

Rüdiger Hönigschmid-Grossich und Eberhard Amberger

Über Alkoxide des Bleis, III<sup>1)</sup>

## Additions- und Substitutionsreaktionen des Trimethylbleimethoxids

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 14. Mai 1969)

Trimethylbleimethoxid addiert  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NCS}$  und  $\text{CH}_2\text{CO}$  unter Einschiebung in die Blei-Sauerstoff-Bindung, während Phenylisocyanat zu Isocyanursäure-triphenylester trimerisiert wird. Phenylacetylen, Acetylaceton und Alkohole substituieren die Methoxidgruppe; infolge einer Dismutationsreaktion wird mit Acetylaceton nur das Dimethylblei-bis-acetylacetonat erhalten.

In den letzten Jahren führten Additions- und Substitutionsreaktionen an Organozinnverbindungen  $\text{R}_n\text{SnZ}_{4-n}$  zu einer Reihe neuartiger organozinnfunktioneller Verbindungen<sup>2)</sup>. Berichte über analoge Umsetzungen von Organobleiverbindungen sind relativ dazu bescheiden<sup>1,3–11)</sup>. Im Gegensatz zu den analogen Zinnverbindungen sind Organobleidialkylamide<sup>7)</sup> und -hydride<sup>1,7)</sup> instabile Verbindungen; für Synthesen neuer organobleifunktioneller Verbindungen eignen sich daher vorteilhaft die bei 20° stabilen Trialkylbleialkoxide<sup>9,12)</sup>, unter diesen das am wenigsten hydrolyseempfindliche Trimethylbleimethoxid<sup>12)</sup>.

<sup>1)</sup> II. Mittel.: E. Amberger und R. Hönigschmid-Grossich, Chem. Ber. 99, 1673 (1966).

<sup>2)</sup> M. F. Lappert und B. Prokai, Advances organometal. Chem. 5, 225 (1967).

<sup>3)</sup> R. W. Leeper, L. Summers und H. Gilman, Chem. Reviews 54, 101 (1954).

<sup>4)</sup> A. Rieche und J. Dahlmann, Liebigs Ann. Chem. 675, 19 (1964).

<sup>5)</sup> N. A. Matwiyoff und R. S. Drago, J. organometal. Chem. 3, 393 (1965).

<sup>6)</sup> L. C. Willemsens und G. J. M. van der Kerk, J. organometal. Chem. 4, 241 (1965).

<sup>7)</sup> W. P. Neumann und K. Kühlein, Angew. Chem. 77, 808 (1965), Angew. Chem. internat. Edit. 4, 784 (1965); Tetrahedron Letters [London] 29, 3415, 3419, 3423 (1966).

<sup>8)</sup> H. M. J. C. Creemers, A. J. Leusink, J. G. Noltes und G. J. M. van der Kerk, Tetrahedron Letters [London] 27, 3167 (1966).

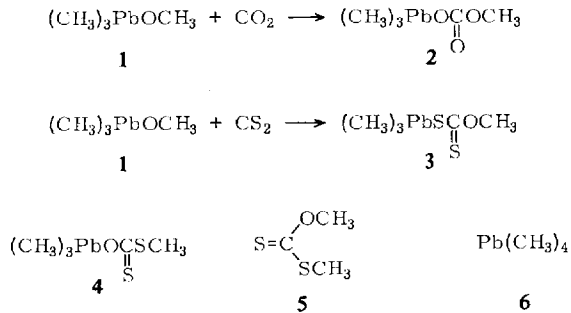
<sup>9)</sup> A. G. Davies und R. J. Puddephatt, J. organometal. Chem. 5, 590 (1966); J. chem. Soc. [London] C 1967, 2663, C 1968, 317, 1479.

<sup>10)</sup> W. Findeiss, W. Davidsohn und M. C. Henry, J. organometal. Chem. 9, 435 (1967).

<sup>11)</sup> M. F. Shostakovskii, N. V. Komarov und T. I. Ermolova, Dokl. Akad. Nauk SSSR (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) 175, 1079 (1967), C. A. 68, 2970u.

<sup>12)</sup> E. Amberger und R. Hönigschmid-Grossich, Chem. Ber. 98, 3795 (1965).

