

Notizen

Zur Synthese sterisch gehinderter Organobleiverbindungen, (Tri-*tert*-butylplumblyl)amin

Hans-Jürgen Götze* und Wolfgang Garbe

Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Universitätsstr. 150, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 10. Oktober 1977

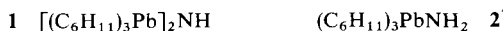
At the Synthesis of Sterically Hindered Organolead Compounds, (Tri-*tert*-butylplumblyl)amine

The first primary plumblylamine **4a** is prepared by the reaction of **3** with KNH_2 in liquid ammonia at -30°C .

Die Zahl der bisher bekannten Organobleiverbindungen mit kovalenten Pb–N-Bindungen ist im Vergleich zu der der entsprechenden Organosilicium-, -germanium- und -zinnverbindungen gering^{1–4)}. Die Gründe hierfür liegen vor allem in der thermischen und photolytischen Reaktivität dieser Verbindungsklasse.

In der Reihe der primären, sekundären und tertiären Organoplumblylamine des Typs R_3PbNH_2 , $(\text{R}_3\text{Pb})_2\text{NH}$ und $(\text{R}_3\text{Pb})_3\text{N}$ mit $\text{R} = \text{Alkyl}$ ist bisher nur das sekundäre Plumblylamin $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb}]_2\text{NH}$ (**1**) rein dargestellt worden⁵⁾. Es wurde durch die ammonolytische Reaktion von $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PbI}$ mit KNH_2 in flüssigem NH_3 erhalten.

Eine Isolierung des als Zwischenprodukt vermuteten primären Plumblylamins $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PbNH}_2$ (**2**) gelang nicht, da offenbar die sterische Hinderung der Cyclohexylreste nicht ausreicht, unter Verhinderung der Kondensation von **2** zum sekundären Plumblylamin **1** die Stabilisierung von **2** zu bewirken.



In Anlehnung an unsere Synthesen der Organometallamine $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnNH}_2$ ⁶⁾ und $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeNH}_2$ ⁷⁾ konnte nun erstmals ein primäres Organoplumblylamin R_3PbNH_2 mit $\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$ in 48proz. Ausbeute dargestellt werden. Hierzu wurde $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbI}$ in flüssigem NH_3 mit KNH_2 bei -30°C zur Reaktion gebracht.

¹⁾ W. P. Neumann und K. Kühlein, *Tetrahedron Lett.* **29**, 3419 (1966).

²⁾ W. P. Neumann und K. Kühlein, *Adv. Organomet. Chem.* **7**, 289 (1968).

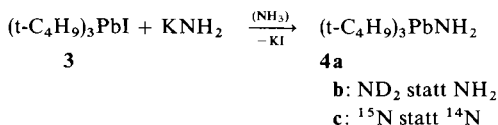
³⁾ G. Bähr und E. Langer in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/7, S. 130 und 182, Thieme, Stuttgart 1975.

⁴⁾ H. Schumann, I. Schumann-Ruidisch und S. Ronecker, *Z. Naturforsch., Teil B* **25**, 565 (1970).

⁵⁾ O. Schmitz-DuMont und W. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **370**, 104 (1969).

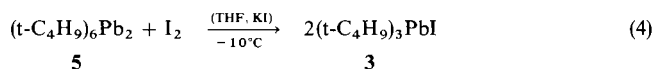
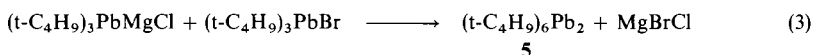
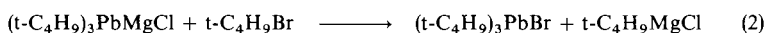
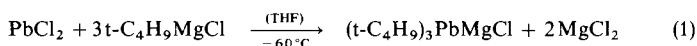
⁶⁾ H.-J. Götze, *Angew. Chem.* **86**, 104 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 88 (1974).

⁷⁾ H.-J. Götze, *Chem. Ber.* **108**, 988 (1975).



