

Alkoxigermanate(II), -stannate(II) und -plumbate(II) zweiwertiger Metallionen, I [1]

Alkoxigermanates(II), -stannates(II) and -plumbates(II) of Two-Valent Metal Ions, I [1]

Michael Veith^{+,*}, Johannes Hans⁺, Lothar Stahl⁺, Peter May⁺, Volker Huch⁺ und Angelika Sebald^{++,}

⁺ Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Im Stadtwald, D-6600 Saarbrücken

⁺⁺ Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, D-8580 Bayreuth

Herrn Prof. Dr. Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **46b**, 403–424 (1991); eingegangen am 11. Juni 1990

Alkoxigermanates, -stannates, -plumbates, X-Ray, Heteronuclear NMR

Bis(tri-*tert*-butoxigermanates), -stannates and -plumbates of Mg (**1a**), Ca (**1b**, **2b**, **3b**), Sr (**1c**, **2c**, **3c**), Ba (**1d**, **2d**, **3d**), Cd (**1e**, **2e**, **3e**), Eu (**1f**, **2f**, **3f**) and Pb (**1g**, **2g**, **3g**) have been synthesized by various procedures from starting materials such as sodium tri-*tert*-butoxigermanate (**5**) and -plumbate (**6**) and other analogous compounds. While in **1g** and **2g** the lead atom is situated in the middle of the molecule, it can also occupy two different coordination sites as in $\text{Pb}(\text{O}t\text{Bu})_3\text{Pb}(\text{O}t\text{Bu})_3\text{Pb}$ (**3g**) and in $\text{Ge}(\text{O}t\text{Bu})_3\text{Pb}(\text{O}t\text{Bu})_3\text{Pb}$ (**7**). X-ray structure investigations on **1a**, **1b**, **1e**, **1f**, **1g**, **2b**, **2e**, **2g**, **3c**, **3d** and **3g** reveal that all these molecules have a common $\text{ElO}_3\text{MO}_3\text{El}$ cage unit. This cage unit can be visualized as two ElO_3M trigonal bipyramids sharing the central metal M. Consequently in all structures the central element M is sixfold coordinated by oxygen while the outer metals (El) have three oxygen neighbours. The oxygen atoms are further bonded to *tert*-butyl-groups, which surround the whole $\text{ElO}_3\text{MO}_3\text{El}$ frame. Four different structure types have been found to exist: a monoclinic type α (**1a**), an orthorhombic type β (**1b**, **1e**, **2b**, **2e**), a rhombohedral type γ (**1f**, **1g**, **3c**, **3d**, **3g**) and a monoclinic type δ (**2g**). In the β -structure type the molecules are found to exist as three different isomers, depending on the arrangement of the alkoxy groups in a right- or left-handed manner within the $\text{El}(\text{O}t\text{Bu})_3$ groups (RR, SS and RS). Solution equilibria between these isomers are observed by NMR. In the case of **1e** a more detailed picture of this intramolecular motion, attributed to the inversion of the trigonal-pyramidally coordinated oxygen atoms, can be given. CP-MAS-NMR-spectra as well as solution spectra have been obtained for **1e** (^{13}C , ^{113}Cd), **2e** (^{13}C , ^{113}Cd , ^{119}Sn), **2g** (^{119}Sn , ^{207}Pb), **3g** (^{13}C). While $\delta^{113}\text{Cd}$ values of **2e** in solution and in the solid are comparable (92.8 vs 73.7 ppm), the $^2J(^{119}\text{Sn}/^{113}\text{Cd})$ values rise from 39 Hz to 295 Hz. Detailed comparison of bond lengths and angles in the different derivatives shows that the "softness" of the $\text{El}(\text{O}t\text{Bu})_3$ groups (or the ability of the groups to accommodate a metal atom with respect to its size) follows the order $\text{Sn}(\text{O}t\text{Bu})_3 < \text{Ge}(\text{O}t\text{Bu})_3 < \text{Pb}(\text{O}t\text{Bu})_3$. From these findings it can be explained, why the lead derivative **2g** shows stereochemical activity of the lone pair, while **1g** and **3g** do not show this effect at room temperature. All compounds except the lead derivatives **1g**, **2g**, **3g** and **7** are colourless.

Wie wir in der Vergangenheit zeigen konnten [3], kann man Tri-*tert*-butoxistannatgruppen benutzen, um Erdalkalitionen wie Sr^{2+} und Ba^{2+} molekular zu binden. $\text{Sn}(\text{O}t\text{Bu})_3\text{Sr}(\text{O}t\text{Bu})_3\text{Sn}$ und die entsprechende Bariumverbindung sind leicht in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan, Hexan oder Benzol löslich, können unzersetzt in der Gasphase nachgewiesen werden und bilden ein van-der-Waals-Gitter. Beide Verbindungen stellen neuartige Vertreter von gemischt metallhaltigen

Alkoxiden dar [4–6] (vgl. auch [2]). Das zentrale Strukturelement dieser Moleküle besteht aus zwei trigonalen SnO_3M -Bipyramiden, die über das gemeinsame Erdalkalielelement M verknüpft sind [3].

Es hat uns interessiert, inwieweit dieses Strukturprinzip und die molekularen Eigenschaften dieser Verbindungen auch auf die entsprechenden Germanate und Plumbate übertragbar sind. Ebenso erschien es uns sinnvoll, Sr^{2+} und Ba^{2+} gegen andere zweiwertige Metallionen auszutauschen, um damit den Einfluß der Größe des zentralen Atoms auf die Struktur bestimmen zu können. Neben den kleineren Erdalkalitionen Mg^{2+} und Ca^{2+} sowie dem dem Ca^{2+} in der Größe vergleichbaren

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Veith.

Cd^{2+} haben wir auch die dem Sr^{2+} ähnlich großen Ionen Eu^{2+} und Pb^{2+} in unsere Untersuchungen miteinbezogen. Letzteres besitzt ein „einsames Elektronenpaar“, dessen stereochemische Wirksamkeit es zu untersuchen galt [7].

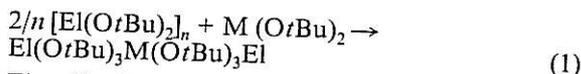
Synthesen

Zur Darstellung von *tert*-Butoxigermanaten(II), -stannaten(II) und -plumbaten(II) haben sich im wesentlichen drei unterschiedliche Methoden bewährt, die in den Gleichungen (1)–(3) aufgeführt sind. Zur besseren Übersicht sind die erhaltenen Verbindungen und ihre Bezeichnungen in Tab. I zusammengestellt.

Tab. I. Übersicht über Tri-*tert*-butoxigermanate, -stannate und -plumbate $\text{El}(\text{O}t\text{Bu})_3\text{M}(\text{O}t\text{Bu})_3\text{El}$ zweiwertiger Metallionen M^{2+} .

El ^M	Mg	Ca	Sr	Ba	Cd	Eu	Pb
Ge	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g
Sn	○	2b	2c	2d	2e	2f	2g
Pb	–	3b	3c	3d	3e	–	3g

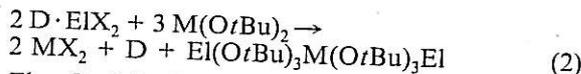
– Nicht untersucht; ○ nicht existent.



El = Ge, M = Ca (**1b**), Sr (**1c**), Ba (**1d**), Eu (**1f**), Pb (**1g**)

El = Sn, M = Sr (**2c**), Ba (**2d**), Eu (**2f**), Pb (**2g**)

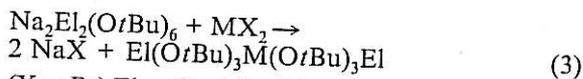
El = Pb, M = Ca (**3b**), Sr (**3c**), Ba (**3d**)



El = Ge, M = Mg (**1a**) (D = Dioxan, X = Cl)

El = Sn, M = Ca (**2b**) (X = Cl)

El = Pb, M = Ca (**3b**) (X = I)



(X = Br) El = Ge, M = Mg (**1a**)

(X = Cl) El = Ge, M = Cd (**1e**)

(X = Cl) El = Sn, M = Cd (**2e**)

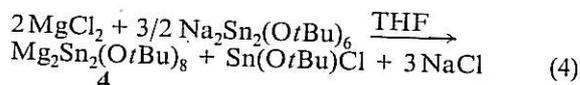
(X = Cl) El = Pb, M = Cd (**3e**)

Die direkte Umsetzung der *tert*-Butanolate des Ge(II), Sn(II) oder Pb(II) mit den Metall-*tert*-butoxiden nach Gl. (1) ist bei den schweren Erdalkalimetallen Sr, Ba und beim Eu besonders einfach durchzuführen. Calcium-di-*tert*-butanolat hingegen reagiert zwar noch mit dem Germanium- bzw. Blei-di-*tert*-butoxid, jedoch nicht mit dem Zinn-di-*tert*-butoxid. Letztere Eigenschaft kann im üb-

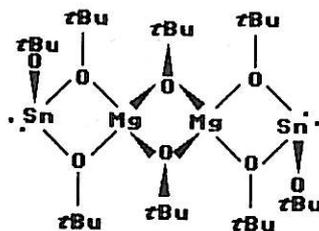
rigen zur analytischen Trennung des Ca^{2+} von Sr^{2+} und Ba^{2+} benutzt werden [3]. Die Reaktionen nach (1) werden alle in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol durchgeführt, wobei das vollständige Auflösen des $\text{M}(\text{O}t\text{Bu})_2$ das Ende der Reaktion anzeigt.

Die leichteren Erdalkalielemente Mg oder Ca lassen sich besonders vorteilhaft über den Reaktionsweg (2) bzw. (3) in ein Alkoxigermanat, -stannat oder -plumbat einbauen. Neben den gemischten Alkoholaten entstehen bei diesen Reaktionen Erdalkali- bzw. Natriumhalogenid. Auch Cadmium-dichlorid läßt sich auf diesem Weg zum gemischten Alkoxid umsetzen. Alle drei Verfahren (1)–(3) führen zu nahezu quantitativen Ausbeuten.

In keinem Fall ist es uns bisher gelungen, die Verbindung $\text{Sn}(\text{O}t\text{Bu})_3\text{Mg}(\text{O}t\text{Bu})_3\text{Sn}$ (**2a**) darzustellen. Läßt man z. B. auf Magnesium-dichlorid $\text{Na}_2\text{Sn}_2(\text{O}t\text{Bu})_6$ einwirken, so entstehen unabhängig vom Molverhältnis nach Gl. (4) $\text{Sn}(\text{O}t\text{Bu})\text{Cl}$ [8], Natriumchlorid und die Verbindung **4**.

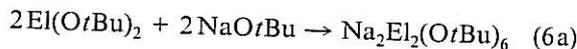
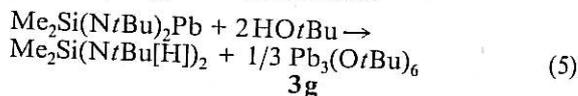


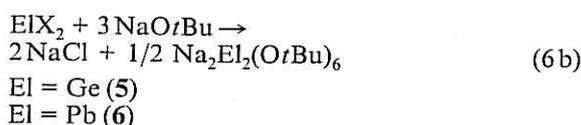
Nach Röntgenstrukturanalyse [1] handelt es sich bei **4** um eine Dispiroverbindung, in der die



Magnesiumatome im Unterschied zu allen anderen hier behandelten Fällen vierfach koordiniert sind. Die Zusammensetzung und Struktur von **4** ist übrigens für die kleinen zweiwertigen Übergangsmetallionen wie Cr^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} typisch, solange man bei den Stannaten bleibt [1].

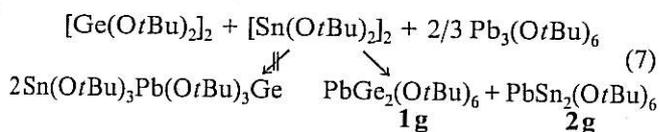
Das zu den Syntheseverfahren (1) und (3) benötigte Blei-di-*tert*-butoxid (**3g**) und die Natriumverbindungen **5** und **6** erhält man nach Gl. (5) bzw. (6a) oder (6b) in guten Ausbeuten.





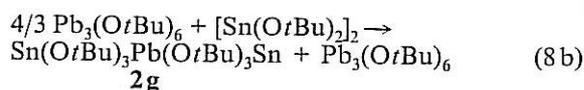
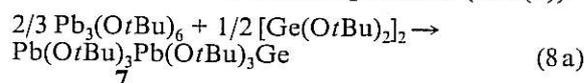
Die beiden Natriumverbindungen **5** und **6** sind analog zum bereits länger bekannten Zinnhomologen $\text{Na}_2\text{Sn}_2(\text{OtBu})_6$ [9] dimer und sind strukturell äußerst ähnlich [10, 11]. Wie im Zinnhomologen besitzt das Molekül ein $\text{El}_2\text{O}_6\text{Na}_2$ -Gerüst, das aus zwei seco-norcubanartigen ElO_4Na_2 -Untereinheiten besteht, die an der gemeinsamen Na_2O_2 -Fläche zusammengesetzt sind.

Außer mit den basischeren Metallalkoholaten reagieren die Germanium(II)-, Zinn(II)- und Blei(II)alkoholate auch untereinander. Wie bereits aus Gl. (1) zu ersehen ist, setzen sich $\text{Ge}_2(\text{OtBu})_4$ bzw. $\text{Sn}_2(\text{OtBu})_4$ mit $\text{Pb}_3(\text{OtBu})_6$ zu **1g** bzw. **2g** um. Löst man alle drei Alkoholate zusammen in Benzol auf, so vereinigen sie sich nicht zu $\text{Sn}(\text{OtBu})_3\text{Pb}(\text{OtBu})_3\text{Ge}$, sondern führen wiederum zu **1g** und **2g** (Gl. (7)).



Läßt man Germanium-di-*tert*-butoxid und Zinn-di-*tert*-butoxid in unterschiedlichen Molverhältnissen aufeinander einwirken, so findet keiner-

lei Reaktion statt und die Ausgangsprodukte lassen sich unverändert zurückerhalten. Anders ist die Sachlage bei der Umsetzung von $\text{Ge}_2(\text{OtBu})_4$ bzw. $\text{Sn}_2(\text{OtBu})_4$ mit Blei-di-*tert*-butoxid im Überschuß des schwereren Reaktionspartners (Gl. (8)).



Während bei Umsetzung (8b) das bereits bekannte Reaktionsprodukt **2g** neben unumgesetztem Blei(II)-*tert*-butoxid entsteht, findet man bei (8a) die Verbindung **7**, die neben zwei Bleiatomen ein Germaniumatom enthält. Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt zwei Resonanzen gleicher Intensität für chemisch unterschiedliche *tert*-Butylgruppen und die Bestimmung der Raumgruppe für **7** führt zusammen mit der Größe der Zelle zu einer Spiegelebene im Molekül (Daten siehe Tab. III). Aus diesen Befunden folgt, daß das Germaniumatom in **7** endständig angeordnet sein muß; demnach müssen sich zwei unterschiedlich koordinierte Bleiatome im Molekül befinden.

Eigenschaften der gemischten Alkoholate 1-3

Die im vorigen Kapitel beschriebenen Verbindungen **1a-1g**, **2b-2g** und **3b-3d** sind in allen Fällen kristallin, löslich in aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol und lassen sich in der Gasphase meist unzersetzt nachweisen (Massenspektren). Die ¹H-NMR-Spektren dieser Verbindungen in Lösung sind wenig auffällig: Sie bestehen alle mit Ausnahme von **1e** aus einer einzigen Resonanz für die Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen. Eine Änderung des Signals bzw. seiner Form (in Abhängigkeit von der Temperatur) konnte bei keinem Derivat außer **1e** beobachtet werden. Es ist demnach davon auszugehen, daß alle *tert*-Butylgruppen chemisch äquivalent sind und die Moleküle wegen der freien Rotation der *tert*-Butylgruppen und intramolekularer Bewegungen (siehe weiter unten) im gelösten Zustand im Unterschied zum Kristall eine höhere, „gemittelte“ $3m(D_{3d})$ -Symmetrie besitzen. So findet man auch bei **2g** in Lösung im Gegensatz zum festen Zustand eine chemisch identische Umgebung für alle *tert*-Butylgruppen.