Kohlendioxid und Schwefelkohlenstoff reagieren mit Trimethylbleimethoxid (1) in Tetrahydrofuran quantitativ bei 25 bzw.  $<0^\circ$  zum farblosen Trimethylbleimethylcarbonat (2) bzw. farblosen bis schwach gelbstichigen Trimethylblei-*[O-methyl-xanthogenat]* (3):



Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der dargestellten Trimethylbleiderivate und strukturanaloger Verbindungen (chemische Verschiebungen in  $\tau$ , Spin-Kopplungskonstanten in Hz, rel. Intensitäten in Klammern)

Verbin- dung	Lösungs- mittel	Konzen- tration mMol/ccm	$\text{H}_3\text{CPb}$	$\text{H}_2\text{CPb}$	HCS	$\delta$ HCN	HCO	HR	$\text{H}_3\text{C}-^{207}\text{Pb}$	$J$ $\text{H}_2\text{C}-^{207}\text{Pb}$
1	$\text{H}_2\text{CCl}_2$	0.16	8.83				6.33			68.5
2	$\text{H}_2\text{CCl}_2$	0.12	8.69 (9.00)				6.56 (2.96)			83
2a <sup>a)</sup>		unverd.					6.25			
3	$\text{H}_2\text{CCl}_2$	0.35	8.58 (9.37)				5.99 (3.00)			64.8
5		unverd.				7.48 (1.00)	5.88 (1.00)			
7	$\text{H}_2\text{CCl}_2$	0.40	8.69 (10.15)			6.98 (3.00)	6.35 (2.87)			66
9		unverd.				7.67 (1.04)	7.08 (1.03)	6.30 (1.00)		
10		unverd.				6.92 (0.98)	6.07 (1.00)			
						6.72 (1.02)				
11		unverd.	9.08 (8.88)	7.78 (2.00)			6.50 (3.00)			66
										52.5
12	$\text{CCl}_4$	0.49	8.91 (9.00)					2.77 (5.02)		76
13 <sup>b)</sup>	$\text{H}_2\text{CCl}_2$	0.36	8.05 <sup>c)</sup>					8.12 <sup>d)</sup> 4.84 <sup>e)</sup>		158.7
	$\text{C}_6\text{H}_6$	0.16	8.08 (9.00)					8.18 <sup>d)</sup> (18.20) 4.93 <sup>e)</sup> (2.65)		161.0
6		unverd.	9.27							61.5

a) 2a =  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$ .

b) Kawasaki<sup>21)</sup> in  $\text{HCCl}_3$ :  $\text{H}_3\text{CPb}$   $\tau$  7.95,  $J^{207}\text{PbCH}_3$  154.7.

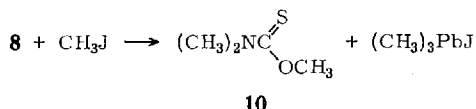
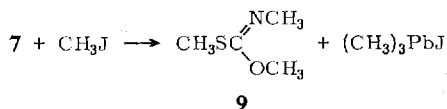
c) Integration wegen Überschneidung der Signale ungenau.

d)  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$ .

e)  $\text{HC}-\text{C}$ .



Bei der Umsetzung des Reaktionsproduktes (**7** oder **8**) mit Methyljodid in Tetrahydrofuran wird nur Thiokohlensäure-*O,S*-dimethylester-methylimid (**9**) und nicht Dimethylthiocarbaminsäure-*O*-methylester (**10**) erhalten:



Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Additionsverbindung in Lösung (Tab. 1) ist mit dem von **9** besser in Korrelation zu bringen als mit dem von **10**. In Lösung liegt also Verbindung **7** vor. Dies entspricht der von *Noltes*<sup>17)</sup> und *Davies* et al.<sup>9)</sup> beobachteten Addition von Trialkylzinnalkoxiden bzw. Triphenylbleimethoxid an die C=S-Bindung des Phenylisothiocyanats. Über das durch IR-Spektren indizierte Auftreten der Strukturen **7** und **8** nebeneinander im festen Zustand siehe I. c.<sup>13)</sup>

Beim Einwirken von Keten auf Triphenylbleihydroxid bei 5–20° isolierten *Willemssens* und *van der Kerk*<sup>6)</sup> Triphenylbleiacetanhydrid, beobachteten aber keine Reaktion mit Trimethylbleiäthoxid in Diäthyläther oder Äthanol. Läßt man hingegen ein Gemisch von Keten und **1** in Tetrahydrofuran von –78 auf 20° aufwärmen, so erhält man Trimethylbleieisigsäure-methylester (**11**) als bei 20° i. Vak. flüchtige Flüssigkeit:



Ein Teil der Verbindung dismutiert während der Reaktion, da Tetramethylplumban und ein i. Vak. nicht flüchtiger Festkörper mit hohem Bleigehalt als Nebenprodukte anfallen.

Das IR-Spektrum von **11** (Tab. 2) entspricht dem eines kovalenten Carbonsäuremethylesters. Im Gegensatz zu den homologen Organozinn-carbonsäureamiden<sup>18)</sup> bildet **11** kein Koordinationspolymere (hohe Lage der C=O-Frequenz, Auftreten einer schwachen bis mittelstarken Bande für ν<sub>5</sub>PbC<sub>3</sub>, flüssiger Zustand bei 25°, Flüchtigkeit i. Vak. bei 20°).

