

EBERHARD AMBERGER und RÜDIGER HÖNIGSCHMID-GROSSICH

Über Alkoxide des Bleis, I

Synthese und IR-Spektren der Methoxide des zwei- und vierwertigen Bleis

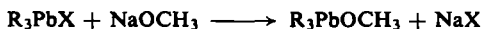
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 28. April 1965)

Durch Umsetzung von Trialkylbleihalogeniden mit Natriummethoxid in Äthern wurden Trialkylbleimethoxide R_3PbOCH_3 ($R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9$) dargestellt. Das polymere, nach dem IR-Spektrum O-Brücken $(\cdots - PbR_3 - (OCH_3) - PbR_3 - \cdots)$ enthaltende Trimethylbleimethoxid ist im Gegensatz zum Trimethylzinnmethoxid die stabilste Verbindung der Reihe. Das bis 200° stabile Blei(II)-methoxid ist nur durch Umsetzung des Fluorids (PbF_2) mit einem Überschuß von Kaliummethoxid in Methanol rein darstellbar. Bei Einsatz von Bleidichlorid, -dibromid oder -dijodid bilden sich dagegen polymere, farblose, Halogenid enthaltende Methoxide der Zusammensetzung $[Pb(OCH_3)_2]_3 \cdot PbX_2$. Die Infrarotbanden werden zugeordnet von: $(CH_3)_3PbF$, $(CH_3)_3PbCl$, $(CH_3)_3PbBr$, $(CH_3)_3PbOCH_3$; $(C_2H_5)_3PbCl$, $(C_2H_5)_3PbOCH_3$; $(n-C_3H_7)_4Pb$, $(n-C_3H_7)_3PbCl$, $(n-C_3H_7)_3PbOCH_3$; $NaOCH_3$, $Pb(OCH_3)_2$ und von $(CH_3)_3PbOSi(CH_3)_3$.

Organozinnmethoxide $R_4Sn(OCH_3)_n$ wurden vielfach umgesetzt (z. B. Hydrierung oder Umsetzungen mit Verbindungen mit π -Bindungen)¹⁻⁴. Ihre Eigenschaften sind deshalb gut bekannt. Demgegenüber weiß man über Organobleimethoxide wesentlich weniger. Triäthylbleialkoxide bilden sich neben Triäthylbleihydroxid bei der Alkoholyse von Bis(triäthylplumbyl)oxid $[(C_2H_5)_3Pb]_2O$ ⁵. Auf diese Weise dargestelltes Methoxid zersetzt sich auch in abgeschmolzenen Ampullen bei tieferer Temperatur als reines Triäthylbleimethoxid.

Trialkylbleimethoxide R_3PbOCH_3 bilden sich in 60 bis 90-proz. Ausbeute bei der Umsetzung von partiell gelöstem Trialkylbleichlorid oder -bromid mit festem Natriummethoxid in Diäthyläther oder Tetrahydrofuran:



Die (naheliegende) Darstellung des Trimethylbleimethoxids aus Trimethylbleibromid und Natriummethoxid in Methanol, in dem alle Reaktionspartner gut löslich sind,

¹) E. Amberger und M.-R. Kula, Chem. Ber. **96**, 2562 (1963).

²) R. K. Ingham, S. D. Rosenberg und H. Gilman, Chem. Reviews **60**, 459 (1960).

³) E. Amberger und M.-R. Kula, Chem. Ber. **96**, 2560 (1963).

⁴) I. F. Lutsenko, S. V. Ponomarev und O. P. Petrii, Zh. Obshch. Khim. **32**, 896 (1962), C. A. **58**, 3455a (1963); I. F. Lutsenko und S. V. Ponomarev, ebenda **31**, 2025 (1961), C. A. **55**, 27024d (1961); A. N. Nesmeyanov, I. F. Lutsenko und S. V. Ponomarev, Doklady Akad. Nauk. SSSR **124**, 1073 (1959), C. A. **53**, 14984a (1959).

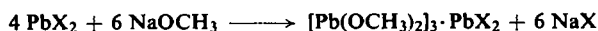
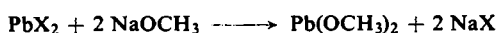
⁵) Yu. A. Aleksandrov, T. G. Brilkina und V. A. Shushunov, Doklady Akad. Nauk. SSSR **136**, 89 (1961), C. A. **55**, 27027g (1961); Trudy po Khim. i. Khim. Tekhnol. (Gor'kii) **2**, 329 (1959); **3**, 381 (1960), C. A. **55**, 27023g (1961).

führte zu einem Reaktionsprodukt, das trotz dreimaliger Sublimation i. Vak. nicht völlig frei von Bromid war. Durch Methanolyse von Trialkylplumbyl-trimethylsilyloxid $R_3PbOSi(CH_3)_3$ ⁶⁾ lassen sich Trialkylbleimethoxide ebenfalls darstellen, wie wir unabhängig von Schmidbaur und Hussek⁷⁾ fanden.

