

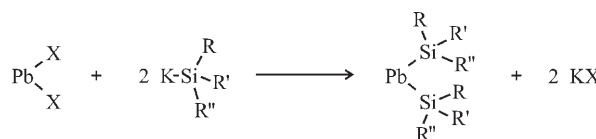
Eine stabile einkernige Blei(III)-Verbindung – ein bleizentriertes Radikal**

Christoph Förster, Karl W. Klinkhammer,* Boris Tumanskii, Hans-Jörg Krüger und Harald Kelm

Professor Hansgeorg Schnöckel zum 65. Geburtstag gewidmet

Stabile Verbindungen mit ungepaarten Elektronen sind weitestgehend eine Domäne der Übergangsmetalle. Stabile oder zumindest persistente^[1] Molekülradikale der Hauptgruppenelemente bilden eher die Ausnahme. Die wenigen bekannten Beispiele enthalten sehr elektronenreiche, elektronegative Atome wie Sauerstoff, Stickstoff und Fluor oder wurden durch sterische Abschirmung des Radikalzentrums oder eine effektive Delokalisierung des ungepaarten Elektrons stabilisiert. Erst seit 1993 wurden insbesondere durch kinetische Stabilisierung auch für die schwereren, elektropositiven Elemente der 13. bis 15. Gruppe stabile Radikale isoliert; einzelne persistente Vertreter wie $E[Y(SiMe_3)_2]_3$ ($E = Ge, Sn$, $Y = N, CH$) oder $E[CH(SiMe_3)_2]_2$ ($E = P, As$) waren allerdings schon vor 1980 vor allem durch die bahnbrechenden Arbeiten von Lappert et al. zugänglich geworden.^[2] Erst kürzlich gelang Sekiguchi et al. die Synthese und strukturelle Charakterisierung einer Reihe stabiler einkerniger Si-, Ge- und Sn-zentrierter Radikale durch Oxidation entsprechender Alkalimetallsalze.^[3] Für die schwersten Vertreter, Tl, Pb und Bi, blieben diesbezügliche Arbeiten bis auf die erfolgreiche Synthese des radikalischen Clusteranions Pb_9^{3-} bisher erfolglos. Pb_9^{3-} wurde in Form von Salzen isoliert und verdankt seine Stabilität gegen eine Disproportionierung oder Oligomerisierung sowohl der Delokalisierung der ungepaarten Elektronen über das gesamte Gerüst als auch intermolekularer Coulomb-Abstoßung.^[4]

Wir berichten hier über die Synthese und strukturelle Charakterisierung der ersten molekularen einkernigen Verbindung von Blei(III), $PbEbt_3$ (**1**; $Ebt = Si(SiMe_3)_2Et$). Sie wurde im Zuge unserer Suche nach einer allgemein gangbaren Route zu homoleptischen silylsubstituierten Plumbylenen, $Pb(SiRR'R'')_2$, erhalten.^[5] Hierzu wurden gemäß Schema 1 in Kohlenwasserstoffen lösliche Blei(II)-Salze mit unterschiedlichen Alkalimetallsilaniden umgesetzt. Über



$R, R', R'' = \text{Hydrocarbyl, Triorganosilyl etc.}$
 $X = N(SiMe_3)_2, OC_6H_3tBu_2-2,6$

Schema 1. Metathesereaktionen zur Synthese von silylsubstituierten Plumbylenen.

eine derartige Metathese gelang uns vor einigen Jahren die Synthese des ersten bekannten Vertreters dieser Substanzklasse, Dihypersilylplumbylen, $PbHyp_2$ ($Hyp = Si(SiMe_3)_3$).^[6] Während im Falle einiger sterisch anspruchsvollerer Substituenten als der Hypersilylgruppe tatsächlich die entsprechenden Plumbylene erhalten werden konnten, führte die Reaktion bei weniger raumerfüllenden Gruppen in den von uns untersuchten Fällen ($R = R' = SiMe_3$; $R'' = Me, Et, iPr, CH_2Ph$) meist zu komplexen Produktgemischen und elementarem Blei.^[7]