Mit Phenylacetylen reagiert **1** unter Substitution zu Trimethylbleiphenylacetylid (**12**):



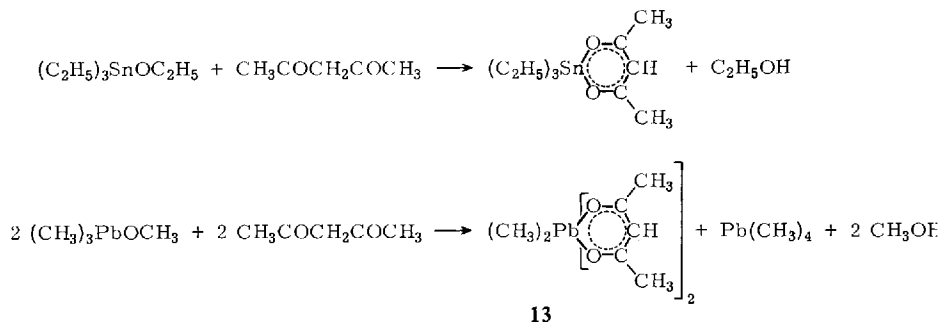
**12** ist ein stabiler, bei der Sublimation i. Vak. (65–80°) würfelig kristallisierender Festkörper; die von *Shostakovskii* et al.<sup>11)</sup> genannten Daten, die offensichtlich eine Flüssigkeit (Sdp.<sub>1.5</sub> 123°, keine Schmelzpunktsangabe) beschreiben, können wir nicht bestätigen. Unsere Verbindung ist durch Analyse und Integrationsverhältnis des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums (Tab. 1) gesichert. Von den im IR-Spektrum (Tab. 2) auftretenden

17) *J. G. Noltes*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **84**, 799 (1965).

18) *T. A. George, K. Jones und M. F. Lappert*, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 2157.

zwei schwachen Banden zwischen 2000–2400/cm ist die Bande bei 2132/cm  $\nu_{C\equiv C}$  zuzuordnen, während die Bande bei 2304/cm einem in Trimethylbleiverbindungen auftretenden Oberton<sup>12)</sup> entspricht.

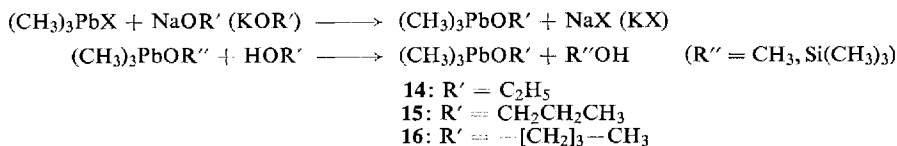
Während Triäthylzinnäthoxid mit äquimolaren Mengen Acetylaceton in Benzol das entsprechende Acetylacetonat liefert<sup>19)</sup>, reagiert **1** in Tetrahydrofuran unter Dismutierung:



Das <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektrum entsprechen den von *Kawasaki* et al.<sup>20,21)</sup> angegebenen Daten.

Die Verbindungen **3**, **7**, **11**, **12** und **13** sind in organischen Solventien gut, **2** nur in stark polaren Lösungsmitteln etwas löslich. Die schwefelhaltigen Organobleiverbindungen sind bei 20° nur kurzzeitig beständig. Alle Organobleiverbindungen werden in Wasser mit alkalischer Reaktion hydrolysiert.

Unabhängig von *Davies* et al.<sup>9)</sup> fanden auch wir<sup>22)</sup>, daß Trimethylbleialkoxide einerseits nach dem bekannten Verfahren<sup>12)</sup> aus Trimethylbleihalogenid und Alkalimethoxid, als auch durch Umsetzung von **1** bzw. Trimethylbleitrimethylsilanolat<sup>23)</sup> mit höheren Alkoholen darstellbar sind:



Die niedrigen Ausbeuten bei der Alkoholyse des Silanolats deuten auf eine Gleichgewichtseinstellung während des Abdestillierens der flüchtigen Reaktionskomponenten.

Trimethylbleiäthoxid (**14**), -n-propoxid (**15**) und -n-butoxid (**16**) sind schwach hygroskopische, in Nadelchen kristallisierende, farblose Substanzen. Während **14**, **15** und **16** in Lösung, ebenso **14** im festen Zustand langsam unter Braunfärbung zerfallen, sind **15** und **16** über Monate hinweg ohne Zersetzung bei 25° haltbar. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Während **1** in Chloroform nach wenigen Stunden mit dem Lösungsmittel zu reagieren beginnt (Auftreten einer zweiten Bande

<sup>19)</sup> R. C. Mehrotra und V. D. Gupta, J. organometal. Chem. **4**, 237 (1965).