Trialkylbleimethoxide lassen sich durch Sublimation i. Vak. leicht reinigen. Sie sublimieren bei niedrigeren Temperaturen als entsprechende Trialkylbleichloride (s. Tab. 8). Mit Ausnahme der Trimethylverbindung lösen sich die (in Nadeln kristallisierenden) Trialkylbleimethoxide in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen in Benzol enthalten die Monomeren. In Stickstoffatmosphäre bei 20° sind sie ohne oder mit nur geringfügiger Verfärbung stabil. Trimethylbleimethoxid besitzt gegenüber den anderen untersuchten Trialkylbleimethoxiden manche abweichende Eigenschaften. Es gleicht somit entsprechenden Trialkylbleichloriden bzw. -fluoriden. So sublimiert Trimethylbleimethoxid i. Vak. deutlich langsamer als die nächsten Homologen, zersetzt sich erst bei 250–260° (während andere Methoxide schon bei 50–80° zerfallen), ist zwar nicht hygroskopisch, zersetzt sich jedoch langsam an der Luft. Hingegen sind die homologen Trialkylbleimethoxide mit steigender Kettenlänge der Alkylreste zunehmend hygroskopisch. $(CH_3)_3PbOCH_3$ ist nur in polaren Lösungsmitteln (Chloroform, Methylenchlorid, Methanol, schlechter in Tetrahydrofuran) löslich. In Chloroform liegt es monomer bis dimer vor.

Die bisherigen Untersuchungen an Bleidimethoxid $Pb(OCH_3)_2$ sind bescheiden. Man erhielt es durch Elektrolyse von Natriummethoxidlösungen an Bleikathoden⁸⁾ oder durch Umsetzung von Bleidijodid oder Bleidinitrat mit einer Ammoniak suspension von Natriummethoxid⁹⁾.

Zur Darstellung des Bleidimethoxids wurde Bleidihalogenid PbX_2 ($X = F, Cl, Br, J$) mit Alkalimethoxid $MeOCH_3$ ($Me = Li, Na, K$) in absol. Methanol bei 0, 20 oder 65° in heterogener Reaktion umgesetzt. Auch bei Anwendung eines Überschusses an Natriummethoxid liefert die Umsetzung mit $PbCl_2$, $PbBr_2$ oder PbJ_2 stets Halogenid enthaltendes, farbloses, in üblichen Lösungsmitteln unlösliches, polymeres Bleimethoxid $[Pb(OCH_3)_2]_3 \cdot PbX_2$:



Da bei großem Überschuß an Natriummethoxid die Ausbeute sinkt (ein Teil des Bleidimethoxids bleibt in Lösung), verläuft die Umsetzung anscheinend über einen methanollöslichen Komplex, z. B. $Na_2[Pb(OCH_3)_4]$.

Wird statt Natriummethoxid Lithiummethoxid eingesetzt, so erhält man Bleimethoxide, die noch halogenreicher sind. Die Zunahme des Halogenanteils beim Übergang vom Na zum Li läßt den Schluß zu, daß die Größe der Bildungsenergie des gebildeten Alkalihalogenids für den Reaktionsablauf bestimmend ist. Wird nämlich Bleidifluorid mit Kaliummethoxid umgesetzt, so erhält man schon bei einem Molverhältnis $KOCH_3 : PbF_2 = 2 : 1$ ein Bleimethoxid, das halogenärmer ist als die bei den analogen Darstellungen mit Bleidichlorid erhaltenen Produkte. Reines Blei-

⁶⁾ M. Schmidt und H. Schmidbaur, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2963 (1961).

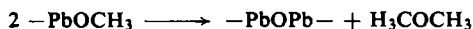
⁷⁾ H. Schmidbaur und H. Hussek, J. organomet. Chem. **1**, 257 (1961).

⁸⁾ B. Szilard, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **12**, 393 (1906).

⁹⁾ E. Chablay, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **153**, 953 (1911); Ann. Chimie [9] **8**, 167 (1917).

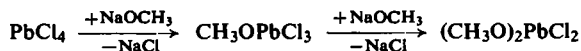
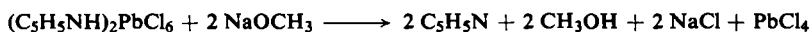
dimethoxid bildet sich jedoch erst bei einem Molverhältnis $\text{KOCH}_3 : \text{PbF}_2 = 10 : 1$, wobei wegen der weiter unten beschriebenen Kondensationsreaktion bei niedrigen Temperaturen (0°) und mit möglichst kurzen Reaktionszeiten gearbeitet werden muß. Halogenidfreies Bleidimethoxid ist farblos, polymer, in üblichen Lösungsmitteln unlöslich und mindestens bis 200° stabil.

Bei Umsetzungen mit relativ hohen Temperaturen (65°) kondensiert Bleidimethoxid unter Ausbildung von Sauerstoffbrücken:



Niedrige Temperaturen (0°) und kurze Reaktionszeiten unterdrücken diese Reaktion. (Ähnliche Kondensation tritt beim Kochen von Bleidihydroxid mit 10-proz. Natronlauge auf. Es bildet sich gelbes Bleioxid¹⁰⁾.)