Tab. II. UV-Spektren der Verbindungen $\text{El}(\text{OtBu})_3\text{M}(\text{OtBu})_3\text{El}$, **1d**, **2d**, **1g**, **2g**, **3g** und **5** in Hexan (λ in nm, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} , ϵ = Molextinktion).

Verb.	El	M	n	λ_n	$\tilde{\nu}_n$	ϵ_n
1d	Ge	Ba	(1)	222	45045	44748
2d	Sn	Ba	(1)	230	43478	38111
1g	Ge	Pb	(1)	214	46728	9755
			(2)	250	40000	1187
			(3)	280	35714	249
			(4)	360	27777	798
2g	Sn	Pb	(1)	215	46511	42544
			(2)	263	38022	10650
			(3)	290	34482	2741
			(4)	338	29585	1342
3g	Pb	Pb	(1)	217	46082	23404
			(2)	249	40160	7633
			(3)	281	35587	6623
7	Pb/Ge	Pb	(1)	215	46511	19383
			(2)	256	39062	6577
			(3)	276	36231	6612
			(4)	365	27397	452

Verb.	El	M	Kristallsystem	Raumgr.	Gitterkonst. (Å, °)	Strukturtyp
1a	Ge	Mg	monoklin	$P2_1/c$	$a = 9,787(9)$ $b = 16,882(15)$ $c = 10,534(9)$ $\beta = 112,18(9)$ $V = 1612$ $Z = 2$	α
1b	Ge	Ca	orthorhombisch	$Pnma$	$a = 20,177(15)$ $b = 16,941(13)$ $c = 9,919(9)$ $V = 3390$ $Z = 4$	β
1c	Ge	Sr	rhomboedrisch (hexag. Aufst.)	$(R\bar{3})$	$a = b = 9,93(1)$ $c = 30,54(4)$ $\gamma = 120$ $V = 2610$ $Z = 3$	γ
1d	Ge	Ba	rhomboedrisch (hexag. Aufst.)	$(R\bar{3})$	$a = b = 10,00(1)$ $c = 30,80(4)$ $\gamma = 120$ $V = 2670$ $Z = 3$	γ
1e	Ge	Cd	orthorhombisch	$Pnma$	$a = 19,956(15)$ $b = 16,932(13)$ $c = 9,845(7)$ $V = 3327$ $Z = 4$	β
1f	Ge	Eu	rhomboedrisch (hexag. Aufst.)	$R\bar{3}$	$a = b = 9,886(9)$ $c = 30,541(15)$ $\gamma = 120$ $V = 2585$ $Z = 3$	γ
1g	Ge	Pb	rhomboedrisch (hexag. Aufst.)	$R\bar{3}$	$a = b = 9,89(1)$ $c = 30,595(28)$ $\gamma = 120$ $V = 2592$ $Z = 3$	γ
2b	Sn	Ca	orthorhombisch	$Pnma$	$a = 20,082(17)$ $b = 17,136(14)$ $c = 9,986(9)$ $V = 3436$ $Z = 4$	β
2c	Sn	Sr	rhomboedrisch (hexag. Aufst.)	$R\bar{3}$	$a = b = 10,17(1)$ $c = 29,86(2)$ $\gamma = 120$ $V = 2675$ $Z = 3$	γ
2d	Sn	Ba	rhomboedrisch (hexag. Aufst.)	$(R\bar{3})$	$a = b = 10,053(9)$ $c = 31,01(2)$ $\gamma = 120$ $V = 2715$ $Z = 3$	γ
2e	Sn	Cd	orthorhombisch	$Pnma$	$a = 19,991(13)$ $b = 17,237(11)$ $c = 9,976(9)$ $V = 3437$ $Z = 4$	β

Tab. III. Kristallsysteme, Raumgruppen und Gitterkonstanten von $El(OtBu)_3M(OtBu)_3El$, 1a, 1b, 1c, 1d, 1f, 1g, 5, 2b, 2c, 2d, 2e, 2g, 3c, 3d, 3g^a.

Tab. III. (Fortsetzung).

Verb.	El	M	Kristallsystem	Raumgr.	Gitterkonst. (Å, °)	Strukturtyp
2g	Sn	Pb	monoklin	$P2_1/c$	$a = 10,036(5)$ $b = 33,616(16)$ $c = 11,593(7)$ $\beta = 114,88(5)$ $V = 3548$ $Z = 4$	δ
3c	Pb	Sr	rhomboedrisch (hexag. Aufst.)	$R\bar{3}$	$a = b = 10,230(9)$ $c = 29,255(19)$ $\gamma = 120$ $V = 2653$ $Z = 3$	γ
3d	Pb	Ba	rhomboedrisch (hexag. Aufst.)	$R\bar{3}$	$a = b = 10,14(1)$ $c = 30,63(2)$ $\gamma = 120$ $V = 2727$ $Z = 3$	γ
3g	Pb	Pb	rhomboedrisch (hexag. Aufst.)	$R\bar{3}$	$a = b = 10,20(1)$ $c = 29,56(2)$ $\gamma = 120$ $V = 2664$ $Z = 3$	γ
5	Ge/Pb	Pb	orthorhombisch	$Pnma$	$a = 20,60(2)$ $b = 17,08(1)$ $c = 9,95(1)$ $V = 3501$ $Z = 4$	β

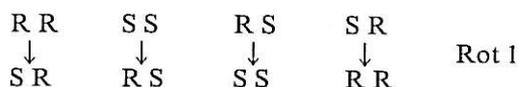
^a Die in Klammern gesetzten $R\bar{3}$ -Symbole deuten an, daß die Raumgruppe nicht über eine Strukturbestimmung überprüft wurde. In der letzten Spalte sind den unterschiedlichen Strukturtypen die griechischen Buchstaben $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ zugeordnet.

Wie im Kapitel über die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen an **1b**, **1e**, **2b** und **2e** ausgeführt, besitzen diese Moleküle pyramidal konfigurierte Sauerstoffatome, die in bezug auf die dreizählige Achse der Moleküle mit den *tert*-Butylgruppen als „Ankeratome“ in einer Rechts- oder Linksschraube angeordnet sein können. Unterscheidet man die beiden Schrauben mit den üblichen Symbolen R und S, so kann man bei den vier oben spezifizierten Derivaten jeweils drei Isomere unterscheiden, nämlich RR, SS und RS (SR). In Lösung sollten die Spiegelbildisomere RR und SS wegen der freien Drehbarkeit der *tert*-Butylgruppen $32(D_3)$ -Symmetrie annehmen, während RS bzw. das identische SR $\bar{3}(S_6)$ -Symmetrie besitzt. Ein ¹H-NMR-Spektrum des Isomerengemisches sollte zwei gleich intensive Signale enthalten, und zwar eines für das Enantiomerenpaar RR und SS und ein zweites für die „meso-Form“ RS (SR), da die chemischen Umgebungen der *tert*-Butylgruppen (siehe Punktsymmetrie der Moleküle bzw. Abb. 14) unterschiedlich sind.

Die ¹H-NMR-Spektren von **1b**, **2b** und **2e** weisen jedoch nur eine Resonanz auf, was den Schluß zuläßt, daß die im Festkörper gefundenen Konfigurationen in Lösung nicht stabil sind und sich die Isomere ineinander umwandeln. Dies ist vom energetischen Standpunkt aus auch verständlich, da die Sauerstoffatome zwar als „Ensemble“ innerhalb einer $El(OR)_3$ -Gruppe invertieren (durch die M-, El-, C-Ebenen schwingen) müssen, aber die „Pyramidalität“ am Sauerstoff nur schwach ausgeprägt ist (vgl. Tab. IX: Winkelsummen am Sauerstoff, für **1b**: 352,7°, **2b**: 353,7°, **2e**: 350,6°). Die Ankopplung der drei Sauerstoffatome untereinander beim „Durchschwingen“ läßt sich aus den intramolekularen O...O-Abständen ableiten (siehe weiter unten).

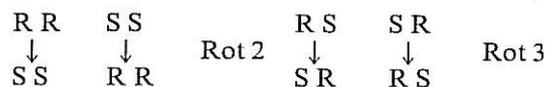
Eine Besonderheit stellt das Derivat $Ge(OtBu)_3Cd(OtBu)_3Ge$ (**1e**) dar: es besitzt als einziges mehrere Signale im ¹H-NMR-Spektrum. Wie am Kristall nachgewiesen, beträgt die Winkelsumme an den Sauerstoffatomen 347,9°. **1e** besitzt damit die spitzeste Sauerstoffpyramide aller Deri-

vate. Bei 208 K besteht das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus drei breiten äquidistanten Signalen (Halbwertsbreite: etwa 2,8 Hz), von denen das mittlere etwa doppelt so intensiv ist wie die beiden äußeren (im ^{13}C -Spektrum findet man entsprechend 3 unterschiedliche *tert*-Kohlenstoffatome). Steigert man die Temperatur, so werden zum einen die Signale schmaler, zum anderen ändern sie alle ihre chemische Verschiebung, wobei sich eines der beiden äußeren auf das mittlere zubewegt. Ab 278 K ändert sich zudem das Integrationsverhältnis drastisch: die beiden äußeren Signale wachsen synchron auf Kosten des mittleren an. Ab 330 K findet man nur noch zwei nun breiter werdende Signale, die bei 368 K kollabieren. Oberhalb des Koaleszenzpunktes besteht das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1e** nur noch aus einem mit zunehmender Temperatur nun wieder schmaler werdenden Signal (vgl. auch exp. Teil). Zur Deutung dieser Befunde möchten wir ein einfaches qualitatives Modell zur Diskussion stellen (vgl. auch [Lit. 12, 13]). Aufgrund der relativ breiten Signale bei tieferen Temperaturen und der starken Temperaturabhängigkeit aller Signale nehmen wir an, daß intramolekulare Bewegungen ablaufen. Wie bereits weiter oben ausgeführt, gehen diese Bewegungen von den Sauerstoffatomen aus, die durch die Cd-, Ge-, C-Ebene schwingen. Diese Inversionen müssen gerade beim Derivat **1e** innerhalb der $\text{Ge}(\text{OtBu})_3$ -Gruppen kooperativ erfolgen, da bei einer ataktischen Bewegung die Sauerstoffatome auf eine Distanz von 2,17 Å kämen (siehe auch Strukturteil). Nimmt man nun an, daß von den beiden $\text{Ge}(\text{OtBu})_3$ -Gruppen im Molekül nur eine schwingt (in bezug auf die NMR-Zeitskala), so ergeben sich für die verschiedenen Isomeren folgende Übergänge:



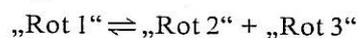
Alle diese Übergänge können wir als Rotationszustand „Rot 1“ bezeichnen (als Punktsymmetrie hätte dieser Rotationszustand $D_{3d}(3m)$) und wir erkennen an Hand der Aufstellung, daß wir hierzu ein Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erwarten würden. Lassen wir außer dieser einen Drehung der $\text{Ge}(\text{OtBu})_3$ -Gruppe auch noch gleichzeitig eine zweite zu, die an die erste gekoppelt ist, so kann sie konrotatorisch oder disrotatorisch zur ersten er-

folgen. Auf die Isomeren angewandt ergeben sich folgende Übergänge:



Die „Rot 2“-Bewegungen (disrotatorisch) können weiterhin mit der Symmetrieklasse $D_3(32)$ beschrieben werden, während die konrotatorischen „Rot 3“ in der Punktsymmetrie $S_6(\bar{3})$ verbleiben. Die Bewegungen „Rot 2“ und „Rot 3“ führen also nochmals zu getrennten Signalen.

Bei 208 K deuten wir also das Spektrum als einen gleichzeitigen Ablauf der Bewegungen „Rot 1“, „Rot 2“ und „Rot 3“, mit „Rot 1“ als Verursacher des mittleren Signales. Mit zunehmender Temperatur wird die gleichzeitige Bewegung von $2\text{Ge}(\text{OtBu})_3$ -Gruppen immer wahrscheinlicher, so daß die Zustände „Rot 2“ und „Rot 3“ auf Kosten des „Rot 1“-Zustandes stärker populiert werden. Zwischen 278 K und 320 K folgt die Temperaturabhängigkeit des Integrationsverhältnisses im übrigen sehr genau einer e-Funktion. Für das „Gleichgewicht“



läßt sich ein ΔH° von etwa 28(5) kJ/mol abschätzen. Über 325 K ist das Signal für „Rot 1“ von demjenigen für „Rot 2“ verdeckt. Die Koaleszenz der verbleibenden Signale bei 368 K läßt sich als Aufhebung der Kopplung bei konrotatorischer bzw. disrotatorischer Bewegung deuten. Man findet wie bei den Derivaten **1b**, **2b** und **2e** nur noch ein Signal. Die Aktivierungsenergie läßt sich mit etwa 50(5) kJ/mol abschätzen.

Etwas aus dem Rahmen fallen die Verbindungen **1g** und **7**, die neben den Europium(II)-Verbindungen als einzige farbig sind. In Tab. II sind zum Vergleich UV-Spektren des Erdalkaligermanates und -stannates **1d** und **2d** und des Bleigermanates, -stannates und -plumbates **1g**, **2g**, **3g** und **7** aufgeführt. Allen Spektren gemeinsam ist eine sehr intensive Absorption bei 215–230 nm (ϵ zwischen 10000 und 45000). Die bleihaltigen Verbindungen **1g**, **2g**, **3g** und **7** besitzen noch zusätzliche Banden, wobei auffällt, daß beim Gang von **3g** über **2g** nach **1g** eine relativ intensitätsschwache Absorption immer mehr zum Vorschein kommt (bathochrome Verschiebung von λ_4). Bei **1g** und **7** liegt ihr Maximum bei 360 bzw. 365 nm und ist damit an der Grenze des sichtbaren Bereiches. Ein zen-

trales Bleiatom ($M = \text{Pb}$) im gemischten Alkoholat der Zusammensetzung $\text{El}(\text{OtBu})_3\text{M}(\text{OtBu})_3\text{El}$ wirkt demnach als „Chromophor“, wobei insbesondere bei $\text{El} = \text{Ge}$ Farbigeit auftritt.

In Tab. III sind die Raumgruppen und Gitterkonstanten der Elementarzellen der untersuchten Alkoxigermanate, -stannate und -plumbate, soweit sie von uns röntgenographisch bestimmt wurden, zusammengestellt. Es fällt auf, daß die Verbindungen alle in van-der-Waals-Gittern kristallisieren, wobei zwischen den Molekülen ausschließlich Dispersionswechselwirkungen über die zahlreichen Wasserstoffatome auftreten (aus den Strukturanalysen abzuleiten). Insgesamt findet man vier verschiedene Strukturtypen (siehe Tab. III): eine monokline Phase, in der **1a** kristallisiert und die wir mit dem Buchstaben (α) bezeichnen wollen, eine orthorhombische Phase (β), eine rhomboedrische (γ) und eine monokline (δ), in der nur die Verbindung **2g** kristallisiert. Trägt man den Raumbedarf eines Moleküls $\text{El}(\text{OtBu})_3\text{M}(\text{OtBu})_3\text{El}$ im Gitter gegenüber den effektiven Ionenradien der zentralen Atome M auf [14] (Abb. 1), so findet man drei unterschiedliche Zusammenhänge:

1. Je kleiner der Ionenradius des Zentralatoms, um so kleiner ist auch der Platzbedarf des Moleküls im Kristallgitter.

2. Die Trialkoxigermanate nehmen bei gleichartigen Zentralatomen weniger Platz ein als die Trialkoxistannate bzw. -plumbate. Die beiden letzteren unterscheiden sich im Volumen nur wenig voneinander. Das Volumen steigt für die drei Verbindungsklassen linear mit dem Radius des Metallatoms.

