

HEINZ P. FRITZ und KARL-EBERHARD SCHWARZHANS

Spektroskopische Untersuchungen  
an organometallischen Verbindungen, XXVII<sup>1)</sup>

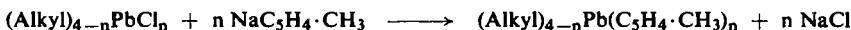
**IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Alkyl-blei-cyclopentadienylen**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
(Eingegangen am 25. November 1963)

Es werden Darstellung, IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Alkyl-blei-Derivaten des Typs  $\text{R}_{4-n}\text{PbX}_n$  beschrieben, mit  $\text{R} = \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{X} = \text{Halogen}$ , Cyclopentadienyl oder Methylcyclopentadienyl. Veränderungen der Kopplungskonstanten zwischen  $^{207}\text{Pb}$  und Protonen werden diskutiert; für die olefinischen Protonen in Methylcyclopentadienyl-plumbanen finden sich verschiedene chemische Verschiebungen in Übereinstimmung mit den IR-Spektren.

In letzter Zeit beschäftigten wir uns mit PMR-Untersuchungen an Verbindungen des Typs  $\text{R}_{4-n}\text{PbX}_n$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{X} = \text{Halogen}$ , Cyclopentadienyl oder Methylcyclopentadienyl). Von besonderem Interesse waren diese Verbindungen wegen des zu 21.11% im natürlichen Blei enthaltenen Bleiisotops 207, da die Abhängigkeit seiner Kopplungskonstanten mit den verschiedenen Protonen organischer Liganden, insbesondere der Cyclopentadienyl-Reste, wertvolle Aussagen zulassen sollte.

Wir stellten neun bisher nicht bekannte Bleiorganylen nach folgender Gleichung dar:



DISKUSSION DER PMR-SPEKTREN

Die Protonenresonanzsignale der in Tab. 4 (Versuchsteil) genannten Verbindungen, sowie die ihrer Ausgangsprodukte sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die „chemical shifts“  $\delta$  sind, bezogen auf den internen Standard Tetramethylsilan, positiv nach tieferen Feldern in Hz angeführt, die Kopplungskonstanten  $J(^{207}\text{Pb-H})$  des Bleiisotops 207 mit den Protonen der verschiedenen organischen Liganden ebenfalls in Hz. Ferner zeigt Tab. 1 die verwendeten Konzentrationen und Lösungsmittel.

In der Reihe der Trimethyl-halogen-plumbane und des Trimethyl-hydroxy-plumbans nimmt  $\delta$  mit abnehmender Polarität der Pb-X-Bindung zu, die Kopplungskonstante  $J(^{207}\text{Pb-C-H}_3)$  sowie die Beständigkeit der Verbindungen jedoch nehmen ab. Da im  $(\text{CH}_3)_3\text{PbF}$  sicherlich eine wesentliche Beteiligung eines annähernd planaren Trimethyl-plumbyl-Kations angenommen werden kann, im Gegensatz zu  $(\text{CH}_3)_3\text{PbJ}$  mit trigonal-pyramidaler Struktur, verläuft das Verhalten der  $J$ -Werte parallel zur Veränderung des C-Pb-C-Winkels der  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe.

Bei allen Bleiorganylen der Tab. 1, die Äthylgruppen enthalten, ist wie im  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$   $\delta$  für sämtliche Äthylprotonen jeweils gleich. Die Kopplungskonstanten des  $^{207}\text{Pb}$  mit den  $\text{CH}_3$ -Protonen der Äthylgruppen nehmen vom  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  zum  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  merklich zu, während dabei die  $J$ -Werte der Methylen-Protonen leicht ab-

<sup>1)</sup> XXVI. Mitteil.: H. P. FRITZ und C. G. KREITER, J. organomet. Chem., im Druck.