<sup>20)</sup> Y. Kawasaki, T. Tanaka und R. Okawara, Spectrochim. Acta **22**, 1571 (1966).

<sup>21)</sup> Y. Kawasaki, J. organometal. Chem. **9**, 549 (1967).

<sup>22)</sup> K. H. Scharf, Zulassungsarbeit, Universität München 1965.

<sup>23)</sup> H. Schmidbaur und H. Hussek, J. organometal. Chem. **1**, 257 (1964).

Tab. 2. Infrarotspektren der Organobleiverbindungen **11** und **12**  
 (Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ , relative Intensitäten in Klammern<sup>a)</sup>)

<b>11</b>		Frequenzzuordnung	<b>12</b>	Frequenzzuordnung
3003	(22)	$\left. \begin{array}{l} \nu_{\text{as,s}}\text{CH}_3(-\text{Pb}) \\ \nu_{\text{as}}\text{CH}_2 \\ \nu_{\text{s}}\text{CH}_2 \\ \nu_{\text{as,s}}\text{CH}_3(-\text{O}) \end{array} \right\}$	3030 (5)	$\nu\text{CH}, \nu_{\text{as,s}}\text{CH}_3(-\text{Pb})$
2937	(26)		2941 (10)	
2849	(Sch)			
2793	(Sch)			
2288	(4)	$2 \times \delta_{\text{s}}\text{CH}_3(-\text{Pb})$	2304 (6)	$2 \times \delta_{\text{s}}\text{CH}_3^1-\text{Pb}$
1706	(95)	$\nu\text{C}=\text{O}$	2132 (10)	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$
1460	(5, Sch)	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(-\text{O})$	1595 (32)	$\nu\text{Phenyl}$
1436	(53)	$\delta\text{CH}_2, \delta_{\text{s}}\text{CH}_3(-\text{O})$	1572 (16)	
			1488 (96)	
			1443 (41)	
1408	(8, Sch)	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(-\text{Pb})$	1404 (13)	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(-\text{Pb})$
1236	(100)	$\delta\text{CH}_2$ wagging, $\nu\text{CO}$	1208 (50)	$\nu\text{Phenyl}$
1161	(24) }	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(-\text{Pb})$	1171 (38)	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(-\text{Pb})$
1155	(Sch) }		1160 (30)	
1079	(88)	$\nu\text{H}_3\text{C}-\text{O}$		
1030	(4, Sch)		1073 (26)	$\nu\text{Phenyl}$
			1026 (38)	
			917 (37)	
1015	(43)	$\nu\text{C}-\text{C}$		
858	(42)	$\nu\text{C}-\text{C}$		
779-772	(60)	$\rho\text{CH}_3(-\text{Pb}), \rho\text{CH}_2$	797 (13, Sch) }	$\rho\text{CH}_3(-\text{Pb})$
			783 (94)	
656	(10)	$\delta\text{CO}_2, \rho\text{CH}_2?$	759 (100)	$\nu\text{Phenyl}$
			693 (77)	
			538 (74)	
			534 (69)	
481	(65)	$\nu_{\text{as}}\text{PbC}_3$	488 (92)	$\nu_{\text{as}}\text{PbC}_3$
466	(7, Sch)	$\nu_{\text{s}}\text{PbC}_3$	471 (29)	$\nu_{\text{s}}\text{PbC}_3$
437-423	(18, br)	$\delta\text{CCO}_2?$	361 (17)	

<sup>a)</sup> Hierbei wurde der Abstand der Banden von der Basislinie, bei Schultern (= Sch) der Schulterabstand gemessen und zur stärksten Bande ins Verhältnis gesetzt. Durch diese Zahlenangaben wird zwar eine nicht völlig exakte, jedoch instruktivere Intensitätsangabe vermittelt als bei der üblichen Buchstabenabkürzung (Anregung Dr. E. W. Abel, Universität Bristol). Deutung der Spektren mit Hilfe von L. J. Bellamy, „The Infra-red Spectra of Complex Molecules“, Methuen & Co., Ltd. 1962, J. K. Wilmschurst, J. Mol. Spectry, **1**, 201 (1957), für die Esterbanden, eigenen Arbeiten<sup>12)</sup> für die  $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}$ -Gruppierung und durch Vergleich mit dem Spektrum von Phenylacetylen für die Phenylbanden.

