

Über die Darstellung von Bis(trimethylsiloxy)germanium(II) und -blei(II)

Wolf-Walther du Mont* und Mario Grenz

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 17. Juli 1980

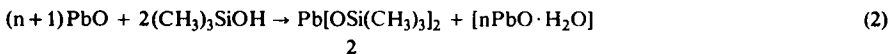
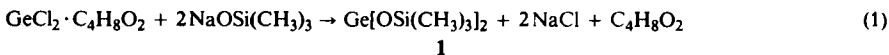
Preparation of Bis(trimethylsiloxy)germanium(II) and -lead(II)

Bis(trimethylsiloxy)germanium(II) (1) is obtained in more than 80% yield from the germanium dichloride-dioxane complex with sodium trimethylsilylanolate, bis(trimethylsiloxy)lead(II) (2) is formed in more than 70% yield from yellow PbO with trimethylsilylanole. Both compounds are fairly soluble in all inert organic solvents, they are associated by bridging siloxy groups.

Das „anorganische Polymere“ Zinn(II)-hydroxid ist in der Lage, durch koordinative Zinn-Übergangsmetall-Bindungen als Komplexligand zu fungieren¹⁾. Uns interessierte, ob hochassozierte Germanium- und Bleichalkogenide in ähnlicher Weise als Trägermaterial für Übergangsmetall-Akzeptoren eingesetzt werden können. Da die Synthese der Sn(OH)₂-Komplexe nicht ohne weiteres auf entsprechende Germanium- und Bleiverbindungen zu übertragen war¹⁾, suchten wir nach möglichen Vorstufen für Ge(OH)₂- und Pb(OH)₂-Komplexe, nämlich nach niedermolekularen löslichen und hydrolysierbaren Ge^{II}- und Pb^{II}-Verbindungen, die zudem nur Ge^{II} und Pb^{II} als weiche Ligandenatome enthalten sollten. Diese Kriterien werden von Bis(trimethylsiloxy)germanium(II) (1) und Bis(trimethylsiloxy)blei(II) (2) erfüllt, über deren Synthese wir im folgenden berichten.

1 wird dargestellt durch Umsetzung des Germanium(II)-chlorid-Dioxan-Komplexes mit der berechneten Menge Natriumtrimethylsilylanolat in Tetrahydrofuran und wird als farbloses oder blaßgelbes Öl erhalten, das beim Abkühlen auf etwa -30°C erstarrt. 1 löst sich ausgezeichnet in Kohlenwasserstoffen wie Toluol, Benzol und Pentan. Getrennte Signale für terminale und verbrückende Trimethylsiloxygruppen in den ¹H-NMR-Spektren von Lösungen von 1 in Benzol oder THF zeigen, daß die Verbindung nicht als monomeres „carbenanalogenes Germylen“ vorliegt.

Bis(trimethylsiloxy)blei(II) (2) entsteht mit fast 80% Ausbeute, wenn man in Variation der Darstellung nach Patnode und Schmidt²⁾ gelbes PbO mit einem Unterschub an Trimethylsilylanol in Tetrahydrofuran zur Reaktion bringt. Dabei geht PbO nie vollständig in Lösung. Offenbar wirkt PbO selbst als wasseraufnehmendes Reagens (Gl. 2), indem es in Blei(II)-oxidhydrate übergeht. Dies mag widersprüchliche Angaben in der Literatur erklären³⁾. 2 wird durch Einengen der THF-Lösung zur Trockne in farblosen Kristallen rein erhalten und erstmals vollständig charakterisiert^{2,3)}. 2 ist gut löslich in allen aprotischen Lösungsmitteln, mit Wasser tritt Hydrolyse ein. 2 ist thermisch keineswegs weniger stabil als Organoblei(IV)-Siloxanderivate⁴⁾ (Zers. > 160°C).



Chem. Ber. 114 (1981)

Kryoskopische Molmassenbestimmungen an **2** zeigen, daß die Verbindung in Benzol dimer vorliegt. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren tritt aber jeweils nur ein Singulett-Signal auf. Da in den ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren selbst bei -80°C weder Koaleszenz noch signifikante Signalverbreiterungen beobachtet werden, kommt für **2** außer der gewöhnlichen Brückenstruktur $\text{Me}_3\text{SiO}-\text{Pb}(\mu\text{-OSiMe}_3)_2\text{Pb}-\text{OSiMe}_3$ (Koordinationszahl 3 an Pb^{II}) auch noch die Vierfachverbrückung $\text{Pb}(\mu\text{-OSiMe}_3)_4\text{Pb}$ (Koordinationszahl 4 an Pb^{II}) in Frage.

