

Trifluormethyl-substituierte Plumbane—Darstellung, Eigenschaften und NMR-spektroskopische Charakterisierung von $\text{CF}_3\text{PbR}_2\text{H}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) sowie von $\text{CF}_3\text{Pb(II)}$ -Derivaten *

R. Eujen und A. Patorra

Fachbereich 9—Anorganische Chemie, Universität-GH, D-42097 Wuppertal (Deutschland)

(Eingegangen den 22. Dezember 1993)

Abstract

Unstable $\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{H}$ has been isolated from the reaction of $\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{Br}$ with Bu_3SnH and has been identified by low temperature multinuclear NMR spectroscopy. Its decomposition yields the compounds $\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{H})\text{PbMe}_2$ and $(\text{CF}_3\text{Me}_2\text{Pb})_2$. Evidence for the intermittent formation of the much less stable plumbanes $(\text{CF}_3)_2\text{PbMeH}$ and $(\text{CF}_3)_3\text{PbH}$ during the hydrogenation of the corresponding bromides was gained by their CF_2 insertion products $(\text{CF}_3)_2(\text{CF}_2\text{H})\text{PbMe}$ and $(\text{CF}_3)_3(\text{CF}_2\text{H})\text{Pb}$, respectively, which give characteristic NMR spectra. Rapid deprotonation and dealkylation takes place even at -70°C if the bromides $(\text{CF}_3)_n\text{PbMe}_{3-n}\text{Br}$ ($n = 1-3$) or $\text{CF}_3\text{PbEt}_2\text{Br}$ are reacted with R_3SnH ($\text{R} = \text{Me}, ^n\text{Bu}$) in a basic solvent such as DMF or pyridine, and trifluoromethylated lead(II) species are formed. In the presence of halide, the anion $(\text{CF}_3)_3\text{Pb}^-$, which has been obtained in high yield from $(\text{CF}_3)_3\text{PbBr}$, releases a CF_3 group above -40°C . The NMR spectra of the product are in accord with the formulation of an equilibrium between $(\text{CF}_3)_2\text{Pb}$ and $(\text{CF}_3)_2\text{PbBr}^-$. Similarly, an equilibrium species " $\text{CF}_3\text{Pb}^\ominus \cdot 2\text{D}$ " ($\text{D} = \text{DMF}, \text{Br}^-$) is derived from $\text{CF}_3\text{PbR}_2\text{Br}$ which undergoes a CF_3 transfer reaction above -60°C to form " $(\text{CF}_3)_2\text{Pb} \cdot \text{D}$ " ($\text{D} = \text{DMF}, \text{Br}^-$) and $\text{Pb}^{2\oplus}$.

Zusammenfassung

Durch Hydrierung von $\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{Br}$ mit Bu_3SnH konnte das bei Raumtemperatur instabile $\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{H}$ isoliert und durch Multikern-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Zersetzung des Plumbans führt zu den Verbindungen $\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{H})\text{PbMe}_2$ und $(\text{CF}_3\text{Me}_2\text{Pb})_2$. Evidenz für die intermediäre Bildung der weniger stabilen Plumbane $(\text{CF}_3)_2\text{PbMeH}$ bzw. $(\text{CF}_3)_3\text{PbH}$ konnte lediglich in Form ihrer CF_2 -Einschiebungsprodukte $(\text{CF}_3)_2(\text{CF}_2\text{H})\text{PbMe}$ bzw. $(\text{CF}_3)_3(\text{CF}_2\text{H})\text{Pb}$, die charakteristische NMR-Spektren ergeben, erbracht werden. Bei der Umsetzung von $(\text{CF}_3)_n\text{PbMe}_{3-n}\text{Br}$ ($n = 1-3$) bzw. von $\text{CF}_3\text{PbEt}_2\text{Br}$ mit R_3SnH ($\text{R} = \text{Me}, ^n\text{Bu}$) in basischen Lösungsmitteln wie DMF oder Pyridin bei tiefen Temperaturen erfolgt schnelle Deprotonierung und Desalkylierung zu trifluormethyl-substituierten Pb(II)-Derivaten. Das aus $(\text{CF}_3)_3\text{PbBr}$ gebildete, bei -40°C stabile Plumbat(II)-Anion $(\text{CF}_3)_3\text{Pb}^-$, das NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert werden konnte, spaltet in Anwesenheit von Halogenid eine CF_3 -Gruppe ab. Die hierbei beobachteten NMR-Signale, die gleichermaßen ausgehend von $(\text{CF}_3)_2\text{PbMeBr}$ und R_3SnH beobachtet werden, sind mit der Formulierung eines Gleichgewichts zwischen basenstabilisiertem $(\text{CF}_3)_2\text{Pb}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{PbBr}^-$ im Einklang. Die aus $\text{CF}_3\text{PbR}_2\text{Br}$ durch Enthalogenerung und Desalkylierung gebildete Gleichgewichtsspezies " $\text{CF}_3\text{Pb}^\ominus \cdot 2\text{D}$ " ($\text{D} = \text{DMF}, \text{Br}^-$) dismutiert oberhalb von -60°C unter CF_3 -Übertragung zu " $(\text{CF}_3)_2\text{Pb} \cdot \text{D}$ " ($\text{D} = \text{DMF}, \text{Br}^-$) und $\text{Pb}^{2\oplus}$.

Key words: Lead; Fluorine; Trifluoromethyl; Group 1H

Correspondence to: Prof. Dr. R. Eujen.

* Herrn Prof. Reinhard Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet.

1. Einführung

Während Bleihalogenide durch die Stabilität der zweiwertigen bzw. Instabilität der vierwertigen Oxidationsstufe gekennzeichnet sind, sind die Verhältnisse bei organischen Bleiverbindungen umgekehrt: Organylplumbane mit formal zweiwertigem Zentralatom, d.h. Plumbylene bzw. Plumbat(II)-Anionen, sind, von wenigen Ausnahmen abgesehen [1–3], instabile Spezies, die sich bei Raumtemperatur rasch zersetzen oder als nicht isolierbare Intermediate postuliert werden [4–7]. Den Halogenen elektronisch am nächsten kommt die CF_3 -Gruppe, die jedoch nicht über Donor-Qualitäten verfügt und somit keine Brücken ausbildet, die bei Blei(II)halogeniden erheblich zur Stabilisierung beitragen. Dennoch kann unter Berücksichtigung des halogenähnlichen Charakters der CF_3 -Gruppe [8,9] eine gegenüber anderen Organylplumbenen erhöhte Beständigkeit von $\text{CF}_3\text{Pb(II)}$ -Derivaten erwartet werden.

Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen waren die halogenierten Trifluormethylplumbane $(\text{CF}_3)_n\text{PbMe}_{3-n}\text{Br}$ ($n = 1-3$), $\text{CF}_3\text{PbEt}_2\text{Br}$ [10,11] sowie $(\text{CF}_3)_2\text{PbBr}_2$ [12], die durch Reduktion in die entsprechenden zweiwertigen Derivate überführt werden sollten.

Im Gegensatz zu den leichteren Homologen sind PbH -funktionelle Organylplumbane $\text{R}_{4-n}\text{PbH}_n$ ($n = 1, 2$) thermisch instabil [13–16]: So sind Me_3GeH und Me_3SnH bei Raumtemperatur gut handhabbare Substanzen, während Me_3PbH nur bei tiefen Temperaturen identifiziert werden konnte [13]. Durch Einführung von elektronegativen Substituenten in Form von CF_3 -Gruppen, d.h. in Derivaten des Typs $(\text{CF}_3)_n\text{PbMe}_{3-n}\text{H}$, ist eine weitere Destabilisierung der Pb-H -Bindung zu erwarten, wie sie auch bei den Stannanen $(\text{CF}_3)_n\text{SnMe}_{3-n}\text{H}$ [17] zu verzeichnen ist.

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese PbH -funktioneller Trifluormethylplumbane gelingt durch Umsetzung von $\text{CF}_3\text{PbR}_2\text{Br}$

TABELLE 1. Ausgewählte NMR-Daten PbH -funktioneller Plumbane ^a

	$\delta(^{19}\text{F})$	$^2J(\text{PbF})$	$\delta(^1\text{H})$	$^1J(\text{PbH})$	$^3J(\text{HF})$
Me_3PbH ^b	–	–	7.27	2251	–
$\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{H}$ ^c	–41.9	241	11.35	2830	8.1
$\text{CF}_3\text{PbEt}_2\text{H}$ ^c	–36.7	133	12.55	2249	6.6

^a Chem. Verschiebungen in ppm; Kopplungen in Hz; ^{19}F vs. ext. CFCl_3 ; ^1H vs. ext. TMS. ^b In $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{DMF-d}_7$; $\delta(\text{CH}_3)$ 0.82 ppm, $^2J(\text{PbH}) = 68.4$ Hz. ^c In CD_2Cl_2 ; weitere NMR-Parameter: siehe Experimenteller Teil.

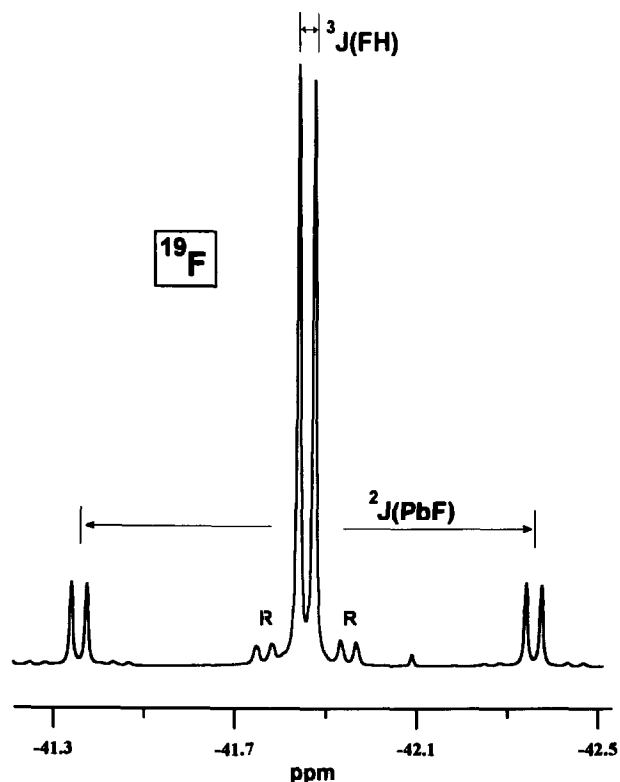
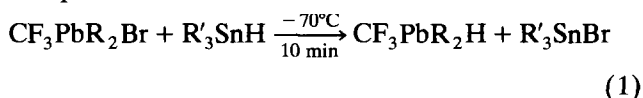


Abb. 1. ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{H}$ (R = Rotationsseitenbanden).

(R = Me, Et) mit $\text{R}'_3\text{SnH}$ ($\text{R}' = \text{Me}, ^n\text{Bu}$) bei tiefen Temperaturen:



Ihre Identifizierung ist aufgrund der charakteristischen NMR-Spektren zwingend (Tabelle 1). So ist in Abb. 1 die Dublett-Aufspaltung der ^{19}F -Resonanz des $\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{H}$ infolge der $^3J(\text{FH})$ -Kopplung deutlich zu erkennen. Das ^{207}Pb -Signal (Abb. 2) zeigt das erwartete Aufspaltungsmuster, wobei die $^2J(\text{PbF})$ -Kopplung mit 241 Hz gerade ein Vielfaches der $^2J(\text{PbH})$ -Kopplung (80 Hz) beträgt, so daß sich im $^{19}\text{F}/^1\text{H}$ -gekoppelten ^{207}Pb -Spektrum die Linienanzahl der erwarteten Dublett-/Quartett-/Septett-Struktur reduziert. Das von ^{207}Pb -Satelliten ($^1J(\text{PbH})$ 2830 Hz) begleitete ^1H -Signal wird ungewöhnlich tieffeldverschoben bei 11.35 ppm beobachtet.

Der Einsatz eines hochsiedenden Lösungsmittels wie Diethylglycoldibutylether sowie von Bu_3SnH erlaubt die Isolierung des noch flüchtigen Dimethyl(trifluormethyl)plumbans, die allerdings mit hohen Ausbeuteverlusten verbunden ist: Obwohl sich das Hydrid bei -70°C innerhalb kurzer Zeit quantitativ bildet, bewirkt die zum Abkondensieren aus der Reaktionsmi-

