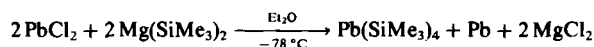


Tetrakis(trimethylsilyl)plumban, die erste Organosilicium-Blei-Verbindung**

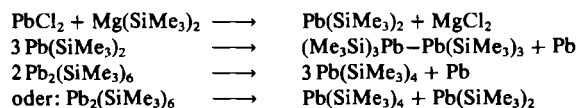
Von Lutz Rösch* und Uwe Starke

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.

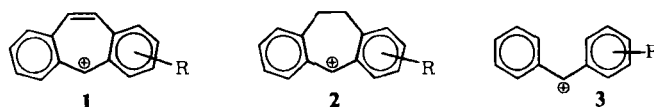
[4] MS: m/z 854, Pb₂(SiMe₃)₆⁺; 781, Pb₂(SiMe₃)₅⁺; 708, Pb₂(SiMe₃)₄⁺; 635, Pb₂(SiMe₃)₃⁺; 562, Pb₂(SiMe₃)₂⁺.

[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)