Im Fall der Umsetzung von $KEbt$ (**2**) mit $Pb[N(SiMe_3)_2]_2$ in *n*-Pentan ($R = Et, R' = R'' = SiMe_3$) gelang es uns jedoch, drei Produkte in größerer Menge als kristalline Feststoffe zu isolieren. Aus *n*-Pentan fiel zunächst das nach Schema 1 erwartete Nebenprodukt $KN(SiMe_3)_2$ aus. Die verbliebene Lösung lieferte nach Zusatz von Diethylether orangefarbene Kristalle, die sich als $(Et_2O)_2KPbEbt_3$ (**3**; Abbildung 1) herausstellten,^[8] das vermutlich durch Addition des Kaliumsilanids **2** an intermediär erzeugtes Plumbylen **4** gebildet wurde (Schema 2). Nach weiterem Einengen fielen bei $-60^\circ C$ grünbraune Kristallnadeln aus. 1H -NMR-Spektren dieser Substanz zeigen neben schwachen Signalen diamagnetischer Verunreinigungen drei sehr intensive, sehr breite Signale einer offensichtlich paramagnetischen Spezies im ungefähren Intensitätsverhältnis 18:2:3.

Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, dass es sich hierbei um das Plumbylenradikal **1** handelt (Abbildung 2).^[8] Durch

[*] C. Förster, Prof. Dr. K. W. Klinkhammer
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 Johannes Gutenberg-Universität Mainz
 Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)
 Fax: (+49) 6131-33-25419
 E-Mail: klink@uni-mainz.de

Dr. B. Tumanskii
 Department of Chemistry
 und
 Lise Meitner-Minerva Center for Computational Quantum
 Chemistry
 Technion – Israel Institute of Technology
 Haifa 32000 (Israel)

Prof. Dr. H.-J. Krüger, Dr. H. Kelm
 Institut für Anorganische Chemie
 Technische Universität Kaiserslautern
 Erwin-Schrödinger-Straße, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)

[**] Wir danken Dr. Dmitry Bravo-Zhivotovskii für technische Unterstützung und Dr. Dariush Hinderberger für EPR-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

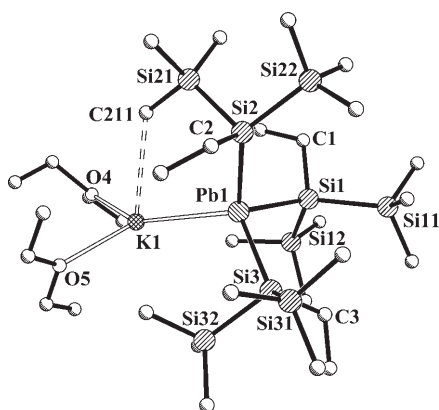


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: K1–Pb1 3.593(2), Pb1–Si1 2.709(2), Pb1–Si2 2.713(2), Pb1–Si3 2.723(2), K1–O4 2.579(9), K1–O5 2.715(7), K1...C211 3.491(10); Si1–Pb1–Si2 103.53(6), Si1–Pb1–Si3 100.16(7), Si2–Pb1–Si3 109.50(6), K1–Pb1–Si1 110.18(6), K1–Pb1–Si2 113.94(6), K1–Pb1–Si3 117.72(6).

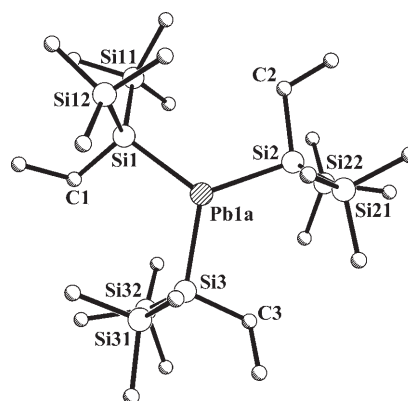
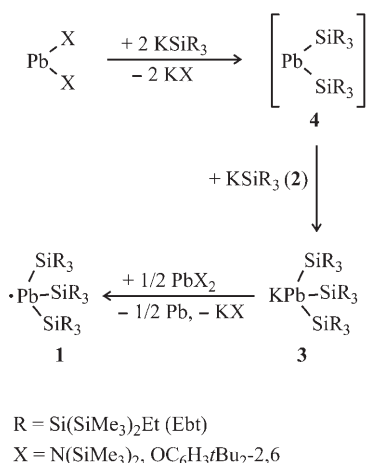


Abbildung 2. Molekülstruktur von **1**. Nur eines von drei symmetrieunabhängigen Molekülen ist wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pb1a–Si1 2.630(3), Pb1a–Si2 2.635(3), Pb1a–Si3 2.669(3); Si1–Pb1a–Si2 121.37(10), Si1–Pb1a–Si3 116.84(11), Si2–Pb1a–Si3 115.18(11).



