

## HEXAALKYLPLUMBOSILOXANE

HUBERT SCHMIDBAUR UND HERMANN HUSSEK

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn (Deutschland)*

(Eingegangen den 25. Juni 1963)

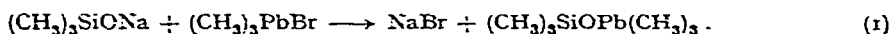
Unsere bisherigen Arbeiten über monomere Modells-substanzen der Verbindungsklassen der Alkygermano- und Alkylstannosiloxane<sup>1-3</sup> hatten sich in vieler Hinsicht als lohnend und aufschlussreich erwiesen, und es lag deshalb nahe, derartige Untersuchungen auch auf analoge Alkylplumbosiloxane auszudehnen. Dies war besonders wünschenswert, nachdem dieser Verbindungstyp in der Literatur mit ganz wenigen Ausnahmen bisher nicht beschrieben wurde<sup>3,4</sup>. Zwar hatte es nicht an Versuchen gefehlt, modifizierte Siloxanpolymere mit Organobleistruktur-elementen darzustellen, jedoch haben diese Versuche zum Verständnis der zu diskutierenden Struktur- und Bindungsverhältnisse naturgemäss nur wenig beitragen können<sup>4</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wird über die erstmalige Darstellung von vier definiert zusammengesetzten und übersichtlich aufgebauten Hexaalkylplumbosiloxanen, also des einfachsten Verbindungstyps mit Si-O-Pb-struktureinheit, berichtet. Diese Verbindungen werden hinsichtlich ihrer typischen Eigenschaften untersucht und ihre IR- und NMR-spektren zugeordnet und diskutiert.

## DARSTELLUNG

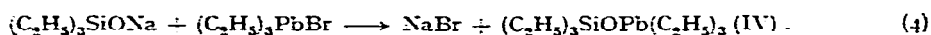
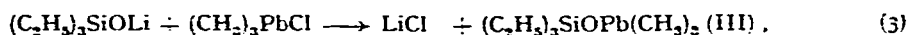
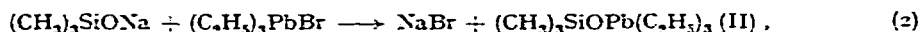
Die zur Synthese anderer Organoheterosiloxane mit Erfolg angewendete Umsetzung von Alkylsilanolaten mit Organometallhalogeniden<sup>1-6</sup> ist im Prinzip auch auf die Darstellung von Alkylplumbosiloxanen übertragbar. Im Falle der Alkylbleihalogenide wurde hier jedoch eine wesentliche Einschränkung beobachtet, nachdem sich Dialkylbleidihalogenide und Alkylbleitrihalogenide als sehr wenig reaktiv erwiesen und einer Einführung von Alkylsiloxygruppen am Blei unter vergleichbaren Bedingungen nicht zugänglich waren. Lediglich Trialkylbleihalogenide reagierten in allen untersuchten Beispielen glatt und lieferten die gesuchten Produkte in befriedigenden Ausbeuten. (Die mangelnde Reaktionsbereitschaft der Verbindungen  $R_2PbX_2$  und  $RPbX_3$  ( $R = \text{Alkyl}$ ,  $X = \text{Halogen}$ ) dürfte jedoch vorwiegend auf die fast völlige Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln zurückzuführen sein. Versuche zur Klärung dieser Frage werden weitergeführt.)

*Hexamethylplumbosiloxan (I)*, das Grundglied der homologen Reihe, entsteht schon bei Raumtemperatur in rascher Reaktion bei der Umsetzung ätherischer Lösungen von Natriumtrimethylsilanolat und Trimethylbromplumban im Molverhältnis 1:1 nach der Gleichung:



Voraussetzung für ein Gelingen der Reaktion ist wie bei den analogen Ge- und Sn-derivaten, ein vollständiger Ausschluss von Feuchtigkeit, hier aber auch zusätzlich von starkem Lichteinfluss.

Die entsprechenden Verbindungen (II)–(IV) sind auf analoge Weise aus den zu Grunde liegenden Bausteinen nach den Gleichungen (2)–(4) darstellbar:



Nach Filtration vom gebildeten Alkalichlorid und Abdestillieren des Lösungsmittels können die Verbindungen (I)–(IV) in reiner Form isoliert werden.

#### EIGENSCHAFTEN

Die Alkylplumbosiloxane (I)–(IV) sind ausnahmslos farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten von unerträglichem Geruch und hoher Toxizität. Zu ihrer Handhabung müssen daher ausreichende Vorsichtsmassnahmen getroffen werden. Die überraschend grosse Flüchtigkeit der Verbindungen, ihre hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln (auch im Lipoid) und ihre hohe Reaktivität als bleifunktionelle Organobleiverbindungen lässt eine Warnung angebracht erscheinen.

