

Eberhard Amberger und Rüdiger Hönigschmid-Grossich

Über Alkoxide des Bleis, II¹⁾

Reaktion von Trialkylbleimethoxiden mit Diboran; Darstellung von Trialkylplumbanen und Trialkylbleiboranaten

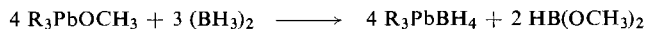
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 12. November 1965)

Bei der Umsetzung von Trialkylbleimethoxiden mit Diboran entstehen in fast quantitativer Ausbeute bis -35° stabile Trialkylbleiboranate. Bei deren Methanolyse bei -78° scheiden sich die Trialkylplumbane als schwere, farblose Öle ab. Sie beginnen ab etwa -20° zu zerfallen, wobei die Zerfallsgeschwindigkeit mit größer werdender Alkylgruppe abnimmt. Trimethylbleiboranat hingegen zerfällt in ätherischer Suspension schon bei -78° langsam in Trimethylplumban und Diboran.

Tri- bzw. Dialkylplumbane R_3PbH bzw. R_2PbH_2 ($R = CH_3, C_2H_5$) wurden bisher nur bei der Umsetzung von Alkylbleihalogeniden R_3PbX bzw. R_2PbX_2 ($X = Cl, Br$) mit Lithiumalanat in Äthern^{2,3)} oder Alkaliboranat in Ammoniak⁴⁾ gefaßt. Die dargestellten Alkylplumbane zersetzen sich oberhalb -30° in rein alkylierte Bleiverbindungen und Wasserstoff; ebenso sind sie empfindlich gegenüber dem hydridischen Reaktanden Lithiumalanat und der Lewis-Base Ammoniak. Die zitierten Autoren beobachten gelbe bzw. rote Neben- oder Folgeprodukte. In jüngster Zeit beschreiben Neumann und Kühlein die Darstellung von Alkylplumbanen mit größeren Alkylgruppen nach der Lithiumalanat-Methode⁵⁾.

Läßt man bei -78° in Diäthyläther Diboran auf Trialkylbleimethoxide R_3PbOCH_3 ($R = C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9$)¹⁾ einwirken, so entstehen in fast quantitativer Reaktion farblose, in Diäthyläther nicht oder nur schwer lösliche, i. Vak. bei -78° nicht flüchtige und bei diesen Temperaturen beständige Trialkylbleiboranate R_3PbBH_4 . Von den möglichen Methoxoboranen $H_nB(OCH_3)_{3-n}$ entsteht hauptsächlich Dimethoxoboran als Nebenprodukt:



Läßt man bei -78° Methanol auf die Boranate einwirken, so scheiden sich unter Wasserstoffentwicklung und geringfügiger Bildung von elementarem Blei die Trialkyl-

1) I. Mitteil.: E. Amberger und R. Hönigschmid-Grossich, Chem. Ber. **98**, 3795 (1965).

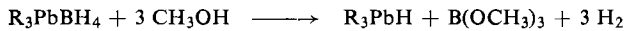
2) E. Amberger, Angew. Chem. **72**, 494 (1960).

3) W. E. Becker und S. E. Cook, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6264 (1960).

4) R. Duffy, J. Feeney und A. K. Holliday, Proc. chem. Soc. [London] **1959**, 124; J. chem. Soc. [London] **1961**, 1679; **1962**, 1144.

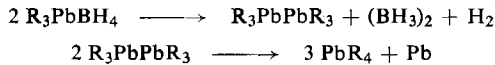
5) W. P. Neumann und K. Kühlein, Angew. Chem. **77**, 808 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 784 (1965).

plumbane R_3PbH als farblose, in Methanol nur wenig oder gar nicht lösliche, schwere Öle ab:



Die Trialkylplumbane beginnen im Vakuum ab -30 bis -20° zu zerfallen. Die vollständige Zersetzung ist aber auch bei Raumtemperatur erst innerhalb von Tagen beendet, wobei die Zerfallsgeschwindigkeit mit zunehmender Alkylgröße abnimmt. Sie zerfallen in nicht näher untersuchter Reaktion in Wasserstoff, Blei, Tetraalkylplumban und Hexaalkyldiplumban.

