

## Clusterverbindungen



### Molekulare Bleicluster – von der unerwarteten Entdeckung zur gezielten Synthese

Shenglai Yao, Yun Xiong und Karl W. Klinkhammer\*

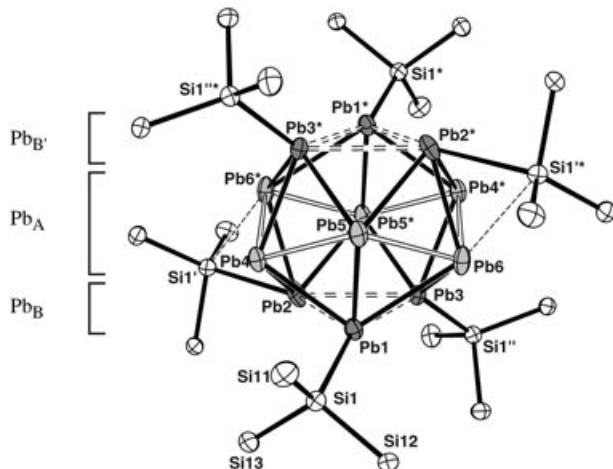
Im Gedenken an Peter Böttcher

Anionische Bleicluster,  $[\text{Pb}_x]^{y-}$ , sind schon seit mehr als hundert Jahren bekannt.<sup>[1]</sup> Nachdem Joannis erste Vertreter bereits 1891 durch Reaktion von Alkalimetallen mit Blei in flüssigem Ammoniak erhalten hatte,<sup>[2]</sup> folgten weitere Synthesen und ein eingehendes Studium dieser Verbindungsklasse während der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts durch Kraus, Zintl und andere.<sup>[3]</sup> Erst durch den Einsatz von Cryptanden konnte makrokristallines Material erhalten werden, das schließlich auch detaillierte Strukturdaten von Spezies wie  $[\text{Pb}_5]^{2-}$ ,  $[\text{Pb}_6]^{4-}$  oder  $[\text{Pb}_9]^{3-}$  lieferte.<sup>[4]</sup> Die beobachteten Strukturen gehorchen dabei stets den Wade-Regeln. Molekulare Bleicluster mit organischen oder verwandten metallorganischen Substituenten blieben jedoch bis heute unbekannt. Lediglich über einige Übergangsmetallcarbonylkomplexe von Bleianionen wurde berichtet.<sup>[5]</sup> Einzelne homologe Germanium- und Zinnverbindungen mit organischen oder metallorganischen Substituenten sind jedoch seit einigen Jahren bekannt.<sup>[6]</sup> Ihre Synthese erfolgte jedoch meist nicht etwa durch Derivatisierung bekannter Clusteranionen, sondern durch Clusteraufbau aus kleineren molekularen Einheiten.<sup>[7]</sup> Die Strukturen dieser Derivate und die verwandten Verbindungen der Gruppe 13 gehorchen zwar meistens, aber nicht generell den Wade-Regeln.<sup>[8]</sup>

Beim Studium der Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit Phosphan in inerten Lösungsmitteln wie *n*-Pentan oder Toluol konnten wir kürzlich als Hauptprodukt das Heterocuban  $[(\text{HypPPb})_4](\text{Hyp} = \text{Hypersilyl, Si}(\text{SiMe}_3)_3)$  isolieren.<sup>[9]</sup> Bei kurzen Reaktionszeiten und tiefer Temperatur lassen sich NMR-spektroskopisch etliche Intermediate nachweisen.