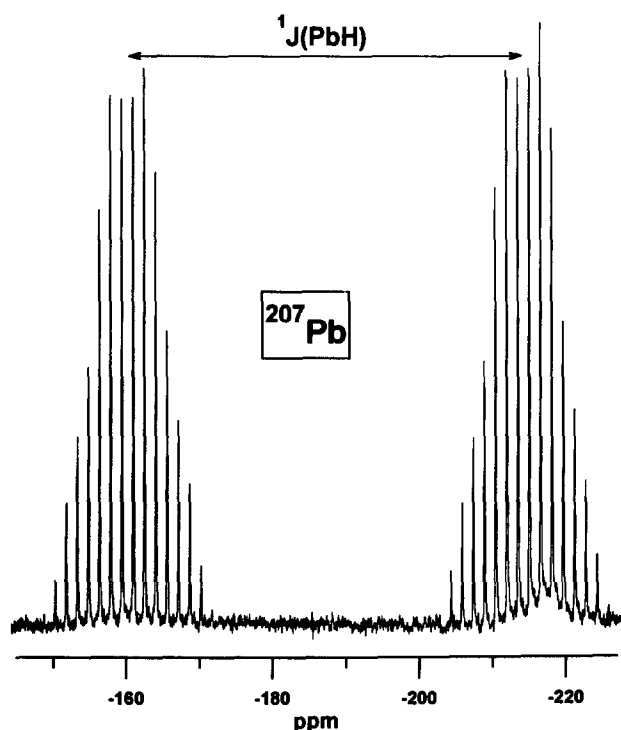


Abb. 2. $^{19}\text{F}/^1\text{H}$ -gekoppeltes ^{207}Pb -NMR-Spektrum von $\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{H}$.

schung notwendige Temperatur von -30°C bereits eine partielle Zersetzung, die mit einem Druckanstieg in der Apparatur aufgrund von Wasserstoffbildung verbunden ist. Die Abtrennung des homologen Ethylderivats ist nach dem gleichen Verfahren aufgrund seiner Schwerflüchtigkeit nicht möglich.

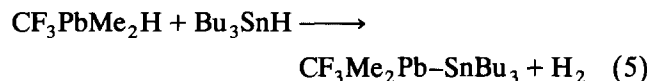
Durch NMR-spektroskopische Untersuchung in einem Temperaturbereich zwischen -70°C und 0°C konnten das Diplumban $(\text{CF}_3\text{Me}_2\text{Pb})_2$ sowie $\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{H})\text{PbMe}_2$ als Folgeprodukte des $\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{H}$ eindeutig identifiziert werden. Die Bildung dieser Spezies beruht einerseits auf der homolytischen Spaltung der $\text{Pb}-\text{H}$ -Bindung unter Freisetzung von H_2 und anschließender Rekombination gemäß



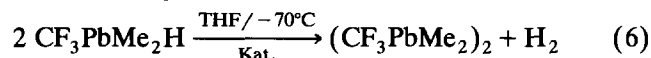
andererseits auf der Insertion von Difluorcarben, das aus der Zersetzung der CF_3Pb -Funktion zu Bleifluoriden resultiert:



Wird ein Überschuß des Hydrierungsmittels Bu_3SnH eingesetzt, wird beim Erwärmen auf -20°C zusätzlich die Bildung eines stannylsubstituierten Trifluormethylplumbans beobachtet:



Die gezielte Darstellung des Diplumbans $(\text{CF}_3\text{Me}_2\text{Pb})_2$ gelingt durch basenkatalysierte Dehydrierung mit DMF oder Pyridin in THF:



Während die Dehydrierung der homologen Zinnverbindung 18 Std bei Raumtemperatur erfordert [17], ist die Reaktion gemäß Gl. (6) bei -70°C innerhalb kürzester Zeit beendet.

Die höher trifluormethylierten Derivate $(\text{CF}_3)_2\text{PbMeH}$ bzw. $(\text{CF}_3)_3\text{PbH}$ konnten auch bei Reaktionstemperaturen unterhalb von -70°C durch Umsetzung der entsprechenden Bromide $(\text{CF}_3)_n\text{PbBr}_{3-n}$ ($n = 2, 3$) mit Bu_3SnH nicht nachgewiesen werden. Jedoch deutet die Bildung von geringen Mengen der Difluorcarben-Insertionsprodukte $(\text{CF}_3)_2(\text{CF}_2\text{H})\text{PbMe}$ bzw. $(\text{CF}_3)_3(\text{CF}_2\text{H})\text{Pb}$ auf ihre Existenz als sehr instabile Zwischenstufen hin. Die Effizienz der $\text{M}-\text{H}$ -Bindung als Difluorcarben-Fänger konnte bei den entsprechenden Zinn-Derivaten demonstriert werden [18]. Die Verbindungen $(\text{CF}_3)_n(\text{CF}_2\text{H})\text{PbMe}_{3-n}$ lassen sich anhand ihrer ^{19}F -NMR-Spektren leicht identifizieren (Tabelle 2): Einerseits liegen die ^{19}F -Resonanzen des CF_2H -Gruppe gegenüber der CF_3 -Gruppe hochfeldverschoben in einem charakteristischen Bereich zwischen -95 und -115 ppm, andererseits ergeben sich infolge der auftretenden Kopplungen typische Linienmuster. So läßt im ^{19}F -Spektrum die Dublettstruktur der CF_2H -Resonanz ($^2J(\text{HF}) \sim 45$ Hz) aufgrund der

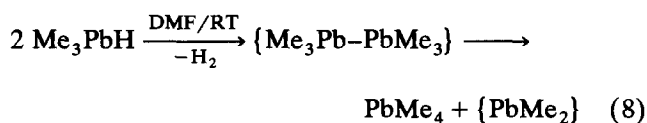
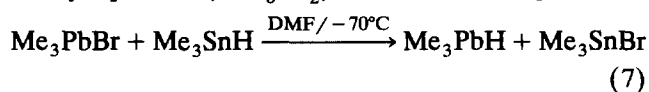
TABELLE 2. ^{19}F -NMR Daten der Verbindungen $(\text{CF}_3)_n(\text{CF}_2\text{H})\text{PbMe}_{3-n}$ ^a

	$\delta(\text{CF}_3)$	$\delta(\text{CF}_2\text{H})$	$^2J(\text{Pb}-\text{CF}_3)$ ^b	$^2J(\text{Pb}-\text{CF}_2\text{H})$ ^b	$^4J(\text{FF})$	$^2J(\text{HF})$
$(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{H})\text{PbMe}_2$ ^c	-40.7	-113.3	288	545	3.1	45.5
$(\text{CF}_3)_2(\text{CF}_2\text{H})\text{PbMe}$ ^d	-36.4	-105.4	434	738	3.3	44.9
$(\text{CF}_3)_3(\text{CF}_2\text{H})\text{Pb}$	-32.6	-97.8	605	997	3.5	44.9

^a Chem. Verschiebungen in ppm vs. ext. CFCl_3 ; Kopplungen in Hz; Lösungsmittel CD_2Cl_2 . ^b Die relativen Vorzeichen der $^2J(\text{PbF})$ -Kopplungen sind gleich und aufgrund von Korrelationen [10,11] positiv. ^c Weitere NMR-Parameter siehe Experimenteller Teil. ^d ^1H -NMR: $\delta(\text{CH}_3)$ 1.80 ppm, $^2J(\text{PbH}) = 86.8$ Hz; $\delta(\text{CF}_2\text{H})$ 7.44 ppm, $^2J(\text{PbH}) = 342.4$ Hz.