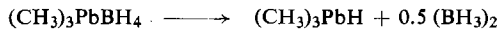
Die Trialkylbleiboranate zersetzen sich nach Abziehen alles Flüchtigen im Vakuum erst ab -30° , bei dieser Temperatur innerhalb Tagen bis Wochen, bei Raumtemperatur innerhalb Stunden entsprechend den Reaktionsgleichungen:



Setzt man analog den Darstellungen von Triäthyl-, Tripropyl- und Tributylbleiboranat das Trimethylbleimethoxid $(CH_3)_3PbOCH_3$ mit Diboran in Diäthyläther um, so entsteht ebenfalls ein unlösliches, farbloses Reaktionsprodukt, das als Trimethylbleiboranat angesehen wird:



Im Gegensatz zu den Boranaten mit höheren Alkylresten beginnt es in Diäthyläther schon bei -78° in seine Komponenten Trimethylplumban und Diboran zu zerfallen:



Wird nach beendeter Umsetzung von $(CH_3)_3PbOCH_3$ und $(BH_3)_2$ nur das freie Diboran bei -100° aus der Reaktionssuspension abdestilliert und das Abziehen des Äthers unterlassen, so entsprechen die bei der anschließenden Zersetzung mit Methanol entwickelten Mengen Wasserstoff und das gefundene Bor der quantitativen Bildung eines Trimethylbleiboranats und Dimethoxoborans als Nebenprodukt. Das nach der Umsetzung mit Methanol in Diäthyläther in der Lösung verbleibende Trimethylplumban $(CH_3)_3PbH$ beginnt erst ab 0° merklich, schneller bei Raumtemperatur unter anfangs heftiger Wasserstoffentwicklung innerhalb eines Tages zu zerfallen. Spuren zerfallen jedoch schon bei der Methanolyse bei -78° , erkennbar an einer geringfügigen Bleiabscheidung. Ein Trimethylbleiboranat vermuten *Holliday* und *Jeffers*⁶⁾ als intermediäres Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von Tetramethylplumban mit Aluminiumboranat auf Grund der Zerfalls- und Nebenprodukte und *Duffy* und *Holliday*⁴⁾ als Zwischenprodukt bei der Umsetzung von Kaliumboranat mit Trimethylbleichlorid in flüssigem Ammoniak.

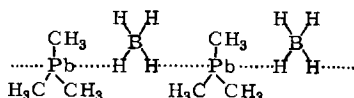
Die Stabilität der Trialkylbleiboranate beweist, daß die Gruppenelektronegativität von R_3Me^{IV} -Gruppen in der IV. Hauptgruppe abnimmt, wenn man von der Annahme ausgeht, daß mit zunehmendem Radius und entsprechend abnehmender Elektronegativität des Kations die Stabilität von Boranaten bzw. Alanaten in der Reihe Si, Ge, Sn und Pb infolge der verringerten Deformierung des Boranat- bzw. Alanat-Ions zunehmen muß. In der IV. Hauptgruppe konnte bisher nur ein Zinndiboranat $Sn(BH_4)_2$ ⁷⁾,

6) A. K. *Holliday* und W. *Jeffers*, J. inorg. nuclear Chem. **6**, 134 (1958).

7) E. *Amberger* und M. R. *Kula*, Chem. Ber. **96**, 2556 (1963).

jedoch kein $\text{Sn}(\text{BH}_4)_4$ gefaßt werden (Elektronegativitäten $\text{Sn}^{\text{II}} < \text{Sn}^{\text{IV}}$). Bei Organo-elementverbindungen der IV. Hauptgruppe wurde bei der Umsetzung von Organozinnmethoxiden $\text{R}_n\text{Sn}(\text{OCH}_3)_{4-n}$ mit Diboran die intermediäre Bildung entsprechender Boranate vermutet; deren Zersetzungsbereich liegt aber unterhalb der Arbeitstemperatur von -78°C). Auch bei H-D-Austauschreaktionen zwischen deuterierten Alkylstannanen und Alkylaluminiumwasserstoffen postulieren *Neumann* und *Sommer*⁹⁾ Alanate als Zwischenstufen.