TABELLE I

SIEDEPUNKTE UND CHEMISCHE ANALYSE DER HEXAALKYLPLUMBOSILOXANE

Formel, Nr.	Sdp. °C/mm	Analysen			
		%, C		%, H	
		gef.	ber.	gef.	ber.
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOPb}(\text{CH}_3)_3$ , (I)*	172.7/20 73.10	19.15	21.15	5.35	5.28
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOPb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , (II)	111.5/10	28.60	28.20	6.09	6.27
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOPb}(\text{CH}_3)_3$ , (III)	95.1	27.70	28.20	6.41	6.27
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOPb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , (IV)	100.1	34.70	33.88	7.32	7.06

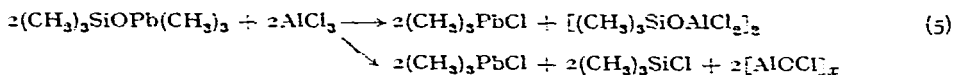
\* Schmp.  $-1^\circ\text{C}$ .

Die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen sind in Tabelle I zusammengestellt. Demnach weisen alle Substanzen trotz relativ grosser Molekulargewichte niedrige Siedepunkte auf und lassen sich destillieren. (I) ist selbst unter Normaldruck noch ohne Zersetzung destillierbar, wenn die Operation unter trockener Inertgasatmosphäre durchgeführt wird. Bei Gegenwart von Sauerstoff kommt es bei ca.  $140^\circ$  zu Explosionen unter Ausstossen schwarzer Bleiwolken. Bei Normalbedingungen und unter Ausschluss von Licht und Feuchtigkeit sind die Verbindungen lange unverändert haltbar. (I) kristallisiert beim Abkühlen auf etwa  $0^\circ$  zu schönen farblosen Nadeln, (II)–(IV) kristallisieren erst bei sehr tiefen Temperaturen. Die hohe Flüchtigkeit der Verbindungen [(I) ist bei Raumtemperatur im Hochvakuum merklich transportierbar] schliesst unter

diesen Bedingungen eine Assoziation der Plumbosiloxane ziemlich sicher aus, wie das schon bei analogen Zinnverbindungen der Fall war<sup>2</sup>. Offensichtlich weist auch der Sauerstoff in Heterosiloxanen mit Ge, Sn und Pb als Heteroatomen wie in Siloxanen nur geringen Donatorcharakter auf, während etwa Stannoxanverbindungen spontan stabile Koordinationsdimere bilden<sup>7</sup>. Lediglich in Heterosiloxanen mit koordinativ stark ungesättigten Heteroatomen wie Al, Ga, Fe, etc., tritt ebenfalls Dimerisation ein<sup>8</sup>.

Im Gegensatz zu ihrer überraschenden thermischen Stabilität sind Alkylplumbosiloxane chemisch sehr reaktionsfähig und gegen heterolytische Angriffe jeder Art sehr empfindlich. Sie werden von Wasser, Alkoholen und anderen protonenaktiven Agentien rasch solvolysiert unter Bildung von Trialkylbleihydroxid bzw. -alkoxid etc. Auch Säureanhydride und -halogenide reagieren stürmisch unter totaler Zerlegung der Moleküle zu Organobleisalzen und Organosilylestern bzw. Organohalogenisilanen.

Wasserfreies Aluminiumchlorid reagiert bei Normalbedingungen explosionsartig mit (I) unter Abscheidung eines Bleispiegels. Wird die Umsetzung bei sehr tiefen Temperaturen stark gemässigt, so entsteht in übersichtlicher Reaktion praktisch quantitativ Trimethylchlorplumban und als Nebenprodukte hauptsächlich Trimethylsilyoxyaluminiumdichlorid<sup>9-11</sup> neben etwas Trimethylchlorsilan und Aluminiumoxychlorid:



Auch diese Reaktion verläuft also fast ausschliesslich unter primärer Pb-O-spaltung. Aus diesen Experimenten und dem allgemeinen chemischen Verhalten der Alkylplumbosiloxane ist ersichtlich, dass die chemische Reaktivität der Si-O-Pb-gruppierung weitgehend von der Pb-O-bindung bestimmt wird, die innerhalb der Gruppe das reaktive Zentrum darstellt und gegen heterolytische Angriffe weit empfindlicher ist als die Si-O-bindung. Die folgenden spektroskopischen Untersuchungen haben diesen Befund befriedigend bestätigen können.

#### IR-SPEKTREN

Die Verbindungen (I)-(IV) weisen im Bereich von 3-15  $\mu$  charakteristische IR-spektren auf, deren wichtigste Banden in Tabelle 2 zusammengestellt und zugeordnet sind. Diese Spektren beweisen damit qualitativ, zusammen mit den Analysendaten (Tabelle 1) und den NMR-daten, eindeutig die formulierte Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen.