für  $\text{H}_3\text{CO}$  bei  $\tau$  6.68, Vergrößerung von  $J(\text{H}_3\text{C}^{207}\text{Pb})$ , ist **14** bei vergleichbaren Einwirkungszeiten in Chloroform unverändert haltbar. Dies erinnert an ähnliche Unterschiede im Reaktionsverhalten von Organozinn-dimethylamiden bzw. -diäthylamiden gegenüber Tetrachlorkohlenstoff<sup>24)</sup>. Die Löslichkeit in schwach polaren Lösungsmitteln nimmt vom Äthoxid zum Butoxid zu, in Tetrahydrofuran und Methylenchlorid sind alle Alkoxide gut löslich. In Benzol liegt Trimethylblei-n-butoxid monomer vor.

Herrn Prof. Dr. E. Wiberg danken wir für die Unterstützung der Arbeit, Fräulein H. Plass und Herrn G. Huber für die Hilfe bei der Darstellung der Ausgangssubstanzen, Fräulein G. Aman, Fräulein M.-L. Ulmer und Herrn Dr. R. Goodfellow (Universität Bristol) für die Aufnahmen der IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die Chemische Industrie unterstützte die Arbeit mit Geld- und Sachmitteln. Wir sind den genannten Stellen zu Dank verpflichtet.

<sup>24)</sup> J. Lorberth und M. R. Kula, Chem. Ber. **98**, 520 (1965).

Tab. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Trimethylbleialkoxiden (chemische Verschiebungen in  $\tau$ , Spin-Kopplungskonstanten in Hz, rel. Intensitäten in Klammern)

Verbindung	Lösungsmittel	Konzentration mMol/ccm	$\text{H}_3\text{CPb}$	$\text{H}_3\text{CC}$ $\delta$	$\text{H}_3\text{CCCH}_2\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{C}-^{207}\text{Pb}$ $J$	H—H
1	$\text{H}_2\text{CCl}_2$	0.16	8.83 (3.25)			6.33 (1.00)	68.5	
		$\text{HCCl}_3$	0.33	8.73 (2.95)		6.33 (1.00)	68.5	
	$\text{HCCl}_3$		0.43	8.71		6.34	70.0	
		$\text{HCCl}_3$	0.84 <sup>a)</sup>	8.67 (3.08)		6.41 (0.85)	74.6	
			0.84 <sup>b)</sup>	8.59 (3.08)		6.67 (0.16)	77.8	
						6.49 (0.66)		
14	$\text{HCCl}_3$	0.15 <sup>c)</sup>	8.76 (4.60)	8.85 (1.39)		6.17 (1.00)	66.7	6.8
		0.41 <sup>c)</sup>	8.76 (3.90)	8.85 (1.46)		6.18 (1.00)	67.0	6.8
15	$\text{H}_2\text{CCl}_2$	0.63 <sup>c)</sup>	8.84 (4.15)	9.15 (1.50)	8.59 (1.00)	6.30 (1.00)	68.5	6.8
		0.65 <sup>c,d)</sup>	8.87 (4.50)	9.18 (1.38)	8.62	6.35 (0.92)	67.6	6.8

<sup>a)</sup> Nach 5 Min. gemessen.

<sup>b)</sup> Nach 20 Stdn. gemessen.

<sup>c)</sup> Integration bei sich überschneidenden Banden ungenau bzw. nicht eindeutig.

<sup>d)</sup> Messung mit Protonenresonanzspektrometer HA-100 (Varian Associated).

## Beschreibung der Versuche

*Ausgangs- und Hilfssubstanzen:* Trimethylbleimethoxid (**1**) wurde nach einem gegenüber l. c.<sup>12)</sup> geringfügig geänderten Verfahren dargestellt. Hierzu wurde Trimethylbleihalogenid mit Alkalimethoxid in Methanol umgesetzt, **1** nach Einengen zur Trockne mit Methylenchlorid extrahiert und anschließend i. Vak. sublimiert (Ausb. 81–96%). Methylisothiocyanat<sup>25)</sup>, die Thiokohlensäure- und Thiocarbamidsäurederivate<sup>26)</sup> wurden nach zitierten Methoden hergestellt, die anderen Reaktionspartner waren gereinigte Handelsprodukte. Keten (Pyrolyse von Aceton) wurde durch fraktionierte Kondensation i. Vak. (–95°, –197°) von höher-siedenden Anteilen befreit. Diäthyläther ( $\text{Ät}_2\text{O}$ ) und Tetrahydrofuran (THF) wurden über Benzophenon-Natrium absolutiert. Wenn nicht anders beschrieben, wurden die Versuche in einer Vakuumapparatur in gewogenen Schlenk-Fallen mit seitlich angesetztem Schiffchen Hahn und unter magnetischem Umrühren unter dem Eigendampfdruck der Reaktanden oder bei Normaldruck in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Trimethylbleimethylcarbonat,  $(\text{CH}_3)_3\text{PbO}_2\text{COCH}_3$  (**2**): Durch eine Suspension von 1.3445 g (4.745 mMol) **1** in 20 ccm THF wurde  $\text{CO}_2$  während 1–2 Stdn. bei 0 bis 20° geleitet. Nachdem sich anfänglich das Methoxid zu lösen schien, fiel nach etwa 1–2 Min. ein weißer Niederschlag aus. Nach Abziehen alles Flüchtigen i. Vak. blieben 1.5573 g **2** (ber. 1.5533 g) analysenrein zurück.

