

wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die wäßrige Phase wurde mit 80 mL 5 N wäßriger NaOH neutralisiert und dann mit CH_2Cl_2 extrahiert ($3 \times 150 \text{ mL}$). Die vereinigten organischen Phasen wurden im Vakuum eingedunstet, in 50 mL MeOH aufgenommen und mit ZnBr_2 (2 g, 8.9 mmol) 12 h behandelt. Verdampfen des Lösungsmittels lieferte ein öliges Rohprodukt, das aus MeOH kristallisierte. In zwei Ernten wurden 11.19 g (51%) **3** erhalten.

3: Schmp. 222–223 °C; $[\alpha]_D^{25} = -77$ ($c = 1$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.12$ (m, 1 H, H-9), 1.50–2.10 (m, 6 H, H-5, Hs-8, H-9 und Hs-10), 1.95–2.10 (m, 1 H, H-5), 2.15–2.35 (m, 2 H, Hs-4), 2.44 (s, 3 H, CH_3 Tol), 3.28 (dd, 1 H, $J = 13$ und 4 Hz, H-7), 3.66 (dd, 1 H, $J = 9.5$ und 8.5 Hz, H-13), 3.97 (dd, 1 H, $J = 11.5$ und 4.5 Hz, H-11), 4.30 (dd, 1 H, $J = 3.5$ und 1.5 Hz, H-6), 4.35 (dd, 1 H, $J = 8.5$ und 6.5 Hz, H-13), 4.60 (dd, 1 H, $J = 9.5$ und 6.5 Hz, H-12), 5.86 (s, 1 H, H-2), 7.20–7.45 (m, 7 H, Ar Hs), 7.78 (d, 1 H, $J = 8$ Hz, Tol H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.4$ (C-4), 21.4 (CH_3 Tol), 21.4 (C-9), 23.6 (C-10), 27.2 (C-5), 28.2 (C-8), 40.7 (C-3), 62.6 (C-7), 63.2 (C-12), 70.4 (C-11), 73.0 (C-13), 78.5 (C-6), 91.3 (C-2), 127.3, 128.2, 129.5 (Ar CH), 136.9 (Ar C), 139.9 (Ar C), 144.3 (Ar C).

4: Schmp. 211–213 °C (MeOH); $[\alpha]_D^{25} = -3$ ($c = 1$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.1$ –1.2 (m, 1 H), 1.3–2.0 (m, 8 H), 2.0–2.2 (m, 4 H), 2.30 (s, 3 H, N-Me), 2.42 (s, 3 H, CH_3 Tol), 2.5–2.9 (b, m, 2 H), 3.5–3.7 (m, 2 H), 7.32 (d, 1 H, $J = 8$ Hz, Tol H), 7.72 (d, 1 H, $J = 8$ Hz, Tol H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.4$ (CH_3 Tol), 21.7 (CH_2), 22.3 (CH_2), 23.2 (CH_2), 28.8 (CH_2), 43.0 (C-3), 46.0 (N-Me), 55.3 (C-6), 65.4 (C-2), 68.6 (C-7), 81.9 (C-11), 128.1 (Tol CH), 129.6 (Tol CH), 137.2 (Tol C), 144.3 (Tol C).

5: $[\alpha]_D^{25} = -17$ ($c = 1$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.7$ –1.0 (m, 2 H), 1.0–1.8 (m, 8 H), 1.85 (d, 1 H, $J = 11$ Hz, H-2), 2.0–2.1 (m, 2 H), 2.25 (td, 1 H, $J = 10$ und 3 Hz, H-6), 2.67 (d, 1 H, $J = 11$ Hz, H-2), 2.8–2.9 (m, 1 H), 3.5–3.6 (m, 2 H), 3.80 (dd, 1 H, $J = 11$ und 6 Hz), 4.08 (dd, 1 H, $J = 11$ und 8 Hz), 7.0–7.4 (m, 5 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.3$ (CH_2), 22.8 (CH_2), 23.8 (CH_2), 28.1 (CH_2), 29.5 (CH_2), 35.9 (C-3), 51.8 (C-6), 62.1 (C-2), 62.7 (C-13), 71.0 (C-12), 79.0 (C-11), 127.8 (Ar CH), 128.4 (Ar CH), 128.6 (Ar CH), 147.5 (Ar C).