[\*] MSc S. Yao, MSc Y. Xiong, Prof. Dr. K. W. Klinkhammer  
Institut für Anorganische Chemie  
Johannes Gutenberg-Universität Mainz  
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)  
Fax: (+49) 6131-39-25419  
E-mail: klink@uni-mainz.de

Beim Versuch, eine dieser Spezies durch mehrtägiges Aufbewahren der Reaktionsmischung bei  $-60^\circ\text{C}$  zu isolieren, erhielten wir in einer Matrix des unverbrauchten blauen Plumbylens  $[\text{PbHyp}_2]$  wenige dunkelbraune, wohlgeformte Kristalle. Zu unserer Überraschung sprach die Kristallstrukturanalyse eindeutig dafür, dass die Verbindung überhaupt keinen Phosphor enthält, sondern dass es sich bei ihr um den molekularen Bleicluster  $[\text{Pb}_{12}\text{Hyp}_6]$  (**1**) handelt.<sup>[10]</sup> Das Bleigerüst ist zwar fehlgeordnet, allerdings ist das in Abbildung 1

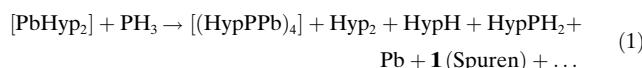


**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **1** (ohne C- und H-Atome; Schwingungsellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm]:  $\text{Pb}_1\text{-Pb}_2$  336.83(10),  $\text{Pb}_1\text{-Pb}_3$  332.39(9),  $\text{Pb}_1\text{-Pb}_4$  311.33(13),  $\text{Pb}_1\text{-Pb}_5$  310.7(5),  $\text{Pb}_1\text{-Pb}_6$  334.81(12),  $\text{Pb}_2\text{-Pb}_3$  338.87(11),  $\text{Pb}_2\text{-Pb}_4$  319.99(10),  $\text{Pb}_2\text{-Pb}_5^*$  321.6(2),  $\text{Pb}_2\text{-Pb}_6^*$  305.61(13),  $\text{Pb}_3\text{-Pb}_6$  323.21(12),  $\text{Pb}_3\text{-Pb}_4^*$  310.21(12),  $\text{Pb}_3\text{-Pb}_5^*$  311.4(9),  $\text{Pb}_4\text{-Pb}_5$  326.9(6),  $\text{Pb}_4\text{-Pb}_6^*$  324.49(10),  $\text{Pb}_5\text{-Pb}_6$  322.9(9),  $\text{Pb}_1\text{-Si}_1$  269.5(2),  $\text{Pb}_2\text{-Si}_1'$  308.5(2),  $\text{Pb}_3\text{-Si}_1''$  263.7(2),  $\text{Pb}_6\text{-Si}_1'$  328.3(2).

gezeigte Modell das einzige mit sinnvollen Pb-Pb-Abständen, das mit den ermittelten Daten konsistent ist. Die Hypersilylgruppen sind hingegen wohlgeordnet und bestimmen offensichtlich die Molekülpackung im Kristall. Die umschlossenen zwölf Bleiatome bilden ein verzerrtes Ikosaeder. Sechs Atome ( $\text{Pb}_A$ ) tragen keine Substituenten und bilden einen gewellten Ring in Sesselkonformation (den Gürtel). Die übrigen sechs Atome ( $\text{Pb}_B, \text{Pb}_B'$ ) tragen je einen Substituenten und ergeben je einen dreizähligem Ring ober- und unterhalb des  $\text{Pb}_6$ -Gürtels. Die Pb-Pb-Abstände zwischen benachbarten Bleiatomen streuen zwischen 305.6(1) und 339.0(1) pm, wobei die größten Abstände (Mittelwert: 336.1 pm) zwischen den  $\text{Pb}_B$ -Atomen, kürzere (Mittelwert: 324.8 pm) zwischen den Atomen des Gürtels ( $\text{Pb}_A$ ) und die kürzesten zwischen  $\text{Pb}_A$  und  $\text{Pb}_B$  beobachtet werden, wobei leichte Überlappungen der Bereiche auftreten. Werden die Wade-Regeln auf diesen Cluster angewendet, so wird für  $[\text{Pb}_{12}\text{R}_6]$  mit 30 Gerüstelektronen ein *arachno*-Cluster erwartet. Tatsächlich lassen sich die beobachteten Abstände so interpretieren, dass ein verzerrtes Ikosaeder mit zwei entgegengesetzt liegenden, geöffneten Flächen vorliegt. Ein weiteres Strukturdetail von **1** soll nicht unerwähnt bleiben: Während vier Hypersilylgruppen erwartungsgemäß terminal an je ein Bleiatom gebunden sind, überbrücken die restlichen beiden Substituenten je zwei

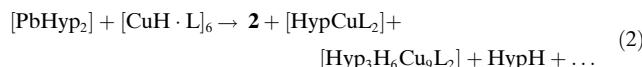
Bleiatome, wobei die überbrückte Kante ( $\text{Pb}_2\text{-Pb}_6^*$ ) die kürzeste im Cluster ist.