Beim Erhitzen von **2** i. Vak. im abgeschlossenen System (Tab. 4) wurde bei 50–60° erster Druckanstieg und bei 100–105° Abscheidung einer Flüssigkeit unter Gasentwicklung beobachtet. Nach Erreichen der Druckkonstanz und nach 30–45 Min. Erhitzen bei 120–125° wurden die Reaktionsprodukte i. Vak. durch frakt. Destillation bei –78 und 25° in  $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$  und einen weißen, nichtflüchtigen Festkörper aufgetrennt. Alle Reaktionskomponenten wurden IR- und, wenn möglich,  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert.

<sup>25)</sup> E. C. Horning, Org. Syntheses, Vol. 3, S. 599, John Wiley & Sons, Inc., New York 1955.

<sup>26)</sup> E. E. Reid, Organic Chemistry of Divalent Sulfur, Vol. IV, Chemical Publishing Co., Inc., New York, N. Y. 1962.

Tab. 4. Thermolyse von Trimethylbleimethylcarbonat (**2**) nach  
 $9 (\text{CH}_3)_3\text{PbO}_2\text{COCH}_3 \rightarrow 6 \text{Pb}(\text{CH}_3)_4 + \text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{O}_2\text{COCH}_3)_2 + 4 \text{CH}_3\text{OCH}_3$   
 $+ 7 \text{CO}_2$   
 (auf 1 mMol Einwaage berechnet; Mol.-Gew. **2**: 327.4)

Gesamtmenge in mg	i. Vak. flüchtige Anteile		Menge in mg	% Pb (mMol Pb)	mMol Base	C, H in %	Pb : Base
	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$ + $\text{CO}_2$ in mg	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ (267.4) in mg (mMol)					
Ber. 232.9	54.7	178.2 (0.667)	94.4	73.15 (0.333)	0.667	C: 8.48 H: 1.42	1 : 2
Gef. 205.9 (1)	45.8	159.4 (0.596)	108.2	74.11 (0.3870)	0.7642		1 : 1.975
Gef. 215.7 (2)	49.1	166.7 (0.624)	109.3	74.18 (0.3913)	0.774		1 : 1.978
Gef. 212.0 (3)	nicht aufgetrennt		107.2	72.79 (0.3765)	0.7393	C : 7.81 H : 1.48	1 : 1.964

Beim Sublimationsversuch von **2** i. Vak. (laufende Hg-Pumpe!), eingesetzt 2.6769 g (8.177 mMol), sublimierten unter Gasentwicklung bei 80–110° 1.1647 g (4.110 mMol) **1** ab; Mol.-Gew. 283.4, Base  $\text{OCH}_3$  ber. 10.95%, gef. 10.92%; Nebenprodukte: ~500 mg (1.87 mMol)  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$  und ~500 mg weißer, nichtflüchtiger Festkörper:  $\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{O}_2\text{COCH}_3)_2$  oder Gemisch dieser Komponenten (siehe auch Tab. 4). Alle Verbindungen wurden IR-spektroskopisch identifiziert. Analyse des festen Rückstandes:

$\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$  (269.3) Ber. Pb 76.94 C 8.92 H 2.25

$\text{Pb}(\text{O}_2\text{COCH}_3)_2$  (357.3) Ber. Pb 57.99 C 13.45 H 1.69

$\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{O}_2\text{COCH}_3)_2$  (849.8) Gef. Pb 75.68 C 9.63 H 1.76 (Ber. s. Tab. 4)

*Trimethylblei-[O-methyl-xanthenogenat],  $(\text{CH}_3)_3\text{PbS}_2\text{COCH}_3$  (**3**):* Beim langsamen Aufwärmen einer Mischung von 1.2561 g (4.433 mMol) **1** und 3 ccm  $\text{CS}_2$  in 20 ccm THF löste sich **1** zwischen –40 bis –30° auf. Nach Abziehen alles Flüchtigen i. Vak. zwischen –78 bis –40° blieben 1.5786 g (ber. 1.5936 g) farblose bis gelbstichige Kristalle zurück, die sich ab 0 bis 10° zuerst rotbraun, dann dunkelbraun, beim längeren Lagern bei 20° schwarzgrau färbten.

