

Blei(II)-Verbindungen mit π -gebundenen Pentamethylcyclopentadienylliganden – Synthesen, Strukturen und Bindungsverhältnisse

Peter Jutzi*^a, Reiner Dickbreder^a und Heinrich Nöth*^b

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld^a,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Institut für Anorganische Chemie der Universität München^b,
Meiserstraße 1, D-8000 München

Eingegangen am 21. November 1988

Key Words: Decamethylplumbocene protonation / Half-sandwich lead compounds / Lead(II) π -complexes: ²⁰⁷Pb NMR / (Pentamethylcyclopentadienyl)lead tetrafluoroborate, crystal structure

Die Reaktion von (Pentamethylcyclopentadienyl)lithium mit Blei(II)-chlorid führt je nach Stöchiometrie zu $\text{Me}_5\text{C}_5\text{PbCl}$ (1) oder zu $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Pb}$ (2). Aus 2 entstehen durch Umsetzung mit Tetrafluoroborsäure bzw. Trifluormethansulfonsäure die Halbsandwich-Komplexe $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Pb}(\text{BF}_4)$ (3a) bzw. $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (3b). Mit 2,2'-Bipyridin und 1,8-Naphthyridin bilden die Komplexe 3a und 3b die 1:1-Addukte 4a, 4b und 5. Eine am Komplex 3a durchgeführte Röntgenstrukturanalyse zeigt das Vorliegen BF_4 -verbrückter dimerer Einheiten. Die Bindungsverhältnisse in obigen π -Komplexen werden u.a. anhand von ¹H-, ¹³C-, ¹¹B-, ¹⁹F- und ²⁰⁷Pb-NMR-Daten diskutiert.

Der erste π -Komplex des Bleis, Bis(cyclopentadienyl)blei [$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pb}$], wurde 1956 von Fischer et al.¹⁾ durch Umsetzung von Blei(II)-Salzen mit Natriumcyclopentadienid in Form von gelben, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristallen erhalten. Die 1966 von Panattoni et al.²⁾ durchgeführten Elektronenbeugungsexperimente ergeben für dieses Molekül in der Gasphase eine gewinkelte Sandwich-Struktur, was die Benennung als Plumbocen zur Folge hatte. Nach einer Röntgenstrukturuntersuchung³⁾ liegt Plumbocen im Festkörper jedoch in einer polymeren Kettenstruktur vor, die dadurch zustande kommt, daß jeweils eines der beiden π -gebundenen Cyclopentadienylsysteme zwischen zwei Bleiatomen verbrückend wirkt, aufgrund der vergleichsweise langen Pb-C-Abstände vermutlich über elektrostatische Bindungsbeziehungen. Durch Leitfähigkeitsmessungen an Plumbocenlösungen konnten Strohmeier et al.³⁾ zeigen, daß in THF und Diethylether eine Dissoziation des Plumbocens in (Cyclopentadienyl)blei-Kationen und Cyclopentadienid-Ionen stattfindet.

Durch Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf Plumbocen entstehen (Cyclopentadienyl)bleihalogenide der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5\text{PbX}$ (X = Cl, Br, I). Aufgrund der hohen Schmelzpunkte und der Unlöslichkeit in nahezu allen organischen Solventien wird diesen Verbindungen eine polymere Kettenstruktur im Festkörper zugeschrieben⁴⁾, hier wirken die Halogenatome verbrückend.

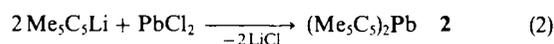
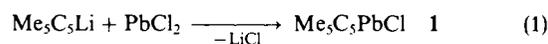
Im Rahmen unserer Untersuchungen an π -Komplexen der zweiwertigen Elemente aus der 4. Hauptgruppe des Periodensystems⁵⁾ haben wir uns auch mit einigen Pentamethylcyclopentadienylverbindungen des Bleis beschäftigt. Über diese Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

Lead(II) Compounds with π -Bonded Pentamethylcyclopentadienyl Ligands – Syntheses, Structures, and Bonding Properties

The reaction of (pentamethylcyclopentadienyl)lithium with lead(II) chloride leads to $\text{Me}_5\text{C}_5\text{PbCl}$ (1) or $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Pb}$ (2) depending on the stoichiometry. The half-sandwich complexes $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Pb}(\text{BF}_4)$ (3a) and $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (3b) are formed from 2 by reaction with tetrafluoroboric acid and trifluoroacetic acid, respectively. 2,2'-Bipyridine and 1,8-naphthyridine react with 3a and 3b to yield the 1:1 adducts 4a, 4b, and 5. An X-ray structure analysis of 3a shows the presence of BF_4 -bridged dimeric units. Based on ¹H-, ¹³C-, ¹¹B-, ¹⁹F-, and ²⁰⁷Pb-NMR data, the bonding in the π -complexes is discussed.