Schema 2. Vorgeschlagener Reaktionspfad für die Bildung des Plumbylradikals **1**.

Variation der Stöchiometrie ließ sich die naheliegende Vermutung erhärten, dass **1** im Zuge der Oxidation des primär erzeugten Plumbanids **3** durch $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ gebildet wurde. Verändert man nämlich das Verhältnis der Ausgangsverbindungen von 2:1 auf 3:1, so erhält man in guter Ausbeute kristallines **3**, das sich anschließend zu **1** oxidieren lässt. Sekiguchi et al. erhielten auf analoge Weise verwandte Si-, Ge- und Sn-Radikale.^[3] Höhere Ausbeuten an **1** und **3** wurden schließlich nach Ersatz von $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ durch $\text{Pb}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{tBu}_{2,6})_2$ erhalten, da $\text{KOC}_6\text{H}_3\text{tBu}_{2,6}$ anders als $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ in den verwendeten Solventien nahezu unlöslich ist und sich durch Kristallisation vollständig abtrennen lässt.

In *n*-Hexan bei Raumtemperatur aufgenommene EPR-Spektren (Abbildung 3a) lassen neben dem Signal von **1** noch Signale erkennen, die unter anderem von einer Verunreinigung (10–15%) durch eine weitere paramagnetische Spezies (**1'**) herrühren könnten.^[9,17] Beide Signale weisen große *g*-Werte auf, sind sehr breit (ca. 60 Gauß) und zeigen keine

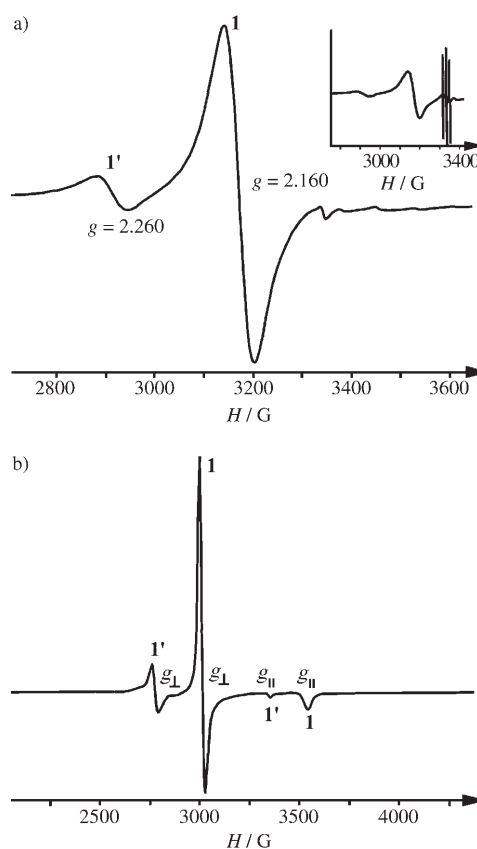


Abbildung 3. EPR-Spektren von **1** und **1'**: a) in *n*-Hexan bei 298 K [Einschub: Signallagen relativ zu TEMPO ($g = 2.0059$)], b) in glasartigem *n*-Hexan bei 150 K. TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinoxyl.