Beim Eintragen von gelbem Dipyridiniumhexachloroplumbat(IV) in eine Lösung von Natriummethoxid in Methanol entfärbt sich das Salz. Das Volumen des Festkörpers nimmt gleichzeitig zu. Die Umsetzung liefert nicht Blei(IV)-methoxid, sondern das chloridhaltige Blei(II)-methoxid der oben angegebenen Zusammensetzung. Da Methanol selbst das Hexachloroplumbat nicht angreift, wird folgender Reaktionsweg angenommen:



Bleitetramethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_4$ kann primär nicht entstanden sein, da sein Zerfall halogenidfreies Bleidimethoxid liefern müßte. Daß die auf Grund des Reaktionsergebnisses ebenso mögliche Bildung von Bleidichlorid durch Abspaltung von Chlor nach $\text{PbCl}_4 \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2$ wenig wahrscheinlich ist, zeigt das Verhalten von Dipyridiniumhexachloroplumbat(IV) in methanolischer Kalilauge: es tritt Braunfärbung, d. h. Bleidioxidbildung auf; bei Abspaltung von Chlor müßte Bleidihydroxid entstehen.

INFRAROTSPEKTREN

Die charakteristischen Frequenzen im Bereich von 3000 bis $400/\text{cm}$ von Trimethylbleifluorid, -chlorid, -bromid und -methoxid (Tab. 1) sowie von Triäthylbleichlorid und -methoxid (Tab. 2) wurden durch Vergleich mit den Spektren des Tetramethyl- bzw. Tetraäthylbleis zugeordnet. Die Banden von Tri-n-propylbleichlorid und -methoxid (Tab. 3) wurden nur im Bereich der νCO -Schwingung ($1100\text{--}1000/\text{cm}$) und im Skelettschwingungsbereich (unterhalb $600/\text{cm}$) zugeordnet. Banden und Bandenzuordnung der Spektren des Bleidimethoxids und Natriummethoxids enthält Tab. 4.

Die Banden zwischen 2750 und $3060/\text{cm}$ sind eindeutig Valenzschwingungen der CH_3 -Gruppen. Entsprechend den Spektren von $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ und (etwas weniger durchsichtig) von $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ sind die bei höheren Wellenzahlen liegenden Banden als $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$, die bei niedrigeren als $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ anzusehen. Mit zunehmender Masse der an CH_3 hängenden Atome oder Molekülgruppen verschiebt sich νCH_3 analog den Methylhalogeniden¹¹⁾ nach höheren Werten. $\nu\text{CH}_3(-\text{Pb})$ erscheint zwischen 2920

¹⁰⁾ A. Geuther, Liebigs Ann. Chem. 219, 56 (1883).

¹¹⁾ G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II, 9. Aufl., S. 315, Verlag D. van Nostrand Com., New York 1962.

Tab. 1. Infrarotbanden von Tetramethylblei, Trimethylbleifluorid, -chlorid, -bromid und -methoxid. (Frequenzen in cm^{-1} , Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br = breit, sf = scharf, Sch = Schulter)

$(\text{CH}_3)_4\text{Pb}^a)$	$(\text{CH}_3)_3\text{PbF}$	$(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$	$(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$	Frequenz- zuordnung
3000 st	3021 s	3030 s	3058 s	3012 s-m	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3(-\text{Pb})$
2920 st	2933 s	2933 s	2967 s	2920 m	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3(-\text{Pb})$
				2845 m	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3(-\text{O})$
	2288 s	2288 s	2310 s	2782 m-st	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3(-\text{O})$
				2283 s-m	
	1645 ss	1639 s	1647 s	2073 s-m	
	1626 s	1610 s	1616 s	1610 s	
1448 st	1403 s, br	1397 s-m	1399 s, br	1441 s-m, sf	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(-\text{O})$
	1185 s			1397 s-m	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(-\text{Pb})$
	1172 s		1168 s, sf		
1148 st	1160 s, Sch	1152 m-s	1155 m		$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(-\text{Pb})$
	1148 s	1143 m-s	1149 m	1146 s	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(-\text{Pb})$
	1098 s, br				
	794 st, br	784-783 m-st, br	794 Sch	1041 sst	νCO
			781-775 st, br	773-770 st, br	ρCH_3
	650 m-st			741 Sch	ρCH_3
	558 ss				
478 sst	501 st, sf	496 m, Sch	492 st	496 Sch	$\nu_{\text{as}}\text{PbC}_3$
		491 st		487 st	
	470 ss, Sch		465 s, Sch		$\nu_{\text{s}}\text{PbC}_3$

a) s. a) der Tab. 5

Tab. 2. Infrarotbanden von Tetraäthylblei, Triäthylbleichlorid und -methoxid. (Frequenzen in cm^{-1} , Intensitätsbezeichnungen s. Tab. 1. Sehr schwache Ober- und Kombinationschwingungen oberhalb 1500/ cm sind nur auszugsweise wiedergegeben)