(Pentamethylcyclopentadienyl)blei(II)-chlorid und Decamethylplumbocen

Je nach Stöchiometrie erhält man bei der Umsetzung von (Pentamethylcyclopentadienyl)lithium mit Blei(II)-chlorid verschiedene Produkte (Gleichungen 1 und 2). So ergibt die 1:1-Umsetzung in THF bei tiefen Temperaturen (Pentamethylcyclopentadienyl)blei(II)-chlorid, $\text{Me}_5\text{C}_5\text{PbCl}$ (1), das aus einer heiß gesättigten Toluollösung als amorpher, gelber Feststoff anfällt. Das ¹H-NMR-Spektrum einer verdünnten Lösung von 1 in CDCl_3 zeigt ein einziges Signal für die Methylgruppen bei 2.24 ppm. Dies legt nahe, daß wie bei $\text{Me}_5\text{C}_5\text{GeCl}$ ⁶⁾ und $\text{Me}_5\text{C}_5\text{SnCl}$ ⁷⁾ π -gebundene Cyclopentadienylringe vorliegen. Die schlechte Löslichkeit spricht für eine polymere Struktur im festen Zustand, analog zu $\text{H}_5\text{C}_5\text{PbCl}$ ⁴⁾. Im Vakuum beobachtet man bei höheren Temperaturen Depolymerisation; so zeigt das Massenspektrum der Verbindung (Tiegeltemperatur 270°C) deutlich (6%) einen Molekülpeak.

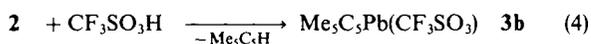


Wie schon von Cowley⁸⁾ und auch von uns⁹⁾ beschrieben, entsteht bei der Umsetzung von (Pentamethylcyclopentadienyl)lithium mit einem halben Äquivalent Blei(II)-chlorid

in guter Ausbeute Bis(pentamethylcyclopentadienyl)blei (**2**) (Decamethylplumbocen). Im Unterschied zu $(C_5H_5)_2Pb$ liegt **2** auch im festen Zustand in monomerer Form vor⁸⁾; wie bei den analogen Metallocenen von Germanium und Zinn findet man eine gewinkelte Metallocenstruktur, die Blei-Kohlenstoffabstände variieren von 2.69–2.98 Å. Als vorteilhaft im Vergleich zu der von Cowley beschriebenen Reinigung des Rohproduktes durch Sublimation erweist sich die Umkristallisation aus Hexan, wobei **2** in roten¹⁰⁾, luft- und hydrolyseempfindlichen Kristallen erhalten werden kann.

Halbsandwich-Komplexe aus Decamethylplumbocen

Die Reaktion von Decamethylplumbocen (**2**) mit Tetrafluoroborsäure bzw. Trifluormethansulfonsäure führt unter Abspaltung von Pentamethylcyclopentadien zu den Verbindungen $Me_5C_5Pb(BF_4)$ (**3a**) bzw. $Me_5C_5Pb(CF_3SO_3)$ (**3b**).



3a und **3b** kristallisieren aus Toluol bei $-25^\circ C$ in guten Ausbeuten in gelben Kuben, die sich bei Luftzutritt jedoch rasch violett färben. Sie lösen sich gut in halogenierten Kohlenwasserstoffen und in Toluol, wobei das Trifluormethansulfonat **3b** auch mäßig benzol- und diethyletherlöslich ist. Kryoskopische Molmassenbestimmungen in Nitrobenzol sprechen für das Vorliegen von 1:1-Elektrolyten in diesem Lösungsmittel. Die 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten von **3a**, **b** deuten auf das Vorliegen von π -gebundenen Cyclopentadienylringen hin, wie man sie auch bei den analogen Germanium- und Zinnverbindungen findet^{5,11,12)}. So beobachtet man im 1H -NMR-Spektrum jeweils ein Singulett für die Methylprotonen und zusätzlich ein intensitätsschwaches Dublett durch skalare Kopplungen zum Blei-Isotop ^{207}Pb ($J \approx 16$ Hz). Die ^{13}C -NMR-Spektren weisen je ein Signal für die Methylkohlenstoff- und die Ringkohlenstoffatome auf; auch hier sind zusätzliche Signale durch Spin-Spin-Kopplungen ($J \approx 25$ Hz) zum Bleiatom sichtbar. Bei **3b** findet man darüber hinaus ein Signal für den Trifluormethansulfonat-Kohlenstoff, das durch Kopplungen zu den drei Fluoratomen zu einem Quartett aufgespalten ist.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **3a** zeigt ein scharfes Singulett. Die magnetische Äquivalenz der Fluoratome weist auf das Vorliegen von symmetrischen, isolierten BF_4^- -Anionen hin. Gegen eine Kation-Anion-Wechselwirkung über Blei-Fluor-Kontakte in Lösung spricht auch die kryoskopische Molmassenbestimmung.

Metall-Fluor-Kontakte sind von Beck et al.¹³⁾ bei den Molybdän- und Wolframkomplexen $\eta^5(C_5H_5)_2(CO)_2M(BF_3)$ ($M = Mo, W$) beobachtet worden. Die Metall-Fluor-Wechselwirkung in diesen Komplexen spiegelt sich unter anderem im ^{19}F -NMR-Spektrum wider, wo unterschiedliche Signale für die koordinierenden und freien Fluoratome beobachtet werden.

Im Massenspektrum des Tetrafluoroborats **3a** beobachtet man als Fragment mit der höchsten Masse das Me_5C_5Pb -Kation. Dagegen tritt im Spektrum des Trifluormethansulfonats **3b** das entsprechende Molekül-Kation auf. Dies

spricht für bindende Kation-Anion-Wechselwirkungen in der Gasphase im Falle von **3b**.

Kristallstruktur von **3a**

Zur Klärung der Bindungsverhältnisse von **3a** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Abb. 1 zeigt die Kristallstruktur zusammen mit einer Stereoprojektion der Elementarzelle. Kristallographische und Struktur-Daten sind in den Tabellen 1–4 zusammengefaßt.

