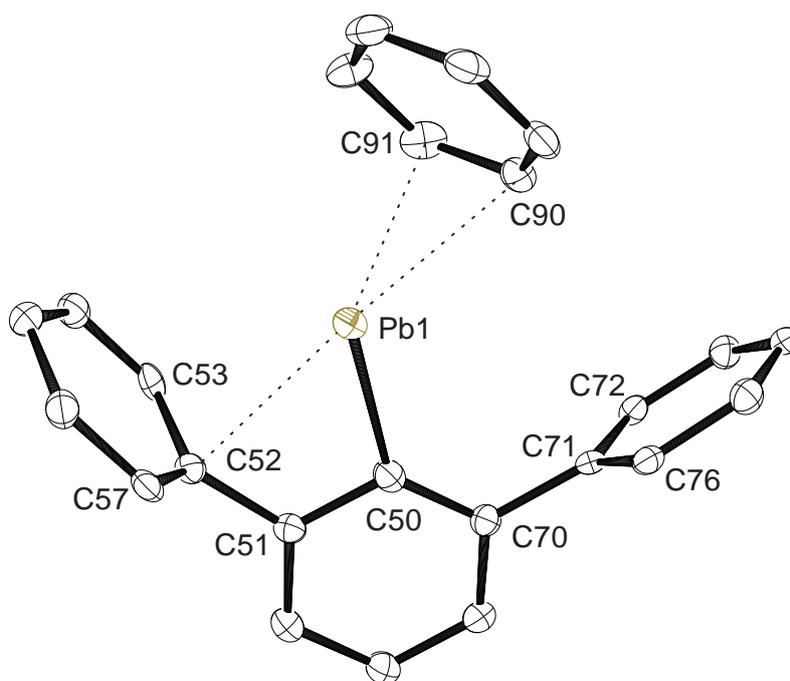


Abbildung 23: Molekülstruktur von $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ **22** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die i Pr-Gruppen der Terphenyleinheit, das Gegenion $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ und alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Pb1-C50 2.277(5), Pb1-C52 2.755(5), Pb1-C53 3.053, Pb1-C57 3.071, Pb1-C71 3.722, Pb1-C72 4.546, Pb1-C76 3.910, Pb1-C90 2.964, Pb1-C91 3.046, C50-Pb1-C90 100.22, C50-Pb1-C91 105.45, Pb1-C50-C51 105.3(4), Pb1-C50-C70 133.0(4), C50-C51-C52 114.4(5), C50-C70-C71 120.1(5).

$[\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ **22** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Abstände zwischen dem Bleiatom und den Kohlenstoffatomen des Benzol-Moleküls liegen in einem großen Bereich von 2.964 \AA bis 3.488 \AA . Der Pb1-C90-Abstand mit 2.964 \AA und der Pb1-C91-Abstand mit 3.046 \AA sind dabei klar am kürzesten. Daher kann die Wechselwirkung zwischen Lösemittelmolekül und dem Bleiatom am besten als eine η^2 -Koordination beschrieben werden. Im Bleikation von *Power et al.* koordiniert das Lösemittel ebenfalls mit einer η^2 -Koordination an das Bleiatom.^[178] Zusätzlich wird in **22** eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen dem Bleiatom und einem Triisopropylphenylrest des Liganden beobachtet. Das Bleiatom neigt sich zu einem Trip-Rest, dies kann durch den verringerten Bindungswinkel C51-C50-Pb1 105.3(4) $^\circ$ im Vergleich zu C70-C50-Pb1 133.0(4) $^\circ$ festgemacht werden. Zudem ist der Pb1-C52-Abstand mit 2.755(5) \AA in einem Bereich, in dem eindeutig von einer Wechselwirkung gesprochen werden kann. Die starke Elektrophilie des Bleikations ist der Grund dafür.

Die Neigung des Bleiatoms zu einem Trip-Rest konnte im $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_8)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ von *Power et al.* nicht ausgemacht werden. Die Winkel zwischen Bleiatom und dem Liganden sind nahezu identisch (117.56° und 120.15°).^[178] Im $[\text{Ar}^*\text{Sn}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ hingegen kann dieses Phänomen auch beobachtet werden.^[175] Da das Zinnkation das gleiche Gegenion wie **22** besitzt, könnte das Anion diesen Effekt hervorrufen.

Im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **22** ist auffällig, dass die Signale für die Atome des zentralen Phenylrings des Terphenyl-Liganden teilweise sehr stark tieffeldverschoben sind. So sind im ^1H -NMR-Spektrum die Signale für das in *para*-Position befindliche Wasserstoffatom *p*- C_6H_3 bei 7.53 ppm und das *m*- C_6H_3 -Wasserstoffatom bei 8.75 ppm zu finden. Vor allem das letztere ist im Vergleich zum Edukt **1** deutlich tieffeldverschoben (*p*- C_6H_3 : 7.22 ppm *m*- C_6H_3 : 7.49 ppm).^[107] Besonders extrem ist die Tieffeldverschiebung des Signals des *ipso*-Kohlenstoffatoms C50 des Phenylrings, das sich direkt am Bleiatom befindet. Es ist im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 356.3 ppm zu finden. Zusammen mit dem Kation von *Power et al.* (356.6 ppm) ist es deutlich stärker entschirmt als alle anderen bisher behandelten Organobleiverbindungen.^[178] Ein Grund könnte die Delokalisierung der kationischen Ladung auf den Liganden sein. Dies wurde von *Hinz* für das Bleikation $[\text{RPb}]^+[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ ($\text{R} = 1,8\text{-bis}(3,5\text{-di-tert-butyl-phenyl})\text{-}3,6\text{-di-tert-butyl-carbazol}$) über NBO-Analyse (NBO = Natural Bond Orbitals) beobachtet.^[254] Das würde auch erklären, warum der größte Effekt bei den Atomen des zentralen Phenylrings zu beobachten ist. Im ^1H -NMR-Spektrum von **22** sind zudem keine Signale für ein koordinierendes Lösemittelmolekül zu sehen, nur freies C_6D_6 und Benzol. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass das koordinierende Lösemittel mit freiem Lösemittel austauscht und nicht wie im Festkörper dauerhaft koordiniert ist. Der Verschiebungsbereich im ^{207}Pb -NMR-Spektrum in dem das Signal für **22** bei 8069 ppm zu finden ist, spricht ebenfalls für eine zweifache Koordination anstelle der Dreifachkoordination wie im Festkörper.^[168, 169]

Durch die Hydridabstraktion von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ war es möglich das Bleikation **22** in sehr guten Ausbeuten herzustellen. **22** besitzt im Vergleich zu anderen zweiwertigen Organobleiverbindungen eine hohe Stabilität, obwohl es eine hohe Elektrophilie besitzt. Diese kann durch die zusätzliche intramolekulare Koordination an einen Trip-Rest des Terphenyl-Liganden beobachtet werden. Eine erfolgreiche Umsetzung des Bleikations war bisher nicht möglich.

3.3 Synthese von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$

Anmerkung: Elemente der hier vorgestellten Ergebnisse wurden zur gleichen Zeit von *Power et al.* erhalten und veröffentlicht.^[4]

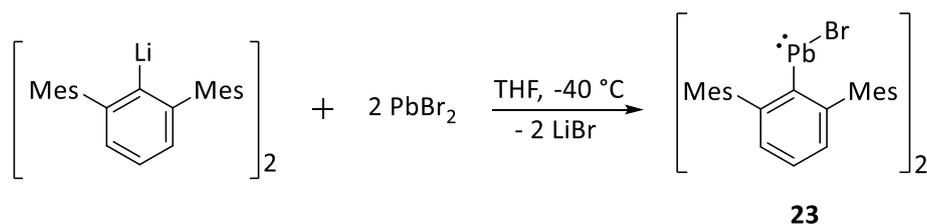
Ein weiterer Teil dieser Arbeit befasst sich, neben der Untersuchung der Reaktivität von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1**, mit der Darstellung neuer zweiwertiger Bleihydride. *Power et al.* führte neben dem Ar^* -Liganden auch den Ar' -Liganden ein, der anstelle von i Pr-Gruppen an dem Terphenyl-Liganden Me-Gruppen besitzt.^[255] Der sterische Anspruch des Ar' -Liganden ist somit etwas geringer. So bildet die $\text{Ar}'\text{PbMe}$ -Verbindung ein Dipolymere $\text{Ar}'\text{Pb}(\text{Me})=\text{Pb}(\text{Me})\text{Ar}'$, während das Ar^*PbMe als Monomer vorliegt.^[105, 106] Der verringerte sterische Anspruch könnte eine erhöhte Reaktivität mit sich führen, dass würde eine Isolierung erschweren. Für die Terphenyl-Zinnhydride zeigt sich aber, dass $[\text{Ar}'\text{SnH}]$ als Tetramer $[\text{Ar}'\text{SnH}]_4$ und nicht wie das $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ **11** als Dimer vorliegt. $[\text{Ar}'\text{SnH}]_4$ ist schwerlöslich und kaum reaktiv.^[123, 127] Das $[\text{Ar}'\text{PbH}]$ könnte auch als Tetramer vorliegen und so eine erhöhte Stabilität im Vergleich zu **1** aufweisen.

Da noch keine Vorstufen wie beispielsweise das $[\text{Ar}'\text{PbBr}]$ für die Synthese des $[\text{Ar}'\text{PbH}]$ bekannt waren, wurden zunächst geeignete Vorstufen synthetisiert (siehe 3.3.1 bis 3.3.3). Anschließend wurde die Synthese des Bleihydrids $[\text{Ar}'\text{PbH}]$ untersucht und wie es stabilisiert werden kann (siehe 3.3.4 und 3.3.5). Abschließend wurde die Reaktivität der Hydridverbindung untersucht (siehe 3.4).

3.3.1 Synthese von $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$

Anmerkung: Teile dieses Kapitels sind in der Bachelorarbeit von *Maximilian Auer* berücksichtigt worden.^[12]

Bei der Umsetzung von $[\text{Ar}'\text{Li}]_2$ mit Bleidibromid in THF bei -40°C ist zunächst eine Lilafärbung der Reaktionslösung zu beobachten, nach 16 Stunden geht die Farbe in gelb über (Schema 53). Wird ein anderes Lösemittel wie *n*-Hexan, Toluol oder Et_2O verwendet, bleibt die Lilafärbung erhalten. Aus diesen Reaktionslösungen konnten lila Kristalle isoliert werden. Es handelt sich dabei um die literaturbekannte Diarylbleiverbindung $(\text{Ar}')_2\text{Pb}$.^[100] Nur im Lösemittel THF läuft die Salzmetathesereaktion komplett zu $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** ab. Nach Aufarbeitung kann das Produkt **23** nach mehreren Tagen als gelbe Kristalle aus einem 1:1-Gemisch aus Toluol und *n*-Hexan bei -40°C mit einer Ausbeute von bis zu 80 % erhalten werden. Verbindung **23** ist bei Raumtemperatur als Feststoff unter inerten Bedingungen lagerbar, jedoch ist in Lösung eine Zersetzung nach wenigen Stunden beobachtbar.



Schema 53: Synthese von $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23**.

$[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und liegt dabei als bromidverbrücktes Dimer vor (Abbildung 24). Über die freien Elektronenpaare des Bromid-Liganden wird eine Bindung zu den Bleiatomen erreicht. Die Molekülstruktur besitzt ein Inversionszentrum in der Mitte des Moleküls und ist somit zentrosymmetrisch. Die beiden $\text{Ar}'\text{PbBr}$ -Einheiten können ineinander überführt werden und besitzen daher gleiche Bindungsabstände und -winkel. Die Abstände zwischen Pb1-Br1 von 2.8439(2) Å und Pb1-Br1_i von 2.9337(2) Å sind vergleichbar mit dem Abständen im $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$, die sich bei 2.789 Å und 3.0157 Å befinden.^[105] Der Pb1-Pb1_i -Abstand ist mit 4.217 Å so groß, dass keine Wechselwirkung besteht. Des Weiteren zeigt die Abwinkelung der Bromid-Liganden (C1-Pb1-Br1 88.23(5)° und C1-Pb1-Br1_i 106.12(15)°), dass sich an den Bleiatomen jeweils ein freies Elektronenpaar befindet. Auffällig ist zudem, dass die Atome $\text{Pb1-Br1-Pb1}_i-\text{Br1}_i$ ein fast perfektes Rechteck bilden. Die Winkel von Pb1-Br1-Pb1_i mit 93.733(6)° und Br1-Pb1-Br1_i mit 86.267(6)° sind nicht weit von 90° entfernt. Aus Symmetriegründen beträgt der Torsionswinkel von $\text{Pb1-Br1-Br1}_i-\text{Pb1}_i$ genau 180.0°.

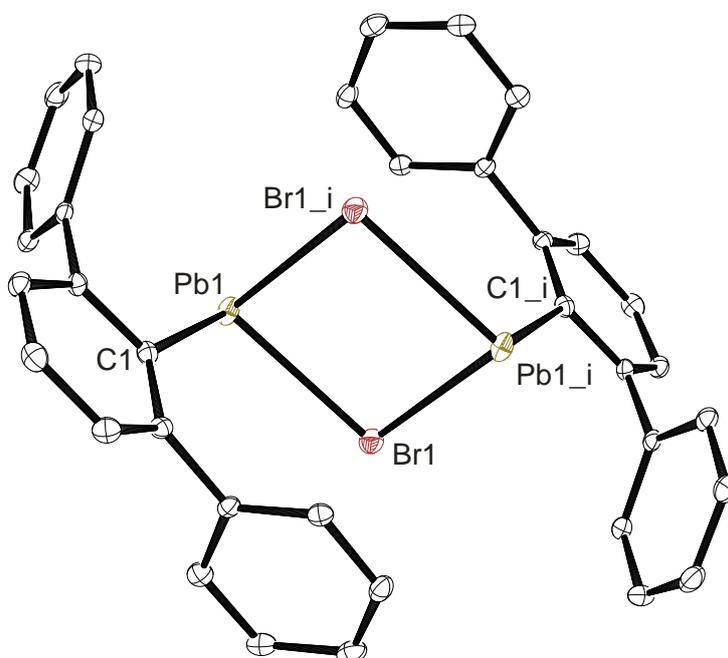


Abbildung 24: Molekülstruktur von $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Me-Gruppen der Terphenyleinheiten und alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pb1-C1 2.3103(17), Pb1-Br1 2.8439(2), Pb1-Br1_i 2.9337(2), Pb1-Pb1_i 4.217, C1-Pb1-Br1 88.23(5), C1-Pb1-Br1_i 106.12(5), Pb1-Br1-Pb1_i 93.733(6), Br1-Pb1-Br1_i 86.267(6), $\text{Pb1-Br1-Br1}_i-\text{Pb1}_i$ 180.0.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist die hohe Symmetrie des Moleküls **23** auch in Lösung zu beobachten. Alle ineinander überführbaren Wasserstoffatome sind als ein Signal zu sehen. Wie auch im $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$ (287.9 ppm) ist das Signal für das Kohlenstoffatom C1, das direkt am Bleiatom gebunden ist, im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum stark tieffeldverschoben bei 287.1 ppm zu finden.^[105] Der α -SO-HALA-Effekt macht sich hier wieder bemerkbar (siehe 3.2.1.1). Analog zu $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$ konnte auch für **23** kein Signal im $^{207}\text{Pb-NMR}$ -Spektrum gefunden werden,

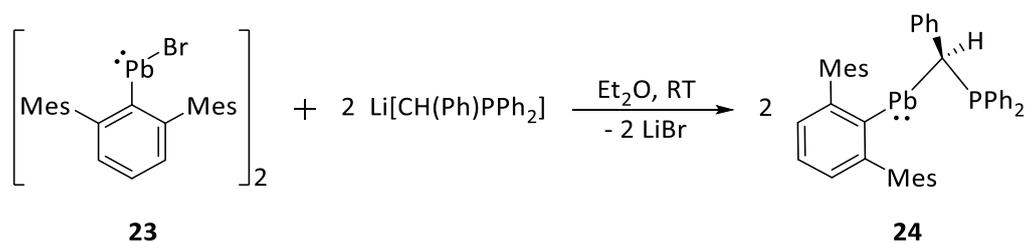
obwohl der gesamte Verschiebungsbereich (11 000 bis –6000 ppm) vermessen wurde. *Power et al.* begründet dies mit der erwarteten großen Anisotropie des Verschiebungstensors.^[105]

Mit Verbindung **23** konnte eine Vorstufe dargestellt werden, die es ermöglicht neue Organobleiverbindungen, unter anderem auch das $[\text{Ar}'\text{PbH}]$, auf Grundlage des Ar' -Liganden zu erschließen.

3.3.2 Synthese von $\text{Ar}'\text{PbCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$

Zunächst wurde versucht das Bleihydrid $[\text{Ar}'\text{PbH}]$, auf gleichem Weg wie *Schneider* das $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** herzustellen, zu synthetisieren.^[107] Dazu musste das in der Literatur unbekannte Blei-Phosphor-Lewis-Paar $\text{Ar}'\text{PbCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **24** hergestellt werden.

Die Synthese von **24** erfolgte analog zur Synthese von $\text{Ar}^*\text{PbCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **F**.^[185] Zuerst wurde das Benzyldiphenylphosphan BnPPH_2 *in situ* mit *n*-Butyllithium deprotoniert und anschließend mit $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** umgesetzt (Schema 54). Die rote Farbe schlägt bei Zugabe von **23** nach lila um. Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung kann bei -40°C das Produkt **24** als lila Kristalle in einer Ausbeute von 68 % isoliert werden. Das Produkt ist bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen als Festkörper mehrere Wochen stabil, jedoch ist in Lösung eine Zersetzung nach wenigen Tagen beobachtbar.



Schema 54: Reaktion von $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** mit $\text{Li}[\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2]$ zu $\text{Ar}'\text{PbCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **24**.

In Abbildung 25 ist die Molekülstruktur von **24** zu sehen, die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. Die Bindungsabstände und –winkel in **24** sind zu $\text{Ar}^*\text{PbCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **F** nahezu identisch.^[185] Der große Pb1-P1 -Abstand von 3.359 Å und der Winkel Pb1-C37-P1 von 104.83° zeigen klar, dass keine Bindung zwischen Blei- und Phosphoratom vorliegt. Die leichteren Homologen $\text{Ar}^*\text{ECH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ ($\text{E} = \text{Ge}$ **D**, Sn **E**) bilden eine Bindung zwischen dem Gruppe 14- und dem Phosphoratom aus, hier ist der Winkel deutlich kleiner (**D**: $76.9(1)^\circ$ und **E**: $79.3(1)^\circ$).^[185, 224] Das $\text{Ar}^*\text{Pb}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ **C** besitzt ebenfalls eine Blei-Phosphor-Bindung, diese ist mit 2.8941(7) Å signifikant kürzer als der Abstand in **24**.^[185]

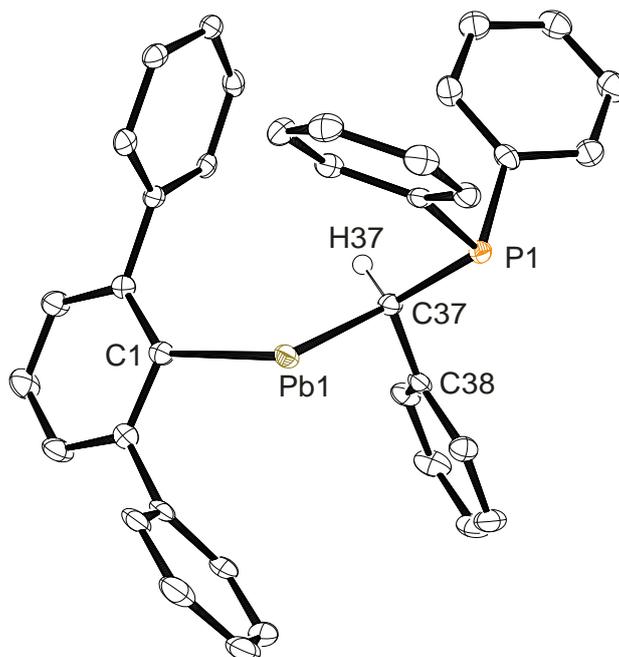
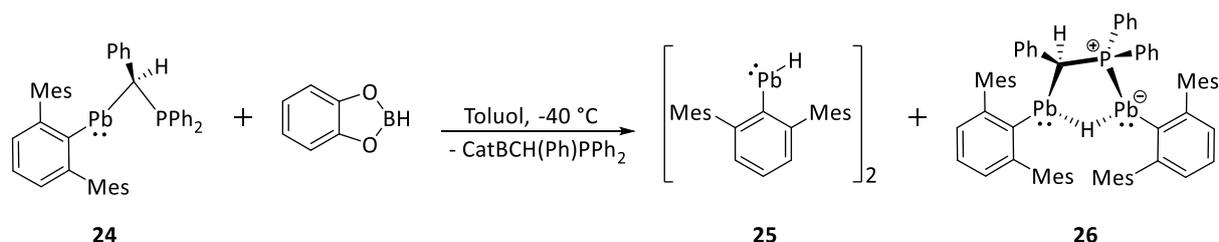


Abbildung 25: Molekülstruktur von $\text{Ar}'\text{PbCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **24** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Me-Gruppen der Terphenyleinheit und alle Wasserstoffatome außer H37 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pb1-C1 2.328(3), Pb1-C37 2.379(3), C37-P1 1.839(3), Pb1-P1 3.359, C1-Pb1-C37 99.37(9), Pb1-C37-P1 104.83(12).

Im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind keine Auffälligkeiten zu beobachten. Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist ein Signal bei -6.2 ppm, das Bleisatelliten mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{207\text{Pb}-31\text{P}} = 375$ Hz zeigt, auf. Es ist im Vergleich zum analogen Ar^* -Produkt **F** etwas weiter tieffeldverschoben (-20.3 ppm).^[185] Die Verschiebung von 6255 ppm im ^{207}Pb -NMR-Spektrum zeigt weiter, dass das Bleiatom zweifach koordiniert ist und somit in Lösung die gleiche Struktur für **24** wie im Festkörper vorliegt.^[168, 169]

3.3.2.1 Reaktion von $\text{Ar}'\text{PbCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ mit CatBH

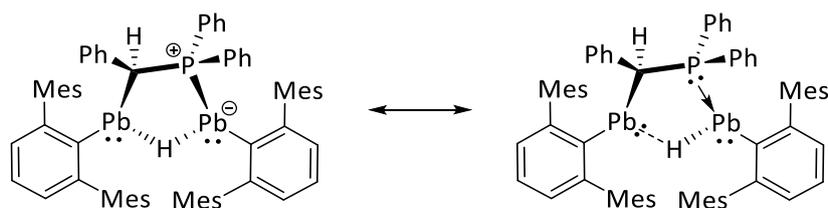
Die Reaktion von $\text{Ar}'\text{PbCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **24** mit Catecholboran erfolgt analog der literaturbekannten Synthesevorschrift von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1**.^[107] Bei Zugabe von CatBH zu **24** bei -40°C in Toluol tritt eine Farbänderung von lila nach dunkelbraun auf (Schema 55). Im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist zu erkennen, dass ein Gemisch aus $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** und dem Fünfring $\text{Ar}'\text{Pb}(\mu\text{-H})\{\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\}\text{PbAr}'$ **26** entstanden ist. Dies ist vor allem durch die Hydridsignale von **25** bei 33.87 ppm und von **26** bei 17.35 ppm sichtbar. Durch sukzessives Übersichten mit *n*-Hexan können teilweise die Produkte nach und nach kristallisiert werden. Zunächst fällt das Nebenprodukt Boryl-Phosphinylmethan als weißer Feststoff aus. Anschließend kann Verbindung **26** als gelbe Kristalle mit einer Ausbeute von 31 % isoliert werden. Das Bleihydrid **25** hingegen konnte auf diesem Weg nicht isoliert werden. Der Fünfring **26** ist unter 0°C in Lösung für mehrere Stunden stabil, als Feststoff zeigt er bei -40°C keine Zersetzung.



Schema 55: Reaktion von $\text{Ar}'\text{PbCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **24** mit CatBH zu einem Gemisch aus $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** und $\text{Ar}'\text{Pb}(\mu\text{-H})\{\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\}\text{PbAr}'$ **26**.

Obwohl die Edukte stöchiometrisch im Verhältnis 1:1 eingesetzt wurden und sich ausschließlich das Bleihydrid **25** bilden sollte, entsteht ein Gemisch aus **25** und **26**. Durch Veränderung der Stöchiometrie können die Verhältnisse etwas geändert werden, ein reines Produkt konnte jedoch nie erhalten werden. Wird mehr CatBH eingesetzt, bildet sich mehr $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25**. Wird die doppelte Menge an **24** eingesetzt, sollte sich ausschließlich **26** bilden, es entsteht aber nur etwas mehr von **26**. Eine Abtrennung oder höhere Ausbeute einer der Verbindungen konnte so nicht erreicht werden.

Verbindung **26** kann prinzipiell auch als ein $\text{Ar}'\text{PbH}$ -Molekül angesehen werden, das an das Edukt **24** über das Hydrid und an das Phosphoratom koordiniert. Anschaulich ist dies in den mesomeren Grenzstrukturen in Schema 56 zu sehen. Im Unterschied zu den Reaktionen der Hydridverbindungen $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **1** und $[\text{Ar}'\text{SnH}]_2$ **11** mit den Germanium- und Zinn-Dreiringen **D** und **E** findet hier keine oxidative Addition des Hydrids an das Gruppe 14-Atom des Tetrylen-Phosphor-Lewis-Paars statt (Verbindung **19**, **20** und **21**). Stattdessen koordiniert das Wasserstoffatom von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** an das zweite Bleiatom. Das Molekül „weicht“ möglicherweise auf dieses Strukturmotiv aus, da so eine Oxidation des Bleiatoms von +2 auf +4 umgangen wird. Die Oxidation des Bleiatoms in **24** ist mit einem hohen Energieaufwand verbunden.^[119-121]



Schema 56: Mesomere Grenzstrukturen von **26**.

Aus einem Gemisch aus Toluol und *n*-Hexan bei -40°C konnten Kristalle von **26** erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Verbindung **26** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (Abbildung 26). Trotz der großen Elektronendichte der Bleiatome konnte das Wasserstoffatom H500 der Fouriermappe entnommen und seine Position frei verfeinert werden. Über das verbrückende Wasserstoffatom H500 hat sich ein Fünfring ausgebildet. Das Wasserstoffatom befindet sich etwas näher am Pb1-Atom 1.99(7) Å als am Pb2-Atom 2.12(6) Å, sodass die Theorie, eine $\text{Ar}'\text{PbH}$ -Einheit stabilisiert durch das Edukt **24**, bestätigt wird. Die Blei-Wasserstoff-Abstände finden sich im gleichen Bereich wie für das $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **1** (1.98(4) Å und 2.03(4) Å) wieder.^[107] Der Pb1-Pb2-Abstand ist mit 3.743 Å zu groß, um von einer Wechselwirkung der Atome auszugehen.

Der Abstand zwischen Pb1 und P2 befindet sich mit 2.7794(16) Å im Bereich für phosphorstabilisierte Plumbylene (2.74 - 2.96 Å).^[185, 200, 226, 227] Er ist im Vergleich zu den Insertionsprodukten **16** (2.8854(9) Å), **18** (2.9068(19) Å) und **19** (2.9236(14) Å) aber deutlich kürzer, sodass eine stärkere Wechselwirkung vermutet werden kann. Im Vergleich zum Edukt **24** hat sich der Pb2-C1-Abstand von 2.379(3) Å auf 2.413(7) Å etwas vergrößert, während sich der C1-P2-Abstand von 1.839(3) Å auf 1.812(6) Å verkleinert hat. In Summe hat sich der Pb2-C1-P2-Winkel von 104.83(12)° auf 105.3(3)° kaum verändert, eine erhöhte Spannung im Molekül **26** ist somit nicht auszumachen. Wie die Fünfringe **16** und **18** nimmt Verbindung **26** eine Briefumschlag-Konformation an (Torsionswinkel Pb2-Pb1-C1-P2 121.53°). Diese Konformation entspricht beim Cyclopentan einer der energetisch günstigsten Formen.^[186] Dadurch ist es auch möglich, dass die Liganden möglichst weit voneinander entfernt sind. Sowohl das Pb1- (Winkelsumme 277.3°) als auch das Pb2-Atom (Winkelsumme 282.9°) sind pyramidal koordiniert und lassen damit Platz für ein freies Elektronenpaar. Das C1-Atom ist klassisch tetraedrisch koordiniert und damit sp³-hybridisiert.

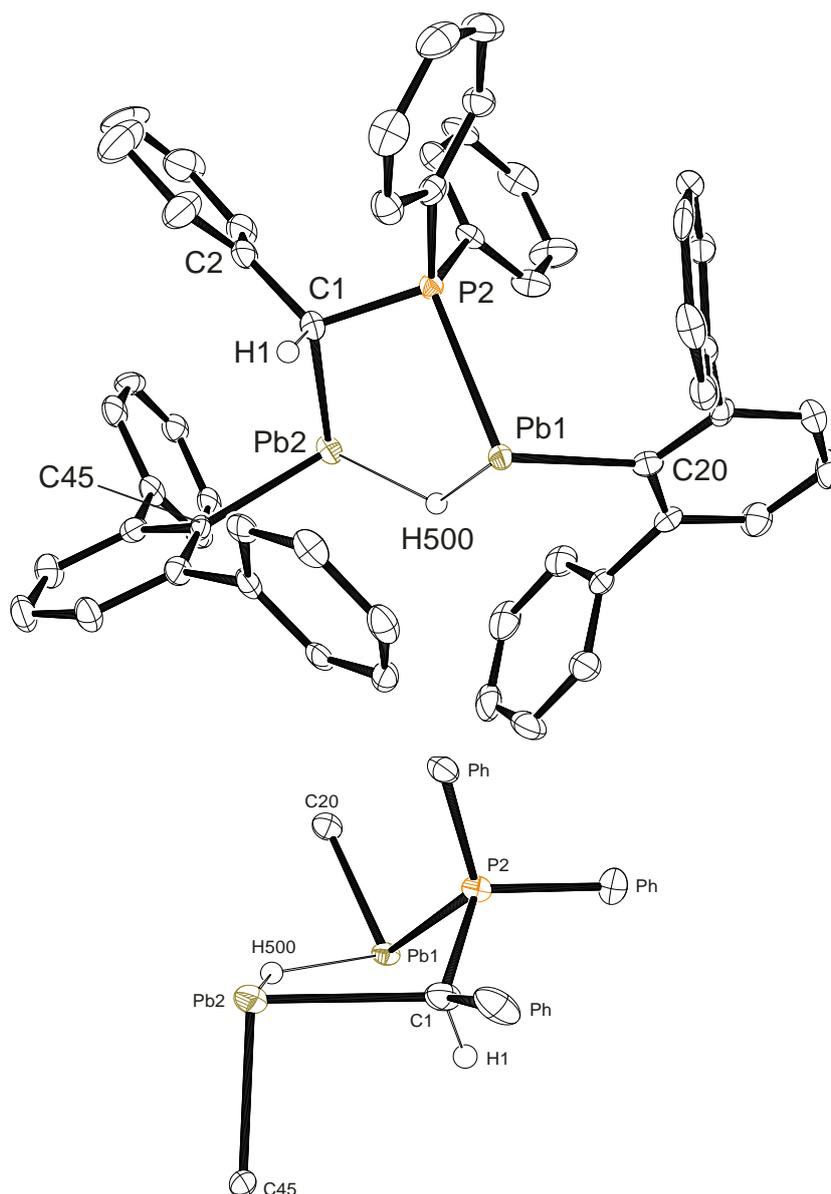


Abbildung 26: Molekülstruktur von $\text{Ar}'\text{Pb}(\mu\text{-H})\{\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\}\text{PbAr}'$ **26** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Me-Gruppen der Terphenyleinheiten, ein Molekül kokristallisiertes Toluol und alle Wasserstoffatome außer H1 und H500 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pb1-C20 2.333(7), Pb1-H500 1.99(7), Pb1-P2 2.7794(16), Pb2-C45 2.353(6), Pb2-H500 2.12(6), Pb2-C1 2.413(7), Pb1-Pb2 3.743, P2-C1 1.812(6), C1-H1 0.9800, C20-Pb1-H500 92(2), C20-Pb1-P2 102.40(15), Pb1-P2-C1 96.2(2), P2-C1-Pb2 105.3(3), C1-Pb2-H500 88(2), Pb1-H500-Pb2 130.92, H500-Pb1-P2 82.9(18), C45-Pb2-H500 102.0(18), C45-Pb2-C1 92.9(2), Pb1-Pb2-P2-C1 121.53.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **26** zeigt für das Hydrid H500 ein Signal bei 17.35 ppm mit zwei Paaren an Bleiatelliten mit den Kopplungskonstanten von $^1J_{207\text{Pb-H}} = 761$ Hz und $^1J_{207\text{Pb-H}} = 534$ Hz (Abbildung 27). Das Signal ist deutlich weiter tieffeldverschoben als in den Vier- und Fünfringen **16**, **18**, **19** und **21** (8.15 - 12.76 ppm). Die Verschiebung ist zwar nicht so groß wie für das $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **1** (35.61 ppm), die zwei Bleiatome in direkter

Umgebung haben trotzdem großen Einfluss auf die Verschiebung des Hydrids (siehe 3.2.1.1).^[107] Die Kopplungskonstanten der Bleisatelliten befinden sich in einem Bereich, der $^1J_{207\text{Pb-H}}$ -Kopplungen zugeordnet werden kann.^[168, 169] Die größere Kopplung von $^1J_{207\text{Pb-H}} = 761$ Hz kann auf die Wechselwirkung mit dem Pb1-Atom, das sich in der Ar'PbH-Einheit befindet, zurückgeführt werden. Die Kopplung ist sehr ähnlich zu $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** (734 Hz).^[107] Die kleinere Kopplung von 534 Hz ist immer noch deutlich größer als bekannte $^2J_{207\text{Pb-H}}$ -Kopplungen (60 - 213 Hz) und wird daher auch als eine $^1J_{207\text{Pb-H}}$ -Kopplung interpretiert.^[168, 169, 191] Die Daten lassen annehmen, dass die hydridverbrückte Struktur von **26** auch in Lösung vorliegt.

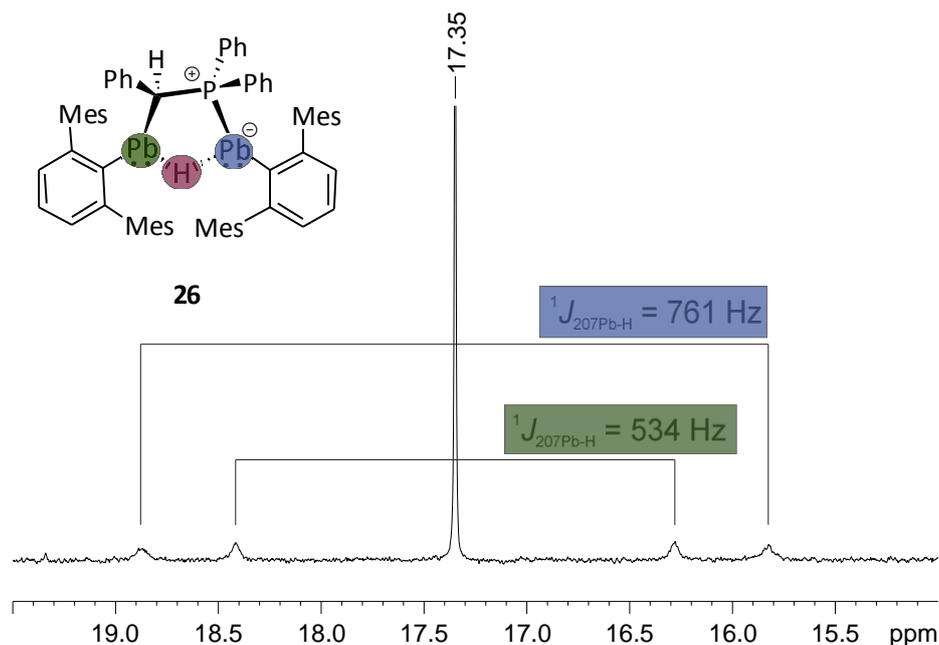


Abbildung 27: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (250.13 MHz, Tol- d_8) von **26**, Hydridsignal mit Satelliten und entsprechenden Kopplungskonstanten.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum besitzt Verbindung **26** ein Signal bei 13.7 ppm, das ebenfalls zwei Paare an Bleisatelliten mit den Kopplungskonstanten von $^1J_{207\text{Pb-}^{31}\text{P}} = 2398$ Hz und $^2J_{207\text{Pb-}^{31}\text{P}} = 252$ Hz aufweist. Im Vergleich zum Edukt **24** (-6.2 ppm) ist eine wie schon in den Verbindungen **19** und **20** beobachtete Tieffeldverschiebung aufgrund des zusätzlichen Schweratoms und der veränderten Geometrie zu beobachten (siehe 3.2.1.1). Die stark unterschiedlichen Kopplungskonstanten sprechen für eine $^1J_{207\text{Pb-}^{31}\text{P}}$ -Kopplung des Pb1-Atoms und eine $^2J_{207\text{Pb-}^{31}\text{P}}$ -Kopplung des Pb2-Atoms. Des Weiteren wurde sowohl ein ^{207}Pb - als auch ein $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, um die einzelnen Kopplungen auslesen zu können. Das $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **26** ist in Abbildung 28 zu sehen. Es sind zwei Dubletts bei 2256 ppm und 2506 ppm mit stark unterschiedlichen Kopplungen zu sehen. Die Aufspaltungen entsprechen der Kopplung zum Phosphoratom P2. Aufgrund der größeren Kopplung von $^1J_{207\text{Pb-}^{31}\text{P}} \approx 2400$ Hz kann das Signal bei 2256 ppm dem Pb1-Atom und das Signal bei 2506 ppm mit einer Kopplung von $^2J_{207\text{Pb-}^{31}\text{P}} \approx 250$ Hz dem Pb2-Atom zugeordnet werden. Wird ein ^1H -gekoppeltes ^{207}Pb -NMR-Spektrum aufgenommen, spalten die Signale aufgrund der Kopplung zum Wasserstoffatom H500 nochmals auf und sind als Dublett vom Dublett zu sehen. Hier sind dann auch die $^1J_{207\text{Pb-H}} \approx 760$ Hz im Signal bei 2256 ppm für das Pb1-Atom und die $^1J_{207\text{Pb-H}} \approx 530$ Hz im Signal bei 2506 ppm für das Pb2-Atom zu sehen. Der

Verschiebungsbereich, in dem beide Signale zu finden sind, entspricht einer Dreifachkoordination an den Bleiatomen und deckt sich damit gut mit der im Festkörper vorliegenden Struktur.^[168, 169] Zusätzlich wurde ein ^1H - ^{207}Pb -HMQC-Experiment, das Kopplungen zwischen Blei- und Wasserstoffatomen anzeigt, aufgenommen. In diesem Spektrum ist eine Kopplung des Hydridsignals im ^1H -NMR-Spektrum zu beiden Bleisignalen im ^{207}Pb -NMR-Spektrum zu sehen, sodass die Struktur von Verbindung **26** nochmals bestätigt werden konnte.

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **26**

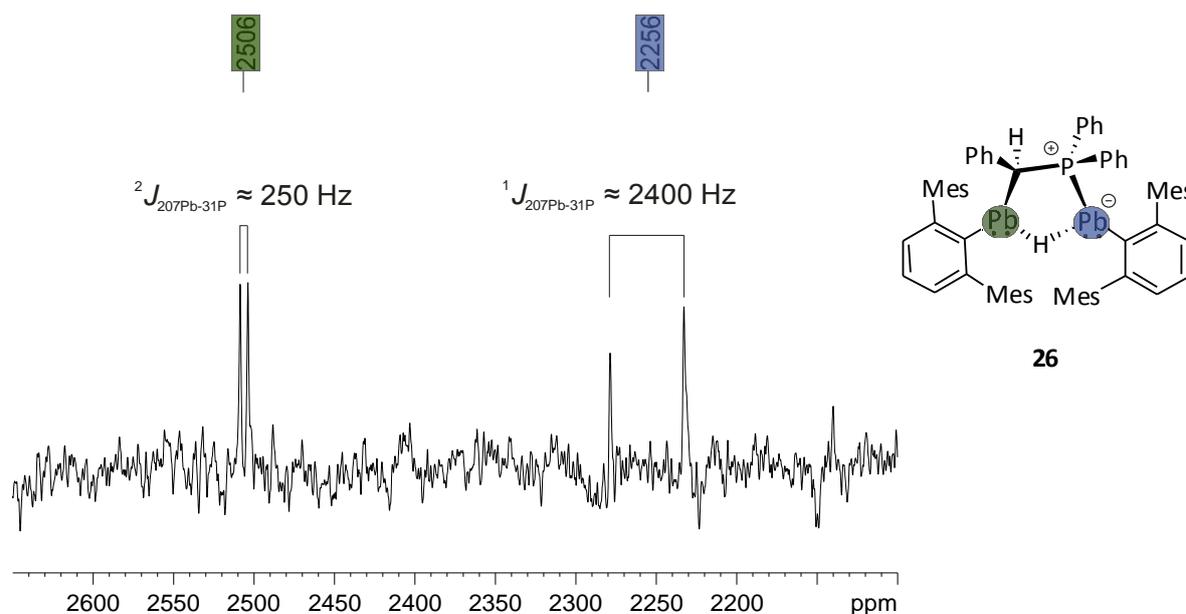
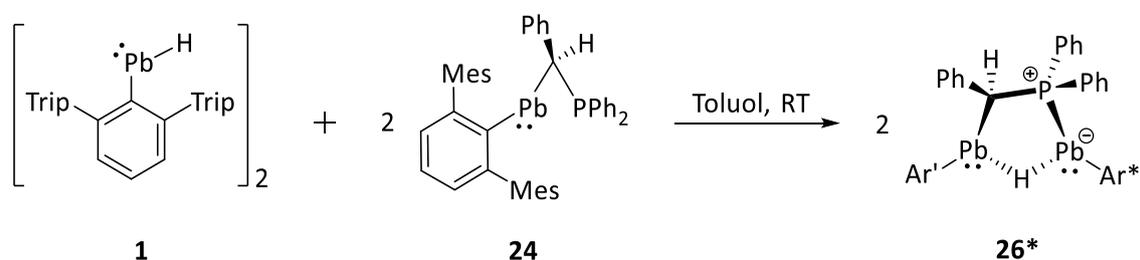


Abbildung 28: $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (52.46 MHz, Tol- d_8) von **26** mit Kopplungskonstanten.

Um einen vollständigen Umsatz zu erhalten, wurde auf gleiche Weise, wie die Insertionen der Verbindungen $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** und $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ **11** in die Gruppe 14-Phosphor-Lewis-Paare (siehe 3.2.3.2), versucht, das Bleihydrid **1** mit $\text{Ar}'\text{PbCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **24** umzusetzen (Schema 57). Der einzige Unterschied zu Verbindung **26** besteht darin, dass sich der Ar^* -Ligand anstelle des Ar' -Liganden am Bleihydrid $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** befindet. Anzumerken ist auch, dass die Reaktion von **1** mit dem sterisch anspruchsvolleren $\text{Ar}^*\text{PbCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **F** nicht erfolgreich war.



Schema 57: Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit $\text{Ar}'\text{PbCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **24** zu $\text{Ar}'\text{Pb}(\mu\text{-H})\{\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\}\text{PbAr}^*$ **26***.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** und $\text{Ar}'\text{PbCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **24** zeigt ein neues Hydridsignal bei 17.40 ppm, das zwei Paare an Bleisatelliten mit den Kopplungskonstanten von $J_{207\text{Pb-H}} = 736$ Hz

und $J_{207\text{Pb-H}} = 533$ Hz aufweist. Da die Größen nahezu identisch zu Verbindung **26** (17.35 ppm, $^1J_{207\text{Pb-H}} = 761$ Hz und $^1J_{207\text{Pb-H}} = 534$ Hz) sind, kann davon ausgegangen werden, dass sich die analoge Verbindung $\text{Ar}'\text{Pb}(\mu\text{-H})\{\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\}\text{PbAr}'$ **26*** gebildet hat. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist aber auch zu sehen, dass die Reaktion weder vollständig noch selektiv abgelaufen ist. Zu knapp 30 % ist noch Edukt **24** (–6.2 ppm) zu beobachten, außerdem hat sich im Verhältnis 1:1 das $\text{Ar}'\text{PbCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **F** (–20.3 ppm) und eine neue Spezies (13.6 ppm) gebildet.^[185] Das unbekannte Signal bei 13.6 ppm kann der Verbindung **26*** zugeordnet werden (**26** 13.7 ppm). Teilweise hat die Übertragung des $\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ -Liganden auf die $\text{Ar}'\text{Pb}$ -Spezies stattgefunden und Verbindung **F** hat sich gebildet. Möglicherweise ist **F** ein Zersetzungsprodukt der neu gebildeten Spezies **26***. Insgesamt kann festgehalten werden, dass die Synthese von **26*** über die Insertion von **1** in **24** zwar möglich ist, aber im Vergleich zur Synthese von **26** weder selektiver noch in größeren Ausbeuten abläuft.