$^4J(\text{FF})$ -Kopplung je nach Anzahl der gebundenen CF_3 -Gruppen eine Quartett-, Septett- oder Dezett-Feinstruktur erkennen. Die Beziehung zwischen CF_3 - und CF_2H -Gruppen kann ferner durch selektive Entkopplung der ^{19}F -Signale verifiziert werden.

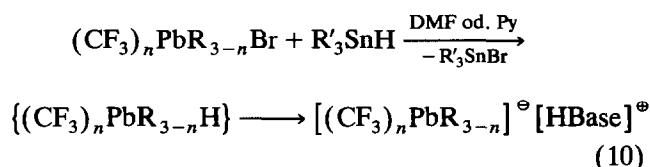
Erfolgt die Umsetzung von $\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{Br}$ oder $\text{CF}_3\text{PbEt}_2\text{Br}$ mit R_3SnH in einem basischen Lösungsmittel wie Pyridin oder DMF, ist selbst bei Temperaturen unterhalb von -70°C kein $\text{CF}_3\text{PbR}_2\text{H}$ nachzuweisen. Dies steht im Gegensatz zu der deutlich langsameren Reaktion von Me_3PbBr mit Me_3SnH : Trimethylplumban, Me_3PbH , konnte ^1H -NMR-spektroskopisch eindeutig identifiziert werden und ist in DMF bei -70°C stabil. Bei Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur zersetzt sich Me_3PbH unter Wasserstoffentwicklung nahezu ohne Bleiabscheidung zu den in Gln. (7–9) angegebenen Produkten, die auch ausgehend von dem unter den gegebenen Reaktionsbedingungen instabilen Hexamethyldiplumban, Me_6Pb_2 , erhalten werden [19].



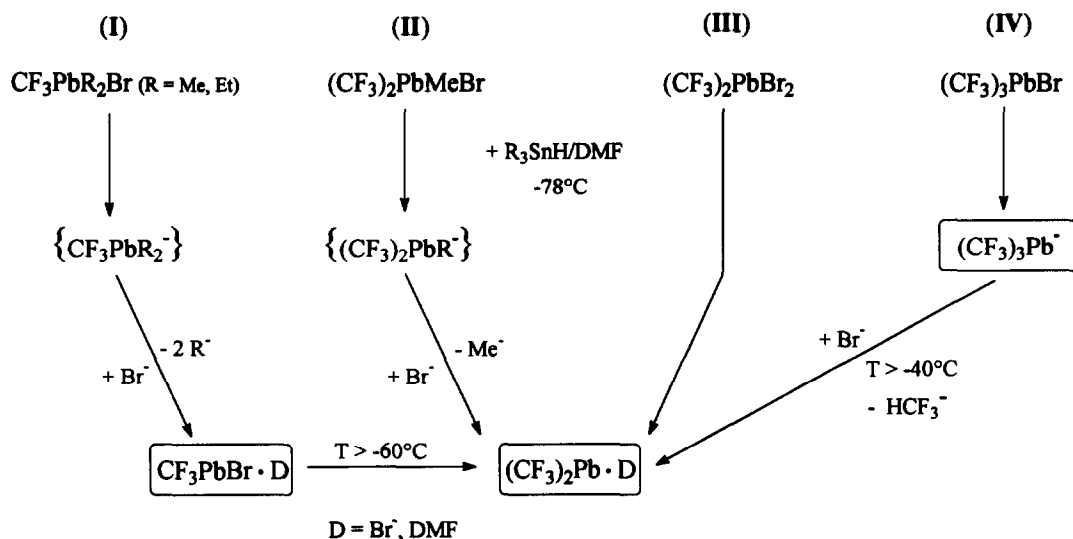
Die für $\{\text{PbMe}_2\}$ allgemein angenommene Disproportionierung zu PbMe_4 und elementarem Blei scheint

unter diesen Bedingungen lediglich eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Unter Berücksichtigung der erhöhten Acidität CF_3 -substituierter Verbindungen, wie sie auch bei Germanen [20] und Stannanen [17] beobachtet wurde, kann für die CF_3 -substituierten Plumbane von der schnellen Deprotonierung des *in situ* erzeugten PbH -funktionellen Derivats gemäß Gl. (10) ausgegangen werden (Schema 1):

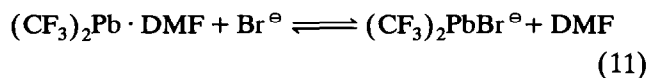


Während die für $n = 1$ und 2 postulierten Anionen entsprechend den Reaktionswegen (I) und (II) in Schema 1 auch bei Temperaturen $\leq -70^\circ\text{C}$ nicht beobachtet werden konnten, ist das aus $(\text{CF}_3)_3\text{PbBr}$ zugängliche Tris(trifluormethyl)plumbat(II)-Anion, $(\text{CF}_3)_3\text{Pb}^\ominus$ (IV), bei -40°C ausreichend stabil, um eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung zu ermöglichen. Unabhängig von diesem Reaktionsweg konnte $(\text{CF}_3)_3\text{Pb}^\ominus$ auch durch Umsetzung von $(\text{CF}_3)_3\text{PbBr}$ mit tertiären Phosphanen PR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{NEt}_2$) erhalten werden [12]. Oberhalb von -40°C wird die CF_3 -Gruppe als HCF_3 unter Bildung einer neuen, eine $(\text{CF}_3)_2\text{Pb}$ -Gruppe enthaltenden Spezies abgespalten. Während die ^{19}F - und ^{13}C -Signale dieser Spezies geringe Linienbreiten aufweisen, sind die jeweiligen ^{207}Pb -Satelliten ebenso wie die als



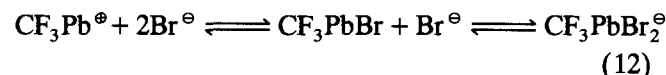
Schema 1. Verlauf der Tieftemperaturhydrierungen von $(\text{CF}_3)_n\text{PbR}_{3-n}\text{Br}$ ($n = 1$ (I), 2 (II), 3 (IV); $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) bzw. von $(\text{CF}_3)_2\text{PbBr}_2$ (III) mit Me_3SnH in Dimethylformamid (DMF).