Unter den Schwingungen der Alkylreste am Siliciumatom sind die Werte für die Valenz- und Deformationsbewegungen von den entsprechenden Daten bei anderen Alkylheterosiloxanen nicht wesentlich verschieden<sup>2</sup>. Lediglich die Werte der Pendelschwingungen  $\rho_{\text{CH}_3}(\text{Si})$  und  $\rho_{\text{C}_2\text{H}_5}(\text{Si})$  weisen in der Reihe mit X = Si, Ge, Sn, Pb für  $\text{R}_3\text{SiONR}_3$  einen deutlichen und systematischen Anstieg auf, der bei den Plumbosiloxanen ein Maximum erreicht. Entsprechendes gilt auch für  $\nu_{\text{as}}\text{C}_3\text{Si}$  (Ref. 2).

Die für Alkylplumbosiloxane besonders charakteristische  $\nu_{\text{as}}\text{SiOPb}$ -bande ist für die Verbindungen (I)-(IV) konstant bei  $\sim 958 \text{ cm}^{-1}$  gelegen und zeigt damit eine nochmals vergrösserte Wellenlänge im Vergleich mit den regelmässig ansteigenden Werten für  $\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$ ,  $\text{R}_3\text{SiOGeR}_3$  und  $\text{R}_3\text{SiOSnR}_3$ , die auf ähnliche Effekte wie dort zurückgeführt werden muss<sup>2</sup>. Die bei der Diskussion der NMR-spektren detaillierter an-

gegebenen Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse erlauben auch eine Erklärung der erwähnten IR-daten und ihrer Gesetzmässigkeiten.

TABELLE 2  
IR-SPEKTREN DER HEXAALKYLPLUMBOILOXANE  
Alle Daten in  $\text{cm}^{-1}$  (Sch. = Schulter).

(I)	(II)	(III)	(IV)	Zuordnung
2967	2898	2898	2915	$\nu_{s,as} \text{CH}_3$
2932				$\nu_{s,as} \text{CH}_3$
—	2833	2816	2840	$\nu_{s,as} \text{CH}_2$
—	1449	1449	1449	$\delta \text{CH}_2$
—	1370	1360	1370	$\delta \text{CH}_2$
1439	1408	—	—	$\delta_{as} \text{CH}_3$
1399				$\delta_{as} \text{CH}_3$
1258	1246	1232	1227	$\delta_s \text{CH}_2(\text{Si})$
1247	1235	1232		$(\text{C}_2\text{H}_5)$
1159	1149	1149	1149	$\delta_s \text{CH}_3(\text{Pb})$
				$(\text{C}_2\text{H}_5)$
—	1015	1010	1015	} $\nu_{s-c}$
—	971	976	976	
—	935	939	935	
960	961	957	957	} $\nu_{as} \text{SiOPb}$
(1036) Sch.				
(901) Sch.				
830	826	—	—	$\rho \text{CH}_3(\text{Si})$
746	741	—	—	$\rho \text{CH}_3(\text{Si})$
781	—	778	—	$\rho \text{CH}_3(\text{Pb})$
—	—	733	730	$\rho \text{C}_2\text{H}_5(\text{Si})$
—	—	—	714	?
671	671	—	—	$\nu_{as} \text{C}_3\text{Si}$
—	671	—	673	$\rho \text{C}_2\text{H}_5(\text{Pb})$

#### NMR-SPEKTREN

Die Verbindung (I) zeigt im NMR-spektrum 2 scharfe Hauptsignale mit einer Differenz der chemischen Verschiebung von 76.5 Hz (bei 60 MHz), von denen das bei niedrigeren Feldern liegende geringere Intensität besitzt. Dieses Signal wird dafür von zwei symmetrisch angeordneten Satellitenlinien begleitet, die durch den Kopplungsvorgang  $\text{H}-\text{C}-^{207}\text{Pb}$  entstehen, und kann damit eindeutig den  $\text{CH}_3$ -gruppen am Blei zugeordnet werden. Die Resonanzlinie bei höheren Feldern besitzt zwar ebenfalls Satellitensignale, (aus dem Kopplungsvorgang  $\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si}$ ), jedoch sind diese von weit geringerer Intensität und können deshalb und wegen der sehr kleinen Kopplungskonstante erst bei hoher Auflösung nachgewiesen werden. Das Verhältnis der Flächen der Hauptsignale zusammen mit ihren Satelliten kann erwartungsgemäss zu 1:1 bestimmt werden. Zusätzlich sind für beide Resonanzen die kleinen  $\text{H}-^{13}\text{C}$ -seitensignale feststellbar, deren Kopplungskonstanten zusammen mit den übrigen Daten und denen von Vergleichssubstanzen in Tabelle 3 wiedergegeben sind.