Eingegangen am 25. Juli 1997 [Z10731]

Stichwörter: Alkaloide • Asymmetrische Synthesen • Biomimetische Synthesen • Naturstoffe • Spiroverbindungen

- [1] J.-C. Quirion, D. S. Grierson, J. Royer, H.-P. Husson, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3311–3314.
- [2] M. J. Wanner, G.-J. Koomen in *Studies in Natural Products Chemistry: Stereoselectivity in Synthesis and Biosynthesis of Lupine and Nitraria Alkaloids*, Vol. 14 (Hrsg.: Atta-ur-Rahman), Elsevier, Amsterdam, **1994**, S. 731–768, zit. Lit.
- [3] a) D. Kim, W. J. Choi, J. Y. Hong, I. Y. Park, Y. B. Kim, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1433–1434; b) T. Yamane, K. Ogasawara, *Synlett* **1996**, 925–926; c) M. Keppens, N. De Kimpe, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 3916–3918, zit. Lit.; d) B. Westermann, H. G. Scharmann, I. Kortmann, *Tetrahedron: Asymm.* **1993**, 4, 2119–2122; e) T. Imanishi, T. Kurumada, N. Maezaki, K. Sugiyama, C. Iwata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1409–1411; f) P. J. McCloskey, A. G. Schultz, *Heterocycles* **1987**, 25, 437–447.
- [4] a) C. Yue, I. Gauthier, J. Royer, H.-P. Husson, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4949–4954; b) H.-P. Husson, J. Royer in *Advances in the Use of Synthons in Organic Chemistry: Chemistry of Potential and Reversed Iminium Systems*, Vol. 2 (Hrsg.: A. Dondoni), JAI Press, Greenwich, CT, USA, **1995**, S. 1–68.
- [5] D. S. Grierson, J.-L. Bettiol, I. Buck, H.-P. Husson, M. Rubiralta, A. Diez, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6414–6421.
- [6] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100690“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] a) P. Mangeney, A. Alexakis, J.-F. Normant, *Tetrahedron* **1984**, 40, 1803–1808; b) M. Hucho, J. Aubouet, G. Poncelot, J. Berlan, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 585–586.

- [8] a) X.-S. He, A. Brossi, *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, 28, 1741–1746; b) W. Meise, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed. 1980–, Vol. 4/1c, S. 257.
- [9] B. M. Trost, H. C. Arndt, P. E. Strege, T. R. Verhoeven, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3477–3478.
- [10] (–)-Isonitramin (–)-**1** konnte in einem Schritt durch Behandlung von **3** mit Raney-Nickel bei 80 °C und 25 bar in THF erhalten werden, die Ausbeute war jedoch mäßig (20%, nicht optimiert).
- [11] J. W. Daly, H. Martin Garraffo, T. F. Spande in *The Alkaloids: Amphibian Alkaloids*, Vol. 43 (Hrsg.: G. A. Cordell), Academic Press, New York, **1993**, S. 185–288.

Ligandenaustausch als Weg zu heteroleptischen Carbenhomologen – Synthese des ersten Plumbandiyl-Dimers**