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}^a)$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb}^b)$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbCl}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbOCH}_3$	Frequenz- zuordnung
		2985 Sch	2967 Sch	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3(-\text{C})$
	2941 sst	2941 m-st	2941 m-st	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$
2910 st				$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3(-\text{C})$
2878 st	2865 sst	2874 m	2865 m-st	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$
				$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3(-\text{O})$
2762 ss	2725 m		2833 Sch	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3(-\text{O})$
	2105 m		2770 m-st	
			2105 s	
	1595 s-m		2062 s	
1460 sst	1462 sst	1456 m-st	1456 m-st	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(-\text{C})$
1427 m	1425 m-st	1423 m	1425 s-m	δCH_2
1377 sst	1374 sst	1376 m-st	1374 m-st	δCH_3 oder δCH_2
1227 m	1224 m-st	1223 m	1223 m	CH_2 wagging
1154 sst	1152 sst	1149 st	1149 st	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(-\text{C})$
			1042 sst	νCO
1013 sst	1012 sst	1024 m-st	1019 m-st	$\nu\text{C}-\text{C}$
959 sst	958 st	963 m-st	961 m-st	$\nu\text{C}-\text{C}$
936 st	935 m-st	945 m-st	941 m-st	$\rho\text{CH}_3(-\text{C})$
667 sst	669-665 sst, br	680 st, br	674 st	ρCH_2
467 st	460 sst, br	467 m-st	475 Sch	$\nu_{\text{as}}\text{PbC}_3$
			460 st	
445 st		442 m, Sch	442 Sch	$\nu_{\text{s}}\text{PbC}_3$

a) J. A. Jackson und J. R. Nielsen, J. molecular Spectroscopy 14, 320 (1964).

b) eigene Messung.

Tab. 3. Infrarotbanden von Tetra-n-propylblei, Tri-n-propylbleichlorid und Tri-n-propylbleimethoxid im Bereich von 1070 bis 1000 und 600 bis 350/cm. (Frequenzen in cm^{-1} , Intensitätsbezeichnungen s. Tab. 1)

$(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4\text{Pb}$	$(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3\text{PbCl}$	$(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3\text{PbOCH}_3$	Frequenzzuordnung
1060 sst	1066 m	1058 st, Sch 1042 st	νCO
1012 m	1018 s-m	1019 Sch	$\nu\text{C}-\text{C}$
557 st	568 m	566 m-st	Propylskelettschwingung
468 st	482 m-st 461 Sch	456 m, br	$\nu_{\text{as}}\text{PbC}_3$
376 m	381 m		Propylskelettschwingung

Tab. 4. Infrarotbanden von Natriummethoxid und Bleidimethoxid. (Frequenzen in cm^{-1} , Intensitätsbezeichnungen s. Tab. 1)

NaOCH_3	$\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$	Frequenzzuordnung	NaOCH_3	$\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$	Frequenzzuordnung
2950 m	2895 Sch	$2 \times \delta\text{CH}_3$	1088 m, Sch	1050 st, br	$\nu_{\text{as}}\text{CO}$
2778 Sch	2851 m-st	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	1068 st, br	1031 st, br	$\nu_{\text{s}}\text{CO}$
2747 st	2788 st	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$		833 s	
2597 m	2571 s, Sch	$\delta\text{CH}_3 + \nu\text{CO} (?)$		823 s	
2092 s-m	2073 s, br	$2 \times \nu\text{CO}$		807 s, br	
1476 m, sf	1437 m } 1429 m }	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(-\text{O})$		795 s-m	
	1389 s			508 st, br	$\nu_{\text{as}}\text{PbO}$
	1362 m, br	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(-\text{O})?$		431 st, br	$\nu_{\text{s}}\text{PbO}$
1149 ss, br	1165 s, br 1145 s, br	$\rho\text{CH}_3(?)$ $\rho\text{CH}_3(?)$			