Diese Angaben zeigen für die  $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}$ -resonanzlinie im Vergleich mit  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$  deutlich deren starke Verschiebung nach niedrigeren Feldern, verbunden mit einer starken Zunahme der Konstanten  $J(\text{HC}^{207}\text{Pb})$  und  $J(\text{H}^{13}\text{C})$ , woraus sich für diesen Übergang eine starke positive Polarisierung und eine starke Rehybridisierung des Bleiatoms (in

Richtung auf das Extrem eines Trimethylblei-kations) ergibt. Eine ähnliche Zunahme des *s*-charakters der Metallvalenzen war in geringerem Masse auch bei den Stannosiloxanen beobachtet worden<sup>2</sup>. Diesem Vorgang entspricht auch hier gut die gefundene *zunehmende* Abschirmung der Protonen am Silylrest und eine *Abnahme* der  $J(\text{HC}^{29}\text{Si})$ - und  $J(\text{H}^{13}\text{C})$ - werte dieser Gruppe im Vergleich mit  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  oder  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ , die einer umgekehrten Polarisierung und Rehybridisierung der Siliciumatome zukommen (Tabelle 3).

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN DER NMR-SPEKTREN VON (I) UND VERGLEICHSSUBSTANZEN

(Alle Daten in Hz bei 60 MHz, TMS als int. Standard)

Nr.	Formel	$\text{PbR}_3$			$\text{SiR}_3$		
		$\delta$	$J(\text{H}^{13}\text{C})$	$J(\text{HC}^{207}\text{Pb})$	$\delta$	$J(\text{H}^{13}\text{C})$	$J(\text{HC}^{29}\text{Si})$
	$(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$	-43.8	135.3	61.0	—	—	—
	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	—	—	—	≡0.0	118.5	6.78
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	—	—	—	-3.5	118.0	6.86
(I)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOPb}(\text{CH}_3)_3$	-73.0	136.0	69.5	+3.5	115.5	6.69

Ganz analoge Verhältnisse werden auch bei den Singulettsignalen der Methylgruppen der Verbindungen (II) und (III) beobachtet, deren chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten, soweit sie bestimmt werden konnten, denen von (I) weitgehend entsprechen (Tabelle 4).

Das bei (III) für die Äthylgruppen am Siliciumatom auftretende  $A_3B_2$ -multiplett gleicht in seiner Struktur sehr dem schon für  $(\text{CH}_3)_3\text{SnOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  beschriebenen<sup>2</sup>. Seine Auflösung bereitet bei Bezugnahme auf die Arbeiten von Corio<sup>12</sup> und das Verfahren von Narasimhan und Rogers<sup>13</sup> keine nennenswerten Schwierigkeiten (Tabelle 4). Das Äthylmultiplett der Verbindung (II) (Fig. 2) ist durch die Spin-Spin-wechselwirkung der Protonen mit den Isotopen  $^{207}\text{Pb}$  auf ein  $(A_3B_2 + A_3B_2X)$ -system erweitert. Es eignet sich durch die grossen Kopplungskonstanten  $\text{H}-^{207}\text{Pb}$  vorbildlich zu einer Lösung und Zuordnung des Hauptmultipletts ( $A_3B_2$ ) allein aus der Lage der Satellitentriplett- und -quartettlinien des  $A_3B_2X$ -teils, wie das vor kurzem auch von anderen Autoren am Beispiel des  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$  durchgeführt wurde<sup>14, 16, 17</sup>.

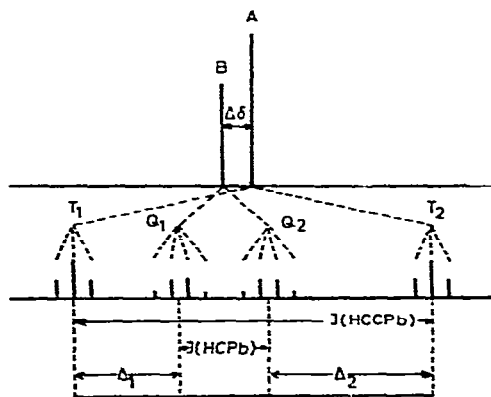


Fig. 1.