Tab. I. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten aus PMR-Spektren von Plumbanen

Verbindung	$\delta_{\text{CH}_3}$	$J(^{207}\text{Pb}-\text{C}-\text{H}_3)$	Lösungsmittel	Konz.	
$(\text{CH}_3)_3\text{PbF}$	80	81	$\text{CHCl}_3$	gesätt.	
$(\text{CH}_3)_3\text{PbOH}$	92	76	$\text{CHCl}_3$	gesätt.	
$(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$	97.5	70	$\text{CHCl}_3$	gesätt.	
$(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$	105	68	$\text{CHCl}_3$	gesätt.	
$(\text{CH}_3)_3\text{PbJ}$	110.5	63	$\text{CHCl}_3$	gesätt.	
Verbindung	$\delta_{\text{CH}_3}$	$J(^{207}\text{Pb}-\text{C}-\text{H}_3)$	Lösungsmittel	Konz. %	
$(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$	39	62	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	80	
$(\text{CH}_3)_3\text{PbC}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$	37	58	$\text{C}_6\text{H}_6$	10	
$(\text{CH}_3)_3\text{PbC}_5\text{H}_5$	36	58	$\text{C}_6\text{H}_6$	20	
$(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	25	54	$\text{C}_6\text{H}_6$	20	
$(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$	28.5	51	$\text{C}_6\text{H}_6$	10	
Verbindung	$\delta_{\text{C}_2\text{H}_5}$	$J(^{207}\text{Pb}-\text{C}-\text{H}_2)$	$J(^{207}\text{Pb}-\text{C}-\text{C}-\text{H}_3)$	Lösungsmittel	Konz. %
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$	88.5	41	125	TMS	80
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbC}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$	87	36.5	149.5	$\text{C}_6\text{H}_6$	50
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbC}_5\text{H}_5$	94.5	37	154	$\text{C}_6\text{H}_6$	50
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$	76	35	179	$\text{C}_6\text{H}_6$	10
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	74	36	192	$\text{C}_6\text{H}_6$	10
Verbindung	$\delta_{\text{C}_5\text{H}_{5(4)}}$	$J(^{207}\text{Pb}-\text{C}_5-\text{H}_{5(4)})$	$\delta_{\text{CH}_3}$ am Ring	$J(^{207}\text{Pb}-\text{C}-\text{C}-\text{H}_3)$ (Ring- $\bar{\text{C}}\text{H}_3$ )	
$\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)^*$	347	0	—	—	
$\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2^*$	337	0	126	0	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbC}_5\text{H}_5$	369	17	—	—	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	365.5	19.5	—	—	
$(\text{CH}_3)_3\text{PbC}_5\text{H}_5$	364	25	—	—	
$(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	368	27	—	—	
$(\text{CH}_3)_3\text{PbC}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$	344.5	39.5	129	17.5	
$(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$	338 350	33 30	129	25	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbC}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$	344 355	22 15	133	15	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$	337 355	26 16	130.5	22.5	

\* Konzentration jeweils 10%, in  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

nehmen. Die naheliegendste Deutung dieses Verhaltens dürfte wohl analog zu den ähnlichen Verhältnissen an der  $\text{Hg}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ -Gruppierung<sup>2)</sup> sein. Dafür wurde ein Dipol-Dipol-Beitrag mit umgekehrtem Vorzeichen gegenüber dem Kopplungsbeitrag des Metalls an die  $\alpha$ -Protonen als Ursache der kleinen Metall- $\text{CH}_2$ -Protonen- $J$ -Werte postuliert. Allerdings könnten auch die Änderungen des s-Charakters der beteiligten Pb-Orbitale den Fermi-Kontakt-Beitrag des Gesamt-Hamilton-Operators vergrößern, den Dipol-Beitrag jedoch verringern. Die Kopplungskonstante zwischen Blei und den Protonen der Ring-Methylgruppen nimmt vom  $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$  über dessen Methyl-Derivate zu den Äthyl-Derivaten etwas zu. Änderungen des Bindungswinkels dürften dieses Verhalten erklären.

<sup>2)</sup> J. V. HATTON, W. G. SCHNEIDER und W. SIEBRAND, J. chem. Physics 39, 1330 [1963].