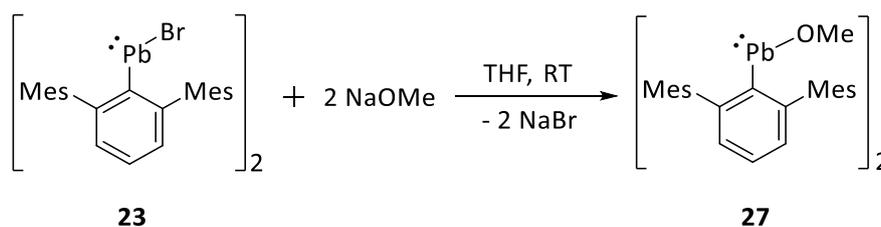
Abschließend wurde die Reaktion von $[\text{Ar}'\text{SnH}]_2$ **11** mit **24** untersucht. Auch **11** reagiert zu einem kleinen Teil mit dem $\text{Ar}'\text{Pb}$ -Phosphor-Lewis-Paar. Im ^1H -NMR-Spektrum ist ein neues Signal bei 17.40 ppm zu sehen, aufgrund der geringen Intensität konnten keine Satelliten beobachtet werden. Die Bildung der analogen Spezies zu **26** scheint sehr wahrscheinlich. Nach dem ^{31}P -NMR-Spektrum hat nur ein Umsatz von 25 % stattgefunden, zudem ist ein neues Signal bei 2.5 ppm zu sehen. Eine Isolierung eines Produktes war nicht möglich.

Die Verringerung des sterischen Anspruchs erhöht die Reaktivität des Blei-Phosphor-Lewis-Paares. So reagiert das $\text{Ar}'\text{Pb}$ -Phosphor-Lewis-Paar **24** zu knapp 30 % mit dem Bleihydrid **1**, während das $\text{Ar}'\text{Pb}$ -Phosphor-Lewis-Paar **F** gar nicht reagierte. Jedoch war weder eine selektive Synthese von **26** oder der analogen Spezies **26*** noch die Synthese von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** auf den vorgestellten Wegen möglich. Aus diesem Grund werden in den nächsten Kapiteln weitere Synthesewege untersucht.

3.3.3 Synthese von $[\text{Ar}'\text{PbOMe}]_2$

Die Bleimethoxid-Verbindung $[\text{Ar}'\text{PbOMe}]_2$ **27** wurde dargestellt, um sie anschließend mit CatBH zu $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** umzusetzen.

Die Reaktion von $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** mit Natriummethanolat erfolgte in THF bei Raumtemperatur, dabei entfärbt sich die Suspension etwas (Schema 58). Nach Aufarbeitung kann das $[\text{Ar}'\text{PbOMe}]_2$ **27** als hellgelber Feststoff in einer Ausbeute von 88 % gewonnen werden. Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine konzentrierte Toluol-Lösung bei –40 °C kann eine kristalline Ausbeute von 33 % erhalten werden. Das Produkt **27** ist bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen in Lösung für mehrere Tage stabil, auf Dauer treten eine Dunkelfärbung und die Zersetzung ein.



Schema 58: Reaktion von $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** mit NaOMe zu $[\text{Ar}'\text{PbOMe}]_2$ **27**.

$[\text{Ar}^*\text{PbOMe}]_2$ **27** kristallisiert als Dimer in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abbildung 29). Wie auch im $[\text{Ar}^*\text{PbOMe}]_2$ (siehe 3.1.1) bildet sich das Dimer über die verbrückenden Sauerstoffatome der Methoxid-Einheit. Werden die Bindungsabstände und –winkel mit $[\text{Ar}^*\text{PbOMe}]_2$ verglichen, so sind nur minimale Unterschiede auszumachen. Die Abstände unterscheiden sich maximal um 0.03 Å und die Winkel um 8°. Die Abwinkelung der Liganden C3-Pb1-O1 92.23(6)° und C3-Pb1-O1_i 101.97(6)° ist ein Anzeichen für das Vorhandensein eines freien Elektronenpaares am Bleiatom.

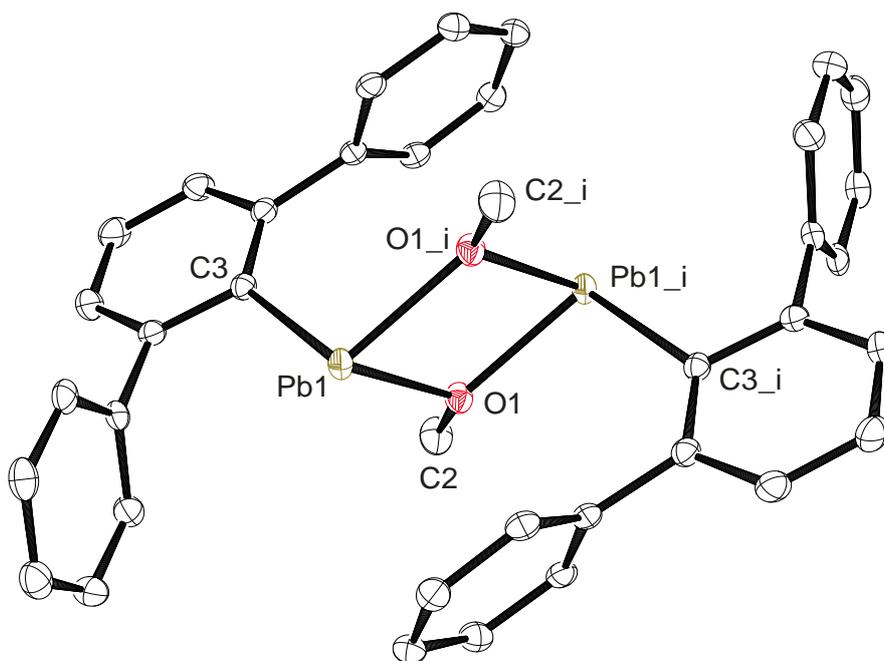
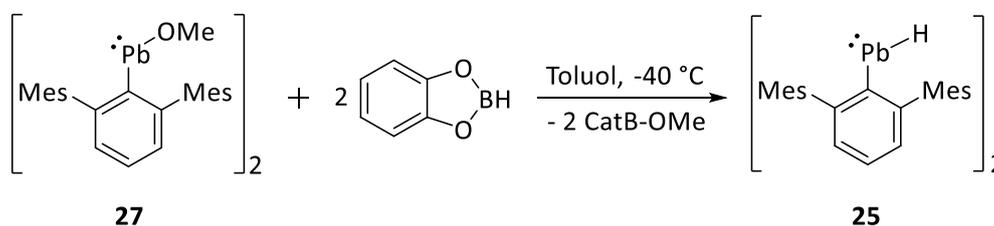


Abbildung 29: Molekülstruktur von $[\text{Ar}^*\text{PbOMe}]_2$ **27** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Me-Gruppen der Terphenyleinheiten und alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pb1-C3 2.3507(19), Pb1-O1 2.2475(13), Pb1-O1_i 2.2855(16), Pb1-Pb1_i 3.64082(17), O1-C2 1.417(3), C3-Pb1-O1 92.23(6), C3-Pb1-O1_i 101.97(6), Pb1-O1-Pb1_i 106.87(6), O1-Pb1-O1_i 73.13(6), Pb1-O1-C2 123.35(14), Pb1_i-O1-C2 121.98(14), Pb1-O1-O1_i-Pb1_i 180.0.

Im Vergleich zu den NMR-spektroskopischen Daten von $[\text{Ar}^*\text{PbOMe}]_2$ kann gesagt werden, dass die auffälligen Signale in **27** weiter tieffeldverschoben sind. So ist im ^1H -NMR-Spektrum das CH_3 -Signal der Methoxid-Einheit im Vergleich zu $[\text{Ar}^*\text{PbOMe}]_2$ bei 3.25 ppm anstelle von 2.68 ppm zu finden. Das Signal im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für das C3-Atom ist bei 271.7 ppm anstelle von 263.9 ppm zu finden und im ^{207}Pb -NMR-Spektrum ist eine Verschiebung zu tieferem Feld von knapp 200 ppm festzustellen (3933 ppm zu 4120 ppm in **27**). Das Bleiatom in **27** scheint einen etwas größeren Einfluss auf die benachbarten Atome als im $[\text{Ar}^*\text{PbOMe}]_2$ zu haben (siehe 3.2.1.1).

3.3.3.1 Reaktion von $[\text{Ar}'\text{PbOMe}]_2$ mit CatBH

Bei der Zugabe von Catecholboran zu $[\text{Ar}'\text{PbOMe}]_2$ **27** bei -40°C tritt nach wenigen Minuten eine Dunkelfärbung der gelben Lösung auf und ein schwarzer Feststoff fällt aus (Schema 59). Über ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung bei -40°C kann die Synthese von **25** durch das entsprechende Hydridsignal bei 33.87 ppm bestätigt werden. Jedoch zersetzt sich **25** selbst bei -40°C nach mehreren Stunden, sodass eine Isolierung in größeren Mengen nicht möglich war. Das Bleihydrid **25** ist noch instabiler als das $[\text{Ar}^*\text{PbH}]$ **1**, welches bei -40°C lagerbar ist. Problematisch ist zusätzlich die geringe Löslichkeit im Vergleich zu $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1**.^[185] Verbindung **25** fällt bei der Synthese in Kälte sofort aus Toluol als Feststoff aus. Als Feststoff lässt sich **25** dann in Kälte gar nicht oder nur sehr schlecht selbst in polaren Lösemitteln wie THF, Et₂O oder ODFB lösen. Bei höheren Temperaturen ist die Löslichkeit besser, aber das Bleihydrid **25** zersetzt sich. Eine saubere NMR-spektroskopische Untersuchung war aus diesen Gründen nicht möglich.



Schema 59: Reaktion von $[\text{Ar}'\text{PbOMe}]_2$ **27** mit CatBH zu $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25**.

Trotz der Instabilität konnten direkt aus der Reaktionslösung Kristalle von **25** isoliert werden, die röntgendiffraktrometrisch untersucht werden konnten. Verbindung **25** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ und liegt im Festkörper als hydridverbrücktes Dimer vor (Abbildung 30). Dies ist ein wenig überraschend, da für die Terphenylzinnhydride $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$ ein Wechsel vom Ar*- zum Ar'-Liganden mit dem Wechsel von der dimeren $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ **11** zu einer tetrameren Struktur $[\text{Ar}'\text{SnH}]_4$ einhergeht.^[123, 127] Für das analoge Bleihydrid $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** ist das nicht der Fall. Grund dafür könnte der größere Metallradius von Blei gegenüber Zinn sein, sodass eine dimere Struktur gegenüber einer tetrameren bevorzugt wird. Die Molekülstruktur von **25** besitzt zudem eine hohe Symmetrie, sowohl durch die Pb1-C1-Bindung als auch durch die Wasserstoffatome H1 und H1_i kann eine C₂-Achse gelegt werden. Das Wasserstoffatom H1 konnte der Fouriermappe entnommen und seine Position frei verfeinert werden. Da $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** das einzig weitere bekannte zweiwertige Bleihydrid ist, wird die Struktur von **25** mit dessen verglichen. Beide Blei-Wasserstoff-Abstände von Pb1-H1 2.00(7) Å und Pb1-H1_i 2.14 Å sind etwas größer als im $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** (Pb1-H1 1.98(4) Å und Pb1-H1_i 2.03(4) Å).^[107] Ob hier die erhöhten Dispersionskräfte im Ar*-Liganden, bei diesen geringen Unterschieden eine Rolle spielen, ist fraglich.^[103] Die Blei-Blei-Abstände von 3.2715(2) Å für **25** und 3.2646(2) Å für **1** sind nahezu identisch, sodass auch in **25** von keiner Bindung zwischen den Bleiatomen ausgegangen werden kann.^[107] Die Abwinkelung des Liganden (C1-Pb1-Pb1_i 89.33(6)°) befindet sich nahe 90°, dies wird durch den Platzbedarf des freien Elektronenpaars am Bleiatom verursacht.

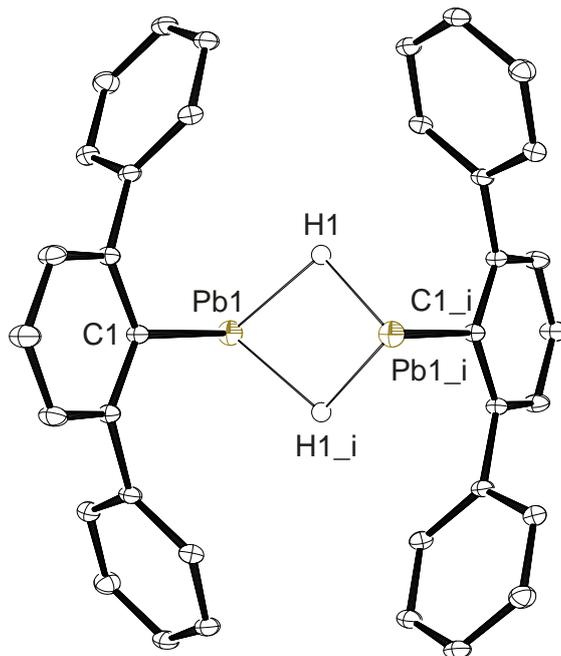


Abbildung 30: Molekülstruktur von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Me-Gruppen der Terphenyleinheiten und alle Wasserstoffatome außer H1 und H1_i sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pb1-C1 2.284(2), Pb1-H1 2.00(7), Pb1-H1_i 2.14, Pb1-Pb1_i 3.2715(2), C1-Pb1-H1 83.7(17), C1-Pb1-H1_i 94.87, Pb1-H1-Pb1_i 104.24, H1-Pb1-H1_i 77.49, C1-Pb1-Pb1_i 89.33(6), Pb1-H1-H1_i-Pb1_i 180.0.

Eine vollständige Charakterisierung von **25** durch NMR-Spektroskopie war aufgrund der Instabilität und geringen Löslichkeit nicht möglich. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte das Hydridsignal von **25** bei 33.87 ppm gefunden werden (Abbildung 31). Das Signal weist zudem Bleisatelliten mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{207\text{Pb-H}} = 718$ Hz auf. Der Verschiebungsbereich und die Größe der Kopplung deckt sich mit den Werten für **1** (35.61 ppm, $^1J_{207\text{Pb-H}} = 734$ Hz).^[107] Über das Integralverhältnis von Signal zu Bleisatelliten konnte zusätzlich bestätigt werden, dass sich zwei Bleiatome an einem Wasserstoffatom befinden und somit **25** in Lösung auch als Dimer vorliegt. Die natürliche Häufigkeit des ^{207}Pb -Isotops liegt bei 22.6 %, d.h. in Summe sollten die Bleisatelliten 45.2 % des Hydridsignals von **25** ausmachen.^[167] Dies ist mit circa 34 % auch nahezu erreicht. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte lediglich aufgrund der großen Tieffeldverschiebung bei 276.0 ppm das Signal für das C1-Atom identifiziert werden. Ein Signal für **25** im ^{207}Pb -NMR-Spektrum konnte nicht ausfindig gemacht werden.

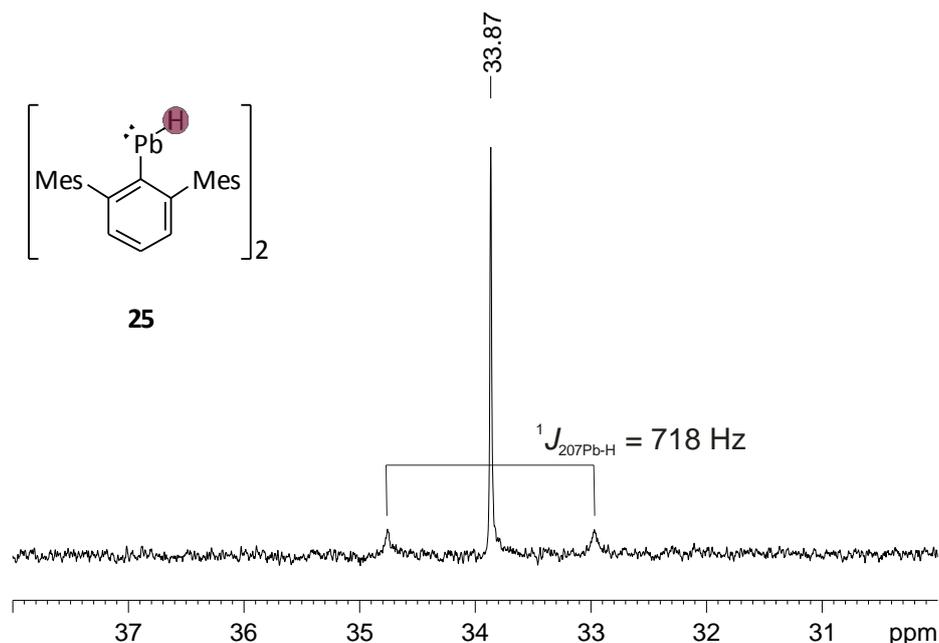
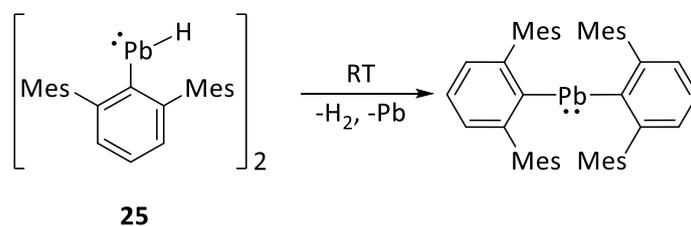


Abbildung 31: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (400.12 MHz, ToI-d_8) von der Reaktionslösung von $[\text{Ar}'\text{PbOMe}]_2$ mit CatBH, Hydridsignal von **25** mit Satelliten.

Nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur färbt sich das Reaktionsgemisch lila. Die Untersuchung von lila Kristallen ergab, dass sich bei der Zersetzung von **25** die literaturbekannte Diarylbleiverbindung $(\text{Ar}')_2\text{Pb}$ bildet.^[100] Bei der Bildung von $(\text{Ar}')_2\text{Pb}$ entsteht neben H_2 auch elementares Blei, das als schwarzer Niederschlag erkennbar ist (Schema 60). Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu der Zersetzung von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1**, hier bildet sich unter H_2 -Entwicklung das Diplumbin $\text{Ar}^*\text{PbPbAr}^*$ **2** (siehe Schema 23).^[107] Power *et al.* vermutet, dass das entsprechende Diplumbin $\text{Ar}'\text{PbPbAr}'$ aufgrund der kleinen Me-Gruppen am Terphenyl-Liganden nicht genug stabilisiert werden kann und stattdessen eine Umlagerung zu $(\text{Ar}')_2\text{Pb}$ stattfindet.^[4] Zudem wurden Berechnungen durchgeführt, die zeigen, dass *i*Pr-Gruppen an den Terphenyl-Liganden durch Dispersions-Wechselwirkungen Dreifachbindungen der Gruppe 14-Metallen stabilisieren.^[256, 257]

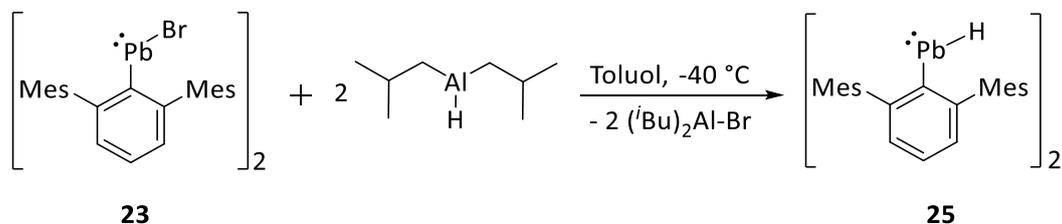


Schema 60: Zersetzung von **25** bei Raumtemperatur zu $(\text{Ar}')_2\text{Pb}$.

Über die Umsetzung von $[\text{Ar}'\text{PbOMe}]_2$ **27** mit CatBH war es möglich $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** herzustellen, eine Isolierung war jedoch nicht möglich. Die geringere sterische Abschirmung im Vergleich zu **1** sorgt für eine höhere Instabilität von **25**. Dennoch wurde im nächsten Kapitel versucht das Bleihydrid **25** mit DIBAL-H herzustellen.

3.3.4 Reaktion von $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ mit DIBAL-H

Die Umsetzung von $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** mit DIBAL-H erfolgte in Toluol bei -40°C (Schema 61). Auch hier entsteht nach wenigen Minuten eine dunkle Suspension. NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben die Bildung von **25**. Eine Isolierung des reinen Produktes war aufgrund der Instabilität und geringen Löslichkeit wieder nicht möglich.



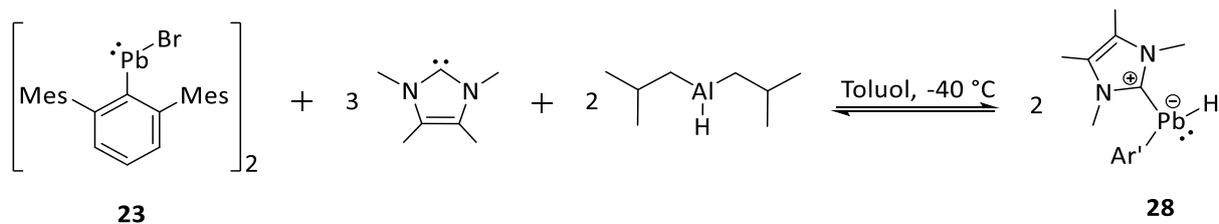
Schema 61: Reaktion von $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** mit DIBAL-H zu $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25**.

In den nachfolgend beschriebenen Umsetzungen wurde $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** immer aus der Reaktion von $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** mit DIBAL-H *in situ* erzeugt und direkt umgesetzt. Aufgrund der großen Instabilität und Unlöslichkeit wäre sonst keine Reaktion möglich. Die Darstellung von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** auf diesem Syntheseweg birgt zudem den Vorteil, dass das Nebenprodukt $(i\text{-Bu})_2\text{Al-Br}$ sehr gut löslich ist und bei Kristallisationsversuchen nicht stört. Prinzipiell gibt es zwei unterschiedliche Abläufe, wie die Reaktionen durchgeführt werden können. Entweder wurde das Bleihydrid **25** zuerst erzeugt und dann mit dem Reaktanden umgesetzt oder die Edukte wurden erst zusammengegeben und dann die Hydridverbindung dargestellt. Welcher Ablauf gewählt wurde ist abhängig davon, ob das Bleibromid $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** selbst mit dem Reaktanden reagiert oder nicht. In welcher Reihenfolge die jeweilige Reaktion ablief, ist in den Kapiteln selbst beschrieben.

3.3.5 Stabilisierung von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$

Die große Instabilität von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** macht es unmöglich, die Verbindung zu isolieren oder charakterisieren. Mit NHCs wurde versucht das Bleihydrid **25** zu stabilisieren. Eine Stabilisierung von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$ wurde schon erfolgreich durchgeführt.^[107]

Bei der Synthese des $\text{Ar}'\text{PbH}(\text{MeNHC})$ **28** wurde zunächst das Carben-stabilisierte $\text{Ar}'\text{PbBr}(\text{MeNHC})$ *in situ* aus $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** und $^{\text{Me}}\text{NHC}$ hergestellt, bevor mit DIBAL-H die Verbindung hydriert wurde (Schema 62). Diese Reihenfolge wurde gewählt, da sich das Bleihydrid **25** so schnell zersetzt, dass eine Umsetzung eventuell gefährdet wäre. Zusätzlich wurde ein Überschuss an $^{\text{Me}}\text{NHC}$ (3.0 Äq.) eingesetzt, damit die Umsetzung zu **28** vollständig abläuft. Wie auch im Fall von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** wird ein Gleichgewicht zwischen Bleihydrid **25** und Carben-stabilisiertem Bleihydrid **28** vermutet.^[107] Bei Zugabe von $^{\text{Me}}\text{NHC}$ zu $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** tritt eine Entfärbung der Lösung auf. Wird anschließend DIBAL-H hinzugegeben, färbt sich die Lösung braun. Über das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann bestätigt werden, dass ein vollständiger Umsatz zu **28** stattgefunden hat. Eine Isolierung des Produktes **28** war jedoch nicht möglich.



Schema 62: Reaktion von $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$ und DIBAL-H zu $\text{Ar}'\text{PbH}(\text{MeNHC})$ **28**.

Bei mehreren Kristallisationsversuchen konnte nur das $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** in kristalliner Form isoliert werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **25** könnte sich das Gleichgewicht der Reaktion so verschieben, dass ausschließlich das Bleihydrid **25** isoliert werden kann. Das Carben-stabilisierte Bleihydrid **28** ist deutlich stabiler als die Addukt-freie Hydridverbindung **25**, eine Zersetzung von **28** bei Raumtemperatur ist erst nach einer Stunde zu beobachten. Der Einsatz von sterisch anspruchsvolleren NHCs wie $^{\text{iPr}}\text{NHC}$ und $^{\text{Dipp}}\text{NHC}$ führte zu keiner Reaktion bzw. erhöhten Stabilisierung.

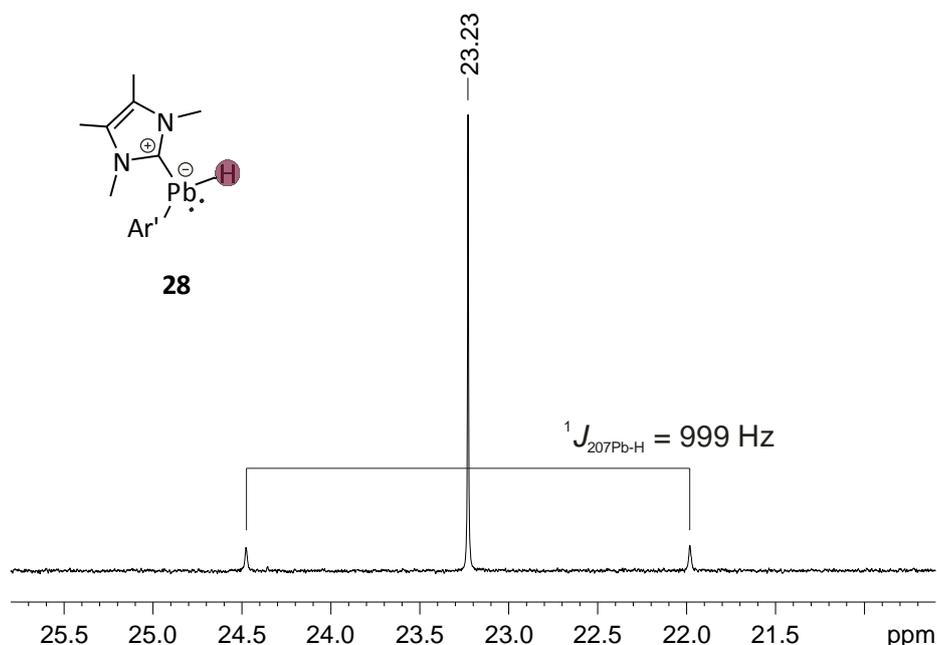


Abbildung 32: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.12 MHz, C_6D_6) von **28**, Hydridsignal mit Satelliten und entsprechender Kopplungskonstante.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **28** zeigt ein Signal bei 23.23 ppm, das dem Hydrid zugeordnet werden kann. Es zeigt zudem Bleisatelliten mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{207\text{Pb-H}} = 999$ Hz. Über das Integralverhältnis von Signal zu Bleisatelliten kann festgestellt werden, dass das Hydrid in **28** von einem Bleiatom umgeben ist und somit als Monomer in Lösung vorliegt. Die Ergebnisse sind gut vergleichbar mit dem literaturbekannten NHC-stabilisierten $\text{Ar}'\text{PbH}(\text{MeNHC})$. Das Hydridsignal, das Bleisatelliten mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{207\text{Pb-H}} = 955$ Hz aufweist, ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 23.81 ppm zu finden.^[107] Aufgrund der großen Ähnlichkeit scheint das gleiche Strukturmotiv bei **28** sehr wahrscheinlich.

Die Stabilisierung von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$ war erfolgreich, das Produkt **28** ist deutlich stabiler. Eine Isolierung von $\text{Ar}'\text{PbH}(\text{MeNHC})$ war jedoch nicht möglich. Zudem könnte die Besetzung des freien p-Orbitals am Bleiatom durch das $^{\text{Me}}\text{NHC}$ dazu führen, dass **28** eine verringerte Reaktivität zeigt. Für die im folgenden Kapitel beschriebenen Reaktionen wurde zunächst die Umsetzung mit reinem Bleihydrid **25** versucht, war dies nicht erfolgreich, wurde das Carben-stabilisierte Bleihydrid **28** eingesetzt.

3.4 Reaktionen von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$

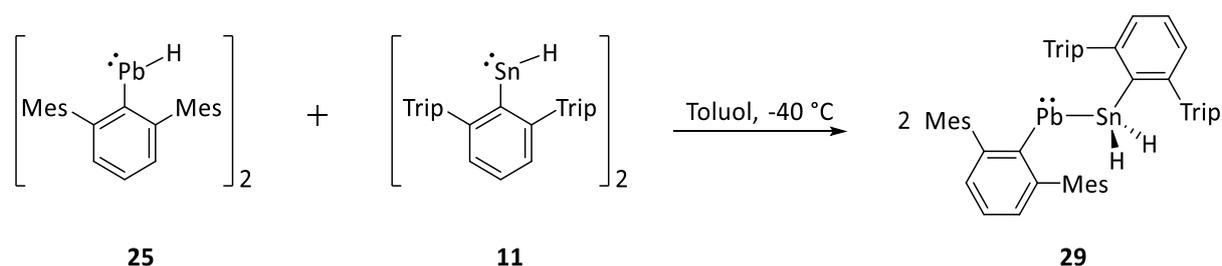
Anmerkung: Alle Reaktionen die mit $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **1** erfolgreich waren, wurden mit $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** ebenfalls durchgeführt. Im Nachfolgenden sind nur die erwähnt, die ein eindeutiges Ergebnis lieferten.

Die Umsetzungen von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** mit den Hydridverbindungen der Gruppe 14 $[\text{Ar}'\text{EH}]_2$ (E = Ge, Sn **11**) und die Herstellung des Bleikations $[\text{Ar}'\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ **31** waren erfolgreich.

3.4.1 Reaktionen mit Hydridverbindungen der Gruppe 14

3.4.1.1 Reaktion mit $[\text{Ar}'\text{SnH}]_2$

Bei der Synthese von $\text{Ar}'\text{PbSn}(\text{H})_2\text{Ar}'$ **29** wurde zunächst das $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** mit $[\text{Ar}'\text{SnH}]_2$ **11** zusammengegeben. Hier findet keine Reaktion statt. Anschließend wurde das DIBAL-H hinzugegeben, um das Bleihydrid **25** *in situ* herzustellen und sofort mit dem Zinnhydrid **11** abreagieren zu lassen (Schema 63). So konnte die Zersetzung von **25** größtenteils verhindert werden. Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen ist der Umsatz zu **29** nahezu quantitativ. Eine Isolierung des Produktes in Form von türkisen Kristallen aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung bei -40°C war in einer Ausbeute von 55 % möglich. Das Produkt **29** ist deutlich stabiler als das Bleihydrid **25**. Eine Zersetzung in Lösung bei Raumtemperatur ist unter inerten Bedingungen auch nach mehreren Tagen nicht beobachtbar.



Schema 63: Reaktion von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** mit $[\text{Ar}'\text{SnH}]_2$ **11** zu $\text{Ar}'\text{PbSn}(\text{H})_2\text{Ar}'$ **29**.

Die Synthese des Stannylplumbylens **29** erfolgt wie bei Verbindung **14** durch eine formale oxidative Addition des Bleihydrids **25** an das Zinnhydrid **11** (siehe 2.3.2).^[2] Der einzige Unterschied zwischen Verbindung **14** und **29** ist die Vertauschung der Terphenyl-Liganden. Wie auch bei **14** hat sich Verbindung **29** höchstwahrscheinlich aus den monomeren $[\text{Ar}'\text{PbH}]$ und $[\text{Ar}'\text{SnH}]$ gebildet. Anschließend hat eine Hydridübertragung vom Blei- auf das Zinnatom stattgefunden. Ein spektroskopischer Beweis ist auch hier nicht zu finden.

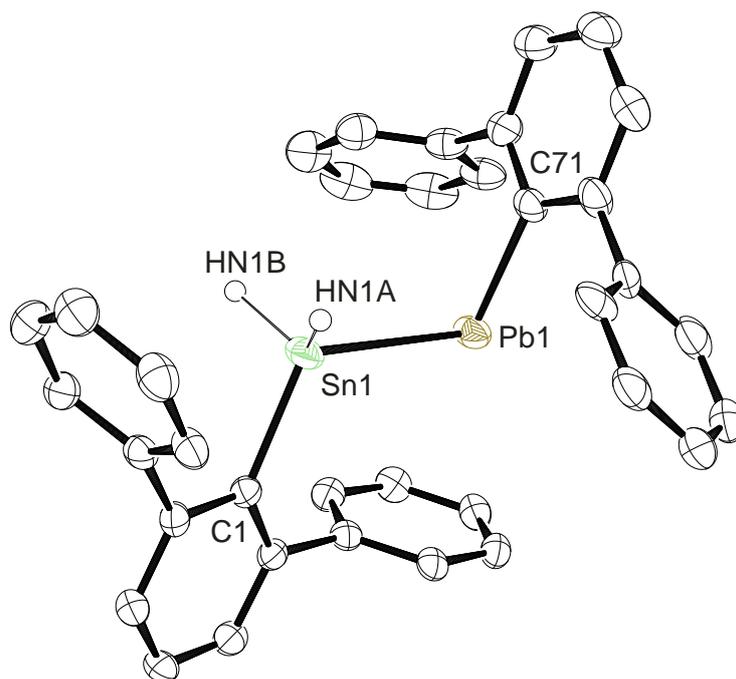


Abbildung 33: Molekülstruktur von $\text{Ar}'\text{PbSn}(\text{H})_2\text{Ar}^*$ **29** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Me- und i Pr-Gruppen der Terphenyleinheiten, ein fehlgeordneter Phenylring des Ar' -Liganden und alle Wasserstoffatome außer HN1A und HN1B sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pb1-C71 2.309(6), Sn1-C1 2.190(6), Sn1-HN1A 1.50(3), Sn1-HN1B 1.50(3), Pb1-Sn1 2.931(6), C1-Sn1-Pb1 116.43(19), C71-Pb1-Sn1 98.1(2).

Die Molekülstruktur von Verbindung **29** ist in Abbildung 33 zu sehen, **29** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Bindungsabstände und –winkel werden mit Verbindung **14** verglichen (siehe 2.3.2).^[2] Insgesamt sind die Werte sehr ähnlich. Der Pb1-Sn1-Abstand von 2.931(6) Å ist in Verbindung **29** nur merklich länger als in **14** (2.90767(15) Å) und liegt daher auch im Bereich von vergleichbaren Verbindungen.^[2, 216] Die Abwinkelung der Liganden am Blei- (**29**: C71-Pb1-Sn1 98.1(2)°; **14**: 94.92(4)°) und Zinnatom (**29**: C1-Sn1-Pb1 116.43(19)°; **14**: 119.31(5)°) sind vermutlich nur durch den Wechsel der Terphenyl-Liganden etwas verschieden.^[2] Die Winkel zeigen auch klar, dass das Zinnatom tetraedrisch koordiniert und das Bleiatom ein freies Elektronenpaar besitzt.

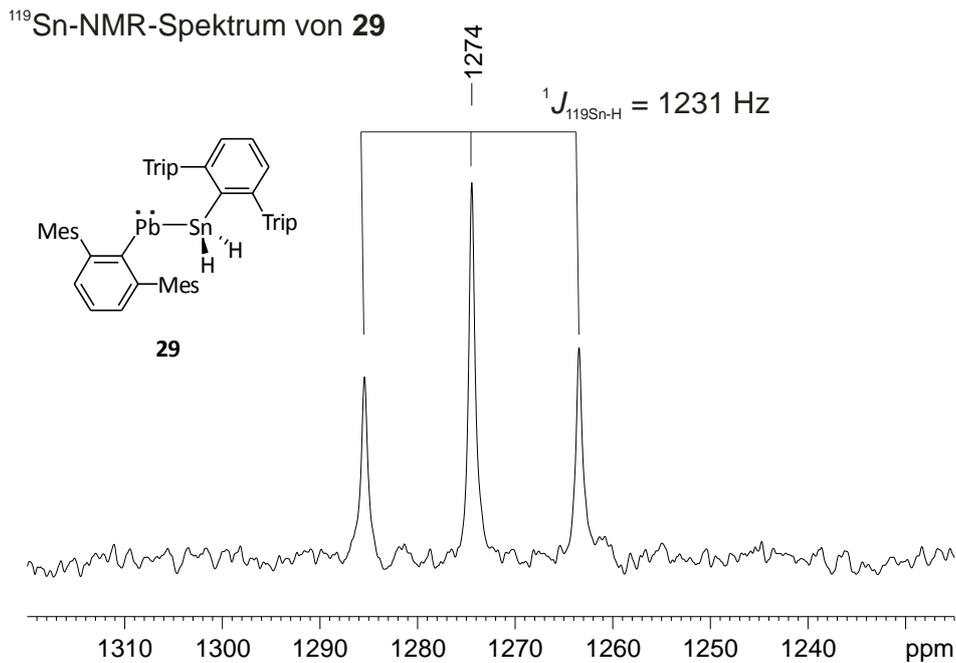
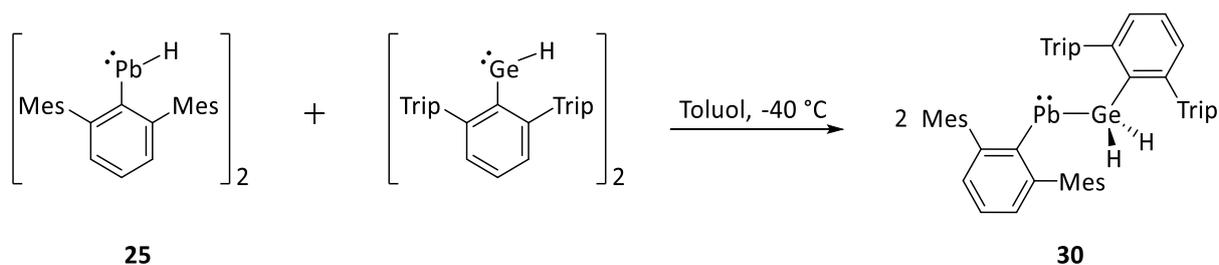


Abbildung 34: ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum (111.92 MHz, C₆D₆) von Verbindung **29** mit entsprechender Kopplungskonstante.

Verbindung **29** besitzt im ¹H-NMR-Spektrum wie auch Verbindung **14** (16.42 ppm) ein sehr tieffeldverschobenes Signal bei 17.73 ppm.^[2] Das Signal weist neben Zinnsatelliten mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1231 \text{ Hz}$ auch Bleisatelliten mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{207\text{Pb-H}} = 150 \text{ Hz}$ auf. Das Signal kann den zinngebundenen Hydriden H1NA und H1NB zugeordnet werden. Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum kann ein Triplet bei 1274 ppm mit einer Kopplung von $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1231 \text{ Hz}$ gefunden werden (**14**: 1199 ppm) (Abbildung 34).^[2] Das Signal findet sich deutlich weiter tieffeldverschoben als im Bereich von +300 ppm bis -400 ppm, in dem Signale für vierfach koordiniertes Zinn üblicherweise zu finden sind.^[217, 218] Der starke Einfluss des benachbarten Bleiatoms ist hier zu beobachten (siehe 3.2.1.1). Das Bleiatom von **29** ergibt ein Signal im ²⁰⁷Pb-NMR-Spektrum bei 9410 ppm (**14**: 8885 ppm).^[2] Es befindet sich damit im Bereich von zweifachkoordinierten Bleiatomen und bestätigt die Festkörperstruktur von **29** auch in Lösung.^[168, 169]

3.4.1.2 Reaktion mit [Ar*GeH]₂

Neben dem Zinnhydrid **11** wurde auch die Reaktion von [Ar'PbH]₂ **25** mit [Ar*GeH]₂ untersucht (Schema 64). Die Umsetzung erfolgt analog zu der Reaktion mit **11**. Verbindung **30** ist literaturbekannt und wurde von *Diab* aus der Arbeitsgruppe *Wesemann* durch die Salzmetathesereaktion von [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] und [Ar'PbBr]₂ **23** dargestellt.^[2] Nun wurde untersucht, ob die Synthese von **30** aus den Hydridverbindungen ebenfalls möglich ist. Nach Zugabe des DIBAL-H zu einer Lösung aus [Ar'PbBr]₂ **23** und [Ar*GeH]₂ bildet sich eine türkise Lösung. Über ein ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung kann die Bildung von **30** bestätigt werden. Ein vollständiger Umsatz wie in der Reaktion von **25** mit **11** kann aber nicht beobachtet werden.

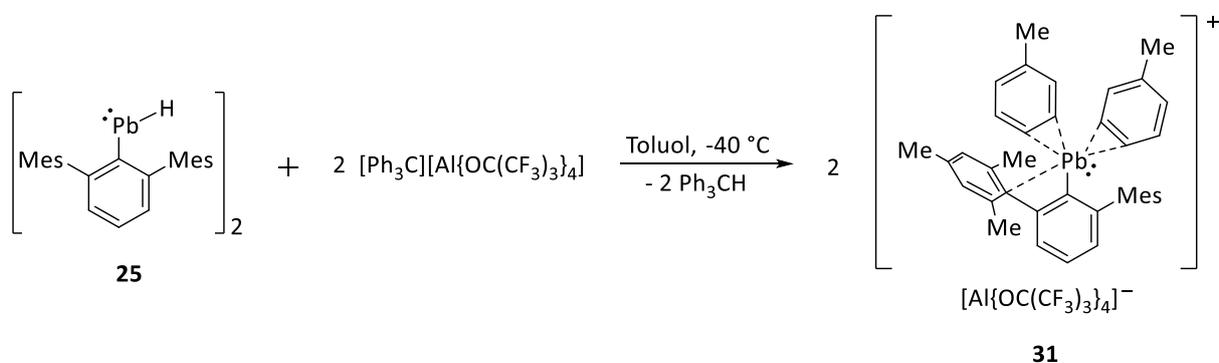


Schema 64: Reaktion von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** mit $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$ zu $\text{Ar}'\text{PbGe}(\text{H})_2\text{Ar}^*$ **30**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung ist neben dem Hydridsignal von **30** bei 13.73 ppm, vor allem das Hydridsignal von **25** bei 33.87 ppm auffällig.^[2] Bei tiefen Temperaturen ist auch nach mehreren Tagen kein vollständiger Umsatz zu beobachten. Wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt, steigt der Umsatz zu **30** etwas an, gleichzeitig ist aber auch eine Trübung der Lösung und damit die Zersetzung von **25** zu beobachten. Aus dem Reaktionsgemisch konnte kein Produkt isoliert werden. Im Gegensatz zu $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ **11** reicht die Reaktivität von $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$ nicht aus, um mit $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** bei tiefen Temperaturen zu reagieren. Bei Temperaturerhöhung läuft die Zersetzung von **25** schneller ab als die Bildung von **30**.

3.4.2 Bleikation

Mit der Lewis-Säure $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ wurde das Hydrid von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** abstrahiert und das Bleikation $[\text{Ar}'\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ **31** hergestellt (Schema 65). Das Produkt ist wie das Edukt $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ nur in dem polaren Lösemittel ODFB gut löslich. Für NMR-Ansätze wurde daher ein Gemisch aus ODFB und Tol- d_8 verwendet. Anders als bei den vorherigen Reaktionen muss zuerst das Bleihydrid **25** *in situ* hergestellt und dann die Lewis-Säure hinzugegeben werden, ansonsten reagiert $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ direkt mit $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23**. Hier bildet sich zwar auch das braun farbene Kation **31**, der Umsatz ist aber sehr gering. Daher muss zuerst das Bleihydrid **25** dargestellt werden. Aufgrund seiner Instabilität kann die teilweise Zersetzung und damit die unvollständige Umsetzung zu **31** nicht ganz verhindert werden. Dennoch läuft die Reaktion in guten Ausbeuten (85 %) ab. Die kristalline Ausbeute ist mit 24 % deutlich schlechter. Verbindung **31** ist bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen auch in Lösung mehrere Tage stabil.



