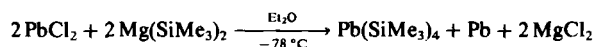


Tetrakis(trimethylsilyl)plumban, die erste Organosilicium-Blei-Verbindung**

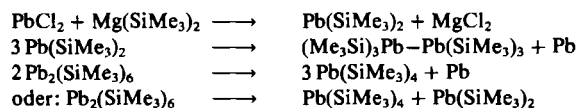
Von Lutz Rösch* und Uwe Starke

Moleküle mit Si–Pb-Bindung waren bisher unbekannt. Dies ist erstaunlich, da es sowohl von Blei^[1] als auch von Silicium^[2] metallorganische Verbindungen mit Bindung zu allen anderen Elementen der 4. Hauptgruppe gibt. Wir konnten nun durch Umsetzung von PbCl₂ mit Mg(SiMe₃)₂·DME (DME = 1,2-Dimethoxyethan) das erste Organosilylplumban erhalten^[3].



Pb(SiMe₃)₄ läßt sich als blaßgelbe, mäßig lichtempfindliche Kristalle isolieren, die in Kohlenwasserstoffen sowie in Ethern löslich sind. Die Lösungen sind bei Raumtemperatur mehrere Stunden stabil. Beim Erwärmen der Kristalle tritt oberhalb 80 °C Zersetzung ein. Die Zusammensetzung der neuen Verbindung wurde durch Elementaranalyse, Massen-, IR-, Raman- und ¹H-NMR-Spektren gesichert. Im Massenspektrum werden das Molekülion mit der berechneten Isotopenaufspaltung und die zu erwartenden Fragment-Ionen registriert. Das ¹H-NMR-Spektrum (Benzol-Lösung) zeigt ein Singulett in der Nähe des TMS-Standards, flankiert von Si- und Pb-Satelliten. IR- und Raman-Spektrum sind konsistent mit den von Bürger et al.^[2] untersuchten Spektren der homologen Verbindungen E(SiMe₃)₄ mit E = C, Si, Ge, Sn. Die Bleiverbindung hat natürlich die beiden tiefsten ESi₄-Valenzschwingungen (305, 302 cm⁻¹) in dieser Reihe, die Verschiebung gegenüber den entsprechenden Banden von Sn(SiMe₃)₄ (325, 311 cm⁻¹)^[2] ist aber gering und gibt keinen Hinweis auf eine besondere Schwächung der Pb–Si-Bindung.

Unsere Synthese von Pb(SiMe₃)₄ ging von einer Pb^{II}-Verbindung aus. In Analogie zur Synthese von Tetraorganobleiverbindungen ist anzunehmen, daß als Zwischenstufen Pb(SiMe₃)₂ und Pb₂(SiMe₃)₆ auftreten.



Während Pb(SiMe₃)₂ noch nicht nachgewiesen werden konnte, ließ sich das Auftreten von Pb₂(SiMe₃)₆ massenspektroskopisch bestätigen^[4].

Eingegangen am 14. März 1983 [Z 311]

[*] Priv.-Doz. Dr. L. Rösch, U. Starke
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. J. Müller danken wir für die Massenspektren.

[1] Vgl. z. B. L. C. Willemsens, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* 2 (1964) 260.

[2] Vgl. z. B. H. Bürger, U. Götzte, W. Sawodny, *Spectrochim. Acta A* 26 (1970) 685.

[3] Arbeitsvorschrift [alle Operationen unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit, nachgereinigtes Argon (BASF-Katalysator, P₂O₁₀) als Schutzgas]: 5.2 g (20 mmol) Mg(SiMe₃)₂·DME [5] werden in 100 mL wasserfreiem Ether gelöst und auf –78 °C abgekühlt. Nach portionsweiser Zugabe von 5.34 g (20 mmol) PbCl₂ wird die Lösung sofort grau und ist nach 15 min tiefschwarz. Nach 8 h Rühren bei –78 °C läßt man langsam erwärmen und rührt noch 5 h bei Raumtemperatur. Die Lösung wird dekantiert und an der Ölpumpe von den leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Aus dem

Rückstand wird Pb(SiMe₃)₄ mit Pentan herausgelöst. Einengen und Abkühlen der Pentanlösung ergibt blaßgelbe Kristalle, Ausb. 8.4 g (84%), Zers. 80 °C.