Septett auftretende ^{207}Pb -Resonanz deutlich verbreitert, was also Konsequenz eines Austauschprozesses interpretiert wird:

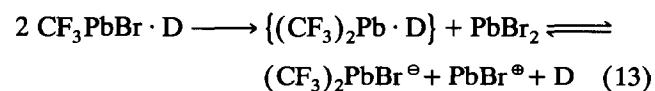


Wie aus Schema 1 hervorgeht, wird die gleiche Spezies auch bei der Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{PbBr}_2$ (III), $(\text{CF}_3)_2\text{PbMeBr}$ (II) und überraschenderweise auch der nur eine CF_3 -Gruppe enthaltenen Bromide $\text{CF}_3\text{PbR}_2\text{Br}$ (I) mit $\text{R}'_3\text{SnH}$ im basischen Medium beobachtet. Das charakteristische NMR-Signal tritt bei den Reaktionswegen (II) und (III) unmittelbar bei -70°C auf; dagegen bildet sich bei der Reaktion von $\text{CF}_3\text{PbR}_2\text{Br}$, unabhängig vom Rest R, zunächst eine bei -70°C stabile Verbindung, die sich oberhalb von -60°C langsam zum $(\text{CF}_3)_2\text{Pb} \cdot \text{D}$ umlagert. Während die ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Signale dieser Zwischenstufe verhältnismäßig scharf sind und eindeutig eine CF_3Pb -Einheit belegen, sind die ^{207}Pb -Satelliten des ^{13}C -Signals so breit, daß sie nicht mehr gefunden wurden. Die Zuordnung der mit $+252$ ppm ungewöhnlich hochfrequent verschobenen ^{13}C -Resonanz konnte jedoch durch $^{13}\text{C}/^{19}\text{F}$ -2D-Korrelation gesichert werden. Abbildung 3 zeigt das bei -45°C registrierte ^{19}F -Spektrum dieser Spezies (A) sowie des Umlagerungsproduktes, $(\text{CF}_3)_2\text{Pb}$ (B). Im ^{207}Pb -NMR-Spektrum wird ein ca. 1000 Hz breites Signal beobachtet, dessen Zuordnung durch selektive Einstrahlung in die ^{207}Pb -Resonanz bei gleichzeitiger Beobachtung der ^{207}Pb -Satelliten im ^{19}F -Spektrum bewiesen werden konnte.

Da der Reaktionsverlauf nach (I) unabhängig vom eingesetzten Alkylplumban zu identischen Produkten führt und auch weder im ^1H - noch im ^{13}C -Spektrum Anhaltspunkte für die Spezies $\text{CF}_3\text{PbR}_2^\ominus$ oder CF_3PbR gefunden werden konnten, wird diese Zwischenstufe dem Plumblyen $\text{CF}_3\text{PbBr} \cdot \text{D}$ zugeordnet, wobei aufgrund der breiten NMR-Signale, ähnlich wie bei PbBr_2 selbst [21], von einem dynamischen Gleichgewicht ausgegangen wird:



Oberhalb von -60°C erfolgt in Konkurrenz zum Bromid-Austausch die irreversible Übertragung einer CF_3 -Gruppe:



Eine ähnliche CF_3 -Übertragung wurde auch für $\text{CF}_3\text{Ag} \cdot \text{D}$ gefunden [22]. In der Tat konnte das hohe Potential des CF_3Pb -Komplexes als CF_3 -Überträger durch Umsetzung mit Silbertrifluoracetat bei -70°C

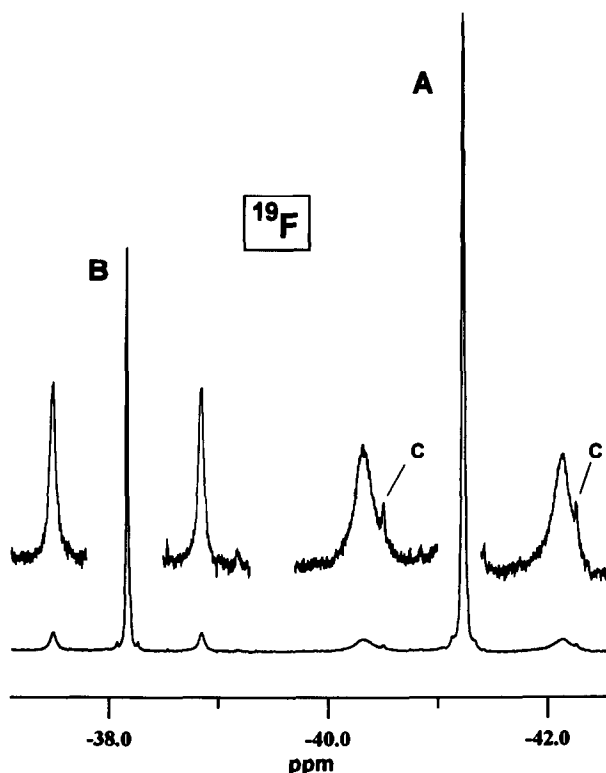
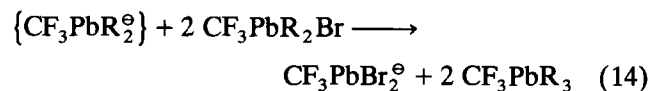


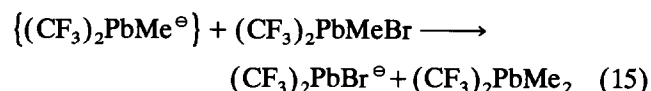
Abb. 3. ^{19}F -NMR-Spektrum ($T = -45^\circ\text{C}$) der Gleichgewichtsspezies $\text{CF}_3\text{Pb}^\ominus \cdot 2\text{D}$ (A) und $(\text{CF}_3)_2\text{Pb} \cdot \text{D}$ (B) in DMF-d_7 ($\text{D} = \text{DMF}, \text{Br}^\ominus$) mit ^{207}Pb -Satelliten. Die Halbwertsbreiten betragen ca. 4 Hz für die Hauptsignale, 60 Hz für die ^{207}Pb -Satelliten von (A) bzw. 20 Hz für die ^{207}Pb -Satelliten von (B). Die ^{13}C -Satelliten von A sind mit C markiert.

bestätigt werden, wobei die beschriebenen Spezies $\text{CF}_3\text{Ag} \cdot \text{D}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{Ag}^\ominus$ [22] gebildet werden.