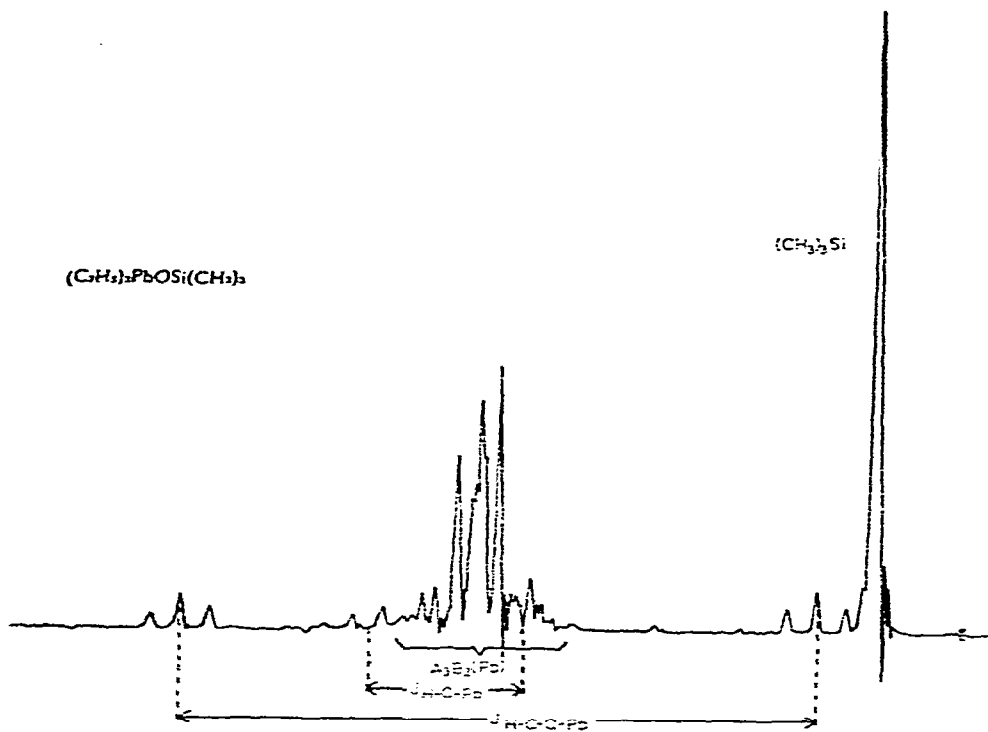


Fig. 2.

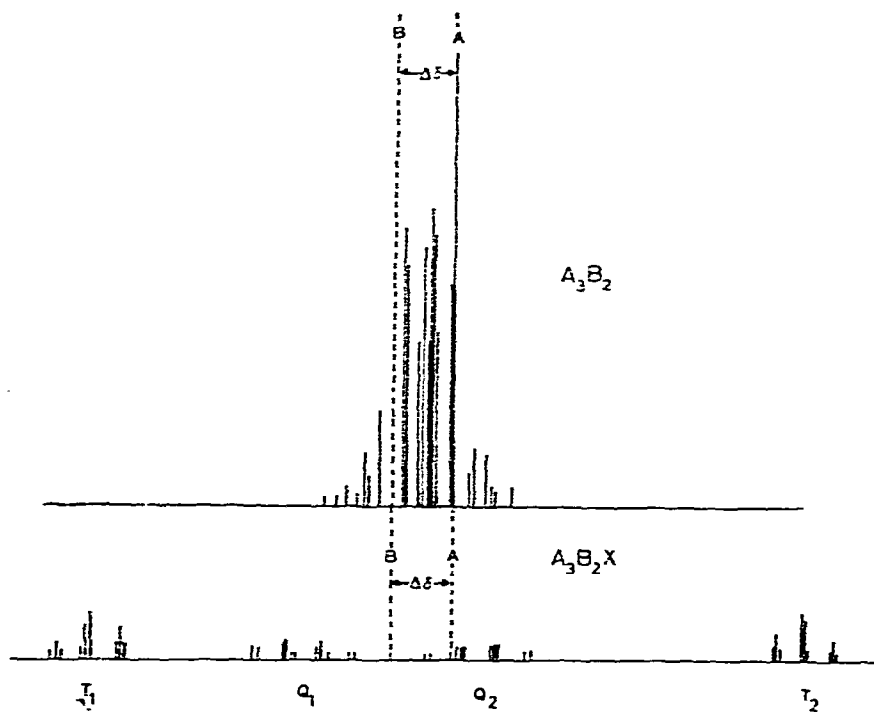


Fig. 3.