Leider kann **1** nur in Spuren erhalten werden und lieferte bislang keine verwertbaren spektroskopischen Daten. So stellt sich die Frage nach dem Verlauf der Clusterbildung ausgehend von  $[\text{PbHyp}_2]$  mit  $\text{PH}_3$  und nach der Möglichkeit, hieraus alternative Methoden abzuleiten, die die Synthese größerer Mengen ermöglichen. Isolierte Intermediate wie das cyclische Dimer  $[\{\text{Hyp}(\text{H})\text{PPbHyp}\}_2]$  sowie die NMR-Daten der Reaktionsmischung zeigen, dass nach dem einleitenden Additionsschritt ein Ligandenaustausch zwischen Pb und P stattfindet [Gl. (1)], der zunächst das Addukt



$[\text{Hyp}(\text{H})\text{Pb} \leftarrow \text{PH}_2\text{Hyp}]$  liefert. Dieses Addukt kann anschließend entweder durch Eliminierung von HypH und/oder  $\text{H}_2$  die genannten Pb-P-Heterocyclen liefern oder aber zu  $\text{HypPH}_2$  und dem nicht fassbaren Hydridoplumbylen  $[\text{Pb}(\text{H})\text{Hyp}]$  dissoziieren. Vor einiger Zeit wurde von Power et al. ein verwandtes Hydridoplumbylen mit einem extrem sperrigen *meta*-Terphenylsubstituenten als Schlüsselintermediat bei der Bildung des ersten Diplumbins postuliert.<sup>[11]</sup> Anders als dieses kinetisch stabilisierte Diplumbin sollte das vergleichbare, aber weniger gut geschützte  $[\text{Hyp}_2\text{Pb}_2]$ , das sich analog durch Dimerisierung von  $[\text{Pb}(\text{H})\text{Hyp}]$  und Extrusion von  $\text{H}_2$  bilden sollte, nicht stabil sein. Wegen seines Bis(plumbylen)-Charakters werden Additions- oder Insertionsreaktionen erwartet, die schließlich mehr oder weniger stabile Bleicluster liefern könnten.

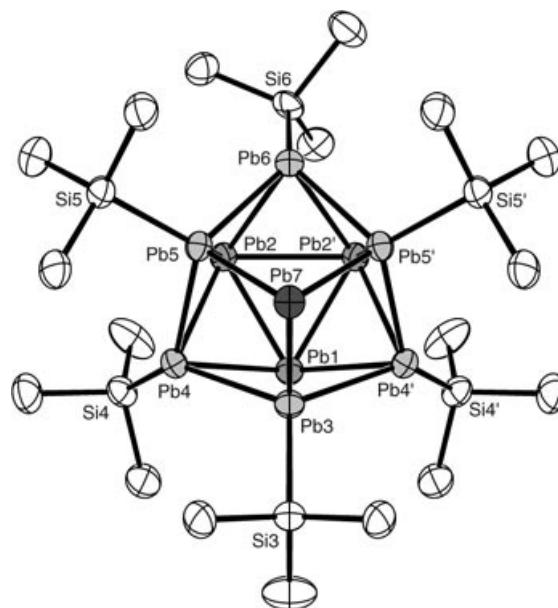
Zur Verifizierung dieser Hypothese suchten wir nach einem rationellen Zugang zu  $[\text{Pb}(\text{H})\text{Hyp}]$ . Zunächst studierten wir Reaktionen von  $[\text{PbHyp}_2]$  mit einfachen Hydridquellen wie  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $[\text{BH}_4]^-$  oder  $[\text{AlH}_4]^-$  bei unterschiedlichsten Reaktionsbedingungen, konnten aber lediglich die Reaktion zu Blei und HypH (mit  $\text{B}_2\text{H}_6$ ) oder aber die reversible Bildung von Addukten (mit  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ) beobachten. Erfolg brachte schließlich die Umsetzung von  $[\text{PbHyp}_2]$  mit dem Triphenylphosphoran-Addukt von Kupferhydrid [Gl. (2);