Hyperfeinaufspaltungen oder Satelliten. Die an Gläsern erhaltenen Daten weisen für **1** die für PbR_3 -Radikale erwartete axiale Symmetrie nach (Abbildung 3b). Der große isotrope *g*-Wert von 2.106 sowie das Ausmaß der Anisotropie ($g_{\perp} = 2.246$, $g_{\parallel} = 1.899$) sind Ausdruck einer substanziellen Spin-Bahn-Kopplung am Pb-Atom und liegen in ähnlichen Bereichen, wie sie für verwandte (transiente) Alkyl- und Arylblei-

(III)-Verbindungen gefunden wurden.^[10] Sie unterscheiden sich deutlich von denen organischer Radikale oder analoger Verbindungen der leichteren Homologen Si, Ge und Sn.^[1,3] Die Signalbreiten und die fehlende Feinstruktur der Signale rühren dabei nicht nur von der großen Anisotropie her, da selbst die deutlich schärferen Resonanzsignale (ca. 15 Gauß) der glasartigen Proben strukturlos erscheinen. Zur Breite könnten einerseits nicht aufgelöste Hyperfeinkopplungen zu den 69 Protonen der Ebt-Gruppen und andererseits eine durch Spin-Bahn-Kopplung beschleunigte Relaxation beitragen. Die scheinbare Abwesenheit von ²⁰⁷Pb-Satelliten könnte auf Hyperfeinwechselwirkungskonstanten $a(^{207}\text{Pb}) > 8000$ Gauß hindeuten, die außerhalb des Messbereichs des verwendeten Spektrometers liegen würden. Allerdings wurde für PbMe₃ ein $a(^{207}\text{Pb})$ -Wert von lediglich 1850 Gauß gefunden.^[10] Dieser Punkt bedarf einer Klärung durch weitere Experimente.^[17]

Für die anderen, nur spektroskopisch untersuchten R₃Pb-Radikale wird ausnahmslos ein pyramidal Bau vermutet.^[10] Radikal **1** ist allerdings der Kristallstrukturanalyse (Abbildung 2) zufolge nahezu planar [$\Sigma(\text{Si-Pb-Si}) = 355^\circ$ (MW)].^[11] Das ungepaarte Elektron befindet sich demnach in einem Orbital mit hohem p-Charakter [mit möglicher partieller Delokalisierung in $\sigma^*(\text{Si-Si})$ -Orbitale], und die Pb-Si-Bindungen sollten im Umkehrschluss signifikante Beiträge des relativistisch kontrahierten 6s-Orbitals aufweisen. Dementsprechend findet man mittlere Pb-Si-Bindungslängen von 264 pm,^[11] die erheblich kürzer ausfallen als die bekannter Bis(silyl)plumbylene (270–278 pm) oder des Plumbanids **3** (Abbildung 1).^[5,6,8] Sowohl Populationsanalysen^[12] als auch die experimentell bestimmten Strukturparameter lassen den Schluss zu, dass das Bleiatom für die Bindung zu den Substituenten in den beiden letztgenannten Spezies nur wenig Gebrauch von seinem 6s-Orbital macht. Dementsprechend beobachtet man in **3** mit 271 pm (MW) relativ lange Pb-Si-Bindungen, und trotz des sterischen Anspruches der Ethylbis(trimethylsilyl)silyl-Gruppen liegt der mittlere Si-Pb-Si-Winkel bei lediglich 104°.

Kristalle von **1** lassen sich unterhalb von –20°C beliebig lange aufbewahren. Auch in C₆D₆-Gläsern zeigt sich im Laufe mehrerer Monate keine merkliche Veränderung. Bei Raumtemperatur in Lösung zersetzt sich **1** jedoch vollständig innerhalb weniger Tage [$t_{1/2}(\text{C}_6\text{D}_6, 25^\circ\text{C}) = 8.5$ h]. Die Verbindung zerfällt nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich der Konzentration von **1** glatt unter Bleiabscheidung und Bildung der Blei(IV)-Verbindung Ebt₄Pb (**5**). Die zu 99(6) kJ mol^{–1} bestimmte Aktivierungsenergie ist vereinbar mit einer Pb-Si-Bindungsspaltung als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt.^[13]

Die Bildung von Plumbaniden aus Plumbylenen ist nicht auf das Ethylbis(trimethylsilyl)silyl-Derivat beschränkt. Auch Dihypersilylplumbylen (PbHyp₂) sowie die verwandte Zinnverbindung SnHyp₂ zeigen eine analoge Reaktivität. Das aus der Reaktion von PbHyp₂ mit KHyp in Diethylether gewonnene Trihypersilylplumbanid kann dabei als kristallines Etherat (Et₂O)₂KPbHyp₃ isoliert werden.^[7] Anders als **3** liegt es in Lösung aber im Gleichgewicht mit seinen Komponenten, KHyp und PbHyp₂, vor. Die entsprechende Zinnverbindung KSnHyp₃ dissoziiert hingegen nicht merklich. Beide