Nach der Figur 1 ergibt sich aus der Lage der beiden Triplettsysteme  $T_1$  und  $T_2$ , die von dem übrigen Linienblock klar getrennt sind, direkt die Konstante  $J(\text{HCC}^{207}\text{Pb})$  sowie, aus Symmetriegründen, die relative Lage der nicht durch Spinwechselwirkung mit Bleiatomen aufgespaltenen Signale der Methylprotonen A und damit auch deren chemische Verschiebung  $\delta_{\text{CH}_3}$  gegen Tetramethylsilan. Ausser  $T_1$  und  $T_2$  sind bei hoher Auflösung auch die Quartettsysteme  $Q_1$  und  $Q_2$  an den Rändern des Multipletts eben noch erkennbar und ihre Verschiebungen  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$  gegenüber  $T_1$  und  $T_2$  sowie ihre Kopplungskonstante  $J(\text{HC}^{207}\text{Pb})$  können direkt bestimmt werden. Die mathematischen Beziehungen:

$$1/2 J(\text{HCC}^{207}\text{Pb}) = 1/2 J(\text{HC}^{207}\text{Pb}) + \Delta\delta + \Delta_1, \text{ und}$$

$$1/2 J(\text{HCC}^{207}\text{Pb}) = 1/2 J(\text{HC}^{207}\text{Pb}) + \Delta_2 - \Delta\delta,$$

erlauben nun in zweifacher Weise eine Berechnung der internen Verschiebungsdifferenz  $\Delta\delta$  des Multipletts und der chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{CH}_2}$ <sup>17</sup>. Die Kopplungskonstante  $J(\text{HCCH})$  kann schliesslich aus dem Abstand zweier beliebiger benachbarter Linien der Satellitenmultipletts entnommen werden und damit sind alle zur Beschreibung des Spektrums nötigen Parameter bekannt. Die mit diesen Daten ausgeführten Computerberechnungen ergaben eine gute Übereinstimmung des experimentellen und berechneten Spektrums (Fig. 3).

Das Spektrum der Verbindung (IV) besteht schliesslich aus dem  $\text{A}_3\text{B}_2$ -multiplett der  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}$ -gruppen und dem  $(\text{A}_3\text{B}_2 + \text{A}_3\text{B}_2\text{X})$ -system der  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb}$ -gruppen, die sich hier bereits teilweise überlagern (Fig. 4) ( $T_2$  liegt über  $\text{A}_3\text{B}_2$ ). Bei hoher Auflösung und vergleichender Betrachtung mit den Spektren (II) und (III) lassen sich jedoch auch diese Multiplettsysteme in analoger Weise zuordnen und auswerten (Tabelle 4). Es zeigt sich dann, dass die erhaltenen Daten recht gut denen des (II) und (III) entsprechen und die zur Kontrolle ausgeführten Computerberechnungen bestätigen die Richtigkeit der gefundenen Werte (Fig. 4, 5).

Die in Tabelle 4 zusammengestellten Daten von (II), (III) und (IV) und die der Vergleichssubstanzen  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ <sup>2</sup> weisen ähnliche Zusammenhänge auf wie die des (I) in Tabelle 3, oder die analoger Ge- und Sn-Verbindungen<sup>2</sup>. Die Effekte sind hier jedoch am stärksten ausgeprägt. Der hohe Silanolat-charakter der Plumbosiloxane, d. h. die starke Polarisierung im Sinne von  $\text{R}_3\text{Pb}^{\ominus} \dots \ominus\text{O}-\text{SiR}_3$ , finden ihren Ausdruck in einer grossen positiven Verschiebung der Signale der  $\text{CH}_2(\text{Si})$ - und sogar der  $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{Si})$ -protonen, während gleichzeitig die Signale der Alkylbleireste nach niedrigeren Feldern rücken. Die damit verbundene Rehybridisierung der Bleiatome lässt die  $J(\text{HCCPb})$ -werte um über 30 %, die  $J(\text{HCPb})$ -werte des (I) und (III) [gegenüber  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ ] um über 15 % grösser werden. Auffallend jedoch ist die unerwartete Konstanz von  $J(\text{HCPb})$  in  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ , (II) und (III), für die bisher keine Erklärung gegeben werden kann. Ein Kompensationseffekt, hervorgerufen durch die umgekehrten Vorzeichen der einzelnen Kopplungskonstanten, dürfte die wahrscheinlichste Ursache sein.

#### SCHLUSSFOLGERUNG

Die chemischen Eigenschaften und die spektroskopischen Daten der vorliegenden Arbeit haben damit gezeigt, dass Alkylplumbosiloxanen innerhalb der Reihe der Alkylheterosiloxane mit Elementen der 4. Gruppe des Periodensystems die geringste