$\text{L} = \text{PPh}_3$ .<sup>[12]</sup> Im Verlauf der Reaktion bei  $-20^\circ\text{C}$  fällt nur wenig Blei aus, und aus der entstehenden dunkelbraunen Lösung lassen sich größere Mengen einer dunkelbraunen, kristallinen Verbindung isolieren. Die Kristallstrukturanalyse ergibt, dass tatsächlich ein Bleicuster entstanden ist, jedoch nicht das erwartete  $[\text{Pb}_{12}\text{Hyp}_6]$  (**1**), sondern der bleiärmere Cluster  $[\text{Pb}_{10}\text{Hyp}_6]$  (**2**).

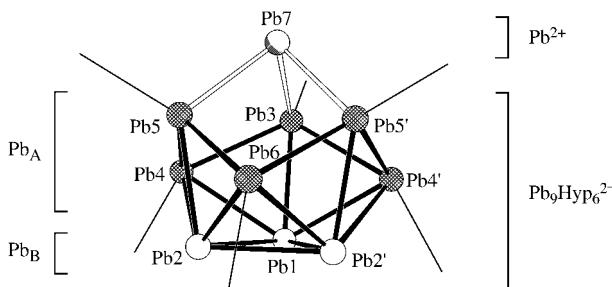
Den NMR-Spektren der Reaktionslösung zufolge hat auch hier ein Substituentenaustausch stattgefunden. Als weitere Produkte neben **2** entstehen HypH und die bis dahin unbekannten Hypersilyl-Kupfer(I)-Verbindungen  $[\text{HypCu}(\text{PPh}_3)_2]$  und  $[\text{Hyp}_3\text{H}_6\text{Cu}_6(\text{PPh}_3)_2]$ . Außerdem finden sich geringe Mengen anderer Spezies in Lösung, die ähnlich stark zu tiefem Feld verschobene  $^1\text{H-NMR}$ -Signale liefern ( $\delta = 0.6\text{--}0.8 \text{ ppm}$ ) wie **2** ( $\delta = 0.64 \text{ ppm}$ ). Wir nehmen daher

an, dass sich eine Mischung mehrerer Cluster gebildet hat, aus der sich dann die vorherrschende und am schwersten lösliche Verbindung kristallisiert lässt. Die besten Strukturparameter wurden für Kristalle mit cokristallisiertem Benzol erhalten.<sup>[10]</sup> Das gesamte Molekül weist kristallographische  $C_s$ -Symmetrie auf, der  $\text{Pb}_{10}$ -Clusterkern sogar annähernd  $C_{3v}$ -Symmetrie (Abbildung 2). Das gebildete  $\text{Pb}_{10}$ -Polyeder lässt



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **2** (ohne C- und H-Atome; Schwingungsellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Pb}_1\text{-Pb}_2$  320.11(5),  $\text{Pb}_2\text{-Pb}_2'$  320.99(5),  $\text{Pb}_1\text{-Pb}_3$  314.00(6),  $\text{Pb}_1\text{-Pb}_4$  320.45(4),  $\text{Pb}_2\text{-Pb}_4$  319.39(4),  $\text{Pb}_2\text{-Pb}_5$  312.36(4),  $\text{Pb}_2\text{-Pb}_6$  319.44(5),  $\text{Pb}_3\text{-Pb}_4$  314.98(3),  $\text{Pb}_3\text{-Pb}_7$  300.58(6),  $\text{Pb}_4\text{-Pb}_5$  315.38(4),  $\text{Pb}_5\text{-Pb}_6$  316.05(4),  $\text{Pb}_5\text{-Pb}_7$  299.80(4),  $\text{Pb}_3\text{-Si}_3$  270.0(3),  $\text{Pb}_4\text{-Si}_4$  276.4(2),  $\text{Pb}_5\text{-Si}_5$  268.8(2),  $\text{Pb}_6\text{-Si}_6$  277.8(4);  $\text{Pb}_3\text{-Pb}_7\text{-Pb}_5$  86.94(1),  $\text{Pb}_5\text{-Pb}_7\text{-Pb}_5'$  86.46(1).