Karl W. Klinkhammer,* Thomas F. Fässler* und Hansjörg Grützmacher*

Professor Manfred Weidenbruch
zum 60. Geburtstag gewidmet

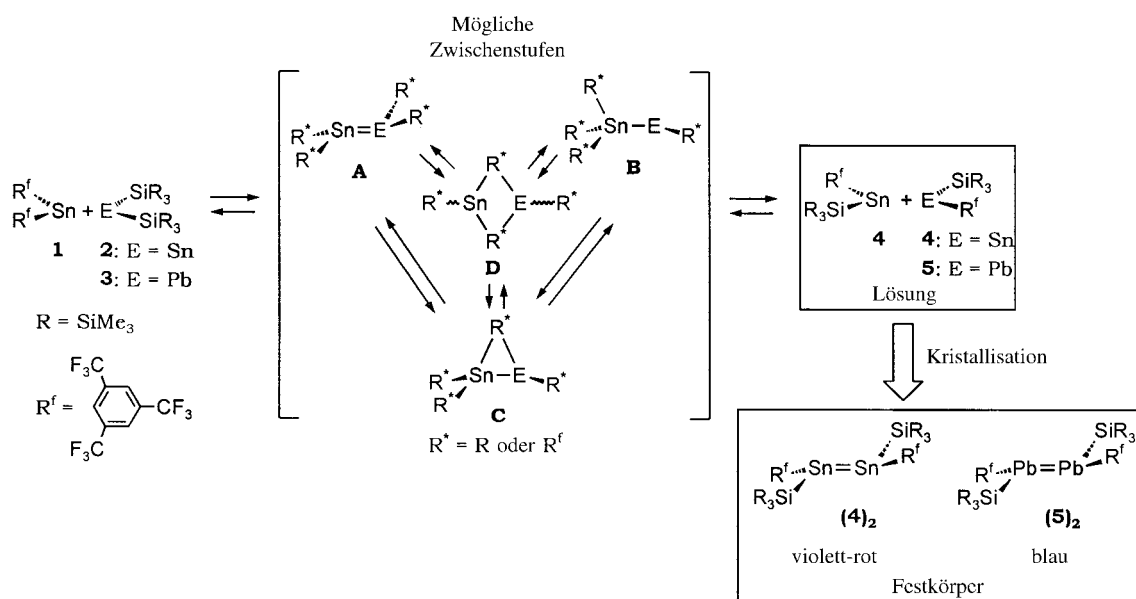
Verbindungen mit Doppelbindungen zwischen höheren Homologen des Kohlenstoffs $\text{R}_2\text{E}=\text{ER}_2$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) zeigen sowohl in ihrem Aufbau als auch in ihrem chemischen Verhalten auffällige Unterschiede zu den Alkenen. Die Natur der Bindungsverhältnisse in diesen Molekülen war und ist Gegenstand kontroverser Diskussionen.^[1] Diplumbene $\text{R}_2\text{Pb}=\text{PbR}_2$, Derivate des schwersten Homologen, waren bislang unbekannt. Einige ihrer zugrundeliegenden Fragmente, carbenhomologe Plumbandiyle PbR_2 , konnten jedoch isoliert werden. Sie sind auch im Festkörper als Monomere beständig, während die ebenfalls bekannten Stannandiyle SnR_2 unter diesen Bedingungen häufig zu Distannen $\text{R}_2\text{Sn}=\text{SnR}_2$ dimerisieren.

Was geschieht aber, wenn zwei Carbenhomologe mit unterschiedlicher Dimerisierungstendenz zusammengebracht werden, sind auf diese Weise gemischte Distannene $\text{R}_2\text{Sn}=\text{SnR}'_2$ und gar Stannaplumbaethene $\text{R}_2\text{Sn}=\text{PbR}'_2$ zugänglich?

Für unsere Untersuchungen wählten wir das als Monomer stabile Stannandiyl $[\text{2,4,6-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{]}_2\text{Sn } \mathbf{1}$,^[3] das Distannen $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Sn}=\text{Sn}[(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**2**),^[2] und das Plumbandiyl $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Pb } \mathbf{3}$.^[4] In Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel liegen **1**, **2** und **3** als monomere R_2E -Carbenanaloge in einem Singulettzustand vor. Werden äquimolare Lösungen von **1** und **2** oder **1** und **3** gemischt, entstehen quantitativ die heteroleptischen Verbindungen **4** und **5** (Schema 1).

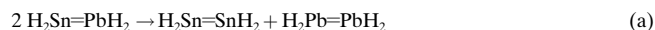
[*] Dr. K. W. Klinkhammer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart
Telefax: Int. + 711/685 4241
E-mail: kw@anorg55.chemie.uni-stuttgart.de
Dr. T. F. Fässler, Prof. Dr. H. Grützmacher
Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zürich
Universitätsstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. + 1/632 1090
E-mail: gruetz@inorg.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert.



Schema 1.

Fraktionierende Kristallisation der Reaktionslösungen bei -60°C ergibt thermochrome – bei Raumtemperatur violett-rote, bei -180°C hellrote – nadelige Kristalle des Distannens (4)₂ und blaue prismatische Kristalle des Plumbandiyl-Dimers (5)₂. In beiden Reaktionen findet ein bemerkenswerter Ligandenaustausch statt, der dazu führt, daß jedes der Metallzentren E anschließend einen 2,4,6-(CF₃)₃C₆H₂- und einen (Me₃Si)₃Si-Substituenten trägt. Bisher wurden derartige Umlagerungen bei Reaktionen mit Carbenen nicht beobachtet, sie werden jedoch als Mechanismen für die Isomerisierung von Disilenen, Digermenen und Distannen diskutiert.^[1] Obwohl wir keine spektroskopischen Hinweise haben,^[5] spielen die Zwischenstufen **A–D** bei der Umlagerung wahrscheinlich eine entscheidende Rolle. Ist R* = H und E = Sn oder Pb, so zeigen Rechnungen, daß jedes E₂H₄-Isomer einem lokalen Minimum auf der Energiehyperfläche entspricht, die innerhalb eines schmalen Energiebereichs in der Reihe **A < B < C < D** mit zunehmender Stabilität angeordnet sind.^[6] In Lösung zerfallen die Dimere (4)₂ und (5)₂ in die Monomere **4** und **5**. Es wird kein gemischtes Dimer mit Sn=Pb-Bindung erhalten. Das ist in Übereinstimmung mit den berechneten Dimerisierungsenergien (siehe Tabelle 1), die zeigen, daß die in Gleichung (a) formulierte Dismutierung schwach exotherm ist [$\Delta(\Delta E_{\text{dim}}) = -10 \text{ kJ mol}^{-1}$].



Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen^[7] bei -100°C zeigen, daß beide Verbindungen, **4** und **5**, als zentrosymmetrische, *trans*-gewinkelte Dimere, (4)₂ und (5)₂, mit idealisierter C₁-Symmetrie kristallisieren (Abb. 1). Die experimentellen Faltungswinkel θ betragen 41.5° (E = Sn) und 40.8° (E = Pb). Die Sn-Sn-Bindungslänge in (4)₂ [283.3(1) pm] ähnelt der im Distannen (2)₂ (282 pm). Sie ist aber deutlich länger als im Distannen R₂Sn=SnR₂ [277 pm, R = (Me₃Si)₂CH, C_i-Symmetrie]^[1,4] und wesentlich kürzer als im Stannandiyl-Dimer R₂Sn=SnR₂ [363 pm, R^f = 2,4,6-

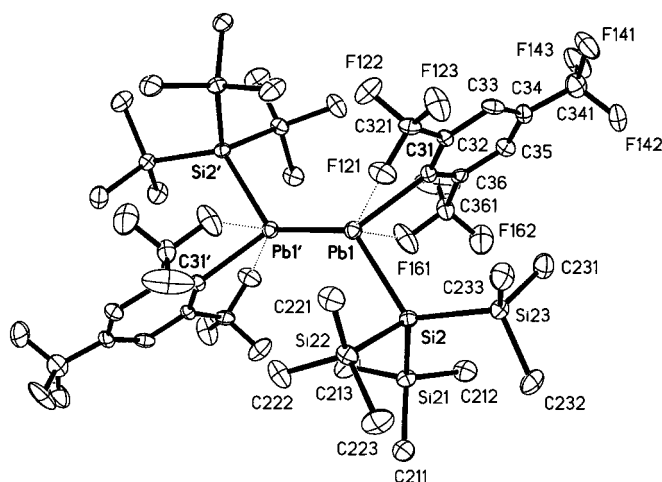


Abb. 1. Die Strukturen von (4)₂ und (5)₂ im Kristall sind sehr ähnlich; nur die von (5)₂ ist abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: (4)₂: Sn1-Sn1' 283.3(1), Sn1-Si2 262.4(1), Sn1-C31 225.5(3); Si2-Sn1-Sn1' 126.3(1), C31-Sn1-Sn1' 107.8(1), Si2-Sn1-C31 103.8(1). (5)₂: Pb1-Pb1' 353.7(1), Pb1-Si2 270.5(2), Pb1-C31 236.9(7); Si2-Pb1-C31 96.7(2), Si2-Pb1-Pb1' 124.82(5), C31-Pb1-Pb1' 115.3(2).

(CF₃)₃C₆H₂, C_i-Symmetrie].^[2b] Der Pb-Pb-Abstand in (5)₂ ist groß [353.7(1) pm] und übertrifft die berechnete Pb-Pb-Bindungslänge in H₂Pb=PbH₂ um etwa 50 pm. Die Potentialkurven für den Faltungswinkel θ und insbesondere die E-E-Abstände sind jedoch sehr flach; sperrige Substituenten begünstigen hierbei längere Bindungen und kleine Winkel θ .^[8] Relativ kurze Pb-F-Kontakte in (5)₂ (276.7, 278.2 pm) verursachen zusätzlich eine Verlängerung der Pb-Pb-Bindung; ein Effekt, der in geringerem Ausmaß auch in (4)₂ (Sn-F 294.9, 295.6 pm) wirksam ist.^[2b] Es drängt sich die Frage auf, ob hier trotz des sehr langen Pb-Pb-Abstandes eine Doppelbindung vorliegt.