Schema 65: Reaktion von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ zu $[\text{Ar}'\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ **31**.

Wie bei **22** wurde das Hydrid von **25** durch das Trityl-Kation abstrahiert und das entstehende Bleikation **31** mit dem schwach koordinierenden Anion $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ stabilisiert. Der geringere sterische Anspruch des Ar' -Liganden im Vergleich zu dem Ar^* -Liganden sorgt dafür, dass das Bleizentrum in **31** von zwei Lösemittelmolekülen anstatt nur von einem Molekül wie in **22** umgeben ist. Das zusätzliche Lösemittelmolekül schirmt das Bleikation weiter ab und stabilisiert es. Kristalle, die für eine Strukturanalyse geeignet waren, konnten aus reinem Toluol bei Raumtemperatur gewonnen werden.

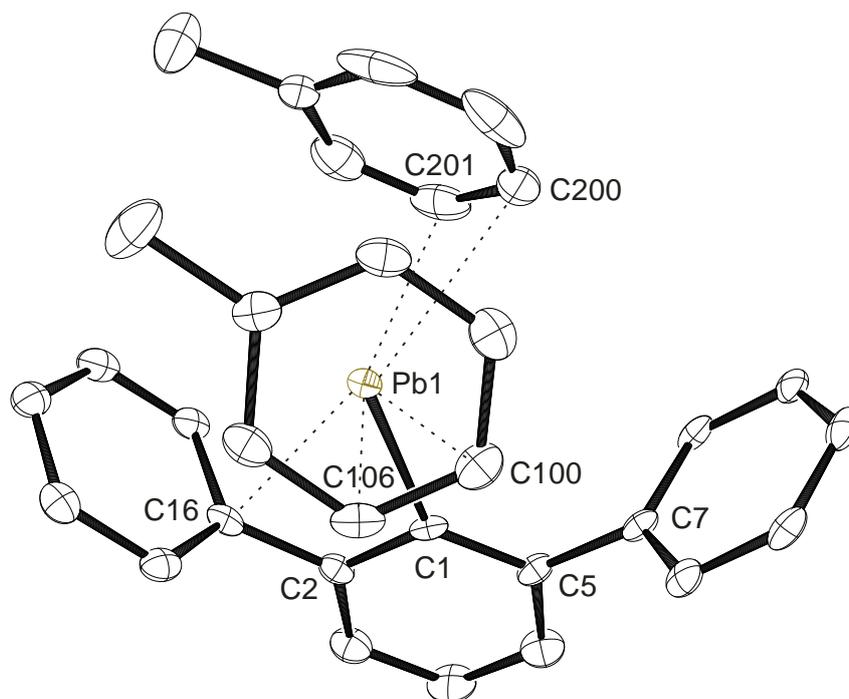


Abbildung 35: Molekülstruktur von $[\text{Ar}'\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ **31** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Me-Gruppen der Terphenyleinheit, das Gegenion $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ und alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pb1-C1 2.295(5), Pb1-C16 2.866(5), Pb1-C7 3.721, Pb1-C100 3.109, Pb1-C106 3.064, Pb1-C200 3.056, Pb1-C201 3.039, C1-Pb1-C100 100.02, C1-Pb1-C106 99.80, C1-Pb1-C200 101.81, C1-Pb1-C201 94.41, Pb1-C1-C2 107.8(4), Pb1-C1-C5 132.0(4), C1-C2-C16 115.1(5), C1-C5-C7 120.5(5).

Verbindung **31** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abbildung 35). Wie auch in der Struktur des Ar^*Pb -Kations **22** neigt sich das Bleiatom Pb1 auf die Seite eines Mesityl-Restes des Terphenyl-Liganden. Der Pb1-C16-Abstand ist mit 2.866(5) Å etwas länger als in **22** mit 2.755(5) Å, dennoch kann von einer Wechselwirkung zwischen diesen Atomen ausgegangen werden. Zusätzlich ist dies durch die stark unterschiedlichen Winkel von Pb1-C1-C2 107.8(4)° (**22**: 105.3(4)°) und Pb1-C1-C5 132.0(4)° (**22**: 133.0(4)°) sichtbar. Die Abstände zwischen Bleiatom und den Kohlenstoffatomen der Toluol-Moleküle bewegen sich zwischen 3.039 Å und 3.566 Å. Sie sind damit etwas länger als im Bleikation **22** (2.964 Å bis 3.488 Å). Der erhöhte Platzbedarf von zwei Lösemittelmolekülen im Vergleich zu einem könnte der Grund dafür sein. Auch hier sind zwei Abstände pro Lösemittelmolekül deutlich kürzer als die anderen (Pb1-C100 3.109 Å, Pb1-C106 3.064 Å, Pb1-C200 3.056 Å, Pb1-C201 3.039 Å), sodass von einer η^2 -Koordination pro Lösemittelmolekül an das Bleiatom

im Festkörper ausgegangen werden kann. Das Bleiatom ist somit zusätzlich zur Bindung zum C1-Atom fünffach koordiniert. Die hohe Elektrophilie des Bleikations wird durch die intramolekulare Koordination an den Terphenyl-Liganden und an zwei Lösemittelmoleküle kompensiert.

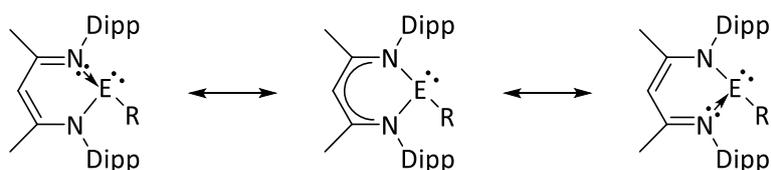
Die Koordination der Lösemittelmoleküle ist in Lösung nicht zu beobachten. Im ^1H -NMR-Spektrum von **31** ist kein zusätzliches Signal für koordinierte Lösemittel-Moleküle zu sehen. Ein Austausch von freiem und koordiniertem Lösemittel wird angenommen. Wie auch bei den zwei anderen niedervalenten Bleikationen ist das Signal für das direkt am Blei gebundene Kohlenstoffatom C1 im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit 343.3 ppm extrem weit tieffeldverschoben (**22**: 356.3 ppm, $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_8)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$: 356.6 ppm).^[178] Im ^{207}Pb -NMR-Spektrum ergibt **31** ein Signal bei 7980 ppm und liegt damit im Bereich für eine zweifach Koordination.^[168, 169] Die erniedrigte Koordination in Lösung im Gegensatz zum Festkörper kann auf den schon zuvor erwähnten schnellen Austausch der koordinierenden Lösemittelmoleküle zurückgeführt werden.

Die Umsetzungen des zweiwertigen Bleihydrids $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** waren aufgrund seiner thermischen Instabilität schwierig. Nur wenn die Reaktionen bei tiefen Temperaturen und schneller als die Zersetzung von **25** abliefen konnte ein Produkt isoliert werden. Eine Stabilisierung ohne die Reaktivität von **25** einzuschränken wäre nötig um weitere Reaktionen erfolgreich durchzuführen.

3.5 Synthese von $\text{Dipp}^{\text{NacNac}}\text{PbH}$

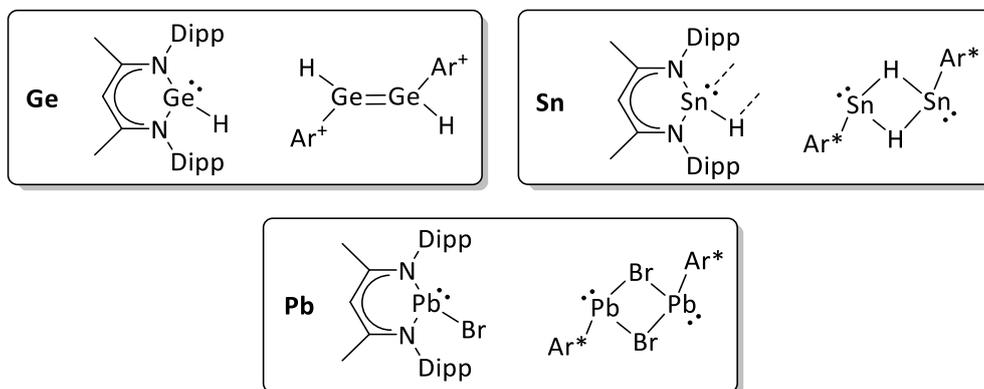
Anmerkung: Die Synthese und Untersuchung der Reaktivität von $\text{Dipp}^{\text{NacNac}}\text{PbH}$ erfolgte in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Dr. Andreas Stasch von der University of St. Andrews, St. Andrews in Großbritannien. Teile dieses Kapitels sind in der Bachelorarbeit von Ruslan Jaufmann berücksichtigt worden.^[13]

Der $\text{Dipp}^{\text{NacNac}}$ -Ligand unterscheidet sich bedeutend von dem Terphenyl-Liganden. So ist er zwar ein monoanionischer Ligand wie der Terphenyl-Ligand auch, bindet aber über zwei Stickstoffatome an das Metall. Er ist somit ein bidentater Ligand, während der Terphenyl-Ligand monodentat bindet. Die mesomeren Grenzstrukturen des NacNac-Ligands sind in Schema 66 zu sehen, insgesamt ist die Bindung beider Stickstoffatome zum Metall gleichwertig. Es ist aber anhand der Grenzstrukturen auch zu erkennen, dass die Stickstoffatome zum Teil in das leere p-Orbital des Gruppe 14-Metalls donieren und es somit zusätzlich stabilisieren. Hier unterscheiden sich der NacNac- und der Terphenyl-Ligand deutlich. Im Terphenyl-Ligand bleibt das p-Orbital des Metallatoms unbesetzt und somit reaktiver. Der sterische Anspruch der Liganden ist vergleichbar, sodass hier kaum Unterschiede auszumachen sind.



Schema 66: Mesomere Grenzstrukturen des $\text{Dipp}^{\text{NacNac}}$ -Liganden mit E = Ge, Sn oder Pb.

Ein weiterer Unterschied ist in der Struktur im Festkörper auszumachen. Während die Gruppe 14-Halogenide und -Hydride im Terphenyl-Liganden fast ausschließlich als Dimer vorkommen, sind diese, wenn sie mit dem NacNac-Liganden umgeben sind, monomer (Schema 67).^[84, 105, 107, 123, 128, 131, 258-263] Eine Ausnahme bildet das DippNacNacSnH , welches als schwaches Dimer vorliegt.^[131]

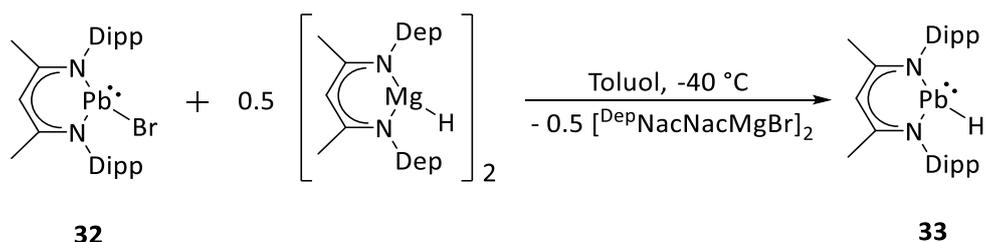


Schema 67: Festkörperstrukturen der Germanium- und Zinnhydride und des Bleibromids für den NacNac- und Terphenyl-Liganden.^[5, 84, 105, 123, 128, 131]

Zu erwähnen sei zudem, dass *Roesky et al.* im Jahr 2010 berichtete, dass er aus DippNacNac -Bleivorstufen versuchte das Bleihydrid DippNacNacPbH herzustellen. Dazu setzte er sowohl das DippNacNacPbCl mit $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$, K-Selektrid und PhSiH_3 , als auch das $\text{DippNacNacPbN(R)}_2$ ($\text{R} = \text{Me, TMS}$) mit PhSiH_3 um. In allen Fällen erhielt er vor allem freien Ligand DippNacNacH und elementares Blei.^[88] Falls das Bleihydrid teilweise hergestellt wurde, ist es vermutlich unter diesen Bedingungen zerfallen. Das Zielmolekül DippNacNacPbH liegt höchstwahrscheinlich als Monomer vor, dies erhöht dessen Reaktivität. Ob die zusätzliche Koordination durch ein Stickstoffatom für eine ausreichende Stabilisierung des Bleihydrids sorgt oder das vermutete Vorliegen als Monomer die Reaktivität erhöht, wird in den folgenden Kapiteln untersucht.

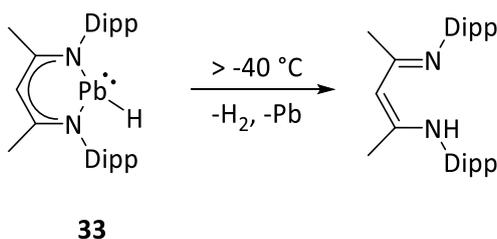
3.5.1 Reaktion von DippNacNacPbBr mit $[\text{DepNacNacMgH}]_2$

Für die Synthese von DippNacNacPbH **33** hat sich der Einsatz von $[\text{DepNacNacMgH}]_2$ ($\text{Dep} = 2,6\text{-Diethylphenyl}$) als Hydrierungsmittel am effektivsten herausgestellt (Schema 68). Die Edukte DippNacNacPbBr **32** und $[\text{DepNacNacMgH}]_2$ sind literaturbekannt.^[84, 263, 264] Die Umsetzung erfolgt bei -40°C in Toluol. Nach wenigen Sekunden färbt sich die gelbe Lösung dunkel. Über das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung kann die teilweise Umsetzung zu DippNacNacPbH **33** aufgrund eines extrem tieffeldverschobenen Hydridsignals bei 51.07 ppm festgemacht werden. Weder die Isolierung noch die Kristallisation waren aufgrund der extremen Instabilität möglich.



Schema 68: Reaktion von $^{\text{Dipp}}\text{NacNacPbBr}$ **32** mit $[\text{}^{\text{Dep}}\text{NacNacMgH}]_2$ zu $^{\text{Dipp}}\text{NacNacPbH}$ **33**.

Wird eine Reaktionslösung von -78°C beginnend langsam erwärmt, so fällt bei -40°C ein schwarzer Feststoff aus und die Zersetzung des Bleihydrids nach wenigen Stunden ist zu beobachten. Wird die Reaktionslösung konstant bei -78°C gelagert, kann lediglich das Edukt **32** kristallisiert werden. Die Reaktion scheint also unter -40°C zu beginnen, ist aber nicht vollständig. Wird die Temperatur erhöht zersetzt sich das Bleihydrid **33** und es ist die Bildung des freien Liganden $^{\text{Dipp}}\text{NacNacH}$ plus elementarem Blei als schwarzer Niederschlag zu beobachten (Schema 69). Ist die Reaktionslösung für eine gewisse Zeit an Raumtemperatur und wird anschließend wieder bei -40°C gelagert, kann $(^{\text{Dep}}\text{NacNac})\text{Mg}(^{\text{Dipp}}\text{NacNac})$ isoliert werden. Dies ist ein weiteres Anzeichen für die Zersetzung des Bleihydrids **33**.



Schema 69: Zersetzung von $^{\text{Dipp}}\text{NacNacPbH}$ **33** bei Temperaturen über -40°C zu $^{\text{Dipp}}\text{NacNacH}$ und Blei.

Neben der unvollständigen Umsetzung sorgt zusätzlich das entstehende Nebenprodukt $[\text{}^{\text{Dep}}\text{NacNacMgBr}]_2$ für Schwierigkeiten. Es wurden Kristalle röntgendiffraktometrisch vermessen, die sowohl das $^{\text{Dipp}}\text{NacNac}$ - als auch das $^{\text{Dep}}\text{NacNac}$ -System beinhalteten. Der ähnliche Aufbau sorgt dafür, dass die Verbindungen teilweise zusammen in einer Elementarzelle kristallisieren und somit eine Lösung der Struktur unmöglich machen. Der Einsatz eines anderen Hydrierungsmittels, der dieses Problem umgehen würde, war bisher nicht erfolgreich.

Weitere Schwierigkeiten macht der ähnliche Aufbau der Verbindungen auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Die Zuordnung der Signale von **33** wird durch nicht abtrennbares und zusätzlich in der Reaktionslösung vorhandenes **32**, $[\text{}^{\text{Dep}}\text{NacNacMgH}]_2$ und $[\text{}^{\text{Dep}}\text{NacNacMgBr}]_2$, die sehr ähnliche Signale aufweisen, erschwert. Ganz eindeutig kann im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Signal bei 51.07 ppm dem $^{\text{Dipp}}\text{NacNacPbH}$ **33** zugeordnet werden (Abbildung 36). So eine extreme Tieffeldverschiebung wurde bisher nur annähernd für die Hydridsignale der anderen zweiwertigen Bleihydride beobachtet. Das Hydridsignal von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** ist bei 35.61 ppm und das von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** bei 33.87 ppm zu finden.^[107] Zudem weist das Signal von **33** Bleisatelliten mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{207\text{Pb-H}} = 1485$ Hz auf. Die Kopplung ist ziemlich genau doppelt so groß wie bei den

Terphenyl-Bleihydriden (**1**: 734 Hz, **25**: 718 Hz).^[107] Dieser große Unterschied ist ein klares Anzeichen dafür, dass in **33** eine andere Umgebung für das Hydrid als in **1** und **25** vorliegt. Durch die Bestimmung des Integralverhältnisses von Signal zu Bleisatelliten in **33** wird klar, dass sich in der chemischen Umgebung des Wasserstoffatoms nur ein Bleiatom befindet. Das Bleihydrid **33** liegt zumindest in Lösung als Monomer vor. Hier unterscheidet sich das ^{Dipp}NacNacPbH **33** von den Bleihydriden [Ar*PbH]₂ **1** und [Ar'PbH]₂ **25**, die als Dimere vorliegen.^[107] Die Annahme, dass **33** als Monomer vorliegt, wird durch DFT-Rechnungen von *Vicha und Straka et al.* gestützt. Sie hatten schon die Tieffeldverschiebung des Hydridsignals im ¹H-NMR-Spektrum von [Ar*PbH]₂ **1**, noch vor dessen Darstellung, passend berechnet (berechnet: 30.8 ppm, experimentell 35.61 ppm). Für das Bleihydrid **33** wurde einer Verschiebung für das Hydridsignal von 52.5 ppm berechnet, wenn es als Monomer vorliegt.^[158] Dies deckt sich sehr gut mit dem hier gefundenen Wert von 51.07 ppm. Das ^{Dipp}NacNacPbH **33** liegt also in Lösung als Monomer vor, dies geht mit einer Verdopplung der Kopplungskonstanten zum Bleiatom einher. Eine weitere Charakterisierung von **33** über NMR-Spektroskopie war aufgrund dessen Instabilität nicht möglich. Auch durch eine Vermessung bei tiefen Temperaturen konnte kein Signal im ²⁰⁷Pb-NMR-Spektrum gefunden werden.

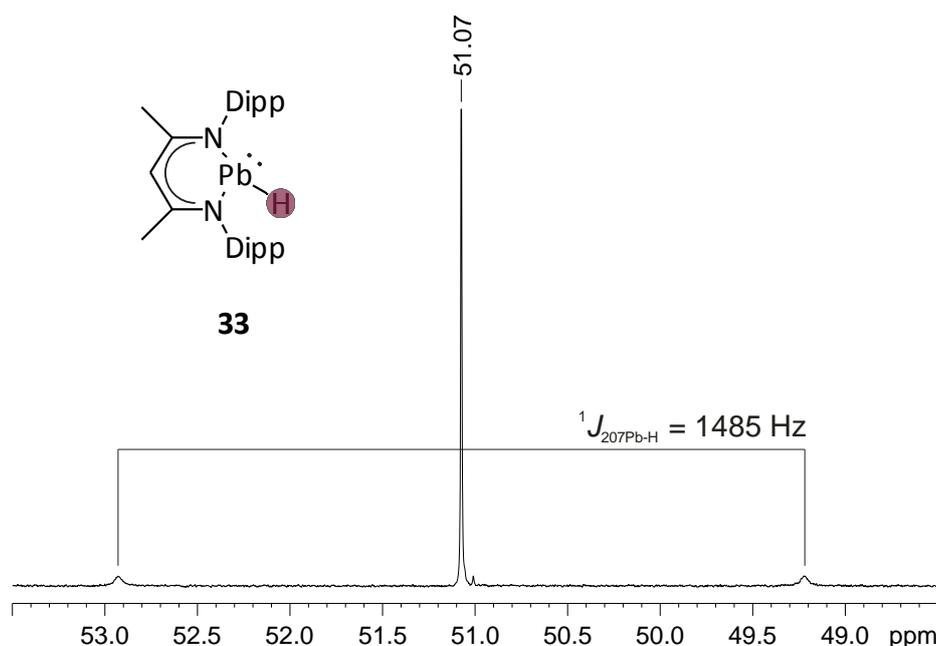


Abbildung 36: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum (400.11 MHz, C₆D₆) der Reaktionslösung von ^{Dipp}NacNacPbBr **32** und [^{Dep}NacNacMgH]₂, Hydridsignal von **33** mit Satelliten und entsprechender Kopplungskonstante.

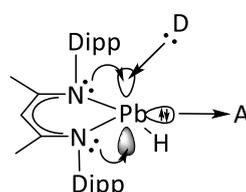
Des Weiteren wird bei der Zersetzung von **33** lediglich freier Ligand und elementares Blei beobachtet, während im Fall der Terphenyl-Bleihydride das Diplumbin Ar*PbPbAr* **2** bzw. das Diaryl (Ar')₂Pb entsteht.^[69, 100] Die Darstellung von (^{Dipp}NacNac)PbPb(^{Dipp}NacNac) oder (^{Dipp}NacNac)₂Pb wurde zu keiner Zeit beobachtet. Das Vorliegen als Monomer könnte auch der Grund für die Instabilität von **33** sein. Die Bildung eines Dimers, wie in **1** und **25**, scheint stärker zu stabilisieren als eine zusätzliche Koordination über ein Stickstoffatom, wie in **33**.

Die Syntheseveruche von **33** über die Umsetzung von **32** mit den Hydrierungsmitteln DIBAL-H, Kaliumhydrid, LiAlH₄ und LiHBEt₃ misslang. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen ergeben kein Anzeichen für die Bildung von **33**.

In den nachfolgenden Kapiteln wird das ^{Dipp}NacNacPbH *in situ* dargestellt und sofort umgesetzt. Dazu wurde je nach Anforderung der Reaktion, entweder zuerst das Bleihydrid **33** hergestellt und dann umgesetzt oder das Edukt **32** mit dem Reaktand zusammengegeben und dann mit [^{D_{ep}}NacNacMgH]₂ zur Reaktion gebracht.

3.5.2 Stabilisierungsversuche von ^{Dipp}NacNacPbH

Der Versuch der Stabilisierung von ^{Dipp}NacNacPbH **33** erfolgte sowohl über Elektronendonoren als auch über Elektronenakzeptoren (Schema 70).



33

Schema 70: Mögliche Stabilisierung von ^{Dipp}NacNacPbH **33** über Donoren (D) oder Akzeptoren (A).

Auch wenn das freie p-Orbital des Bleiatoms durch das Donieren der Stickstoffatome des NacNac-Liganden möglicherweise vollständig abgesättigt ist, wurde über die Carbene NHC und CAAC (Cyclische(Alkyl)(amino)carben) versucht das Bleihydrid **33** zu stabilisieren. Im Fall der NHCs wurden sowohl die sterisch anspruchsvollen ^{Dipp}NHC und ^{iPr}NHC als auch das kleinst mögliche ^{Me}NHC verwendet. Jedoch ist in keinem Fall die Bildung eines NHC-stabilisierten Bleihydrids zu beobachten. Dies sollte durch ein etwas hochfeldverschobenes Signal im Vergleich zum Hydridsignal bei 51.07 ppm im ¹H-NMR-Spektrum sichtbar sein. Auch die Umsetzung mit dem CAAC, das eine stärkere σ-Donorfähigkeit besitzt, war nicht erfolgreich.^[265] Eine Stabilisierung über Phosphane ist prinzipiell auch möglich. Das Tricyclohexylphosphan PCy₃ reagiert jedoch nicht mit ^{Dipp}NacNacPbH **33**. Dies kann gut über das ³¹P-NMR-Spektrum nachvollzogen werden. Eine Stabilisierung des Bleihydrids **33** über Elektronendonoren war nicht erfolgreich. Das freie p-Orbital am Bleiatom scheint durch die Stickstoffatome des NacNac-Liganden so abgesättigt zu sein, dass keine weitere Donation möglich ist.

Aus diesem Grund wurde eine Stabilisierung von **33** durch Elektronenakzeptoren versucht. Rivard *et al.* war es möglich die zweiwertigen Hydridverbindungen SiH₂, GeH₂ und SnH₂ durch BH₃ oder W(CO)₅ zu stabilisieren.^[134-136, 266, 267] Dabei doniert das freie Elektronenpaar des Gruppe 14-Elements in die Lewis-Säuren. Für die Stabilisierung des Bleihydrids **33** wurden zunächst die Elektronenmangelverbindungen BH₃ und AlEt₃ verwendet. Ein Anzeichen für eine Stabilisierung konnte weder NMR-spektroskopisch noch durch das Beobachten einer erhöhten Stabilität gefunden werden. Mit dem Einsatz der stärkeren Elektronenakzeptoren M(CO)₅(thf) (M = Mo, W), die aus der Belichtung von M(CO)₆ in THF dargestellt wurden, konnte auch keine

Stabilisierung von **33** erreicht werden.^[267] Stattdessen ist nach längerer Zeit bei Raumtemperatur im ¹H-NMR-Spektrum ausschließlich der freie Ligand ^{Dipp}NacNacH zu sehen.

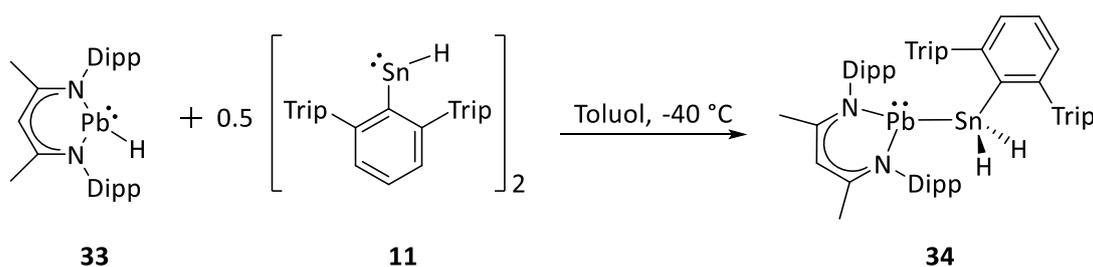
Das ^{Dipp}NacNacPbH **33** konnte weder durch Elektronendonoren noch durch –akzeptoren stabilisiert werden. Die Zersetzung scheint zu schnell voranzuschreiten, als dass eine Stabilisierung möglich ist.

3.6 Reaktion von ^{Dipp}NacNacPbH

Anmerkung: Alle Reaktionen, die mit [Ar*PbH]₂ **1** erfolgreich waren, wurden mit ^{Dipp}NacNacPbH **33** ebenfalls durchgeführt. Im Nachfolgenden ist nur die erwähnt, die ein eindeutiges Ergebnis lieferte. Teile dieses Kapitels sind in der Bachelorarbeit von *Kevin Wörn* berücksichtigt worden.^[14]

3.6.1 Reaktion mit [Ar*SnH]₂

Die Instabilität von **33** macht es nicht möglich das Bleihydrid zunächst herzustellen und dann mit [Ar*SnH]₂ **11** umzusetzen. Aus diesem Grund wurden zuerst die Edukte ^{Dipp}NacNacPbBr **32** und [Ar*SnH]₂ **11** zusammengegeben, nachweislich findet hier keine Reaktion statt. Anschließend wird [^{Dep}NacNacMgH]₂ hinzugegeben und die Lösung färbt sich von grün nach rot (Schema 71). Über das ¹H-NMR-Spektrum kann die fast vollständige Umsetzung zu ^{Dipp}NacNacPbSn(H)₂Ar* **34** bestätigt werden. Ein kleiner Rest an Zinnhydrid **11** ist noch zu sehen, dies kann auf die teilweise Zersetzung von **33** und der damit nicht stöchiometrische Einsatz von diesem zurückgeführt werden.^[123] Das Produkt **34** muss über fraktionierte Kristallisation erhalten werden, da das Nebenprodukt [^{Dep}NacNacMgBr]₂ ähnliche Löslichkeitseigenschaften aufweist und nicht auf anderem Weg abgetrennt werden kann. Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung fällt nach wenigen Tagen bei –40 °C zunächst das Nebenprodukt als farblose Kristalle aus. Das Produkt **34** kann anschließend nach mehreren Wochen als rote Kristalle in einer Ausbeute von 40 % gewonnen werden. Das Stannylplumbylen **34** ist deutlich stabiler als sein Edukt **33**, es kann unter inerten Bedingungen in Lösung bei Raumtemperatur für mehrere Tage gelagert werden.



Schema 71: Reaktion von ^{Dipp}NacNacPbH **33** mit [Ar*SnH]₂ **11** zu ^{Dipp}NacNacPbSn(H)₂Ar* **34**.

Wie in Verbindung **14** und **29** auch, hat sich durch Hydridübertragung vom Blei- auf das Zinnatom und gleichzeitiger Ausbildung einer Blei-Zinn-Bindung das Stannylplumbylen **34** gebildet. Wie sich der Reaktionsweg gestalten könnte, wurde schon in vorherigen Kapiteln diskutiert (siehe 2.3.2). Das Bleihydrid **33** ist dabei aber definitiv die reaktive Spezies. Prinzipiell wäre es auch möglich, dass ^{Dipp}NacNacPbBr **32** an das Zinnhydrid **11** koordiniert und dann anschließend durch das Magnesiumhydrid hydriert wird. Auch die Möglichkeit, dass das Zinnhydrid **11** zunächst mit dem Magnesiumhydrid und dann erst mit dem ^{Dipp}NacNacPbBr **32** reagiert, muss

berücksichtigt werden. Doch weder das $\text{D}^{\text{ipp}}\text{NacNacPbBr}$ **32** noch das $[\text{D}^{\text{ep}}\text{NacNacMgH}]_2$ reagiert getrennt voneinander mit dem Zinnhydrid **11**. Durch eine Reaktivitätsuntersuchung per NMR-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen konnten beide Möglichkeiten widerlegt werden. Denn es ist zuerst die Bildung des Bleihydrids **33** zu beobachten, bevor sich anschließend das Stannylplumbylen **34** bildet.

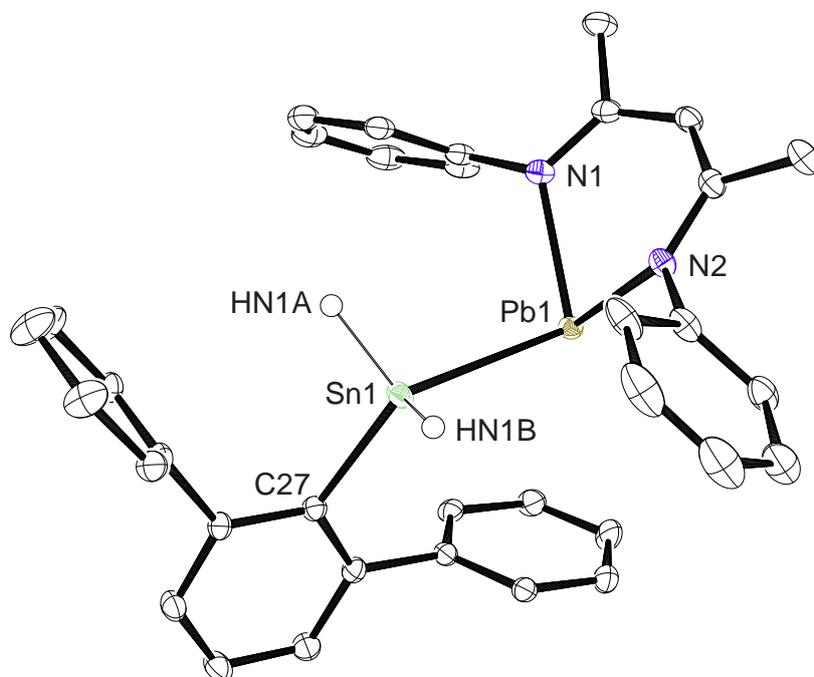


Abbildung 37: Molekülstruktur von $\text{D}^{\text{ipp}}\text{NacNacPbSn}(\text{H})_2\text{Ar}^*$ **34** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die ^iPr -Gruppen der Liganden, zwei Moleküle kokristallisiertes *n*-Hexan und alle Wasserstoffatome außer HN1A und HN1B sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pb1-N1 2.3545(16), Pb1-N2 2.3562(16), Sn1-C27 2.1996(19), Sn1-HN1A 1.589(18), Sn1-HN1B 1.589(18), Pb1-Sn1 3.01892(16), C27-Sn1-Pb1 121.96(5), N1-Pb1-Sn1 102.69(4), N2-Pb1-Sn1 98.87(4).

Verbindung **34** kristallisiert mit zwei Lösemittelmolekülen *n*-Hexan in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 37). Der Pb1-Sn1-Abstand beträgt 3.01892(16) Å und befindet sich damit im Bereich der Abstände in den Stannylplumbylene **14** (2.90767(15) Å) und **29** (2.931(6) Å).^[2] Der Pb1-N1- (2.3545(16) Å) und Pb1-N2-Abstand (2.3562(16) Å) befinden sich im Bereich bekannter $\text{D}^{\text{ipp}}\text{NacNac-Pb}$ -Abstände, die sich zwischen 2.228 Å und 2.393 Å bewegen.^[84, 87-89, 172, 173, 192, 193, 253, 263, 268-270] Sie liegen dabei aber eher im oberen Bereich. Dies kann auf den großen sterischen Anspruch der Ar^*Sn -Einheit zurückgeführt werden. Die Winkel um das Zinnatom (C27-Sn1-Pb1 121.96(5)°) und um das Bleiatom (N1-Pb1-Sn1 102.69(4)°, N2-Pb1-Sn1 98.87(4)°) zeigen deutlich, dass das Zinn tetraedrisch und das Blei pyramidal koordiniert sind.

Auffällig im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **34** ist das Hydridsignal für die zinngebundenen Wasserstoffatome HN1A und HN1B, es ist bei 12.05 ppm zu finden (Abbildung 38). Zudem weist das Signal Zinnsatelliten mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1149$ Hz und Bleisatelliten mit einer

Kopplungskonstanten von ${}^2J_{207\text{Pb-H}} \approx 160$ Hz auf. Als Verunreinigung ist das nur unwesentlich weiter tieffeldverschobene Signal für den freien Liganden $\text{Dipp}^{\text{Nac}}\text{NacH}$ bei 12.38 ppm zu sehen.^[271] Das Hydridsignal von **34** ist im Vergleich zum Edukt $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ **11** (7.85 ppm und 9.85 ppm) aufgrund des Einflusses des Bleiatoms weiter tieffeldverschoben.^[123] Im Vergleich zu den Stannylplumbylenen **14** (16.42 ppm) und **29** (17.73 ppm) ist es aber deutlich weiter hochfeldverschoben, obwohl die Kopplungskonstanten vergleichbar sind (**14**: ${}^1J_{119\text{Sn-H}} = 1246$ Hz, ${}^2J_{207\text{Pb-H}} = 180$ Hz; **29**: ${}^1J_{119\text{Sn-H}} = 1149$ Hz, ${}^2J_{207\text{Pb-H}} = 150$ Hz).^[2] Der NacNac-Ligand sorgt für eine Absättigung des vakanten p-Orbitals am Bleiatom, so dass der Einfluss des Bleiatoms in **34** auf die Hydride etwas geringer ist (siehe 3.2.1.1). Im ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ist für das Sn1-Atom ein Triplett bei 736 ppm mit einer Kopplungskonstanten von ${}^1J_{119\text{Sn-H}} = 1149$ Hz sichtbar. Hier wird nochmals der verringerte Einfluss des Bleiatoms auf die SnH_2 -Einheit durch die geringere Tieffeldverschiebung im Vergleich zu **14** (1199 ppm) und **29** (1274 ppm) deutlich.^[2] Trotzdem ist das Signal weiter entschirmt als für vierfachkoordiniertes Zinn üblich.^[217, 218] Auch das Bleisignal für **34** im ${}^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum bei 4108 ppm ist deutlich weiter hochfeldverschoben als die vergleichbaren Stannylplumbylene (**14**: 8885 ppm; **29**: 9410 ppm).^[2] Dies kann auf die erhöhte Koordination aufgrund des NacNac-Liganden von zwei auf drei zurückgeführt werden. Das Signal befindet sich im Bereich für bekannte dreifach koordinierte Bleiverbindungen.^[168, 169]

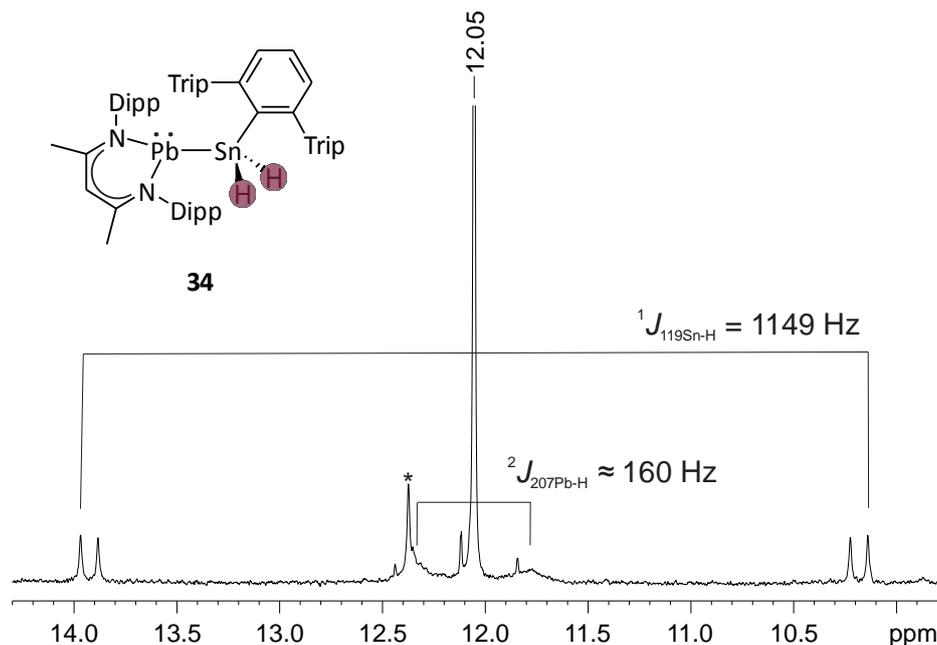


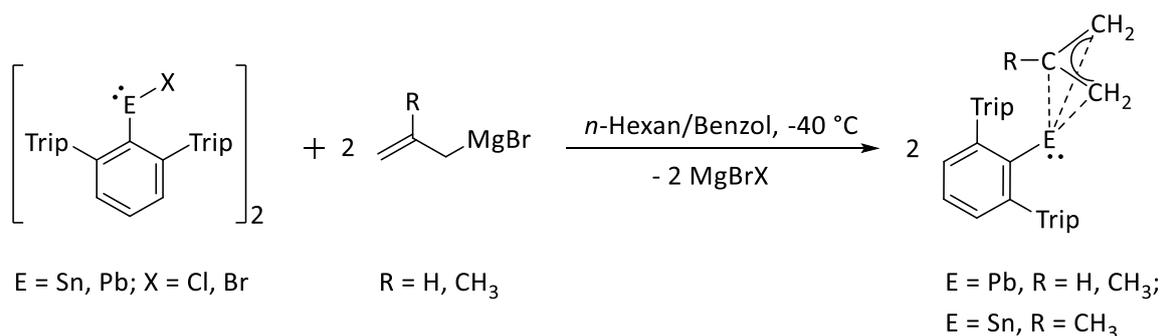
Abbildung 38: Ausschnitt aus dem ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300.13 MHz, C_6D_6) von **34**, Hydridsignal mit Satelliten und entsprechenden Kopplungskonstanten, * markiert Verunreinigung durch den freien Liganden $\text{Dipp}^{\text{Nac}}\text{NacH}$.

Die Synthese von **34** war trotz der großen Instabilität von $\text{Dipp}^{\text{Nac}}\text{NacPbH}$ **33** erfolgreich. Die Reaktion scheint schneller abzulaufen als die Zersetzung von **33**. Weitere Reaktionen, die eine Identifizierung des Produktes erlaubten, konnten bisher nicht gefunden werden. Der Einsatz von Edukten, die in Struktur und Eigenschaften ähnlich sind, macht es schwierig, einzelne Verbindungen zu isolieren. An einer effektiveren, alternativen Synthese des Bleihydrids **33** muss gearbeitet werden.

3.7 Weitere niedervalente Bleiverbindungen

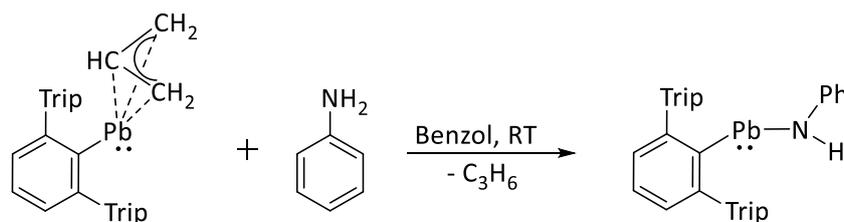
Aufbauend auf der Masterarbeit des Autors wurden zusätzlich weitere niedervalente Verbindungen synthetisiert und auf ihre Eigenschaften untersucht.

In der Masterarbeit wurden die Allyle $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$, $\text{Ar}^*\text{PbC}_4\text{H}_7$ und $\text{Ar}^*\text{SnC}_4\text{H}_7$ über eine Grignard-Reaktion aus den entsprechenden Allyl-Grignard-Verbindungen und den niedervalenten Blei- oder Zinnhalogeniden $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$ und $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$ hergestellt (Schema 72). Die Produkte weisen dabei eine η^3 -Koordination des Allyl-Liganden an das Zentralatom auf.^[11]



Schema 72: Synthese der Allyle $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$, $\text{Ar}^*\text{PbC}_4\text{H}_7$ und $\text{Ar}^*\text{SnC}_4\text{H}_7$.^[1, 11]

Der Allyl-Ligand besitzt zudem eine hohe Dynamik, sodass die Möglichkeit besteht, auf unterschiedlichste Weise Reaktionen durchzuführen. Eine erste Umsetzung des Bleiallyls $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$ mit Anilin lieferte das niedervalente Organobleimonoamid (Schema 73). Es ist das erste zweifach koordinierte Bleiamid im Festkörper.^[11]



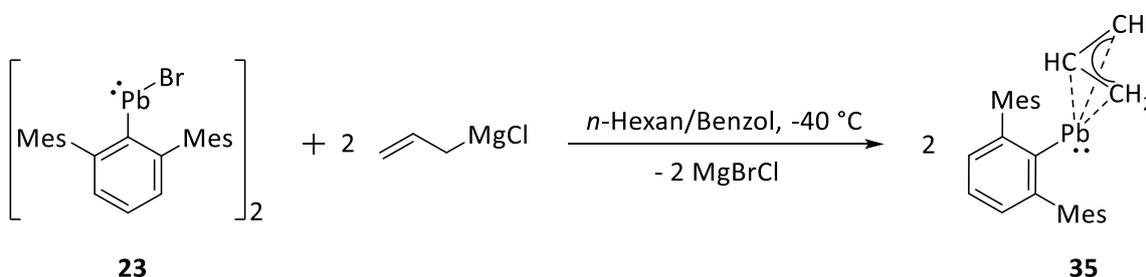
Schema 73: Synthese von $\text{Ar}^*\text{PbNH(Ph)}$.^[1, 11]

In den nächsten Kapiteln wird der Einfluss des Ligandensystems auf das Bleiallyl und weitere Reaktionen derer untersucht. Außerdem wurden zum Allyl-Liganden verwandte Systeme dargestellt.