3. In Abhängigkeit vom Ionenradius kann man „Stabilitätsgebiete“ für die verschiedenen Strukturtypen angeben. Bei einem effektiven Ionenradius $< 1,00 \text{ \AA}$ wird der Strukturtyp α gefunden, zwischen $1,00$ und $1,20 \text{ \AA}$ der Strukturtyp β und oberhalb $1,30 \text{ \AA}$ der Strukturtyp γ . Nicht in diese Systematik passen die Verbindungen **2g** und **7** hinein. Beiden ist im Unterschied zu allen übrigen Verbindungen gemeinsam, daß sie eine Asymmetrie am Zentralatom besitzen.

Verbindung **1g** haben wir bei Raumtemperatur und unterhalb $-130 \text{ }^\circ\text{C}$ röntgenographisch untersucht. Wir konnten feststellen, daß unterhalb $-130 \text{ }^\circ\text{C}$ die Reflexe deutlich aufspalten, was einen Phasenübergang andeutet. Dieser Phasenübergang muß unter Verlust von Kristallsymmetrie

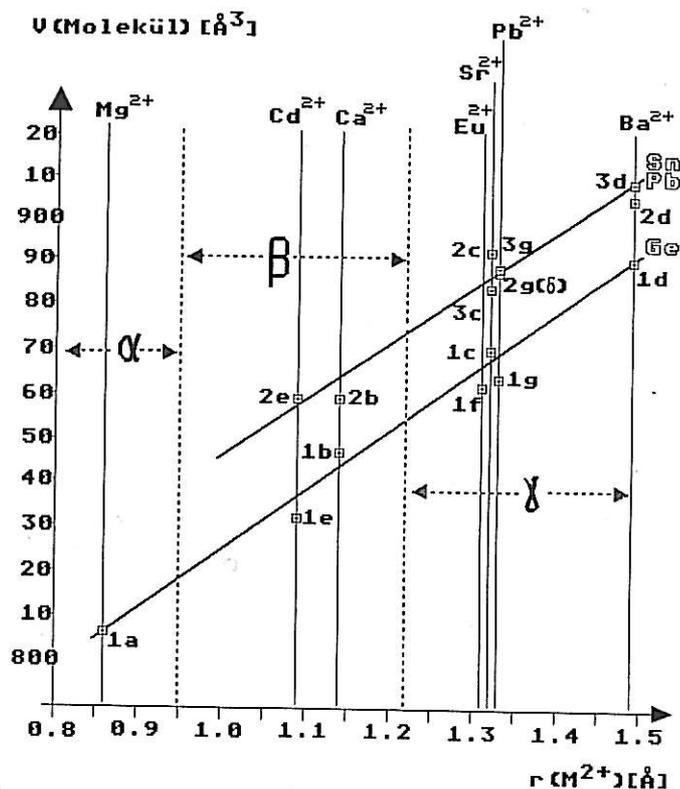


Abb. 1. Das Volumen eines Moleküls $\text{El}(\text{OtBu})_3\text{M}(\text{OtBu})_3\text{El}$ im Kristall in Abhängigkeit des Ionenradius $r(\text{M}^{2+})$ [14]. Die breiteren Buchstaben stehen für El, die schmälere für M und Buchstaben-Zahlen-Kombinationen bezeichnen die Verbindungen. α , β , γ und δ bezeichnen die unterschiedlichen Strukturtypen.

verlaufen, da die Anzahl der Reflexe vermehrt wird. Die Tieftemperaturphase von **1g** konnten wir bisher noch nicht charakterisieren. Es liegt jedoch nahe, daß das Molekül beim Phasenübergang zumindest die $\bar{3}(\text{S}_6)$ -Symmetrie verliert.

Blei-di-*tert*-butoxid (**3g**) ist nach Molmassenbestimmungen in Benzol trimer. Es unterscheidet sich demnach von Germanium-di-*tert*-butoxid und Zinn-di-*tert*-butoxid, die beide dimer vorliegen [8]. In einer kürzlich erschienenen Publikation wird **3g** im Unterschied zu unserem Befund als dimer beschrieben [24].

Strukturbestimmungen und Festkörper-NMR-Spektren

Von 11 Derivaten der allgemeinen Zusammensetzung $\text{El}(\text{OtBu})_3\text{M}(\text{OtBu})_3\text{El}$ wurden vollständige Röntgenstrukturanalysen durchgeführt, und zwar von **1a**, **1b**, **1e**, **1f**, **1g**, **2b**, **2e**, **2g**, **3c**, **3d** und **3g**. Zur Messung der Reflexe ($3^\circ < 2\theta < 45^\circ$) be-

	Unabhäng. Reflexe	„Unterdrückte“ Reflexe mit σ -Grenze	Anzahl d. Parameter	<i>R</i> -Wert	Gewichtsschema ^a	
					<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₂
1a	1914	272 (2 σ)	179	0,034	0,6687	0,00289
1b	2022	440 (2 σ)	161	0,054	0,7533	0,005794
1e	1930	711 (4 σ)	142	0,059	1,8783	0,001713
1f	730	102 (3 σ)	60	0,061	0,1727	0,047535
1g	754	73 (3 σ)	60	0,066	0,9276	0,0
2b	2263	302 (3 σ)	161	0,043	1,00	0,007469
2e	2096	600 (4 σ)	142	0,044	1,00	0,030969
2g	4432	1001 (3 σ)	209	0,046	1,00	0,009001
3c	704	148 (3 σ)	61	0,094	1,5237	0,005879
3d	795	275 (3 σ)	61	0,106	3,4050	0,003330
3g	775	355 (3 σ)	46	0,062	1,949	0,0

Tab. IV. Einige Daten zu den Strukturbestimmungen an **1a**, **1b**, **1e**, **1f**, **1g**, **2b**, **2e**, **2g**, **3c**, **3d** und **3g**. Gitterkonstanten und Raumgruppen vgl. Tab. III.

$$^a w = k_1/(\sigma_F)^2 + k_2 \cdot F^2.$$

nutzten wir ein Vierkreisdiffraktometer (Stoe/Siemens) mit MoK α -Strahlung, Omega/Theta-Scan und Graphitmonochromator. Bei allen bleihaltigen Verbindungen wurde neben der üblichen LP auch eine empirische Absorptions-Korrektur durchgeführt. Das Kristallmaterial war bei allen Bleiverbindungen nicht ideal, was die relativ schlechten *R*-Werte bzw. hohen Standardabweichungen erklärt. Die Strukturlösung erfolgte bei allen Verbindungen mit Hilfe der Patterson-Synthese und der Schweratomtechnik. Die Verfeinerungen sämtlicher Verbindungen, die dem orthorhombischen Strukturtyp β angehören, konnte nur sinnvoll durchgeführt werden, wenn man die Sauerstoffatome aufsplittete. Bei den Strukturen wurden die Wasserstoffatome insofern berücksichtigt, als wir sie zusammen mit den Kohlenstoffatomen (Standard-Methylgruppe) als feste Gruppe verfeinert haben. Die wichtigsten Daten zu den Strukturbestimmungen sind in der Tabelle IV aufgenommen (Raumgruppen, Gitterkonstanten siehe Tab. III). In den Tabellen V–VIII sind die Ortskoordinaten enthalten, während sich eine Auswahl von Bindungslängen und -winkeln in den Tabellen IX und X befindet. Die U_{ij} -Werte, vollständige Tabellen über Bindungslängen und -winkel sowie ein Vergleich von F_o - und F_c -Werten sind hinterlegt [15].

Von den Derivaten **1e**, **2e**, **2g** und **3g** wurden Festkörper-CP-MAS-Spektren erhalten. Im Falle von **2g** findet man im ^{119}Sn -Spektrum zwei Resonanzen im Verhältnis 1:1, was auf zwei unterschiedliche Zinnatome hindeutet. Dies steht im Einklang mit der Röntgenstrukturanalyse. Bei **1e** liegt das Resonanzsignal für das Cadmiumatom

bei $-29,5$ ppm, bei **2e** bei $+73,7$ ppm. Im Spektrum von **2e** deutet sich eine $^2J(^{113}\text{Cd}^{119/117}\text{Sn})$ -Kopplung von ~ 300 Hz an. Im ^{13}C -Spektrum von **1e** und **2e** findet man drei Resonanzen im ungefähren Verhältnis 1:3:2 für primäre und tertiäre Kohlenstoffatome. Im Vergleich zur Kristallstruktur sollte man eine größere Anzahl von Signalen erwarten (siehe weiter unten). Dieser Befund aus dem ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von **2e** im Vergleich zu dessen ^{119}Sn -CP-MAS-NMR-Spektrum belegt die Überlegenheit schwerer Spin- $1/2$ -Kerne beim Auffinden kristallographischer Nicht-äquivalenzen. Hier kommt der wesentlich größere Bereich der chemischen Verschiebung schwerer

Tab. V. Die Ortskoordinaten und der Parameter des Debye-Waller-Faktors (B-Wert der Formel $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ berechnet nach [23] aus u_{ij}) für die Atome der asymmetrischen Einheit von **1a** (Strukturtyp α).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B [Å ²]
Ge	0,29902(6)	0,99474(4)	0,05446(6)	3,60(4)
Mg	0,0000(0)	1,0000(0)	0,0000(0)	3,1(1)
O(1)	0,1952(3)	1,0503(2)	0,1473(4)	4,4(3)
O(2)	0,1404(3)	1,0300(2)	-0,1036(3)	4,4(3)
O(3)	0,1656(4)	0,9120(2)	0,0496(4)	4,5(3)
C(1)	0,2660(6)	1,1092(4)	0,2484(6)	4,5(5)
C(11)	0,3842(7)	1,0692(4)	0,3684(6)	7,3(6)
C(12)	0,1484(6)	1,1462(4)	0,2923(6)	5,5(5)
C(13)	0,3349(8)	1,1720(4)	0,1866(7)	7,1(7)
C(2)	0,1579(6)	1,0447(3)	-0,2310(6)	4,1(4)
C(21)	0,0067(6)	1,0660(4)	-0,3371(6)	5,2(5)
C(22)	0,2639(7)	1,1138(4)	-0,2080(7)	6,6(6)
C(23)	0,2227(7)	0,9724(4)	-0,2734(6)	6,1(5)
C(3)	0,2172(6)	0,8341(3)	0,0987(6)	4,1(4)
C(31)	0,2904(7)	0,7989(4)	0,0088(6)	6,0(6)
C(32)	0,0841(6)	0,7848(3)	0,0919(6)	5,5(5)
C(33)	0,3293(7)	0,8391(4)	0,2456(6)	5,4(5)

Tab. VI. Die Ortskoordinaten und der Parameter des Debye-Waller-Faktors (B-Wert der Formel $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ berechnet nach [23] aus u_{ij}) für die Atome der asymmetrischen Einheiten des Strukturtyps β (1b, 1e, 2b, 2e). Die Sauerstoffatome besitzen alle einen Besetzungsfaktor von 0,5.

Atom	x	y	z	B [Å ²]
Verbindung 1b				
Ge(1)	0,22676(6)	0,2500(0)	0,1153(1)	3,56(6)
Ge(2)	0,52352(6)	0,2500(0)	0,1479(1)	3,60(6)
Ca	0,3757(1)	0,2500(0)	0,1225(2)	3,03(9)
O(2)	0,2840(4)	0,2337(6)	0,2668(7)	3,1(2)
O(4)	0,4716(4)	0,2662(6)	-0,0102(7)	2,8(2)
O(1a)	0,2860(6)	0,1833(7)	0,021(1)	3,3(3)
O(1b)	0,2859(6)	0,3342(7)	0,065(1)	3,6(3)
O(3a)	0,4615(5)	0,3170(7)	0,231(1)	3,4(3)
O(3b)	0,4641(6)	0,1654(8)	0,190(1)	3,7(3)
C(1)	0,2624(6)	0,2500(0)	0,402(1)	3,9(6)
C(2)	0,2652(4)	0,3940(5)	-0,0278(9)	4,7(4)
C(3)	0,4979(5)	0,2500(0)	-0,143(1)	4,5(6)
C(4)	0,4810(4)	0,3947(5)	0,2825(8)	4,8(5)
C(11)	0,2208(6)	0,3239(7)	0,427(1)	7,3(6)
C(12)	0,3253(8)	0,2500(0)	0,492(1)	8(1)
C(21)	0,3293(6)	0,4365(7)	-0,076(1)	8,6(7)
C(22)	0,2283(7)	0,4451(8)	0,070(1)	10,1(9)
C(23)	0,2213(9)	0,372(1)	-0,146(1)	12(1)
C(31)	0,4392(7)	0,2500(0)	-0,242(1)	7,8(9)
C(32)	0,5413(9)	0,321(1)	-0,162(1)	12(1)
C(41)	0,4175(7)	0,4436(7)	0,310(1)	8,5(8)
C(42)	0,5312(7)	0,4425(7)	0,199(2)	9,7(8)
C(43)	0,5128(7)	0,3684(8)	0,415(1)	9,5(8)
Verbindung 1e				
Ge(1)	0,2250(1)	0,2500(0)	0,1095(2)	3,8(1)
Ge(2)	0,5232(1)	0,2500(0)	0,1537(2)	3,9(1)
Cd	0,37474(8)	0,2500(0)	0,1250(2)	3,45(7)
O(2)	0,2811(9)	0,230(1)	0,261(1)	3,2(4)
O(4)	0,4703(9)	0,269(1)	-0,003(1)	3,6(4)
O(1a)	0,287(1)	0,186(1)	0,007(2)	4,0(5)
O(1b)	0,2867(9)	0,332(1)	0,070(2)	3,3(4)
O(3a)	0,459(1)	0,313(1)	0,245(2)	3,5(5)
O(3b)	0,464(1)	0,166(1)	0,184(2)	3,9(5)
C(2)	0,263(1)	0,2500(0)	0,397(2)	5(1)
C(1)	0,2689(9)	0,396(1)	-0,031(2)	5,5(9)
C(4)	0,494(1)	0,2500(0)	-0,137(2)	5(1)
C(3)	0,479(1)	0,394(1)	0,289(2)	5,0(9)
C(21)	0,321(1)	0,2500(0)	0,493(2)	7,0(7)
C(22)	0,221(1)	0,176(1)	0,424(2)	6,8(5)
C(31)	0,416(1)	0,442(1)	0,312(2)	8,3(5)
C(32)	0,509(1)	0,370(1)	0,423(2)	9,2(6)
C(33)	0,524(1)	0,442(2)	0,201(2)	9,6(6)
C(11)	0,333(1)	0,436(1)	-0,073(2)	9,0(5)
C(12)	0,230(1)	0,446(2)	0,059(3)	9,9(6)
C(13)	0,231(1)	0,376(1)	-0,150(2)	9,7(5)
C(41)	0,435(2)	0,2500(0)	-0,232(3)	10(1)
C(43)	0,5356(9)	0,179(1)	-0,163(2)	9,3(4)