und 3058/cm, $\nu\text{CH}_3(-\text{CH}_2\text{Pb})$ zwischen 2865 und 2985/cm und $\nu\text{CH}_3(-\text{O})$ zwischen 2770 und 2851/cm. Die Deformationsschwingungen der CH_3 -Gruppe treten nur in den Äthylbleiverbindungen deutlich hervor. $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(-\text{Pb})$ wird von uns in der schwachen, breiten Bandengruppe zwischen 1397 bis 1403/cm angenommen. Die im $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$ mittelstarke, scharfe Bande bei 1441/cm wird entsprechend dem Spektrum von $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ als $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(-\text{O})$ zugeordnet. Da sich $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ mit zunehmender Masse der Nachbargruppen nach niedrigeren Wellenzahlen verschiebt (siehe $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3\text{X}^{11)}$, findet man $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(-\text{Pb})$ und $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(-\text{CH}_2\text{Pb})$ bei etwa 1150/cm; die Bande bei 1362 im $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ -Spektrum dürfte $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(-\text{O})$ sein. Die allgemein sehr breiten, starken Banden von 750 bis 950/cm sind eindeutig den Schaukelschwingungen ρCH_3 zuzuordnen. $\rho\text{CH}_3(-\text{O})$ ist nicht sicher feststellbar. So ist die beim $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ nur angedeutete Bandengruppe bei 1145 bis 1165/cm auch im Emulgiermedium Nujol zu finden. Die Schwingungen der CH_2 -Gruppe und die C-C-Valenzschwingungen in den Äthylgruppen sind auf Grund ihrer Lagekonstanz eindeutig aus den Spektren des $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ abzuleiten. νCO tritt in allen Trialkylbleimethoxiden lagekonstant bei 1041 bis 1042/cm auf. Analog zu den CO-Valenzschwingungen im Dimethylzinndimethoxid ($\nu_{\text{as}}\text{CO}$ bei 1060/cm, $\nu_{\text{s}}\text{CO}$ bei 1036/cm¹²⁾) läßt sich im Bleidimethoxid die Bande bei 1050/cm der $\nu_{\text{as}}\text{CO}$ -Schwingung und die Bande bei 1031/cm der $\nu_{\text{s}}\text{CO}$ -Schwingung zuordnen. Die Aufspaltung der νCO -Bande, der

¹²⁾ F. K. Butcher, W. Gerrard, E. F. Mooney, R. G. Rees und H. A. Willis, Spectrochim. Acta [London] 20, 51 (1964).

stärksten Bande im $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ -Spektrum zeigt sich erst bei Messung an kapillaren Schichten. Im Natriummethoxid liegt νCO bei $1068/\text{cm}$ als breite, starke Bande. Die bei $1088/\text{cm}$ als Schulter erscheinende Bande wird für ein einwertiges Methoxid theoretisch nicht erwartet. Ob diese Aufspaltung auf Koordination einer zweiten Methoxogruppe oder ob diese (Schulter-)Bande einem Ober- oder Kombinationston zuzuordnen ist, läßt sich nicht entscheiden. Niedrige Frequenzen von νCO (zwischen 1050 und $1000/\text{cm}$) deuten auf Brückenbindung¹³⁾, während νCO endständiger Methoxogruppen zwischen 1130 und $1060/\text{cm}$ erscheint. In allen untersuchten Bleimethoxiden, $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbOCH}_3$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PbOCH}_3$ und $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ dürften in festem Zustand wegen der niedrig liegenden νCO -Schwingung Bleiatome verbindende Methoxogruppen vorliegen.

Die PbC_3 -Valenzschwingungen (Tab. 5) sind eindeutig durch Vergleich mit den Banden der Tetraalkylplumbane abzuleiten. Die stärkere Bande bei höherer Frequenz wird $\nu_{\text{as}}\text{PbC}_3$, die schwache, als Schulter erscheinende Bande bei niedrigerer Frequenz $\nu_{\text{s}}\text{PbC}_3$ zugeordnet. Zur Ergänzung und Sicherung der Zuordnung von $\nu_{\text{as}}\text{PbC}_3$ und $\nu_{\text{s}}\text{PbC}_3$ wurde das Spektrum von Trimethylplumbyl-trimethylsilyl-oxid (Tab. 6)

Tab. 5. Valenzschwingungen des $\text{Pb}-\text{C}$ -Gerüsts von Alkylbleiverbindungen. (Frequenzen in cm^{-1} , Intensitätsbezeichnungen s. Tab. 1)

Verbindung	$\nu_{\text{as}}\text{PbC}_3$	$\nu_{\text{s}}\text{PbC}_3$
$(\text{CH}_3)_4\text{Pb}^{\text{a)}$		478
$(\text{CH}_3)_3\text{PbF}$	501	470
$(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$	496 Sch, 491	—
$(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$	492	465
$(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$	496 Sch, 487	—
$(\text{CH}_3)_3\text{PbOSi}(\text{CH}_3)_3$	487	464
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}^{\text{b)}$	467	445
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbCl}$	467	442
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbOCH}_3$	475 Sch, 460	442
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Pb}$		468
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PbCl}$	482	461 (?)
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PbOCH}_3$	456	

a) E. R. Lippincott und M. C. Tobin, J. Amer. chem. Soc. 75, 4141 (1953).

b) J. A. Jackson und J. R. Nielsen, J. molecular Spectroscopy 14, 320 (1964).