sich von einem  $\text{Pb}_{12}$ -Ikosaeder durch Ersatz einer Dreiecksfläche durch ein einzelnes Bleiatom ableiten. Diese Sicht ist auch mit den Wade-Regeln vereinbar. Diese sind nämlich nur dann auf Verbindung **2** anwendbar, wenn man sie formal aus dem *hypho*-Cluster-Dianion  $[\text{Hyp}_6\text{Pb}_9]^{2-}$  (26 Gerüstelektronen) und einem  $\text{Pb}^{2+}$ -Gegenkation zusammensetzt (Abbildung 3). Die Pb-Pb-Abstände innerhalb des *hypho*- $\text{Pb}_9$ -Fragments ( $\text{Pb}_1\text{-Pb}_6$ ) unterscheiden sich nur wenig (312.36(4)–320.99(5) pm) und liegen im gleichen Bereich wie bei **1** und den bekannten anionischen Clustern. Die drei Bindungen zum überdachenden Atom  $\text{Pb}_7$  sind hingegen signifikant kürzer (299.80(4)–300.58(6) pm) und deuten auf höhere Bindungsordnungen, d. h. weniger delokalisierte Bindungen hin. Anders als in **1** befinden sich alle sechs Hypersilylgruppen am gewellten sechsgliedrigen Ring ( $\text{Pb}_A$ ), während das überdachende  $\text{Pb}_3$ -Dreieck ( $\text{Pb}_B$ ) nur „nackte“ Bleiatome enthält. Alle Hypersilylgruppen sind terminal gebunden. Dabei sind die Pb-Si-Bindungen, die auf das unsubstituierte Pb-Dreieck ( $\text{Pb}_1$ ,  $\text{Pb}_2$  und  $\text{Pb}_2'$ ) zuweisen – vermutlich wegen sterischer Wechselwirkungen – signifikant länger (276.4(2)–277.8(4) pm) als die übrigen (268.8(2)–270.0(3) pm).



**Abbildung 3.** Darstellung des  $\text{Pb}_{10}\text{Si}_6$ -Gerüsts von **2**, die die Anwendbarkeit der Wade-Regeln verdeutlicht.

Die Tatsache, dass das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** bei Raumtemperatur in  $[\text{D}_8]$ Toluol für alle Hypersilylgruppen ein gemeinsames Signal bei  $\delta = 0.59$  ppm aufweist, deutet auf ein dynamisches Verhalten des  $\text{Pb}_{10}\text{Si}_6$ -Gerüsts hin. Nach Abkühlung wird eine Aufspaltung in zwei intensitätsgleiche Signale ( $\delta\nu = 18$  Hz,  $T_c = 243\text{--}248$  K) beobachtet. Hieraus lässt sich die Aktivierungsenergie für den Umlagerungsprozess zu ca. 50 kJ mol $^{-1}$  abschätzen. Zwar konnte das Molekül-Ion durch ESI-Massenspektrometrie nicht nachgewiesen werden, aber immerhin tritt das  $[\text{Pb}_{10}\text{Hyp}_5]^+$ -Kation als Teilchen höchster Masse ( $m/z$  3311) auf. Im UV/Vis-Spektrum von **2** finden sich starke Absorptionen über den gesamten sichtbaren Bereich mit zwei nur wenig ausgeprägten Maxima bei 656 und 770 nm (beide:  $\epsilon = 49\,000$ ).

In Argonatmosphäre bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss ist festes **2** beständig. In Lösung zersetzt es sich jedoch schnell, wobei lediglich Blei und zu Beginn in nahezu äquimolaren Mengen das Octasilan Hyp-Hyp und das Plumbulen  $[\text{PbHyp}_2]$  entstehen.<sup>[13]</sup> Da die Reaktion erster Ordnung bezüglich **2** ist, kann von der anfänglichen Bildung „nackter“ Bleicluster ausgegangen werden. Um nähere Informationen über diese Spezies zu erhalten, untersuchen wir zurzeit den Zerfall von **2** in inertnen Polymer-Matrizes.