3.7.1 Synthese von Bleiallyl-Verbindungen

Anmerkung: Teile dieses Kapitels sind in der Bachelorarbeit von Maximilian Auer berücksichtigt worden.^[12]

Zunächst wurde der Einfluss des Ligandensystems auf die Koordination des Allyl-Liganden in den Terphenyl-Bleiallylen untersucht. Dazu wurde $\text{Ar}'\text{PbC}_3\text{H}_5$ **35** synthetisiert und mit $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$ verglichen.^[11] Analog zu der Synthese von $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$ wurde **23** bei -40°C in einem Gemisch aus *n*-Hexan und Benzol mit dem Grignard-Reagenz Allylmagnesiumchlorid umgesetzt (Schema 74). Nach Aufarbeitung kann das Bleiallyl **35** in guter Ausbeute erhalten werden (81 %). Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung bei -40°C kann eine kristalline Ausbeute von 55 % erreicht werden. Das Produkt ist bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen für mehrere Stunden in Lösung stabil, zeigt aber dann eine Dunkelfärbung und die damit einhergehende Zersetzung.



Schema 74: Reaktion von $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** mit AllylMgCl zu $\text{Ar}'\text{PbC}_3\text{H}_5$ **35**.

Verbindung **35** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc. In der Molekülstruktur ist klar zu sehen, dass über die Grignard-Reaktion das Allyl auf das Bleiatom übertragen wurde und wie in $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$ η^3 an das Bleiatom koordiniert (Abbildung 39). Im Vergleich zu $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$ koordiniert der Allyl-Ligand in **35** im Festkörper jedoch nicht symmetrisch an das Bleiatom, sondern ein wenig versetzt. So verwundert es auch nicht, dass die Abstände zum Bleiatom im Gegensatz zu $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$ alle unterschiedlich sind. Der Abstand nimmt von Pb1-C3 (2.491(13) Å) über Pb1-C2 (2.517(12) Å) zu Pb1-C1 (2.573(14) Å) kontinuierlich zu. Während der Pb1-C3-Abstand etwas kürzer ist, liegt der Pb1-C1-Abstand über den Werten für $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$ (2.521(6) Å und 2.514(8) Å).^[1] Die Abstände befinden sich im Bereich von 2.412(3) Å bis 2.624(3) Å für andere bekannte Terphenyl-Bleiallylverbindungen.^[1] Auch der Unterschied in den C1-C2- (1.384(19) Å) und C2-C3-Abständen (1.410(19) Å) zeigt, dass die Doppelbindung im Allyl-Liganden nicht komplett delokalisiert ist, sondern sich etwas verstärkt auf der C1-C2-Bindung befindet. Im Gegensatz dazu ist im $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$ -Molekül die Doppelbindung komplett delokalisiert, das kann durch die identischen Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen festgemacht werden (1.402(6) Å).^[1] Durch die unsymmetrische Koordination sind auch die Winkel C4-Pb1-C1 von $103.0(4)^\circ$, C4-Pb1-C2 von $89.8(4)^\circ$ und C4-Pb1-C3 von $101.4(4)^\circ$ unterschiedlich. Die starke Abwinkelung zeigt an, dass sich ein freies Elektronenpaar am Bleiatom befindet. Möglich wäre, dass die unsymmetrische Koordination die bevorzugte Anlagerung des Allyl-Liganden an das Bleiatom ist. Der sterisch weniger anspruchsvolle Ar' -Ligand erlaubt diese Koordination, während der große Ar^* -Ligand den Allylsubstituenten in die symmetrische Koordination zwingt.

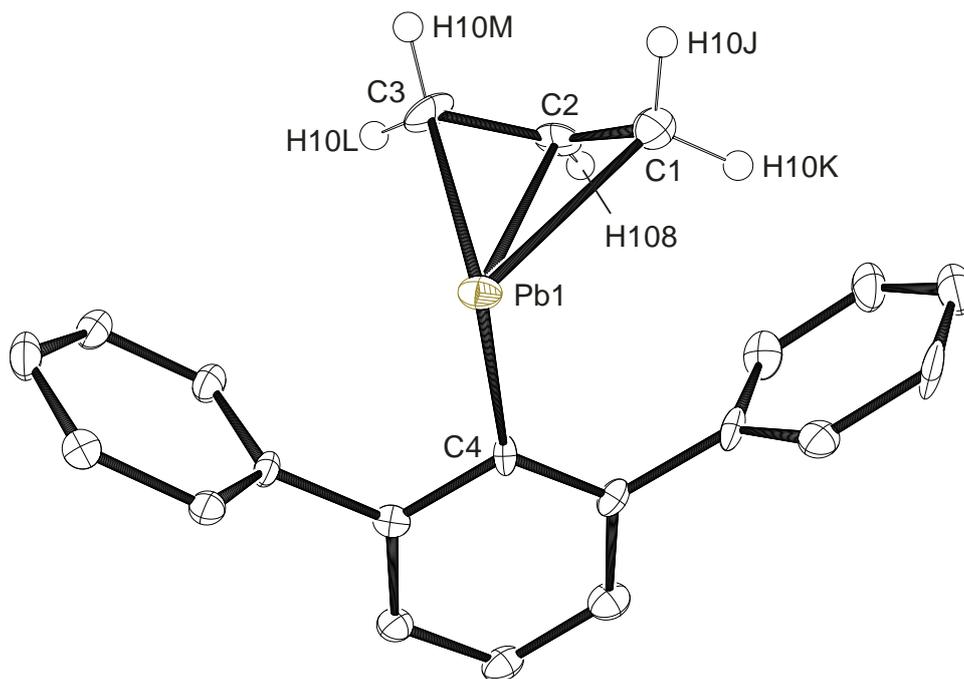


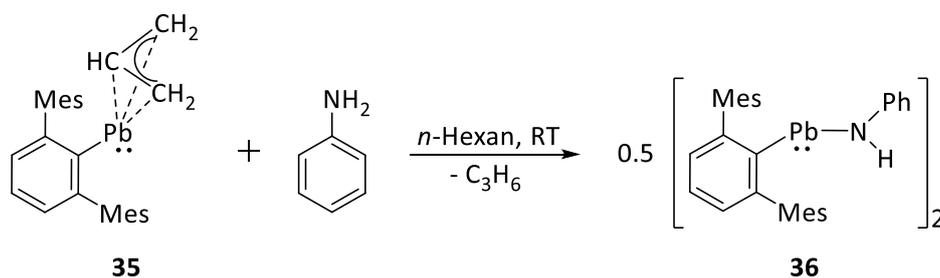
Abbildung 39: Molekülstruktur von $\text{Ar}'\text{PbC}_3\text{H}_5$ **35** in der monoklinen Raumgruppe Cc. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Me-Gruppen der Terphenyleinheit und alle Wasserstoffatome außer H10J-M und H108 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pb1-C4 2.326(12), Pb1-C1 2.573(14), Pb1-C2 2.517(12), Pb1-C3 2.491(13), C1-C2 1.384(19), C2-C3 1.410(19), C4-Pb1-C1 103.0(4), C4-Pb1-C2 89.8(4), C4-Pb1-C3 101.4(4), C1-C2-C3 123.7(12).

In Lösung ist die asymmetrische Koordination des Allyl-Liganden in **35** nicht sichtbar. Im ^1H -NMR-Spektrum sind für die Wasserstoffatome H10J-M ein einzelnes Dublett bei 2.63 ppm zu sehen, außerdem ergibt das Wasserstoffatom H108 ein Quintett bei 4.95 ppm. Dieses Muster entspricht nach *Okuda et al.* einem fluktuierenden Allylliganden.^[272] Es findet ein so schneller Austausch der vier Methylen-Protonen statt, dass sie nach der NMR-Zeitskala äquivalent sind. Dies entspricht der gleichen Beobachtung wie in $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$.^[1] Im ^{207}Pb -NMR-Spektrum konnte kein Signal für Verbindung **35** gefunden werden. Für $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$ wurde ein Festkörper ^{207}Pb -MAS-Spektrum aufgenommen und die isotrope chemische Verschiebung bei -435 ppm gefunden.^[1] Das Signal für **35** sollte sich in einem ähnlichen Bereich befinden. Anstelle eines Festkörper-Spektrums wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt, um das Signal für **35** im ^{207}Pb -NMR-Spektrum zu berechnen. Die berechnete ^{207}Pb -chemische Verschiebung von **35** befindet sich bei -1113 ppm mit einer Spanne des chemischen Verschiebungstensors von 10688 ppm. Der Unterschied zwischen gemessener Verschiebung für $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$ (-435 ppm) und berechneter Verschiebung für $\text{Ar}'\text{PbC}_3\text{H}_5$ (-1113 ppm) liegt in einem akzeptablen Rahmen.^[273-275] Der Verschiebungsbereich spricht für eine Vierfachkoordination am Bleiatom in Verbindung **35**.^[168, 169]

3.7.2 Reaktionen von Bleiallyl-Verbindungen

3.7.2.1 Reaktion von $\text{Ar}'\text{PbC}_3\text{H}_5$ mit Anilin

Mit der Umsetzung von **35** mit Anilin wird die analoge Reaktion von $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$ und dem Amin (siehe Schema 73) untersucht.^[1] Nach Zugabe des Anilins zu $\text{Ar}'\text{PbC}_3\text{H}_5$ ist ein Farbumschlag der Lösung von orange nach gelb zu beobachten (Schema 75). NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben einen vollständigen Umsatz zu $[\text{Ar}'\text{PbNH}(\text{Ph})]_2$ **36**. Nach einem Tag bei Raumtemperatur fällt das Bleiamid **36** als kristallines Produkt aus *n*-Hexan in einer Ausbeute von 46 % aus. Das Produkt **36** ist bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen als Feststoff mehrere Wochen lagerbar.



Schema 75: Reaktion von $\text{Ar}'\text{PbC}_3\text{H}_5$ **35** mit Anilin zu $[\text{Ar}'\text{PbNH}(\text{Ph})]_2$ **36**.

Bei der Umsetzung hat ein Protonen-Transfer stattgefunden, es wird Propen frei und das dimere Bleiamid **36** bildet sich. Das entstehende Propen kann im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung beobachtet werden.

Die Molekülstruktur von Verbindung **36** ist in Abbildung 40 zu sehen, **36** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$. Im Gegensatz zu $\text{Ar}^*\text{PbNH}(\text{Ph})$ liegt Verbindung **36** im Festkörper als Dimer vor.^[1] Über das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms liegt ein ligandverbrücktes Dimer vor, das eine Schmetterlings-Geometrie des Pb1-N1-Pb2-N2 -Vierrings aufweist (Torsionswinkel Pb1-N1-Pb2-N2 $155.7(3)^\circ$). Der geringere sterische Anspruch des Ar' -Liganden im Vergleich zu dem Ar^* -Liganden sorgt dafür, dass die Bildung eines Dimers in **36** möglich ist.^[1] Der Pb1-Pb2 -Abstand beträgt $3.6372(5)$ Å, es besteht daher keine Bindung zwischen den Bleiatomen. Die Blei-Stickstoff-Abstände in **36** (Pb1-N1 $2.380(9)$ Å, Pb1-N2 $2.412(8)$ Å, Pb2-N1 $2.407(8)$ Å, Pb2-N2 $2.384(9)$ Å) sind deutlich länger als in $\text{Ar}^*\text{PbNH}(\text{Ph})$ ($2.187(2)$ Å), befinden sich aber im Bereich für vergleichbare Bleiamide mit Abständen zwischen $2.075 - 2.471$ Å.^[1, 82, 88, 193, 204, 276-279] Die Abwinkelung der Amid-Liganden an beiden Bleiatomen (C40-Pb1-N1 $95.5(4)^\circ$, C40-Pb1-N2 $102.1(3)^\circ$, C9-Pb2-N1 $104.2(3)^\circ$, C9-Pb2-N2 $96.5(4)^\circ$) spricht für den Erhalt des freien Elektronenpaars an jedem Bleiatom. Außerdem sind beide Bleiatome pyramidal koordiniert.

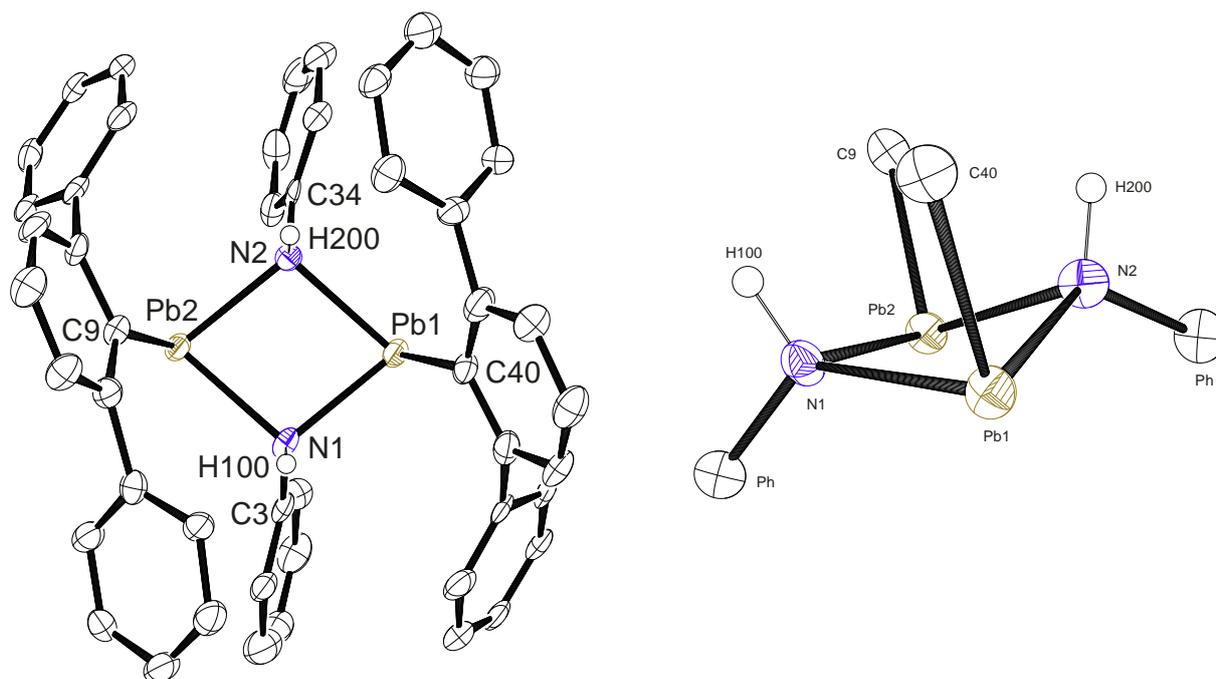
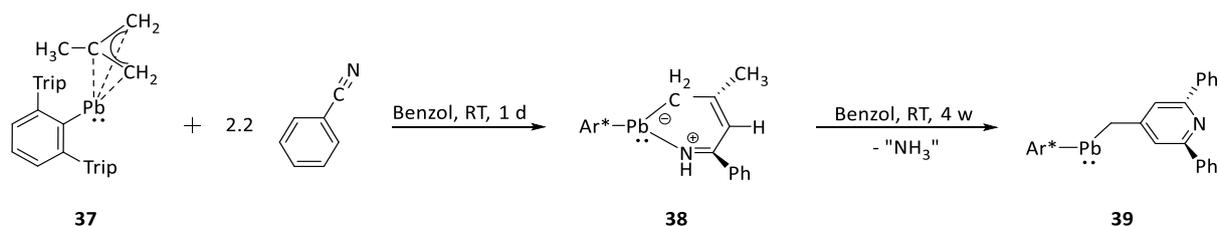


Abbildung 40: Molekülstruktur von $[\text{Ar}'\text{PbNH}(\text{Ph})]_2$ **36** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Me-Gruppen der Terphenyleinheiten, ein kokristallisiertes Molekül *n*-Hexan und alle Wasserstoffatome außer H100 und H200 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pb1-C40 2.319(11), Pb1-N1 2.380(9), Pb1-N2 2.412(8), Pb2-C9 2.329(12), Pb2-N1 2.407(8), Pb2-N2 2.384(9), Pb1-Pb2 3.6372(5), N1-C3 1.425(14), N2-C34 1.415(14), C40-Pb1-N1 95.5(4), C40-Pb1-N2 102.1(3), N1-Pb1-N2 78.1(3), C9-Pb2-N1 104.2(3), C9-Pb2-N2 96.5(4), N1-Pb2-N2 78.1(3), Pb1-N1-Pb2 98.9(3), Pb1-N2-Pb2 98.6(3), Pb1-N1-Pb2-N2 155.7(3).

Im ^1H -NMR-Spektrum von **36** ist das Signal für die Wasserstoffatome H100 und H200 als breites Singulett bei 4.12 ppm zu finden. Über ein ^1H - ^{15}N -HSQC-Experiment war es mit Hilfe dieses Signal möglich, die Resonanz für **36** im ^{15}N -NMR-Spektrum bei 86.3 ppm auszumachen. Das Singulett befindet sich damit im Bereich für bekannte Amide.^[280] Bei 3277 ppm konnte ein Signal für **36** im ^{207}Pb -NMR-Spektrum gefunden werden, es spricht dafür, dass das Bleiamid **36** auch in Lösung als Dimer vorliegt und somit dreifachkoordinierte Bleiatome besitzt.^[168, 169]

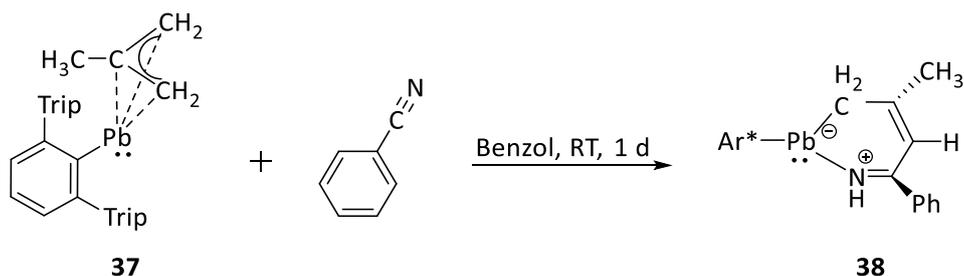
3.7.2.2 Reaktion von $\text{Ar}^*\text{PbC}_4\text{H}_7$ mit Benzotrinitril

Da die Reaktion der Zinn-Analogen Verbindung $\text{Ar}^*\text{SnC}_3\text{H}_5$ von *Krebs* aus der Arbeitsgruppe *Wesemann* mit Benzotrinitril einen außergewöhnlichen Makrozyklus mit einem 16-gliedrigen Ring lieferte, wurden die Bleiallyle $\text{Ar}^*\text{PbC}_3\text{H}_5$ und $\text{Ar}^*\text{PbC}_4\text{H}_7$ **37** ebenfalls mit Benzotrinitril umgesetzt.^[281] Bei beiden Umsetzungen war eine Reaktion durch einen Farbumschlag sichtbar. Doch lediglich bei der Reaktion von $\text{Ar}^*\text{PbC}_4\text{H}_7$ **37** mit Benzotrinitril konnten Produkte bestimmt werden. Auch wenn zuerst Verbindung **39** isoliert werden konnte, wird zunächst Verbindung **38** behandelt, da vermutet wird, dass es sich hierbei um ein Zwischenprodukt von **39** handelt (Schema 76).



Schema 76: Reaktion von Ar*PbC₄H₇ **37** mit Benzonitril zu Ar*Pb{CH₂C(CH₃)CHC(Ph)}NH **38** nach einem Tag und Ar*PbCH₂Py-2,6-Ph **39** nach vier Wochen.

Das Bleiallyl Ar*PbC₄H₇ **37** wird bei Raumtemperatur mit Benzonitril umgesetzt (Schema 77). Die Reaktionslösung verfärbt sich innerhalb eines Tages von rot nach lila. Nach Aufarbeitung kann Ar*Pb{CH₂C(CH₃)CHC(Ph)}NH **38** mit einer Ausbeute von 73 % isoliert werden. Die kristalline Ausbeute beträgt 23 %, wobei die Kristalle nicht für eine Strukturanalyse geeignet waren. Verbindung **38** ist bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen sowohl als Feststoff als auch in Lösung mehrere Monate stabil. Sollte sich aber noch ein Überschuss an Benzonitril in Lösung befinden, so reagiert **38** innerhalb von vier Wochen vollständig zu Verbindung **39**.

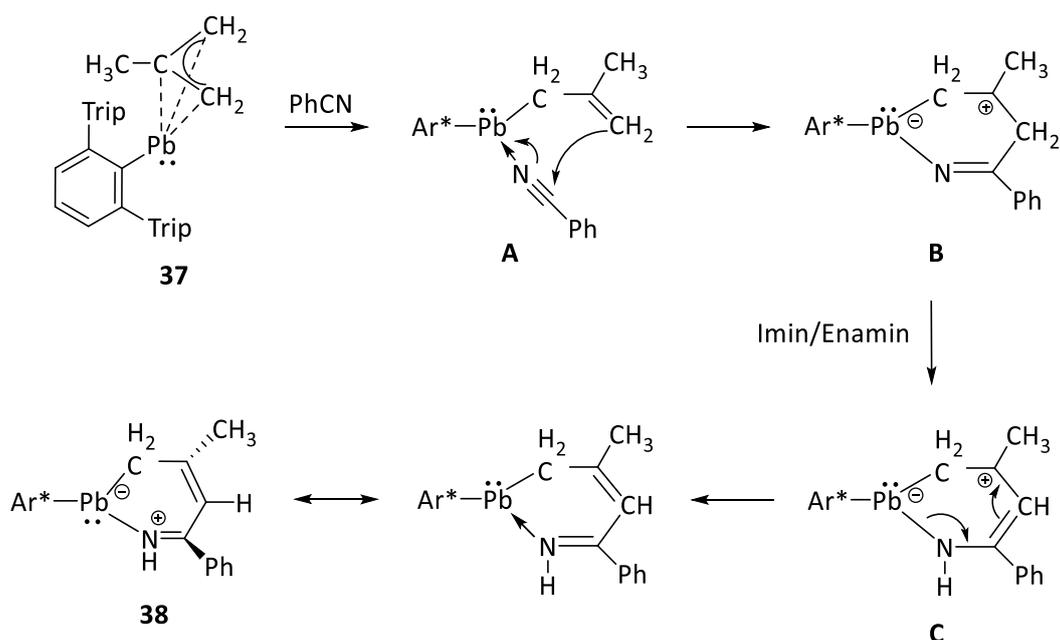


Schema 77: Reaktion von Ar*PbC₄H₇ **37** mit Benzonitril bei Raumtemperatur nach einem Tag zu Ar*Pb{CH₂C(CH₃)CHC(Ph)}NH **38**.

Die Struktur von Verbindung **38** konnte aufgrund der hohen Ähnlichkeit der Signale im ¹H-NMR-Spektrum zu der zinnanalogen Verbindung Ar*Sn{CH₂C(CH₃)CHC(Ph)}NH **41** festgemacht werden (siehe Abbildung 42). Das Signal bei 1.66 ppm wird der CH₃-Gruppe zugeordnet, das breite Singulett bei 1.82 ppm der CH₂-Gruppe und das Singulett bei 4.60 ppm der CH-Gruppe. Die Bereiche in dem die Signale zu finden sind, decken sich gut mit den Signalen für die Wasserstoffatome des Edukts **37** (CH₃: 1.21 ppm, CH₂: 2.33 ppm), des Ar*PbC₃H₅ (CH₂: 2.73 ppm, CH: 4.77 ppm) und des Ar*PbC(H)₂C(H)C(CH₃)₂ **4** (CH₃: 1.49 ppm, CH₂: 1.35 ppm, CH: 4.14 ppm).^[1, 3] Das stickstoffgebundene Wasserstoffatom kann über ¹H-¹⁵N-HSQC-Experimente zweifelsfrei dem Singulett bei 5.53 ppm zugeordnet werden. Das dazugehörige Signal im ¹⁵N-NMR-Spektrum für das Stickstoffatom ist bei 200.8 ppm zu finden. Das Signal befindet sich in einem Bereich in dem Imine zu erwarten sind und bekräftigt damit die Struktur von Verbindung **38**.^[280] Mit dem Signal bei 3620 ppm im ²⁰⁷Pb-NMR-Spektrum für **38** wird die Dreifachkoordination am Bleiatom bestätigt.^[168, 169]

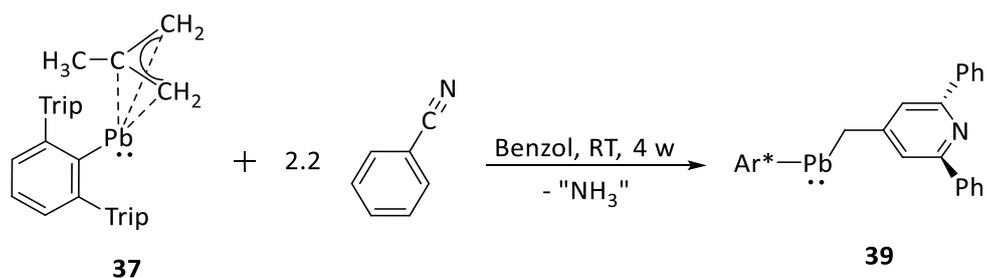
Für die Darstellung von **38** wird der in Schema 78 zu sehende Mechanismus vorgeschlagen. Er orientiert sich an dem für die Herstellung des Makrozyklus aus Ar*SnC₃H₅ und Benzonitril, der wiederum auf bekannten

Insertionsreaktionen von Benzonitril in Übergangsmetallverbindungen basiert.^[281-284] Zunächst wird angenommen, dass der Allyl-Ligand in $\text{Ar}^*\text{PbC}_4\text{H}_7$ **37** von einer η^3 - in eine η^1 -Koordination übergeht, sodass es dem Nitril möglich ist, an das Bleiatom zu koordinieren (**A**). Durch die Koordination wird die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung polarisiert, daraufhin bildet die Doppelbindung des Allyl-Liganden eine Bindung zum C-Atom des Nitrils aus (**B**). Anders wie im Fall des Zinnallyls findet keine Alkylwanderung des Allyls statt, sondern lediglich die Ausbildung einer Bindung.^[281] Das Allyl bleibt am Bleiatom gebunden. Über eine Imin-Enamin-Tautomerisierung und dem damit verbundenen 1,3-Wasserstoffaustausch bildet sich Verbindung **C**. Durch eine weitere Umlagerung kann schlussendlich **38** erhalten werden.



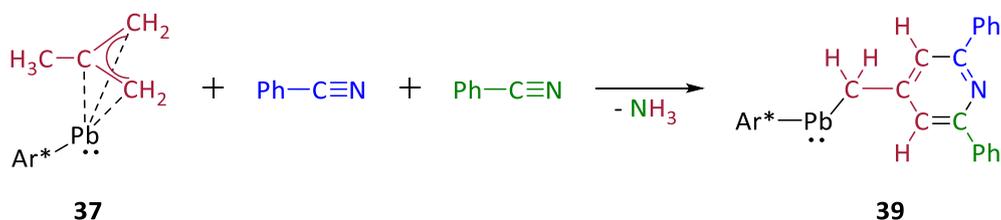
Schema 78: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von **38**.

Verbindung **38** ist die vermutete Zwischenstufe von $\text{Ar}^*\text{PbCH}_2\text{Py-2,6-Ph}$ **39**, die entsteht wenn die Reaktionslösung aus **37** und 2.2 Äquivalente Benzonitril für mindestens vier Wochen in Benzol bei Raumtemperatur gelagert wird (Schema 79). Im Vergleich zu der Zwischenstufe **38** ist keine Farbänderung zu beobachten. Als Feststoff konnte nur ein Gemisch aus Verbindung **38** und **39** erhalten werden. Bisher konnten wenige einzelne Kristalle von Verbindung **39** isoliert werden. Dennoch ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine eindeutige Bildung hin zu einer neuen Terphenyl-Spezies sichtbar. Verbindung **39** ist bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen sowohl als Feststoff als auch in Lösung für mehrere Monate stabil.



Schema 79: Reaktion von $\text{Ar}^*\text{PbC}_4\text{H}_7$ **37** mit 2.2 Äquivalenten Benzonitril bei Raumtemperatur nach vier Wochen zu $\text{Ar}^*\text{PbCH}_2\text{Py-2,6-Ph}$ **39**.

Wie schon erwähnt, wird vermutet, dass Verbindung **38** die Zwischenstufe zur Darstellung von **39** ist. Der genaue Reaktionsmechanismus ist jedoch nicht bekannt. Es konnten keine vergleichbaren literaturbekannten Reaktionen gefunden werden. Eine entscheidende Rolle spielt die CH_3 -Gruppe des Allyl-Liganden, die formal zwei Wasserstoffatome abgibt. Denkbar wäre eine weitere Koordination eines Benzonitrils an das Bleiatom von **38**. Ob dann das Imin oder die Doppelbindung zwischen CH- und $\text{C}(\text{CH}_3)$ -Gruppe von **38** eine Bindung an das Kohlenstoffatom des Nitrils ausbildet ist unklar. Auch ist die Protonenübertragung auf das Stickstoffatom und die Abspaltung dessen nicht klar ersichtlich. Um die Stoffmenge zu erhalten, muss sich formal NH_3 bilden. Der Ammoniak konnte jedoch NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Die Menge, die entstehen sollte, befindet sich aber selbst bei großen Ansätzen an der Nachweisgrenze. Der Darstellungsweg von **39** ist nicht eindeutig nachvollziehbar. In Schema 80 ist die wahrscheinliche Zusammensetzung des Produkts **39** aus den Edukten zu sehen.



Schema 80: Aufbau von Verbindung **39** mit farblicher Markierung der einzelnen Bestandteile, rot = Allyl-Ligand C_4H_7 , blau: Benzonitril, grün: Benzonitril.

Die wenigen Kristalle, die erhalten werden konnten, waren für eine Kristallstrukturanalyse geeignet. Verbindung **39** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ (Abbildung 41). Der Bindungsabstand von Pb1 zu C55 beträgt $2.356(4)$ Å und ist damit kleiner als alle Bindungsabstände zwischen Allyl-Ligand und Bleiatom im Edukt **37** ($2.412(3)$ - $2.825(3)$ Å).^[1] Der C55-C25 -Abstand von $1.489(5)$ Å entspricht einer Einfachbindung.^[186] Im gebildeten Pyridin-Ring unterscheiden sich die C-C -Abstände nur unwesentlich. Sie bewegen sich zwischen $1.394(5)$ Å und $1.402(5)$ Å. Auch der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen C14 und C27 zum Stickstoffatom N1 ist mit $1.352(5)$ Å identisch. Alle Abstände bewegen sich zwischen einer Einfach- und Doppelbindung, sodass von einer Delokalisation der Doppelbindungen über den gesamten Ring ausgegangen werden kann.^[186] Der Winkel C38-Pb1-C55 mit $96.43(13)^\circ$ zeigt klar, dass sich ein freies Elektronenpaar am

Bleiatom befindet. Zudem kann über den Pb1-C55-C25-Winkel von $105.3(3)^\circ$ die sp^3 -Hybridisierung von C55 und den Winkeln von C55-C25-C26 $123.0(4)^\circ$, C55-C25-C39 $119.8(4)^\circ$, C26-C25-C39 $117.1(4)^\circ$, C25-C26-C14 $120.0(4)^\circ$, C26-C14-N1 $122.2(3)^\circ$, N1-C27-C39 $122.3(4)^\circ$, C27-C39-C25 $120.0(4)^\circ$ eine sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome C25, C26, C14, C27 und C39 festgemacht werden.

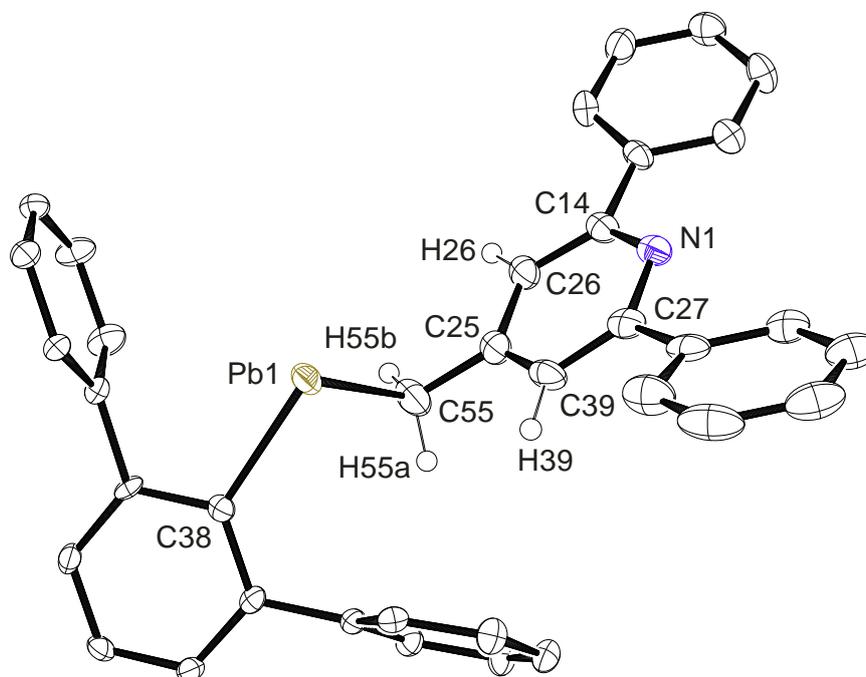


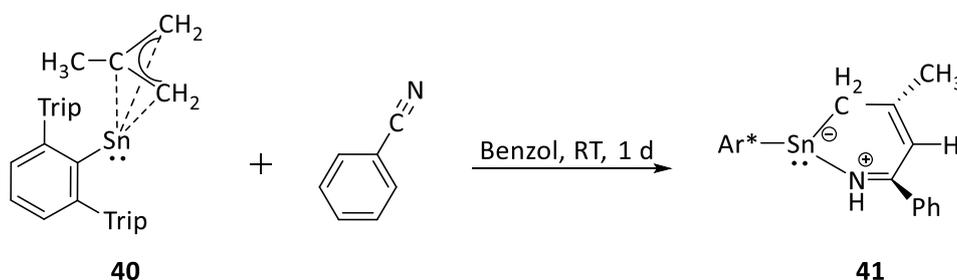
Abbildung 41: Molekülstruktur von Ar^*PbCH_2Py -2,6-Ph **39** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die *i*Pr-Gruppen der Terphenyleinheit, ein kokristallisiertes Molekül *n*-Hexan und alle Wasserstoffatome außer H26, H39, H55a und H55b sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pb1-C38 2.301(4), Pb1-C55 2.356(4), C55-C25 1.489(5), C25-C26 1.402(5), C26-C14 1.394(5), C14-N1 1.352(5), N1-C27 1.352(5), C27-C39 1.394(5), C39-C25 1.399(6), C38-Pb1-C55 96.43(13), Pb1-C55-C25 105.3(3), C55-C25-C26 123.0(4), C55-C25-C39 119.8(4), C26-C25-C39 117.1(4), C25-C26-C14 120.0(4), C26-C14-N1 122.2(3), C14-N1-C27 118.2(3), N1-C27-C39 122.3(4), C27-C39-C25 120.0(4), C38-Pb1-C55-C25 156.49.

Da eine Isolierung einer größeren Menge von **39** nicht möglich war, konnte eine vollständige NMR-spektroskopische Untersuchung nicht durchgeführt werden. Nur aus einem Gemisch aus **39** und **38** konnte im ^{207}Pb -NMR-Spektrum ein Signal bei 4105 ppm gefunden werden, das dem Produkt **39** zugeordnet wurde. Es ist weiter tieffeldverschoben als das Signal für **38** (3620 ppm) und spricht für eine Abnahme der Koordination am Bleiatom.^[168, 169] Diese kann durch die gefundene Struktur von **39** bestätigt werden. Das Signal befindet aber immer noch eher im Bereich für Dreifachkoordination als für die im Festkörper gefundene Zweifachkoordination (5000 - 10000 ppm).^[168, 169] Nur durch eine Untersuchung einer größeren Menge von **39** wäre eine eindeutige Identifizierung möglich.

Nichtsdestotrotz zeigt der Syntheseweg zu Darstellung von **38** und **39**, dass niedervalentes Blei ähnliche Reaktivitäten wie Übergangsmetalle zeigen kann. Zu beachten ist außerdem, dass die Reaktion bei Raumtemperatur abläuft, während für die analoge Reaktion bei den Übergangsmetallverbindungen teilweise Temperaturen bis 80 °C nötig sind.^[282, 284]

3.7.2.3 Reaktion von Ar*SnC₄H₇ mit Benzonitril

Da sowohl das Zinnallyl Ar*SnC₃H₅ als auch das Bleiallyl Ar*PbC₄H₇ **37** außergewöhnliche Reaktionen mit Benzonitril zeigten, wurde die Reaktion des Zinnallyls Ar*SnC₄H₇ **40** mit Benzonitril untersucht.^[1, 281] Ob das Metall oder der Allyl-Ligand für die Produktbildung verantwortlich ist, gilt es hier herauszufinden. Nach Zugabe von Benzonitril zu Ar*SnC₄H₇ **40** bei Raumtemperatur färbt sich die Lösung nach einem Tag lila (Schema 81). Ar*Sn{CH₂C(CH₃)CHC(Ph)}NH **41** kann als kristalliner Feststoff aus einer konzentrierten *n*-Hexan Lösung bei -40 °C mit einer Ausbeute von 47 % gewonnen werden. Das Produkt **41** ist unter inerten Bedingungen sowohl in Lösung als auch als Feststoff bei Raumtemperatur für mehrere Monate stabil.



Schema 81: Reaktion von Ar*SnC₄H₇ **40** mit Benzonitril bei Raumtemperatur nach einem Tag zu Ar*Sn{CH₂C(CH₃)CHC(Ph)}NH **41**.

Die analoge Zinnverbindung zu **38** hat sich gebildet. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass sich Verbindung **41** auf entsprechendem Reaktionsweg gebildet hat (siehe Schema 78). Die CH₃-Gruppe am Allyl-Liganden scheint einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung des Produkts zu haben. Ansonsten hätte sich auch der Makrozyklus aus der Reaktion von Ar*SnC₃H₅ und Benzonitril bilden können.^[281] Ob sterische oder elektronische Gründe für die Produktbildung verantwortlich sind, konnte nicht ausgemacht werden.

Mit den isolierten Kristallen war es möglich, eine Strukturanalyse durchzuführen. Verbindung **41** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c (Abbildung 42). Der Sn1-C37-Abstand von 2.246(3) Å ist etwas kürzer als die Abstände im Edukt **40** (2.314(3) - 2.679 Å).^[1] Hier wird der Unterschied zwischen der η³-Koordination des Edukts und einer Bindung zwischen Zinnatom und der CH₂-Gruppe deutlich. Der Abstand zwischen Zinn- und Stickstoffatom beträgt 2.263(2) Å und befindet sich damit im Bereich für Stannylene-Stickstoff-Abstände für ähnliche, literaturbekannte Verbindungen (2.055(6) - 2.300(3) Å).^[125, 176, 285-287] Über die Bindungsabstände ist zudem klar ersichtlich, dass sich zwischen dem C38- und C40-Atom (1.363(4) Å) und dem C41- und N1-Atom (1.303(3) Å) eine Doppelbindung befindet.^[186] Das freie Elektronenpaar am Zinnatom sorgt dafür, dass eine Abwinkelung der beiden Liganden stattfindet (C1-Sn1-C37 102.32(10)°, N1-Sn1-C37 78.28(10)°). Außerdem

zeigen die Winkel um das C37-Atom ($\text{Sn1-C37-C38 } 106.57(18)^\circ$), dass dieses sp^3 -hybridisiert ist. Die Winkel um die Atome C38 ($\text{C37-C38-C39 } 117.3(3)^\circ$, $\text{C37-C38-C40 } 123.5(3)^\circ$, $\text{C39-C38-C40 } 119.2(3)^\circ$), C40 ($\text{C38-C40-C41 } 125.5(3)^\circ$) und C41 ($\text{C40-C41-N1 } 120.3(3)^\circ$) sprechen für eine sp^2 -Hybridisierung der Atome. Das Stickstoffatom ist ebenfalls trigonal planar koordiniert.

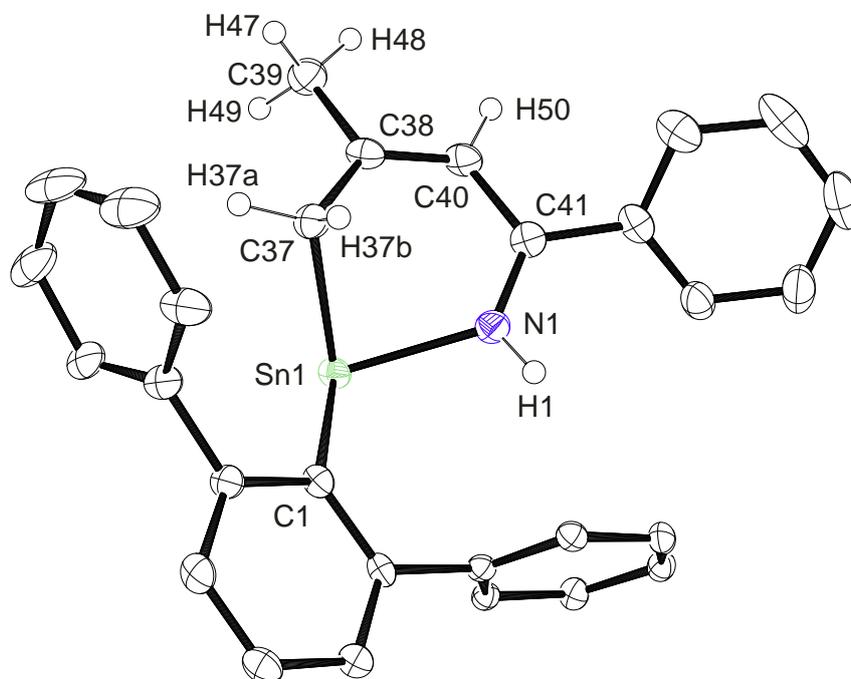
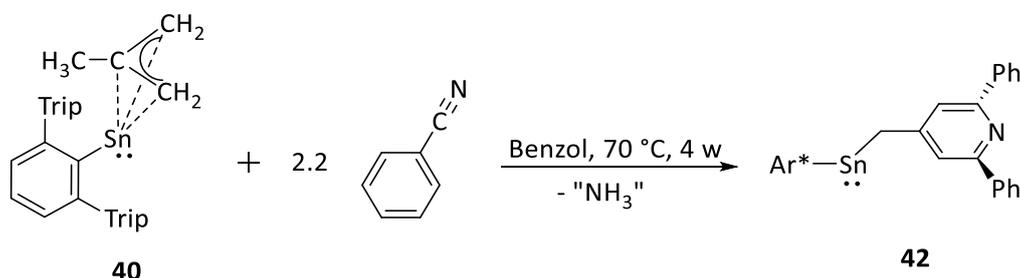


Abbildung 42: Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{Sn}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{Ph})\}\text{NH } \mathbf{41}$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die i Pr-Gruppen der Terphenyleinheit und alle Wasserstoffatome außer H1, H37a, H37b, H47, H48, H49 und H50 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Sn1-C1 2.254(3), Sn1-N1 2.263(2), Sn1-C37 2.246(3), C37-C38 1.468(4), C38-C39 1.499(4), C38-C40 1.363(4), C40-C41 1.451(4), C41-N1 1.303(3), C1-Sn1-N1 95.96(9), C1-Sn1-C37 102.32(10), N1-Sn1-C37 78.28(10), Sn1-N1-C41 125.4(2), Sn1-C37-C38 106.57(18), C37-C38-C39 117.3(3), C37-C38-C40 123.5(3), C39-C38-C40 119.2(3), C38-C40-C41 125.5(3), C40-C41-N1 120.3(3).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **41** weist, wie schon erwähnt, eine hohe Ähnlichkeit zu dem von Verbindung **38** auf. Für die CH_3 -Gruppe ist ein Signal bei 1.74 ppm (**38**: 1.66 ppm), für die CH_2 -Gruppe ein breites Singulett bei 2.32 ppm (**38**: 1.82 ppm) und für die CH -Gruppe ein Signal bei 5.05 ppm (**38**: 4.60 ppm) zu sehen. Das Signal für das Proton am Stickstoffatom ist bei 5.94 ppm (**38**: 5.53 ppm) zu finden. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum befindet sich das Signal für **41** bei 303 ppm, es liegt somit im Bereich für dreifachkoordinierte Zinnatome.^[217, 218]

Wird die Reaktionslösung von **41** mit einem Überschuss an Benzonnitril für vier Wochen bei 70°C gelagert, verändert sich die Farbe von lila zu rot (Schema 82). NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben, dass sich Verbindung **41** komplett zu einer neuen, definierten Terphenyl-Spezies umgewandelt hat. Da sich die Reaktion des Zinnallyls **40** und die Reaktion des Bleiallyls **37** mit Benzonnitril so ähneln, wird angenommen, dass sich die zu

Verbindung **39** analoge Zinn-Spezies $\text{Ar}^*\text{SnCH}_2\text{Py-2,6-Ph}$ **42** gebildet hat. Ein endgültiger Beweis über eine Kristallstrukturanalyse oder ein eindeutiger NMR-spektroskopischer Beleg war bisher nicht möglich.