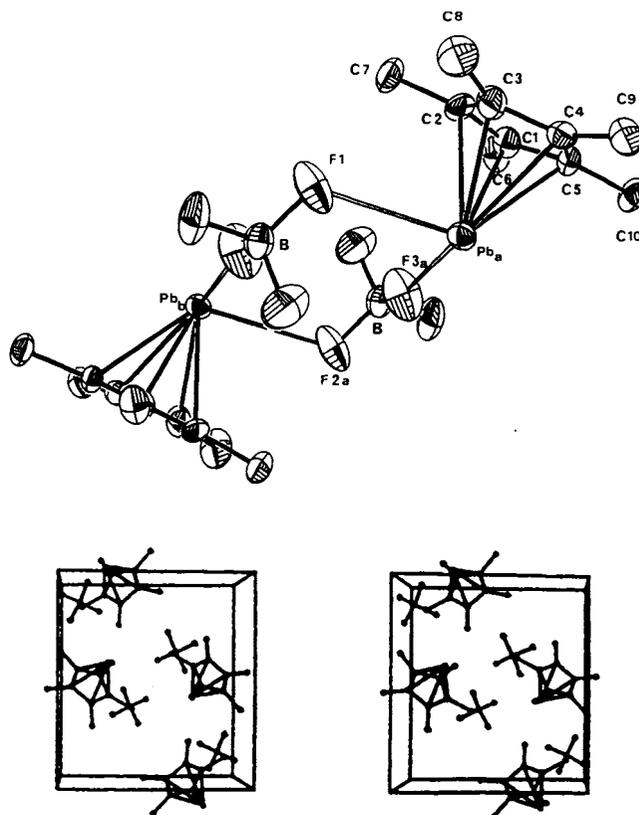


Abb. 1. Kristallstruktur von **3a**; Stereoprojektion, Elementarzelle

Tab. 1. Kristallstrukturdaten von **3a**^{a)}

Formel: $C_{10}H_{15}BF_4Pb$; $M_r = 429.23$; Kristallgröße: $0.25 \times 0.25 \times 0.35$ mm; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: $P2_1/c$; $a = 10.206(3)$, $b = 11.999(4)$, $c = 10.561(4)$ Å; $\beta = 92.50(3)^\circ$; $V = 1291.1(7)$ Å³; $Z = 4$; $D_{ber.} = 2.08$ g \cdot cm⁻³; Strahlung: Mo- K_α ($\lambda = 0.71069$ Å); $F(000) = 791.74$; Reflexe für Zellparameter: 19; Meßtemp.: $-90^\circ C$; Reflexbreite: 0.7° ; Absorptions-Koeffizient: 135.14 cm⁻¹; Absorptions-Korrektur: empirisch; Meßwinkel (2θ): $2-50^\circ$; Gesamtzahl der Reflexe: 2474; unabhängige Reflexe: 2192; beobachtete Reflexe: 1937 [$I > 3\sigma(I)$]; interne Konsistenz: 0.057; Zahl der Parameter: 145; $R = 0.0494$, $\bar{r} = 0.0523$

^{a)} Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53432, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Wie Abb. 1 zeigt, ist das Bleiatom nahezu axialsymmetrisch über dem Cyclopentadienylring lokalisiert; die Blei-Kohlenstoff-Abstände unterscheiden sich nur geringfügig, so daß man von einer η^5 -Koordinierung im Sinne einer Halbsandwichstruktur ausgehen kann. Die in **3a** gefundenen

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische Parameter U_{eq} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U
Pb	1469 (1)	5832 (1)	7415 (1)	28 (1) *
C (1)	3183 (12)	4263 (9)	7387 (11)	34 (4) *
C (2)	3821 (11)	5276 (12)	7840 (11)	40 (4) *
C (3)	3377 (10)	5500 (10)	9051 (10)	29 (3) *
C (4)	2421 (10)	4684 (8)	9345 (9)	25 (3) *
C (5)	2313 (11)	3893 (9)	8303 (10)	32 (3) *
C (6)	3459 (14)	3659 (12)	6155 (11)	49 (4) *
C (7)	4937 (13)	5854 (15)	7193 (14)	64 (6) *
C (8)	3889 (12)	6432 (11)	9950 (11)	41 (4) *
C (9)	1709 (12)	4549 (11)	10569 (10)	37 (4) *
C (10)	1493 (13)	2839 (9)	8240 (11)	41 (4) *
B	1491 (14)	6356 (12)	3926 (13)	53 (4) *
F (1)	2375 (9)	5962 (7)	4834 (8)	69 (3) *
F (2)	2138 (9)	6774 (7)	2895 (7)	59 (3) *
F (3)	0695 (9)	5465 (8)	3522 (9)	74 (3) *
F (4)	0791 (9)	7243 (8)	4407 (9)	74 (4) *

hat die verstärkte El-X-Wechselwirkung stets eine Reduktion der Haptizität des Me_5C_5 -Liganden zur Folge^{6b}).