In Tabelle 1 sind einige theoretische^[9] und experimentelle Bindungsparameter des kompletten Satzes ungesättigter Verbindungen des Typs R₂E=ER₂ (E = C–Pb) einander

Tabelle 1. Theoretische^[a] und experimentelle Daten für verschiedene Verbindungen des Typs R₂E=ER₂ (E = C, Si, Ge, Sn, Pb).

	Theor. $d_{(E-E)}$ [pm]	Exp. $d_{(E-E)}$ [pm]	Theor. θ [°]	Exp. θ [°]	ΔE_{dim} [kJ mol ⁻¹]	α [°]
C=C	135	134–137	0	0	739 ^[c]	0
Si=Si	216	214–225	29.0	0–18	250 ^[c]	9
Ge=Ge	234	221–235	43.7	12–36	180 ^[c]	40
Sn=Sn	268	277–363	48.0	41.0 41.5 ^[b]	96	41
Pb=Pb	295	354	54.6	40.8	24	43
Sn=Pb	279	–	54.5 (Sn) 49.3 (Pb)	–	55	–

[a] Rechnungen auf Coupled-Cluster-Level.^[9] [b] Daten stark verzerrter Distannene wurden nicht berücksichtigt.^[1a] [c] Daten von Lit.^[8]

gegenübergestellt. Während in keinem acyclischen Olefin die C-Atome von einer planaren Koordination abweichen und die C-C-Bindungen bei sterischer Belastung nur geringfügig gedehnt werden, weisen die schwereren Homologen mit zunehmender Hauptquantenzahl zunehmende Änderungen der Bindungslängen und Faltungswinkel θ auf.

Doppelbindungskriterien wie kurze Bindungslängen, Planarität und hohe Dissoziationsenergien können auf „harte“ Doppelbindungssysteme wie C=C-Bindungen angewendet werden. Nach diesen Kriterien liegt im Plumbandiyl-Dimer (**5**)₂ eindeutig keine Doppelbindung vor. Es ist jedoch fraglich, ob diese ohne weiteres auf die (vermutlich) doppelt gebundenen Dimere der höheren Homologen der Carbene angewendet werden sollten. Das zeigen experimentelle Befunde sowie eine Reihe detaillierter theoretischer Untersuchungen der letzten Jahre.^[1c] Die Frage, ob in Verbindungen wie (**5**)₂ eine Doppelbindung vorliegt, läßt sich erst dann beantworten, wenn eine umfassendere und präzisere Definition einer Doppelbindung als die mit klassischen Doppelbindungskriterien gefunden worden ist.^[10]

Eingegangen am 27. März,
veränderte Fassung am 29. September 1997 [Z 10289]

Stichwörter: Blei • Carben-Homologe • Hauptgruppenelemente • Mehrfachbindungen • Zinn

- [1] Aufsätze siehe: a) G. Rabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 419; b) T. Tsumaraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 916; *Angew. Chem.* **1991**, 103, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 902; c) M. Driß, H. Grützmaker, *ibid.* **1996**, 108, 900 bzw. **1996**, 35, 828; die ersten strukturell charakterisierten Si-Si-, Ge-Ge- und Sn-Sn-Doppelbindungssysteme: d) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1343; e) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 480; f) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *ibid.* **1976**, 261; g) M. Weidenbruch, H. Killian, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 973.
- [2] a) H. Grützmaker, H. Pritzkow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, 10, 23; b) U. Lay, H. Pritzkow, H. Grützmaker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 260.
- [3] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1448; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1334.
- [4] Ausgewählte physikalische Daten: **4**: Schmp. (Zers.) 150 °C; ¹H-NMR (250.133 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 0.15 (CH₃), 7.88 (H_{arom}); ²⁹Si-NMR (39.761 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = -5.5 [Si(SiMe₃)₃], -69.6 [Me₃Si]₃Si; ¹⁹F-NMR (235.36 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = -60.5 [*ortho*-CF₃, $J(^{109}\text{Sn}, ^{19}\text{F})$ = 102 Hz, $J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$ = 275.8 Hz], -63.0 [*para*-CF₃, $J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$ = 273.3 Hz]; ¹¹⁹Sn[¹H]-NMR (74.631 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 168 (W_{1/2} = 800 Hz); UV/VIS (*n*-Pentan): λ_{max} 540 nm. - **5**: Schmp. (Zers.) ca. 90 °C; ¹H-NMR (250.133 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 0.25 (CH₃), 8.04 (H_{arom}); ¹⁹F-NMR (235.36 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = -66.6