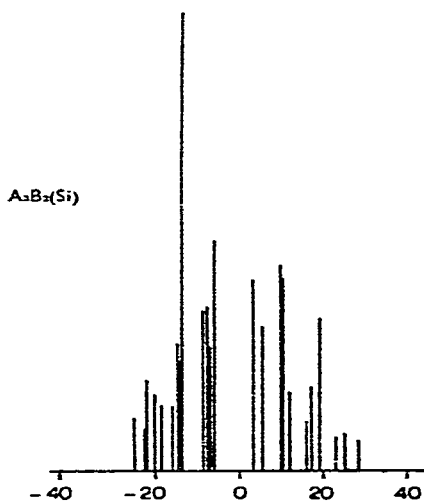
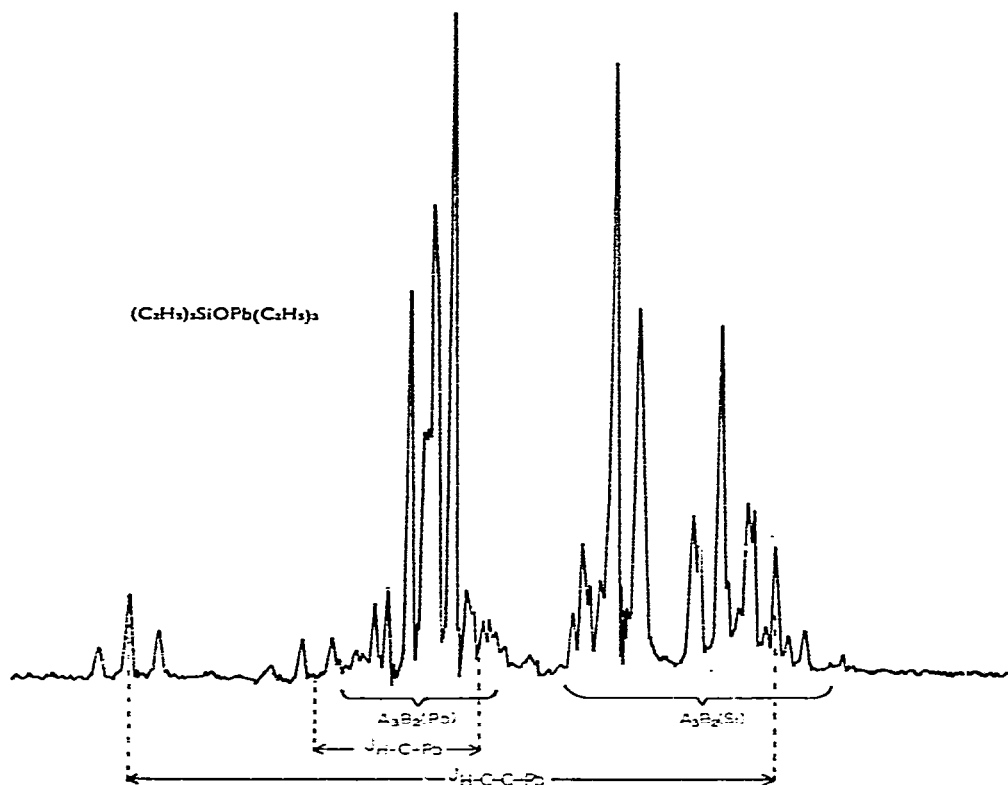


Fig. 5.

Stabilität zukommt. Sowohl hinsichtlich ihrer thermischen Belastbarkeit wie auch ihrer chemischen Resistenz sind sie den Alkylstannosiloxanen ebenso unterlegen wie diese den analogen Alkylgermanosiloxanen und letztere wieder den reinen Siloxanen.



TABELLE 4  
 CHEMISCHE VERSUEBUNGEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN DER ALKYLPLUMBOSILOXANE (II), (III) UND (IV)  
 (Alle Daten in Hz bei 60 MHz gegen TMS als int. Standard)

Nr.	Formel	$\text{PbK}_6$				$\text{SiK}_6$			
		$\delta\text{CH}_3$	$\delta\text{CH}_2$	$J(\text{HCPb})$	$J(\text{HCCPb})$	$\delta\text{CH}_3$	$\delta\text{CH}_2$	$J(\text{HCCSi})$	$J(\text{HCCSi})$
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}^{\text{II}}$	?	?	41,0	125,0	8,00	---	---	---
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}^{\text{IV}}$	---	---	---	---	---	---	---	---
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiO}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	---	---	---	---	---	---	---	---
(II)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOPb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	---	---	41,90	168,8	7,93	+5,0	---	---
(III)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOPb}(\text{CH}_3)_3$	---	---	69,0	---	---	---	---	---
(IV)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOPb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	---	---	42,80	170,8	7,93	---	---	---

Es sei hier besonders darauf hingewiesen, dass alle Änderungen der chemischen und spektroskopischen Daten systematisch in der Reihenfolge Si-Ge-Sn-Pb eintreten und keinerlei "Alternieren" zu beobachten war, wie das aus neueren Elektronegativitätsangaben hätte vermutet werden können<sup>19</sup>. Eine Diskussion dieser Beziehung und ihrer Gültigkeit bleibt weiteren Arbeiten vorbehalten<sup>19, 20</sup>.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur Beschreibung der *präparativen Versuche* genügt die in der Arbeit über Alkylgermanosiloxane gegebene allgemeine Vorschrift, wobei nur an Stelle der dort verwendeten Alkylhalogengermane die analogen Trialkylhalogenplumbane einzusetzen sind, wie das in der Tabelle 5 für die Verbindungen (I)-(IV) vorgesehen ist.