In der Literatur sind einige BF_4 -verbrückte Verbindungen beschrieben. Das von Lappert et al.¹⁴) dargestellte $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3\}_2\text{-U}\mu(\text{BF}_4)\mu\text{F}\}$ besteht im Festkörper aus dimeren Molekülen, die über BF_4 -Tetraeder und zusätzlich über Fluorbrücken miteinander verknüpft sind. Die Bindungsabstände $\text{U}-\text{F}$ (BF_4) sind mit 2.40 \AA nur wenig länger als die $\text{U}-\text{F}$ (F)-Abstände mit 2.26 \AA im selben Molekül, was für eine relativ starke BF_4 -Verbrückung spricht. In der von Nakai¹⁵) beschriebenen Kupferverbindung $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{bipy})_2]^+\text{BF}_4^-$ ist die Koordination des BF_4 -Anions zum Zentralatom dagegen wesentlich schwächer ausgeprägt. Neben einem nicht koordinierenden BF_4 -Anion sind die weitgehend planaren $\text{Cu}(\text{bipy})_2$ -Einheiten über Kupfer-Fluor-Kontakte der BF_4 -Tetraeder zu unendlichen Ketten verknüpft.

Aus der Röntgenstrukturanalyse von **3a** sowie aus den anderen in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen geht hervor, daß (Pentamethylcyclopentadienyl)blei-Verbindungen des Typs $\text{Me}_5\text{C}_5\text{PbX}$ ganz unterschiedliche Strukturen ausbilden können (siehe Abb. 2). Ionische Spezies des Typs **A** liegen in Nitrobenzol-Lösungen der Komplexe **3a** und **3b** vor. Kovalente Moleküle des Typs **B** werden von den Komplexen **1** und **3b** in der Gasphase gebildet. Oligomere des Typs **C** findet man im Festkörper von **3a** ($n = 2$) und auch von **1** ($n = \infty$). In komplizierter Weise hängt somit die Struktur derartiger Komplexe vom Aggregatzustand, von der Basizität des Gegenions X sowie vom jeweiligen Lösungsmittel ab.

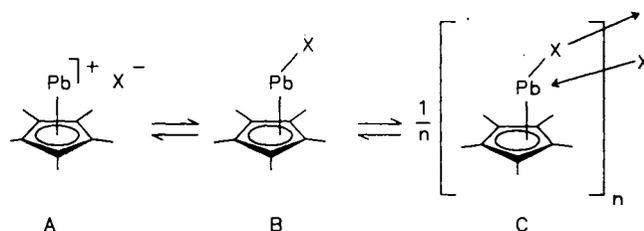
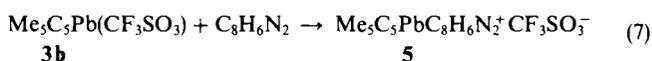
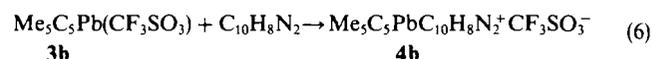
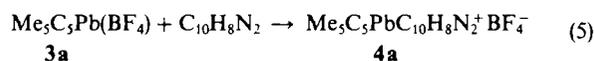


Abb. 2. Strukturen von π -Komplexen des Typs $\text{Me}_5\text{C}_5\text{PbX}$

Reaktionen von **3a**, **b** mit Azinen

Der elektrophile Charakter der $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Pb}$ -Einheit in den π -Komplexen **3a** und **3b** kommt durch die Bildung von 1:1-Addukten mit dem zweizähligen Azinliganden 2,2'-Bipyridin zum Ausdruck. In Toluol erhält man die orangefarbenen Komplexe **4a** und **4b** (siehe Gl. 5 und 6), die in der Kälte in langen Nadeln kristallisieren und wenig luftempfindlich sind. Ebenfalls ein 1:1-Addukt bildet sich – unabhängig von der Stöchiometrie – bei der Umsetzung von **3b** mit 1,8-Naphthyridin (siehe Gl. 7). Das Produkt **5** fällt aus Toluol in zitronengelben Nadeln an.



$\text{Pb}-\text{C}$ -Abstände sind wie erwartet geringfügig kürzer als die gemittelten Abstände in Decamethylplumbocen⁸). Interessanterweise sind im Kristall von **3a** jeweils zwei $\eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5\text{Pb}$ -Einheiten über zweizählige wirkende BF_4 -Gruppen miteinander verknüpft. Die Blei-Fluor-Abstände sind mit 2.831 und 2.901 \AA allerdings relativ lang; auch macht sich in der BF_4 -Einheit deren Funktion als zweizähliger Ligand nicht in unterschiedlich langen Bor-Fluor-Bindungen bemerkbar. So ist die Wechselwirkung zwischen $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Pb}$ -Kationen und BF_4 -Anionen im Kristall insgesamt als schwach einzustufen, aber immer noch ausreichend für die bevorzugte Ausbildung von dimeren Einheiten im Sinne von Kontakt-Ionenpaaren. Es sei daran erinnert, daß im Festkörper der analogen Zinnverbindung, $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Sn}^+\text{BF}_4^-$, keine Kation-Anion-Wechselwirkung beobachtet wird¹¹). Im Festkörper von kovalenten Spezies der Struktur $\text{Me}_5\text{C}_5\text{EIX}$

In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **4a**, **b** und **5** findet man für die Methylgruppen am Cyclopentadienylring jeweils nur ein Signal. Eine Aufspaltung, wie man sie beim Vorliegen von statischen Strukturen mit Cyclopentadienylringen niedriger Haptizität erwarten würde, ist auch bei tieferen Temperaturen (-80°C) nicht zu beobachten. Die Signale für die Protonen und Kohlenstoffatome des Azinliganden in **4a**, **b** und **5** sind im Vergleich zu denen im freien Liganden nur unmerklich verschoben.