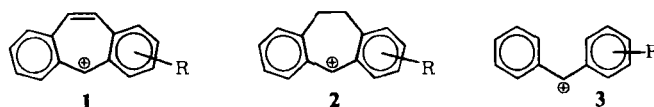
[4] MS: m/z 854, Pb₂(SiMe₃)₆⁺; 781, Pb₂(SiMe₃)₅⁺; 708, Pb₂(SiMe₃)₄⁺; 635, Pb₂(SiMe₃)₃⁺; 562, Pb₂(SiMe₃)₂⁺.

[5] L. Rösch, *Angew. Chem.* 89 (1977) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 247.

Schwächung der Aromatizität des 5-Dibenzol[a,d]cycloheptenylum-Ions durch Komplexierung mit (CO)₃Cr

Von Alberto Ceccon, Alessandro Gambaro,
Annamaria Romanin und Alfonso Venzo*

Thermodynamische und kinetische Daten^[1] zeigen, daß die π-Koordination eines Arylrings durch eine Tricarbonylchromgruppe benzyllische Carbenium-Ionen anchimer stabilisiert; dies wurde vor allem NMR-spektroskopisch nachgewiesen^[2]. Ebenso werden – wenn auch nach einem anderen Mechanismus – Tropylium-Ionen durch (CO)₃Cr-Gruppen stabilisiert, wie pK_R–Werte demonstrieren^[1c]. Wir berichten hier über pK_R–Werte und ¹H-NMR-Spektren des freien und des (CO)₃Cr-komplexierten 5-Dibenzol[a,d]cycloheptenylum-Ions 1 und des 10,11-Dihydroanalogons 2.



a, R = H; b, R = (CO)₃Cr

UV-Daten und pK_R–Werte der freien und komplexierten Ionen, die durch Ionisierung der entsprechenden Alkohole in Trifluoressigsäure/H₂O erzeugt wurden, verglichen wir mit den Daten des Diphenylcarbenium-Ions 3. Die Koordination mit dem (CO)₃Cr-Rest stabilisiert das Kation 2a (ΔpK_R = +3.5) ungefähr so gut wie 3a (ΔpK_R = +3.3). Ganz anders verhält es sich bei 1a; hier sinkt die thermodynamische Stabilität bei der Komplexierung mit (CO)₃Cr (ΔpK_R = –2.4). Da das freie Ion 1a um ca. 5 pK_R–Einheiten stabiler ist als das Dehydroanalogon 2a, sind die komplexierten Ionen 1b und 2b ähnlich stabil. Diese Befunde, die nicht in Einklang mit den bekannten Effekten der (CO)₃Cr-Gruppe sind, lassen sich anhand von ¹H-NMR-Daten erklären.

Für die ¹H-NMR-Untersuchungen wurden Lösungen der Carbenium-Ionen in CD₂Cl₂ bei 200 K durch Protonierung der Alkohole mit HSO₃F gewonnen. Die Singulets von 5-H wurden durch Vergleich mit den ¹H-NMR-Spektren von 5-Deuterioderivaten zugeordnet. Bei den nicht-komplexierten Ionen zeigt sich, daß bei 2a die positive Ladung über die Arylringe delokalisiert ist, bei 1a hingegen nicht. Das Signal von 5-H ist in 1a stärker tieffeldverschoben als in 2a (Tabelle 2); dies wird einem starken diatropen Ringstrom im zentralen Ring von 1a zugeschrieben^[7]. Auch die starke Tieffeldverschiebung der Signale der olefinischen Protonen hat hier ihre Ursache; mit δ = 9.18 liegen sie im gleichen Bereich wie die Signale von Tropyliumtetrafluoroborat (δ = 9.30).

Die Koordinierung mit (CO)₃Cr verursacht eine Hochfeldverschiebung aller Signale in beiden Carbenium-Ionen

[*] Prof. Dr. A. Ceccon, Prof. Dr. A. Gambaro, Dr. A. Romanin, Dr. A. Venzo
Istituto di Chimica Fisica, Università di Padova
I-35100 Padova (Italien)

Tabelle 2 (Auszug). ¹H-NMR-chemische Verschiebungen [a] von **1a**, **b** und **2a**, **b** [b, c].