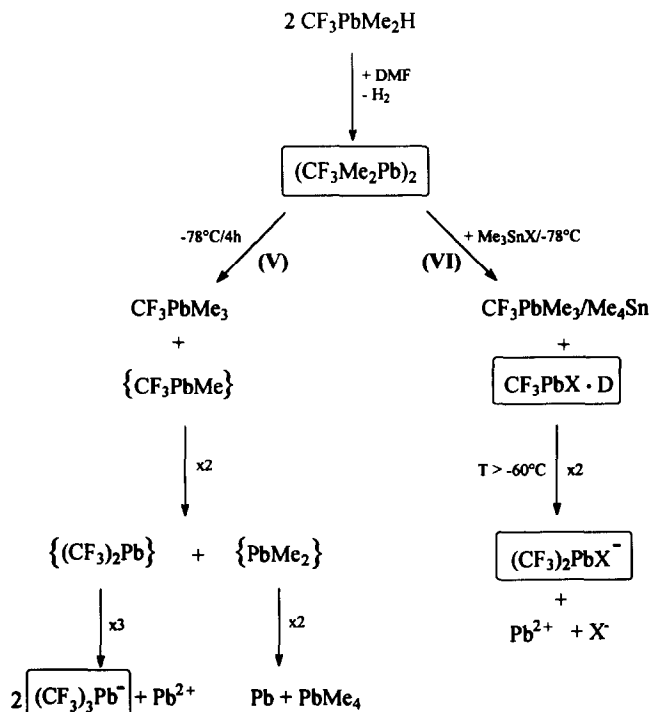
Die alkylierenden Eigenschaften der anionischen Spezies aus (I) bzw. (II) sind mit der Beobachtung im Einklang, daß CF_3PbR_3 bzw. $(\text{CF}_3)_2\text{PbMe}_2$ gemäß Gln. (14–16) in erheblichen Mengen gebildet werden. Die Alkylierung des Bromids steht in Konkurrenz zur Hydrierung, so daß das im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzte $\text{R}'_3\text{SnH}$ nicht vollständig abreagiert.



(R = Me, Et)



Die Bedeutung der Halogenidionen für die Reaktionssequenzen (I) bis (IV) geht aus Schema 2 hervor. In Abwesenheit von Bromid werden die $\text{CF}_3\text{Pb(II)}$ - und $(\text{CF}_3)_2\text{Pb(II)}$ -Spezies nicht beobachtet, so daß die stabilisierende Wirkung des Halogenids der Bildung

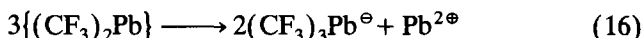


Schema 2. Zersetzung des Diplumbans (CF₃Me₂Pb)₂ in DMF ohne Gegenwart von Halogenid-Ionen (V) bzw. bei Zugabe von Me₃SnX (X = Br, Cl) (VI).

der Halogenplumbate(II), (CF₃)₂PbBr[⊖] bzw. CF₃-PbBr₂[⊖], zugeschrieben wird.

Das in halogenidfreier Lösung zunächst entstehende Diplumban (CF₃Me₂Pb)₂ zersetzt sich in basischem Medium bei -78°C innerhalb 4 h nahezu quantitativ gemäß Reaktionsweg (V) in Schema 2. Hierbei erfolgt eine rasche Trübung der Reaktionslösung und Abscheidung von Blei. NMR-spektroskopisch wird die Bildung von CF₃PbMe₃ und PbMe₄ sowie des Anions (CF₃)₃Pb[⊖] nachgewiesen. Die Stabilisierung der Plumbylene CF₃PbMe bzw. (CF₃)₂Pb durch das basische Lösungsmittel ist offenbar nicht ausreichend, um

die intermolekularen Austauschprozesse zu unterdrücken:



Gibt man zur Reaktionslösung bei -78°C Halogenid in Form von Me₃SnX (X = Cl, Br) zu, wird das Diplumban spontan unter Bildung der oben beschriebenen CF₃Pb(II)-Spezies nach Reaktionsweg (VI) in Schema 2 abgebaut. Im Einklang mit der stabilisierenden Wirkung des Halogenids und damit der dominanten Rolle der halogenhaltigen Spezies in der Gl. (11) und (12), wird eine deutliche Halogenabhängigkeit der ¹⁹F- und ²⁰⁷Pb-Resonanz beobachtet (Tabelle 3).

3. Kernresonanzspektren

Während die elektronischen Eigenschaften des Zentralatoms keinen signifikanten Einfluß auf die Lage der ¹⁹F-Resonanz der CF₃-Gruppe nehmen, sind alle übrigen NMR-Parameter durch drastische Unterschiede zwischen Pb(II)- und Pb(IV)-Derivaten gekennzeichnet (Tabelle 3). Die ¹³C-Verschiebungen der CF₃Pb(IV)-Verbindungen sind mit Werten um +150 ppm bereits am hochfrequenten Ende der "normalen" δ(CF₃)-Skala zu finden, werden jedoch durch die CF₃Pb(II)-Verbindungen mit Werten bis zu +250 ppm bei weitem übertroffen, ein Effekt, der für die CF₃-Zinn(II)-Verbindungen nicht beobachtet wird [23]. Auch die ²⁰⁷Pb-NMR-Resonanzen sind gegenüber CF₃Pb(IV)-Verbindungen um mehr als 1500 ppm zu tiefem Feld verschoben, jedoch ist der Bereich von δ(²⁰⁷Pb) > +1000 ppm vergleichbar mit literaturbekannten organischen Pb(II)-Derivaten [24].

Die ¹J(CF)-Konstante der CF₃-Gruppe, die nicht nur durch die anderen Substituenten beeinflusst wird, sondern auch empfindlich auf Veränderungen in der Koordinationssphäre reagiert [10], kann als wichtige Sonde für die Elektronendichte am Zentralatom interpretiert werden [25]. Infolge des freien Elektronen-

TABELLE 3. NMR-Parameter CF₃-substituierter Pb(II)- und ausgewählter Pb(IV)-Derivate ^a

	δ(¹⁹ F)	δ(²⁰⁷ Pb)	δ(¹³ C _F)	² J(PbF)	¹ J(PbC _F)	¹ J(CF)	⁴ J(FF) ^e
(CF ₃) ₃ Pb [⊖] ^b	-36.5	+1228	188.5	-204.9	-1682.3	-401.2	3.3
(CF ₃) ₂ PbX [⊖] ^c	-38.5	+1854	214.8	-314.9	-1948.2	-410.9	3.2
CF ₃ PbBr ₂ [⊖] ^c	-41.5	+1715	251.8	-416.0	^d	-414.5	-
CF ₃ PbCl ₂ [⊖] ^c	-43.2	+1447	^d	-390.7	^d	^d	-
(CF ₃) ₃ PbBr ^f	-31.9	-482.1	150.9	+1003.8	+1316.9	-392.6	5.5
(CF ₃) ₄ Pb ^f	-30.9	-562.2	153.3	+819.2	+1017.1	-382.4	4.3