Während bei den Trialkylbleimethoxiden R_3PbOCH_3 das Methylderivat die stabilste Verbindung der Reihe ist¹⁾, erweist sich in der Reihe der Boranate gerade entgegengesetzt die Methylverbindung als instabilste Verbindung. Auch in den Boranaten nehmen wir wie in den Methoxiden¹⁾ eine Assoziation der Trialkylbleigruppen durch



bifunktionelle Boranatgruppen an. Infolge des kleinen Radius der Methylgruppe im „Trimethylblei“-Kation ist hier die „Verbrückung“ am wenigsten gestört; die dadurch jedoch am stärksten gedehnten $\text{Pb}-\text{H}-\text{B}$ -Bindungen erleichtern die Abspaltung von BH_3 aus dem Molekülverband.

Wir danken der Firma *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für eine Spende von Bortrifluorid-diätherat, dem *Organisch Chemisch Instituut T. N. O., Utrecht* (Holland) für wertvolle Bleiverbindungen. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und der *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützten die Arbeit finanziell. Ihnen sei auch hier gedankt.

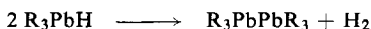
Beschreibung der Versuche

Ausgangsverbindungen: *Trimethyl-, Triäthyl-, Tripropyl- und Tributylbleimethoxid* R_3PbOCH_3 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_4\text{H}_9$) wurden aus den entsprechenden *Halogeniden* und *Natriummethoxid* in Äthern dargestellt und durch Sublimation i. Vak. gereinigt¹⁾. *Diboran* wurde durch Einwirken von Bortrifluorid-diätherat auf Lithiumboranat freigesetzt und durch fraktionierte Kondensation i. Vak. gereinigt. Diäthyläther wurde über Lithiumhydrid und Lithiumalanat absolutiert. Alle Versuche wurden in einer geschlossenen Vakuum-Glasapparatur unter Ausschluß von Luftsauerstoff und unter dem Eigendampfdruck des Lösungsmittels bzw. der Reaktionspartner durchgeführt.

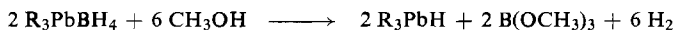
Analysenmethoden: *Wasserstoff* wurde über eine Töpler-Pumpe gesammelt und gasvolumetrisch, *Bor* als Mannitoborsäure (Indicator Bromthymolblau) acidimetrisch bestimmt. Eine quantitative Erfassung des *Bleis* war nicht möglich, da während der Zersetzungsreaktionen der Plumbane Blei sich sowohl an der Wandung der Reaktionsgefäße wie der anschließenden Rohrverbindungen abschied. Die Analyse der Substanzen erfolgte entweder durch Thermolyse:



und



oder durch Methanolyse:

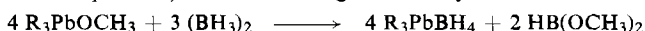


⁸⁾ *E. Amberger* und *M. R. Kula*, Chem. Ber. **96**, 2560 (1963).

⁹⁾ *W. P. Neumann* und *R. Sommer*, Angew. Chem. **75**, 788 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 547 (1963).