Die günstigen Löslichkeitseigenschaften sowie die Gegenwart „weicher“ Ligandenfunktionen nur an Ge^{II} und Pb^{II} lassen **1** und **2** als interessante Startmaterialien für koordinationschemische Untersuchungen erscheinen.

Wir danken Herrn *M. Dettlaff* für die Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Förderung.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. – ^1H - und ^{13}C -NMR: δ -Werte gegen TMS (Varian EM 360, Bruker WP 80). – IR (Perkin-Elmer 457) in Nujol zwischen CsI-Platten.

Bis(trimethylsiloxy)germanium(II) (**1**): Zu einer Lösung von 10.7 g (95 mmol) Natriumtrimethylsilylanolat in etwa 30 ml THF werden langsam 10 g (43 mmol) GeCl_2 -Dioxan in etwa 30 ml THF getropft. Im Verlauf der Zugabe wird das Gemisch handwarm und trübe (NaCl). Nach längerem Rühren bei Raumtemp. (3d) läßt man den Niederschlag sich absetzen und dekantiert die Lösung. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 9.4 g (87 %) **1** als farbloses bis schwach gelbliches Öl, das bei längerem Stehenlassen teilweise erstarrt. Die Substanz ist sehr gut löslich in Pentan, Toluol und THF. – MS: $m/e = 489$ (Dimeres $-\text{CH}_3$), 227 ($\text{M}-\text{CH}_3$). – ^1H -NMR (THF/Toluol): $\delta = 0.1$ und 0.2 . – IR: 340st, 465m, 520m, 682m ($\nu_{\text{as}}\text{C}_3\text{Si}$), 760st u. 850st ($\rho\text{Me}_3\text{Si}$), 885st u. 965st [$\nu_{\text{as}}\text{Si}-\text{O}-(\text{Ge})$], 1265 cm^{-1} .

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{GeO}_2\text{Si}_2$ (251.0) Ber. C 28.71 H 7.23 Ge 28.90 Gef. C 28.56 H 7.01 Ge 28.73

Bis(trimethylsiloxy)blei(II) (**2**): 5.4 g (60 mmol) Trimethylsilylanol werden mit einem Überschuß an gelbem PbO (7.8 g, 35 mmol) und etwa 75 ml THF versetzt und 2d kräftig bei Raumtemp. gerührt. Danach wird die klare Lösung vom Niederschlag (meist braun) dekantiert und der Rückstand noch mehrmals mit THF ausgewaschen. Man engt die vereinigten THF-Lösungen unter vermindertem Druck zur Trockne ein und erhält 9.0 g (78 %) **2** als farblose Kristalle vom Schmp. 160°C . **2** ist gut löslich in THF, Pentan, Benzol, Toluol und CH_2Cl_2 .

^1H -NMR: $\delta = 0.1$. – ^{13}C -NMR: $\delta = 3.5$ (bei 218 K: 1.6). – IR: 420s, 450m, 660ss, 675s ($\nu_{\text{as}}\text{C}_3\text{Si}$), 745st u. 835st ($\rho\text{Me}_3\text{Si}$), 878Sch u. 905sst [$\nu_{\text{as}}\text{Si}-\text{O}-(\text{Pb})$], 1245st, 1258st.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{PbO}_2\text{Si}_2$ (385.6) Ber. C 18.69 H 4.71 Pb 53.70
Gef. C 18.51 H 4.51 Pb 53.44 Molmasse $805(\pm 10\%)$
(kryosk. 10^{-2}M in Benzol)

- ¹ *W.-W. du Mont* und *B. Neudert*, *Angew. Chem.* **92**, 562 (1980), *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **19**, 553 (1980); *W.-W. du Mont* und *M. Grenz*, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck..
- ² *W. Patnode* und *F. C. Schmidt*, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 2272 (1945).
- ³ *J. I. Jones* in *M. F. Lappert*, *Developements in Inorganic Polymer Chemistry*, S. 193, Elsevier, Amsterdam 1962, und dort zit. Lit.
- ⁴ *H. Schmidbaur*, *Angew. Chem.* **77**, 206 (1965); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **4**, 201 (1965); *H. Schmidbaur* und *H. Hussek*, *J. Organomet. Chem.* **1**, 257 (1964).

[238/80]