Atom	x	y	z	B [Å ²]
Verbindung 2b				
Sn(1)	0,21915(3)	0,2500(0)	0,11125(7)	3,74(5)
Sn(2)	0,53004(3)	0,2500(0)	0,15842(7)	3,75(4)
Ca	0,37514(8)	0,2500(0)	0,1250(2)	2,83(9)
O(2)	0,2841(3)	0,2350(6)	0,2706(8)	3,3(2)
O(4)	0,4712(3)	0,2636(6)	-0,0099(8)	3,4(2)
O(1a)	0,2900(4)	0,1769(6)	0,024(1)	2,8(2)
O(1b)	0,2879(6)	0,3386(7)	0,061(1)	4,7(3)
O(3a)	0,4568(5)	0,3240(6)	0,240(1)	3,2(2)
O(3b)	0,4599(5)	0,1648(7)	0,202(1)	3,4(2)
C(1)	0,2642(5)	0,2500(0)	0,409(1)	4,7(5)
C(2)	0,2711(4)	0,3972(4)	-0,0342(9)	4,6(4)
C(3)	0,4972(6)	0,2500(0)	-0,143(1)	4,8(6)
C(4)	0,4748(4)	0,3969(5)	0,289(1)	5,4(4)
C(11)	0,2246(5)	0,3210(6)	0,434(1)	6,7(5)
C(21)	0,3348(5)	0,4376(6)	-0,074(1)	8,8(7)
C(31)	0,4380(7)	0,2500(0)	-0,238(1)	8,8(9)
C(22)	0,2281(7)	0,4473(7)	0,055(2)	9,8(9)
C(12)	0,3286(6)	0,2500(0)	0,490(1)	8,0(8)
C(41)	0,4097(5)	0,4419(6)	0,314(1)	8,0(6)
C(42)	0,5234(6)	0,4443(6)	0,207(2)	10,4(9)
C(23)	0,2332(8)	0,3791(9)	-0,155(1)	10,8(9)
C(43)	0,5031(7)	0,3776(8)	0,424(1)	9,2(7)
C(32)	0,5409(7)	0,318(1)	-0,165(1)	12(1)
Verbindung 2e				
Sn(1)	0,21932(5)	0,2500(0)	0,1050(1)	4,31(6)
Sn(2)	0,53004(5)	0,2500(0)	0,1646(1)	4,26(6)
Cd	0,37525(5)	0,2500(0)	0,1273(1)	3,51(5)
O(2)	0,2847(5)	0,2311(7)	0,265(1)	3,7(3)
O(4)	0,4701(5)	0,2677(7)	-0,004(1)	3,4(3)
O(1a)	0,2907(7)	0,180(1)	0,015(2)	4,0(3)
O(1b)	0,2887(8)	0,336(1)	0,065(2)	4,2(3)
O(3a)	0,4565(6)	0,3202(9)	0,250(2)	3,6(3)
O(3b)	0,4594(7)	0,1642(9)	0,196(2)	4,2(3)
C(2)	0,2657(8)	0,2500(0)	0,402(2)	4,7(8)
C(4)	0,4942(7)	0,2500(0)	-0,140(1)	4,4(8)
C(1)	0,2769(6)	0,3948(7)	-0,036(1)	5,4(6)
C(3)	0,4710(7)	0,3977(7)	0,294(1)	5,5(6)
C(21)	0,328(1)	0,2500(0)	0,488(2)	8,0(5)
C(41)	0,434(1)	0,2500(0)	-0,227(2)	8,9(6)
C(22)	0,2233(8)	0,1784(9)	0,434(2)	7,7(4)
C(11)	0,3421(9)	0,438(1)	-0,064(2)	9,3(4)
C(12)	0,2354(9)	0,447(1)	0,052(2)	9,2(4)
C(13)	0,242(1)	0,373(1)	-0,162(2)	11,2(6)
C(42)	0,5343(9)	0,184(1)	-0,165(2)	9,6(5)
C(31)	0,4059(9)	0,437(1)	0,316(2)	8,5(4)
C(32)	0,501(1)	0,377(1)	0,425(2)	9,6(5)
C(33)	0,514(1)	0,447(1)	0,214(2)	10,9(5)

Tab. VII. Die Ortskoordinaten und der Parameter des Debye-Waller-Faktors (B-Wert der Formel $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ berechnet nach [23] aus u_{ij}) für die Atome der asymmetrischen Einheiten des Strukturtyps γ (1f, 1g, 3c, 3d, 3g).

Atom	x	y	z	B [Å ²]
Verbindung 1f				
Eu	0,0000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	3,72(8)
Ge	0,0000(0)	0,0000(0)	0,39608(5)	4,1(1)
O	-0,0279(9)	0,1347(8)	0,4344(2)	5,7(6)
C(1)	-0,011(1)	0,281(1)	0,4205(4)	5,2(8)
C(11)	-0,128(2)	0,254(2)	0,3831(6)	10(2)
C(12)	-0,046(3)	0,352(2)	0,4594(5)	10(2)
C(13)	0,148(2)	0,383(2)	0,4019(9)	11(2)
Verbindung 1g				
Pb	0,0000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	4,3(1)
Ge	0,0000(0)	0,0000(0)	0,39429(9)	4,3(2)
O	-0,030(1)	0,136(1)	0,4319(4)	7(1)
C(1)	-0,005(2)	0,283(2)	0,4206(6)	6(2)
C(11)	-0,118(3)	0,261(3)	0,384(1)	13(4)
C(12)	-0,040(5)	0,351(3)	0,4597(8)	15(4)
C(13)	0,151(3)	0,387(3)	0,407(1)	15(3)
Verbindung 3c				
Sr	0,0000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	3,6(4)
Pb	0,0000(0)	0,0000(0)	0,3847(1)	4,5(2)
O	-0,015(3)	0,150(4)	0,436(1)	6(3)
C(1)	-0,034(5)	0,274(5)	0,423(1)	4(3)
C(11)	-0,149(9)	0,229(7)	0,390(2)	14(8)
C(12)	-0,069(6)	0,322(4)	0,464(2)	13(5)
C(13)	0,109(7)	0,390(6)	0,401(5)	15(9)
Verbindung 3d				
Ba	0,0000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	4,8(3)
Pb	0,0000(0)	0,0000(0)	0,3844(1)	5,1(2)
O	-0,009(5)	0,164(5)	0,431(1)	8(4)
C(1)	-0,014(8)	0,291(9)	0,420(2)	7(6)
C(11)	-0,14(2)	0,25(1)	0,382(2)	18(9)
C(12)	-0,078(9)	0,334(8)	0,459(2)	12(8)
C(13)	0,12(1)	0,415(8)	0,406(1)	13(8)
Verbindung 3g				
Pb(1)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	5,0(2)
Pb(2)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,38417(5)	6,0(2)
O	-0,017(3)	0,148(3)	0,4331(6)	9(3)
C(1)	-0,032(4)	0,270(5)	0,4266(9)	10(4)
C(11)	-0,137(5)	0,239(6)	0,395(1)	14(2)
C(12)	-0,061(5)	0,327(5)	0,470(1)	19(2)
C(13)	0,112(5)	0,389(5)	0,410(1)	15(2)

Kerne zum Tragen. Darüber hinaus sind, wie in diesem Fall, von den Metallkernen üblicherweise sehr einfache Spektren zu erwarten, die keinerlei Zuordnungsprobleme verursachen.

Auch die Anisotropie der chemischen Verschiebung für die schweren Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne, wie ^{113}Cd ,

Tab. VIII. Die Ortskoordinaten und der Parameter des Debye-Waller-Faktors (B-Wert der Formel $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ berechnet nach [23] aus u_{ij}) für die Atome der asymmetrischen Einheit von **2g** (Strukturtyp δ).

Atom	x	y	z	B [Å ²]
Pb	0,19899(5)	0,37615(1)	0,39485(4)	4,28(4)
Sn(1)	0,0372(1)	0,39846(3)	0,08311(8)	5,76(7)
Sn(2)	0,3608(1)	0,34310(3)	0,69571(8)	5,99(7)
O(1)	0,361(1)	0,3214(3)	0,5269(8)	6,4(7)
O(2)	0,2563(9)	0,3962(4)	0,2089(8)	6,5(7)
O(3)	0,031(1)	0,3482(3)	0,1843(9)	6,1(7)
O(4)	0,1382(9)	0,3509(3)	0,5778(8)	5,4(6)
O(5)	0,014(1)	0,4261(3)	0,2315(9)	6,7(7)
O(6)	0,383(1)	0,3977(3)	0,6222(9)	7,2(8)
C(1)	0,422(2)	0,2862(5)	0,507(2)	8(1)
C(11)	0,401(2)	0,2838(7)	0,368(2)	10,7(6)
C(12)	0,584(4)	0,282(1)	0,606(3)	17(1)
C(13)	0,344(3)	0,2517(9)	0,528(2)	13,4(8)
C(2)	0,378(1)	0,4006(5)	0,180(1)	6(1)
C(21)	0,518(3)	0,4028(8)	0,301(2)	11,6(6)
C(22)	0,370(2)	0,4386(7)	0,106(2)	10,3(5)
C(23)	0,378(3)	0,3671(8)	0,100(2)	11,9(7)
C(3)	-0,082(2)	0,3176(5)	0,139(2)	7(1)
C(31)	-0,233(3)	0,338(1)	0,099(2)	13,4(8)
C(32)	-0,085(3)	0,2987(9)	0,019(3)	14,0(8)
C(33)	-0,047(2)	0,2883(7)	0,247(2)	9,3(5)
C(4)	0,032(2)	0,3574(5)	0,620(2)	7(1)
C(41)	0,058(3)	0,3938(9)	0,695(2)	11,8(7)
C(42)	0,020(3)	0,3243(9)	0,705(2)	13,0(7)
C(43)	-0,117(3)	0,357(1)	0,503(3)	13,7(8)
C(5)	-0,036(2)	0,4642(4)	0,233(2)	6(1)
C(51)	-0,187(3)	0,469(1)	0,134(3)	14,3(8)
C(52)	0,057(4)	0,498(1)	0,203(4)	20(1)
C(53)	-0,030(4)	0,475(1)	0,369(3)	18(1)
C(6)	0,483(2)	0,4273(6)	0,683(2)	7(1)
C(61)	0,451(3)	0,462(1)	0,596(2)	12,8(7)
C(62)	0,479(3)	0,4385(8)	0,809(2)	12,2(7)
C(63)	0,633(3)	0,4135(9)	0,709(3)	13,3(8)

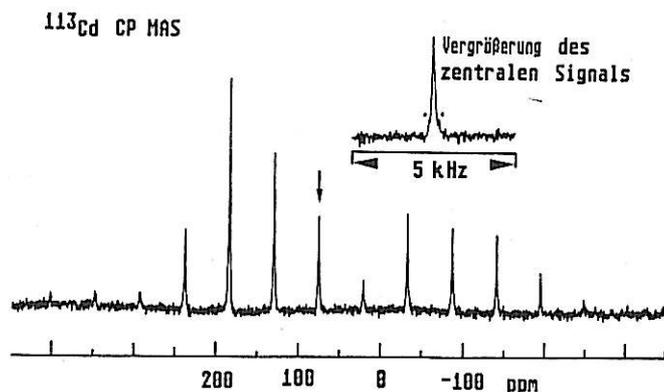
^{119}Sn oder ^{207}Pb ist wesentlich größer als etwa für ^{13}C . Speziell im Fall von Sn(II)- und Pb(II)-Verbindungen kann dies Probleme verursachen: so war es bei der von uns verwendeten Magnetfeldstärke von 7 T unmöglich, von der Verbindung **3g** ein ^{207}Pb -CP-MAS-Spektrum zu erhalten – eine Anisotropie von wahrscheinlich mehr als 5000 ppm verhindert dies. Immerhin beträgt die Anisotropie der ^{119}Sn -chemischen Verschiebung in diesen Verbindungen schon *ca.* 1000 ppm.

Andererseits ist naturgemäß die zusätzliche Information aus den spinning-sideband-Mustern der schweren Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne nützlich, besonders im Zusammenhang mit den hier vorliegenden strukturellen Daten. Wir finden in den ^{119}Sn -CP-MAS-Spektren von **2e** und **2g** typische Muster für einen

Tab. IX. Gemittelte wichtige Abstände [Å] und Winkel [°] in Verbindungen des Typs $\text{El}(\text{OtBu})_3\text{M}(\text{OtBu})_3\text{El}$.

	El	M	El-O	M-O	C-O	O...O ^a	M...El	El...M...El	O-El-O	O-M-O ^b	Winkel-summe	<i>tert</i> -C...C ^c
1a	Ge	Mg	1,899(3)	2,119(4)	1,433(6)	2,518(6)	2,763(1)	180°	83,1(1)°	72,9(1)°	357,9(2)°	z 4,85(2) i 4,87(2) Δ -0,02
1b	Ge	Ca	1,903(10)	2,36(1)	1,45(2)	2,59(2)	2,999(2)	176,5(1)°	85,9(5)°	66,6(5)°	352,4(5)°	z 5,31(3) i 4,89(3) Δ 0,42
1e	Ge	Cd	1,893(9)	2,33(1)	1,46(2)	2,575(9)	2,984(3)	177,5(1)°	85,1(3)°	66,8(3)°	347,9(6)°	z 5,18(4) i 4,89(3) Δ 0,29
1f	Ge	Eu	1,894(7)	2,496(6)	1,43(1)	2,57(1)	3,174(1)	180°	85,8(2)°	62,2(2)°	356,2(4)°	z 5,62(2) i 4,91(2) Δ 0,71
1g	Ge	Pb	1,90(1)	2,57(1)	1,40(2)	2,63(2)	3,234(3)	180°	87,1(3)°	61,1(3)°	355,4(9)°	z 5,62(2) i 4,89(2) Δ 0,73
2b	Sn	Ca	2,087(9)	2,37(1)	1,43(1)	2,73(3)	3,133(3)	176,4(1)°	81,8(2)°	70,4(1)°	353,7(9)°	z 5,19(3) i 5,05(2) Δ 0,14
2c	Sn	Sr	2,078(3)	2,523(3)	1,418(9)	2,735(6)	3,319(1)	180°	82,3(1)°	65,6(1)°	359,5(9)°	z 5,49(1) i 5,09(1) Δ 0,40
2e	Sn	Cd	2,080(9)	2,34(1)	1,45(2)	2,71(3)	3,121(3)	177,2(2)°	81,1(2)°	70,5(2)°	350,6(9)°	z 5,05(2) i 5,04(2) Δ 0,01
2g	Sn	Pb	2,074(8)	2,56(2)	1,40(2)	2,73(2)	3,361(1)	173,5(1)°	82,5(4)°	64,6(3)°	357,1(9)°	z 5,41(5) i 5,06(8) Δ 0,35
3c	Pb	Sr	2,21(2)	2,47(2)	1,43(3)	2,80(2)	3,373(2)	180°	79(1)°	69(1)°	360(1)°	z 5,41(2) i 5,18(2) Δ 0,23
3d	Pb	Ba	2,22(3)	2,73(3)	1,35(6)	2,96(3)	3,539(3)	180°	83,7(8)°	65,9(8)°	360(1)°	z 5,76(3) i 5,23(3) Δ 0,53
3g	Pb	Pb	2,16(2)	2,55(2)	1,34(4)	2,78(3)	3,425(2)	180°	80,1(5)°	66,2(5)°	360(1)°	z 5,29(2) i 5,08(2) Δ 0,21

^a Der kürzeste Abstand zwischen Sauerstoffatomen innerhalb der $\text{El}(\text{OtBu})_3$ -Gruppe; ^b Winkel in der trigonalen Bipyramide MO_3El ; ^c Abstände zwischen tertiären Kohlenstoffatomen der *tert*-Butylgruppen; z: kürzeste Abstände zwischen zwei $\text{El}(\text{OtBu})_3$ -Gruppen, i: Abstände innerhalb der $\text{El}(\text{OtBu})_3$ -Gruppen.



annähernd axial-symmetrischen Tensor der Abschirmung, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse. Auch in den ¹¹³Cd-CP-MAS-NMR-Spektren von **1e** und **2e** (siehe Abb. 2) findet sich ein für annähernde axiale Symmetrie typisches spinning-sideband-Muster.