Anionen, SnHyp₃[–] und PbHyp₃[–], lassen sich ebenfalls oxidieren und gehen dabei in die entsprechenden Hyp₃E-Radikale (E = Sn, Pb) über.^[14] Während Hyp₃Sn wesentlich stabiler als **1** ist und strukturell charakterisiert werden konnte, zerfällt Hyp₃Pb in Lösung auch bei tiefer Temperatur sehr schnell und konnte bislang nicht isoliert werden.

Derzeit werden die bereits synthetisierten Radikale weitergehend charakterisiert; vor allem aber untersuchen wir die Synthese weiterer Tetrel(III)-Verbindungen sowie ihre spektroskopischen Eigenschaften und ihre Reaktivität. Ein besonderer Schwerpunkt liegt auf der Entwicklung alternativer Routen zu den als Schlüsselverbindungen benötigten, symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Tetrelaniden ME[SiRR'R'] (M = Metall; E = Sn, Pb; R = Organo, Triorganosilyl).

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in einer trockenen Argon-Atmosphäre in Schlenk-Apparaturen in sauerstoff- und wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Das Silanid **2** wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.^[15] Die EPR-Spektren wurden mit einem BRUKER-EMX-10/12-Spektrometer bei einer Messfrequenz von 9.38 GHz an 10^{–1}M Lösungen aufgenommen.

3: Eine auf –60°C gekühlte Lösung von **2** (7.12 g, 29.3 mmol) in Diethylether (100 mL) wird unter Rühren innerhalb von 3 h mit einer Suspension von Pb(OC₆H₃tBu₂-2,6)₂ (6.03 g, 9.78 mmol) im gleichen Solvens (100 mL) versetzt. Dabei tritt ein Farbwechsel von Braun nach Rotorange auf. Nach weiterem Rühren (45 min) bei –30°C und Filtration bei –70°C wird die verbleibende Lösung bei –50°C auf ca. 10 mL eingengt. Nach Zugabe von *n*-Pentan (20 mL) kristallisiert **3** bei –60°C in Form gelborangefarbener Nadeln. Ausbeute 68% (6.65 g, 6.62 mmol). ¹H-NMR (400.13 MHz, [D₆]Benzol, 25°C): $\delta = 0.48$ [s, Si(CH₃)₃], 1.00 [t, Et₂O], 1.35 [t, SiCH₂CH₃, $J = 7.0$ Hz], 1.44 [m, SiCH₂CH₃], 3.16 ppm [q, Et₂O]; ¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, [D₆]Benzol, 25°C): $\delta = 4.0$ [Si(CH₃)₃], ¹J_{Si,C} = 41.09 Hz], 11.2 [SiCH₂CH₃], 15.4 [Et₂O], 17.8 [SiCH₂CH₃], 65.8 ppm [Et₂O]; ²⁹Si{¹H}-NMR (79.49 MHz, [D₆]Benzol, 25°C): $\delta = -78.2$ [PbSi, ¹J_{Pb,Si} = 1378.4 Hz], –9.6 ppm [SiMe₃, ²J_{Pb,Si} = 20.4, ¹J_{Si,C} = 41.0 Hz]; ²⁰⁷Pb{¹H}-NMR (84.91 MHz, [D₆]Benzol, 25°C): $\delta = -1119.8$ ppm.

1: Eine Suspension von Pb(OC₆H₃tBu₂-2,6)₂ (0.63 g, 1.02 mmol) in *n*-Pentan (20 mL) wird unter Rühren zu einer gekühlten (–60°C) Suspension von **3** (2.06 g, 2.05 mmol) im gleichen Solvens (20 mL) gegeben. Die grüne Reaktionsmischung wird 45 min bei –60°C und 10 min bei Raumtemperatur gerührt und bei –70°C filtriert. Bei –60°C wird das Filtrat auf 10 mL eingengt, nochmals bei –80°C filtriert und bei –50°C zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in Diethylether (5 mL) aufgenommen und erneut auf 0.5 mL eingengt. Bei –60°C kristallisiert **1** in Form grünbrauner Nadeln. Ausbeute 57% (0.95 g, 1.16 mmol). UV/Vis (Diethylether): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 571$ nm (535.6 m^{–1} cm^{–1}). MS (IE, 70 eV): m/z (%): 817 (4.1) [M^+], 614 (8.3) [$M^+ - \text{SiEt}(\text{SiMe}_3)_2$], 85 (100), 73 (44.6) [SiMe₃].