Tab. 6. Infrarotbanden von Trimethylplumbyl-trimethylsilyl-oxid im CsBr -Bereich. (Frequenzen in cm^{-1} , Intensitätsbezeichnungen s. Tab. 1)

$(\text{CH}_3)_3\text{PbOSi}(\text{CH}_3)_3$	Frequenz-zuordnung	$(\text{CH}_3)_3\text{PbOSi}(\text{CH}_3)_3$	Frequenz-zuordnung
673—671 st	$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$	539—526 s, br	
620 s—m	$\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$	487 st	$\nu_{\text{as}}\text{PbC}_3$
602 ss		464 Sch	$\nu_{\text{s}}\text{PbC}_3$
585 s		425 m—st, br	νSiOPb

im CsBr -Bereich aufgenommen. Bei planarer Konfiguration von $\text{E}^{\text{IV}}\text{C}_3$ (E^{IV} = Element der 4. Hauptgruppe) sollte $\nu_{\text{s}}\text{E}^{\text{IV}}\text{C}_3$ IR-inaktiv sein. Bei den untersuchten Trialkylbleimethoxiden und -halogeniden erscheint $\nu_{\text{s}}\text{PbC}_3$ demgemäß entweder nicht oder nur schwach. $\nu_{\text{s}}\text{PbC}_3$ tritt jedoch auch bei der sicher nicht planaren Konfigura-

¹³⁾ C. H. Brubaker jr. und M. Wicholas, J. inorg. nuclear Chem. 27, 59 (1965).

tion von PbC_3 im $(\text{CH}_3)_3\text{PbOSi}(\text{CH}_3)_3$ nur schwach auf. Das Auftreten oder Nichtauftreten (bzw. schwache Auftreten) von $\nu_s \text{E}^{\text{IV}}\text{C}_3$ indiziert also nicht eine pyramidale oder planare Konfiguration von $\text{E}^{\text{IV}}\text{C}_3$ (s. auch Lit.¹⁴⁾). Als Indiz für eine Assoziation der Trialkylbleialkoxide im festen Zustand kann die Lage der PbO -Valenzschwingung dienen. Im gemessenen Bereich von R_3PbOCH_3 ist jedoch νPbO nicht eindeutig festzustellen. Beim $(\text{CH}_3)_3\text{PbOSi}(\text{CH}_3)_3$ dürfte die Bande bei $425/\text{cm}$ $\nu_s\text{SiOPb}$ sein. Beim Bleidimethoxid finden sich zwei Banden: 508 bzw. $431/\text{cm}$, die wir als $\nu_{\text{as}}\text{PbO}$ bzw. $\nu_s\text{PbO}$ ansehen. Für ein nicht assoziiertes Trimethylbleihydroxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOH}$ berechnet sich νPbO zu $543/\text{cm}$ (Berechnungsgrundlage nach Siebert¹⁵), Zweimassenmodell, wegen der großen Masse des Bleiatoms ist der Einfluß der Methylgruppen vernachlässigbar, OH wird als Masseneinheit betrachtet, $k_{\text{PbO}} = 2.73 \cdot 10^5 \text{ mdyn}/\text{\AA}$). Für ein nicht assoziiertes Trimethylbleimethoxid schätzen wir daher eine Lage von νPbO bei 500 bis $480/\text{cm}$. Die beim Trimethylbleimethoxid in diesem Bereich erscheinende starke Bande bei $487/\text{cm}$ ist jedoch nicht νPbO , sondern eindeutig $\nu_{\text{as}}\text{PbC}_3$. Eine bei $496/\text{cm}$ als Schulter auftretende Bande rechtfertigt eine Deutung als νPbO ebenfalls nicht, da sie auch beim Trimethylbleichlorid zu beobachten ist. Entsprechend der $\nu_{\text{as}}\text{SnC}_3$ -Bande bei alkylierten Zinn-Sauerstoff-Komplexen¹⁶ wird die $496/\text{cm}$ -Bande beim Trimethylbleimethoxid als Aufspaltung von $\nu_{\text{as}}\text{PbC}_3$ gedeutet. Analog dazu ist νPbO auch in den höheren, festen Trialkylbleimethoxiden nicht zu beobachten. Die in Tri-*n*-propylbleiverbindungen zwischen 568 und 557 bzw. 381 und $376/\text{cm}$ erscheinenden Banden ordnen wir in Anlehnung an die Deutung der Spektren von Tri-*n*-propylzinnformiat¹⁷ inneren Propylskelettschwingungen zu. Wir nehmen daher an, daß νPbO entweder in der starken Bande von $\nu_{\text{as}}\text{PbC}_3$ verschwindet oder erst unterhalb von $400/\text{cm}$ auftritt. Alle untersuchten festen Verbindungen zeigen ab etwa $300/\text{cm}$ ein breites Maximum. Wir sehen das als Koordinationsband an. Das Fehlen von νPbO und die niedrige Frequenzlage von νCO in den Trialkylbleimethoxiden, und besonders bei Trimethylbleimethoxid und den Trimethylbleihalogeniden der relativ hohe Schmelz- bzw. Zersetzungsbereich (s. Tab. 8) und die Unlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln machen eine Assoziation über Halogen- bzw. Sauerstoffbrücken im festen Zustand wahrscheinlich:



Herrn Prof. Dr. Ing. Dr. rer. nat. h. c. *Egon Wiberg* danken wir für die Unterstützung der Arbeit, Fräulein *Helga Plass* und Herrn *Karl-Heinz Scharf* für die Darstellung der Ausgangssubstanzen und für die Molekulargewichtsbestimmungen sowie Fräulein *Gertrud Aman* für die Aufnahme der IR-Spektren. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und der *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützte die Arbeit; viele wertvolle Bleiverbindungen überließ uns das *Organisch Chemisch Instituut T. N. O.*, Utrecht. Wir danken den genannten Stellen.