	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	9-H	10-H	11-H
1a	8.81	8.79	8.56	9.03	10.45	9.03	8.56	8.79	8.81	9.18	9.18
1b	6.02	5.77	6.83	6.10	8.12	8.19	7.94	8.15	7.90	7.57	7.20
Δ_{1b-1a} [d]	-2.79	-3.02	-1.73	-2.93	-2.33	-0.84	-0.62	-0.64	-0.91	-1.61	-1.98
2a	7.72	8.27	7.83	8.30	9.39	8.30	7.83	8.27	7.72	3.44	3.44
2b	5.95	6.65	5.99	6.19	7.42	7.79	7.57	7.72	7.45	2.7 ± 3.7 [e]	
Δ_{2b-2a}	-1.77	-1.62	-1.84	-2.11	-1.97	-0.51	-0.26	-0.55	-0.27	-0.24 [f]	

[a] δ -Werte, bezogen auf TMS; 90 MHz. [b] In CD_2Cl_2 , das mit HSO_3F gesättigt ist; $T = 243$ K. [c] $(CO)_3Cr$ komplexiert den Ring mit den Protonen 1-H-4-H. [d] $\Delta_{1b-1a} = \delta_{1b} - \delta_{1a}$. [e] Kompliziertes Multipllett. [f] Mittelwertdifferenz.

(siehe Δ -Werte in Tabelle 2). Bei **2b** ist der Effekt ähnlich wie bei dem $(CO)_3Cr$ -Komplex des Di(*p*-tolyl)carbenium-Ions^[2a]: Die Signale des komplexierten Arylrings und das 5-H-Signal sind stärker hochfeldverschoben als die Signale der CH_2 -Gruppen und des nicht-komplexierten Arylrings. Die geringere Ladungsdelokalisierung in den nicht komplexierten Ring zeigt sich auch an den alternierenden Δ -Werten ($\Delta_{2b-2a}^9 \approx \Delta_{2b-2a}^7 < \Delta_{2b-2a}^8 \approx \Delta_{2b-2a}^6$; $\Delta_{2b-2a}^5 = \delta_{2b}^5 - \delta_{2a}^5$).

Die Einführung der $(CO)_3Cr$ -Gruppe bringt bei **1b** bemerkenswerterweise eine starke Hochfeldverschiebung der Signale der „Seitenketten“-Protonen 10,11-H mit sich (gleiche Größenordnung wie bei den Signalen von 1-H-5-H). Darüber hinaus sind alle Δ_{1b-1a} -Werte größer als die entsprechenden Δ_{2a-2b} -Werte. Die Δ_{1b-1a} -Werte der Protonen des nicht-komplexierten Arylrings sind nicht alternierend ($\Delta_{1b-1a}^6 \approx \Delta_{1b-1a}^9 < \Delta_{1b-1a}^7 \approx \Delta_{1b-1a}^8$).

Wir nehmen an, daß bei der Komplexierung von **1a** mit $(CO)_3Cr$ der diatropen Charakter des zentralen Rings stark abnimmt; dies verursacht die vergleichsweise starke Hochfeldverschiebung der Signale von 5-H, 10-H und 11-H in **1b**. Die Aromatizität des Dibenzotropylium-Ions **1a** wird also durch Komplexierung mit $(CO)_3Cr$ stark geschwächt; dies erklärt die Abnahme der thermodynamischen Stabilität beim Übergang **1a** → **1b**.

Vergleicht man die Ergebnisse beim aromatischen 5-Dibenzol[a,d]cycloheptenylium-Ion **1a** mit denen beim antiaromatischen Anion 5-Dibenzol[a,d]cycloheptenid^[10], so zeigt sich, daß die Komplexierung eines Arylrings mit $(CO)_3Cr$ den diatropen bzw. paratropen Ringstrom drastisch erniedrigt; die aromatische Spezies wird destabilisiert, die antiaromatische stabilisiert.

Eingegangen am 4. März,
in veränderter Fassung am 18. Mai 1983 [Z 301]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 734-746

- [1] a) A. Cecon, A. Gobbo, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* 162 (1978) 311, zit. Lit.; b) P. C. Reeves, *ibid.* 215 (1981) 215; c) J. C. Holmes, D. A. K. Jones, R. Pettit, *ibid.* 4 (1965) 324; d) A. Cecon, *ibid.* 29 (1981) C 19.
[2] a) M. Acampora, A. Cecon, M. Dal Farra, G. Giacometti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 871; b) M. Acampora, A. Cecon, M. Dal Farra, G. Giacometti, G. Rigatti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1977, 483; c) G. A. Olah, S. H. Yu, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1694; d) D. Seyferth, J. S. Merola, C. Scott Eschbach, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4124.
[7] G. A. Olah, G. Liang, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2108.
[10] a) A. Cecon, A. Gambaro, L. Pizzato, A. M. Romanin, A. Venzo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 907.