Schema 82: Reaktion von $\text{Ar}^*\text{SnC}_4\text{H}_7$ **40** mit 2.2 Äquivalenten Benzonitril bei 70 °C nach vier Wochen zu $\text{Ar}^*\text{SnCH}_2\text{Py-2,6-Ph}$ **42**.

Die größte Übereinstimmung zwischen **39** und **42** ist durch ein markantes Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das in beiden Verbindungen bei 8.20 ppm zu finden ist, auszumachen (Abbildung 43). Das Multiplett zeigt fast die identische Aufspaltung, sodass von der Bildung einer ähnlichen Verbindung ausgegangen wird. Zudem bildet sich beim Erhitzen der Reaktionslösung im $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektrum ein weiteres Signal neben dem von **41** bei 303 ppm. Es ist etwas weiter tieffeldverschoben bei 417 ppm zu finden und wird aufgrund der verringerten Koordinationszahl Verbindung **42** zugeordnet.^[168, 169]

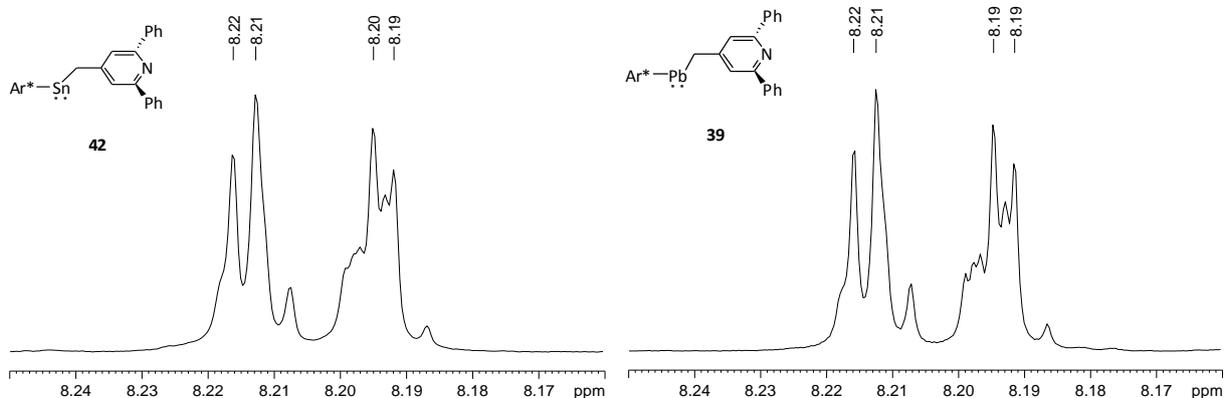
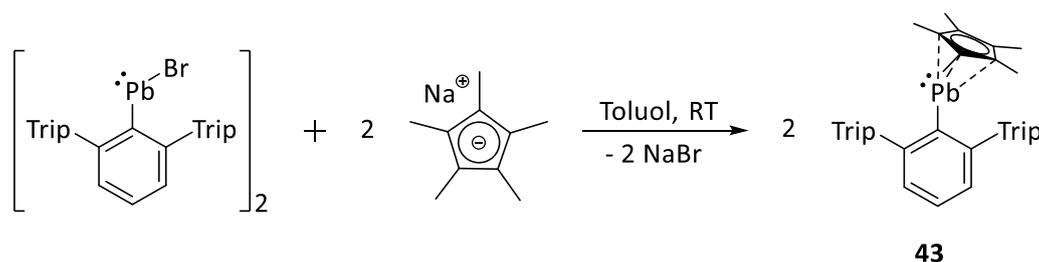


Abbildung 43: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung von **42** (links) und von **39** (rechts).

Insgesamt zeigen das Bleiallyl **37** und das Zinnallyl **40** außergewöhnliche Reaktionen mit Benzonitril. Das Nitril bildet eine Bindung zum Allyl-Liganden aus und koordiniert gleichzeitig an das Metallatom, sodass Verbindung **38** und **41** entstehen. Diese Reaktionsart wurde auch bei Übergangsmetallkomplexen gefunden und zeigt die Ähnlichkeit der niedervalenten schweren Gruppe 14-Verbindungen zu diesen.^[281-284] Darüber hinaus findet eine Weiterreaktion statt, in der ein zweites Benzonitril in den Allyl-Liganden eingebaut wird. Dabei finden unter anderem die Spaltung einer $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung und die formale Abspaltung eines NH_3 -Moleküls statt. Es werden die Verbindungen **39** und **42** gebildet. Hier werden nochmals die große Reaktivität von zweiwertigen Tetrylenen und deren großes Potential in der Katalyse sichtbar.

3.7.3 Synthese von Ar*PbCp*

Aufgrund der außergewöhnlichen Reaktivität der im vorherigen Kapitel beschriebenen Blei- und Zinnallyle, wurde versucht weitere hochkoordinierte Plumbylen-Verbindungen darzustellen. Die Synthese der Verbindung Ar*PbCp* **43** war über eine Salzmetathese möglich. Bei Zugabe von Natriumpentamethylcyclopentadienid (NaCp*) zu [Ar*PbBr]₂ entsteht sofort eine rote Lösung (Schema 83). Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung konnte bei -40 °C rote Kristalle des Produktes **43** in einer Ausbeute von 46 % isoliert werden. Verbindung **43** zersetzt sich bei Raumtemperatur auch unter inerten Bedingungen in Lösung nach wenigen Tagen, dies ist durch eine Dunkelfärbung der Lösung zu beobachten.



Schema 83: Reaktion von [Ar*PbBr]₂ mit NaCp* zu Ar*PbCp* **43**.

In Abbildung 44 ist die Molekülstruktur von **43** zu sehen. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c. Aufgrund der Abstände vom Bleiatom zum Cp*-Liganden wird von einer η³-Koordination des Liganden ausgegangen. Die Pb1-C21- mit 2.493(2) Å, Pb1-C5- mit 2.646(2) Å und Pb1-C18-Abstände mit 2.653(2) Å, sind dabei deutlich kürzer als die Pb1-C6- mit 2.938 Å und Pb1-C11-Abstände mit 2.933 Å. Das gleiche Strukturmotiv kann in den literaturbekannten Verbindungen Ar*SiCp* und Ar*SnCp* gefunden werden.^[288, 289] Ein Vergleich mit Cp*₂Pb zeigt, dass der kleinste Abstand zwischen Bleiatom und Cp*-Ligand in **43** um circa 0.15 Å kleiner ist, als der kürzeste Kontakt in Cp*₂Pb (2.6562(13) Å). Gleichzeitig ist der größte Abstand in **43** knapp 0.1 Å größer als der weiteste Abstand in Cp*₂Pb (2.8530(13) Å). Die Unterschiede in den Bindungen sind in **43** also größer als in Cp*₂Pb, in dem eine η⁵-Koordination eines jeden Cp*-Ligand vorzufinden ist.^[290, 291] Die η³-Koordination von **43** ist auch in den Bleiallylen Ar*Pb₃H₅, Ar'PbC₃H₅ **35** und Ar*PbC₄H₇ **37** zu beobachten.^[1] Der Platzbedarf des Terphenyl-Liganden könnte dafür sorgen, dass eine höhere Koordination am Bleiatom verhindert wird. Die Bindungsabstände im Cp*-Liganden von **43** sind nahezu gleich und liegen zwischen 1.422(3) Å und 1.432(3) Å, nur der C6-C11-Abstand mit 1.389(3) Å ist deutlich kürzer. Es wäre möglich, dass sich eine Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen C6 und C11 befindet, während die zweite Doppelbindung und die negative Ladung über die restlichen Kohlenstoffatome delokalisiert sind und eine Wechselwirkung mit dem Bleiatom eingehen. Die Abwinkelung des Cp*- zum Terphenyl-Liganden (C29-Pb1-C21 100.98(8)°, C29-Pb1-C5 117.22(8)°, C29-Pb1-C18 117.92(8)°) zeigt abermals, dass sich ein freies Elektronenpaar am Bleiatom befindet. Zudem ragt das Bleiatom mit fast 18° stark aus der Terphenyl-Ebene hinaus (C1-C29-Pb1 162.82°). Dies spricht für eine ausgeprägte Polarisation der C29-Pb1-Bindung mit stark ionischem Charakter.^[289]

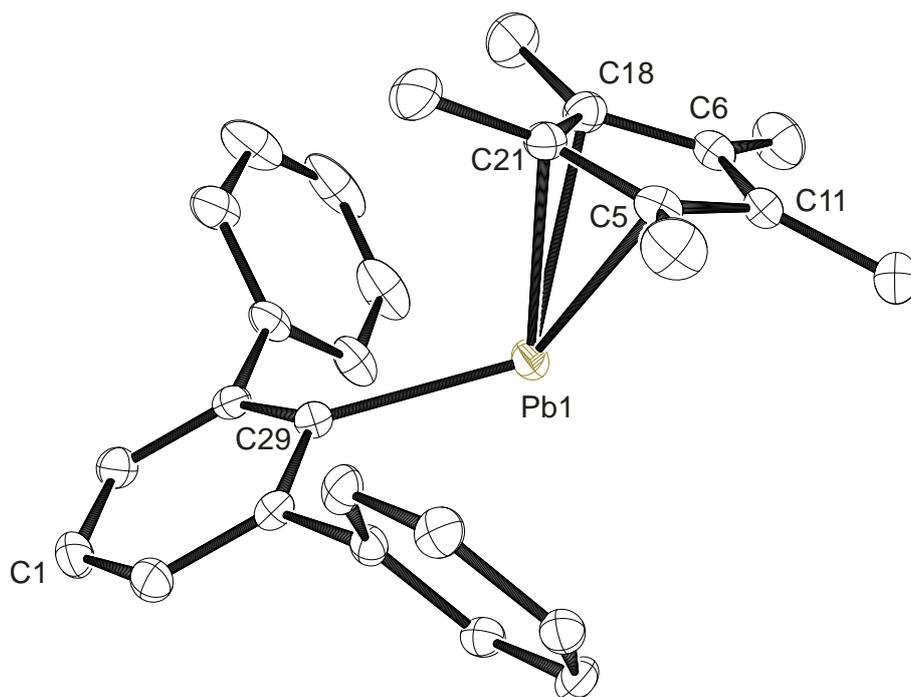


Abbildung 44: Molekülstruktur von Ar^*PbCp^* **43** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Pr -Gruppen der Terphenyleinheit und alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Pb1-C29 2.356(2), Pb1-C21 2.493(2), Pb1-C5 2.646(2), Pb1-C18 2.653(2), C5-C21 1.432(3), C21-C18 1.429(3), C18-C6 1.422(3), C6-C11 1.389(3), C11-C5 1.432(3), C29-Pb1-C21 100.98(8), C29-Pb1-C5 117.22(8), C29-Pb1-C18 117.92(8), C1-C29-Pb1 162.82.

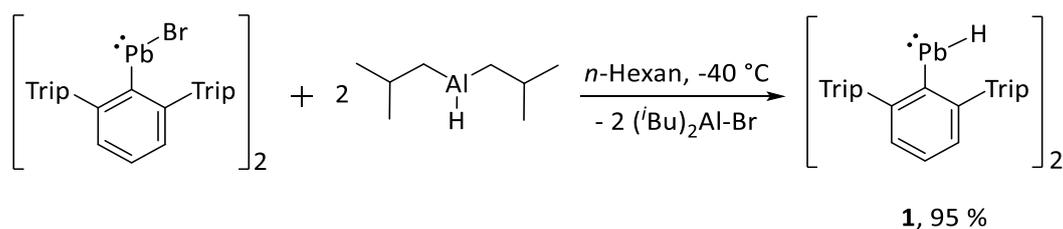
In Lösung zeigt der Cp^* -Ligand im ^1H -NMR-Spektrum mit 95 % ein Hauptsignal bei 2.13 ppm, die restlichen 5 % gehören einem zweiten Isomer bei 2.17 ppm an. Das heißt, zum Großteil findet eine dynamische Rotation des Cp^* -Liganden innerhalb der NMR-Zeitskala statt. Auffällig ist zudem die große Tieffeldverschiebung des Signals des direkt am Blei gebundenen C29-Atoms im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 315.4 ppm. Neben dem SO-HALA-Effekt könnte die schon im Festkörper beobachtete starke Polarisation der C29-Pb1-Bindung der Grund dafür sein (siehe 3.2.1.1). Im ^{207}Pb -NMR-Spektrum ist das Signal für **43** bei 3344 ppm zu finden. Der Verschiebungsbereich zeigt, dass in Lösung eher eine Dreifach- anstelle einer Vierfachkoordination am Bleiatom vorliegt.^[168, 169]

Trotz der hohen Koordination am Bleiatom in **43** befindet sich ein freies Elektronenpaar am Blei. Zudem ist der Cp^* -Ligand in Lösung dynamisch, sodass eine ähnlich außergewöhnliche Reaktivität, wie im Fall der Bleiallyle, erwartet werden kann.

4 Zusammenfassung

Die Darstellung und Reaktivität von zweiwertigen Bleihydriden wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Zunächst galt es die Synthese des ersten zweiwertigen Organobleihydrids $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** ($\text{Ar}^* = 2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Trip} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr-C}_6\text{H}_2$) zu optimieren. Der Hauptteil der Arbeit beschäftigte sich dann mit der Reaktivität von **1** gegenüber ausgewählten Verbindungen. Neben organischen Molekülen wurden auch Gruppe 14- und Übergangsmetallverbindungen sowie Lewis-Säuren eingesetzt. Darüber hinaus wurden weitere zweiwertige Organobleihydride dargestellt und in ihrer Reaktivität untersucht. Abschließend wurde die außergewöhnliche Reaktivität von Organozinn- und Blei-Allylen betrachtet.

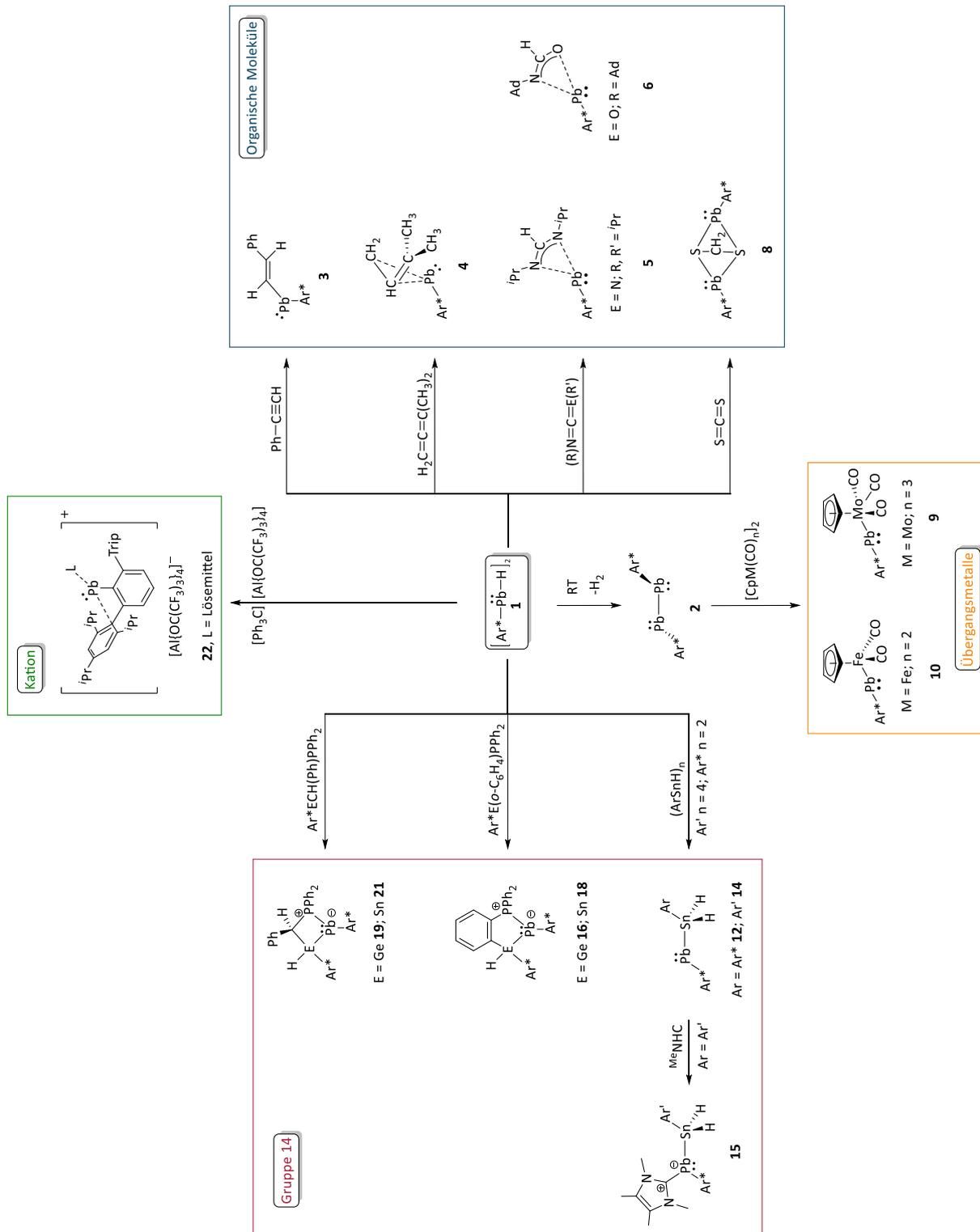
Syntheseoptimierung von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$: Die literaturbekannte Synthese von **1** führte nur zu einer mäßigen Ausbeute von 55 % und dem zusätzlichen Problem, dass das Nebenprodukt bei der Isolierung stört.^[107] Die in dieser Arbeit vorgestellte, optimierte Synthese von **1**, durch die Hydrierung von $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$ mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H), verringert die Darstellung nicht nur um einen Syntheseschritt, sondern liefert auch mit einer kristallinen Ausbeute von bis zu 95 % eine deutlich höhere Ausbeute (Schema 84). Ein Abtrennen des Nebenproduktes $(i\text{Bu})_2\text{Al-Br}$ ist aufgrund dessen sehr guter Löslichkeit in *n*-Hexan einfach.



Schema 84: Optimierte Synthese von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1**.

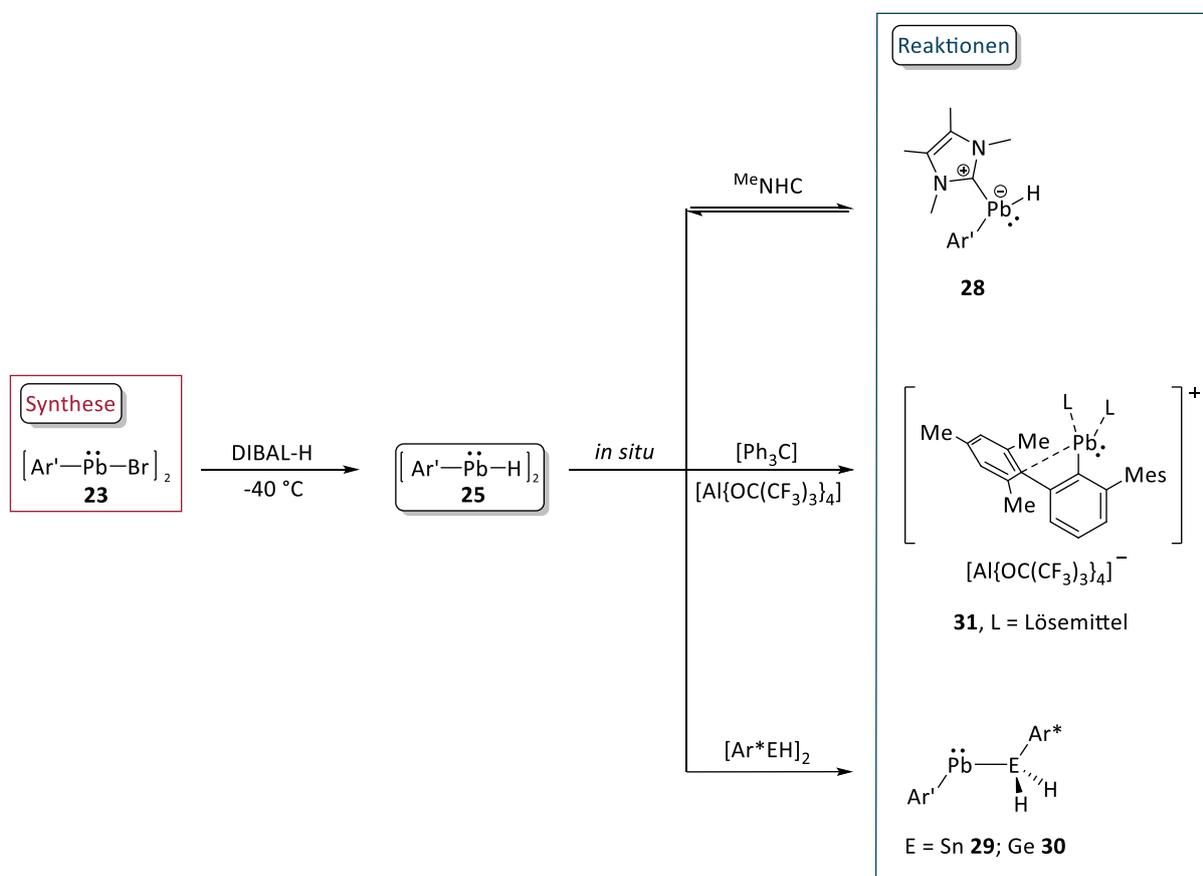
Umsetzungen von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$: In Schema 85 sind alle erfolgreichen Reaktionen von **1** dargestellt. Die Umsetzung von **1** mit reaktiven organischen Molekülen, die eine oder mehrere Mehrfachbindungen besitzen, führte zur Hydroplumbylierung dieser. Im Fall des Phenylacetylen konnte das Vinylplumbylen **3** erhalten werden. Für die Allene und Heteroallene konnten die Allyl- bzw. Heteroallylplumbylene **4**, **5** und **6** hergestellt werden. Das sterisch weniger anspruchsvolle Kohlenstoffdisulfid wurde durch das Bleihydrid **1** zweifach hydriert, sodass sich die verbrückte Struktur von **8** bildete. Im Zuge der Umsetzung von **1** mit Übergangsmetallverbindungen konnten die Metalloplumbylene **9** und **10** isoliert werden. Hierbei ist jedoch nicht das Bleihydrid **1** die reaktive Spezies, sondern dessen Zersetzungsprodukt das Diplumbin **2**. Besonders interessant ist hierbei der Reaktionsweg. Es ist die erste bekannte Metathesereaktion von zwei Metall-Metall-Bindungen.^[5] Möglicherweise ist der Reaktionsweg universell für andere Metall-Metall-Austauschreaktionen einsetzbar. Mit den Gruppe 14-Verbindungen konnten oxidative Additionen des Bleihydrids **1** an das Metallatom realisiert werden. Im Fall der Terphenylzinnhydride konnten die Stannylplumbylene **12** und **14** hergestellt werden. Verbindung **14** konnte zusätzlich über ein *N*-Heterozyklisches Carben (NHC) stabilisiert werden (**15**). Die Umsetzung mit den Tetrylen-Phosphor-Lewis-Paaren $\text{Ar}^*\text{E}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ und $\text{Ar}^*\text{ECH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) führte

zur Ausbildung der fünf bzw. viergliedrigen Heterozyklen **16**, **18**, **19** und **21**. Hier findet neben der oxidativen Addition des Bleihydrids an das Gruppe 14-Atom, eine Insertion des Bleiatoms in die Tetrylen-Phosphor-Bindung statt. Mit starken Lewis-Säuren konnte das Hydrid von **1** abstrahiert und das Bleikation **22** gebildet werden.



Schema 85: Zusammenfassung der Umsetzungen des $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** mit organischen Molekülen, Übergangsmetallkomplexen, Gruppe 14-Verbindungen und einer Lewis-Säure.

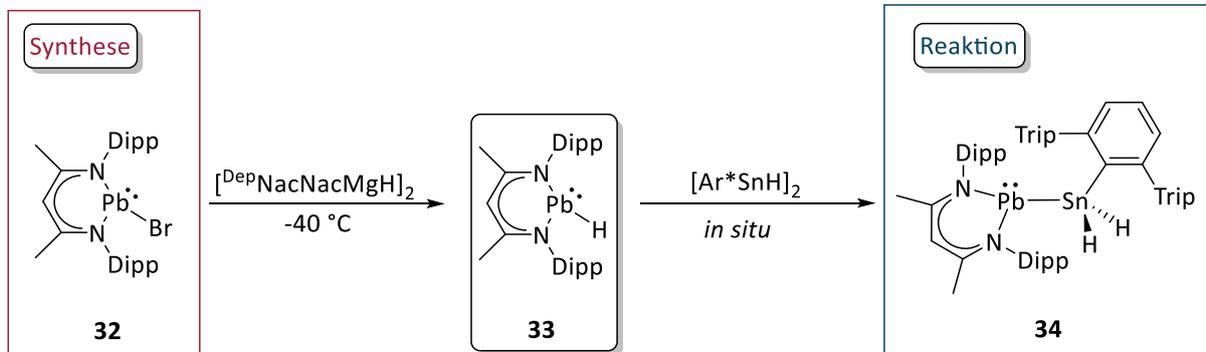
Synthese und Umsetzungen von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$: Das sterisch weniger anspruchsvolle $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** ($\text{Ar}' = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me-C}_6\text{H}_2$) konnte auf gleichem Weg wie $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** dargestellt werden (Schema 86). Aufgrund der Instabilität von **25**, es zerfällt nach wenigen Stunden bei -40°C , konnte das Bleihydrid jedoch nicht isoliert werden. Daher wurde **25** *in situ* erzeugt und direkt mit Reaktanden umgesetzt. Die Stabilisierung mit Me^eNHC war dahingehend erfolgreich, dass das Produkt **28** in Lösung deutlich stabiler ist, eine Isolierung war wegen des Gleichgewichts zu **25** jedoch nicht möglich. Die Bildung des Stannyplumbylens **29** und des Germlyplumbylens **30** waren möglich. Das Zinnhydrid zeigt dabei eine deutlich höhere Reaktivität gegenüber **25** als das Germaniumhydrid, sodass **29** in deutlich besseren Ausbeuten hergestellt werden konnte. Das Bleikation **31** konnte ebenfalls in guten Ausbeuten dargestellt werden. Aufgrund des sterisch kleineren Ar' -Liganden koordinieren im Vergleich zu **22** zwei Lösemittelmoleküle an das stark elektrophile Bleikation **31**.



Schema 86: Synthese und Umsetzungen von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25**.

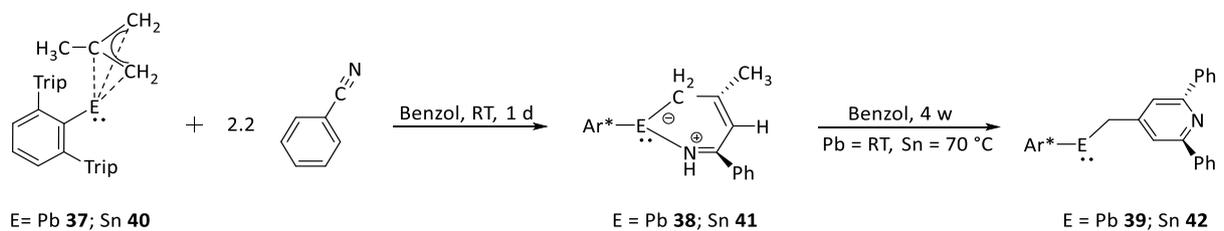
Synthese und Reaktion von $\text{Dipp}^e\text{NacNacPbH}$: Um das $\text{Dipp}^e\text{NacNacPbH}$ **33** ($\text{NacNac} = \text{HC}(\text{C}(\text{CH}_3)\text{N-Dipp})_2$, $\text{Dipp} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$) herzustellen kann nicht auf das Hydrierungsmittel DIBAL-H zurückgegriffen werden. Nur mit dem Magnesiumhydrid $[\text{Dep}^e\text{NacNacMgH}]_2$ ($\text{Dep} = 2,6\text{-Diethylphenyl}$) konnte das Bleihydrid $\text{Dipp}^e\text{NacNacPbH}$ dargestellt werden (Schema 87). Es zeigt eine extreme Tieffeldverschiebung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für das Hydridsignal bei 51.07 ppm. Dies wird durch den SO-HALA-Effekt des Bleiatoms verursacht.^[158-165, 187, 188] Das Bleihydrid **33** liegt im Vergleich zu **1** und **25** als Monomer vor. Da die zusätzliche Stabilisierung durch die Dimerbildung nicht vorhanden ist, zeigt **33** eine extreme Instabilität. Selbst bei -40°C

zerfällt das Bleihydrid nach wenigen Minuten. Eine Isolierung von **33** war daher nicht möglich. Einzig die Umsetzung mit dem Zinnhydrid $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ lieferte eine isolierbare Verbindung, das Stannylplumbylen **34**. Durch die Hydridübertragung von **33** auf das Zinnhydrid konnte die Existenz von $^{\text{Dipp}}\text{NacNacPbH}$ bewiesen werden.



Schema 87: Synthese und Umsetzung von $^{\text{Dipp}}\text{NacNacPbH}$ **33**.

Umsetzungen von $\text{Ar}^*\text{EC}_4\text{H}_7$ (E = Sn, Pb): Zuletzt wurde die Reaktivität der Allyle $\text{Ar}^*\text{EC}_4\text{H}_7$ (E = Sn **40**, Pb **37**) gegenüber Benzonitril untersucht (Schema 88). Es wird davon ausgegangen, dass sich zunächst die Zwischenstufen **38** bzw. **41** bildete. Innerhalb von vier Wochen insertierte ein weiteres Äquivalent Benzonitril in das Allyl. Ein Pyridin-Ring am Tetrylen in **39** und **42** bildet sich. Bemerkenswert ist, dass sich dabei unter anderem die Dreifachbindung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung eines Benzonitrils lösen muss. Entscheidenden Einfluss an der Bildung von **39** und **42** hat die CH_3 -Gruppe der Allyl-Einheit von **37** und **40**.



Schema 88: Reaktion und Folgereaktion der Umsetzung von **37** und **40** mit Benzonitril.

Hier zeigt sich die Ähnlichkeit niedervalenter Gruppe 14-Verbindungen zu Übergangsmetallkomplexe, bei denen die gleiche Reaktivität gegenüber Benzonitril beobachtet wurde.^[281-284]

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Alle durchgeführten Reaktionen wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre durch Verwendung von Standard-Schlenktechnik oder Nutzung einer *MBraun* Glovebox ausgeführt. Für die Schlenktechnik wurde das Argon 5.0 (Reinheit 99.999 %) vor der Nutzung zusätzlich über Phosphor(V)oxid getrocknet. Alle verwendeten Lösemittel wurden zunächst getrocknet und anschließend entgast. Die Trocknung erfolgte mit einer *MBraun*-Solvent-Purification-System-(SPS)-Anlage für Diethylether, *n*-Hexan, *n*-Pentan, Tetrahydrofuran und Toluol. Abhängig vom Lösemittel wurde zusätzlich über Natrium/Kalium (Diethylether, Tetrahydrofuran und Toluol) destilliert oder über aktiviertes Aluminiumoxid (Benzol und *o*-Difluorbenzol) getrocknet. Durch dreimaliges Wiederholen der „freeze-pump-thaw“-Methode wurden die Lösemittel entgast. Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden vor Verwendung inertisiert. Feststoffe durch Anlegen eines verminderten Drucks, Flüssigkeiten durch die „freeze-pump-thaw“-Methode und Gase wurden nicht vorgetrocknet. Die Chemikalien Anilin, Benzonitril und Phenylacetylen wurden vor Verwendung destilliert und entgast. Alle verwendeten Chemikalien wurden unter inerten Bedingungen gelagert. Die Reagenzien Ar*I,^[104] Ar'I,^[292, 293] Ar*Li(OEt)₂,^[104] [Ar'Li]₂,^[255] [Ar*PbBr]₂,^[105] [Ar*SnCl]₂,^[259, 262] [Ar*GeCl]₂,^[262] [Ar*SnH]₂,^[8, 123] [Ar'SnH]₄,^[127, 294] Ar'SnH₃,^[219] [Ar*GeH]₂,^[10] Ar*PbCH(Ph)PPh₂,^[185] Ar*SnCH(Ph)PPh₂,^[224] Ar*GeCH(Ph)PPh₂,^[185] Ar*Pb(*o*-C₆H₄)PPh₂,^[185] Ar*Sn(*o*-C₆H₄)PPh₂,^[225] Ar*Ge(*o*-C₆H₄)PPh₂,^[185] Ar*PbC₃H₅,^[1, 11] Ar*PbC₄H₇,^[1, 11] Ar*SnC₄H₇,^[1, 11] DippNacNacH,^[271] DippNacNacLi,^[271] DippNacNacPbBr,^[84] DepNacNacH,^[271] [DepNacNacMgH]₂,^[264] MeNHC,^[295] ^{*i*}PrNHC,^[296] CAAC,^[265] [Ph₃C][Al{OC(CF₃)₃}]₄,^[246, 247] Li[CH(Ph)PPh₂],^[297] Li[(*o*-C₆H₄)PPh₂]^[7] und NaCp*^[298] wurden in teilweise abgewandelter Form nach Literaturvorschriften hergestellt und unter inerten Bedingungen gelagert.

5.1.2 Kristallstrukturanalyse

Die Molekülstrukturen wurden an einem *Bruker* Smart APEX II Diffraktometer mit Graphit-Monochromator oder an einem *Bruker* APEX II Duo Diffraktometer mit Mo I μ S Mikrofokus-Röntgenröhre und TRIUMPH-Monochromator, beide mit Mo-K α -Strahlung, vermessen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programmpaket von *Bruker* APEX2 v2011.8-0. Im Speziellen diente das Programm SADABS zur Absorptionskorrektur, SAINT zur Datenreduktion und SHELXS zur Strukturlösung.

Die Strukturverfeinerung wurde mit den Programmen WinGX 1.70.01 und GUI ShelXle mit SHELXL durchgeführt.^[299-306] Mit dem Programm ORTEP-3 v2013-1 wurden die Molekülstrukturen graphisch dargestellt und die nicht in der cif-Datei enthaltenen Strukturparameter ausgemessen.^[307]

5.1.3 Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Daten wurden aus Messungen an einem *Bruker* DRX-250 Spektrometer, mit 5 mm ATM-Probenkopf, einem *Bruker* AVIII-300 NanoBay Spektrometer, mit 5 mm BBFO-Probenkopf, einem *Bruker* AVII-400 Spektrometer, mit 5 mm QNP-Probenkopf, einem *Bruker* AVII-500 Spektrometer, mit 5 mm TBO- oder 5 mm BBO-ATM-Probenkopf und VT-NMR-Einheit, einem *Bruker* AVIII-600 Spektrometer, mit 5 mm Prodigy-BBO-Cryo-Probenkopf oder einem *Bruker* AVIII-700 Spektrometer, mit 5 mm TCI-Cryo-Probenkopf, erhalten. In Tabelle 2 sind die gemessenen Kerne, deren natürliche Häufigkeit und die Frequenzen der meist genutzten Spektrometer zu sehen. Außerdem ist der externe Standard angegeben, zu dem die chemische Verschiebung δ in ppm in Relation gesetzt wurde.^[167, 308] Dabei wurde das Deuterium-Signal des deuterierten Lösemittels als Referenzsignal verwendet. Sofern nicht anders gekennzeichnet wurden alle Messungen bei 26 °C durchgeführt.

Tabelle 2: Vermessene NMR-aktive Isotope, deren natürliche Häufigkeit in %, Spektrometer-Frequenzen in MHz und Referenzsubstanzen.^[167, 308]

Kern	Natürliche Häufigkeit [%]	Spektrometer-Frequenz [MHz]				Referenz	Frequenzverhältnis [%]
		DRX-250	AVIII-300	AVII+400	AVII+500		
¹ H	99.9885	250.13	300.13	400.11	500.13	SiMe ₄	100
¹¹ B	19.9	80.25	96.29		160.46	BF ₃ ·OEt ₂	32.083974
¹³ C	1.07	62.90	75.47	100.13	125.76	SiMe ₄	25.145020
¹⁵ N	0.368				50.68	MeNO ₂	10.136767
¹⁹ F	100			376.43		CCl ₃ F	94.094011
³¹ P	100	101.25	121.49	161.98	202.46	85 % H ₃ PO ₄	40.480742
¹¹⁹ Sn	8.59	93.35	111.92		186.87	SnMe ₄	37.290632
²⁰⁷ Pb	22.1	52.33	62.79		104.63	PbMe ₄	20.920599

Die Zuordnung der Signale der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome im ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum erfolgte mit Hilfe von ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie (¹H-¹H-COSY-, ¹³C{¹H}-DEPT135-, ¹H-¹³C-HSQC- und ¹H-¹³C-HMBC-Experimente). Dabei handelt es sich um eine vorgeschlagene Zuordnung, vereinzelte Fehler können nicht ausgeschlossen werden. Die Multiplizität und die Beschreibung der Signale werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sept = Septett, m = Multiplett oder nicht aufgelöste Signale, br = breites Signal und sat = Satelliten. Das Element Zinn besitzt mehrere NMR-aktive Isotope (¹¹⁵Sn, ¹¹⁷Sn und ¹¹⁹Sn). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden ausschließlich die Kopplungen des ¹¹⁹Sn-Isotops mit ⁿJ_{119Sn-X} angegeben.

Die deuterierten Lösemittel wurden vor Verwendung getrocknet und entgast. Dazu wurden Benzol-d₆ (C₆D₆) und Toluol-d₈ (Tol-d₈) über Natrium, Tetrahydrofuran-d₈ (THF-d₈) über Kalium destilliert. C₆D₆ wurde zusätzlich über aktiviertes Aluminiumoxid getrocknet. Alle Lösemittel wurden durch dreimaliges Wiederholen der „freeze-pump-thaw“-Methode entgast.

5.1.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden von Herrn Wolfgang Bock mittels eines *Vario* Micro Cube Analyser am Institut für Anorganische Chemie an der Eberhard Karls Universität Tübingen bestimmt. Die Verbindungen **22** und **31**, die das $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ -Anion enthalten, konnten aufgrund ihres hohen Fluorgehalts nicht vermessen werden.^[246, 309]

5.1.5 IR-Spektroskopie

Für die Messung von Infrarot-Spektren wurden KBr-Presslinge in einer *MBraun* Glovebox inert angefertigt und anschließend an Luft an einem *Bruker* Vertex 70 Spektrometer vermessen.

5.1.6 DFT-Rechnungen

Mit Hilfe der Rechenressourcen von bwForCluster JUSTUS Ulm wurden die DFT-Rechnungen (DFT = Dichtefunktionaltheorie) durchgeführt. Dabei wurde das Programm Gaussian09 verwendet.^[310] Die Molekülstruktur von $\text{Ar}'\text{PbC}_3\text{H}_5$ **35** wurde mit dem BP86-Funktional über den implementierten 6-311G(d,p)-Basissatz für C- und H-Atome optimiert.^[311-318] Für das Bleiatom wurde das Stuttgart-Dresden effektive Kernpotential zusammen mit dem in Gaussian09 implementierten optimierten Valenzbasissätzen verwendet.^[311-316, 319, 320] Durch Grimme-D3-Dispersion mit Becke-Johnson Dämpfung wurde die empirische Dispersionskorrektur berücksichtigt.^[321] Die Geometrieoptimierung erfolgte ohne Berücksichtigung von Symmetriebedingungen. Dabei wurde die erhaltene Struktur durch Berechnung der Frequenzen als echtes Minimum bestätigt. Es wurde nur eine negative, imaginäre Frequenz bei -5.65 cm^{-1} für **35** erhalten. Durch das NBO6.0-Programm (NBO = Natural Bond Orbitals) konnten die natürlichen Bindungorbitale erhalten werden.^[322-324] Auf Grundlage der optimierten Struktur wurden NMR-Berechnungen mit dem Programm ADF (Amsterdam Density Functional) durchgeführt.^[325-327] Dazu wurde das GGA revPBE-D3(BJ)-Funktional und der ZORA TZ2P-Basissatz für das Pb-Atom und TZP für die C- und H-Atome angewandt.^[328-336] Als Referenz wurde mit den gleichen Basissätzen die chemische Verschiebung von PbMe_4 bestimmt.

5.2 Synthesevorschriften

5.2.1 Synthese von [Ar*PbOMe]₂

Zu einer Suspension von Natriummethanolat (7.02 mg, 130 μmol , 2.0 $\text{\AA}q.$) in Et₂O (2 mL) wird bei 0 °C eine Lösung aus [Ar*PbBr]₂ (100 mg, 65.0 μmol , 1.0 $\text{\AA}q.$) in Et₂O (3 mL) hinzugegeben. Die Suspension wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die gelbe Farbe intensiviert. Das Lösemittel wird anschließend unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (12 mL) extrahiert. Das Lösemittel wird ein weiteres Mal unter vermindertem Druck entfernt. Es bleibt ein gelber Feststoff zurück, [Ar*PbOMe]₂ (79 mg, 84 %). Aus einer konzentrierten Toluol-Lösung bei -40 °C können Kristalle erhalten werden (55 mg, 59 %).

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 1.08 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.29 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.31 (d, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 2.68 (s, 3H, O-CH₃), 2.86 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 2H, *p*-CH(CH₃)₂), 3.16 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), 7.17 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.20 (m, 1H, *p*-C₆H₃), 7.52 (m, 2H, *m*-C₆H₃); ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 23.4 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.0 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.2 (*p*-CH(CH₃)₂), 25.8 (*o*-CH(CH₃)₂), 30.5 (*o*-CH(CH₃)₂), 34.4 (*p*-CH(CH₃)₂), 53.9 (O-CH₃), 120.4 (*p*-C₆H₃), 121.1 (*m*-C₆H₂), 135.6 (*m*-C₆H₃), 137.9 (*i*-C₆H₂), 146.6 (*o*-C₆H₂), 147.3 (*o*-C₆H₃), 147.8 (*p*-C₆H₂), 263.9 (*i*-C₆H₃); ²⁰⁷Pb-NMR (104.63 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 3933 (s, Pb).

Elementaranalyse berechnet für C₇₄H₁₀₄O₂Pb₂ (%): C 61.72, H 7.28; gefunden: C 61.75, H 6.90.

5.2.2 Synthese von [Ar*PbH]₂ 1

Dies ist ein im Vergleich zur Literatur optimierter Syntheseweg für **1**.^[107]

Zu einer Lösung aus [Ar*PbBr]₂ (150 mg, 97.5 μmol , 1.0 $\text{\AA}q.$) in *n*-Hexan (6 mL) wird unter Lichtausschluss bei -40 °C eine Lösung aus DIBAL-H (1.0 M in *n*-Hexan, 195 μL , 195 μmol , 2.0 $\text{\AA}q.$) hinzugegeben. Die Lösung wird intensiv gelb. Nach 16 Stunden bei -40 °C kann [Ar*PbH]₂ **1** als gelbe Kristalle erhalten werden (128 mg, 95 %).