In sämtlichen PMR-Spektren der Verbindungen mit unsubstituierten Cyclopentadienyl-Ringen erscheint für die Ringprotonen nur *ein* scharfes Resonanzsignal (Abbild. 1). Die Kopplungskonstante der Ringprotonen mit  $^{207}\text{Pb}$  wächst mit der Zahl der Cyclopentadienyl-Ringe am Blei und nimmt ab mit der Größe der sonst noch am Blei sitzenden organischen Liganden. In den PMR-Spektren der letzten drei Verbindungen der Tab. 1 wird eine Aufspaltung der Signale der olefinischen Protonen eines Cyclopentadienyl-Ringes beobachtet (Abbild. 2). Eine solche ließ sich bisher an Verbindungen dieses Ligandentyps, wie etwa  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ <sup>3)</sup> oder  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_5\text{H}_5$ <sup>3,4)</sup> nicht finden. Aus den Spektren folgt ferner, daß bei der Umsetzung der Organobleihalogenide mit  $\text{NaC}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  die Kohlenstoff-Metall-Bindung aus-

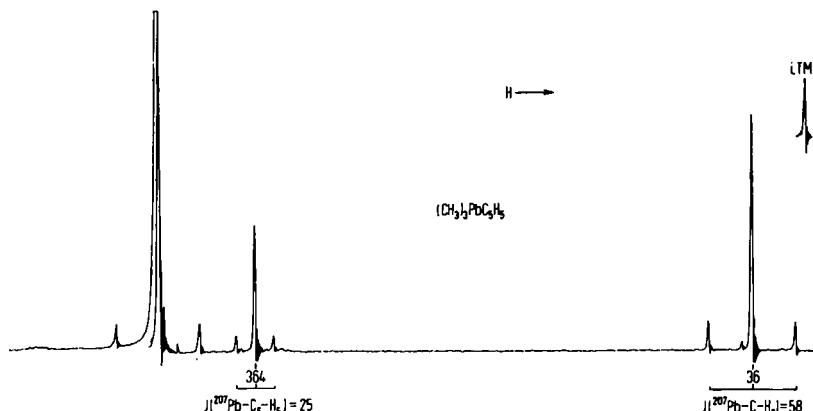


Abbildung 1. PMR-Spektrum von Trimethyl-cyclopentadienyl-plumban

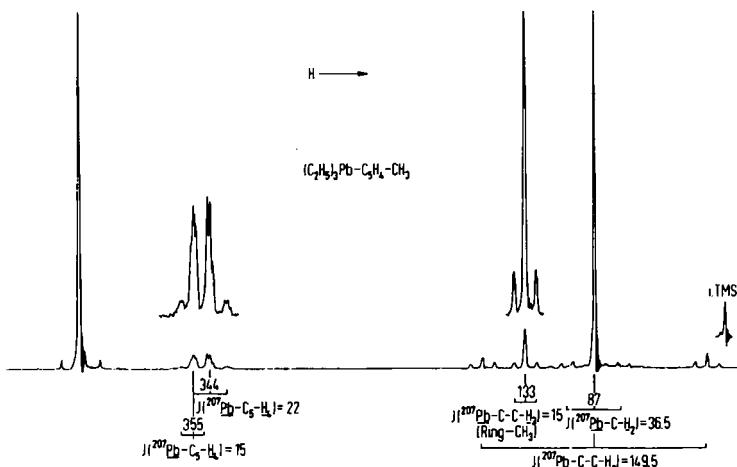


Abbildung 2. PMR-Spektrum von Triäthyl-methylcyclopentadienyl-plumban

3) W. STROHMEIER, Z. Naturforsch. 14a, 109 [1959].

4) Nach noch unveröffentl. Arbeiten von C. G. KREITER läßt sich bei Raumtemperatur eine Aufspaltung des Ringprotonensignals beobachten.

schließlich an dem die Methylgruppe tragenden C-Atom geschlossen wird. Dies scheint durch die dort erhöhte Elektronendichte verständlich.

Schließlich zeigen die PMR-Spektren der Verbindungen mit Methylcyclopentadienyl-Ringen deutlich, daß die Aufspaltung der olefinischen Protonen des  $C_5H_4 \cdot CH_3$ -Ringes auf sterische Hinderung einer sonst auftretenden „Egalisierungsbewegung“ zurückzuführen sein muß, da die Aufspaltung von der Größe der ebenfalls am Blei sitzenden organischen Liganden abhängt.