## Experimentelles

**1:** In einem typischen Experiment lässt man bei  $-70^\circ\text{C}$   $\text{LiPH}_2\cdot 0.86\text{DME}$  (1.0 g, 8.53 mmol; DME = Dimethoxyethan) und 2,6-Di-*tert*-butylphenol (1.76 g, 8.53 mmol) in DME (25 mL) miteinander reagieren. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur leitet man das entstehende gasförmige  $\text{PH}_3$  in ein Schlenk-Rohr, das eine auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlte dunkelblaue Lösung von  $[\text{PbHyp}_2]$  (1.60 g, 0.89 mmol) in *n*-Pentan (25 mL) enthält. Diese wird 30 min auf  $-30^\circ\text{C}$  erwärmt; dabei färbt sie sich dunkelrot, während gleichzeitig ein dunkelroter Feststoff ausfällt. Nach Dekantieren in ein anderes Schlenk-Rohr und Einengen auf 3 mL wird die Lösung zwei Wochen bei  $-60^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Man erhält dunkelbraune säulenförmige Kristalle von **1** in einer Matrix aus dunkelblauen Kristallen von nicht umgesetztem  $[\text{PbHyp}_2]$ .

**2:** Eine Lösung von  $[\text{PbHyp}_2]$  (3.01 g, 4.28 mmol) in Toluol (20 mL) wird unter Rühren bei  $-25^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von  $[(\text{HCuPPh}_3)_6]$  (1.40 g, 4.28 mmol) im gleichen Lösungsmittel (30 mL) gegeben. Nach 25 min lässt man die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt weitere 20 min, wobei sich die Farbe der Suspension von tiefviolettt nach braun ändert. Nach Filtrieren und Waschen mit Toluol wird das Filtrat auf 9 mL eingengt und 24 h bei  $-60^\circ\text{C}$  gelagert. Man erhält dunkelbraune Kristalle von **2** (0.73 g,

0.20 mmol, 47.0%).  $^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $[\text{D}_6]$ Benzol,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.63$  ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.62 MHz,  $[\text{D}_6]$ Benzol,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 9.1$  ppm. MS (ESI;  $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCN}$  (4:1)):  $m/z$  (%) = 3311 (100,  $[\text{M}-\text{Hyp}]^+$ ), 2816 (8,  $[\text{Pb}_{10}\text{Hyp}_3]^+$ ), 2113 (25,  $[\text{Pb}_9\text{Hyp}]^+$ ), 2099 (43,  $[\text{Pb}_9\text{Hyp}-\text{H}-\text{CH}_3]^+$ ), 717 (51,  $[\text{Hyp}_2\text{MePb}]^+$ ).