^a Chem. Verschiebung in ppm; Kopplungen in Hz; ¹⁹F vs. ext. CFCl₃; ²⁰⁷Pb vs. ext. PbMe₄; ¹³C vs. ext. TMS (CDCl₃ 77.0 ppm); Lösungsmittel DMF-d₇/CD₂Cl₂. ^b In THF-d₈. ^c Hinsichtlich Formulierung als Anion s. Text. ^d Nicht beobachtet. ^e Aufspaltung der ¹³C-Satelliten des ¹⁹F-Signals. ^f In CDCl₃.

paares und der damit verbundenen erhöhten Ladungsdichte am Bleiatom weisen die $^1J(\text{CF})$ -Konstanten der $\text{CF}_3\text{Pb}(\text{II})$ -Spezies mit Werten größer als 400 Hz innerhalb der Verbindungsreihe trifluormethylsubstituierten Plumbane maximale Beträge auf. Extrem empfindlich reagieren die miteinander korrelierenden $^2J(\text{PbF})$ - und $^1J(\text{PbC})$ -Kopplungen auf elektronische Änderungen [10]. In elektronenreicheren $\text{CF}_3\text{Pb}(\text{IV})$ -Systemen wie $\text{CF}_3\text{Pb}(\text{Alkyl})_3$ werden die $^2J(\text{PbF})$ -Werte sehr klein, während für die normalerweise positiven $^1J(\text{PbC})$ -Kopplungen ein Vorzeichenwechsel beobachtet wird. Aus der $^1J(\text{PbC})/^2J(\text{PbF})$ -Korrelation sowie aus dem Vergleich mit Daten ähnlicher Zinnverbindungen [23] folgt unmittelbar, daß für $\text{CF}_3\text{Pb}(\text{II})$ -Derivate sowohl $^1J(\text{PbC})$ als auch $^2J(\text{PbF})$ negativ sind.

4. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit an einer Hochvakuumapparatur oder in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. NMR-Spektren: Bruker AC 250 (^{19}F : 235.36 MHz, ext. CFCl_3 ; ^{13}C : 62.90 MHz, ext. TMS (C_6D_6 bei 128.0 ppm oder CDCl_3 bei 77.0 ppm); ^{207}Pb : 52.33 MHz, ext. PbMe_4).

4.1. Dimethyl(trifluormethyl)plumban, $\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{H}$

In einem Schlenkkolben werden 7 mmol $\text{CF}_3\text{-PbMe}_2\text{X}$ (X = Br, I) in 4 ml Diethylenglycoldibutyl-ether aufgeschlämmt und an der Vakuumapparatur bei -196°C eingefroren. Mit einer Spritze gibt man durch ein Septum 2.1 g (7 mmol) Bu_3SnH hinzu und läßt unter Rühren auf -30°C erwärmen. Innerhalb von 4 Std kann unter stetigem Abkondensieren in einer auf -90°C gekühlten Falle eine ölige Flüssigkeit aufgefangen werden, die bei -70°C mit 0.3 ml CD_2Cl_2 in eine angeschmolzene 4 mm Glasampulle gespült wird. Durch NMR-spektroskopische Untersuchung in einem Temperaturbereich zwischen -70°C und Raumtemperatur gelingt die Charakterisierung des $\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{H}$ sowie der Folgeprodukte $\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{H})\text{-PbMe}_2$ und $(\text{CF}_3\text{Me}_2\text{Pb})_2$.

$\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{H}$ - NMR: $\delta(^{19}\text{F}) - 41.9$ ppm, $^2J(\text{PbF}) = 241$ Hz, $^1J(\text{CF}) = 382.3$ Hz, $^3J(\text{HF}) = 8.1$ Hz; $\delta(^{13}\text{CF}_3) 133.2$ ppm, $^1J(\text{PbC}_\text{F}) \sim 0$ Hz, $^2J(\text{HC}_\text{F}) = 22.9$ Hz, $^3J(\text{CH}) = 2.1$ Hz; $\delta(^{13}\text{CH}_3) 0.2$ ppm, $^1J(\text{PbC}_\text{H}) = 374.6$ Hz, $^3J(\text{CF}) = 1.6$ Hz, $^2J(\text{HC}_\text{H}) = 18.8$ Hz; $\delta(\text{C}^1\text{H}_3) 1.23$ ppm, $^2J(\text{PbH}) = 80.0$ Hz; $\delta(^1\text{HPb}) 11.35$ ppm, $^1J(\text{PbH}) = 2830$ Hz; $\delta(^{207}\text{Pb}) - 187.1$ ppm.

$\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{H})\text{PbMe}_2$ - NMR: $\delta(\text{C}^{19}\text{F}_3) - 40.7$ ppm, $^2J(\text{PbF}) = 288$ Hz, $^4J(\text{FF}) = 3.1$ Hz; $\delta(\text{C}^{19}\text{F}_2\text{H}) - 113.3$ ppm, $^2J(\text{PbF}) = 545$ Hz, $^2J(\text{HF}) = 45.5$ Hz; $\delta(^{13}\text{CF}_3)$

140.8 ppm, $^1J(\text{CF}) = 381.1$ Hz, $^3J(\text{CF}) = 10.0$ Hz; $\delta(^{13}\text{CF}_2\text{H}) 136.0$ ppm, $^1J(\text{PbCF}_2\text{H}) = 475.7$ Hz, $^1J(\text{CF}) = 301.1$ Hz, $^3J(\text{CF}) = 4.5$ Hz; $\delta(^{13}\text{CH}_3) 2.7$ ppm, $^1J(\text{PbC}_\text{H}) = 304.0$ Hz, $^3J(\text{CF}_3) = 1.8$ Hz, $^3J(\text{CF}_2) = 2.6$ Hz; $\delta(\text{C}^1\text{H}_3) 1.36$ ppm, $^2J(\text{PbH}) = 75.4$ Hz; $\delta(\text{CF}_2^1\text{H}) 7.14$ ppm, $^2J(\text{PbH}) = 243.9$ Hz; $\delta(^{207}\text{Pb}) - 88.3$ ppm.