Tripropyl- und Tributylbleiboranat, $(C_3H_7)_3PbBH_4$ und $(C_4H_9)_3PbBH_4$: In einer Schlenk-Falle mit seitlich angesetztem Schiffchen Hahn wird auf das unter Stickstoff abgewogene, frisch sublimierte *Trialkylbleimethoxid* i. Vak. entgaster Diäthyläther aufkondensiert. Nachdem sich das Trialkylbleimethoxid nach Erwärmen auf Raumtemperatur gelöst hat, wird eingefroren und ein Überschuß *Diboran* aufkondensiert. Schon bei Schmelzbeginn der gefrorenen Lösung und anschließend beim magnetischen Umrühren der bei -78° gehaltenen Reaktionsmischung während mehrerer Stdn. nimmt das Volumen des farblosen Festkörpers erheblich zu (das beim Einfrieren wieder ausfallende Methoxid löst sich beim Erwärmen der Ätherlösung auf -78° nicht gänzlich wieder auf). Anschließend werden i. Vak. *Diboran* bei -110 bis -100° und danach Äther, restliches in Äther gelöstes *Diboran* und *Dimethoxoboran* bei -78 bis -65° abgezogen. Im Reaktionsgefäß bleibt als farblosler Festkörper das *Trialkylbleiboranat* zurück. Auch bei langandauerndem Abpumpen i. Vak. bei -78 bis -65° werden von den Trialkylbleiboranaten — entsprechend auch bei den nachfolgend beschriebenen Trialkylplumbanen — Reste von Methoxoboranen $H_nB(OCH_3)_{3-n}$ zurückgehalten. Aus Tab. 1 sind die Zahlenwerte der Umsetzung und die Analysendaten zu entnehmen.

Tab. 1. Spalten 1, 2 und 3: Bildung von Trialkylbleiboranat nach:



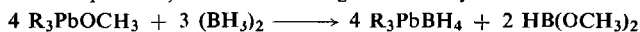
Spalten 1, 2 und 4: Thermolyse von Trialkylbleiboranat nach:



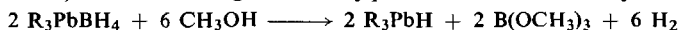
1 R_3PbBH_4 R (Mol.-Gew.)	2 R_3PbOCH_3 eingesetzt mMol	3		4			
		Gef. im Destill.	im Rückst.	Thermolyse des gebildeten R_3PbBH_4		H_2	
		mMol (%)	mMol (%)	Gef. mMol (%)	Ber. mMol	Gef. mMol (%)	Ber. mMol
$n-C_3H_7$ (351.3)	0.963	0.466 (96.5)	0.017 (3.5)	0.988 (102.6)	0.963	0.483 (100.2)	0.482
		(100)					
$n-C_4H_9$ (393.4)	1.258	0.555 (88.2)	0.074 (11.8)	1.313 (104.4)	1.258	0.635 (101.0)	0.629
		(100)					

Methanolyse von Trialkylbleiboranaten; Triäthyl-, Tripropyl- und Tributylplumban R_3PbH ($R = C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9$): Man kondensiert i. Vak. entgastes *Methanol* auf das *Trialkylbleiboranat* und taut vorsichtig auf -78° auf. Dabei wird der BH_3 -Anteil der Boranate methanolysiert, und das *Trialkylplumban* scheidet sich als schwere, ölige Phase ab. Bei einigen Versuchen war das Öl mit Bleistaub vermischt, was auf eine geringfügige Zersetzung des Plumbans zurückgeführt wird. Zur Identifizierung wurden die bei der Methanolyse zum entsprechenden Plumban und der darauffolgenden Thermolyse der Plumbane freierwerdenden mMol H_2 und B bestimmt. Im Temperaturbereich -78 bis -30° wird hauptsächlich Wasserstoff aus dem BH_3 -Anteil der Boranate und aus den restlichen Methoxoboranen freigesetzt, die Trialkylplumbane selbst zersetzen sich langsam erst oberhalb -30 bis -20° unter Bleiab-scheidung. Es bleibt ein mehr oder weniger stark gelb gefärbtes Öl zurück (Mischung aus farblosem Tetraalkylplumban und gelbem Hexaalkyldiplumban). Der Tab. 2 sind die Zahlenwerte der Umsetzungen und die Analysendaten zu entnehmen.