*Umsetzung von **1** mit Phenylisocyanat:* Beim Eintropfen von 17 ccm (156.3 mMol) *Phenylisocyanat* in 25 ccm Äther in eine Suspension von 2.05 g (7.24 mMol) **1** in 25 ccm Äther schied sich sofort *Isocyanursäure-triphenylester* ab. Ausb. (nach Umkristallisieren aus Äthanol) 15.56 g (83.6%); IR-spektroskopisch identifiziert. Schmp. 275° (Lit.: 275°).

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO})_3$  (357.4) Ber. C 70.58 H 4.23 Gef. C 69.91 H 4.16

Beim Versetzen von katalytischen Mengen *Natriummethoxid* mit *Phenylisocyanat* in Äther (Molverh.  $\text{NaOCH}_3 : \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} \sim 1 : 50$ ) wurde analog *Isocyanursäure-triphenylester* (Ausb. ~90%) erhalten.

*Umsetzung von **1** mit Methylisothiocyanat:* Beim Aufwärmen (von –78 auf 20°) einer Suspension von 1.1374 g (4.014 mMol) **1** und 0.5 ccm (~7.3 mMol) *Methylisothiocyanat* in 15 ccm THF während 2 Stdn. löste sich **1** unter Bildung einer farblosen Lösung auf (bei Reaktionsende geringe Schwarzfärbung). Nach Abziehen alles Flüchtigen i. Vak.: 1.3888 g farblose, teilweise dunkelgefärbte Kristalle (ber. 1.4309 g).

Zur Identifizierung wurde eine analog dargestellte Probe bei 20° mit *Methyljodid* umgesetzt. Im Reaktionsprodukt wurden  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nur *Thiokohlensäure-O.5-dimethylester-methylimid* (**9**) und *Tetramethylplumban* (aus Zersetzung wenig stabilen Trimethylbleijodids) nachgewiesen.



*Trimethylbleiessigsäure-methylester*,  $(\text{CH}_3)_3\text{PbCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$  (**11**): Reaktionsdurchführung analog Umsetzung mit Methylisothiocyanat. Eingesetzt: 5.1308 g (18.107 mMol) **1**, 1.2 ccm ( $-78^\circ$ ) Keten, 25 ccm THF. Fraktionierte Destillation i. Vak. ergab bei  $-78$  bis  $-30^\circ$  (Badtemperaturen): THF, Keten, etwas  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ , bei  $-20$  bis  $-5^\circ$ : 3.415 mMol  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$  sowie Reste THF ( $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert) und bei  $20^\circ$  eine gelbliche, bei  $-78^\circ$  nicht erstarrende Flüssigkeit, 2.3998 g (7.375 mMol) **11** (40.73%);  $p_{20^\circ} \sim 1$  Torr. Rückstand: gelber Festkörper (5.122 mMol Pb), gef. Pb 51.25, C 27.15, H 3.88.

*Trimethylbleiphenylacetylid* (**12**): Nach Versetzen von 1.542 g (5.442 mMol) **1**, in 50 ccm THF suspendiert, mit 1 g ( $\sim 10$  mMol) *Phenylacetylen*, Reagierenlassen bei  $25^\circ$  zur klaren Reaktionslösung und Abziehen alles Flüchtigen i. Vak. hinterblieben 1.9032 g **12** (ber. 1.9234 g). Nach Sublimation i. Vak. bei  $65-80^\circ$  Ausb. 1.6286 g (4.608 mMol, 84.6%).

*Dimethylblei-bis-acetylacetonat* (**13**): Darstellung analog **12**. Einsatz 4.9056 g (17.312 mMol) **1** in 40 ccm THF und 1.8 g ( $\sim 18$  mMol) *Acetylaceton* in 10 ccm THF. Erhalten wurden 3.5910 g (8.246 mMol) **13** als farbloses Pulver (ber. 3.7697 g). Im Vorlauf befand sich  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ,  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen.