- [*ortho*-CF₃, $J(^{207}\text{Pb}, ^{19}\text{F})$ 374 Hz, $J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$ 275.4 Hz]; -62.8 [*para*-CF₃, $J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$ 272.5 Hz]; UV/VIS (*n*-Pentan): λ 586 nm; 1025 nm. Beide Verbindungen ergeben eine korrekte Elementaranalyse.
- [5] Die Durchführung temperaturabhängiger ¹¹⁹Sn-NMR-Messungen, die Aufschluß über Umlagerungsprozesse oder Anhaltspunkte für ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht geben könnten, scheiterte bislang an sehr langen Meßzeiten, der Labilität der Verbindung in Lösung bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur sowie an der schlechten Löslichkeit bei tiefen Temperaturen in inerten Lösungsmitteln.
 - [6] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 144.
 - [7] Kristallstrukturen: P4 (Siemens), $\lambda(\text{MoK}\alpha)$ = 0.71073 Å, ω -Scan, Lorenz- und Polarisationskorrektur, Absorptionskorrektur (ψ -Scan, min/max. Transmission: 0.73/0.99) für (**5**)₂, Lösung mit direkten Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) gegen F_o^2 (SHELXL-93). (**4**)₂ · C₅H₁₀: monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), a = 2213.3(4), b = 1530.9(3), c = 2057.1(4) pm, β = 117.99(3)°, V = 6155(2) Å³, Z = 4 (Dimere), $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.473 Mg m⁻³, T = -100 °C, μ = 1.049 mm⁻¹, $3.4^\circ < 2\theta < 55^\circ$, 7264 gemessene Reflexe, davon 7080 symmetrieunabhängig, 332 Parameter, 22 Einschränkungen, $R_1 [F_o > 4\sigma(F_o)]$ = 0.039, $wR_2 [F_o^2 \text{ alle Daten}]$ = 0.110; (**5**)₂: monoklin, Raumgruppe I2/a (Nr. 15), a = 2164.8(4), b = 945.3(2), c = 2864.2(6) pm, β = 104.87(3)°, V = 5665(2) Å³, Z = 4 (Dimere), $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.726 Mg m⁻³, T = -100 °C, μ = 6.190 mm⁻¹, $3.9^\circ < 2\theta < 48^\circ$, 8675 gemessene Reflexe, davon 4419 symmetrieunabhängig, 289 Parameter, $R_1 [F_o > 4\sigma(F_o)]$ = 0.038, $wR_2 [F_o^2 \text{ alle Daten}]$ = 0.072. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication“ no. CCDC-100326 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
 - [8] H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3667.
 - [9] Rechnungen: Gleichgewichtsstrukturen von E₂H₄ wurden mit CCD-(Sn) und CCSD-Rechnungen (Pb) (Gaussian 94) mit den Stuttgarter quasi-relativistischen Pseudopotentialen [W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1991**, 74, 1245] und erweiterten Basissätzen für Sn und Pb: (4s4p2d)/[5s5p2d] bestimmt; Basisansatz für H: (3s2p)/[4s2p] [T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1970**, 19, 553]. Die Dimerisierungsenergien wurden auf CCSD-Niveau unter Berücksichtigung von Basissatz-Superpositionsfehlern (Full-Counterpoise-Methode) und Nullpunktenergien berechnet. Lokale Minima auf der Hyperfläche wurden durch Frequenzanalysen (NIMAG = 0) abgesichert.
 - [10] Quantenmechanisch läßt sich eine Doppelbindung über das Vorhandensein zweier gemeinsamer Elektronenpaare je Atompaar, also unabhängig von der Topologie oder der inhärenten Bindungsenergie, definieren. Gängige Methoden – im Rahmen der LCAO-MO-Näherung (LCAO = Linear Combination of Atomic Orbitals) – sind beispielsweise die NBO- oder die NLMO-Analyse (NBO = Natural Bond Orbitals, NLMO = Naturally Localized Molecular Orbitals) [J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1988**, 169, 41]. Außerhalb dieser Näherung ist – als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen – die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) zu nennen [B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, 371, 683]. Über eine detaillierte quantenchemische Analyse der Bindungsverhältnisse in Verbindungen wie (**5**)₂ wird von uns an anderer Stelle berichtet werden.