Zu **4a**, **b** analoge NMR-spektroskopische Befunde sind für Bipyridinaddukte des (Pentamethylcyclopentadienyl)-zinn-Kations erhalten worden¹⁶⁾, die in Lösung eine fluktuierende Struktur, im Festkörper einen η^3 -gebundenen Cyclopentadienylring besitzen. Es ist anzunehmen, daß in den Bleiverbindungen **4a**, **b** ähnliche Bindungsverhältnisse vorliegen (siehe Abb. 3). So läßt sich auch die Farbe analog mit einem „ $n \rightarrow \pi^*$ -Charge-transfer“ erklären.

Beim 1,8-Naphthyridinliganden sind durch die parallele Ausrichtung der freien Elektronenpaare am Stickstoff mehrere Bindungsarten zum Metall denkbar. Bei dem hier beschriebenen (1,8-Naphthyridin)(pentamethylcyclopentadienyl)blei-trifluormethansulfonat (**5**) ist die Art der Komplexierung unsicher. Aufgrund der vorliegenden Tieftemperatur-NMR-Befunde ist eine Komplexierung beider Stickstoffatome denkbar. Möglich ist jedoch auch ein schneller Austausch des Bleis zwischen den N-Atomen. Die Aktivierungsenergie der Fluktuation ist dann jedoch so gering, daß bei Temperaturen von -80°C der Grundzustand nicht eingefroren werden kann.

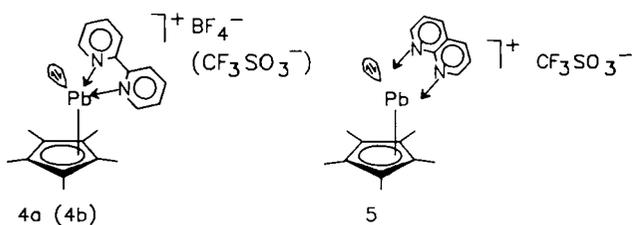


Abb. 3. Addukte von **3a**, **b** und **4** mit 2,2'-Bipyridin und 1,8-Naphthyridin

In der Literatur findet man drei Arten der Metall-Koordination für das Naphthyridinmolekül: In dem von Bernal et al.¹⁷⁾ dargestellten und strukturell untersuchten Tetrakis(1,8-naphthyridin)-eisen(II)-perchlorat ist das Zentralatom von vier Naphthyridinliganden chelatisierend umgeben. Die Bindung erfolgt zu allen acht Stickstoffatomen, die um das Eisenzentrum die Ecken eines verzerrten Dodekaeders beschreiben. Die Fe-N-Bindungslängen variieren dabei von 2,184 bis 2,736 Å. Die verbrückende Koordination des 1,8-Naphthyridinliganden findet man bei dem von Zanobini et al.¹⁸⁾ beschriebenen Komplex $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$, bei dem zwei CuCl_2 -Moleküle durch zwei Naphthyridinliganden zusammengehalten werden. Bei den von Schmidbaur et al.¹⁹⁾ beschriebenen 1:1-Addukten von 1,8-Naphthyridin mit Diorganogold(III)-halogeniden R_2AuX steht das Metall schließlich nur mit einem Stickstoffzentrum in Wechselwirkung. Wie temperaturabhängige NMR-Untersuchungen an der in 2,7-Stellung methylierten Verbindung zeigen, liegt bei diesen Verbindungen oberhalb 200 K fluktuierendes Verhalten vor.

^{207}Pb -NMR-Untersuchungen

Für π -Komplexe des Bleis wurden erstmals an den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen ^{207}Pb -NMR-Untersuchungen durchgeführt. Bei Decamethylplumbocen (**2**) erwartet man aufgrund der schnellen Rotation des Cp^* -Liganden und der damit verbundenen ausgemittelten chemischen Umgebung im gekoppelten ^{207}Pb -NMR-Spektrum eine Aufspaltung des Signals in 31 Linien. Aufgrund der Intensitätsverteilung treten im experimentell erhaltenen Spektrum (in C_6D_6) jedoch nur 16 Linien mit $J_{\text{Pb,H}} = 11.2$ Hz auf (siehe Abb. 4). Analoge Beobachtungen sind bei Decamethylstannocen gemacht worden²⁰⁾.

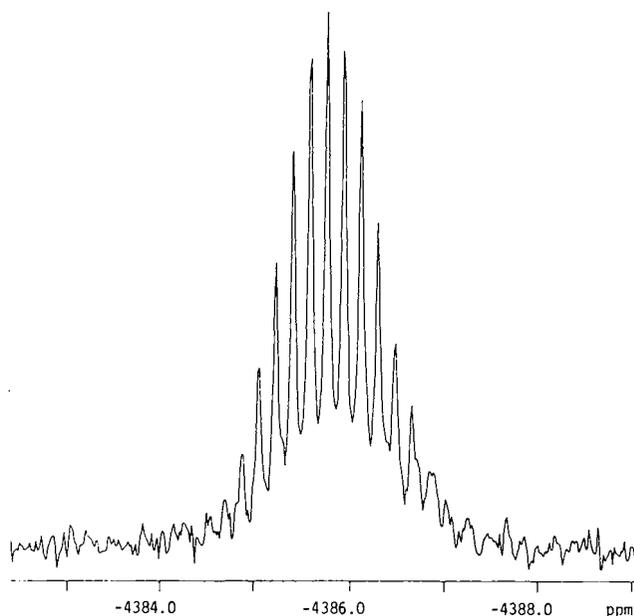


Abb. 4. Gekoppeltes ^{207}Pb -NMR-Spektrum von $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Pb}$ (**2**)