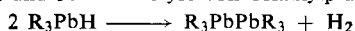
Tab. 2. Spalten 1, 2 und 3: Bildung von Trialkylbleiboranat nach:



Spalten 1, 2 und 4: Bildung von Trialkylplumban durch Methanolyse nach:



Spalten 1, 2 und 5: Thermolyse von Trialkylplumban nach:

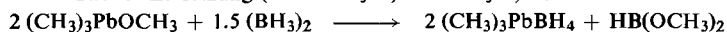


1 R ₃ PbH R (Mol.-Gew.)	2 R ₃ PbOCH ₃ eingesetzt mMol	3		4		5			
		Gef. im Destill. mMol (%)	HB(OCH ₃) ₂ im Rückst. mMol (%)	Methanolyse des gebildeten B		R ₃ PbBH ₄ H ₂ Thermolyse des gebildeten R ₃ PbH H ₂			
				Gef. mMol (%)	Ber. mMol	Gef. mMol (%)	Ber. mMol	Gef. mMol (%)	Ber. mMol
C ₂ H ₅ (295.4)	2.560	1.055 (82.4)	0.225 (17.6) (100)	2.835 (110.7)	2.560	8.062 (105.0)	7.680	1.250 (97.7)	1.280
n-C ₃ H ₇ (337.5)	3.343	1.453 (86.9)	0.219 (13.1) (100)	3.660 (109.6)	3.343	10.531 (105.0)	10.029	1.638 (98.0)	1.672
n-C ₄ H ₉ (379.6)	2.568	1.151 (89.6)	0.133 (10.4) (100)	2.780 (108.3)	2.568	8.074 (104.8)	7.704	1.266 (98.6)	1.284

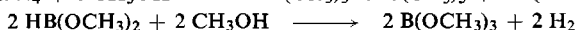
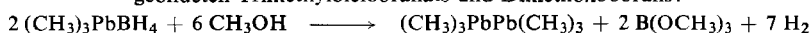
Trimethylbleiboranat ($\text{CH}_3)_3\text{PbBH}_4$ durch Umsetzung von *Trimethylbleimethoxid* mit *Diboran*: Die Durchführung entspricht den oben beschriebenen Versuchsanordnungen. Beim Abziehen des Äthers etc. bei -78° zerfällt das gebildete *Trimethylbleiboranat* zum Teil in seine Komponenten *Trimethylplumban* und *Diboran*. *Trimethylplumban* wird beim Abziehen alles Flüchtigen bei -78° mit abgezogen. Eine Deutung der Zersetzung war deshalb unmöglich.

Wird nach Reaktionsende nur das *Diboran* bei -110 bis -100° möglichst vollständig abgezogen und dann *Methanol* aufkondensiert, so entsprechen die B- und H₂-Analysen der Bildung eines *Trimethylbleiboranats* und des *Dimethoxoborans* als Nebenprodukt. Beim Aufwärmen des aufkondensierten *Methanols* auf -78° löste sich das *Boranat* vollständig unter starkem Gasen und geringer Schwarzfärbung. Die Bildung einer zweiten Phase konnte nicht beobachtet werden. Erhöhte man die Badtemperatur nach Aufhören der ersten Gasentwicklung langsam, so trat erst ab 0° , stärker bei Raumtemperatur, wieder eine heftige Gasentwicklung und Bleiabscheidung auf (Tab. 3).

Tab. 3. Zersetzung (Methanolyse, Thermolyse) des nach



gebildeten *Trimethylbleiboranats* und *Dimethoxoborans*:



1 (CH ₃) ₃ PbBH ₄ Mol.-Gew.	2 (CH ₃) ₃ PbOCH ₃ eingesetzt mMol	3			
		Zersetzung von (CH ₃) ₃ PbBH ₄ und B		HB(OCH ₃) ₂ H ₂	
		Gef. mMol (%)	Ber. mMol	Gef. mMol (%)	Ber. mMol
267.2	4.432	6.902 (103.8)	6.648	18.445 (104.0)	17.728

[516/65]