¹⁴ H. Kriegsmann und S. Pischtschan, Z. anorg. allg. Chem. **308**, 212 (1961).

¹⁵ H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 170 (1953).

¹⁶ H. Kriegsmann und H. Hoffmann, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 224 (1963).

¹⁷ R. Okawara und M. Ohara, J. organomet. Chem. **1**, 360 (1964).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangs- und Hilfssubstanzen

Trimethylbleibromid wurde durch Zutropfen einer Brom-Methylenchlorid-Lösung zu Tetramethylplumban in Diäthyläther bei -78° dargestellt und aus Essigsäureäthylester umkristallisiert (Ber. Br 24.05, Gef. Br 24.11)¹⁸⁾. *Triäthyl-, Tri-n-propyl- und Tri-n-butylbleichlorid* wurden durch Reaktion entsprechender Tetraalkylplumbane mit Chlorwasserstoff in Diäthyläther oder Petroläther bereitet^{19,20)}.

Triäthyl- und Tri-n-propylbleichlorid ließen sich durch Sublimation i. Vak. bei $105-115^{\circ}$ bzw. $100-110^{\circ}$ reinigen. $(C_2H_5)_3PbCl$ Ber. Cl 10.75, Gef. Cl 10.65; $(n-C_3H_7)_3PbCl$ Ber. Cl 9.53, Gef. Cl 9.52; $(n-C_4H_9)_3PbCl$ Ber. Cl 8.56, Gef. Cl 8.55. *Tetramethylplumban*²¹⁾ (Sdp.₇₂₀ 108° , Lit.-Wert: Sdp.₇₆₀ 110°) und die *höheren Tetraalkylplumbane*¹⁸⁾ wurden durch Grignardieren von $PbCl_2$ dargestellt. $(C_2H_5)_4Pb$: Sdp.₁₃ 82° , Lit.-Wert: Sdp._{13.5} 83° ; $(n-C_3H_7)_4Pb$: Sdp._{0.01} $75-80^{\circ}$; $(n-C_4H_9)_4Pb$: Sdp._{0.01} $108-110^{\circ}$. Die nicht käuflichen Bleidihalogenide wurden aus Kaliumhalogenid und Bleidinitrat in Wasser gewonnen. Alle Bleidihalogenide wurden vor Gebrauch i. Vak. getrocknet. Methanol wurde mit Magnesiummethoxid, Diäthyläther und Tetrahydrofuran mit Lithiumhydrid und Lithiumalanat in speziellen Umlaufapparaturen absolutiert. Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. *Trimethylplumbyl-trimethylsilyl-oxid* wurde durch Umsetzen von Natriumtrimethylsilyloxid mit Trimethylbleibromid dargestellt, Sdp.₁₀ 73° , Lit.-Wert: Sdp.₁₀ $73-75^{\circ}6,7)$.

Darstellung der Trialkylbleimethoxide R_3PbOCH_3 ($R = C_2H_5, n-C_3H_7$ und $n-C_4H_9$): In einem Kölbchen mit seitlich angesetztem Hahn, Rückflußkühler und Kaliumhydroxid-Trockenrohr wird zu überschüssigem, in Diäthyläther oder Tetrahydrofuran suspendiertem *Natriummethoxid Trialkylbleihalogenid* auf einmal zugegeben. Nach 10 bis 24 stdg. Rühren unter Rückfluß wird über eine G 3-Fritte unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert und mit Äther gewaschen. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende gelbbraun bis orange gefärbte Öl oder die schwach gelben Kristalle i. Vak. destilliert bzw. sublimiert.

Darstellung von Trimethylbleimethoxid $(CH_3)_3PbOCH_3$: Die Synthese lehnt sich an die oben beschriebene Darstellung der übrigen Trialkylbleimethoxide an. Da Trimethylbleimethoxid in den verwendeten Reaktionsmedien unlöslich ist, wird nicht filtriert, sondern nach Abdestillieren des Äthers aus dem farblosen Rückstand i. Vak. das *Trimethylbleimethoxid* absublimiert.

Die Umsetzungsansätze, Ausbeuten, Molekulargewichte und Analysendaten enthält Tab. 7, die Sublimationsbereiche i. Vak. und die Schmelz- bzw. Zersetzungsbereiche Tab. 8. Trialkylbleimethoxide riechen unangenehm, reizen Schleimhäute, am stärksten die Propylverbindung (vgl. Lit.¹⁹⁾).