Abb. 2. ¹¹³Cd-CP-MAS-NMR-Spektrum von **2e**. Das „centre band“ ist durch einen Pfeil gekennzeichnet. Zusätzlich wird als Ausschnitt das „centre band“ mit den zugehörigen ^{117/119}Sn-Satelliten, entsprechend ²J(¹¹³Cd^{117/119}Sn) (*) gezeigt.

Bindungslängen [Å]

Sn(1)···Pb	3,365(1)	Sn(2)···Pb	3,357(1)
O(1)–Pb	2,504(8)	O(2)–Pb	2,545(9)
O(3)–Pb	2,495(8)	O(4)–Pb	2,585(8)
O(5)–Pb	2,625(9)	O(6)–Pb	2,606(9)
O(2)–Sn(1)	2,067(8)	O(3)–Sn(1)	2,07(1)
O(5)–Sn(1)	2,051(9)	O(1)–Sn(2)	2,089(9)
O(4)–Sn(2)	2,088(8)	O(6)–Sn(2)	2,08(1)
C(1)–O(1)	1,40(2)	C(2)–O(2)	1,41(2)
C(3)–O(3)	1,45(2)	C(4)–O(4)	1,37(2)
C(5)–O(5)	1,38(2)	C(6)–O(6)	1,38(2)
C–C (Mittel):	1,52		

Bindungswinkel [°]

Sn(2)···Pb···Sn(1)	173,44(8)	O(2)–Pb–O(1)	113,1(3)
O(3)–Pb–O(1)	108,6(3)	O(3)–Pb–O(2)	64,7(3)
O(4)–Pb–O(1)	64,8(3)	O(4)–Pb–O(2)	176,1(3)
O(4)–Pb–O(3)	112,5(3)	O(5)–Pb–O(1)	172,1(3)
O(5)–Pb–O(2)	64,0(3)	O(5)–Pb–O(3)	63,5(3)
O(5)–Pb–O(4)	117,6(3)	O(6)–Pb–O(1)	65,5(3)
O(6)–Pb–O(2)	117,8(3)	O(6)–Pb–O(3)	174,0(3)
O(6)–Pb–O(4)	64,8(3)	O(6)–Pb–O(5)	122,4(3)
O(3)–Sn(1)–O(2)	81,3(4)	O(4)–Sn(2)–O(1)	81,5(3)
O(5)–Sn(1)–O(2)	83,5(4)	O(5)–Sn(1)–O(3)	81,6(4)
O(6)–Sn(2)–O(1)	83,2(4)	O(6)–Sn(2)–O(4)	83,7(4)
Sn(2)–O(1)–Pb	93,5(3)	C(1)–O(1)–Pb	137,6(9)
C(1)–O(1)–Sn(2)	128,6(9)	Sn(1)–O(2)–Pb	93,1(3)
C(2)–O(2)–Pb	139,4(8)	C(2)–O(2)–Sn(1)	127,1(8)
Sn(1)–O(3)–Pb	94,4(3)	C(3)–O(3)–Pb	136,5(9)
C(3)–O(3)–Sn(1)	125,1(9)	Sn(2)–O(4)–Pb	91,2(3)
C(4)–O(4)–Pb	136,9(9)	C(4)–O(4)–Sn(2)	124,7(8)
Sn(1)–O(5)–Pb	91,2(3)	C(5)–O(5)–Pb	137,3(9)
C(5)–O(5)–Sn(1)	127,2(9)	Sn(2)–O(6)–Pb	90,9(3)
C(6)–O(6)–Pb	140(1)	C(6)–O(6)–Sn(2)	128(1)
C–C–C (Mittel):	108,8		
C–C–O (Mittel):	110,1		

Tab. X. Die wichtigsten Abstände und Winkel in der Verbindung **2g**.

Für eine prinzipiell mögliche, quantitative Analyse der Tensor-Komponenten in diesen ^{113}Cd - und ^{119}Sn -CP-MAS-NMR-Spektren ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis unzureichend. Schließlich wurden von **2e** (bei **1e** findet man in Lösung und bei Raumtemperatur keine Resonanz im ^{113}Cd -Spektrum, was offenbar mit „Bewegungen“ im Molekül zusammenhängt; auch das ^{113}Cd -Signal von **2e** ist verbreitert und stark temperaturabhängig) die ^{119}Sn - und ^{113}Cd -NMR-Spektren auch in Lösung erhalten ($\delta^{119}\text{Sn}$ –225 ppm, $^2J(^{119}\text{Sn}^{113}\text{Cd}) = 39$ Hz; $\delta^{113}\text{Cd} +92,8$ ppm). Die recht ähnliche ^{113}Cd -Verschiebung in Lösung und im Festkörper spricht dafür, daß sich die Koordination am Cadmium nicht oder nur geringfügig ändert. Zumindest bei Raumtemperatur in Lösung muß auch der festkörperanaloge Molekülverband

erhalten bleiben – andernfalls ließe sich nicht erklären, warum auch in Lösung $^2J(^{119}\text{Sn}^{113}\text{Cd})$ beobachtet wird. Allerdings erfährt diese Kopplungskonstante eine drastische Änderung (*ca.* 300 Hz im Festkörper, 39 Hz in Benzol), auch $\delta^{119}\text{Sn}$ ändert sich um *ca.* 100 ppm. Etwas spekulativ ließen sich diese beiden Unterschiede zwischen Festkörper und Lösung allein durch Änderung von Bindungswinkeln erklären und damit mit dem weiter vorne vorgestellten Modell für die Cadmiumverbindung **1e**. Ohne weitere temperaturabhängige ^{13}C -, ^{113}Cd - und ^{119}Sn -NMR-Untersuchungen in Lösung läßt sich dieser Vorschlag aber nicht beweisen.

Beim Bleiderivat **3g** registriert man im ^{13}C -Spektrum im Festkörper nur 2 Signale, die einem tertiären und einem primären Kohlenstoffatom

zugeordnet werden können. Bei Raumtemperatur ist demnach die S_6 -Symmetrie des Moleküls auch NMR-spektroskopisch bestätigt.

Die Kristallstrukturen

Die Kristallstrukturen der unterschiedlichen Strukturtypen α , β und γ bedürfen einer kurzen Erläuterung. In Abb. 3 sind die Lagen der Schweratome für die drei Strukturen herausgezeichnet. Wie man durch Vergleich erkennen kann, liegen allen drei Strukturen hexagonale Netze von dichtest gepackten Molekülen zugrunde. Die Moleküle, die in einer „Wasserstoffhaut“ eingepackt sind, weisen untereinander typische van-der-Waals-Kontakte auf.

Die Anordnung der Moleküle im Strukturtyp γ kommt einer dichtesten Kugelpackung sehr nahe, wobei die dreizähligen Achsen der Moleküle ($El \cdots M \cdots El$) in Richtung der hexagonalen c -Achse liegen. Bei α ist eine nahezu perfekte hexagonale Molekülschicht in der (100)-Ebene zu erkennen ($b:c = 1,725$, ideal wäre: $\sqrt{3}:1 = 1,732$). Die darüber liegende Schicht ist wegen des monoklinen Winkels in [001]-Richtung versetzt, wobei

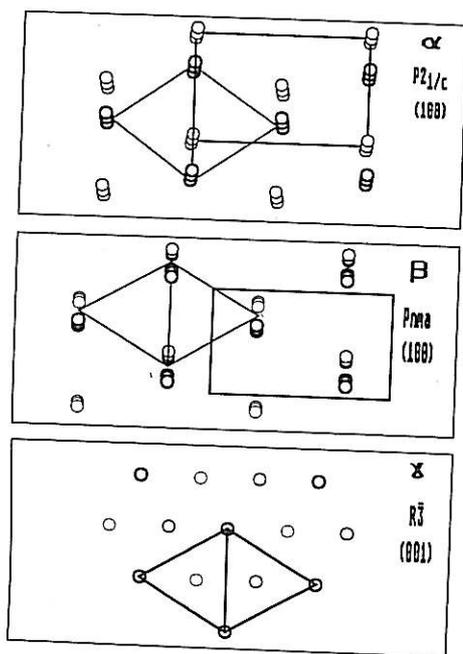


Abb. 3. Die drei Strukturtypen α , β und γ . Zur besseren Übersicht sind nur die Lagen der Metallatome $El \cdots M \cdots El$ gezeichnet. Bei der γ -Struktur blickt man direkt auf die $El \cdots M \cdots El$ -Achse, weshalb nur ein Metallatom pro $El \cdots M \cdots El$ -Einheit zu erkennen ist. Atome, die näher am Betrachter sind, erscheinen dicker.

die Moleküle aus den beiden Schichten über Inversionszentren ideale Kontakte untereinander haben (vgl. [16]). Die Anordnung der Moleküle im Strukturtyp β unterscheidet sich von den anderen beiden insofern, als hier eine hexagonal dichteste „Zylinderpackung“ realisiert ist. In den in [100]-Richtung verlaufenden „Zylindern“ wechseln sich die Moleküle in Form der typischen „Fischgrätenanordnung“ [16] ab, orientiert man sich an den $El \cdots M \cdots El$ -Achsen. Das b/c -Verhältnis beträgt z. B. bei **1b** 1,708. Die Raumgruppe der δ -Struktur ist für Moleküle ohne Symmetrieelement unter Gesichtspunkten der Packung ideal [16].

Diskussion der Molekülstrukturen

Als Ergebnis der Strukturanalysen ist jeweils ein Vertreter der unterschiedlichen Strukturtypen α , β , γ und δ , nämlich **1a**, **2b**, **3c** und **2g** in den Abbildungen 4–7 dargestellt. Hieraus kann auch die Atomnummerierung abgelesen werden. Wie aus der vergleichenden Betrachtung zu ersehen, unterscheiden sich die Moleküle in ihrem Aufbau nur wenig. Eine Ausnahmestellung nimmt lediglich die Verbindung **2g** ein, die als einzige deutlich verzerrt ist (Punktsymmetrie $1(C_1)$, siehe auch Tab. X) und die auch nicht annähernd einer $\bar{3}(S_6)$ -Symmetrie nahekommt. Alle anderen Strukturen zeichnen sich dadurch aus, daß das Molekül entweder kristallographische $\bar{3}(S_6)$ -Symmetrie (Strukturtyp γ) oder niederere Symmetrieelemente wie $\bar{1}(C_i)$ (Strukturtyp α) oder $m(C_s)$ („gemitteltes“ Molekül der Struktur β) besitzen. Die gefundenen Punktsymmetrien hängen alle über die gemeinsame Obergruppe $3m(D_{3d})$ zusammen, wobei der „Symmetrieabbau“ zu $\bar{3}(S_6)$ (Faktor 2) geringer ist als zu $\bar{1}(C_i)$, $m(C_s)$ (jeweils Faktor 6) oder $1(C_1)$ (Faktor 12). Untersucht man sämtliche Derivate der Zusammensetzung $El(OtBu)_3M(OtBu)_3El$ im Detail, so findet man, daß die Abweichung von der $3m(D_{3d})$ -Symmetrie außer bei **1b**, **1e**, **2b**, **2e** und **2g** nur gering ist. Es ist daher anzunehmen, daß den freien Molekülen außerhalb des Kristallgitters diese Symmetrie zukommt (siehe auch voriges Kapitel).

Das bereits bei **2c** und **2d** gefundene Doppelkäfigsystem (mit zwei an einer gemeinsamen Ecke (M) verknüpften, trigonalen Bipyramiden ($El(O)_3M$) [3]) ist bei allen Verbindungen realisiert. Die *tert*-Butylgruppen sind so ausgerichtet, daß

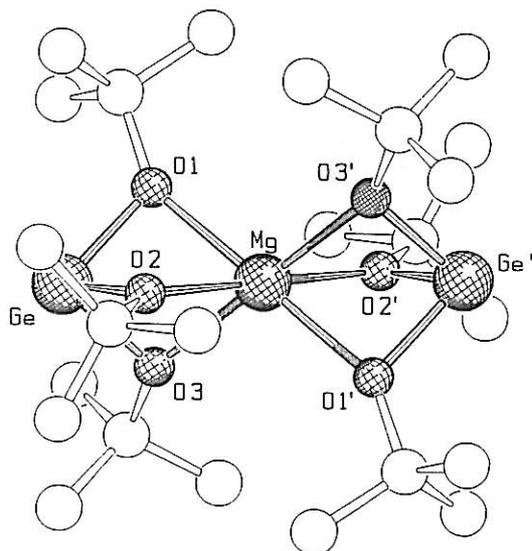


Abb. 4. Die Molekülstruktur von 1a.

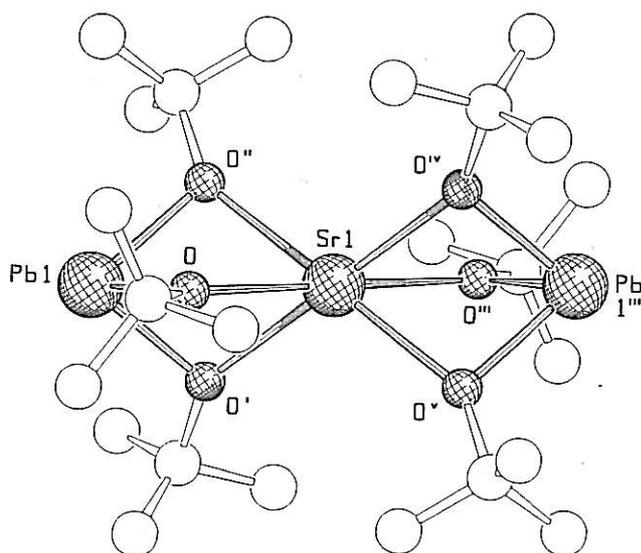


Abb. 6. Die Molekülstruktur von 3c.

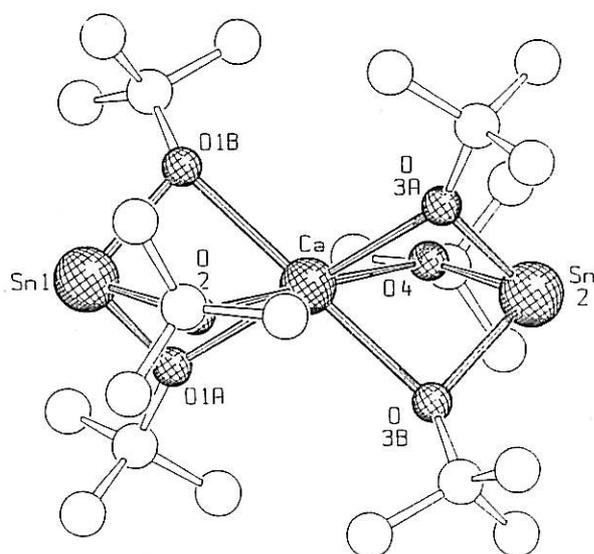


Abb. 5. Die Molekülstruktur von 2b. Es ist nur eines der möglichen Isomeren (nämlich RS) gezeichnet.