Eingegangen am 16. August 2004

**Stichwörter:** Blei · Clusterverbindungen · Ligandenaustausch · Silicium

- [1] Übersicht in: a) J. D. Corbett, *Struct. Bonding (Berlin)* **1997**, 87, 157; b) T. F. Fässler in *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 1610–1642.
- [2] C. R. Joannis, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1891**, 113, 795; C. R. Joannis, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1892**, 114, 587.
- [3] Zum Beispiel: C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, 29, 1571; E. Zintl, J. Goubeau, W. Z. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1932**, 16, 183.
- [4] Erste Berichte: D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 881; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 895; P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 903.
- [5] Zum Beispiel: B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 937.
- [6] Übersicht in: A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 680; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 664.
- [7] Kürzlich berichteten Sevov et al. über nucleophile Additionen an anionische Ge-Cluster, die zu metallorganisch substituierten Cluster-Anionen führen: A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3727.
- [8] Übersicht in: A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3532.
- [9] S. L. Yao, Y. Xiong, K. W. Klinkhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] Strukturanalysen: Bruker AXS CCD SMART,  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$  Å); Computerprogramme: SHELXS-97 (G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), **1997**), PLATON (A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Universität Utrecht (Niederlande), **2001**), Siemens Diffraktometer-Software. Kristalldaten für **1** ( $\text{Pb}_{12}\text{Si}_{24}\text{C}_{54}\text{H}_{162}\text{C}_5\text{H}_{12}$ ): Kristallgröße:  $0.6 \times 0.5 \times 0.3$  mm $^3$ , rhomboedrisch (hex. Aufstellung), Raumgruppe  $R\bar{3}$ ,  $a = 16.1051(3)$ ,  $c = 41.6827(10)$  Å,  $V = 9363.0(3)$  Å $^3$ ,  $Z = 3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.152$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 5544$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 16.374$  mm $^{-1}$ ,  $T = 173$  K, 23 469 Reflexe, 5159 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.1139$ ), Strukturlösung durch direkte Methoden, Verfeinerung mit  $F^2(2\theta_{\text{max.}} = 56.6^\circ)$ , 3637 unabhängig ( $2\sigma$ ), 192 Parameter, 13 Restraints,  $R_1$  ( $I > 2\sigma$ ) = 0.0452,  $wR_2$  (alle Daten) = 0.1137, GoF = 1.009,  $\rho(e)$  (min/max) = -0.930/1.630 e Å $^{-3}$  (neben Pb); Absorptionskorrektur über symmetrieequivalente Reflexe mit MULABS ( $T_{\text{min.}}/T_{\text{max.}} = 0.01649/0.05882$ ). Trotz Fehlordnung des  $\text{Pb}_{12}$ -Gerüsts über die dreizählige Achse nur ein Strukturmodell mit sinnvollen Pb-Pb-Abständen. Alle Schweratome wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome nach einem Reitermodell mit fixierten Temperaturfaktoren. – Kristalldaten für **2** ( $\text{Pb}_{10}\text{Si}_{24}\text{C}_{54}\text{H}_{162}(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ ): Kristallgröße:  $0.3 \times 0.3 \times 0.2$  mm $^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/m$ ,  $a = 15.6703(3)$ ,  $b = 25.1007(5)$ ,  $c = 18.6999(4)$  Å,  $V = 6685.2(2)$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.884$  g cm $^{-3}$ ,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 3536$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 12.786$  mm $^{-1}$ ,  $T = 193$  K, 36 258 Reflexe, davon 9966 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.0610$ ), Strukturlösung durch direkte Methoden, Verfeinerung mit  $F^2(2\theta_{\text{max.}} = 50.2^\circ)$ , 7175 unabhängig ( $2\sigma$ ), 224 Parameter, 609 Restraints,  $R_1$  ( $I > 2\sigma$ ) = 0.0275,  $wR_2$  (alle Daten) = 0.0523, GoF = 0.906,  $\rho(e)$  (min/max) = -1.138/0.884 e Å $^{-3}$  (an Pb), Absorptionskorrektur über symmetrieequivalente Reflexe

mit MULABS ( $T_{\min}/T_{\max} = 0.01320/0.04077$ ). Alle Schweratome wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome nach einem Reitermodell mit fixierten Temperaturfaktoren. CCDC-247552 (**1**) und CCDC-247553 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten (außer Strukturfaktoren) zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [11] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524.
- [12] Eine analoger Ligandenaustausch zwischen  $[\text{Hyp}_2\text{Pb}]$  und Arylkupferkomplexen wurde bereits zuvor erfolgreich zur Synthese anderer heteroleptischer Plumbylene genutzt: J. Klett, K. W. Klinkhammer, M. Niemeyer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2531.
- [13]  $[\text{PbHyp}_2]$  zerfällt seinerseits innerhalb weniger Stunden zu Blei und Hyp-Hyp als einzigen Reaktionsprodukten. Beide Zerfallsreaktionen – von **2** und von  $[\text{PbHyp}_2]$  – sind erster Ordnung bezüglich der jeweiligen Ausgangssubstanz. Die Halbwertszeiten wurden  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu 4 bzw. 47 h bestimmt.