$(\text{CF}_3\text{Me}_2\text{Pb})_2$ - NMR (CD_2Cl_2): $\delta(^{19}\text{F}) - 38.7$ ppm, $^2J(\text{PbF}) = 155$ Hz, $^3J(\text{PbF}) = 41$ Hz; $\delta(^{207}\text{Pb}) - 35.5$ ppm. NMR ($\text{THF-d}_8/\text{Pyridin-d}_5$): $\delta(^{19}\text{F}) - 40.1$ ppm, $^2J(\text{PbF}) = 75$ Hz, $^3J(\text{PbF}) = 50$ Hz, $^1J(\text{CF}) = 391$ Hz; $\delta(^{13}\text{CF}_3) 139.5$ ppm, $^1J(\text{PbC}_\text{F}) = 552$ Hz, $^2J(\text{PbC}_\text{F}) = 188$ Hz; $\delta(^{13}\text{CH}_3) 7.5$ ppm, $^1J(\text{PbC}_\text{H}) = 148$ Hz, $^2J(\text{PbC}_\text{H}) = 91$ Hz; $\delta(\text{C}^1\text{H}_3) 1.36$ ppm, $^2J(\text{PbH}) = 58.2$ Hz, $^3J(\text{PbH}) = 17.9$ Hz.

4.2. Dimethyl(tributylstannyl)(trifluormethyl)plumban, $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{PbSnBu}_3$

In einem Schlenkkolben werden zu 0.3 g (0.8 mmol) $\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{Br}$ in 1.5 ml CD_2Cl_2 bei -70°C 0.4 g (1.6 mmol) Bu_3SnH langsam zugetropft. Nach 1 Std Rühren bei -20°C wird die Reaktionslösung in ein NMR-Röhrchen überführt und bei -50°C vermessen. NMR: $\delta(^{19}\text{F}) - 39.5$ ppm, $^2J(\text{PbF}) = 59.3$ Hz, $^3J(\text{SnF}) = 12.6$ Hz; $\delta(^{207}\text{Pb}) - 221.5$ ppm, $^1J(\text{Pb}^{119/117}\text{Sn}) = 496/475$ Hz.

4.3. Diethyl(trifluormethyl)plumban, $\text{CF}_3\text{PbEt}_2\text{H}$

Zu 0.2 g (0.8 mmol) $\text{CF}_3\text{PbEt}_2\text{Br}$, gelöst in 0.6 ml CD_2Cl_2 , werden bei -70°C 0.08 g (0.5 mmol) Me_3SnH in einem Schlenkkolben langsam zugetropft. Anschließend wird die klare Reaktionslösung in ein vorgekühltes NMR-Röhrchen abpipettiert und bei -70°C NMR-spektroskopisch untersucht.

NMR: $\delta(^{19}\text{F}) - 36.7$ ppm, $^2J(\text{PbF}) = 133$ Hz, $^1J(\text{CF}) = 388.0$ Hz, $^3J(\text{HF}) = 6.6$ Hz; $\delta(^{13}\text{CF}_3) 137.0$ ppm, $^1J(\text{PbC}_\text{F}) = 236.8$ Hz, $^2J(\text{HC}_\text{F}) = 18.5$ Hz; $\delta(^{13}\text{CH}_3) 13.7$ ppm; $\delta(^{13}\text{CH}_2) 17.3$ ppm, $^1J(\text{PbC}_\text{H}) = 364.8$ Hz, $^2J(\text{PbC}_\text{H}) = 48.7$ Hz, $^3J(\text{CF}) = 1.5$ Hz; $\delta(\text{C}^1\text{H}_3) 1.60$ ppm; $\delta(\text{C}^1\text{H}_2) 2.06$ ppm, $^2J(\text{PbH}) = 56.4$ Hz, $^3J(\text{PbH}) = 189.0$ Hz; $\delta(^1\text{HPb}) 12.55$ ppm, $^1J(\text{PbH}) = 2249$ Hz; $\delta(^{207}\text{Pb}) - 137.3$ ppm.

4.4. Umsetzung von $(\text{CF}_3)_n\text{R}_{3-n}\text{PbBr}$ mit $\text{R}'_3\text{SnH}$ in basischen Lösungsmitteln

In einem Schlenkkolben wird zu 0.8 mmol des Halogenplumbans, gelöst in einem Gemisch aus 0.5 ml DMF (Pyridin) und 0.2 ml CD_2Cl_2 , bei -70°C die äquimolare Menge $\text{R}'_3\text{SnH}$ langsam zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von ca. 45 min wird die klare Reaktionslösung in ein vorgekühltes NMR-Röhrchen abpipettiert und in einem Temperaturbereich zwischen -70°C und -30°C NMR-spektroskopisch untersucht.

Dank

Dem Land Nordrhein-Westfalen (Arbeitsgruppe Fluorchemie), der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 S. Brooker, J.K. Buijink und F.T. Edelman, *Organometallics*, 10 (1991) 25.
- 2 P.J. Davidson, D.H. Harris und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2268.
- 3 U. Edlund, T. Lejon, P. Pyykkö, T.K. Venkatachalam und E. Buncel, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 5982.
- 4 B. Wrackmeyer und K. Horchler, *Z. Naturforsch.* 44B (1989) 1195.
- 5 H. Gilman, L. Summers und R.W. Leeper, *J. Org. Chem.*, 17 (1952) 630.
- 6 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 670.
- 7 Ch. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, 1990, S. 178ff.
- 8 H.C. Clark, *Adv. Fluorine Chem.*, 3 (1963) 28.
- 9 H. Oberhammer, *J. Fluorine Chem.*, 23 (1983) 147.
- 10 R. Eujen und A. Patorra, *J. Organomet. Chem.*, 438 (1992) 57.
- 11 R. Eujen und A. Patorra, *J. Organomet. Chem.*, 438 (1992) C1.
- 12 R. Eujen und A. Patorra, unveröffentlicht.
- 13 R. Duffy, J. Feeney und A.K. Holliday, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1144.
- 14 W.E. Becker und S.E. Cook, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6264.
- 15 E. Amberger und R. Hönigschmid-Grossich, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1673.
- 16 W.P. Neumann und K. Kühnlein, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 808.
- 17 U. Thurmann, *Dissertation*, Universität-GH Wuppertal, 1989.
- 18 R. Eujen, N. Jahn und U. Thurmann, *J. Organomet. Chem.*, 465 (1994) 153.
- 19 D.P. Arnold und P.R. Wells, *J. Organomet. Chem.*, 111 (1976) 285.
- 20 F.E. Laufs, *Dissertation*, Universität-GH Wuppertal, 1986.
- 21 E.W. Abel, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1973, S. 105ff.
- 22 W. Dukat und D. Naumann, *Rev. Chim. Min.*, 23 (1986) 589.
- 23 R. Eujen und N. Jahn, in Vorbereitung.
- 24 B. Wrackmeyer und K. Horchler, *Annual Rep. NMR Spectrosc.*, 22 (1990) 249.
- 25 R. Eujen und R. Mellies, *J. Fluorine Chem.*, 22 (1983) 263.