Ebenso wie bei der Ammonolyse von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ wurde die Bildung eines sekundären Plumbylamins $[(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Pb}]_2\text{NH}$ nicht beobachtet, obwohl das kovalente Radienverhältnis $r_{\text{Sn}}/r_{\text{Pb}} = 0.91$ eine Abnahme der durch die $t\text{-C}_4\text{H}_9$ -Gruppen verursachten sterischen Hinderung am Bleiatom erwarten läßt.

Die für die Synthese von **4a** erforderlichen Ausgangsverbindungen **5** und **3**, die bisher ebenfalls nicht bekannt waren, wurden gemäß (1)–(4) dargestellt.



Während **3** über mehrere Wochen unter Ausschluß von Licht bei Raumtemperatur unzersetzt aufbewahrt werden kann, zerfällt **5** bei Raumtemperatur unter Bleiabscheidung in wenigen Tagen. Bei 0°C kann **5** jedoch unter Ausschluß von Licht über Monate unzersetzt gelagert werden.

Für die raman- und infrarotspektroskopischen Untersuchungen an primären Organometallaminen der IV. Hauptgruppe wurden analog (Tri-*tert*-butylplumbyl)- $[\text{D}_2]$ amin (**4b**) mit KND_2 in ND_3 und (Tri-*tert*-butylplumbyl)- $[\text{ }^{15}\text{N}]$ amin (**4c**) mit K^{15}NH_2 in $^{15}\text{NH}_3$ dargestellt⁸⁾.

Die Verbindungen **4a–c** sind thermisch überraschend stabil, so daß bei Raumtemperatur nach 24 h nur geringfügige Zersetzungserscheinungen infrarotspektroskopisch festgestellt werden können. Dagegen führt Lichteinwirkung zu einer raschen Ausscheidung von metallischem Blei.

Die Hydrolyseempfindlichkeit der primären Organoplumbylamine ist mit der der entsprechenden Organostannylamine vergleichbar, d. h. es tritt bei Anwesenheit geringster Feuchtig-

Tab.: Charakteristische IR-Frequenzen der primären Plumbylamine **4a** und **b** in cm^{-1} a)

	$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ 4a		n-Hexan (+25°C) (Konz. 0.2 M)	$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbND}_2$ 4b	
	-30°C	+25°C		-30°C	+25°C
$\nu_{\text{as}}\text{NH}_2(\text{D}_2)$	3321 s	3327 ss	3331 ss	2473 s	2480 ss
$\nu_{1s}\text{NH}_2(\text{D}_2)^{\text{b)}}$	3269 ss	3270 ss, Sch	3280 ss	2395 ss, Sch	2395 s
$\nu_{2s}\text{NH}_2(\text{D}_2)^{\text{b)}}$	3214 s, br	3230 ss	—	2364 s	2368 ss, Sch
$\delta\text{NH}_2(\text{D}_2)$	1590 ss	1575 ss	1571 s	≈ 1140 Sch	≈ 1140 Sch
$\nu 1\text{Pb-N}$	455 st	454 st	456 st	445 Sch	445 st
$\nu 2\text{Pb-N}$	465 Sch	—	—	453 m	—

a) Gitterspektrometer Perkin-Elmer Modell 325.

b) $\nu 1$ monomeres Amin, $\nu 2$ Assoziat.

8) H.-J. Götze und G. Bergmann, Z. Analyt. Chem. **273**, 417 (1975).

keitsspuren sofortige Hydrolyse unter Bildung von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbOH}$ ein, wobei das bei Raumtemperatur flüssige Amin augenblicklich kristallin erstarrt. Daneben wird die Bildung von wenig $[(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Pb}]_2\text{O}$ beobachtet.

Im Gegensatz zu den primären Organometallaminen $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnNH}_2$ und $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeNH}_2$ liegt das Organoplumblylamin **4a** selbst bei 25 °C in flüssiger Form überwiegend als intermolekulares Wasserstoffbrücken-Assoziat vor, wie durch Auswertung der Temperatur- und Lösungs-mittelabhängigkeit der IR-Spektren nachgewiesen werden kann (siehe Tab.).