#### DISKUSSION DER IR-SPEKTREN

Für das  $Pb(C_5H_5)_2$  wurde früher anhand des IR-Spektrums das Vorliegen von pentagonal-symmetrischen Cyclopentadienyl-Liganden gezeigt<sup>5)</sup>. Weiterhin können IR-Banden angegeben werden, aus deren gleichzeitigem Auftreten die Existenz von  $\sigma$ -gebundenen  $C_5H_5$ -Dien-Liganden folgt<sup>6)</sup>. Es handelt sich dabei um die in Tab. 2 angeführten Frequenzbereiche.

Tab. 2. Charakteristische Banden für „ $C_5H_5$ -Dien-Liganden“

Frequenzbereiche [cm <sup>-1</sup> ]	Zahl	Intensität *)
1529 – 1610	1	w – m
1359 – 1389	1	m – s
1029 – 1079	1 – 2	m – s
967 – 1002	1 – 2	m – s
876 – 917	1 – 2	m – s
809 – 841	1 – 3	s
690 – 750	1 – 4	s – ss
610 – 620	1	m

\*) Die häufigsten Intensitäten sind unterstrichen.

Die Berücksichtigung dieser Erfahrungswerte erlaubt für sämtliche in Tab. 3 angegebenen Cyclopentadienyl-Derivate des vierbindigen Bleis die Annahme von *olefinischen*  $\sigma$ -Cyclopentadien-yl-Liganden. Dies erscheint aus sterischen Gründen auch durchaus plausibel. Der Vergleich mit den IR-Spektren des  $Pb(CH_3)_4$  und  $Pb(C_2H_5)_4$  ermöglicht die Zuordnung der Pb-Alkyl-Banden in den Spektren der jeweiligen Verbindungen. Die Zuordnung aller intensiven Banden gelingt damit völlig zwangsläufig.

Von besonderem Interesse hinsichtlich der IR-Spektren war das  $Pb(C_5H_4 \cdot CH_3)_2$ . Bei ihm könnte einmal ein  $\pi$ -Komplex mit Ringliganden vorliegen, die ein praktisch pentagonal-symmetrisches  $C_5$ -Gerüst haben, zum anderen Mal jedoch ein Blei-organyl, dessen beide Substituenten über  $\sigma$ -Bindungen an das Blei gebunden sind. Im ersten Fall sollte dann die sog. „9, 10  $\mu$ -Regel“ gelten, nach der in substituierten  $C_5H_5$ -Liganden von Komplexen des Ferrocen-Typs die intensiven Banden bei etwa 1100 und 1000/cm fehlen. Wie Tab. 3 zeigt, fehlen beide Banden tatsächlich. Weiterhin werden zwischen 806 und 1068/cm keine Banden mit starker Intensität beobachtet, ebenso wie zwischen 1359 und 1389/cm. Demnach ist dem  $Pb(C_5H_4 \cdot CH_3)_2$  die Struktur eines Doppelkegel-Komplexes zuzuschreiben. Verallgemeinernd wäre also zu schließen, daß  $Pb^{II}$   $\pi$ -Cyclopentadienyl-Komplexe, das vierbindige Blei jedoch  $\sigma$ -Cyclopentadien-yl-Organyle bildet.

5) H. P. FRITZ, Chem. Ber. 92, 780 [1959].

6) H. P. FRITZ, Habil.-Arbeit, Univ. München 1962.

Tab. 3. IR-Spektren von

$\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ Nujol/ Hostaflon	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ flüssig	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ flüssig	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbC}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ flüssig	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$ flüssig
3021 w	3077 w		3068 m	3077 m
2941 m	2933 s 2874 m	2941 s 2873 s 2740 w 2114 m	2933 s 2874 ms 2732 m 2110 m	2933 s 2865 s 2725 w
1608 w	1600 w 1556 m	1593 w	1592 m 1560 m 1493 sh	1661 w 1592 w 1550 w 1484 ms
1460 sw		1460 s	1449 s	1454 s
1416 m	1414 ms	1422 m	1423 sw	
	1376 ms	1374 s	1376 s	1376 s
1335 sw			1312 m	
1263 w	1223 w	1225 m	1292 w 1223 ms 1211 ms	1294 sw 1227 ms
1164 w	1152 s	1152 s	1148 ss	1149 s
1112 m	1114 w 1080 w-m		1097 w	1117 m 1094 sw
1059 w-m			1075 m	1072 sw 1059 w
	1035 w-m	1013 s	1015 s	1040 ms 1020 s
1007 s	1006 ms		988 s	988 ms
	970 ms			
962 sw	941 w	958 s 935 m	958 s 939 ms	959 ms
929 sw				926 m
915 sw			918 w	
890 sw	890 sw 872 m			864 s
838 w	836 s		842 ss 822 ss	
	814 s			808 ss 802 m
	767 sh		783 ss	
752 s	751 ss		736 ms	746 ss
740 s	736 ss		719 ss	
662 w	669 ms	667 ss	668 ss	672 s