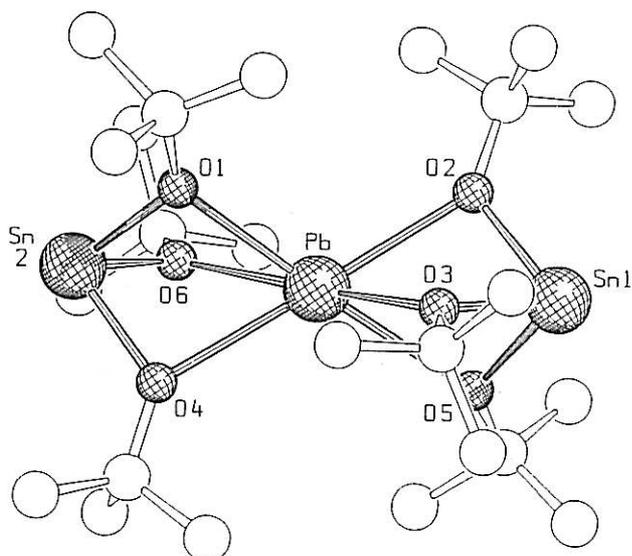


Abb. 7. Die Molekülstruktur von 2g.

immer eine Methylgruppe auf das mittlere Metallatom M weist, während die beiden anderen nach außen auf die El-Atome ausgerichtet sind. Außerdem entsteht durch diese Anordnung eine „Verzahnung“ der *tert*-Butylgruppen, so daß das mittlere Metallatom M in einem „Kranz“ von sechs Methylgruppen zu liegen kommt. Während die Elemente El = Ge, Sn, Pb trigonal pyramidal von den Sauerstoffatomen umgeben sind, befindet sich das mittlere Metallatom in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung. Die Sauerstoffatome sind im Falle der schweren Zentralatome Eu, Sr und Ba

weitgehend trigonal planar koordiniert, bei den leichteren Zentralatomen sind sie trigonal pyramidal. Die steilste Sauerstoffpyramide wird beim Derivat 1e angetroffen (Tab. IX).

Die zahlreichen Strukturdaten – Tab. IX faßt die wichtigsten, gemittelten zusammen – machen es möglich, in eine genauere Analyse der Parameter einzutreten, die den Aufbau der Moleküle $\text{El}(\text{OtBu})_3\text{M}(\text{OtBu})_3\text{El}$ beeinflussen. Zunächst fällt auf, daß innerhalb der Reihe Germanate, Stannate und Plumbate der El–O-Abstand weitgehend konstant ist, wobei erwartungsgemäß mit steigen-

der Ordnungszahl des Elementes El der Abstand zum Sauerstoffatom zunimmt. Der Ge-O-Abstand liegt in einem Bereich von 1,893(9) (1a) bis 1,903(9) Å (1e), Sn-O zwischen 2,074(8) (2g) und 2,087(9) Å (2b) und Pb-O zwischen 2,16(2) (3g) und 2,22(2) Å (3c) (vgl. auch Tab. IX). Der Pb-O-Abstand variiert also am stärksten, wobei insbesondere der kurze Abstand im Derivat 3g ins Auge fällt (siehe auch weiter unten), der aber aufgrund der großen Standardabweichungen zu relativieren ist.

Trägt man den M-O-Abstand als Funktion der effektiven Ionenradien von M^{2+} [14] auf (Abb. 8), so findet man eine lineare Abhängigkeit; das Element El beeinflusst diesen Abstand nicht. Allein die Größe des Metallatoms M bestimmt also die Bindungslänge zum Sauerstoffatom. In ihren Absolutwerten liegen die M-O-Abstände in einem Bereich, den man von den Oxiden bzw. Hydroxiden dieser Metalle kennt (MgO: 2,107, Mg(OH)₂: 2,172, CaO: 2,405, Ca(OH)₂: 2,344, SrO: 2,580, BaO: 2,770, CdO: 2,348, Cd(OH)₂: 2,323, EuO: 2,572 Å [17]).

Der intramolekulare, nichtbindende M...El-Abstand ist, wie aus Abb. 9 hervorgeht, für die

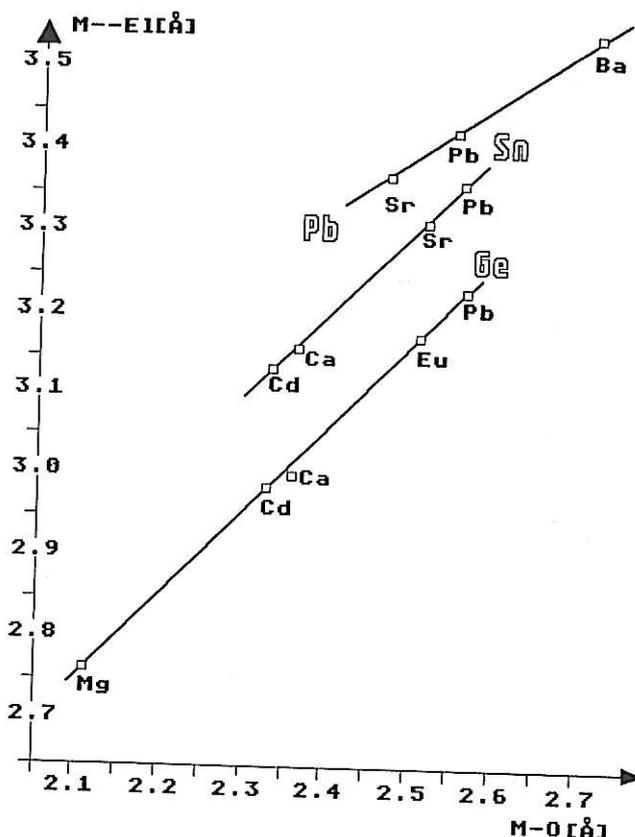


Abb. 9. Zur Korrelation des M...El- und M-O-Abstandes. Die dickeren Buchstaben für El, die kleineren für M in den Verbindungen $El(OtBu)_3M(OtBu)_3El$.

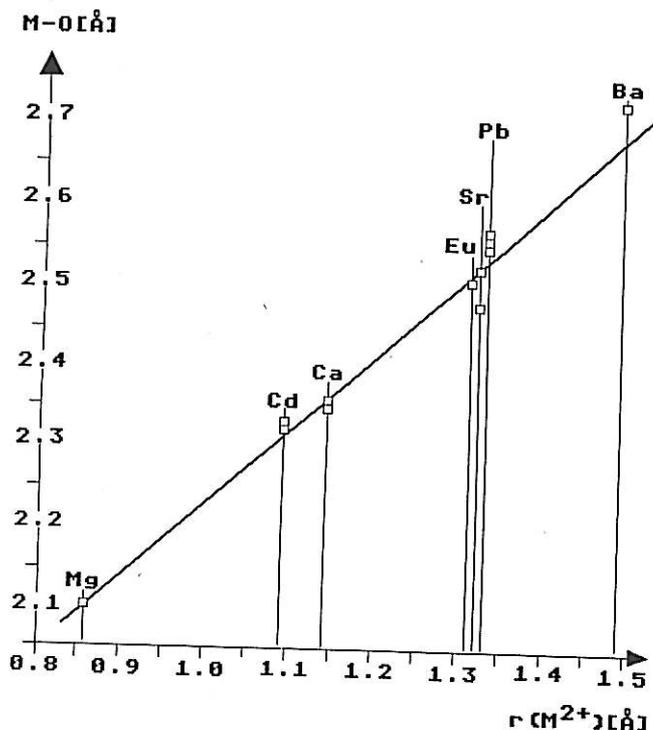


Abb. 8. Die Verteilung der M-O-Abstände in Abhängigkeit von $r(M^{2+})$ für die strukturell charakterisierten Verbindungen $El(OtBu)_3M(OtBu)_3El$.

Germanate, Stannate und Plumbate linear vom M-O-Abstand abhängig. Die drei Geraden in Abb. 9 verlaufen annähernd parallel zueinander. Unter Berücksichtigung der Zusammenhänge von Abb. 8 folgt hieraus, daß ausschließlich die Größe von M und El den M...El-Abstand beeinflussen.

Sehr aufschlußreich ist ein Auftragen des M-O-Abstandes gegen den Winkel O-El-O bzw. O-M-O, wobei man berücksichtigen sollte (siehe oben), daß der M-O-Abstand eine Funktion des Radius von M ist (Abb. 10 und 11). Zunächst stellt man fest, daß der O-El-O-Winkel mit größer werdendem Metall M linear ansteigt. Die Steigung der Geraden ist jedoch für die Germanate (0,065°/pm), Stannate (0,0215°/pm) und Plumbate (0,16°/pm) sehr unterschiedlich. Man kann aus diesen Zahlen die Schlußfolgerung ziehen, daß die Tri(*tert*-butoxi)plumbatgruppe auf die Größe der zentralen Metalle wesentlich mehr reagiert als die entsprechende -germanat- oder

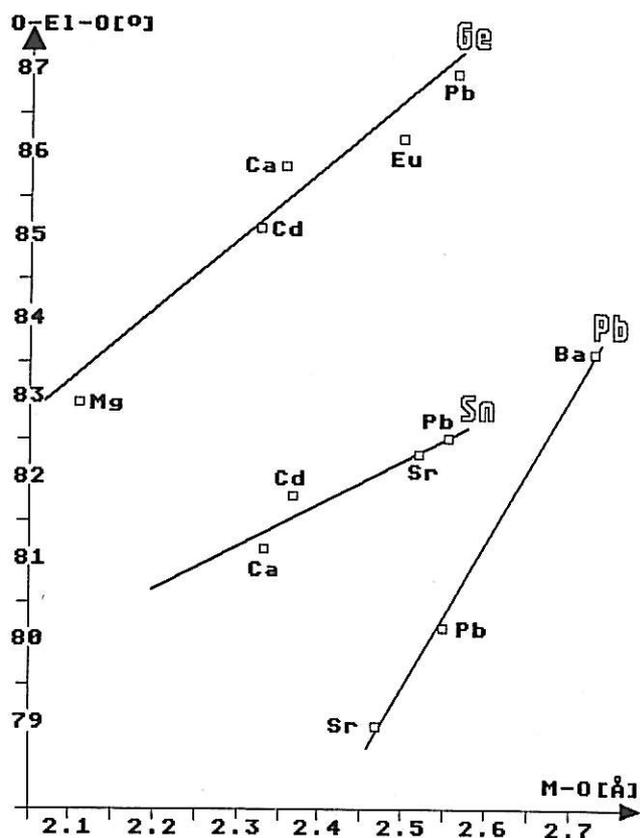


Abb. 10. Zur Korrelation des mittleren O-El-O-Winkels und des M-O-Abstandes (s. a. Abb. 9).

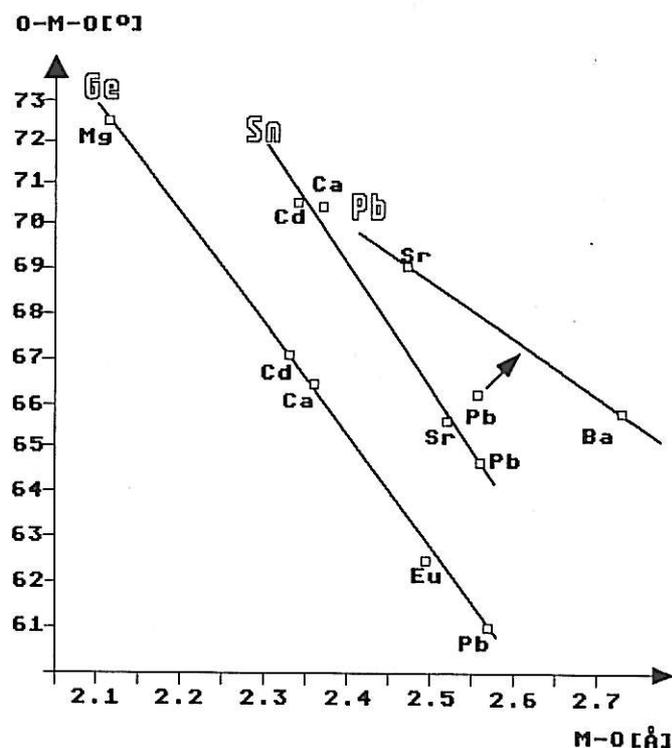


Abb. 11. Zur Korrelation des mittleren O-M-O-Winkels und des M-O-Abstandes (s. a. Abb. 9).

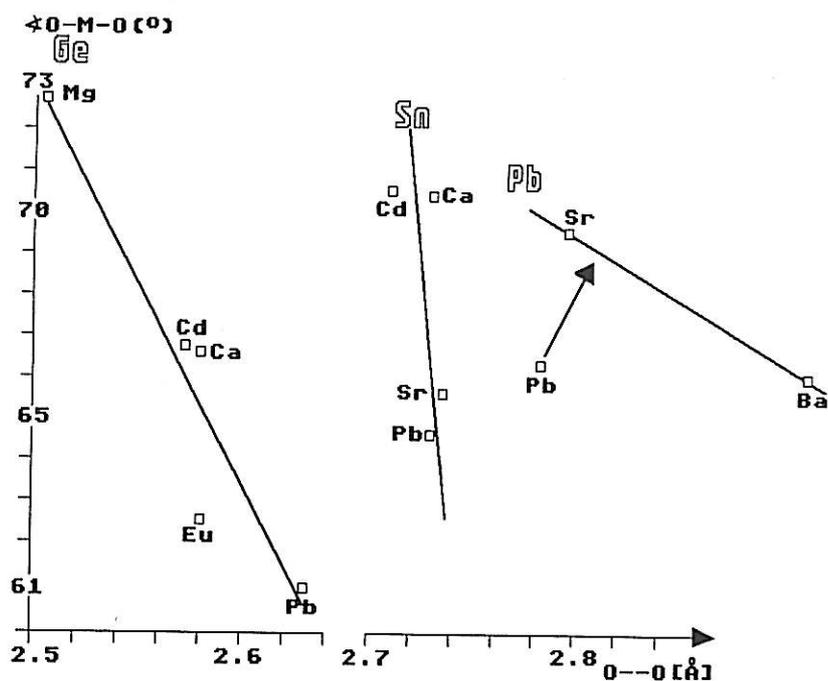
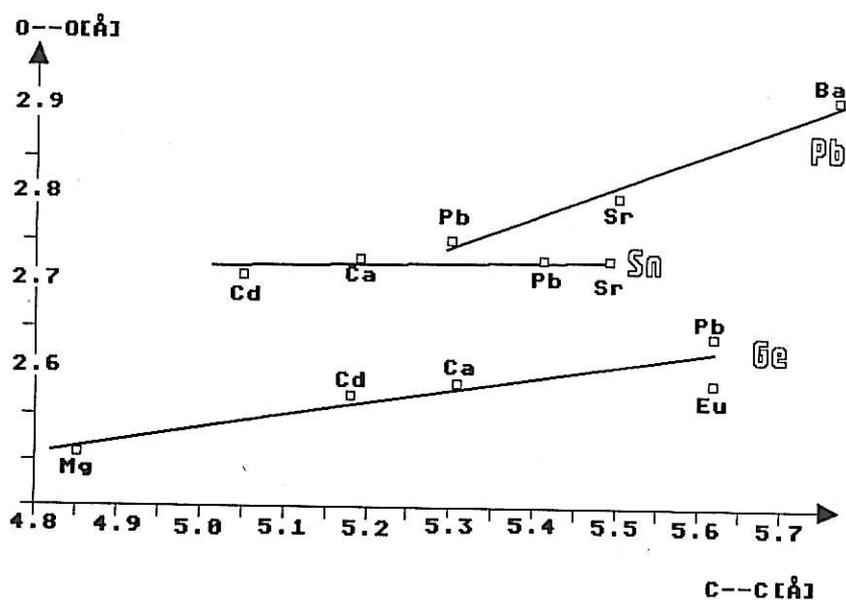
-stannatgruppe. Es ergibt sich demnach folgende Reihenfolge der „Weichheit“ von Elementen El(II): $\text{Sn} < \text{Ge} < \text{Pb}$. Überraschenderweise folgt diese Einteilung nicht der Stellung der Elemente im Periodensystem!