5: In einem typischen Experiment wird eine Lösung von **1** in Et₂O oder Benzol unter Lichtausschluss vier Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dabei ändert sich die Farbe langsam von Grünbraun nach Grüngelb, und Blei scheidet sich ab. Nach Filtration und Einengen zur Trockne erhält man einen öligen grünen Rückstand, der nach Lösen in Et₂O und Kristallisation bei –60°C gelbe Nadeln von **5** liefert. Ausbeute 86–91%. ¹H-NMR (400.13 MHz, [D₆]Benzol, 25°C): $\delta = 0.43$ [s, Si(CH₃)₃], 1.20 [t, SiCH₂CH₃, $J = 7.8$ Hz], 1.46 ppm [m, SiCH₂CH₃]; ¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, [D₆]Benzol, 25°C): $\delta = 4.7$ [Si(CH₃)₃], ³J_{Pb,C} = 7.7, ¹J_{Si,C} = 43.7 Hz], 14.1 [SiCH₂CH₃, ²J_{Pb,C} = 38.7 Hz], 15.6 ppm [SiCH₂CH₃, ³J_{Pb,C} = 45.3 Hz]. ²⁹Si{¹H}-NMR (79.49 MHz, [D₆]Benzol, 25°C): $\delta = -42.0$ [PbSi, ¹J_{Si,Si} = 52.6, ¹J_{Pb,Si} = 254.8 Hz], –7.5 ppm [SiMe₃, ²J_{Pb,Si} = 8.5, ¹J_{Si,C} = 43.8, ¹J_{Si,Si} = 52.3 Hz];

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR (84.91 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C): $\delta = -543.3$ ppm. Strukturparameter der Verbindung aus einer Kristallstrukturanalyse sind als Hintergrundinformationen hinterlegt.

Eingegangen am 15. August 2006,
veränderte Fassung am 13. Oktober 2006
Online veröffentlicht am 15. Dezember 2006

Stichwörter: Blei · EPR-Spektroskopie · Radikale · Röntgenbeugung · Strukturaufklärung