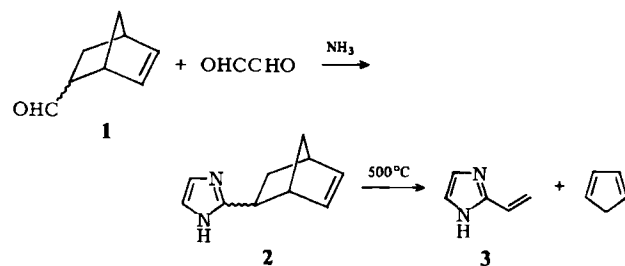
Ein einfacher Weg zu 2-Vinylimidazolen

Von Alan S. Rothenberg*, David L. Dauplaise und Hans P. Panzer

2-Vinylimidazole sind wegen ihrer besonderen Polymerisationseigenschaften, die sich von denen der isomeren 1-

Vinylimidazole deutlich unterscheiden^[1], von Interesse. Bisher waren sie nur mühsam auf einem mehrstufigen Weg über Kondensation von β -Hydroxypropionimidat mit Aminoacetaldehyddimethylacetal und nachfolgende Dehydratisierung des entstehenden 2-(β -Hydroxyethyl)imidazols zugänglich^[2]; eine Variante ist die Umwandlung des Hydroxyethylimidazols in das Bromid mit anschließender HBr-Abspaltung^[3]. Die Ausbeute ist bei beiden Methoden schlecht, so daß bisher die Polymerisationseigenschaften des 2-Vinylimidazols kaum untersucht werden konnten.

Wir berichten hier über einen Syntheseweg, auf dem im Laboratoriumsmaßstab erstmals größere Mengen von 2-Vinylimidazolen erhalten werden können. Dabei wird das Imidazolsystem durch die klassische Kondensation eines Aldehyds mit einer α -Dicarbonylverbindung und Ammoniak aufgebaut^[4,5]. Durch Verwendung von 5-Norbornen-2-carbaldehyd **1**, dem Diels-Alder-Addukt von Acrolein und Cyclopentadien, als Aldehydkomponente wird ein 2-(5-Norbornen-2-yl)imidazol **2** erhalten, das in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion Cyclopentadien und das gewünschte 2-Vinylimidazol ergibt. Zwar können, um substituierte 2-Vinylimidazole herzustellen, verschiedene α -Dicarbonylverbindungen eingesetzt werden, doch funktioniert die Methode bei Glyoxal am besten; die Ausbeute liegt hier bei beiden Stufen bei 90%.



Arbeitsvorschrift

2: 25.5 g (1.5 mol) wasserfreies Ammoniak werden bei $-10^\circ C$ zu einem kräftig gerührten Gemisch von 61 g (0.5 mol) **1** (*endo:exo* = 80:20) und 36.25 g (0.5 mol) 80proz. Glyoxalpulver in 150 mL Methanol getropft. Es wird 4 h bei $-10^\circ C$ gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird in 2 L Wasser gegossen; der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 74 g (90%) **2**, weißer Feststoff, $F_p = 209-210^\circ C$.

3: Ein 60 cm langes vertikal angeordnetes Pyrolyserohr, von dem 30 cm mit Keramikperlen gefüllt sind, wird bei $500^\circ C$ mit einer 20proz. Lösung von **2** in Methanol kontinuierlich (3 mL/min) von oben beschickt. Der Dampf wird mit einem N_2 -Strom (200 mL/min) durch die Apparatur (von oben nach unten) geführt. Die methanolischen Produkte werden in einem eisgekühlten Sammelgefäß kondensiert. Zur Stabilisierung des Produkts wird *p*-Methoxyphenol

[*] Dr. A. S. Rothenberg, Dr. D. L. Dauplaise, Dr. H. P. Panzer
American Cyanamid Company, Chemical Research Division
1937 West Main St., P.O. Box 60, Stamford, CT 06904-0060 (USA)