## Alkyl-blei-cyclopentadienylen

$\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$ flüssig	$(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$ Nujol/Hostafalon	$(\text{CH}_3)_3\text{PbC}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ flüssig	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ flüssig
3175 w	3077 m	3068 m 3021 w	3000 ss 2920 ss
2959 m	2933 m	2941 s	
2924 m	2881 w	2874 sh	
		2273 m	2295 m 1920 w
	1689 sw		
1600 sw	1631 sw	1629 sw	1624 m
	1565 w	1565 w	
1479 w			
1462 w	1451 ms	1454 s	1448 ss
1403 sw		1403 w	1400 s
	1383 w	1377 m	
1374 w	1370 w	1372 m	
1359 sw	1307 w	1311 m	
			1295 w
1226 w	1229 w	1229 w	
	1208 w	1209 m	
1177 w	1166 w	1171 m	1166 sh
	1146 w	1157 s	1148 s
		1117 w	
	1094 sw	1095 w-m	
1068 m	1075 m	1075 w	
	1057 w		
1040 w	1032 w	1033 m	
1023 m	1019 w	1020 m	1017 w
	1000 w		
	984 w	986 s	
	970 sw	968 m	
926 m	925 w		930 w
	916 sw	915 w	
896 w			
884 sw	885 sw		
844 sw	855 ms	856 s	
	826 w	829 m	
806 s	817 m	814 m	
	794 m		
	786 m		
		766 ss	765 ss
745 ss	745 sh		
697 w	719 s	715 s	

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danken wir für die Überlassung der beiden Spektrometer, die vom BUNDESMINISTERIUM FÜR WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG und von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT zur Verfügung gestellt wurden. Herrn Dr. T. H. COFFIELD von der ETHYL CORP., Detroit, und Herrn Dr. H. BOCK, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, haben wir für zur Verfügung gestellte Proben von  $Pb(CH_3)_4$  und  $Pb(C_2H_5)_4$  zu danken, Fräulein BÜHLER und Fräulein AMANN für ihre Mithilfe bei der Aufnahme der Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Protonenresonanz-Spektren wurden mit einem Varian A-60 Analytical NMR-Spektrometer bei 60 MHz, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrometer, Mod. 21, mit NaCl-Prisma aufgenommen.

Die Darstellung der Verbindungen sei an einem repräsentativen Beispiel beschrieben:

*Triäthyl-methylcyclopentadienyl-plumban*,  $(C_2H_5)_3Pb(C_5H_4 \cdot CH_3)$ : 1.65 g (5.0 mMol)  $(C_2H_5)_3PbCl$  und 0.56 g (5.5 mMol)  $NaC_5H_4 \cdot CH_3$  wurden in einem Schlenk-Rohr unter trockenem Stickstoff mit 50 ccm absolv.,  $N_2$ -gesätt. Äther versetzt. Es wurde bei Raumtemperatur mit einem Magnetruhrer 1 Stde. gerührt. Dabei entstand eine tiefgelbe Lösung, die unter  $N_2$  über eine Fritte (G 4) in ein Schlenk-Rohr gesaugt wurde. Die klare Lösung wurde sodann bei  $-20$  bis  $-30^\circ$  eingeengt, wobei ein tiefgelbes Öl hinterblieb, das 2 Stdn. bei  $-20^\circ$  i. Hochvak. getrocknet wurde. Es erwies sich als äußerst lufempfindlich und zersetzte sich bei Temperaturen über  $0^\circ$  unter Abscheidung eines Bleispiegels. Unterhalb von  $-40^\circ$  erstarrte das Öl zu gelben, blättchenförmigen Kristallen. Ebenso erhielten wir gelbe Kristalle, als wir bei einem weiteren Ansatz die Ätherlösung nach dem Absaugen über Nacht bei  $-20^\circ$  stehen ließen. Die bei tiefer Temperatur ( $-20$  bis  $-30^\circ$ ) isolierten Kristalle zeigten das gleiche Protonenresonanzspektrum wie das oben beschriebene Öl, sie zersetzten sich jedoch wesentlich schneller, selbst schon beim Trocknen i. Hochvak. bei  $-20^\circ$ . Die Ausbb. lagen zwischen 50 und 70% d. Th. und sind sicherlich noch durch Auswaschen des auf der Fritte verbliebenen Rückstandes zu verbessern. Es erwies sich als äußerst schwierig, eine C,H-Analyse zu erhalten, da die Substanz bei höheren Temperaturen explosionsartig zerfiel.

$C_{12}H_{22}Pb$  (373.5) Ber. C 38.58 H 5.94 Gef. C 38.16 H 5.99

Analog wurden die Verbindungen in Tab. 4 dargestellt:

Tab. 4. Alkyl-cyclopentadienyl-plumbane

Verbindung	Form	Bemerkungen
$(CH_3)_3PbC_5H_5$	gelb, krist.	in Lösung bei $20^\circ$ beständig
$(CH_3)_2Pb(C_5H_5)_2$	gelb, krist.	instabil, zerfällt bei $0^\circ$ unter Bildung von $Pb(C_5H_5)_2$
$(CH_3)_3PbC_5H_4 \cdot CH_3$	gelbes Öl und gelb, krist.	in Lösung bei $20^\circ$ haltbar
$(CH_3)_2Pb(C_5H_4 \cdot CH_3)_2$	tiefgelbes Öl und gelb, krist.	äußerst instabil, zerfällt bei $-15^\circ$ unter Bildung von $Pb(C_5H_4 \cdot CH_3)_2$ und $Pb$
$(C_2H_5)_3PbC_5H_5$	gelb, krist.	in Lösung bei $20^\circ$ ziemlich beständig
$(C_2H_5)_2Pb(C_5H_5)_2$	gelb, krist.	unbeständig, zerfällt bei $0^\circ$ unter Bildung von $Pb(C_5H_5)_2$
$(C_2H_5)_2Pb(C_5H_4 \cdot CH_3)_2$	tiefgelbes Öl und gelb, krist.	äußerst unbeständig, bei $-20^\circ$ nur für Stdn. haltbar
$Pb(C_5H_4 \cdot CH_3)_2$	gelb, krist.	in Substanz bei Raumtemperatur beständig

$\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$  wurde in absol. Benzol bei Raumtemperatur dargestellt, da sich bei der Umsetzung in Äther nach dem Einengen ein bräunlicher Festkörper abschied, der nach einmaligem Umkristallisieren aus absol. Äther farblos erhalten wurde. Das Produkt war bei Raumtemperatur stabil, überaus luftempfindlich und im Gegensatz zu sämtlichen anderen aufgeführten Verbindungen in Benzol kaum löslich. Das PMR-Spektrum zeigte, daß es sich um ein Diätherat handelt. Das Verhältnis Äther zu  $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$  änderte sich selbst nach 10stdg. Trocknen bei Raumtemperatur im Öl pumpenvakuum nicht.

Die zur Darstellung der oben beschriebenen Organo-blei-Verbindungen benötigten Trialkyl-halogen-plumbane wurden nach A. CAHOURS<sup>7)</sup>, das Trimethyl-hydroxy-plumban nach E. KRAUSE und E. POHLAND<sup>8)</sup>, die Dialkyl-dihalogen-plumbane nach H. GILMAN und R. G. JONES<sup>9)</sup> dargestellt.

---

<sup>7)</sup> Liebigs Ann. Chem. **122**, 68 [1862].

<sup>8)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1283 [1922].

<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. **72**, 1760 [1950].

---