Das breitbandentkoppelte ^{207}Pb -NMR-Spektrum von **2** in C_6D_6 zeigt ein Singulett bei -4384 ppm. Die Signale der Halbsandwichkomplexe **3a** und **3b** erfahren im Vergleich zu Plumbocen eine Hochfeldverschiebung; so liegt die ^{207}Pb -Resonanz in $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Pb}(\text{BF}_4)$ (**3a**) bei -5041.6 und in $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**3b**) bei -4961 ppm. Bei den Basenaddukten **4a**, **4b** und **5** findet man gegenüber den unkoordinierten π -Komplexen **3a** und **3b** nur eine geringfügige Tieffeld-Verschiebung. Anscheinend bleibt die Elektronendichte am Metallzentrum in den Addukten nahezu unverändert, da mit einer Komplexierung der freien Elektronenpaare der Stickstoff-Basen auch eine partielle Ablösung des Metalls vom Cyclopentadienylring einhergeht.

In Tab. 5 sind die ^{119}Sn - bzw. ^{207}Pb -NMR-Daten von einigen in dieser Arbeit und in der Literatur beschriebenen π -Komplexen des Zinns und Bleis aufgeführt. Analog den Verhältnissen in der Zinnchemie zeigen die π -Komplexe des Bleis gegenüber den bekannten Blei(IV)-organyle²¹⁾ eine starke Hochfeldverschiebung. Das freie Elektronenpaar am Metallzentrum und die π -Elektronen der Ringsysteme verursachen eine hohe Elektronendichte am Blei²²⁾, wodurch

eine starke Abschirmung des Metallzentrums bewirkt wird. In den Heterokernresonanzspektren von π -Cyclopentadienyl-Komplexen des zweiwertigen Bleis und Zinns liegt das Verhältnis der chemischen Verschiebungen ($\delta^{207}\text{Pb}/\delta^{119}\text{Sn}$) vergleichbarer Verbindungen zwischen den Werten 2.1 und 2.3 (Tab. 5). Nach Untersuchungen von McFarlane²¹⁾ besitzt dieses Verhältnis bei den vierwertigen Verbindungen etwa einen Wert von 3.

Tab. 5. ^{207}Pb - und ^{119}Sn -NMR-Daten von π -Komplexen

Verbindung	^{207}Pb δ (ppm)	^{119}Sn δ (ppm)	$\delta^{207}\text{Pb}/\delta^{119}\text{Sn}$
$(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Et}$	-4437	-2129	2.08
$\text{Me}_5\text{C}_5\text{EtBF}_4$	-5041	-2247	2.24
$\text{Me}_5\text{C}_5\text{EtCF}_3\text{SO}_3$	-4961	-2180	2.27
$\text{Me}_5\text{C}_5\text{Et}(\text{bipy})^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	-4381	-	-
$\text{Me}_5\text{C}_5\text{Et}(\text{napy})^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	-4504	-1978	2.27

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung. Herrn Dipl.-Chem. G. Linti danken wir für seine Mithilfe bei der Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon ausgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. — Schmelzpunkte: Büchi-510-Schmelzpunktbestimmungsapparatur; Probenröhrchen abgeschmolzen, Werte unkorrigiert. — NMR-Spektren: Bruker AM 300: ^1H (300.1 MHz) ext. TMS, ^{11}B (96.3 MHz) ext. $\text{B}(\text{OMe})_3$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.4 MHz) ext. TMS, ^{19}F (282.2 MHz) ext. CFCl_3 , $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59.6 MHz) ext. TMS, $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (111.9 MHz) ext. Me_4Sn , $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (62.7 MHz) ext. Me_4Pb , Messungen in CDCl_3 . — Massenspektren: Varian 311 A (70 eV, 300 μA Emission); es sind nur charakteristische, zumeist metallorganische Fragmente angegeben. — CHN-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller (Göttingen).

(*Pentamethylcyclopentadienyl*)blei(II)-chlorid (1): Zu einer Suspension von 55.1 mmol (*Pentamethylcyclopentadienyl*)lithium in 300 ml THF gibt man bei -80°C eine Suspension von 15.3 g (55.1 mmol) PbCl_2 in 100 ml THF. Beim Erwärmenlassen auf Raumtemp. wird eine orangefarbene Lösung erhalten. Nach Entfernen der Solventien i. Vak. wird der Rückstand in 150 ml heißem Toluol aufgenommen. Beim Abkühlen erhält man ein gelbes, in nahezu allen organischen Solventien unlösliches Pulver. Schmp. $>270^\circ\text{C}$. — ^1H -NMR: $\delta = 2.24$ (Me_5C_5 , br. s.). — MS, m/z (rel. Int.): 378 M^+ (6.61), 343 M^+ — Cl (35), 135 Me_5C_5 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClPb}$ (377.9) Ber. C 31.78 H 4.01
Gef.* C 26.77 H 2.91

*Bedingt durch die schlechte Löslichkeit konnte 1 nicht vollständig von LiCl befreit werden.