Experimenteller Teil

Hexa-tert-butylplumban (5): Zu der aus 40.0 g (1.65 mol) Magnesium und 200.0 g (2.16 mol) *tert*-Butylchlorid in THF bereiteten Grignardlösung werden bei -60°C unter kräftigem Rühren 140.0 g (0.5 mol) Blei(II)-chlorid gegeben. Nach dem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf -30°C werden 100.0 g (0.73 mol) *tert*-Butylbromid hinzugefügt. Danach wird die Reaktionstemp. für 10 h auf 0°C erhöht. Nach Hydrolysieren der Reaktionsmischung, Ausethern und Umkristallisieren des Rohproduktes aus Ether erhält man orangefarbene Kristalle, die sich ohne zu schmelzen bei $153\text{--}155^\circ\text{C}$ unter Bleiausscheidung spontan zersetzen; Ausb. 31.4 g (17%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Pb}_2$ (757.1) Ber. C 38.07 H 7.19 Pb 54.73

Gef. C 37.49 H 7.20 Pb 53.98 Molmasse 756 (kryoskop. in Benzol)

Tri-tert-butylbleiiodid (3): Zu einer Lösung von 7.6 g (10 mmol) **5** in 100 ml THF und 10 ml Wasser wird bei -10°C eine Lösung von 2.5 g (10 mmol) Iod und 8.3 g (50 mmol) KI in 50 ml THF und 10 ml Wasser getropft. Danach wird für 10 h auf Raumtemp. erwärmt, anschließend das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man erhält gelbe Kristalle, die sich ohne zu schmelzen ab 105°C unter Bleiabscheidung zersetzen; Ausb. 8.6 g (85%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{IPb}$ (505.4) Ber. C 28.52 H 5.38 I 25.10 Pb 41.00

Gef. C 28.88 H 5.40 I 24.96 Pb 41.21

Molmasse 498 (kryoskop. in Benzol)

(Tri-tert-butylplumblyl)amin (4a): Alle Arbeiten werden unter Argon ausgeführt. 3.0 g (6 mmol) **3**, in 10 ml wasserfreiem Ether gelöst, werden in einer Zwischenkeldruckapparatur mit 0.66 g (12 mmol) KNH_2 in 10 ml flüssigem NH_3 bei -30°C unter gelegentlichem Schütteln umgesetzt. Nach 24 h werden Ether und NH_3 bei -30°C abgezogen. Nach erneuter Zugabe von 10 ml Ether wird vom ausgefallenen KI und KNH_2 abfiltriert und das honiggelbe Filtrat bei -30°C vom Ether durch Abziehen i. Vak. befreit. Man erhält aus dem Rohprodukt durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan bei -78°C gelbe Kristalle, Schmp. -2°C ; Ausb. 1.1 g (48%).

Massenspektrum (Auswahl): m/e (rel. Intensität) = 395 (1%), $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$; 379 (3), $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Pb}$; 338 (35), $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PbNH}_2$; 322 (3), $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Pb}$; 281 (2), $\text{C}_4\text{H}_9\text{PbNH}_2$; 265 (100), $\text{C}_4\text{H}_9\text{Pb}$; 224 (12), PbNH_2 ; 208 (43), Pb. Die Fragmente sind hier nur für ^{208}Pb angegeben.

$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{NPb}$ (394.6) Ber. C 36.53 H 7.41 N 3.55 Pb 52.50

Gef. C 36.41 H 7.48 N 3.45 Pb 51.98

(t-C₄H₉)₃PbND₂ (4b) ist analog mit KND_2 in ND_3 (99.7 Atom-% D) darstellbar.

(t-C₄H₉)₃Pb¹⁵NH₂ (4c) ist ebenfalls analog mit K^{15}NH_2 in $^{15}\text{NH}_3$ (92.9 Atom-% ^{15}N) darstellbar.

[340/77]