Darstellung von Bleidimethoxid $Pb(OCH_3)_2$ und $[Pb(OCH_3)_2]_3 \cdot PbX_2$ ($X = Cl, Br, J$): In einem Kölbchen mit seitlich angesetztem Hahn, Rückflußkühler und Kaliumhydroxid-Trockenrohr wird zu dem aus abgewogenem Alkalimetall in überschüssigem absol. Methanol bereitetem *Alkalimethoxid Bleidifluorid, -chlorid, -bromid, -jodid* oder *Dipyridiniumhexachloroplumbat(IV)* auf einmal eingeworfen (Verhältnis $M^I OCH_3 : PbX_2 = 2:1$ bis $10:1$). Anschließend wird bei $0, 20$ oder 65° mehrere Stunden bis Tage gerührt. Während der Reaktion

¹⁸⁾ E. Krause und A. von Grosse, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, Verlag Bornträger, Berlin 1937.

¹⁹⁾ R. Heap und B. C. Saunders, J. chem. Soc. [London] 1949, 2983.

²⁰⁾ B. C. Saunders und G. J. Stacey, J. chem. Soc. [London] 1949, 919.

²¹⁾ G. Brauer, Handbuch der präparativen Chemie, 2. Aufl., Bd. II, S. 678, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1960.

Tab. 7. Darstellung und Analysenwerte von Trialkylbleimethoxiden

R_3PbOCH_3 R =	Lösungs- mittel ^{a)}	Ausb. %	Mol.-Gew.		C	Analyse			OCH ₃	Halo- gen
			Ber.	Gef.		H	Pb			
CH ₃	MeOH	70 ^{b)}			Ber. 16.96	4.27	73.13	10.95		
					Gef. 71.65			10.22	1.50	
	Ät ₂ O	71	283.4	358–611 ^{c)}	Gef. 16.73	4.25	72.61	10.91		
C ₂ H ₅	Ät ₂ O	59	325.4	325–334 ^{d)}	Ber. 25.84	5.58	63.67	9.54		
	THF	93			Gef. 25.22	5.53	64.37	9.64		
n-C ₃ H ₇	Ät ₂ O	70	367.5	377–389 ^{d)}	Ber. 32.68	6.58	56.38	8.45		
	THF	81			Gef. 32.13	6.51	57.36	8.37		
n-C ₄ H ₉										
	Ät ₂ O	91	409.6	421 ^{d)}	Ber. 38.12	7.38	50.59	7.58		
					Gef. 37.53	7.07	49.44	7.71		

a) MeOH = Methanol, Ät₂O = Diäthyläther, THF = Tetrahydrofuran.

b) Ausbeute nach zweimaliger Sublimation.

c) in Chloroform.

d) in Benzol.

Tab. 8. Sublimationsverhalten und Zersetzungspunkte von Trialkylbleihalogeniden und -methoxiden

Verbindungen	Sublimationsbereich bei 10 ⁻² Torr	Zersetzungs- bzw. Schmelzpunkt
(CH ₃) ₃ PbCl	187–195 ^{a)}	190° (Zers.) ^{a)}
(CH ₃) ₃ PbBr		133° (Zers.) ^{a)}
(C ₂ H ₅) ₃ PbCl	105–115°	120° (Braunfärbung) ^{a)}
(n-C ₃ H ₇) ₃ PbCl	100–110°	133–134 ^{a)}
(CH ₃) ₃ PbOCH ₃	70–100° (langsam)	250–260° (unter Schwarzfärbung)
(C ₂ H ₅) ₃ PbOCH ₃	50–80°	81–83° (unter Braunfärbung)
(n-C ₃ H ₇) ₃ PbOCH ₃	45–65°	51–53°
(n-C ₄ H ₉) ₃ PbOCH ₃	70–100°	55–56°

a) R. W. Leeper, L. Summers und H. Gilman, Chem. Reviews 54, 101 (1954).

nimmt das Volumen des Bodenkörpers rasch zu. Nach Filtrieren unter Luftausschluß und Waschen mit absol. Methanol wird das Reaktionsprodukt i. Vak. bei 20° getrocknet. Bei Einsatz von Bleichlorid enthält das Reaktionsprodukt wegen der schlechten Löslichkeit des Natriumchlorids in Methanol trotz Waschens noch Natriumchlorid. Einzelheiten über die Darstellung von Bleidimethoxid s. Lit. 22).

Zur Spektrenaufnahme diente das Spektrophotometer Perkin-Elmer 21 mit NaCl- und CsBr-Optik. Die Trialkylbleiverbindungen, das Bleidimethoxid und das Natriummethoxid lagen als N₂-geschützte Suspensionen in Nujol oder Hostafion vor, die Tetraalkylplumbane und Trimethylplumbyl-trimethylsilyl-oxid als unverdünnte Flüssigkeiten. Die Meßwerte wurden an Hand eines Eichspektrums korrigiert.

22) R. Hönigsmid-Grossich, Dissertat. Univ. München 1964.