Bis(*pentamethylcyclopentadienyl*)blei (Decamethylplumbocen) (2): Zu einer Suspension von 88.1 mmol $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$ in 300 ml THF, bereitet aus 12.0 g $\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}$ und 55 ml einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan, gibt man bei -80°C eine Suspension aus 12.3 g PbCl_2 (44.1 mmol) in 100 ml THF. Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmen und rührt anschließend noch ca. 3 h. Die rote Lösung wird zur Trockne eingedunstet und der Rückstand mit

200 ml Hexan extrahiert. Einengen und Kühlen der Lösung liefert 12.5 g (60%) rote Nadeln; Schmp. 105°C . — ^1H -NMR: $\delta = 2.17$ ($^3J_{\text{Pb,H}} = 10.89$ Hz). — ^{13}C -NMR: $\delta = 9.77$ (Me_5C_5 , $^2J_{\text{Pb,C}} = 23.33$ Hz), 117.63 (Me_5C_5 , $J_{\text{Pb,C}} = 39.07$ Hz). — ^{207}Pb -NMR: $\delta = -4384$ (in C_6D_6). — MS, m/z (rel. Int.): 478 M^+ (15.5), 343 $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Pb}^+$ (100), 135 Me_5C_5 (65.5). — UV/VIS: $\lambda_{\text{max}} = 450$ nm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Pb}$ (477.7) Ber. C 50.29 H 6.33
Gef. C 49.80 H 5.97

(*Pentamethylcyclopentadienyl*)blei(II)-tetrafluoroborat (3a): Zu einer auf -80°C gekühlten Lösung von 3.00 g (6.28 mmol) 2 in 80 ml Diethylether wird langsam 10 M Tetrafluoroborsäure (0.63 ml, 6.30 mmol) in Ether getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird der erhaltene gelbe Niederschlag abfiltriert und aus 70 ml Toluol umkristallisiert; Ausb. 1.45 g (54%) blaßgelbe Kuben; Schmp. 272°C . — ^1H -NMR: $\delta = 2.40$ ($^3J_{\text{Pb,H}} = 16.8$ Hz). — ^{13}C -NMR: $\delta = 8.64$ (Me_5C_5 , $^2J_{\text{Pb,C}} = 24.42$ Hz), 121.71 (Me_5C_5 , $J_{\text{Pb,C}} = 26.85$ Hz). — ^{207}Pb -NMR: $\delta = -5041.6$. — ^{11}B -NMR: $\delta = -19.78$. — ^{19}F -NMR: $\delta = -137.6$. — MS, m/z (rel. Int.): 343 $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Pb}^+$ (100), 135 Me_5C_5 (44).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{Pb}$ (429.2) Ber. C 27.98 H 3.52
Gef. C 27.94 H 3.47

Molmasse 361 (kryoskopisch in Nitrobenzol)

(*Pentamethylcyclopentadienyl*)blei(II)-trifluormethansulfonat (3b): Zu einer auf -80°C gekühlten Lösung von 1.47 g (3.07 mmol) 2 in 70 ml Hexan werden langsam 0.46 g (3.07 mmol) Trifluormethansulfonsäure getropft. Nach Erwärmenlassen auf Raumtemp. wird der erhaltene gelbe Niederschlag abfiltriert und aus 20 ml Toluol umkristallisiert; Ausb. 0.98 g (65%) zitronengelbe Kuben; Schmp. 197°C . — ^1H -NMR: $\delta = 2.34$ ($^3J_{\text{Pb,H}} = 16.36$ Hz). — ^{13}C -NMR: $\delta = 8.77$ (Me_5C_5 , $^2J_{\text{Pb,C}} = 23.60$ Hz), 120.05 (q, CF_3 , $J_{\text{C,F}} = 320$ Hz), 121.29 (Me_5C_5). — ^{207}Pb -NMR: $\delta = -4961.6$. — ^{19}F -NMR: $\delta = -78.45$. — MS, m/z (rel. Int.): 492 M^+ (14.5), 343 $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Pb}^+$ (37), 135 Me_5C_5 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{O}_3\text{PbS}$ (491.5) Ber. C 26.88 H 3.08
Gef. C 26.74 H 3.04

Molmasse 368 (kryoskopisch in Nitrobenzol)

(2,2'-Bipyridin)(*pentamethylcyclopentadienyl*)blei-tetrafluoroborat (4a): Eine Mischung aus 620 mg (1.44 mmol) 3a und 225 mg (1.43 mmol) 2,2'-Bipyridin wird mit 60 ml Toluol versetzt. Nach 30 min. Rühren erhält man eine orangefarbene Lösung, aus der bei -25°C orangefarbene Nadeln kristallisieren. Schmp. 207°C (Zers.); Ausb. 468 mg (56%). — ^1H -NMR: $\delta = 2.14$ (s, 15H, Me_5C_5), 7.50 (t, 2H, H_d), 7.92 [t(d), 2H H_c], 8.20 (d, 2H, H_b), 8.68 (d, 2H, H_e). — ^{13}C -NMR: $\delta = 9.39$ (Me_5C_5), 119.44 (Me_5C_5), Basen-C: 122.32 (C-5), 125.43 (C-3), 138.59 (C-4), 148.62 (C-6), 154.28 (C-2). — ^{207}Pb -NMR: $\delta = -4876$. — ^{11}B -NMR: $\delta = -19.4$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{BF}_4\text{N}_2\text{Pb}$ (585.5) Ber. C 41.03 H 3.96 N 4.78
Gef. C 40.26 H 4.08 N 4.60