Der O-M-O-Winkel, der zum O-El-O-Winkel komplementär ist, nimmt nach Abb. 11 mit steigendem M-O-Abstand erwartungsgemäß ab. Die Abnahme beträgt bei den Plumbaten $-0,21^\circ/\text{pm}$, bei den Germanaten $-0,25^\circ/\text{pm}$ und bei den Stannaten $-0,29^\circ/\text{pm}$, bewegt sich also in einem viel engeren Bereich als bei den O-El-O-Winkeln. Es fällt auf, daß der Wert der Verbindung **3g** nicht auf die Gerade der Plumbate paßt.

Noch deutlicher ist die Ausnahmestellung der Verbindung **3g** zu erkennen, wenn man den O-M-O-Winkel als Funktion des nichtbindenden O...O-Abstandes der trigonalen ElO_3M -Bipyramiden aufträgt (Abb. 12). Diese Auftragung un-

terstreicht übrigens noch einmal eindrucksvoll die zunehmende „Weichheit“ der Atome Sn, Ge und Pb, erkenntlich an den abnehmenden Steigungen der Geraden. Wie zu ersehen ist, scheint das zentrale Bleiatom in **3g** eine außergewöhnliche Anziehungskraft auf die Sauerstoffatome auszuüben, was offenbar dieses trimere Blei(II)-alkoholat von allen anderen Verbindungen unterscheidet. Der Polaritätsunterschied zwischen El und M ist bei **3g** von allen Verbindungen der geringste, da El und M identische Atome sind und sich nur in den Koordinationszahlen unterscheiden.

In einem letzten Schaubild (Abb. 13) sind die nichtbindenden O...O- und C...C-Abständen gegenübergestellt, die von den zentralen tertiären Kohlenstoffatomen benachbarter, aber unterschiedlichen Bipyramiden angehörenden *tert*-Butylgruppen ausgehen. Wie zu ersehen ist, ändert sich der O...O-Abstand trotz erheblicher Varianz in der

Abb. 12. Zur Korrelation des O-M-O-Winkels und des O...O-Abstandes innerhalb der $\text{El}(\text{OtBu})_3$ -Gruppe (s. a. Abb. 9).Abb. 13. Zur Korrelation des O...O-Abstandes innerhalb der $\text{El}(\text{OtBu})_3$ -Gruppe und des C...C-Abstandes zwischen tertiären Kohlenstoffatomen, die unterschiedlichen $\text{El}(\text{OtBu})_3$ -Gruppen angehören.

Distanz der *tert*-Butylgruppen, die bis zu 1 Å betragen kann, nur wenig. Die geringste Steigung weisen die Stannate auf, gefolgt von den Germanaten und Plumbaten. Es ist gleichzeitig deutlich zu erkennen, daß die Größe des Zentralatoms M einen erheblichen Effekt auf die intramolekulare Distanz der *tert*-Butylgruppen hat. Innerhalb des „Kranzes“ von *tert*-Butylgruppen in den trigona-

len Bipyramiden $\text{El}(\text{OtBu})_3\text{M}$ ist andererseits der *tert*-Butyl-*tert*-Butyl-Abstand annähernd konstant, wie aus Tab. IX zu ersehen ist (Varianz bei $\text{Ge}(\text{OtBu})_3$: 4,87–4,91 Å, bei $\text{Sn}(\text{OtBu})_3$: 5,04–5,09 Å, bei $\text{Pb}(\text{OtBu})_3$: 5,08–5,23 Å).

Wie bereits erwähnt, besitzt die Cadmiumverbindung **1e** mit einer mittleren Winkelsumme von $379,9(6)^\circ$ die steilsten Pyramiden an den Sauer-

stoffatomen. Die Röntgenbeugung liefert (wegen der speziellen Lage der Moleküle) nur eine gemittelte Strukturinformation (neben **1e** weisen auch die Strukturen von **1b**, **2b** und **2e** dasselbe Phänomen auf). Versucht man, diese als Überlagerung von unterschiedlichen Molekülen zu interpretieren, so ergeben sich u. a. die in Abb. 14 dargestellten Strukturen. Dabei berücksichtigt man bei der „Auflösung“ der Überlagerung, daß nur solche Moleküle „sinnvoll“ sind, die einen ausreichend großen O···O-Abstand innerhalb der $\text{Ge}(\text{OtBu})_3$ -Gruppe besitzen (O···O minimal etwa 2,45 Å). Neben einem Isomer, das man aufgrund der „Drehrichtung“ der *tert*-Butoxigruppen als R/S- bzw. S/R-Verbindung bezeichnen kann, ergeben sich die Spiegelbildenantimeren S/S und R/R. Dabei könnte der Kristall auch prinzipiell nur aus S/S- und R/R-Enantiomeren aufgebaut sein. Wie im NMR-Teil ausgeführt, kann man Bewegungen dieser Isomere auch in Lösung verfolgen. Beim Durchschwingen durch die C-, Ge-, Cd-Ebene le-

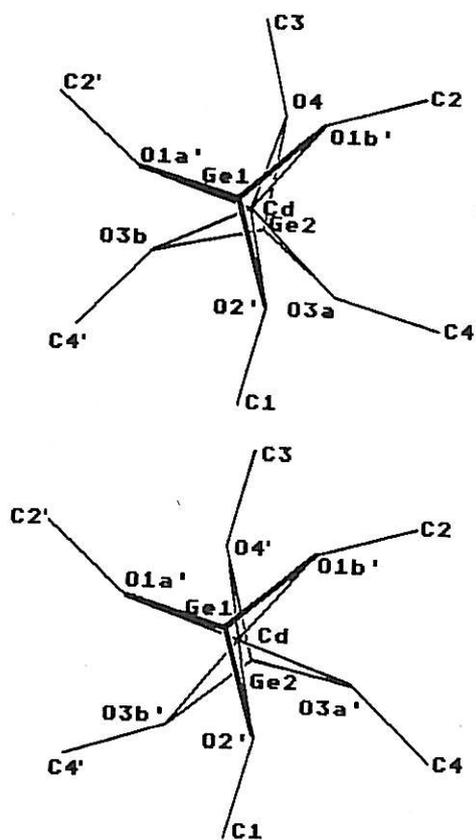


Abb. 14. Skizze zweier unterschiedlicher Isomere von **1e**. Bezeichnet man das obere Isomer entsprechend der „Drehrichtung“ der *tert*-Butylgruppen als RR, so ist das untere ein RS-Isomer.

gen die Sauerstoffatome im Schnitt 0,684 Å zurück (für die analoge Sauerstoffinversion findet man bei **1b**: 0,521; **2b**: 0,476; **2e**: 0,607 Å). Bei einer nicht kooperativ erfolgenden Bewegung der Sauerstoffatome ergäben sich O···O-Kontakte bei **1e** von 2,17 Å (**1b**: 2,29; **2b**: 2,46; **2e**: 2,35 Å), die im Vergleich zu den in Tab. IX gelisteten viel zu klein wären. Bei den anderen Verbindungen, die in den Raumgruppen der Strukturtypen α und γ kristallisieren, führen die Versuche, in ähnlicher Weise die Sauerstoffatome rechnerisch zu splitten, zu keinem Ergebnis.

Von weitreichendem chemischem Interesse ist die stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares am Blei(II) [18]. Wie bereits weiter vorne erwähnt, muß man die Struktur von **1g** als „Hochtemperaturphase“ ansehen; bei **3g** konnten wir diesen Sachverhalt wegen des schlechten Kristallmaterials leider nicht überprüfen. Die hohe Punktsymmetrie des Moleküls ($\bar{3}(S_6)$) bei Raumtemperatur ist aber durch eine unabhängige Festkörper-NMR-Messung bestätigt. Somit ergibt sich, daß allein in der Verbindung **2g** das zentrale Bleiatom des Moleküls eine stark verzerrte Umgebung besitzt, während in **1g** und **3g** ein durch die $\text{El}(\text{OtBu})_3$ -Gruppen entlang der dreizähligen Achse elongiertes, hochsymmetrisches O_6 -Oktaeder um das Bleiatom resultiert.

Dieses Ergebnis läßt sich auf der Grundlage der weiter vorne charakterisierten Verbindungen sehr einfach verstehen. Die Tri-*tert*-butoxistannatgruppe ist in bezug auf Winkeldeformationen am unempfindlichsten und ist damit „härter“ als die „weicheren“ Germanat- und Plumbatgruppen (vgl. Abb. 10, 12 und 13 und vorausgehende Abschnitte). Es kommt demnach bei Raumtemperatur bei der Stannatverbindung **2g** zu einer Verzerrung um das Bleiatom, deren Ursache als stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares am Bleiatom gedeutet werden kann. Bei dem Germanat und Plumbat **1g** bzw. **3g** fängt offenbar der weichere Ligand die Verzerrung auf, wobei mit den vorliegenden Versuchsergebnissen nicht geklärt werden kann, ob dies mit einem dynamischen oder einem statistischen (differentiell kleine statistische Fehlernordnungen im Kristall) Modell beschrieben werden kann.

Die asymmetrische Koordination des Bleis in **2g** folgt zum einen aus den unterschiedlichen Pb–O-Bindungslängen von Tab. X und zum anderen aus

dem Sn...Pb...Sn-Winkel, der in diesem Molekül $173,4(1)^\circ$ beträgt. Vergleicht man diesen Winkel mit dem El...M...El-Winkel der anderen Derivate in Tab. IX, so findet man für die meisten (symmetriebedingt) einen Wert von 180° und für die übrigen Werte zwischen $176,3-177,5^\circ$ (für die Abweichung von der Linearität können Packungseffekte verantwortlich gemacht werden). Noch besser erkennbar wird die Verzerrung bei **2g**, wenn man die Neigung der O_3 -Ebenen der beiden trigonalen Bipyramiden zueinander bestimmt. Man findet als Schnittwinkel der beiden Sauerstoffebenen einen Winkel von $10,8^\circ$.

Experimenteller Teil

Sämtliche Experimente erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter N_2 in Stockschen Vakuumapparaturen. Die Messungen der 1H -NMR-Spektren (δ -Werte in ppm) erfolgten auf einem Bruker WP 80, die der ^{13}C -Spektren auf einem Bruker SMX 400 und die der Lösungsspektren von ^{113}Cd bzw. ^{119}Sn auf einem Bruker AC 300. Alle Festkörper-CP-MAS-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-MSL-300-NMR-Spektrometer unter Verwendung von doublebearing Probenköpfen für 7-mm-Rotoren gemessen. Wegen der Luftempfindlichkeit der Proben mußten dabei luftdichte Kel-F-Inserts, *ca.* 100 mg Inhalt, in ZrO_2 -Rotoren verwendet werden [19]. Die Optimierung der Hartmann-Hahn-Bedingung für ^{119}Sn und ^{207}Pb ist an anderer Stelle beschrieben [20]. In allen Fällen wurde die 1H -90°-Pulslänge auf $5 \mu s$ gesetzt, die Kontaktzeiten für die CP-Experimente betragen 1 ms (^{119}Sn) bzw. 5 ms (^{13}C , ^{113}Cd , ^{207}Pb).

Zwischen 200 und 10000 Spektren wurden akkumuliert, die relaxation delays waren 5–10 s. Zur Zuordnung der centre bands wurden alle ^{113}Cd -, ^{119}Sn - und ^{207}Pb -Spektren bei zwei hinreichend verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten aufgenommen ($\nu_{rot} = 3,0-4,8$ kHz). Die chemischen Verschiebungen sind bezogen auf $SiMe_4$ (^{13}C), 1 M wässriges $Cd(ClO_4)_2$ (^{113}Cd), $SnMe_4$ (^{119}Sn), $PbMe_4$ (^{207}Pb). Die Messungen der UV-Spektren erfolgten auf einem UV/VIS-Spektrometer der Firma Pye/Unicam SP 8 100, die der Massenspektren auf einem Finnigan-MAT-90-Gerät und die IR-Spektren auf einem Spektrometer Perkin-Elmer 883. Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt. Die C,H,N-Analysen führte das Mikroanalytische Labor Beller in Göttingen aus, die Metallgehalte wurden komplexometrisch bestimmt. Zur Röntgenbeugung wurden

Kameras der Firmen Nonius, Stoe und Philipps benutzt.

Darstellung von Bis(tri-tert-butoxigermanaten), -stannaten) und -plumbaten) von Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Eu, Pb

Methode 1 (vgl. auch Gl. (1)): Zu einer Aufschlemmung von 2 mmol des Metall-di-tert-butoxids [4] in 20 ml Toluol (oder Benzol) tropft man 4 mmol (bezogen auf die einfache Formel) des Di-tert-butoxids von Germanium(II) [8], Zinn(II) [8] oder Blei(II) (siehe weiter unten) in 5 ml Toluol zu. Hierbei löst sich der Bodensatz unter Rühren auf, wobei man zusätzlich auf etwa $60-80^\circ C$ erhitzt. Beim Abkühlen der Reaktionslösung bildet sich ein kristalliner Niederschlag, der sich beim Einengen des Lösungsmittels (über Kondensation) vermehrt. Nach Abfiltrieren wird das Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert.

Methode 2 (vgl. auch Gl. (2)): 4,0 mmol des Metall-di-tert-butoxids werden zusammen mit 2,2 mmol von Germaniumdichlorid-Dioxan bzw. Zinn(II)chlorid oder Blei(II)iodid in 20 ml Tetrahydrofuran aufgeschlemmt. Während der exothermen Reaktion kann ein Teil des Niederschlages in Lösung gehen; man rührt 2 h und kocht kurz zum Sieden auf. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in 25 ml Toluol, das auf $60-70^\circ C$ erwärmt ist, aufgenommen und sofort filtriert. Beim Abkühlen kristallisiert die gewünschte Substanz.

Methode 3 (vgl. auch Gl. (3)): Zu einer Lösung bzw. Aufschlemmung von 4 mmol wasserfreiem Metallhalogenid (im Falle des Magnesiumbromids sollte es nach Lit. [21] dargestellt werden) in 30 ml THF werden innerhalb von 2 h 8 mmol von Natrium-tri-tert-butoxigermanat, -stannat [9] bzw. -plumbat (Darstellung siehe weiter unten) in jeweils 20 ml THF zugetropft. Es entsteht ein Niederschlag, der nach Röntgenpulveraufnahmen als NaCl bzw. NaBr erkannt wird. Nach Abkondensieren des THF, Auflösen des Rückstandes in Toluol, Abtrennen der unlöslichen Bestandteile und Umkristallisieren erhält man das gewünschte Produkt.

$C_{24}H_{54}Ge_2MgO_6$ (**1a**) (608,17): Farblose Kristalle (Tab. III), Fp.: $208^\circ C$. Ausbeute: 80,2% nach Methode 3. Molmassenbestimmung: 583 g/mol. 1H -NMR (Benzol): 1,51 ppm.

Ber. C 47,40 H 8,95,
Gef. C 48,23 H 8,93.

$C_{24}H_{54}CaGe_2O_6$ (**1b**) (623,95): Farblose Kristallnadeln (Tab. III), Fp.: $320^\circ C$ Zersetzung. Ausbeute (nach Methode 1): 19%, (nach Methode 2):

79%. Massenspektrum: Peak höchster Masse: $m/z = 625$ (M), ber. für $C_{24}H_{56}O_6^{40}Ca^{74}Ge$. 1H -NMR (Benzol): 1,46 ppm.

Ber. C 46,20 H 8,72 Ca 6,42,
Gef. C 44,96 H 8,25 Ca 6,56.