TABELLE 5  
ANSÄTZE UND AUSBEUTEN DER DARSTELLUNGEN DER ALKYLPLUMBOSILOXANE

Nr.	Silberkomponente		Diäthyläther ml	Bleikomponente		Diäthyläther ml	Ausbeute	
	g	Mol		g	Mol		g	%, d.Th.
(I)	NaOSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 2.24	0.02	20	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PbBr 6.64	0.02	20	5.2	76.2
(II)	NaOSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 2.71	0.025	30	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PbBr 9.17	0.025	30	7.88	84
(III)	NaOSi(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> 1.54	0.01	25	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PbCl 2.87	0.01	25	3.02	78.9
(IV)	NaOSi(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> 1.28	0.0083	15	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PbBr 3.11	0.0083	25	3.02	85

Zur Aufnahme der *IR-Spektren* wurden die Verbindungen unter Ausschluss von Feuchtigkeit zwischen Natriumchloridplatten gebracht und in einem Perkin-Elmer-Infrarotspektrometer vermessen. Die *NMR-Spektren* wurden in einem Varian-A-60-Spektrometer bei 60 MHz an 5-10%igen Lösungen der Substanzen in Tetrachlorkohlenstoff gegen Tetramethylsilan als internem Standard vermessen. Es gelten die üblichen Fehlergrenzen.

#### DANK

Herrn Professor Dr. MAX SCHMIDT sind wir für die grosszügige Förderung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet. Gleichfalls danken wir dem NMR-laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München unter Prof. Dr. E. O. FISCHER und Priv. Doz. Dr. H. P. FRITZ für die Erlaubnis zur Ausführung eines Teils unserer Messungen am dortigen Gerät. Fr. H. HUMMEL danken wir für die Aufnahme einiger Spektren und Herrn Dipl. Chem. C. KREITER für die Programmierung der Computerberechnungen.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von Trialkylhalogenplumbanen mit Alkalitrialkylsilanolaten wurden die Hexaalkylplumbosiloxane (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOPb(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiOPb(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOPb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiOPb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> als erste und einfachste Vertreter dieser

Verbindungsklasse dargestellt. Ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften werden beschreiben, ihre IR- und NMR-spektren zugeordnet und die vorliegenden Struktur- und Bindungsverhältnisse diskutiert.

## SUMMARY

A series of novel hexaalkylplumbosiloxanes, having the formulae  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPb}(\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOPb}(\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  and  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOPb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , was prepared from the reactions of trialkylhaloplumbanes with alkali trialkylsilanolates in high yields. The physical and chemical properties of these basic members of this class of compounds are reported, their IR and NMR spectra are assigned and discussed.

## LITERATUR

- 1 H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1138, 1349, 2137; *Angew. Chem.*, 73 (1961) 408.
- 2 H. SCHMIDBAUR UND H. HUSSEK, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 235, 244.
- 3 H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2963.
- 4 A. J. BARRY, H. N. BECK, D. C. BRADLEY, R. K. INGHAM UND H. GILMAN, in F. G. A. STONE UND W. A. G. GRAHAM, *Inorganic Polymers*, Academic, New York, 1961, S. 285-445.
- 5 H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 655.
- 6 H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 328.
- 7 R. OKAWARA, *Proc. Chem. Soc.*, (1961) 383.
- 8 H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1069, 3600.
- 9 N. F. ORLOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 114 (1957) 1033.
- 10 F. SCHINDLER, Diplomarbeit, München, 1963; H. SCHMIDBAUR UND F. SCHINDLER, unveröffentlicht.
- 11 A. H. COWLEY, F. S. FAIRBROTHER UND N. SCOTT, *J. Chem. Soc.*, (1959) 717.
- 12 P. L. CORIO, *Chem. Rev.*, 60 (1960) 363.
- 13 P. T. NARASIMHAN UND M. T. ROGERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1961) 5883.
- 14 E. B. BAKER, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 960.
- 15 B. R. MCGARVEY UND G. SLOMP, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 1586.
- 16 R. E. DESSY, T. J. FLAUTI, H. H. JAFFE UND G. F. REYNOLDS, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 1422.
- 17 P. T. NARASIMHAN UND M. T. ROGERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 34.
- 18 A. L. ALLRED UND E. G. ROCHOW, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 269.
- 19 R. S. DRAGO, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 15 (1960) 237.
- 20 E. A. V. EBSWORTH, *Volatile Silicon Compounds*, Pergamon, Oxford, 1963, S. 8f.

*J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 257-267