*Trimethylbleiäthoxid, -propoxid und -butoxid* wurden nach drei verschiedenen Methoden dargestellt. Jeweils ein Beispiel wird angegeben. Alle Versuche wurden, falls nötig, unter Lichtausschluß durchgeführt.

a) *Trimethylbleipropoxid* (**15**): Nach mehreren Stdn. Rückflußerhitzen von 1.8463 g (6.516 mMol) **1** in überschüss. *n-Propanol*, Abziehen alles Flüchtigen bei  $20^\circ$  i. Vak., sublimierte i. Vak. ( $50-90^\circ$ ) **15** ab. Ausb. 1.8453 g (5.926 mMol, 90.95%). Ausb. nach b) bei Ansatz in Äther 32.51%, nach c) 46.67%.

b) *Trimethylbleibutoxid* (**16**): Reaktionsdurchführung siehe Triäthylbleimethoxid<sup>12)</sup>. Einsatz 2.8169 g (8.479 mMol) *Trimethylbleibromid*, Überschuß *Natriumbutoxid* (bei  $150-200^\circ$  i. Vak. kristallalkoholfrei getrocknet), 60 ccm THF. Ausb. 2.4835 g (7.631 mMol) **16** (90.0%). Sublimationsbereich i. Vak.  $50-80^\circ$ . Ausb. nach a) 81.1%.

c) *Trimethylbleiäthoxid* (**14**): Vorschrift analog a). Eingesetzt 6.35 g (18.59 mMol) *Trimethylbleitrimethylsilanolat*. Erhalten: 1.6348 g (5.497 mMol) **14** (29.56%). Sublimationsbereich i. Vak.  $60-100^\circ$ . Ausb. nach b) 75.4%.

Tab. 5. Physikalische Daten und Analysenwerte der Trimethylbleiderivate

$(\text{CH}_3)_3\text{PbZ}$ Z = (Mol.-Gew.)	Schmelzbereich Dampfdruck		C	H	Analyse N	Pb	Basen- äquivalent
$\text{O}_2\text{COCH}_3$ ( <b>2</b> ) (327.4)	Zers.-P. $100-105^\circ$	Ber.	18.35	3.70		63.30	22.93
		Gef.	17.46	3.83		62.73	23.10
$\text{S}_2\text{COCH}_3$ ( <b>3</b> ) (359.5)	Zers.-P. $87-90^\circ$	Ber.	16.71	3.37		57.64	
		Gef.	17.30	3.50		57.18	
<b>1</b> + $\text{CH}_3\text{NCS}$ (356.5)	Zers.-P. $62-65^\circ$ Sintern ab $55^\circ$	Ber.	20.22	4.24	3.93	58.13	29.22
		Gef.	20.86	4.21	3.99	59.03	29.66
$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ ( <b>11</b> ) (325.4)	$p_{20^\circ} \sim 1$ Torr	Ber.	22.15	4.34		63.68	22.46
		Gef.	22.15	4.37		62.95	22.17
$\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ ( <b>12</b> ) (353.4)	$86-87^\circ$ Zers. ab $150^\circ$	Ber.	37.38	3.99		58.63	28.61
		Gef.	37.38	4.07		59.10 <sup>a)</sup>	28.44 <sup>a)</sup>
$(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{acac})_2$ (435.5) ( <b>13</b> )	$162.5^\circ$	Ber.	33.09	4.63		47.58	
		Gef.	32.83	4.76		48.03 <sup>a)</sup>	
$\text{OC}_2\text{H}_5$ ( <b>14</b> ) (297.4)	Zers.-P. $118^\circ$	Ber.	20.20	4.75		69.68	15.15
		Gef.	14.29	3.28		69.92	15.23
$\text{OC}_3\text{H}_7$ ( <b>15</b> ) (311.4)	Zers.-P. $128-132^\circ$	Ber.	23.14	5.18		66.54	18.97
		Gef.	22.17	4.88		66.61	19.05
$\text{OC}_4\text{H}_9$ <sup>b)</sup> ( <b>16</b> ) (325.4)	Zers.-P. $101-102^\circ$	Ber.	25.84	5.58		63.67	22.47
		Gef.	24.67	5.20		63.83	22.54

<sup>a)</sup> Hydrolysezeit: 4-5 Stdn.

<sup>b)</sup> Mol.-Gew. Gef. 320.8 (kryoskopisch in Benzol).

*Analysenmethoden:* C,H-Analysen: mikroanalytisches Institutslabor. Basenanalyse: Rücktitration vorgegebener  $n/10$  Salpetersäure nach Verkochen der organischen Hydrolyseprodukte. Blei: Chelatometrische Titration mit ÄDTA nach Aufschluß mit Bromwasser und anschließendem Verkochen überschüssigen Broms.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Protonenresonanz-Spektrometer A-60 (Varian Associated) bei 60 MHz mit TMS als innerem Standard, die IR-Spektren wie in l. c.<sup>12)</sup> beschrieben aufgenommen. Genauigkeit:  $\pm 1$  Hz bzw.  $\pm 0.01 \mu$ .