$C_{24}H_{54}Ge_2O_6Sr$ (1c) (671,49): Farblose Kristalle (Tab. III), Fp.: 330 °C. Ausbeute (nach Methode 1): 91%. Massenspektrum: Peak höchster Masse: $m/z = 674$ (M), ber. für $C_{24}H_{56}O_6^{74}Ge_2^{88}Sr$. 1H -NMR (Benzol): 1,43 ppm.

Ber. C 42,92 H 8,10 Sr 13,04,
Gef. C 43,24 H 7,87 Sr 13,18.

$C_{24}H_{54}BaGe_2O_6$ (1d) (721,08): Farblose, hexagonale Plättchen (Tab. III), Fp.: 305 °C. Ausbeute (nach Methode 1): 83%. Massenspektrum: Peak höchster Masse: $m/z = 724$ (M), ber. für $C_{24}H_{54}O_6^{138}Ba^{74}Ge_2$. 1H -NMR (Benzol): 1,38 ppm.

Ber. C 39,96 H 7,55 Ba 19,04,
Gef. C 39,76 H 7,48 Ba 18,40.

$C_{24}H_{54}CdGe_2O_6$ (1e) (696,32): Farblose Kristalle (Tab. III), Fp.: 214 °C. Ausbeute (nach Methode 2): 63%. Massenspektrum: Peak höchster Masse: $m/z = 700$ (M), ber. für $C_{24}H_{54}^{114}Cd^{74}Ge_2O_6$. Hochoaufgelöstes Spektrum: gefunden: 696,1413, ber. mit $C_{24}H_{54}^{72}Ge^{74}Ge^{112}CdO_6$: 696,1378. 1H -NMR (Toluol): 208 K: 1,46, 1,58, 1,70 (ca. 1:2:1); 248 K: 1,44, 1,56, 1,64 (ca. 1:2:1); 278 K: 1,41, 1,55, 1,61 (ca. 1:2:1); 298 K: 1,40, 1,54, 1,58 (ca. 1:1,5:1); 315 K: 1,39, 1,53, 1,55 (ca. 1:0,8:1); 325 K: 1,39, 1,53, 1,55 (ca. 1:0,6:1); 350 K: 1,40, 1,53 (ca. 1:1,2); 368 K: 1,46 (Koaleszenzpunkt); 385 K: 1,46 ppm. ^{13}C -NMR (Toluol): 300 K: 33,42 (s, 6C, $C(\underline{CH}_3)_3$), 34,17 (s, 6C, $C(\underline{CH}_3)_3$), 34,47 (s, 6C, $C(\underline{CH}_3)_3$), 72,62 (s, 2C, $\underline{C}(\underline{CH}_3)_3$), 73,22 (s, 2C, $\underline{C}(\underline{CH}_3)_3$), 73,73 (s, 2C, $\underline{C}(\underline{CH}_3)_3$) ppm. CP-MAS: ^{113}Cd : -29,5 ($\nu_{1/2} = 140$ Hz) ppm. ^{13}C : 34,77; 35,03; 35,28 (ca. 2:3:1); 73,07; 73,2; 73,73 (ca. 3:2:1) ppm.

$C_{24}H_{54}EuGe_2O_6$ (1f) (735,83): Gelbe, hexagonale Tafeln (Tab. III), Fp.: ab 325 °C Zersetzung. Ausbeute (nach Methode 1): 74%. Massenspektrum: Peak höchster Masse: $m/z = 737$ (M), ber. für $C_{24}H_{54}O_6^{151}Eu^{74}Ge_2$. 1H -NMR wegen Paramagnetismus nicht registrierbar.

Ber. C 39,16 H 7,39,
Gef. C 37,67 H 7,01.

$C_{24}H_{54}PbO_6Ge_2$ (1g) (791,06): Hellgelbe, hexagonale Plättchen (Tab. III), Fp.: 154 °C Zersetzung. Ausbeute (nach Methode 1): 75%. Massenspektrum: Peak höchster Masse: $m/z = 500$ (M-Ge(O*t*Bu)₃), ber. für $C_{12}H_{27}O_3^{74}Ge^{207}Pb$. 1H -NMR (Benzol): 1,47 ppm.

Ber. C 36,44 H 6,88,
Gef. C 36,41 H 6,71.

$C_{24}H_{54}CaO_6Sn_2$ (2b) (716,19): Farblose, stäbchenförmige Kristalle (Tab. III), Fp.: 160 °C Zersetzung. Ausbeute (nach Methode 2): 78%. Massenspektrum: Peak höchster Masse: $m/z = 716$ (M), ber. für $C_{24}H_{54}O_6^{40}Ca^{118}Sn^{120}Sn$. 1H -NMR (Benzol): 1,45 ppm.

Ber. C 40,25 H 7,60,
Gef. C 40,25 H 7,54.

$C_{24}H_{54}CdO_6Sn_2$ (2e) (788,52): Farblose, hexagonale Plättchen (Tab. III), Fp.: 158 °C. Molmassenbestimmung: 745 g/mol. Ausbeute (nach Methode 3): 90%. 1H -NMR (Benzol): 1,49 ppm. ^{13}C -NMR: 35,80; 72,78 ppm. ^{113}Cd -NMR: +92,8 ppm. ^{119}Sn -NMR: -225 ppm ($^2J(^{119}Sn^{113}Cd) = 39$ Hz). CP-MAS: ^{113}Cd : +73,7 ($^2J(^{113}Cd^{119/117}Sn) \approx 295 \pm 5$ Hz) ppm. ^{13}C : 36,18, 36,40 (ca. 1:1), 72,8(2), 72,9(3), 73,3(1) ppm. ^{119}Sn : -96,2, -92,2 ppm (1:1).

Ber. C 36,56 H 6,90,
Gef. C 37,06 H 6,95.

$C_{24}H_{54}EuO_6Sn_2$ (2f) (828,03): Gelbe Plättchen, Fp.: ab 250 °C Zersetzung. Ausbeute (nach Methode 1): 33%. 1H -NMR (Benzol): 1,45 ppm.

Ber. C 34,81 H 6,57,
Gef. C 32,44 H 6,27.

$C_{24}H_{54}O_6PbSn_2$ (2g) (883,26): Farblose, stäbchenförmige Kristalle, Fp.: 243 °C. Ausbeute (nach Methode 1): 94%. Molmassenbestimmung: 852 g/mol. 1H -NMR (Benzol): 1,47 ppm. CP-MAS: ^{119}Sn : +133,2 (1 Sn), +134,8 (1 Sn) ppm. ^{207}Pb : -1283 ($\nu_{1/2} \approx 450$ Hz) ppm.

Ber. C 30,95 H 5,79,
Gef. C 31,39 H 5,80.

$C_{24}H_{54}CaO_6Pb_2$ (3b) (893,17): Farblose, nadel-förmige Kristalle, Fp.: ab 220 °C Zersetzung. Ausbeute (nach Methode 1, 24 h Kochen der Reaktionslösung unter Rückfluß): 73%, (nach Methode 2, anstatt THF wird Dioxan als Lösungsmittel verwendet): 87%. 1H -NMR (Benzol): 1,46 ppm.

Ber. C 32,27 H 6,09 Pb 46,39 Ca 4,49,
Gef. C 32,31 H 5,89 Pb 45,8 Ca 4,6.

$C_{24}H_{54}O_6Pb_2Sr$ (3c) (940,71): Farblose, nadel-förmige Kristalle, Fp.: ab 250 °C Zersetzung. Ausbeute (nach Methode 1, 24 h Kochen der Reaktionslösung unter Rückfluß): 82%. 1H -NMR (Benzol): 1,45 ppm.

Ber. C 30,64 H 5,79 Pb 44,05 Sr 9,31,
Gef. C 30,96 H 5,96 Pb 43,1 Sr 9,0.

$C_{24}H_{54}BaO_6Pb_2$ (**3d**) (990,42): Farblose Kristalle, Fp.: ab 265 °C Zersetzung. Ausbeute (nach Methode 1, 24 h Refluxieren der Reaktionslösung): 85%. 1H -NMR (Benzol): 1,45 ppm.

Ber. C 29,11 H 5,50 Pb 41,84,
Gef. C 29,17 H 5,48 Pb 41,1.

$C_{24}H_{54}CdO_6Pb_2$ (**3e**) (965,50): Farblose Kristalle, Fp.: ab 312 °C Zersetzung. Ausbeute (nach Methode 3): 94%. Molmassenbestimmung: 943 g/mol. 1H -NMR (Benzol): 1,45 ppm.

Ber. C 29,86 H 5,64,
Gef. C 28,18 H 5,12.

Bis(*tert*-butoxi)blei(II) (**3g**)

1,1 g (14,8 mmol) *tert*-Butanol, das nach zwei-stündigem Kochen über Magnesium destilliert wurde, werden in 10 ml Toluol gelöst und auf -30 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung läßt man langsam 0,6 g (1,47 mmol) 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,2-3,4- λ^2 -diazasilaplumbetidin [22] in 15 ml Toluol zutropfen, wobei die orange-rote Lösung beim Eintropfen sofort entfärbt wird. Danach läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und kondensiert das Lösungsmittel, das entstandene Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilan bei 10^{-4} Torr in eine Kühlfalle. Die zurückbleibenden Kristalle werden aus wenig Benzol umkristallisiert, wobei 0,46 g (89%) **3g** erhalten werden.

$C_{24}H_{54}O_6Pb_3$ (**3g**) (1060,1): Farblose, stäbchenförmige Kristalle (Tab. III), Fp.: ab 219 °C Zersetzung. IR (Benzol/kompensiert); $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} : 2980 m, 2830 w, 1430 w, 1385 m, 1355 m, 1150 m, 930 st, 850 m. Molmassenbestimmung: 1015 g/mol (Trimeres der einfachen Formel). 1H -NMR (Benzol): 1,43 ppm. CP-MAS: ^{13}C : 37,1 (CH_3), 70,6 (O-C) ppm.

Ber. C 27,19 H 5,13 Pb 58,64,
Gef. C 26,87 H 5,11 Pb 59,3.

Natrium-tri-*tert*-butoxigermanat (**5**) und Natrium-tri-*tert*-butoxiplumbat (**6**)

Route a) 0,231 g (2,4 mmol) Natrium-*tert*-butoxid (erhalten aus *tert*-Butanol und Natrium) und 2,4 mmol (bezogen auf die einfache Formel) des Alkoholates von Germanium [8] bzw. Blei (siehe weiter vorne) werden in 20 ml Benzol 3 Tage bei

Raumtemperatur gerührt. Beim Einengen der klaren, farblosen Lösung fallen Kristalle aus, die aus siedendem Benzol umkristallisiert werden. Man erhält 0,693 g (91,7%) **5** bzw. 1,04 g (96,3%) **6**.

Route b) 0,347 g (3,6 mmol) Natrium-*tert*-butoxid werden mit 1,2 mmol Germaniumdichlorid-Dioxan-Addukt bzw. 1,2 mmol Blei(II)iodid in 25 ml Tetrahydrofuran gerührt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus Benzol oder Toluol umkristallisiert. Ausbeuten: 0,34 g (89%) **5** bzw. 0,49 g (91%) **6**.

$C_{24}H_{54}Ge_2Na_2O_6$ (**5**) (629,85): Farblose Kristalle mit Fp.: 305 °C Zersetzung. Molmassenbestimmung: 647 g/mol. Massenspektrum: Peak höchster Masse: $m/z = 632$ (M), ber. für $C_{24}H_{54}O_6Na_2^{74}Ge_2$. 1H -NMR (Benzol): 1,41 ppm.

Ber. C 45,77 H 8,64,
Gef. C 45,80 H 8,55.

$C_{24}H_{54}Na_2O_6Pb_2$ (**6**) (899,06): Farblose Kristalle mit Fp.: 178 °C. Molmassenbestimmung: 854 g/mol. 1H -NMR (Benzol): 1,39 ppm.

Ber. C 32,06 H 6,05 Pb 46,09,
Gef. C 31,93 H 6,01 Pb 46,6.

Hexa-*tert*-butoxi-diplumbagermanat (**7**)

0,38 g (1,30 mmol) Blei-di-*tert*-butoxid und 0,43 g (0,98 mmol) Germanium-di-*tert*-butoxid werden in 10 ml Toluol gelöst und auf -20 °C abgekühlt. Hierbei kristallisieren gelbe, stäbchenförmige Kristalle, deren Menge durch Aufkonzentrieren der Mutterlauge erhöht werden kann. Gesamtausbeute an hellgelbem **7** beträgt 1,80 g (82,9%).

$C_{24}H_{54}GeO_6Pb_2$ (**5**) (925,67): Fp.: ab 203 °C Zersetzung. Molmassenbestimmung: 875 g/mol. Massenspektrum: Peak höchster Masse: $m/z = 633$ (M-Ge(O*t*Bu)₃), ber. für $C_{12}H_{27}O_3^{207}Pb_2$ und 500 (M-Pb(O*t*Bu)₃), ber. für $C_{12}H_{27}O_3^{74}Ge^{207}Pb$. 1H -NMR (Benzol): 1,36 (s, 27H, O-C(CH₃)₃), 1,51 (s, 27H, O-C(CH₃)₃) ppm.

Ber. C 31,14 H 5,88,
Gef. C 29,89 H 5,68.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanziellen Hilfen. Ebenso dankt A. Sebald Herrn Prof. F. Seifert, Bayer. Geo-Institut, für die großzügige Unterstützung.

- [1] Zum zweiten Teil dieser Veröffentlichung siehe: M. Veith, D. Käfer und L. Stahl, Chem. Ber., in Vorbereitung. Gleichzeitig 5. Mitteilung über „Alkoxy-stannate“. 4. Mitteilung siehe [2].
- [2] M. Veith und M. Reimers, Chem. Ber. **123**, 1941 (1990).
- [3] M. Veith, D. Käfer und V. Huch, Angew. Chem. **98**, 367 (1986); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **25**, 375 (1986).
- [4] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra und D. P. Gaur, Metal Alkoxides, Academic Press, London (1978).
- [5] K. G. Caulton und L. G. Hubert-Pfalzgraf, Chem. Rev. **90**, 969 (1990).
- [6] M. J. Hampden-Smith, D. E. Smith und E. N. Duesler, Inorg. Chem. **28**, 3399 (1989).
- [7] J. E. Huheey, Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität, W. de Gruyter, Berlin (1988).
- [8] M. Veith, P. Hobein und R. Rösler, Z. Naturforsch. **44b**, 1067 (1989).
- [9] M. Veith und R. Rösler, Z. Naturforsch. **41b**, 1071 (1986).
- [10] J. Hans, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (1989).
- [11] J. Koch, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (1990).
- [12] J. Sandström „Dynamic NMR Spectroscopy“, Academic Press, London (1982).
- [13] G. Binsch und H. Kessler, Angew. Chem. **92**, 445 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 411 (1980).
- [14] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A **32**, 751 (1976).
- [15] Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, F.R.G. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54822, der Autoren und des Zeitschriftenzitates erfolgen.
- [16] A. I. Kitaigorodskii, Molecular Crystals and Molecules, Academic Press, New York (1973).
- [17] A. R. West, Solid State Chemistry and its Applications, J. Wiley & Sons, Chichester (1984).
- [18] P. Pyykkö, Chem. Rev. **88**, 563 (1988).
- [19] L. H. Merwin, A. Sebald, J. E. Espidel und R. K. Harris, J. Magn. Reson. **84**, 367 (1989).
- [20] R. K. Harris und A. Sebald, Magn. Reson. Chem. **25**, 1058 (1987).
- [21] C. G. Screttas, M. Micha-Screttas, J. Organomet. Chem. **292**, 325 (1985).
- [22] M. Veith und M. Grosser, Z. Naturforsch. **37b**, 1375 (1982).
- [23] W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. **12**, 609 (1959).
- [24] R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, M.-C. Masiani, Inorg. Chim. Acta **165**, 1 (1989).