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[107]

5.2.3 Synthese von Ar*PbCHCHPh 3

Zu einer Lösung aus [Ar*PbH]₂ **1** (50.0 mg, 36.5 μmol , 1.0 $\text{\AA}q.$) in Toluol (1.0 mL) wird bei Raumtemperatur Phenylacetylen (8.12 μL , 73.0 μmol , 2.0 $\text{\AA}q.$) gegeben. Nach 30 Minuten entsteht eine dunkelrote Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan (1.5 mL) extrahiert. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und ein roter Feststoff bleibt zurück, Ar*PbCHCHPh **3** (52 mg, 91 %). Nach ein paar Tagen bei -40 °C können Kristalle aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung gewonnen werden (36 mg, 63 %). Verbindung **3** zersetzt sich bei Raumtemperatur in Lösung innerhalb eines Tages.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 1.14 (d, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 12H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.17 (d, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.40 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 2.73 (sept, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 2H, *p*-CH(CH₃)₂), 3.41 (sept, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), 7.03 (m, 1H, *p*-C₆H₅), 7.15 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.23 (m, 2H, *m*-C₆H₅), 7.42 (m, 2H, *o*-C₆H₅), 7.44 (t, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 1H, *p*-C₆H₃), 7.84 (d, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 2H, *m*-C₆H₃), 7.95 (d, ³J_{H-H} = 19.1 Hz, 1H, PbCHCH), 12.58

(d, $^3J_{H-H} = 19.1$ Hz, 1H, PbCHCH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.13 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 23.6 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.2 (*p*-CH(CH₃)₂), 26.5 (*o*-CH(CH₃)₂), 31.0 (*o*-CH(CH₃)₂), 34.7 (*p*-CH(CH₃)₂), 121.4 (*m*-C₆H₂), 125.0 (*p*-C₆H₃), 127.1 (*o*-C₆H₅), 128.4 (*p*-C₆H₅), 128.9 (*m*-C₆H₅), 134.8 (*i*-C₆H₂), 137.0 (*m*-C₆H₃), 144.1 (*i*-C₆H₅), 146.2 (PbCHCH), 146.2 (*o*-C₆H₃), 147.5 (*o*-C₆H₂), 148.9 (*p*-C₆H₂), 257.8 (*i*-C₆H₃), 264.5 (PbCHCH); ^{207}Pb -NMR (52.33 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 6543 (s, Pb).

Elementaranalyse berechnet für C₄₄H₅₆Pb (%): C 66.72, H 7.13; gefunden: C 66.15, H 7.11.

5.2.4 Synthese von Ar*PbC(H)₂C(H)C(CH₃)₂ 4

Zu einer Lösung aus [Ar*PbH]₂ **1** (100 mg, 72.5 μmol , 1.0 Äq.) in Toluol (3 mL) wird bei Raumtemperatur 1,2-Dimethylallen (14.2 μL , 145 μmol , 2.0 Äq.) hinzugegeben. Sofort färbt sich die Lösung dunkelbraun. Nach 30 Minuten werden unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Es bleibt ein brauner Feststoff zurück, Ar*PbC(H)₂C(H)C(CH₃)₂ **4** (103 mg, 94 %). Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung entstehen nach einem Tag bei -40°C rote Kristalle (37 mg, 34 %). Verbindung **4** zersetzt sich bei Raumtemperatur in Lösung nach mehreren Tagen.

^1H -NMR (400.11 MHz, 298 K, Tol-d₈): δ (ppm) 1.13 (d, $^3J_{H-H} = 6.8$ Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.25 (d, $^3J_{H-H} = 7.2$ Hz, 12H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.35 (d, $^3J_{H-H} = 9.4$ Hz, 2H, C(CH₃)₂C(H)C(H)₂), 1.40 (d, $^3J_{H-H} = 7.2$ Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.49 (br s, 3H, C(CH₃)₂C(H)C(H)₂), 1.93 (br s, 3H, C(CH₃)₂C(H)C(H)₂), 2.83 (sept, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, 2H, *p*-CH(CH₃)₂), 3.24 (sept, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), 4.27 (br t, $^3J_{H-H} = 9.8$ Hz, 1H, C(CH₃)₂C(H)C(H)₂), 7.18 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.27 (t, $^3J_{H-H} = 7.4$ Hz, 1H, *p*-C₆H₃), 7.49 (d, $^3J_{H-H} = 7.5$ Hz, 2H, *m*-C₆H₃); ^1H -NMR (500.13 MHz, 233 K, Tol-d₈): δ (ppm) 1.17 (d, $^3J_{H-H} = 6.7$ Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.24 (s, 3 H, C(CH₃)₂C(H)C(H)₂), 1.27 (d, $^3J_{H-H} = 6.7$ Hz, 12H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.47 (d, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.56 (d, $^3J_{H-H} = 9.7$ Hz, 2H, C(CH₃)₂C(H)C(H)₂), 1.73 (s, 3H, C(CH₃)₂C(H)C(H)₂), 2.81 (sept, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, 2H, *p*-CH(CH₃)₂), 3.31 (sept, $^3J_{H-H} = 6.8$ Hz, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), 4.14 (br t, $^3J_{H-H} = 10.1$ Hz, 1H, C(CH₃)₂C(H)C(H)₂), 7.22 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.27 (t, $^3J_{H-H} = 7.4$ Hz, 1H, *p*-C₆H₃), 7.48 (d, $^3J_{H-H} = 7.4$ Hz, 2H, *m*-C₆H₃); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, 298 K, Tol-d₈): δ (ppm) 14.3 (C(CH₃)₂C(H)C(H)₂), 23.6 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.3 (*p*-CH(CH₃)₂), 26.2 (*o*-CH(CH₃)₂ + C(CH₃)₂C(H)C(H)₂), 30.8 (*o*-CH(CH₃)₂), 34.8 (*p*-CH(CH₃)₂), 84.8 (C(CH₃)₂C(H)C(H)₂), 113.2 (C(CH₃)₂C(H)C(H)₂), 121.3 (*m*-C₆H₂), 124.6 (*p*-C₆H₃), 129.5 (C(CH₃)₂C(H)C(H)₂), 134.7 (*m*-C₆H₃), 136.7 (*i*-C₆H₂), 146.5 (*o*-C₆H₃), 147.8 (*o*-C₆H₂), 148.8 (*p*-C₆H₂), 237.9 (*i*-C₆H₃); ^{207}Pb -NMR (104.63 MHz, 298 K, Tol-d₈): δ (ppm) 3773 (s, Pb).

Elementaranalyse berechnet für C₄₁H₅₈Pb (%): C 64.96, H 7.71; gefunden: C 64.18, H 7.05.

5.2.5 Synthese von Ar*PbN(*i*Pr)C(H)N(*i*Pr) 5

Zu einer Lösung aus [Ar*PbH]₂ **1** (50.0 mg, 36.5 μmol , 1.0 Äq.) in Toluol (2 mL) wird bei Raumtemperatur Diisopropylcarbodiimid (11.4 μL , 73.0 μmol , 2.0 Äq.) hinzugegeben. Es ist keine Farbveränderung sichtbar. Nach 30 Minuten werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein gelber Feststoff zurückbleibt, Ar*PbN(*i*Pr)C(H)N(*i*Pr) **5** (57 mg, 96 %). Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung bei -40°C können gelbe Kristalle erhalten werden (27 mg, 46 %).

^1H -NMR (400.11 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 0.75 (br s, 12H, N-CH(CH₃)₂), 1.16 (d, $^3J_{H-H} = 6.8$ Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.28 (d, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, 12H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.39 (d, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 2.78 (sept, $^3J_{H-H} = 6.8$ Hz, 2H, N-CH(CH₃)₂), 2.85 (sept, $^3J_{H-H} = 7.1$ Hz, 2H, *p*-CH(CH₃)₂), 3.21 (sept, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), 7.19 (s, 4H,

m-C₆H₂), 7.23 (t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 1H, *p*-C₆H₃), 7.47 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, *m*-C₆H₃), 11.32 (s + sat, ³J_{207Pb-H} = 113 Hz, 1H, NCHN); ¹³C{¹H}-NMR (100.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 21.6 (br, N-CH(CH₃)₂), 23.5 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.0 (*p*-CH(CH₃)₂), 25.3 (*o*-CH(CH₃)₂), 28.5 (br, N-CH(CH₃)₂), 30.8 (*o*-CH(CH₃)₂), 34.5 (*p*-CH(CH₃)₂), 48.9 (N-CH(CH₃)₂), 121.0 (*m*-C₆H₂), 125.3 (*p*-C₆H₃), 133.3 (*m*-C₆H₃), 139.0 (*i*-C₆H₂), 146.5 (*o*-C₆H₃), 147.1 (*o*-C₆H₂), 147.5 (*p*-C₆H₂), 156.4 (N-CH-N), 243.1 (*i*-C₆H₃); ²⁰⁷Pb-NMR (62.79 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 2997 (s, Pb).

Elementaranalyse berechnet für C₄₃H₆₄N₂Pb (%): C 63.28, H 7.90, N 3.43; gefunden: C 63.28, H 7.70, N 3.69.

5.2.6 Synthese von Ar*PbN(Ad)C(H)O 6

Zu einer Lösung aus [Ar*PbH]₂ 1 (50.0 mg, 36.5 μmol, 1.0 Äq.) in Toluol (2 mL) wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus 1-Adamantylisocyanat (12.8 mg, 73.0 μmol, 2.0 Äq.) in Toluol (1 mL) gegeben. Es ist keine Farbveränderung beobachtbar. Nach 30 Minuten werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Es bleibt ein gelber Rückstand zurück, Ar*PbN(Ad)C(H)O 6 (62 mg, 99 %). Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung entstehen nach mehreren Tagen bei -40 °C gelbe Kristalle (15 mg, 24 %).

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 1.10 (br s, 6H, Ad-CH₂), 1.16 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.27 (d, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 12H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.35 - 1.38 (m, 3H, Ad-CH), 1.41 - 1.45 (m, 3H, Ad-CH₂), 1.43 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.83 (br s, 3H, Ad-CH), 2.87 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 2H, *p*-CH(CH₃)₂), 3.28 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), 7.24 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.26 (t, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 1H, *p*-C₆H₃), 7.66 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, *m*-C₆H₃), 12.07 (s + sat, ³J_{207Pb-H} = 140 Hz, 1H, NCHO); ¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 23.3 (Ad-CH), 23.9 (*p*-CH(CH₃)₂), 25.6 (*o*-CH(CH₃)₂), 29.4 (Ad-CH), 30.5 (*o*-CH(CH₃)₂), 34.1 (*p*-CH(CH₃)₂), 36.0 (Ad-CH₂), 44.3 (Ad-CH₂), 51.7 (Ad-C), 120.7 (*m*-C₆H₂), 125.3 (*p*-C₆H₃), 135.5 (*m*-C₆H₃), 137.2 (*i*-C₆H₂), 146.9 (*o*-C₆H₃), 147.4 (*o*-C₆H₂), 148.2 (*p*-C₆H₂), 163.0 (N-CH-O), 263.3 (*i*-C₆H₃); ²⁰⁷Pb-NMR (62.79 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 4059 (s, Pb).

Elementaranalyse berechnet für C₄₇H₆₅NOPb (%): C 65.09, H 7.55, N 1.62; gefunden: C 64.88, H 7.37, N 1.75.

5.2.7 Synthese von (Ar*PbS)₂CH₂ 8

Zu einer Lösung aus [Ar*PbH]₂ 1 (50.0 mg, 36.5 μmol, 1.0 Äq.) in Toluol (2 mL) wird bei Raumtemperatur Kohlenstoffdisulfid (2.76 μL, 36.5 μmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben. Die Lösung wird sofort rot. Nach 30 Minuten bei -40 °C werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt, wobei ein oranger Feststoff zurückbleibt, (Ar*PbS)₂CH₂ 8 (53 mg, 99 %). Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung bei -40 °C können orange Kristalle erhalten werden (21 mg, 40 %). Die Verbindung zersetzt sich nach zwölf Stunden an Raumtemperatur.

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 1.11 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 24H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.26 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 24H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.28 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 24H, *o*-CH(CH₃)₂), 2.85 (sept, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 4H, *p*-CH(CH₃)₂), 3.17 (sept, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 8H, *o*-CH(CH₃)₂), 7.07 (s, 8H, *m*-C₆H₂), 7.33 (t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, *p*-C₆H₃), 7.75 (d, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 2H, *m*-C₆H₃), 10.11 (s, 2H, SCH₂S); ¹³C{¹H}-NMR (100.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 22.8 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.1 (*p*-CH(CH₃)₂), 26.5 (*o*-CH(CH₃)₂), 30.7 (*o*-CH(CH₃)₂), 34.3 (*p*-CH(CH₃)₂), 36.3 (SCH₂S), 120.8 (*m*-C₆H₂), 125.3 (*p*-C₆H₃), 135.3 (*m*-C₆H₃), 137.7 (*i*-C₆H₂), 146.6 (*o*-C₆H₂), 148.0 (*p*-C₆H₂), 148.5 (*o*-C₆H₃), 252.6 (*i*-C₆H₃); ²⁰⁷Pb-NMR (62.79 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 3919 (s, Pb).

Elementaranalyse berechnet für C₇₃H₁₀₀Pb₂S₂ (%): C 60.21, H 6.92, S 4.40; gefunden: C 61.72, H 6.92, S 3.61.

5.2.8 Synthese von Ar*Pb-Mo(Cp)(CO)₃ 9

Die Verbindung Ar*Pb-Mo(Cp)(CO)₃ 9 ist literaturbekannt, hier wird ein alternativer Syntheseweg vorgestellt.^[201]

Zu einer Lösung aus Ar*PbPbAr* 2 (20.0 mg, 15.0 μmol, 1.0 Äq.) in Toluol (2 mL) wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus [CpMo(CO)₃]₂ (7.11 mg, 15.0 μmol, 1.0 Äq.) in Toluol (1 mL) hinzugegeben. Nach zwei Stunden entsteht eine türkise Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt. Ar*Pb-Mo(Cp)(CO)₃ 9 kann als türkiser Feststoff (Reinheit 88 %) erhalten werden (27 mg, 99 %).

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[201]

5.2.9 Synthese von Ar*Pb-Fe(Cp)(CO)₂ 10

Zu einer Lösung aus Ar*PbPbAr* 2 (20.0 mg, 15.0 μmol, 1.0 Äq.) in Toluol (2 mL) wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus [CpFe(CO)₂]₂ (10.3 mg, 15.0 μmol, 1.0 Äq.) in Toluol (1 mL) hinzugegeben. Nach 16 Stunden entsteht eine dunkelgrüne Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt. Ar*Pb-Fe(Cp)(CO)₂ 10 kann als grüner Feststoff (Reinheit 79 %) erhalten werden (30 mg, 99 %). Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung können bei -40 °C nach einem Tag wenige Kristalle erhalten werden.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 1.16 (m, 24H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.45 (d, ³J_{H-H} = 6.4 Hz, 12H, *p*-CH(CH₃)₂), 2.74 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 2H, *p*-CH(CH₃)₂), 3.51 (m, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), 4.21 (s, 5H, C₅H₅), 7.11 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.59 (t, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 1H, *p*-C₆H₃), 7.96 (d, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 2H, *m*-C₆H₃).

5.2.10 Synthese von Ar*PbSn(H)₂Ar* 12

Die Verbindung Ar*PbSn(H)₂Ar* 12 ist literaturbekannt, hier wird ein alternativer Syntheseweg vorgestellt.^[9]

Zu einer Lösung aus [Ar*PbH]₂ 1 (17.6 mg, 13.0 μmol, 1.0 Äq.) in Toluol (1 mL) wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus [Ar*SnH]₂ 11 (15.3 mg, 13.0 μmol, 1.0 Äq.) in Toluol (1 mL) gegeben. Sofort wird die Lösung intensiv grün. Nach 30 Minuten bei Raumtemperatur wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Ar*PbSn(H)₂Ar* 12 kann als grüner Feststoff (Reinheit 85 %) erhalten werden (31 mg, 97 %). Es konnten keine Kristalle isoliert werden.

¹H-NMR (400.11 MHz, Tol-d₈): δ (ppm) 1.02 (m, 24H, CH(CH₃)₂), 1.09 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.26 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.31 (m, 24H, CH(CH₃)₂), 2.82 (m, 8H, *o*-CH(CH₃)₂), 3.09 (m, 4H, *p*-CH(CH₃)₂), 7.05 (s, 4H, *m*-C₆H₂(Sn)), 7.09 (s, 4H, *m*-C₆H₂(Pb)), 7.19 (m, 3H, *m,p*-C₆H₃(Sn)), 7.34 (t, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 1H, *p*-C₆H₃(Pb)), 7.74 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, *m*-C₆H₃(Pb)), 18.97 (s + sat, ¹J_{119Sn-H} = 1254 Hz, ²J_{207Pb-H} = 190 Hz, 2H, SnH₂); ¹¹⁹Sn-NMR (111.92 MHz, Tol-d₈): δ (ppm) 1325 (t, ¹J_{119Sn-H} = 1254 Hz, SnH₂).

5.2.11 Synthese von Ar*PbSn(H)₂Ar' 14

Die Verbindung Ar*PbSn(H)₂Ar' 14 ist literaturbekannt, hier wird ein alternativer Syntheseweg vorgestellt.^[9]

Zu einer Lösung aus [Ar*PbH]₂ 1 (93.0 mg, 67.5 μmol, 1.0 Äq.) in Toluol (6 mL) wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus Ar'SnH₃ 13 (58.7 mg, 135 μmol, 2.0 Äq.) in Toluol (3 mL) gegeben. Es findet keine Reaktion statt. Anschließend wird ein Überschuss an *N,N*-Diethylmethylamin (326 μL, 2.70 mmol, 20 Äq.) hinzugegeben, wobei die Lösung intensiv blau wird. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur wird die Lösung filtriert und alle flüchtigen

Bestandteile ausgiebig unter vermindertem Druck entfernt. $\text{Ar}^*\text{PbSn}(\text{H})_2\text{Ar}'$ **14** wird als türkises Pulver erhalten (140 mg, 93 %).

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[9]

5.2.12 Synthese von $\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{MeNHC})\text{Sn}(\text{H})_2\text{Ar}'$ **15**

Zu einer Lösung aus $\text{Ar}^*\text{PbSn}(\text{H})_2\text{Ar}'$ **14** (79.0 mg, 70.0 μmol , 1.0 Äq.) in Toluol (4.0 mL) wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus MeNHC (13.1 mg, 105 μmol , 1.5 Äq.) in Toluol (0.5 mL) gegeben. Die Lösung wird sofort dunkelbraun. Nach 30 Minuten werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in Toluol (1 mL) gelöst. Nach wenigen Tagen entstehen bei -40°C gelbe Kristalle von $\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{MeNHC})\text{Sn}(\text{H})_2\text{Ar}'$ **15** (53 mg, 60 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 0.97 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$ Hz, 6H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.06 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 6H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 6H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 6H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.37 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 6H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.51 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 6H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.53 (s, 6H, $\text{C-CH}_3(\text{NHC})$), 1.76 (br s, 6H, $o\text{-CH}_3$), 2.05 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$), 2.34 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.64 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 2H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.91 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 2H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.97 (s, 6H, $\text{N-CH}_3(\text{NHC})$), 3.12 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 2H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.52 (d + sat, $^2J_{\text{H-H}} = 4.9$ Hz, $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1254$ Hz, 1H, SnH_aH_b), 6.76 (br s, 2H, $m\text{-C}_6\text{H}_2(\text{Mes})_2$), 6.94 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 2H, $m\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Mes})_2$), 6.98 (m, 2H, $m\text{-C}_6\text{H}_2(\text{Trip})_2$), 7.05 (m, 1H, $p\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Mes})_2$), 7.10 (m, 1H, $p\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Trip})_2$), 7.18 (m, 2H, $m\text{-C}_6\text{H}_2(\text{Trip})_2$), 7.23 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2H, $m\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Trip})_2$), 7.98 (d + sat, $^2J_{\text{H-H}} = 4.9$ Hz, $^2J_{207\text{Pb-H}} = 180$ Hz, $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1282$ Hz, 1H, SnH_aH_b); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100.61 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 8.5 ($\text{C-CH}_3(\text{NHC})$), 20.1 ($o\text{-CH}_3$), 21.0 ($p\text{-CH}_3$), 21.8 ($o\text{-CH}_3$), 22.1 ($o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.7 ($o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.2 ($o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.4 ($p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.4 ($p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.7 ($o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.2 ($o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.9 ($o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 34.5 ($p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 38.3 ($\text{N-CH}_3(\text{NHC})$), 120.7 ($m\text{-C}_6\text{H}_2(\text{Trip})_2$), 120.9 ($m\text{-C}_6\text{H}_2(\text{Trip})_2$), 124.1 ($p\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Mes})_2$), 125.1 ($\text{C}=\text{C}(\text{NHC})$), 125.7 ($m\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Mes})_2$), 127.2 ($p\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Trip})_2$), 128.2 ($m\text{-C}_6\text{H}_2(\text{Mes})_2$), 128.2 ($m\text{-C}_6\text{H}_2(\text{Mes})_2$), 130.5 ($m\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Trip})_2$), 134.9 ($p\text{-C}_6\text{H}_2(\text{Mes})_2$), 135.2 ($o\text{-C}_6\text{H}_2(\text{Mes})_2$), 135.9 ($o\text{-C}_6\text{H}_2(\text{Mes})_2$), 142.8 ($i\text{-C}_6\text{H}_2(\text{Trip})_2$), 143.5 ($i\text{-C}_6\text{H}_2(\text{Mes})_2$), 145.9 ($o\text{-C}_6\text{H}_2(\text{Trip})_2$), 146.5 ($p\text{-C}_6\text{H}_2(\text{Trip})_2$), 146.7 ($o\text{-C}_6\text{H}_2(\text{Trip})_2$), 150.0 ($o\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Mes})_2$), 150.4 ($o\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Trip})_2$), 151.1 ($i\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Mes})_2$), 180.3 (N-C-N), 195.4 ($i\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Trip})_2$); **$^{119}\text{Sn-NMR}$** (111.92 MHz, C_6D_6): δ (ppm) -47 (d, $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1254$ Hz, SnH_aH_b), -37 (d, $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1282$ Hz, SnH_aH_b); **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (111.92 MHz, C_6D_6): δ (ppm) -42 (s, SnH_aH_b); **$^{207}\text{Pb-NMR}$** (111.92 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 1391 (d, $^2J_{207\text{Pb-H}} = 186$ Hz, Pb-SnH_2); **$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (111.92 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 1390 (s, Pb).

Elementaranalyse für $\text{C}_{67}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{PbSn}$: C 64.51, H 7.11, N 2.25; gefunden: C 64.53, H 6.78, N 2.27.

5.2.13 Synthese von $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-PPH}_2)\}\text{PbAr}^*$ **16**

Zu einer Lösung aus $\text{Ar}^*\text{Ge}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPH}_2$ (59.1 mg, 73.0 μmol , 2.0 Äq.) in Toluol (1 mL) wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** (50.0 mg, 36.5 μmol , 1.0 Äq.) in Toluol (3 mL) hinzugegeben. Sofort wird die Reaktionslösung rot. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Es bleibt ein roter Feststoff von $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-PPH}_2)\}\text{PbAr}^*$ **16** (107 mg, 98 %) mit einer Reinheit von 86 % zurück. Aus einer konzentrierten Toluol-Lösung entstehen bei -40°C nach mehreren Wochen rote Kristalle (68 mg, 62 %). Verbindung **16** zersetzt sich bei Raumtemperatur in Lösung innerhalb von zwölf Stunden.

¹H-NMR (700.29 MHz, 273 K, THF-d₈): δ (ppm) -0.37 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), -0.06 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.42 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.49 (m, 6H, CH(CH₃)₂), 0.53 (d, ³J_{H-H} = 6.3 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.63 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.71 (m, 6H, CH(CH₃)₂), 0.82 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.86 (d, ³J_{H-H} = 6.3 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.94 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.04 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.07 (d, ³J_{H-H} = 6.3 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.10 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.25 (m, 9H, CH(CH₃)₂), 1.34 (m, 6H, CH(CH₃)₂), 1.42 (m, 12H, CH(CH₃)₂), 2.03 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 2.38 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 2.62 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 2.69 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 2.79 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 2.97 (m, 3H, CH(CH₃)₂), 3.08 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 3.18 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 3.35 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 6.00 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 1H, Ar-H), 6.19 (br s, 1H, Ar-H), 6.33 (br t, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 1H, Ar-H), 6.46 (m, 2H, Ar-H), 6.58 (br s, 1H, Ar-H), 6.75 (br s, 1H, Ar-H), 6.82 (m, 1H, Ar-H), 6.87 (m, 2H, Ar-H), 6.93 - 7.05 (m, 12H, Ar-H), 7.15 - 7.22 (m, 3H, Ar-H), 7.34 (d, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 2H, *m*-C₆H₂), 7.39 (br t, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 1H, Ar-H), 8.15 (d, ³J_{31P-H} = 12.6 Hz, 1H, GeH); **¹³C{¹H}-NMR** (176.09 MHz, 273 K, THF-d₈): δ (ppm) 22.1, 23.4, 23.6, 23.7, 23.9, 24.0, 24.4, 24.5, 24.6, 24.6, 24.8, 24.8, 25.1, 25.5, 25.6, 25.7, 27.1, 27.5, 27.8, 30.2, 30.7, 31.2, 31.6, 31.9, 33.5, 34.7, 35.4, 35.4, 35.5, 119.7, 120.2, 120.4, 121.1, 121.7, 122.2 (d, *J*_{31P-13C} = 36.3 Hz), 122.9, 123.6, 125.2, 127.9, 128.3 (d, *J*_{31P-13C} = 7.0 Hz), 128.6, 128.7, 129.0, 130.4, 131.6, 131.8, 132.8, 133.4, 133.7 (d, *J*_{31P-13C} = 9.2 Hz), 134.6, 134.7, 138.0, 139.2, 139.3, 140.7, 141.7 (d, *J*_{31P-13C} = 4.0 Hz), 142.8, 143.1, 144.7, 144.9, 145.4, 145.7, 145.8, 146.8, 147.0, 147.1, 147.3, 147.4, 147.8, 148.0, 148.2, 148.2, 148.6, 149.4, 151.5, 151.8, 154.5, 172.6 (d, *J*_{31P-13C} = 52.3 Hz), 222.2 (d, *J*_{31P-13C} = 17.7 Hz); **³¹P-NMR** (121.49 MHz, 298 K, C₆D₆): δ (ppm) 35.2 (s + sat, ¹*J*_{207Pb-31P} = 1486 Hz, *P*-Pb); **²⁰⁷Pb-NMR** (104.63 MHz, 273 K, Tol-d₈): δ (ppm) 2656 (d, ¹*J*_{207Pb-31P} ≈ 1490 Hz, *Pb*).

IR [KBr, cm⁻¹]: 2011 (ν_{Ge-H}).

Elementaranalyse berechnet für C₉₀H₁₁₃ GePPb · 2 Toluol (%): C 73.91, H 7.69; gefunden: C 73.49, H 7.67.

5.2.14 Synthese von Ar*Sn(H){C₆H₄(*o*-PPH₂)}PbAr* **18**

Zu einer Lösung aus Ar*Sn(*o*-C₆H₄)PPH₂ (50.0 mg, 58.0 μmol, 2.0 Äq.) in Toluol (1 mL) wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus [Ar*PbH]₂ **1** (40.0 mg, 29.0 μmol, 1.0 Äq.) in Toluol (3 mL) hinzugegeben. Sofort wird die Reaktionslösung rot. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Es bleibt ein roter Feststoff von Ar*Sn(H){C₆H₄(*o*-PPH₂)}PbAr* **18** (87 mg, 97 %) mit einer Reinheit von 90 % zurück. Aus einer konzentrierten Toluol-Lösung entstehen bei -40 °C nach mehreren Wochen rote Kristalle (43 mg, 47 %). Verbindung **18** zersetzt sich bei Raumtemperatur in Lösung innerhalb von zwölf Stunden.

¹H-NMR (700.29 MHz, 273 K, THF-d₈): δ (ppm) -0.42 (d, ³J_{H-H} = 6.4 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), -0.14 (br s, 3H, CH(CH₃)₂), 0.35 (br s, 3H, CH(CH₃)₂), 0.45 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.64 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.76 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.84 (m, 9H, CH(CH₃)₂), 0.94 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.96 (m, 6H, CH(CH₃)₂), 1.03 (m, 6H, CH(CH₃)₂), 1.10 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.35 - 1.41 (m, 21H, CH(CH₃)₂), 2.02 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 2.34 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 2.56 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 2.61 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 2.77 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 2.89 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 2.94 - 3.09 (m, 6H, CH(CH₃)₂), 6.00 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.18 (br s, 1H, Ar-H), 6.48 (br t, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.53 (br t, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.90 - 7.44 (m, 25H, Ar-H), 10.29 (d + sat, ³*J*_{31P-H} = 8.4 Hz, ²*J*_{207Pb-H} = 205 Hz, ¹*J*_{119Sn-H} = 1248 Hz, SnH); **¹³C{¹H}-NMR** (176.09 MHz, 273 K, THF-d₈): δ (ppm) 23.4, 23.5, 23.7, 23.8, 24.1, 24.2, 24.4, 24.4, 24.5, 24.6, 26.2, 26.3, 27.5, 27.9, 30.1, 30.2, 30.2, 30.4, 30.5, 30.6, 30.9, 31.0, 31.1, 31.4, 31.8, 32.8, 34.6, 35.1, 35.2, 35.4, 120.6, 120.9, 121.1, 121.3, 121.4, 121.5, 121.7, 125.1, 125.2 (d, *J*_{31P-13C} =

35.6 Hz), 125.9, 127.5, 128.3, 128.4, 128.4, 128.5, 128.7, 129.0, 129.5, 130.1, 130.3, 130.4, 131.5, 131.8, 132.0, 133.2, 133.3, 133.6, 134.0, 134.1, 134.4, 137.8, 138.2, 138.4, 139.7, 141.5, 143.6, 143.7, 144.5, 145.2, 145.2, 145.9, 146.0, 146.9, 147.1, 147.3, 147.6, 147.7, 147.9, 148.2, 148.2, 148.3, 148.5, 151.1, 152.1, 158.9, 181.8, 221.5 (d, $J_{31P-13C} = 18.0$ Hz); **^{31}P -NMR** (121.49 MHz, 298 K, C_6D_6): δ (ppm) 37.8 (s + sat, $^1J_{207Pb-31P} = 1457$ Hz, *P*-Pb); **^{119}Sn -NMR** (186.50 MHz, 273 K, Tol- d_8): δ (ppm) 494 (d, $^1J_{119Sn-H} = 1271$ Hz, *SnH*); **$^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR** (186.50 MHz, 273 K, Tol- d_8): δ (ppm) 494 (d, $^2J_{119Sn-31P} = 148$ Hz, *SnH*); **$^{207}Pb\{^1H\}$ -NMR** (52.33 MHz, 273 K, Tol- d_8): δ (ppm) 2322 (d, $^1J_{207Pb-31P} \approx 1500$ Hz, *Pb*).

IR [KBr, cm^{-1}]: 1810 (ν_{Sn-H}).

Elementaranalyse berechnet für $C_{90}H_{113}PPbSn$ (%): C 69.66, H 7.34; gefunden: C 70.08, H 7.54.

5.2.15 Synthese von $Ar^*Ge(H)\{CH(Ph)PPh_2\}PbAr^* 19$

Zu einer Lösung aus $Ar^*GeCH(Ph)PPh_2$ (12.0 mg, 15.0 μ mol, 2.0 Äq.) in Toluol (0.2 mL) wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus $[Ar^*PbH]_2 1$ (10.0 mg, 7.50 μ mol, 1.0 Äq.) in Toluol (0.3 mL) hinzugegeben, wobei die Reaktionslösung sofort rot wird. Nach 30 Minuten bei Raumtemperatur wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt $Ar^*Ge(H)\{CH(Ph)PPh_2\}PbAr^* 19$ kann als roter Feststoff quantitativ gewonnen werden. Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung entstehen bei $-40^\circ C$ nach einem Tag rote Kristalle (20 mg, 91 %). Verbindung **19** zersetzt sich bei Raumtemperatur in Lösung nach mehreren Tagen.

1H -NMR (500.13 MHz, 273 K, Tol- d_8): δ (ppm) -0.09 (d, $^3J_{H-H} = 7.1$ Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$), 0.75 (d, $^3J_{H-H} = 6.8$ Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$), $0.79 - 0.86$ (m, 12H, $CH(CH_3)_2$), 0.99 (d, $^3J_{H-H} = 6.7$ Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$), 1.05 (d, $^3J_{H-H} = 6.8$ Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$), $1.13 - 1.16$ (m, 6H, $CH(CH_3)_2$), $1.29 - 1.31$ (m, 9H, $CH(CH_3)_2$), $1.38 - 1.47$ (m, 18H, $CH(CH_3)_2$), $1.50 - 1.55$ (m, 12H, $CH(CH_3)_2$), 1.61 (d, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$), 1.89 (sept, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, 1H, $CH(CH_3)_2$), 2.56 (sept, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, 1H, $CH(CH_3)_2$), 2.97 (m, 1H, $CH(CH_3)_2$), $3.03 - 3.14$ (m, 4H, $CH(CH_3)_2$), 3.19 (sept, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, 1H, $CH(CH_3)_2$), $3.25 - 3.37$ (m, 2H, $CH(CH_3)_2$), 3.38 (d, $^3J_{H-H} = 7.8$ Hz, 1H, $CH(Ph)$), 3.49 (sept, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, 1H, $CH(CH_3)_2$), 3.68 (sept, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, 1H, $CH(CH_3)_2$), 5.79 (br s, 1H, *Ar-H*), 6.04 (br t, $J = 8.2$ Hz, 2H, *Ar-H*), 6.27 (br s, 1H, *Ar-H*), 6.51 (br s, 1H, *Ar-H*), 6.61 (br s, 1H, *Ar-H*), 6.69 (br t, $^3J_{H-H} = 7.0$ Hz, 1H, *Ar-H*), 6.74 (br t, $J = 7.6$ Hz, 2H, *Ar-H*), 6.85 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, *Ar-H*), 6.90 (m, 2H, *Ar-H*), 7.02 (m, 4H, *Ar-H*), 7.15 (m, 4H, *Ar-H*), $7.21 - 7.23$ (m, 4H, *Ar-H*), 7.35 (br d, $J = 1.7$ Hz, 1H, *Ar-H*), 7.35 (br t, $J = 7.6$ Hz, 2H, *Ar-H*), 7.51 (br d, $J = 1.7$ Hz, 1H, *Ar-H*), 7.67 (m, 1H, *Ar-H*), 10.72 (d + sat, $^3J_{H-H} = 7.8$ Hz, $^2J_{207Pb-H} = 127$ Hz, 1H, *GeH*); **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (176.09 MHz, 273 K, Tol- d_8): δ (ppm) 19.7, 21.5, 22.8, 22.9, 23.3, 23.5, 24.1, 24.2, 24.4, 24.5, 24.8, 24.9, 25.0, 25.1, 25.3, 25.5, 26.1, 26.3, 26.3, 26.9, 27.3, 27.5, 29.8, 30.0, 30.2, 30.6, 30.7, 30.9, 32.4, 34.5, 33.9, 34.5, 34.7, 34.8, 43.5 (d, $J_{31P-13C} = 9.8$ Hz, $CH(Ph)$), 119.4, 120.4, 121.2, 122.0, 122.2, 122.8, 123.7, 126.0, 127.0, 129.4, 130.8, 131.2 (d, $J_{31P-13C} = 8.3$ Hz), 131.3, 134.4, 135.3 (d, $J_{31P-13C} = 13.8$ Hz), 135.8, 139.7, 140.1, 144.2, 144.7, 144.8, 145.6, 145.7, 146.1, 146.2, 146.4, 146.9, 147.0 (d, $J_{31P-13C} = 14.1$ Hz), 147.7, 148.2, 148.3 (d, $J_{31P-13C} = 17.0$ Hz), 148.8, 149.4, 151.0, 152.4, 232.8 (d, $J_{31P-13C} = 21.3$ Hz); **^{31}P -NMR** (121.49 MHz, 298 K, C_6D_6): δ (ppm) -22.7 (d + sat, $^2J_{31P-H} = 7.9$ Hz, $^1J_{207Pb-31P} = 1128$ Hz, *Pb-P*); **^{207}Pb -NMR** (62.79 MHz, 298 K, Tol- d_8): δ (ppm) 4022 (d, $^1J_{207Pb-31P} \approx 1200$ Hz, *Pb*).

Elementaranalyse berechnet für $C_{91}H_{115}GePPb$ (%): C 71.92, H 7.63; gefunden: C 71.92, H 7.64.

5.2.16 Synthese von Ar*Ge(H){CH(Ph)PPh₂}SnAr* 20

Zu einer Lösung aus Ar*GeCH(Ph)PPh₂ (13.8 mg, 17.0 μmol, 2.0 Äq.) in Toluol (0.2 mL) wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus [Ar*SnH]₂ **11** (10.0 mg, 8.50 μmol, 1.0 Äq.) in Toluol (0.3 mL) hinzuge tropft. Nach wenigen Minuten wird die Reaktionslösung orange. Nach 30 Minuten bei Raumtemperatur wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt Ar*Ge(H){CH(Ph)PPh₂}SnAr* **20** wird als roter Feststoff mit einer Reinheit von 93 % gewonnen (23 mg, 99 %). Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung entstehen bei -40 °C nach einem Tag rote Kristalle (13 mg, 52 %).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) -0.09 (d, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.72 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.77 (m, 6H, CH(CH₃)₂), 0.84 (d, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.91 (d, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.93 (d, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.99 (d, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.02 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.12 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.14 (d, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.18 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.22 (m, 6H, CH(CH₃)₂), 1.34 - 1.45 (m, 21H, CH(CH₃)₂), 1.48 - 1.49 (m, 6H, CH(CH₃)₂), 1.52 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.89 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 2.62 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 2.95 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 3.03 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 3.11 (m, 3H, CH(CH₃)₂), 3.19 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 3.29 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 3.34 (dd, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, ²J_{31P-H} = 10.2 Hz, 1H, GeCH(Ph)), 3.50 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 6.09 (m, 3H, Ar-H), 6.45 (dd, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, ³J_{31P-H} = 7.0 Hz, 1H, Ge-H), 6.51 (m, 2H, Ar-H), 6.65 (m, 3H, Ar-H), 6.79 (m, 1H, Ar-H), 6.83 - 6.92 (m, 6H, Ar-H), 6.98 - 7.04 (m, 3H, Ar-H), 7.12 (m, 2H, Ar-H), 7.17 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.19 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.21 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.24 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.46 (br t, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, Ar-H); ¹³C{¹H}-NMR (176.09 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 19.7, 21.9, 22.5, 22.8, 23.1, 23.6, 23.6, 24.0, 24.2, 24.3, 24.4, 24.4, 24.7, 24.7, 24.8, 25.0, 25.1, 26.2, 26.4, 26.7, 27.0, 29.8, 30.0, 30.3, 30.8, 30.8, 32.0, 32.0, 33.8, 34.4, 34.6, 34.7, 37.8 (CH(Ph)), 119.6, 119.8, 120.5, 121.3, 121.8, 122.2, 122.6, 123.2, 124.7, 125.4, 125.9, 126.4, 126.9, 128.2, 129.1, 129.3, 130.7, 130.8, 131.4, 131.7, 131.8, 132.0 (d, *J*_{31P-13C} = 9.2 Hz), 134.7 (d, *J*_{31P-13C} = 12.7 Hz), 135.7 (d, *J*_{31P-13C} = 17.8 Hz), 138.3, 139.7 (d, *J*_{31P-13C} = 9.1 Hz), 140.0, 140.2, 143.2 (d, *J*_{31P-13C} = 34.4 Hz), 143.4, 145.7, 145.9 (d, *J*_{31P-13C} = 6.0 Hz), 146.0, 146.2, 146.3, 146.4, 146.5, 147.0, 147.1, 147.1, 147.5, 148.0, 148.1 (d, *J*_{31P-13C} = 3.8 Hz), 149.0, 168.6 (d, *J*_{31P-13C} = 23.8 Hz); ³¹P-NMR (121.49 MHz, C₆D₆): δ (ppm) -8.9 (s + sat, ¹J_{119Sn-31P} = 1280 Hz, *P*-Sn); ¹¹⁹Sn-NMR (111.92 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 339 (d, ¹J_{119Sn-31P} ≈ 1290 Hz, *Sn*); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, C₆D₆): δ (ppm) δ 339 (d, ¹J_{119Sn-31P} ≈ 1290 Hz, *Sn*).

Elementaranalyse berechnet für C₉₁H₁₁₅GePSn(%): C 76.37, H 8.10; gefunden: C 75.62, H 7.78.

5.2.17 Synthese von Ar*Sn(H){CH(Ph)PPh₂}PbAr* 21

Zu einer Lösung aus Ar*SnCH(Ph)PPh₂ (12.7 mg, 15.0 μmol, 2.0 Äq.) in Benzol (0.2 mL) wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus [Ar*PbH]₂ **1** (10.0 mg, 7.50 μmol mmol, 1.0 Äq.) in Benzol (0.3 mL) hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wird sofort rot. Nach 30 Minuten bei Raumtemperatur wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Es bleibt ein roter Feststoff von Ar*Sn(H){CH(Ph)PPh₂}PbAr* **21** (22.0 mg, 97 %) zurück.

¹H-NMR (300.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 12.76 (d + sat, ³J_{31P-H} = 4.9 Hz, ²J_{207Pb-H} = 208 Hz, ¹J_{119Sn-H} = 1222 Hz, SnH); ³¹P-NMR (121.49 MHz, C₆D₆): δ (ppm) -16.8 (s + sat, ¹J_{207Pb-31P} = 1220 Hz, *P*-Pb).

5.2.18 Synthese von $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ **22**

Zu einer Lösung aus $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ **1** (17.0 mg, 12.5 μmol , 1.0 Äq.) in Benzol (1.0 mL) wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (30.2 mg, 25.0 μmol , 2.0 Äq.) in ODFB (0.2 mL) hinzugegeben, wobei sofort eine rote Lösung entsteht. Unter vermindertem Druck wird das Lösemittel entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan (3 x 2 mL) gewaschen. Anschließend wird der rote Rückstand unter vermindertem Druck getrocknet und $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ **22** (42 mg, 98 %) erhalten. Aus einer konzentrierten Benzol-Lösung entstehen nach drei Tagen bei Raumtemperatur orangene Kristalle (20 mg, 47 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{ODFB}$): δ (ppm) 0.99 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.07 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.18 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 12H, *p*-CH(CH₃)₂), 2.68 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), 2.80 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 2H, *p*-CH(CH₃)₂), 7.30 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.53 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 1H, *p*-C₆H₃), 8.75 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2H, *m*-C₆H₃); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.76 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{ODFB}$): δ (ppm) 23.1 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.4 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.4 (*o*-CH(CH₃)₂), 30.2 (*o*-CH(CH₃)₂), 34.3 (*p*-CH(CH₃)₂), 79.7 (br s, $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$), 121.3 (q, $^1J_{\text{F-C}} = 294$ Hz, $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$), 122.4 (*m*-C₆H₂), 128.9 (*p*-C₆H₃), 133.5 (*i*-C₆H₂), 142.0 (*m*-C₆H₃), 144.9 (*o*-C₆H₃), 149.3 (*o*-C₆H₂), 152.1 (*p*-C₆H₂), 356.3 (*i*-C₆H₃); **$^{19}\text{F-NMR}$** (376.43 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{ODFB}$): δ (ppm) -75.1 (s, $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$); **$^{207}\text{Pb-NMR}$** (52.33 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{ODFB}$): δ (ppm) 8069 (s, *Pb*).

5.2.19 Synthese von $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23**

Eine Lösung aus $[\text{Ar}'\text{Li}]_2$ (100 mg, 156 μmol , 1.0 Äq.) in THF (4 mL) wird bei -40 °C zu einer Suspension aus Blei(II)bromid (115 mg, 312 μmol , 2.0 Äq.) in THF (4 mL) gegeben. Die Suspension verfärbt sich sofort lila. Nach 16 Stunden bei Raumtemperatur wird die Suspension gelb. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird mit Toluol (12 mL) extrahiert. Die Lösung wird unter vermindertem Druck auf ein Volumen von circa 6 mL reduziert und mit *n*-Hexan (6 mL) überschichtet. Nach mehreren Tagen bei -40 °C können gelbe Kristalle von $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** erhalten werden (103 mg, 55 %). Verbindung **23** beginnt sich bei Raumtemperatur in Lösung nach wenigen Stunden zu zersetzen.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 2.18 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.19 (s, 6H, *p*-CH₃), 6.83 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.32 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 1H, *p*-C₆H₃), 7.67 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2H, *m*-C₆H₃); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.61 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 21.2 (*p*-CH₃), 21.7 (*o*-CH₃), 127.4 (*p*-C₆H₃), 128.9 (*m*-C₆H₂), 135.6 (*m*-C₆H₃), 137.1 (*p*-C₆H₂), 137.5 (*o*-C₆H₂), 138.7 (*i*-C₆H₂), 150.0 (*o*-C₆H₃), 285.8 (*i*-C₆H₃); **$^{207}\text{Pb-NMR}$** (62.79 MHz, C_6D_6): δ (ppm) kein Signal beobachtet.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{Pb}_2\text{Br}_2$: C 48.00, H 4.20; gefunden: C 48.27, H 4.24.