(2,2'-Bipyridin)(*pentamethylcyclopentadienyl*)blei-trifluormethansulfonat (4b): Eine Mischung aus 765 mg (1.56 mmol) 3b und 243 mg (1.56 mmol) 2,2'-Bipyridin wird mit 50 ml Toluol versetzt. Beim Erhitzen erhält man eine rotorange Lösung, aus der beim Abkühlen rotorange Nadeln ausfallen. Schmp. 205°C (Zers.); Ausb. 700 mg (70%). — ^1H -NMR: $\delta = 2.16$ (s, 15H, Me_5C_5), Basen-H: 7.49 (t, 2H, H_d), 7.93 [t(d), 2H, H_c], 8.20 (d, 2H, H_b), 8.70 (d, 2H, H_e). — ^{13}C -NMR: $\delta = 9.23$ (Me_5C_5), 119.42 (Me_5C_5), 120.35 (q, CF_3 , $J_{\text{C,F}} = 320$ Hz), Basen-C: 122.27 (C-5), 125.18 (C-3), 138.43 (C-4), 148.78 (C-6), 154.46 (C-2). — ^{207}Pb -NMR: $\delta = -4381.7$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{PbS}$ (647.7) Ber. C 38.94 H 3.58 N 4.33
Gef. C 38.36 H 3.90 N 4.37

(1,8-Naphthyridin)pentamethylcyclopentadienyl)blei-trifluormethansulfonat (**5**): Eine Mischung aus 0.99 g (2.0 mmol) **3b** und 0.27 g (2.0 mmol) 1,8-Naphthyridin wird mit 30 ml Toluol versetzt. Beim Erhitzen erhält man eine rote Lösung, aus der beim Abkühlen gelbe Kristalle ausfallen. Schmp. 120°C (Zers.); Ausb. 0.81 g (65%). — ¹H-NMR: δ = 2.24 (s, 15H, Me₅C₅), Basen-H: 7.65 (dd, 2H, H_b), 8.36 (dd, 2H, H_c), 9.21 (dd, 2H, H_a). — ¹³C-NMR: δ = 9.91 (Me₅C₅), 120.06 (Me₅C₅), 120.23 (q, CF₃, J_{C,F} = 320 Hz), Basen-C: 121.31 (C-3, -6), 123.74 (C-9), 138.10 (C-4, -5), 152.95 (C-2, -7), 154.86 (C-10). — ²⁰⁷Pb-NMR: δ = -4504 (br. s).

C₁₉H₂₁F₃N₂O₃PbS (621.6) Ber. C 36.71 H 3.41 N 4.51
Gef. C 35.99 H 3.40 N 4.50

CAS-Registry-Nummern

1: 118921-05-4 / **2**: 80215-72-1 / **3a**: 118977-44-9 / **3b**: 118921-06-5 / **4a**: 118977-46-1 / **4b**: 118977-47-2 / **5**: 118977-49-4 / Me₅C₅Li: 51905-34-1 / PbCl₂: 7758-95-4

¹⁾ E. O. Fischer, H. Grubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **286** (1956) 237.

²⁾ C. Panattoni, G. Bombierie, U. Croatto, *Acta Cryst.* **21** (1966) 823.

³⁾ W. Strohmeier, H. Landsfeld, F. Gernert, *Z. Electrochem.* **66** (1962) 823.

⁴⁾ K. Holliday, P. H. Makin, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 453.

⁵⁾ P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **113** (1980) 757.

^{6a)} F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **243** (1983) 31. —

^{6b)} L. Fernholt, A. Haaland, P. Jutzi, F. X. Kohl, R. Seip, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **38** (1984) 211.

⁷⁾ K. D. Bos, E. J. Bulten, J. G. Noltes, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **99** (1975) 71.

⁸⁾ J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 925.

⁹⁾ F. Kohl, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1979.

¹⁰⁾ Das UV/VIS-Spektrum einer Lösung von **2** in CDCl₃ zeigt ein Maximum bei 450 nm.

¹¹⁾ P. Jutzi, F. Kohl, C. Krüger, *Angew. Chem.* **91** (1979) 81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 59.

¹²⁾ F. X. Kohl, P. Jutzi, *Chem. Ber.* **114** (1981) 488.

¹³⁾ K. Sünkel, G. Urban, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **252** (1983) 187.

¹⁴⁾ P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1082.

¹⁵⁾ H. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56** (1983) 1637; W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.*, im Druck, und dort zitierte Literatur.

¹⁶⁾ F. X. Kohl, E. Schlüter, P. Jutzi, C. Krüger, G. Wolmershäuser, P. Hofmann, P. Stauffert, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1178.

¹⁷⁾ P. Singh, A. Clearfield, I. Bernal, *J. Coord. Chem.* **1979**, 29.

¹⁸⁾ C. Mealli, F. Zanobini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 97.

¹⁹⁾ H. Schmidbaur, K. C. Dash, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4855.

²⁰⁾ P. Jutzi, B. Hielscher, unveröffentlicht.

²¹⁾ J. D. Kennedy, W. McFarlane, G. S. Pyne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2332.

²²⁾ B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.* **61** (1985) 536.

[317/88]