- [1] Die Unterscheidung zwischen „persistenten“ und „stabilen“ Radikalen beruht auf unscharf definierten Kriterien. Radikale werden als „stabil“ bezeichnet, wenn sie als Reinsubstanz isoliert und unbegrenzt aufbewahrt werden können. Neuere Übersichtsartikel: P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 789; V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1209.
- [2] P. J. Davidson, A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 829; M. F. Lappert, P. W. Lednor, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, 14, 345; A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2369; M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 623.
- [3] Si, Ge: A. Sekiguchi, T. Fukawa, M. Nakamoto, V. Y. Lee, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9865; Sn: A. Sekiguchi, T. Fukawa, V. Y. Lee, M. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9250; V. Y. Lee, T. Fukawa, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, B. L. Tumanskii, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11643.
- [4] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5380.
- [5] Eine alternative Route zu silylsubstituierten Stannylene und Plumbylene findet man in: B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2624; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2514; A. G. Avent, C. Drost, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2090.
- [6] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1334.
- [7] C. Förster, C. Franzen, K. W. Klinkhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Kristallstrukturdaten von **1** und **3**. Datensammlung mit einem Bruker-SMART-AXS-Diffraktometer, $\lambda(\text{MoK}\alpha)$ (0.71073 Å) bei $T = 193$ K; Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen F^2 (SHELXTL-Programmpaket^[16]). **1**: $\text{C}_{24}\text{H}_{69}\text{PbSi}_9$, $M = 817.79$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.9521(8)$, $b = 20.1737(12)$, $c = 33.873(2)$ Å, $\alpha = 78.620(4)^\circ$, $\beta = 84.955(4)^\circ$, $\gamma = 86.354(5)^\circ$, $V = 6633.8(8)$ Å³, $Z = 6$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.228$ g cm⁻³, $\mu = 40.71$ cm⁻¹, $F(000) = 2526$, 109482 gemessene Reflexe, 32937 symmetrieunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1467$), hiervon 10287 mit $I > 2\sigma(I)$. Empirische Absorptionskorrektur mit MULABS ($t_{\text{min}}/t_{\text{max}} = 0.0998/0.4545$). Drei symmetrieunabhängige Moleküle. Für alle Bleiatome lieferten Fourier-Synthesen zwei klar getrennte Alternativlagen. Die Besetzungsfaktoren eines entsprechenden Split-Modells konnten frei verfeinert werden. Anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff und den Kohlenstoffatomen einer fehlgeordneten Ethylgruppe je symmetrieunabhängigem Molekül, Wasserstoffatome wurden reitend verfeinert. Gütefaktoren: R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0617, wR_2 (alle Reflexe) = 0.1347, GOF 0.851. **3**: $(\text{Et}_2\text{O})_{0.5} \cdot \text{C}_{34}\text{H}_{94}\text{KO}_{2.5}\text{PbSi}_9$, $M = 1042.19$, monoklin, Raumgruppe $I2/a$, $a = 41.483(3)$, $b = 20.1316(12)$, $c = 15.1980(9)$ Å, $\beta = 84.955(4)^\circ$, $V = 12047.7(13)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.149$ g cm⁻³, $\mu = 30.72$ cm⁻¹, $F(000) = 4360$, 79683 gemessene Reflexe, 14995 symmetrieunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1454$), hiervon 7640 mit $I > 2\sigma(I)$. Empirische Absorptionskorrektur mit MULABS ($t_{\text{min}}/t_{\text{max}} = 0.1584/0.6078$). Cokristallisiertes Lösungsmittel (Et_2O) ist fehlgeordnet und wurde mittels zweier Split-Lagen verfeinert. Anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff, Wasserstoffatome wurden reitend verfeinert. Gütefaktoren: R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0579, wR_2 (alle Reflexe) = 0.1422, GOF 0.915. CCDC-616678 (**1**) und -616679 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [9] Die EPR-Daten von **1'** entsprächen einem Pb-zentrierten, axial symmetrischen Radikal mit $g_{\perp} = 2.436$ und $g_{\parallel} = 2.015$.
- [10] J. E. Nennett, J. A. Howard, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, 15, 322; R. J. Booth, S. A. Fieldhouse, H. C. Starkie, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 150.
- [11] Der angegebene Wert ist ein Mittelwert (MW) analoger Strukturparameter der drei symmetrieunabhängigen Moleküle.
- [12] Populationsanalysen von Modellverbindungen finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [13] Im EPR-Spektrum der Lösung (Abbildung 3a) wird ein sehr schwaches Signal mit einem g -Wert von etwa 2.006 beobachtet. Lage und beobachtetes Kopplungsmuster können dem Ebt-Radikal zugeordnet werden, das als Primärprodukt aus einer Pb-Si-Bindungsspaltung resultieren würde.
- [14] Die isotropen g -Werte (Signalbreite) von SnHyp_3 und PbHyp_3 wurden an Et_2O -Lösungen bei Raumtemperatur zu 2.039 (11 Gauß) bzw. 2.095 (51 Gauß) bestimmt. Für SnHyp_3 wurde eine Hyperfeinwechselwirkungskonstante $a(^{117/119}\text{Sn})$ von 596 Gauß (MW) bestimmt.
- [15] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXTL Version 5.1, Bruker AXS, Madison, **1998**; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [17] Weiterführende EPR-Messungen lieferten deutliche Hinweise darauf, dass das Radikal **1** vermutlich nicht durch eine zweite paramagnetische Komponente **1'** verunreinigt ist, sondern dass das beobachtete Tieffeld-Signal im Lösungsspektrum Teil des Signalsatzes des ^{207}Pb -Isotopomers ist ($a(^{207}\text{Pb}) \approx 520$ Gauß). Die zugehörigen Signale im Hochfeldbereich sind wegen einer stark anisotropen Rotation stark verbreitert und kaum zu detektieren. Über Details dieser Untersuchung wird an anderer Stelle berichtet werden.