5.2.20 Synthese von $\text{Ar}'\text{PbCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **24**

Zu einer auf -40 °C vorgekühlten Lösung aus Benzylidiphenylphosphan (46.6 mg, 167 μmol , 2.0 Äq.) in THF (2 mL) wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan, 115 μL , 184 μmol , 2.2 Äq.) hinzugegeben. Die farblose Lösung verfärbt sich rot. Die Lösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in Et₂O (3 mL) gelöst und zu einer Suspension aus $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** (100 mg, 83.5 μmol , 1.0 Äq.) in Et₂O (9 mL) getropft. Die Suspension verfärbt sich sofort dunkellila. Das Reaktionsgemisch wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan

(14 mL) extrahiert. Die dunkellila Lösung wird unter vermindertem Druck eingengt (6 mL) und bei -40°C gelagert. Nach einem Tag entstehen große, dunkle Kristalle von $\text{Ar}'\text{PbCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **24** (91 mg, 68 %). Verbindung **24** zersetzt sich bei Raumtemperatur in Lösung nach wenigen Tagen.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 1.75 (s, 6H, *o*- CH_3), 2.09 (s, 6H, *p*- CH_3), 2.29 (s, 6H, *o*- CH_3), 2.86 (d, $^2J_{31\text{P-H}} = 2.8$ Hz, 1H, PbCHPPh_2), 6.58 (m, 1H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Ph})$), 6.69 (s, 4H, *m*- C_6H_2), 6.74 (m, 2H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Ph})$), 6.93 - 7.23 (m, 12H, *o,m,p*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{PPh}_2)$; *m*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Ph})$), 7.33 (m, 1H, *p*- C_6H_3), 7.54 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2H, *m*- C_6H_3); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100.61 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 20.9 (*o*- CH_3), 21.1 (*p*- CH_3), 21.9 (*o*- CH_3), 109.7 (d, $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 33.8$ Hz), 124.6 (d, $^5J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 3.1$ Hz, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Ph})$), 127.0 (*p*- C_6H_3), 127.9 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Ph})$), 129.2 (*m*- C_6H_2), 129.3 (*o,m,p*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{PPh}_2)$), 130.7 (d, $^3J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 9.3$ Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Ph})$), 132.2 (C_{Ar}), 133.7 (*o,m,p*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{PPh}_2)$), 134.8 (*m*- C_6H_3), 135.8 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{PPh}_2)$), 137.0 (*o*- C_6H_2), 139.2 (*i*- C_6H_2), 140.9 (d, $^2J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 12.3$ Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Ph})$), 147.8 (*i*- C_6H_3), 149.1 (*o*- C_6H_3); **$^{31}\text{P-NMR}$** (101.25 MHz, C_6D_6): δ (ppm) -6.21 (s + sat, $^2J_{207\text{Pb-}^{31}\text{P}} = 375$ Hz, *P*); **$^{207}\text{Pb-NMR}$** (52.67 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 6255 (d, $^2J_{207\text{Pb-}^{31}\text{P}} = 373$ Hz, *Pb*).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{PPb}$ (%): C 64.89, H 5.19; gefunden: C 64.29, H 5.11.

5.2.21 Synthese von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25**

Die Darstellung von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** erfolgt *in situ* und aufgrund der Instabilität von **25** auch bei tiefen Temperaturen wird es direkt mit den Reaktanden umgesetzt.

Zu einer Lösung aus $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** (20.0 mg, 16.5 μmol , 1.0 Äq.) in Toluol (1 mL) wird bei -40°C eine Lösung aus DIBAL-H (1.0 M in *n*-Hexan, 33.3 μL , 33.0 μmol , 2.0 Äq.) hinzugegeben. Nach wenigen Minuten färbt sich die gelbe Lösung dunkel. Die Reaktionslösung wird sofort mit den Reaktanden umgesetzt. Verbindung **25** zersetzt sich in Lösung bei -40°C nach wenigen Stunden. Aus einer konzentrierten Toluol-Lösung können bei -40°C trotzdem wenige Kristalle von $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** isoliert werden. Aufgrund der Instabilität von **25** konnten in den NMR-Spektren nur die eindeutigen Signale zugeordnet werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, 298 K, Tol- d_8): δ (ppm) 33.87 (s + sat, $^1J_{207\text{Pb-H}} = 734$ Hz, *Pb-H*); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.76 MHz, 233 K, Tol- d_8): δ (ppm) 276.0 (*i*- C_6H_3).

5.2.22 Synthese von $\text{Ar}'\text{Pb}(\mu\text{-H})\{\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\}\text{PbAr}'$ **26**

Zu einer Lösung aus $\text{Ar}'\text{PbCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ **24** (100 mg, 125 μmol , 1.0 Äq.) in Toluol (1.0 mL) wird bei -40°C Catecholboran (13.3 μL , 125 μmol , 1.0 Äq.) hinzugegeben. Die Lösung verfärbt sich von dunkellila nach braun. Nach 20 Minuten bei -40°C wird mit kaltem *n*-Hexan (0.5 mL) überschichtet. Über fraktioniertes Kristallisieren kann zunächst das farblose Nebenprodukt $\text{CatBCH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ als Feststoff abgetrennt werden. Nach mehrmaligen Überschichten mit *n*-Hexan (in 0.5 mL-Schritten) kann das Produkt $\text{Ar}'\text{Pb}(\mu\text{-H})\{\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\}\text{PbAr}'$ **26** als gelbe Kristalle isoliert werden (21 mg, 31 %). Verbindung **26** zersetzt sich in Lösung bei Temperaturen über 0°C .

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, 273 K, Tol- d_8): δ (ppm) 1.74 (br s, 6H, CH_3), 2.11 (s, 6H, CH_3), 2.12 (br s, 6H, CH_3), 2.19 (br s, 6H, CH_3), 2.36 (s, 12H, CH_3), 3.26 (s, 1H, PbCHPh), 6.21 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 2H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Ph})$), 6.41 (br s, 2H, *Ar-H*), 6.72 - 6.75 (m, 5H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{PPh}_2)$, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Ph})$), 6.85 (s, 4H, *m*- C_6H_2), 6.88 - 6.91 (m, 2H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Ph})$), 7.10 (m, 2H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{PPh}_2)$), 7.14 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 1H, *m*- C_6H_3), 7.17 - 7.22 (m, 6H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{PPh}_2)$, *m*- C_6H_3), 7.27 (m, 2H, *Ar-H*), 17.07 (s + sat, 1H, $^1J_{207\text{Pb-H}} = 534$ Hz, $^1J_{207\text{Pb-H}} = 761$ Hz, *Pb-H-Pb*); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.76 MHz, 273 K, Tol- d_8):

δ (ppm) 21.2 (CH_3), 21.4 (CH_3), 21.9 (CH_3), 22.4 (CH_3), 48.3 (d, $^2J_{31\text{P}-13\text{C}} = 18.5$ Hz, Pb-CHPh), 124.7 (d, $^6J_{31\text{P}-13\text{C}} = 2.7$ Hz, *p*-C₆H₅(Ph)), 126.8 (*m*-C₆H₃), 127.0 (*m*-C₆H₃), 127.4 (d, $^5J_{31\text{P}-13\text{C}} = 2.3$ Hz, *m*-C₆H₅(Ph)), 128.2 (*o*-C₆H₅(PPh₂)), 128.5 (*p*-C₆H₅(PPh₂)), 129.3 (*C*_{Ar}), 129.5 (*C*_{Ar}), 129.8 (*C*_{Ar}), 130.7 (*C*_{Ar}), 131.1 (*C*_{Ar}), 131.6 (d, $^4J_{31\text{P}-13\text{C}} = 4.0$ Hz, *o*-C₆H₅(Ph)), 132.6 (d, $^4J_{31\text{P}-13\text{C}} = 10.8$ Hz, *m*-C₆H₅(PPh₂)), 135.0 (*C*_{Ar}), 135.8 (d, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 5.3$ Hz), 136.1 (*C*_{Ar}), 136.3 (*C*_{Ar}), 137.2 (*m*-C₆H₂), 137.7 (*C*_{Ar}), 137.9 (*C*_{Ar}), 137.9 (*C*_{Ar}), 138.3 (*C*_{Ar}), 143.5 (*i*-C₆H₅(PPh₂)), 143.7 (*i*-C₆H₂), 151.7 (*i*-C₆H₅(Ph)), 221.9 (d, $^3J_{31\text{P}-13\text{C}} = 14.5$ Hz, *i*-C₆H₃, C-Pb-CHPh), 225.5 (d, $^2J_{31\text{P}-13\text{C}} = 18.8$ Hz, *i*-C₆H₃, C-Pb-H); **³¹P-NMR** (101.25 MHz, 298 K, Tol-d₈): δ (ppm) 13.7 (s + sat, $^2J_{207\text{Pb}-31\text{P}} = 252$ Hz, $^1J_{207\text{Pb}-31\text{P}} = 2398$ Hz, *P*-Pb); **²⁰⁷Pb-NMR** (52.67 MHz, 298 K, Tol-d₈): δ (ppm) 2255 (dd, $^1J_{207\text{Pb}-\text{H}} \approx 760$ Hz, $^1J_{207\text{Pb}-31\text{P}} \approx 2400$ Hz, C-*Pb*-H), 2505 (dd, $^1J_{207\text{Pb}-\text{H}} \approx 530$ Hz, $^2J_{207\text{Pb}-31\text{P}} \approx 250$ Hz, C-*Pb*-CH(Ph)); **²⁰⁷Pb{¹H}-NMR** (52.67 MHz, 298 K, Tol-d₈): δ (ppm) 2256 (d, $^1J_{207\text{Pb}-31\text{P}} \approx 2400$ Hz, C-*Pb*-H), 2506 (d, $^2J_{207\text{Pb}-31\text{P}} \approx 250$ Hz, C-*Pb*-CH(Ph)).

Elementaranalyse berechnet für C₆₇H₆₇Pb₂·Toluol (%): C 63.05, H 5.36; gefunden: C 62.13, H 5.36.

5.2.23 Synthese von [Ar'PbOMe]₂ 27

Zu [Ar'PbBr]₂ **23** (50.0 mg, 41.5 μmol , 1.0 Äq.) und Natriummethanolat (4.50 mg, 83.0 μmol , 2.0 Äq.) wird THF (5 mL) bei Raumtemperatur hinzugegeben. Die Suspension wird für 16 Stunden gerührt. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (12 mL) extrahiert. Das Lösemittel wird nochmals unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein gelber Feststoff zurückbleibt, [Ar'PbOMe]₂ **27** (41 mg, 88 %). Durch Diffusion von *n*-Hexan (1 mL) bei -40°C in eine konzentrierte Toluol-Lösung (0.3 mL) können Kristalle erhalten werden (15 mg, 33 %). Verbindung **27** zersetzt sich bei Raumtemperatur in Lösung nach mehreren Tagen.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 2.09 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.29 (s, 6H, *p*-CH₃), 3.25 (s, 3H, O-CH₃), 6.77 (m, 4H, *m*-C₆H₂), 7.26 (m, 1H, *p*-C₆H₃), 7.43 (m, 2H, *m*-C₆H₃); **¹³C{¹H}-NMR** (100.61 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 21.3 (*p*-CH₃), 21.6 (*o*-CH₃), 53.0 (O-CH₃), 126.9 (*p*-C₆H₃), 128.5 (*m*-C₆H₂), 133.4 (*m*-C₆H₃), 135.9 (*p*-C₆H₂), 136.3 (*o*-C₆H₂), 141.1 (*i*-C₆H₂), 149.6 (*o*-C₆H₃), 271.7 (*i*-C₆H₃); **²⁰⁷Pb-NMR** (104.63 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 4120 (s, *Pb*).

Elementaranalyse berechnet für C₅₀H₅₆O₂Pb₂ (%): C 54.43, H 5.12; gefunden: C 54.49, H 5.08.

5.2.24 Synthese von Ar'PbH(MeNHC) 28

Zu einer Lösung aus [Ar'PbBr]₂ **23** (42.2 mg, 35.0 μmol , 1.0 Äq.) in Toluol (2.0 mL) wird bei -40°C eine Lösung aus MeNHC (13.1 mg, 105 μmol , 3.0 Äq.) in Toluol (0.2 mL) hinzugegeben, dabei klart die Lösung auf. Im Anschluss wird DIBAL-H (1.0 M in *n*-Hexan, 70.3 μL , 70.3 μmol , 2.0 Äq.) hinzugegeben, wobei die Reaktionslösung braun wird. Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen ist die Reaktion zu Ar'PbH(MeNHC) **28** quantitativ abgelaufen. Eine Isolierung des Produktes ist jedoch nicht möglich. Aufgrund des vermuteten Gleichgewichts zu [Ar'PbH]₂ **25** konnte nur **25** isoliert werden. Verbindung **28** zersetzt sich bei Raumtemperatur in Lösung innerhalb von einer Stunde.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 1.27 (s, 6H, CH₃(NHC)), 2.12 (s, 6H, N-CH₃(NHC)), 2.19 (s, 6H, CH₃), 2.49 (s, 6H, CH₃), 2.92 (s, 6H, CH₃), 6.64 (s, 2H, *m*-C₆H₂), 6.83 (s, 2H, *m*-C₆H₂), 7.22 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 2H, *m*-C₆H₃), 7.34 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 1H, *p*-C₆H₃), 23.23 (s + sat, $^1J_{207\text{Pb}-\text{H}} = 999$ Hz, 1H, Pb-H).

5.2.25 Synthese von $\text{Ar}'\text{PbSn}(\text{H})_2\text{Ar}^*$ **29**

Zu einer Lösung aus $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** (49.9 mg, 42.0 μmol , 1.0 Äq.) in Toluol (6 mL) wird bei -40°C eine Lösung aus $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ **11** (50.0 mg, 42.0 μmol , 1.0 Äq.) in Toluol (4 mL) gegeben. Es findet keine Reaktion statt. Anschließend wird DIBAL-H (1.0 M in *n*-Hexan, 84.0 μL , 84.0 μmol , 2.0 Äq.) hinzugegeben, die Lösung wird intensiv grün. Nach 30 Minuten bei Raumtemperatur wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Umsetzung zu $\text{Ar}'\text{PbSn}(\text{H})_2\text{Ar}^*$ **29** läuft nahezu quantitativ ab. Der Rückstand wird in *n*-Hexan (4 mL) gelöst und bei -40°C gelagert. Verbindung **29** kann als blaue Kristalle isoliert werden (51 mg, 55 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 1.04 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.13 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 12H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 2.15 (s, 6H, *p*-CH₃), 2.19 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.81 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 2H, *p*-CH(CH₃)₂), 2.88 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), 6.71 (s, 4H, (*m*-C₆H₂)_{Mes}), 7.09 (s, 4H, (*m*-C₆H₂)_{Trip}), 7.17 (m, 1H, *p*-C₆H₃(Mes)₂), 7.29 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 2H, *m*-C₆H₃(Trip)₂), 7.34 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 1H, *p*-C₆H₃(Trip)₂), 7.55 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2H, *m*-C₆H₃(Mes)₂), 17.73 (s + sat, $^2J_{207\text{Pb-H}} = 150$ Hz, $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1228$ Hz, 2H, SnH₂); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 20.9 (*p*-CH₃), 21.1 (*o*-CH₃), 23.4 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.0 (*p*-CH(CH₃)₂), 25.0 (*o*-CH(CH₃)₂), 30.5 (*o*-CH(CH₃)₂), 34.4 (*p*-CH(CH₃)₂), 120.9 (*m*-CTrip), 125.7 (*p*-C_{Ph}(Mes)₂), 126.8 (*p*-C_{Ph}(Trip)₂), 128.2 (*m*-C_{Ph}(Trip)₂), 129.4 (*m*-CMes), 134.9 (*o*-CMes), 135.4 (*i*-CMes), 136.3 (*p*-CMes), 136.7 (*m*-C_{Ph}(Mes)₂), 141.7 (*i*-CTrip), 146.9 (*o*-CTrip), 148.1 (*p*-CTrip), 148.1 (*o*-C_{Ph}(Mes)₂), 151.1 (*o*-C_{Ph}(Trip)₂), 158.9 (*i*-C_{Ph}(Trip)₂), 267.8 (*i*-C_{Ph}(Mes)₂); $^{119}\text{Sn-NMR}$ (111.92 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 1274 (t, $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1230$ Hz, SnH₂); $^{207}\text{Pb-NMR}$ (62.79 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 9410 (s, Pb).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{66}\text{H}_{76}\text{PbSn}$ (%): C 64.16, H 6.82; gefunden: C 64.77, H 6.69.

5.2.26 Synthese von $\text{Ar}'\text{PbGe}(\text{H})_2\text{Ar}^*$ **30**

Die Verbindung $\text{Ar}'\text{PbGe}(\text{H})_2\text{Ar}^*$ **30** ist literaturbekannt, hier wird ein alternativer Syntheseweg vorgestellt.^[10]

Zu einer Lösung aus $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ **23** (21.6 mg, 18.0 μmol , 1.0 Äq.) in Toluol (1 mL) wird bei -40°C eine Lösung aus $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$ (20.0 mg, 18.0 μmol , 1.0 Äq.) in Toluol (1 mL) gegeben. Es findet keine Reaktion statt. Anschließend wird DIBAL-H (1.0 M in *n*-Hexan, 36.0 μL , 36.0 μmol , 2.0 Äq.) hinzugegeben, wobei die Lösung intensiv grün wird. Nach 30 Minuten bei Raumtemperatur entsteht eine türkise Lösung. Der Umsatz ist laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht größer als 50 %. Das Produkt **30** konnte nicht isoliert werden.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[10]

5.2.27 Synthese von $[\text{Ar}'\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ **31**

Zu einer Lösung aus $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$ **25** (30.0 mg, 25.0 μmol , 1.0 Äq.) in Toluol (2.0 mL) wird bei -40°C eine Lösung aus DIBAL-H (1.0 M in *n*-Hexan, 50.0 μL , 50.0 μmol , 2.0 Äq.) hinzugegeben. Nach Zugabe wird sofort eine Lösung aus $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (61.3 mg, 50.0 μmol , 2.0 Äq.) in ODFB (0.5 mL) hinzugegeben. Es entsteht eine dunkelbraune Suspension. Unter vermindertem Druck wird das Lösemittel entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 2 mL) gewaschen. Anschließend wird der braune Rückstand unter vermindertem Druck getrocknet, $[\text{Ar}'\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ **31** (72 mg, 85 %). Aus einer konzentrierten Toluol-Lösung entstehen nach drei Tagen bei Raumtemperatur orangene Kristalle (20 mg, 24 %).

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆/ODFB): δ (ppm) 1.84 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.20 (s, 6H, *p*-CH₃), 6.87 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.50 (t, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 1H, *p*-C₆H₃), 8.49 (d, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 2H, *m*-C₆H₃); **¹³C{¹H}-NMR** (100.13 MHz, C₆D₆/ODFB): δ (ppm) 20.0 (*p*-CH₃), 20.1 (*o*-CH₃), 79.9 (br s, Al{OC(CF₃)₃}₄), 121.9 (q, ¹J_{F-C} = 294 Hz, Al{OC(CF₃)₃}₄), 128.9 (*p*-C₆H₃), 129.8 (*m*-C₆H₂), 134.8 (*i*-C₆H₂), 136.7 (*o*-C₆H₂), 139.8 (*p*-C₆H₂), 141.3 (*m*-C₆H₃), 146.6 (*o*-C₆H₃), 343.3 (*i*-C₆H₃); **¹⁹F-NMR** (376.43 MHz, C₆D₆/ODFB): δ (ppm) -75.1 (s, Al{OC(CF₃)₃}₄); **²⁰⁷Pb-NMR** (105.47 MHz, C₆D₆/ODFB): δ (ppm) 7980 (s, *Pb*).

5.2.28 Synthese von ^{Dipp}NacNacPbH **33**

Die Darstellung von ^{Dipp}NacNacPbH **33** erfolgt *in situ* und aufgrund der Instabilität von **33** auch bei tiefen Temperaturen wird es direkt mit den Reaktanden umgesetzt.

Zu einer Lösung aus ^{Dipp}NacNacPbBr (20.0 mg, 28.0 μmol, 2.0 Äq.) in Toluol (0.5 mL) wird bei -40 °C eine Lösung aus [^{Dep}NacNacMgH]₂ (11.0 mg, 14.0 μmol, 1.0 Äq.) in Toluol (0.2 mL) hinzugegeben. Nach wenigen Sekunden färbt sich die gelbe Lösung dunkel. Die Reaktionslösung wird sofort mit den Reaktanden umgesetzt. Verbindung **33** zersetzt sich in Lösung bei -40 °C nach wenigen Minuten. Aufgrund der Instabilität konnte im ¹H-NMR-Spektrum nur das Hydridsignal zugeordnet werden.

¹H-NMR (400.11 MHz, 298 K, C₆D₆): δ (ppm) 51.07 (s + sat, ¹J_{207Pb-H} = 1485 Hz, Pb-H); **²⁰⁷Pb-NMR** (104.63 MHz, 233 K, Tol-d₈): δ (ppm) kein Signal beobachtet.

5.2.29 Synthese von ^{Dipp}NacNacPbSn(H)₂Ar* **34**

Zu einer Lösung aus ^{Dipp}NacNacPbBr (58.6 mg, 83.0 μmol, 2.0 Äq.) in Toluol (2 mL) wird bei -40 °C eine Lösung aus [Ar*SnH]₂ **11** (50.0 mg, 41.5 μmol, 1.0 Äq.) in Toluol (2 mL) gegeben. Es findet keine Reaktion statt. Anschließend wird eine Lösung aus [^{Dep}NacNacMgH]₂ (36.8 mg, 41.5 μmol, 1.0 Äq.) in Toluol (2 mL) hinzugegeben, dabei wird die Reaktionslösung intensiv rot. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (4 mL) gelöst. Über fraktioniertes Kristallisieren kann zunächst das farblose Nebenprodukt [^{Dep}NacNacMgBr]₂ abgetrennt werden. Nach mehrmaligem Konzentrieren der Reaktionslösung kann das Produkt ^{Dipp}NacNacPbSn(H)₂Ar* **34** als rote Kristalle isoliert werden (41 mg, 40 %).

¹H-NMR (700.29 MHz, 273 K, Tol-d₈): δ (ppm) 1.02 (d, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂(NacNac)), 1.08 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂(NacNac)), 1.09 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 1.14 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 1.32 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 1.35 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 12H, *p*-CH(CH₃)₂(Trip)), 1.56 (s, 6H, NC-CH₃), 2.82 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 2H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 2.88 (sept, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 2H, *p*-CH(CH₃)₂(Trip)), 3.05 (sept, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 2H, *o*-CH(CH₃)₂(NacNac)), 3.35 (sept, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 2H, *o*-CH(CH₃)₂(NacNac)), 4.40 (s, 1H, NCHN), 6.99 - 7.01 (m, 4H, *m*-C₆H₃(NacNac)₂), 7.09 (m, 1H, *p*-C₆H₃(Trip)₂), 7.12 (s, 4H, (*m*-C₆H₂)_{Trip}), 7.12 - 7.14 (m, 4H, *m*-C₆H₃(Trip)₂, *p*-C₆H₃(NacNac)₂), 12.02 (s + sat, ²J_{207Pb-H} ≈ 166 Hz, ¹J_{119Sn-H} = 1120 Hz, 2H, SnH₂); **¹³C{¹H}-NMR** (176.11 MHz, 273 K, Tol-d₈): δ (ppm) 23.7 (*o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 24.0 (NC-CH₃), 24.6 (*p*-CH(CH₃)₂(Trip)), 25.0 (*o*-CH(CH₃)₂(NacNac)), 25.8 (*o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 27.7 (*o*-CH(CH₃)₂(NacNac)), 28.2 (*o*-CH(CH₃)₂(NacNac)), 29.3 (*o*-CH(CH₃)₂(NacNac)), 30.9 (*o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 34.9 (*p*-CH(CH₃)₂(Trip)), 98.7 (NCHN), 121.3 (*m*-C₆H₂(Trip)), 124.0 (*m*-C₆H₃(NacNac)), 124.3 (*p*-C₆H₃(NacNac)), 125.9 (*m*-C₆H₃(NacNac)), 126.4 (*p*-C₆H₃(Trip)), 129.1 (*m*-C₆H₃(Trip)), 142.1 (*i*-C₆H₂(Trip)), 142.4 (*i*-C₆H₃(NacNac)), 143.0 (*o*-C₆H₂(Trip)), 144.4 (*o*-C₆H₂(Trip)), 146.3 (*o*-C₆H₃(NacNac)),

147.2 (*p*-C₆H₂(Trip)), 150.3 (*o*-C₆H₃(Trip)), 159.0 (*i*-C₆H₃(Trip)), 164.4 (NC-CH₃); ¹¹⁹Sn-NMR (111.92 MHz, 298 K, Tol-d₈): δ (ppm) 736 (t, ¹J_{119Sn-H} = 1153 Hz, SnH₂); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (186.50 MHz, 273 K, Tol-d₈): δ (ppm) 729 (s, SnH₂); ²⁰⁷Pb-NMR (104.63 MHz, 273 K, Tol-d₈): δ (ppm) 4108 (s, Pb).

Elementaranalyse berechnet für C₆₅H₉₂N₂PbSn (%): C 63.61, H 7.56, N 2.28; gefunden: C 64.13, H 7.29, N 2.53.

5.2.30 Synthese von Ar'PbC₃H₅ 35

Eine Allylmagnesiumchlorid-Lösung (1.0 M in Methyl-THF, 91.0 μL, 91.0 μmol, 2.0 Äq.) wird bei -40 °C tropfenweise zu einer Lösung aus [Ar'PbBr]₂ **23** (54.5 mg, 45.5 μmol, 1.0 Äq.) in *n*-Hexan (2.0 mL) und Benzol (0.5 mL) gegeben. Nach 30 Minuten bei -40 °C wird die entstehende hellbraune Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere drei Stunden gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (10 mL) extrahiert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und Ar'PbC₃H₅ **35** (41 mg, 81 %) als oranger Feststoff erhalten. Kristalle von **35** können bei -40 °C aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung erhalten werden (21 mg, 41 %). Verbindung **35** beginnt sich bei Raumtemperatur in Lösung nach mehreren Stunden zu zersetzen.

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 2.14 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.21 (s, 6H, *p*-CH₃), 2.63 (d, ³J_{H-H} = 11.3 Hz, 4H, CH(CH₂)₂), 4.95 (quint, ³J_{H-H} = 11.3 Hz, 1H, CH(CH₂)₂), 6.90 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.17 - 7.22 (m, 3H, C₆H₃); ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 21.2 (*p*-CH₃), 21.3 (*o*-CH₃), 65.0 (CH(CH₂)₂), 127.1 (*p*-C₆H₃), 129.0 (*m*-C₆H₂), 130.1 (*m*-C₆H₃), 132.3 (CH(CH₂)₂), 136.0 (*o*-C₆H₂), 136.7 (*p*-C₆H₂), 141.9 (*i*-C₆H₂), 150.5 (*o*-C₆H₃), 207.2 (*i*-C₆H₃); ²⁰⁷Pb-NMR (104.63 MHz, C₆D₆): δ (ppm) kein Signal beobachtet.

Elementaranalyse berechnet für C₂₇H₃₀Pb (%): C 57.73, H 5.38; gefunden: C 57.60, H 5.37.

5.2.31 Synthese von [Ar'PbNH(Ph)]₂ 36

Zu einer Lösung aus Ar'PbC₃H₅ (20.0 mg, 36.0 μmol, 1.0 Äq.) in *n*-Hexan (0.4 mL) wird bei Raumtemperatur Anilin (3.30 μL, 36.0 μmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Es ist ein Farbumschlag von orange zu gelb zu beobachten. Laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen läuft die Reaktion quantitativ ab. Nach einem Tag bei Raumtemperatur in *n*-Hexan können gelbe Kristalle von [Ar'PbNH(Ph)]₂ **36** erhalten werden (10 mg, 46 %).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 2.03 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.17 (s, 6H, *p*-CH₃), 4.12 (s, NH), 5.95 (d, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 2H, *o*-C₆H₅), 6.60 (t, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 1H, *p*-C₆H₅), 6.64 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 6.96 (t, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 2H, *m*-C₆H₅), 7.20 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.21 - 7.27 (m, 3H, *m*-C₆H₃, *p*-C₆H₃); ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 21.2 (*p*-CH₃), 22.1 (*o*-CH₃), 119.6 (*p*-C₆H₅), 121.1 (*o*-C₆H₅), 126.9 (*p*-C₆H₃), 128.1 (*m*-C₆H₅), 129.6 (*m*-C₆H₂), 133.9 (*m*-C₆H₃), 135.7 (*o*-C₆H₂), 136.2 (*p*-C₆H₂), 139.8 (*i*-C₆H₂), 149.3 (*o*-C₆H₃), 150.0 (*i*-C₆H₅), 242.4 (*i*-C₆H₃); ¹⁵N-NMR (50.68 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 86.3 (s, über ¹H-¹⁵N-HSQC); ²⁰⁷Pb-NMR (52.39 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 3277 (s, Pb).

Elementaranalyse berechnet für C₆₀H₆₂N₂Pb₂: C 58.80, H 5.10, N 2.29; gefunden: C 58.91, H 5.07, N 2.10.

5.2.32 Synthese von Ar*Pb{CH₂C(CH₃)CHC(Ph)}NH 38

Zu einer Lösung aus Ar*PbC₄H₇ **37** (31.1 mg, 42.0 μmol, 1.0 Äq.) in Benzol (0.6 mL) wird bei Raumtemperatur Benzonitril (9.51 μL, 92.2 μmol, 2.2 Äq.) hinzugegeben. Nach einem Tag bei Raumtemperatur entsteht eine lila Lösung. Unter vermindertem Druck werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und

Ar*Pb{CH₂C(CH₃)CHC(Ph)}NH **38** kann als lila Feststoff erhalten werden (25 mg, 73 %). Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung können bei –40 °C Kristalle gewonnen werden (8 mg, 23 %). Nach vier Wochen reagiert die Reaktionslösung bei Raumtemperatur weiter zu Ar*PbCH₂Py-2,6-Ph **39**.

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) δ 1.16 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.21 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 12H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.41 (d, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.66 (m, 3H, CH₃), 1.82 (br s, 2H, CH₂), 2.80 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 4H, *p*-CH(CH₃)₂), 3.32 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), 4.60 (m, 1H, CH), 5.53 (s, 1H, NH), 6.98 (m, 2H, *m*-C₆H₅), 7.05 (m, 3H, *o,p*-C₆H₅), 7.16 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.33 (t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 1H, *p*-C₆H₃), 7.58 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, *m*-C₆H₃); ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 23.0 (*o*-CH(CH₃)₂), 23.9 (*p*-CH(CH₃)₂), 26.1 (*o*-CH(CH₃)₂), 27.3 (CH₃), 30.7 (*o*-CH(CH₃)₂), 34.2 (*p*-CH(CH₃)₂), 68.3 (CH₂), 109.8 (CH), 120.4 (*m*-C₆H₂), 124.6 (*p*-C₆H₃), 126.2 (*o*-C₆H₅), 128.4 (*m*-C₆H₅), 129.3 (*p*-C₆H₅), 132.6 (*m*-C₆H₃), 139.4 (*i*-C₆H₅), 139.9 (*i*-C₆H₂), 147.0 (*p*-C₆H₂), 147.3 (*o*-C₆H₃), 147.6 (*o*-C₆H₂), 169.1 (C=C), 172.8 (N=C), 230.7 (*i*-C₆H₃); ¹⁵N-NMR (50.68 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 200.8 (s, NH); ²⁰⁷Pb-NMR (104.63 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 3620 (s, Pb).

5.2.33 Synthese von Ar*PbCH₂Py-2,6-Ph **39**

Zu einer Lösung aus Ar*PbC₄H₇ (31.1 mg, 42.0 μmol, 1.0 Äq.) in Benzol (0.6 mL) wird bei Raumtemperatur Benzonitril (9.51 μL, 92.2 μmol, 2.2 Äq.) hinzugegeben. Nach vier Wochen bei Raumtemperatur entsteht eine lila Lösung. Als Feststoff kann ein Gemisch aus den Produkten **38** und Ar*PbCH₂Py-2,6-Ph **39** gewonnen werden. Einige wenige Kristalle von **39** konnten aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung bei –40 °C erhalten werden. Da eine Isolierung einer größeren Menge nicht möglich war, konnte nur das Signal im ²⁰⁷Pb-NMR-Spektrum für **39** aus einem Gemisch aus **38** und **39** zugeordnet werden.

²⁰⁷Pb-NMR (62.79 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 4105 (s, Pb).

5.2.34 Synthese von Ar*Sn{CH₂C(CH₃)CHC(Ph)}NH **41**

Zu einer Lösung aus Ar*SnC₄H₇ (36.6 mg, 56.5 μmol, 1.0 Äq.) in Benzol (0.6 mL) wird bei Raumtemperatur Benzonitril (12.8 μL, 123 μmol, 2.2 Äq.) hinzugegeben. Nach einem Tag bei Raumtemperatur entsteht eine lila Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt. Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung können bei –40 °C blaue Kristalle von Ar*Sn{CH₂C(CH₃)CHC(Ph)}NH **41** gewonnen werden (20 mg, 47 %). Bei 70 °C reagiert die Reaktionslösung nach vier Wochen weiter zu Ar*SnCH₂Py-2,6-Ph₂ **42**.

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) δ 1.17 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.23 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 12H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.43 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.74 (m, 3H, CH₃), 2.32 (br s, 2H, CH₂), 2.81 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 4H, *p*-CH(CH₃)₂), 3.31 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), 5.05 (m, 1H, CH), 5.94 (s, 1H, NH), 6.87 (m, 2H, *o*-C₆H₅), 6.95 (m, 2H, *m*-C₆H₅), 7.01 (m, 1H, *p*-C₆H₅), 7.16 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.28 (m, 3H, *o,p*-C₆H₃); ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 23.0 (*o*-CH(CH₃)₂), 23.9 (*p*-CH(CH₃)₂), 26.0 (*o*-CH(CH₃)₂), 27.4 (CH₃), 30.8 (*o*-CH(CH₃)₂), 34.2 (*p*-CH(CH₃)₂), 39.1 (CH₂), 110.5 (CH), 120.6 (*m*-C₆H₂), 125.3 (*p*-C₆H₃), 126.2 (*o*-C₆H₅), 128.3 (*m*-C₆H₅), 128.8 (*m*-C₆H₃), 130.2 (*p*-C₆H₅), 138.7 (*i*-C₆H₅), 139.9 (*i*-C₆H₂), 146.4 (*o*-C₆H₃), 147.1 (*p*-C₆H₂), 147.7 (*p*-C₆H₂), 168.8 (*i*-C₆H₃), 174.4 (N=C), 174.6 (C=C); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (186.50 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 303 (s, Sn).

Elementaranalyse berechnet für C₄₇H₆₁NsN (%) : C 74.40, H 8.10, N 1.85; gefunden: C 74.54, H 8.20, N 1.93.

5.2.35 Synthese von Ar*SnCH₂Py-2,6-Ph **42**

Zu einer Lösung aus Ar*SnC₄H₇ (36.6 mg, 56.5 μmol, 1.0 Äq.) in Benzol (0.6 mL) wird bei Raumtemperatur Benzonitril (12.8 μL, 123 μmol, 2.2 Äq.) hinzugegeben. Nach vier Wochen bei 70 °C entsteht eine rote Lösung. Die Umsetzung zu einem neuen Produkt ist nahezu vollständig. Da das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung große Ähnlichkeit zu **39** hat, wird angenommen, dass sich Ar*SnCH₂Py-2,6-Ph **42** gebildet hat. Einige wenige rote Kristalle von **42** konnten aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung bei -40 °C gewonnen werden. Da eine Isolierung einer größeren Menge nicht möglich war, konnte nur ein Signal im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum für **42** aus der Reaktionslösung zugeordnet werden.

¹¹⁹Sn-NMR (52.33 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 417 (s, Sn).

5.2.36 Synthese von Ar*PbCp* **43**

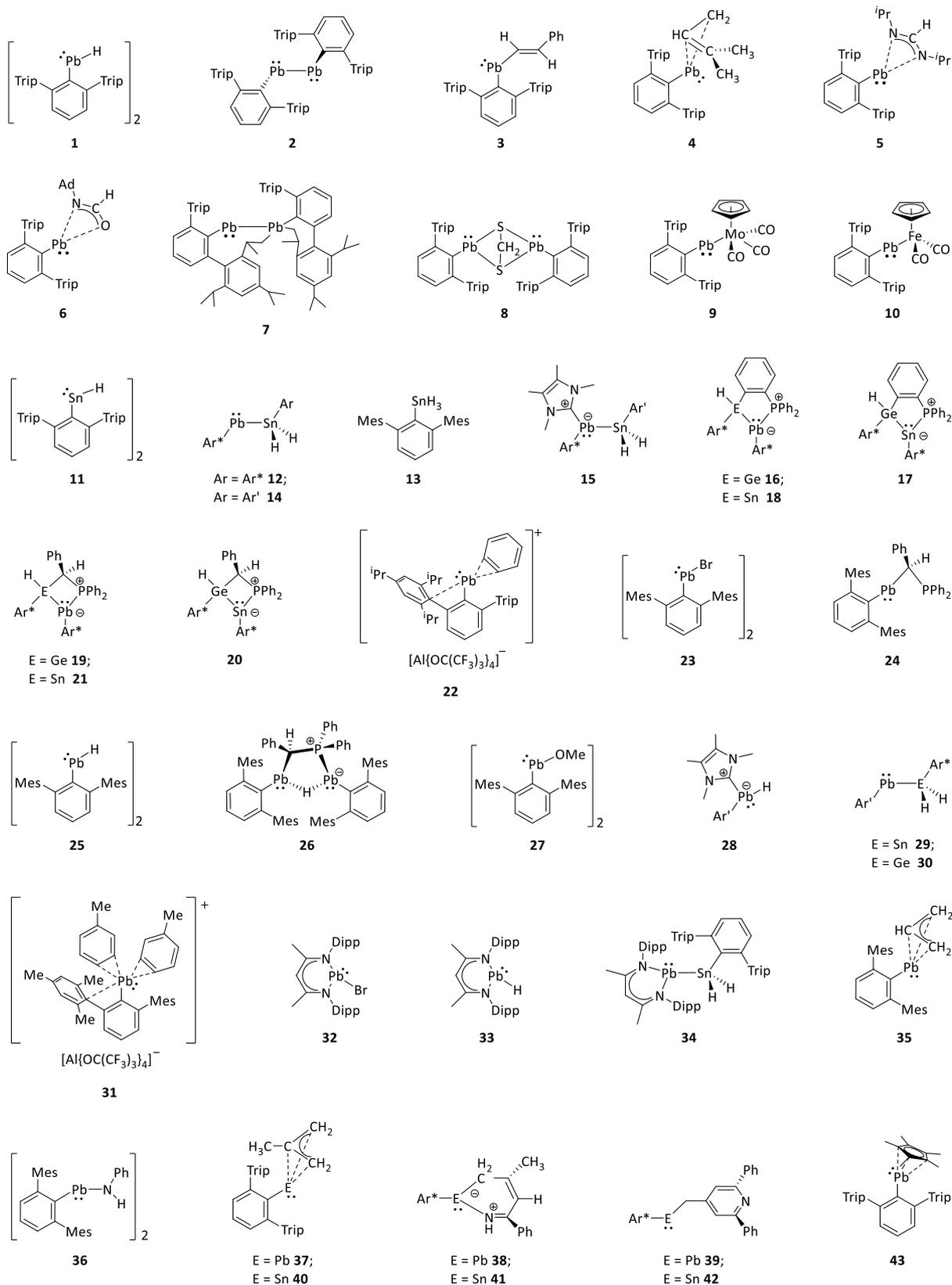
Zu einer Lösung aus [Ar*PbBr₂] (50.0 mg, 32.5 μmol, 1.0 Äq.) in Toluol (1.0 mL) wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus Natriumpentamethylcyclopentadienyl (10.3 mg, 65.0 μmol, 2.0 Äq.) in Toluol (0.5 mL) hinzugegeben. Nach wenigen Minuten trübt sich das Reaktionsgemisch und färbt sich rot. Die Suspension wird weitere 30 Minuten gerührt. Anschließend wird unter vermindertem Druck das Lösemittel entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (2 mL) extrahiert. Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung bei -40 °C können rote Kristalle von Ar*PbCp* **43** isoliert werden (24 mg, 46 %). Verbindung **43** zersetzt sich bei Raumtemperatur in Lösung nach wenigen Tagen.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) δ 1.09 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.33 (d, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 12H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.41 (d, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 2.13 (s, 15H, Cp*-CH₃), 2.89 (sept, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 2H, *p*-CH(CH₃)₂), 3.12 (sept, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), 7.25 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.30 (t, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 1H, *p*-C₆H₃), 7.86 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, *m*-C₆H₃); ¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 9.5 (Cp*-CH₃), 22.7 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.1 (*p*-CH(CH₃)₂), 26.4 (*o*-CH(CH₃)₂), 30.7 (*o*-CH(CH₃)₂), 34.6 (*p*-CH(CH₃)₂), 117.0 (Cp*-C), 121.0 (*m*-C₆H₂), 124.0 (*p*-C₆H₃), 137.6 (*m*-C₆H₃), 138.5 (*i*-C₆H₂), 146.0 (*o*-C₆H₃), 146.6 (*o*-C₆H₂), 148.0 (*p*-C₆H₂), 315.4 (*i*-C₆H₃); ²⁰⁷Pb-NMR (52.33 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 3344 (s, Pb).

Elementaranalyse berechnet für C₄₆H₆₄Pb (%): C 67.03, H 7.83; gefunden: C 66.89, H 7.51.

6 Anhang

6.1 Verbindungsverzeichnis



6.3 Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 3: Alphabetisches Abkürzungsverzeichnis.

Abkürzung	Bedeutung
°C	Grad Celsius
δ	Chemische Verschiebung
Ad	Adamantyl
ADF	Amsterdam Density Functional
Äq	Äquivalent
Ar	Aryl
Ar'	2,6-Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenyl
Ar ⁺	2,6-Bis(2',6'-diisopropylphenyl)phenyl
Ar*	2,6-Bis(2',4',6'-triisopropylphenyl)phenyl
Ar [#]	[C ₆ H ₂ (C(H)Ph ₂) ₂ Me-2,6,4]
Ar [°]	[C ₆ H ₂ (C(H)Ph ₂) ₂ ⁱ Pr-2,6,4]
br	Breites Signal (NMR)
CAAC	Cyclisches (Alkyl)(amino)carben
COSY	Correlated Spectroscopy
Cp	Cyclopentadienid-Anion
Cp*	Pentamethylcyclopentadienid-Anion
d	Tag(e)
d	Dublett (NMR)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
Dep	2,6-Diethylphenyl
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
EN	Elektronegativität
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
h	Stunde(n)
HALA	Heavy atom light atom
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
<i>i</i> -	<i>ipso</i> (NMR-Zuordnung)

<i>i</i> Pr	Isopropyl
IR	Infrarotspektroskopie
L*	[N(Ar [#])(SiMe ₃)]
L ⁺	[N(Ar ^o)(Si ^{<i>i</i>} Pr) ₃]
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
^{<i>i</i>} PrNHC	1,3-Bis(2,6-diisopropyl)-2-yliden
K	Kelvin
m	Multipllett (NMR)
<i>m</i> -	<i>meta</i> (NMR-Zuordnung)
MAS	Magic Angle Spinning
Me	Methyl
Me ^e NHC	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
Mes, mes	2,4,6-Trimethylphenyl (Mesityl)
NacNac	HC(C(CH ₃)N-R) ₂
NBO	Natural Bond Orbitals
NHC	<i>N</i> -Heterozyklisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
<i>o</i> -	<i>ortho</i> (NMR-Zuordnung)
ODFB	<i>o</i> -Difluorbenzol
<i>p</i> -	<i>para</i> (NMR-Zuordnung)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett (NMR)
quint	Quintett (NMR)
R	Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
SO	Spin Orbit
sept	Septett (NMR)
t	Triplett (NMR)
^{<i>t</i>} Bu	Tertbutyl
Terphenyl-	1,3-Diphenylphenyl-
THF	Tetrahydrofuran
Trip, trip	2,4,6-Triisopropylphenyl
w	Woche(n)

6.4 Kristallographie

Tabelle 4: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen [Ar*PbOMe]₂, 3, 4 und 5.

Verbindung	[Ar*PbOMe] ₂ × 2 C ₆ H ₁₄	3	4	5
Empirische Formel	C ₈₆ H ₁₃₁ O ₂ Pb ₂	C ₄₄ H ₅₆ Pb	C ₄₁ H ₅₈ Pb	C ₄₃ H ₆₄ N ₂ Pb
M _r [g mol ⁻¹]	805.64	792.07	758.06	816.15
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	8	2	4	2
a [Å]	21.3777(10)	10.7640(2)	14.0970(3)	10.6529(3)
b [Å]	15.8292(7)	13.1364(2)	16.7228(4)	14.1442(4)
c [Å]	24.5573(11)	14.7038(3)	17.7335(4)	15.6309(4)
α [°]	90	87.2140(10)	104.0660(10)	108.6230(10)
β [°]	106.504(2)	89.7630(10)	102.0580(10)	94.426(2)
γ [°]	90	66.5670(10)	108.9560(10)	112.0080(10)
V [Å ³]	7967.6(6)	1905.13(6)	3641.57(15)	2016.66(10)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.343	1.381	1.383	1.344
μ [mm ⁻¹]	4.264	4.455	4.658	4.212
F(000)	3308	804	1544	836
Kristallgröße [mm]	0.22x0.20x0.19	0.218x0.201x0.163	0.17x0.13x0.10	0.17x0.15x0.14
Thetabereich [°]	3.248 - 27.867	1.692 - 27.139	1.247 - 27.932	3.027 - 30.229
	-28 ≤ h ≤ 28	-13 ≤ h ≤ 13	-18 ≤ h ≤ 18	-14 ≤ h ≤ 15
Indexbereich	-20 ≤ k ≤ 20	-16 ≤ k ≤ 16	-21 ≤ k ≤ 22	-19 ≤ k ≤ 20
	-32 ≤ l ≤ 32	-18 ≤ l ≤ 18	-23 ≤ l ≤ 23	-22 ≤ l ≤ 21
Gesammelte Reflexe	128025	36187	99884	49601
Unabhängige Reflexe	18890	8401	17385	11602
R _{int}	0.0373	0.0335	0.0339	0.0255
Vollständigkeit	0.996	0.997	0.995	0.968
Absorptionskorrektur	multi-scan	numerisch	multi-scan	numerisch
Trans. (max., min.)	0.75, 0.52	0.85, 0.71	0.75, 0.57	0.75, 0.67
Parameter/Restraints	854/1	418/0	852/55	438/2
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0239, 0.5190	0.0231, 0.0484	0.0389, 0.0984	0.0299, 0.0662
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0311, 0.0681	0.0293, 0.0497	0.0551, 0.1072	0.0398, 0.0692
GooF bezogen auf F ²	1.055	1.116	1.067	1.082
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	1.598, -1.255	1.427, -1.525	3.193, -1.418	2.054, -3.754
CCDC		1940176	1940175	

Tabelle 5: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen 6, 16, 18 und 19.

Verbindung	6	16 × 2 C ₇ H ₈	18 × 2 C ₇ H ₈	19 × 0.5 C ₆ H ₁₄
Empirische Formel	C ₄₇ H ₆₅ NO Pb	C ₁₀₄ H ₁₂₉ GePPb	C ₁₀₄ H ₁₂₉ PPbSn	C ₉₄ H ₁₂₂ GePPb
M _r [g mol ⁻¹]	867.19	1689.81	1736.06	1562.70
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Z	4	4	6	4
a [Å]	19.0155(7)	15.4449(17)	15.5154(6)	13.2026(13)
b [Å]	18.4067(7)	23.459(3)	23.5957(10)	25.867(3)
c [Å]	12.1142(4)	24.327(2)	24.3024(9)	24.586(2)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	99.691(2)	100.853(4)	100.769(2)	100.480(2)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	4179.6(3)	8656.6(16)	8740.3(6)	8256.4(14)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.378	1.297	1.319	1.257
μ [mm ⁻¹]	4.071	2.355	2.274	2.463
F(000)	1776	3528	3600	3260
Kristallgröße [mm]	0.19x0.14x0.12	0.21x0.18x0.16	0.14x0.13x0.11	0.14x0.12x0.11
Thetabereich [°]	2.465 - 28.336	2.620 - 29.627	1.706 - 26.475	3.512 - 25.350
Indexbereich	-23 ≤ h ≤ 25	-21 ≤ h ≤ 21	-15 ≤ h ≤ 19	-15 ≤ h ≤ 15
	-24 ≤ k ≤ 24	-28 ≤ k ≤ 32	-28 ≤ k ≤ 29	-31 ≤ k ≤ 30
	-16 ≤ l ≤ 16	-33 ≤ l ≤ 33	-27 ≤ l ≤ 30	-29 ≤ l ≤ 29
Gesammelte Reflexe	52598	154352	35072	63867
Unabhängige Reflexe	10393	24160	17577	15015
R _{int}	0.0581	0.0718	0.0685	0.0747
Vollständigkeit	0.995	0.990	0.972	0.994
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.75, 0.58	0.75, 0.69	0.75, 0.65	0.75, 0.70
Parameter/Restraints	512/1	999/4	1011/170	894/1
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0671, 0.1563	0.0443, 0.0802	0.0614, 0.1171	0.0466, 0.0964
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0806, 0.1602	0.0824, 0.0884	0.1159, 0.1369	0.0697, 0.1054
GooF bezogen auf F ²	1.307	1.091	1.012	1.025
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	1.770, -3.471	1.620, -1.521	4.930, -2.192	4.288, -2.428
CCDC				

Tabelle 6: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen 20, 22, 23 und 24.

Verbindung	20 × 0.5 C ₆ H ₁₄	22	23	24
Empirische Formel	C ₉₄ H ₁₂₂ GePSn	C ₅₈ H ₅₅ AlF ₃₆ O ₄ Pb	C ₄₈ H ₅₀ Br ₂ Pb ₂	C ₄₃ H ₄₁ PPb
M _r [g mol ⁻¹]	1474.16	1734.19	1201.08	795.93
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	8	4	4	2
a [Å]	13.2352(8)	18.2520(11)	10.9602(3)	8.7078(2)
b [Å]	25.7812(16)	18.8552(11)	14.9796(6)	9.1850(2)
c [Å]	24.5419(16)	18.9325(11)	13.5867(5)	22.8604(6)
α [°]	90	90	90	91.4470(10)
β [°]	100.424(3)	91.625(2)	109.359(2)	99.4790(10)
γ [°]	90	90	90	107.2000(10)
V [Å ³]	8236.0(9)	6512.9(7)	2104.53(13)	1717.47(7)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.189	1.769	1.895	1.539
μ [mm ⁻¹]	0.731	2.752	9.920	4.988
F(000)	3132	3416	1144	792
Kristallgröße [mm]	0.23x0.19x0.18	0.22x0.16x0.13	0.13x0.11x0.10	0.196x0.151x0.108
Thetabereich [°]	1.564 - 27.998	1.553 - 26.790	2.393 - 29.254	1.812 - 27.619
	-17 ≤ h ≤ 17	-23 ≤ h ≤ 23	-15 ≤ h ≤ 15	-11 ≤ h ≤ 11
Indexbereich	-33 ≤ k ≤ 33	-23 ≤ k ≤ 23	-13 ≤ k ≤ 20	-11 ≤ k ≤ 11
	-32 ≤ l ≤ 32	-23 ≤ l ≤ 23	-18 ≤ l ≤ 18	-29 ≤ l ≤ 29
Gesammelte Reflexe	105653	71919	22828	51671
Unabhängige Reflexe	19684	13785	5722	7930
R _{int}	0.0417	0.0498	0.0199	0.0337
Vollständigkeit	0.991	0.992	0.997	0.994
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	numerisch	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.75, 0.71	0.75, 0.50	0.75, 0.57	0.75, 0.64
Parameter/Restraints	903/0	968/0	241/0	412/0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0449, 0.1135	0.0487, 0.1157	0.0155, 0.0321	0.0234, 0.0432
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0599, 0.1264	0.0657, 0.1277	0.0200, 0.330	0.0290, 0.0443
GooF bezogen auf F ²	1.044	1.032	1.030	1.020
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	3.652, -2.135	2.450, -1.450	0.822, -0.537	2.257, -1.143
CCDC			1874651	

Tabelle 7: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen 25, 26, 27 und 29.

Verbindung	25	26 × C ₇ H ₈	27	29
Empirische Formel	C ₄₈ H ₅₂ Pb ₂	C ₇₄ H ₇₅ PPb ₂	C ₅₀ H ₅₆ O ₂ Pb ₂	C ₆₀ H ₇₆ PbSn
M _r [g mol ⁻¹]	1043.28	1409.68	1103.22	1123.08
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>C2/m</i>	<i>P2₁</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P$\bar{1}$</i>
Z	8	4	4	2
a [Å]	10.0588(2)	11.5541(2)	13.5641(4)	12.01(3)
b [Å]	22.6158(6)	20.9545(4)	11.2567(3)	12.76(4)
c [Å]	8.7451(2)	13.7779(3)	15.6774(5)	19.35(5)
α [°]	90	90	90	87.45(3)
β [°]	99.3410(10)	112.0530(10)	115.4710(10)	79.27(5)
γ [°]	90	90	90	66.87(4)
V [Å ³]	1963.02(8)	3091.72(11)	2161.07(11)	2679(13)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.765	1.514	1.696	1.392
μ [mm ⁻¹]	8.597	5.506	7.818	3.640
F(000)	1008	1396	1072	1136
Kristallgröße [mm]	0.243x0.240x0.115	0.14x0.12x0.10	0.539x0.323x0.276	0.17x0.15x0.14
Thetabereich [°]	2.241 - 30.736	2.515 - 25.348	1.667 - 27.485	1.876 - 28.065
	-14 ≤ h ≤ 14	-13 ≤ h ≤ 13	-16 ≤ h ≤ 17	-15 ≤ h ≤ 15
Indexbereich	-32 ≤ k ≤ 32	-25 ≤ k ≤ 25	-11 ≤ k ≤ 14	-16 ≤ k ≤ 16
	-12 ≤ l ≤ 11	-16 ≤ l ≤ 16	-20 ≤ l ≤ 20	-25 ≤ l ≤ 25
Gesammelte Reflexe	18378	25268	22292	78445
Unabhängige Reflexe	3116	10752	4946	12850
R _{int}	0.0188	0.0190	0.0146	0.0449
Vollständigkeit	0.990	0.998	0.998	0.987
Absorptionskorrektur	multi-scan	numerisch	numerisch	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.75, 0.53	0.75, 0.60	1, 0.27	0.75, 0.47
Parameter/Restraints	125/0	717/1	251/0	633/1
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0134, 0.0357	0.0219, 0.0486	0.0129, 0.0420	0.0370, 0.849
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0147, 0.0361	0.0231, 0.0490	0.0145, 0.0424	0.0465, 0.901
Goof bezogen auf F ²	1.119	1.044	1.258	1.034
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	0.702, -0.461	3.412, -0.958	0.481, -0.685	4.210, -2.707
CCDC				

Tabelle 8: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen 31, 34, 35 und 36.

Verbindung	31	34 × 2 (0.5 C ₆ H ₁₄)	35	36 × C ₆ H ₁₄
Empirische Formel	C ₅₄ H ₄₁ AlF ₃₆ O ₄ Pb	C ₇₁ H ₁₀₆ N ₂ PbSn	C ₂₇ H ₃₀ Pb	C ₆₆ H ₇₆ N ₂ Pb ₂
M _r [g mol ⁻¹]	1672.04	1313.45	561.70	1311.66
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	101(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Cc</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Z	4	2	4	4
a [Å]	15.0384(8)	12.2093(2)	9.0675(2)	13.8748(4)
b [Å]	25.0738(13)	13.9761(3)	32.8667(9)	20.3797(7)
c [Å]	16.0628(9)	20.7259(4)	8.7184(2)	19.8158(6)
α [°]	90	91.0530(10)	90	90
β [°]	91.725(3)	90.3840(10)	117.1230(10)	92.537(2)
γ [°]	90	111.8400(10)	90	90
V [Å ³]	6054.1(6)	3281.89(11)	2312.52(10)	5597.7(3)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.834	1.329	1.613	1.556
μ [mm ⁻¹]	2.957	2.982	7.304	6.049
F(000)	3264	1356	1096	2600
Kristallgröße [mm]	0.24x0.21x0.16	0.22x0.21x0.20	0.315x0.183x0.064	0.20x0.19x0.18
Thetabereich [°]	1.355 - 32.559	2.793 - 30.520	2.479 - 27.830	1.999 - 25.681
	-21 ≤ h ≤ 21	-17 ≤ h ≤ 17	-11 ≤ h ≤ 11	-16 ≤ h ≤ 16
Indexbereich	0 ≤ k ≤ 36	-19 ≤ k ≤ 19	-42 ≤ k ≤ 43	-17 ≤ k ≤ 24
	0 ≤ l ≤ 24	-29 ≤ l ≤ 29	-11 ≤ l ≤ 11	-24 ≤ l ≤ 22
Gesammelte Reflexe	20388	134748	10204	30187
Unabhängige Reflexe	20388	19894	4929	10603
R _{int}		0.0288	0.0396	0.0545
Vollständigkeit	0.943	0.993	0.996	0.999
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	numerisch	numerisch
Trans. (max., min.)	0.75, 0.61	0.75, 0.71	0.75, 0.53	0.75, 0.50
Parameter/Restraints	874/0	684/2	259/2	645/0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0486, 0.1108	0.0239, 0.0560	0.0449, 0.1078	0.0553, 0.1279
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0813, 0.1317	0.0288, 0.0580	0.0490, 0.1103	0.1149, 0.1660
Goof bezogen auf F ²	1.152	1.049	1.046	1.056
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	2.412, -2.701	2.557, -1.965	1.692, -2.182	7.010, -1.962
CCDC			1874645	1874647

Tabelle 9: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen 39, 41 und 43.

Verbindung	39 × 0.5 C₆H₁₄	41	43
Empirische Formel	C ₅₇ H ₇₀ NPb	C ₄₇ H ₆₁ NSn	C ₄₉ H ₇₁ Pb
M _r [g mol ⁻¹]	976.34	758.65	867.24
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Z	4	4	4
a [Å]	13.849(9)	22.9268(5)	16.1147(4)
b [Å]	12.909(6)	10.6878(3)	15.8106(4)
c [Å]	27.80(2)	17.1535(4)	17.8638(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	99.64(2)	103.6260(10)	100.0680(10)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	4900(5)	4084.94(17)	4481.31(19)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.323	1.234	1.285
μ [mm ⁻¹]	3.479	0.657	3.794
F(000)	2004	1600	1788
Kristallgröße [mm]	0.12x0.11x0.10	0.17x0.15x0.14	0.18x0.16x0.15
Thetabereich [°]	2.731 - 26.958	2.685 - 28.755	2.825 - 28.032
	-17 ≤ h ≤ 17	-30 ≤ h ≤ 29	-21 ≤ h ≤ 21
Indexbereich	-16 ≤ k ≤ 16	-14 ≤ k ≤ 14	-20 ≤ k ≤ 20
	-35 ≤ l ≤ 35	-23 ≤ l ≤ 21	-23 ≤ l ≤ 23
Gesammelte Reflexe	76967	31971	60306
Unabhängige Reflexe	10596	10102	10791
R _{int}	0.0729	0.0431	0.0369
Vollständigkeit	0.993	0.952	0.994
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.75, 0.67	0.75, 0.70	0.75, 0.58
Parameter/Restraints	545/0	460/0	505/0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0353, 0.0669	0.0415, 0.0911	0.0250, 0.0488
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0601, 0.0736	0.0672, 0.1012	0.0394, 0.0532
Goof bezogen auf F ²	1.027	1.021	1.007
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	1.351, -0.624	0.973, -0.561	1.437, -1.264
CCDC			

7 Literaturverzeichnis

- [1] S. Weiss, M. Auer, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2018**, *38*, 417-423.
- [2] J. J. Maudrich, F. Diab, S. Weiss, M. Widemann, T. Dema, H. Schubert, K. M. Krebs, K. Eichele, L. Wesemann, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 15758-15768.
- [3] S. Weiss, H. Schubert, L. Wesemann, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 10238-10240.
- [4] J. D. Queen, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 10285-10287.
- [5] J. D. Queen, A. C. Phung, C. A. Caputo, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2233-2237.
- [6] K. M. Krebs, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2016**.
- [7] J. Schneider, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2017**.
- [8] F. S. W. Aicher, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2018**.
- [9] J.-J. Maudrich, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2019**.
- [10] F. Diab, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2019**.
- [11] S. Weiß, *Masterarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2017**.
- [12] M. Auer, *Bachelorarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2017**.
- [13] R. Jaufmann, *Bachelorarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2018**.
- [14] K. Wörn, *Bachelorarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2019**.
- [15] S. Ralf, *Chemie der Nichtmetalle*, De Gruyter, Berlin/Boston, **2014**.
- [16] Z. Rappoport, *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds, Vol. 2*, John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, **2002**.
- [17] J. S. Thayer, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *76*, 265-295.
- [18] W. Bolanowska, J. M. Wisniewska-Knypl, *Biochem. Pharmacol.* **1971**, *20*, 2108-2110.
- [19] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin/New York, **2007**.
- [20] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 9. Auflage, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2015**.
- [21] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683-5686.
- [22] S. H. Kang, J. S. Han, M. E. Lee, B. R. Yoo, I. N. Jung, *Organometallics* **2003**, *22*, 2551-2553.
- [23] N. Goldberg, J. S. Ogden, M. J. Almond, R. Walsh, J. P. Cannady, R. Becerra, J. A. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5371-5377.
- [24] P. L. Timms, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 387-389.
- [25] R. S. Drago, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 353-357.

- [26] N. V. Sidgwick, *The Chemical Elements and Their Compounds, Vol. 1*, Clarendon Press, Oxford, **1950**.
- [27] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1061-1073.
- [28] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563-594.
- [29] J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* **1973**, *12*, 311-406.
- [30] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 272-295.
- [31] P. P. Power, *Chem. Commun.* **2003**, 2091-2101.
- [32] C. Norris, A. O. Gettler, *J. Am. Med. Soc.* **1925**, *85*, 818-820.
- [33] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [34] J. Emsley, *The Elements*, 2. Auflage, Clarendon Press, Oxford, **1991**.
- [35] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264-268.
- [36] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1307.
- [37] H. Gilman, J. C. Bailie, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 731-738.
- [38] G. Calingaert, H. Soroos, *J. Org. Chem.* **1938**, *2*, 535-539.
- [39] C. Löwig, *Chem. Zentr.* **1852**, 575.
- [40] C. Löwig, *J. Prakt. Chem.* **1853**, *60*, 304-310.
- [41] C. A. Kraus, C. C. Callis, *Chem. Abstr.* **1927**, *21*, 3180.
- [42] G. Grüttner, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 3257-3266.
- [43] E. Krause, O. Schlöttig, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 1381-1387.
- [44] T. Midgley, C. A. Hochwalt, G. Calingaert, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 1821-1823.
- [45] F. Paneth, W. Hofeditz, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 1335-1347.
- [46] H. Gilman, W. H. Atwell, F. K. Cartledge, *Adv. Organomet. Chem., Vol. 4*, Academic Press, New York, **1966**.
- [47] H. Gilman, J. Eisch, *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 763-769.
- [48] H. Gilman, *Organic Chemistry. An Advanced Treatise, Vol. 1*, 2. Auflage, Wiley, New York, **1943**.
- [49] K. A. Kozeschkow, N. N. Zemlyansky, N. I. Sheverdina, E. M. Panov, *Methods of Elementorganic Chemistry, Germanium, Tin and Lead*, Science, Moskau, **1968**.
- [50] K. A. Kozeschkow, A. P. Alexandrow, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1934**, *67*, 527-530.
- [51] E. Krause, M. Schmitz, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1919**, *52*, 2150-2164.
- [52] J. M. Blair, D. Bryce-Smith, B. W. Pengilly, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3174-3178.
- [53] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 317.

- [54] M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 829-856.
- [55] V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb*, John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, **2010**.
- [56] R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1475-1485.
- [57] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1485-1499.
- [58] R. Gleiter, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5457-5460.
- [59] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479-3511.
- [60] K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5731-5738.
- [61] K. Balasubramanian, A. D. Mclean, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 5117-5119.
- [62] Y. Apeloig, R. Pauncz, M. Karni, R. West, W. Steiner, D. Chapman, *Organometallics* **2003**, *22*, 3250-3256.
- [63] E. Krause, G. G. Reißaus, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 888-902.
- [64] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268-2274.
- [65] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2387-2394.
- [66] K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7236-7238.
- [67] M. Stürmann, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, F. Lissner, H. Marsmann, *Organometallics* **1998**, *17*, 4425-4428.
- [68] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261-262.
- [69] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524-3525.
- [70] J. D. Guo, D. J. Liptrot, S. Nagase, P. P. Power, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6235-6244.
- [71] E. A. Carter, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 998-1001.
- [72] G. Trinquier, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303-5315.
- [73] U. Öpik, M. H. L. Pryce, *Proc. R. Soc. A* **1997**, *238*, 425-447.
- [74] R. G. Pearson, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1983**, *103*, 25-34.
- [75] I. B. Bersuker, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1351-1390.
- [76] H. B. Wedler, P. Wendelboe, P. P. Power, *Organometallics* **2018**, *37*, 2929-2936.
- [77] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463-3504.
- [78] R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877-3923.
- [79] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 895-896.
- [80] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 639-641.

- [81] D. Yang, J. Guo, H. Wu, Y. Ding, W. Zheng, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 2187-2194.
- [82] J. P. Charmant, M. F. Haddow, F. E. Hahn, D. Heitmann, R. Fröhlich, S. M. Mansell, C. A. Russell, D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2008**, 6055-6059.
- [83] A. Stasch, C. M. Forsyth, C. Jones, P. C. Junk, *New J. Chem.* **2008**, 32, 829-834.
- [84] L. W. Pineda, V. Jancik, S. Nembenna, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2205-2209.
- [85] J. Li, A. Stasch, C. Schenk, C. Jones, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10448-10456.
- [86] M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 354-396.
- [87] A. Jana, S. P. Sarish, H. W. Roesky, C. Schulzke, A. Doring, M. John, *Organometallics* **2009**, 28, 2563-2567.
- [88] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel, A. Doring, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5554-5559.
- [89] A. Jana, S. P. Sarish, H. W. Roesky, D. Leusser, I. Objartel, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5434-5436.
- [90] B. Cetinkaya, I. Gumrukcu, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2088-2089.
- [91] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, B. J. Samways, E. L. Weinberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1492-1494.
- [92] S. Brooker, J. K. Buijink, F. T. Edelman, *Organometallics* **1991**, 10, 25-26.
- [93] K. Jurkschat, K. Peveling, M. Schurmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, 3563-3571.
- [94] C. Eaborn, T. Ganicz, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, S. E. Sözerli, *Organometallics* **1997**, 16, 5621-5622.
- [95] M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 579-582.
- [96] M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 705-706.
- [97] F. Stabenow, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10172-10173.
- [98] M. Stürmann, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 187-189.
- [99] N. Kano, K. Shibata, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics* **1999**, 18, 2999-3007.
- [100] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, 16, 1920-1925.
- [101] G. H. Spikes, Y. Peng, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1005-1010.
- [102] P. Wilfling, K. Schittelkopf, M. Flock, R. H. Herber, P. P. Power, R. C. Fischer, *Organometallics* **2015**, 34, 2222-2232.
- [103] M. L. McCrea-Hendrick, M. Bursch, K. L. Gullett, L. R. Maurer, J. C. Fettinger, S. Grimme, P. P. Power, *Organometallics* **2018**, 37, 2075-2085.
- [104] B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, 15, 958-964.
- [105] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *Organometallics* **2000**, 19, 2874-2881.
- [106] S. Hino, M. Olmstead, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7346-7352.

- [107] J. Schneider, C. P. Sindlinger, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6542-6545.
- [108] H. J. Emeléus, S. F. A. Kettle, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2444-2448.
- [109] X. Wang, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6581-6587.
- [110] T. A. Hein, W. Thiel, T. J. Lee, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4381-4385.
- [111] W. P. Neumann, K. Kühlein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 784-785.
- [112] E. Amberger, R. Hönigschmid-Grossich, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1673-1677.
- [113] E. C. Juenge, S. J. Hawkes, T. E. Snider, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, 189-195.
- [114] W. E. Becker, S. E. Cook, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6264-6265.
- [115] A. K. Holliday, W. Jeffers, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *6*, 134-137.
- [116] R. Duffy, J. Feeney, A. K. Holliday, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1144-1147.
- [117] E. Amberger, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494-494.
- [118] N. Flitcroft, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1377-1380.
- [119] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2130-2137.
- [120] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 144-151.
- [121] E. Rivard, R. C. Fischer, R. Wolf, Y. Peng, W. A. Merrill, N. D. Schley, Z. Zhu, L. Pu, J. C. Fettinger, S. J. Teat, I. Nowik, R. H. Herber, N. Takagi, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16197-16208.
- [122] E. Rivard, P. P. Power, *Dalton Trans.* **2008**, 4336-4343.
- [123] B. E. Eichler, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8785-8786.
- [124] Y. Peng, M. Brynda, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2008**, 6042-6044.
- [125] Y. Peng, B. D. Ellis, X. Wang, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12268-12269.
- [126] E. Rivard, J. Steiner, J. C. Fettinger, J. R. Giuliani, M. P. Augustine, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2007**, 4919-4921.
- [127] P. Vasko, S. Wang, H. M. Tuononen, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3802-3805.
- [128] A. F. Richards, A. D. Phillips, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3204-3205.
- [129] G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232-12233.
- [130] Y. Q. Ding, H. J. Hao, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, *20*, 4806-4811.
- [131] L. W. Pineda, V. Jancik, K. Starke, R. B. Oswald, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2602-2605.
- [132] G. R. Smith, W. A. Guillory, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1423-1430.
- [133] X. F. Wang, L. Andrews, G. V. Chertihin, P. F. Souter, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6302-6308.

- [134] K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2009**, 7119-7121.
- [135] S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, S. K. Liew, M. J. Ferguson, E. Rivard, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 777-779.
- [136] S. M. I. Al-Rafia, O. Shynkaruk, S. M. McDonald, S. K. Liew, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. H. Herber, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5581-5589.
- [137] E. Rivard, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 989-1003.
- [138] J. Li, C. Schenk, C. Goedecke, G. Frenking, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18622-18625.
- [139] T. J. Hadlington, M. Hermann, J. Li, G. Frenking, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10199-10203.
- [140] T. J. Hadlington, C. Jones, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2321-2323.
- [141] T. J. Hadlington, M. Driess, C. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 4176-4197.
- [142] A. Jana, D. Ghoshal, H. W. Roesky, I. Objartel, G. Schwab, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1288-1293.
- [143] A. Jana, G. Tavčar, H. W. Roesky, M. John, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9487-9489.
- [144] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 132-138.
- [145] T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 7249-7257.
- [146] O. T. Summerscales, C. A. Caputo, C. E. Knapp, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14595-14603.
- [147] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, A. Doring, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1106-1109.
- [148] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel, *Organometallics* **2010**, *29*, 4837-4841.
- [149] S. Wang, M. L. McCrea-Hendrick, C. M. Weinstein, C. A. Caputo, E. Hoppe, J. C. Fettinger, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6586-6595.
- [150] S. Wang, M. L. McCrea-Hendrick, C. M. Weinstein, C. A. Caputo, E. Hoppe, J. C. Fettinger, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6596-6604.
- [151] M. L. McCrea-Hendrick, S. Wang, K. L. Gullett, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Organometallics* **2017**, *36*, 3799-3805.
- [152] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171-177.
- [153] C. Weetman, S. Inoue, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4213-4228.
- [154] T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3028-3031.
- [155] T. J. Hadlington, C. E. Kefalidis, L. Maron, C. Jones, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1853-1859.
- [156] H. Preut, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *419*, 92-96.
- [157] J. Schneider, C. P. Sindlinger, S. M. Freitag, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 333-337.
- [158] J. Vicha, R. Marek, M. Straka, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10302-10309.

- [159] A. F. Maldonado, G. A. Aucar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 5615-5627.
- [160] P. Hrobárik, V. Hrobáriková, F. Meier, M. Repiský, S. Komorovský, M. Kaupp, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5654-5659.
- [161] A. H. Greif, P. Hrobárik, V. Hrobáriková, A. V. Arbuznikov, J. Autschbach, M. Kaupp, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7199-7208.
- [162] M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, P. Pyykkö, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 118-126.
- [163] J. Vícha, M. Straka, M. L. Munzarová, R. Marek, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 1489-1499.
- [164] J. Vícha, C. Foroutan-Nejad, T. Pawlak, M. L. Munzarová, M. Straka, R. Marek, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1509-1517.
- [165] J. Vícha, R. Marek, M. Straka, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1770-1781.
- [166] N. Villegas-Escobar, D. E. Ortega, D. Cortés-Arriagada, R. Durán, D. Yepes, S. Gutiérrez-Oliva, A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 12127-12135.
- [167] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. De Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795-1818.
- [168] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Annu. Rep. NMR Spectro.* **1990**, *22*, 249-306.
- [169] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectro.* **2002**, *47*, 1-37.
- [170] V. Y. Lee, O. A. Gapurenko, Y. Ito, T. Meguro, H. Sugawara, A. Sekiguchi, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, R. H. Herber, H. Gornitzka, *Organometallics* **2016**, *35*, 346-356.
- [171] C. Janiak, H. Schumann, C. Stader, B. Wrackmeyer, J. J. Zuckerman, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1745-1751.
- [172] S. Yao, S. Block, M. Brym, M. Driess, *Chem. Commun.* **2007**, 3844-3846.
- [173] E. C. Tam, N. A. Maynard, D. C. Apperley, J. D. Smith, M. P. Coles, J. R. Fulton, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9403-9415.
- [174] F. S. W. Aicher, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2018**, *37*, 1773-1780.
- [175] F. Diab, F. S. W. Aicher, C. P. Sindlinger, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 4426-4434.
- [176] J. D. Erickson, T. Y. Lai, D. J. Liptrot, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13656-13659.
- [177] J. D. Erickson, P. Vasko, R. D. Riparetti, J. C. Fettinger, H. M. Tuononen, P. P. Power, *Organometallics* **2015**, *34*, 5785-5791.
- [178] S. Hino, M. Brynda, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2655-2658.
- [179] G. Povie, G. Villa, L. Ford, D. Pozzi, C. H. Schiesser, P. Renaud, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 803-805.
- [180] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9543-9548.
- [181] M. Saito, M. Sakaguchi, T. Tajima, K. Ishimura, S. Nagase, M. Hada, *Science* **2010**, *328*, 339-342.

- [182] M. Saito, T. Akiba, M. Kaneko, T. Kawamura, M. Abe, M. Hada, M. Minoura, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16946-16953.
- [183] M. Saito, T. Akiba, S. Furukawa, M. Minoura, M. Hada, H. Y. Yoshikawa, *Organometallics* **2017**, *36*, 2487-2490.
- [184] J. B. Waters, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14239-14248.
- [185] J. Schneider, K. M. Krebs, S. Freitag, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9812-9826.
- [186] E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern physical organic chemistry*, University Science Books, Sausalito, Kalifornien, **2006**.
- [187] Y. Y. Rusakov, I. L. Rusakova, L. B. Krivdin, *Int. J. Quantum Chem.* **2016**, *116*, 1404-1412.
- [188] Y. Y. Rusakov, I. L. Rusakova, *Int. J. Quantum Chem.* **2019**, *119*, 25809-25824.
- [189] L. Zhao, M. Hermann, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11728-11735.
- [190] C. Jones, S. J. Bonyhady, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12315-12325.
- [191] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Magn. Reson. Chem.* **1990**, *28*, 56-61.
- [192] E. C. Y. Tam, N. C. Johnstone, L. Ferro, P. B. Hitchcock, J. R. Fulton, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8971-8976.
- [193] L. A. Harris, E. C. Tam, M. P. Coles, J. R. Fulton, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 13803-13814.
- [194] S. Hino, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **2005**, *24*, 5484-5486.
- [195] L. Hoesch, *Chem. unserer Zeit* **1976**, *10*, 54-61.
- [196] J. Baumgartner, C. Marschner, *Reviews in Inorganic Chemistry* **2014**, *34*, 119.
- [197] R. D. Adams, B. Captain, W. Fu, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *671*, 158-165.
- [198] N. C. Burton, C. J. Cardin, D. J. Cardin, B. Twamley, Y. Zubavichus, *Organometallics* **1995**, *14*, 5708-5710.
- [199] D. Heitmann, T. Pape, A. Hepp, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11118-11120.
- [200] H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, P. Zark, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10864-10875.
- [201] L. Pu, P. P. Power, I. Boltes, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **2000**, *19*, 352-356.
- [202] A. C. Filippou, N. Weidemann, G. Schnakenburg, H. Rohde, A. I. Philippopoulos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6512-6516.
- [203] A. C. Filippou, H. Rohde, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2243-2247.
- [204] A. C. Filippou, N. Weidemann, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5799-5802.
- [205] P. W. Smith, R. C. Handford, T. D. Tilley, *Organometallics* **2019**, *38*, 4060-4065.
- [206] B. E. Eichler, A. D. Phillips, S. T. Haubrich, B. V. Mork, P. P. Power, *Organometallics* **2002**, *21*, 5622-5627.
- [207] T. Y. Lai, L. Tao, R. D. Britt, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12527-12530.

- [208] H. Lei, J. D. Guo, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *Organometallics* **2011**, *30*, 6316-6322.
- [209] D. Kurzbach, S. Yao, D. Hinderberger, K. W. Klinkhammer, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6449-6459.
- [210] K. Zeckert, *Inorganics* **2016**, *4*, 19-27.
- [211] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6357-6360.
- [212] C. Schneider-Koglin, K. Behrends, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, 29-38.
- [213] C. Schneider, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 349-362.
- [214] N. Kleiner, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, 151-170.
- [215] H.-J. Koglin, K. Behrends, M. Dräger, *Organometallics* **1994**, *13*, 2733-2742.
- [216] C. Drost, P. Lönnecke, J. Sieler, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3778-3780.
- [217] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectro.* **1985**, *16*, 73-186.
- [218] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectro.* **1999**, *38*, 203-264.
- [219] C. P. Sindlinger, W. Grahneis, F. S. W. Aicher, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7554-7566.
- [220] T. Sugahara, J. D. Guo, T. Sasamori, S. Nagase, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3499-3503.
- [221] C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2739-2746.
- [222] K. M. Krebs, J. J. Maudrich, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8081-8088.
- [223] K. M. Krebs, D. Hanselmann, H. Schubert, K. Wurst, M. Scheele, L. Wesemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3424-3429.
- [224] S. Freitag, J. Henning, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5640-5643.
- [225] S. Freitag, K. M. Krebs, J. Henning, J. Hirdler, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2013**, *32*, 6785-6791.
- [226] A. J. Rossini, A. W. Macgregor, A. S. Smith, G. Schatte, R. W. Schurko, G. G. Briand, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9533-9546.
- [227] B. M. Barry, B. W. Stein, C. A. Larsen, M. N. Wirtz, W. E. Geiger, R. Waterman, R. A. Kemp, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9875-9884.
- [228] J. B. Tice, A. V. G. Chizmeshya, T. L. Groy, J. Kouvetakis, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6314-6320.
- [229] A. F. Richards, M. Brynda, P. P. Power, *Organometallics* **2004**, *23*, 4009-4011.
- [230] W. Setaka, K. Sakamoto, M. Kira, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 4460-4462.
- [231] W. Wang, S. Inoue, S. Yao, M. Driess, *Chem. Commun.* **2009**, 2661-2663.
- [232] D. Matioszek, N. Katir, S. Ladeira, A. Castel, *Organometallics* **2011**, *30*, 2230-2235.
- [233] B. P. Johnson, S. Almstätter, F. Dielmann, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1275-1285.

- [234] T. Řezníček, L. Dostál, A. Růžička, R. Jambor, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 2983-2987.
- [235] M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, W. Ponikvar, T. Seifert, K. Polborn, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3207-3214.
- [236] M. Westerhausen, M. W. Oßberger, A. Keilbach, C. Gückel, H. Piotrowski, M. Suter, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2398-2407.
- [237] M. Brym, M. D. Francis, G. Jin, C. Jones, D. P. Mills, A. Stasch, *Organometallics* **2006**, 25, 4799-4807.
- [238] K. Izod, J. Stewart, W. Clegg, R. W. Harrington, *Organometallics* **2010**, 29, 108-116.
- [239] O. Fuhr, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 244-246.
- [240] M. Driess, K. Merz, C. Monsé, *Chem. Commun.* **2003**, 2608-2609.
- [241] M. Wagner, K. Dorogov, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8839-8848.
- [242] J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 383-384.
- [243] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, 13, 2430-2443.
- [244] M. Kira, T. Oyamada, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 471, C4-C5.
- [245] Z. Xie, J. Manning, R. W. Reed, R. Mathur, P. D. W. Boyd, A. Benesi, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2922-2928.
- [246] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 83-90.
- [247] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 490-502.
- [248] B. Wrackmeyer, K. Horchler, R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 1500-1502.
- [249] T. Müller, C. Bauch, M. Ostermeier, M. Bolte, N. Auner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2158-2168.
- [250] T. Müller, C. Bauch, M. Bolte, N. Auner, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1746-1749.
- [251] I. Zharov, T.-C. Weng, A. M. Orendt, D. H. Barich, J. Penner-Hahn, D. M. Grant, Z. Havlas, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12033-12046.
- [252] P. Jutzi, R. Dickbreder, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 865-870.
- [253] M. J. Taylor, A. J. Saunders, M. P. Coles, J. R. Fulton, *Organometallics* **2011**, 30, 1334-1339.
- [254] A. Hinz, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 3267-3271.
- [255] K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11353-11357.
- [256] J. D. Queen, M. Bursch, J. Seibert, L. R. Maurer, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, S. Grimme, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 14370-14383.
- [257] I. Seidu, M. Seth, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 8378-8388.
- [258] 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, 11626-11636.

- [259] B. E. Eichler, L. H. Pu, M. Stender, P. P. Power, *Polyhedron* **2001**, *20*, 551-556.
- [260] M. Stender, L. Pu, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1820-1824.
- [261] Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1190-1194.
- [262] L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, B. Schiemenz, *Organometallics* **1998**, *17*, 5602-5606.
- [263] M. Chen, J. R. Fulton, P. B. Hitchcock, N. C. Johnstone, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *Dalton Trans.* **2007**, 2770-2778.
- [264] R. Lalrempuia, C. E. Kefalidis, S. J. Bonyhady, B. Schwarze, L. Maron, A. Stasch, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8944-8947.
- [265] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705-5709.
- [266] E. Hupf, F. Kaiser, P. A. Lummis, M. M. D. Roy, R. McDonald, M. J. Ferguson, F. E. Kuhn, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 1592-1601.
- [267] S. M. Al-Rafia, A. C. Malcolm, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1308-1310.
- [268] E. C. Y. Tam, D. C. Apperley, J. D. Smith, M. P. Coles, J. R. Fulton, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 14831-14841.
- [269] M. J. Taylor, E. J. Coakley, M. P. Coles, H. Cox, J. R. Fulton, *Organometallics* **2015**, *34*, 2515-2521.
- [270] J. R. Fulton, P. B. Hitchcock, N. C. Johnstone, E. C. Y. Tam, *Dalton Trans.* **2007**, 3360-3362.
- [271] T. B. Rauchfuss, *Inorganic Syntheses: Complexes of Bulky β -Diketiminato Ligands*, Vol. 35, John Wiley & Sons, Inc., **2010**.
- [272] C. Lichtenberg, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5228-5246.
- [273] S. A. Southern, D. Errulat, J. M. Frost, B. Gabidullin, D. L. Bryce, *Faraday Discuss.* **2017**, *203*, 165-186.
- [274] F. Alkan, C. Dybowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 25014-25026.
- [275] F. Alkan, C. Dybowski, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 161-168.
- [276] F. E. Hahn, D. Heitmann, T. Pape, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 1039-1041.
- [277] T. Janes, P. Zatsepin, D. Song, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3090-3093.
- [278] P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, R. E. Kelly, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1776-1778.
- [279] R. J. Schwamm, J. R. Harmer, M. Lein, C. M. Fitchett, S. Granville, M. P. Coles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10630-10633.
- [280] E. F. Mooney, P. H. Winson, *Annu. Rep. NMR Spectro.* **1969**, *2*, 125-152.
- [281] K. M. Krebs, J. Wiederkehr, J. Schneider, H. Schubert, K. Eichele, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5502-5506.
- [282] J. E. Bercaw, D. L. Davies, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1986**, *5*, 443-450.
- [283] D. S. Richeson, J. F. Mitchell, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5868-5870.

- [284] A. C. Filippou, C. Völkl, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 135-142.
- [285] S. Wang, L. Tao, T. A. Stich, M. M. Olmstead, R. D. Britt, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 14596-14604.
- [286] C. Stanciu, S. Hino, M. Stender, A. F. Richards, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2774-2780.
- [287] C. Cui, M. M. Olmstead, J. C. Fettinger, G. H. Spikes, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17530-17541.
- [288] P. Jutzi, K. Leszczyńska, B. Neumann, W. W. Schoeller, H.-G. Stammler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2596-2599.
- [289] C. P. Sindlinger, A. Stasch, H. F. Bettinger, L. Wesemann, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4737-4751.
- [290] J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 925-927.
- [291] A. M. Bienfait, B. M. Wolf, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Organometallics* **2015**, *34*, 5734-5744.
- [292] C. J. F. Du, H. Hart, K. K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3162-3165.
- [293] M. Schlosser, C. Heiss, E. Marzi, R. Scopelliti, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 4398-4404.
- [294] C. P. Sindlinger, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2016**.
- [295] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993*, 561-562.
- [296] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- [297] C. E. Anderson, D. C. Apperley, A. S. Batsanov, P. W. Dyer, J. A. K. Howard, *Dalton Trans.* **2006**, 4134-4145.
- [298] K. H. Den Haan, J. L. De Boer, J. H. Teuben, A. L. Spek, B. Kojic-Prodic, G. R. Hays, R. Huis, *Organometallics* **1986**, *5*, 1726-1733.
- [299] G. Sheldrick, *SHELXS*, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [300] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838.
- [301] *SAINT, APEX2, Bruker AXS Inc.*, Madison, Wisconsin, USA, **2007**.
- [302] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [303] G. Sheldrick, *SADABS (version 2008/1): Programm zur Absorptionskorrektur*, *SADABS*, Universität Göttingen, Deutschland, **2008**.
- [304] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [305] *SHELXL-2014: Programm zur Kristallstrukturverfeinerung*, Göttingen, Deutschland, **2014**.
- [306] *SHELXL-2018: Programm zur Kristallstrukturverfeinerung*, Göttingen, Deutschland, **2018**.
- [307] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849-854.

- [308] D. H. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, P. Granger, R. E. Hoffman, K. W. Zilm, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 59-84.
- [309] M. Schleep, C. Hettich, D. Kratzert, H. Scherer, I. Krossing, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10914-10917.
- [310] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT*, **2009**.
- [311] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- [312] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [313] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [314] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057-1065.
- [315] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-141.
- [316] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431-1441.
- [317] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
- [318] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648.
- [319] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.
- [320] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563-2569.
- [321] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465.
- [322] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, *NBO 6.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2013**.
- [323] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735-746.
- [324] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429-1437.
- [325] C. Fonseca Guerra, J. Snijders, G. Velde, E. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391-403.
- [326] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931-967.
- [327] *ADF2018, SCM*, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, (scm.com).
- [328] G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 606-611.
- [329] J. Autschbach, E. Zurek, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4967-4972.
- [330] S. K. Wolff, T. Ziegler, E. v. Lenthe, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7689-7698.

- [331] M. Krykunov, T. Ziegler, E. v. Lenthe, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 1676-1683.
- [332] J. Autschbach, S. Patchkovskii, B. Pritchard, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 2175-2188.
- [333] J. Autschbach, *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 2544-2554.
- [334] G. Schreckenbach, T. Ziegler, *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *60*, 753-766.
- [335] G. Schreckenbach, T. Ziegler, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *61*, 899-918.
- [336] S. K. Wolff, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 895-905.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

R. Anwander, A. Berkefeld, H. Bettinger, B. Casu, T. Chassé, K. Eichele, R. Fink, G. Gauglitz, J. Glaser, S. Grond, C. Huhn, S. Keppeler, M. Kramer, D. Kunz, H. G. Mack, C. Maichle-Mössmer, M. E. Maier, H. A. Mayer, A. J. Meixner, H.-J. Meyer, B. Nachtsheim, U. Nagel, H. Peisert, T. Schäffer, M. Scheele, A. Schnepf, E. Schweda, P. Sirsch, B. Speiser, U. Weimar, L. Wesemann, D. Wistuba, K.-P. Zeller, D. Zhang, T. Ziegler an der Eberhard Karls Universität Tübingen, sowie dem Institut für Anorganische Chemie