

## Short Communications

---

### Spektroskopische Untersuchungen an organometallischen Verbindungen

#### XXIII\*. Neue bleiorganische Verbindungen und ihre Kernresonanzspektren

In der letzten Zeit beschäftigten uns Untersuchungen über die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten zwischen dem Bleisotop 207 und verschiedenen Protonen organischer Liganden, insbesondere des Cyclopentadienylrestes. Erstmals wurden hierbei die Verbindungen Trimethyl-cyclopentadienyl-plumban, Dimethyl-dicyclopentadienyl-plumban und Triäthyl-cyclopentadienyl-plumban in benzolischen Lösungen erhalten.

Als Ausgangssubstanzen dienten die reinen Methyl- bzw. Äthyl-chloro-plumbane, die in absolutem Benzol bei Raumtemperatur in heterogener Reaktion mit Natrium-cyclopentadienyl unter Rühren in Stickstoffatmosphäre umgesetzt wurden. Die Reaktionsdauer betrug je nach Ansatz ein bis drei Stunden. Es wurde unter Stickstoff abfiltriert, die Lösung eingeeengt und dann direkt ein Kernresonanzspektrum der Lösung aufgenommen. Die Lösungen der drei oben genannten Substanzen zeigten sich bei Raumtemperatur selbst unter Stickstoffatmosphäre äusserst unbeständig, ihre Farbe war im Falle des Trimethyl-cyclopentadienyl-plumbans und des Dimethyl-dicyclopentadienyl-plumbans tief gelb, im Falle des Triäthyl-cyclopentadienyl-plumbans gelb-braun. Trimethyl-cyclopentadienyl-plumban konnte aus absolutem Diäthyläther unter 0° C als gelber, kristalliner Festkörper isoliert werden, der sich beim Erwärmen über 10° C unter Abscheidung eines Bleispiegels zersetzte.

Als Strukturbeweis für die oben genannten Verbindungen dienten ihre Kernresonanzspektren. Die Spektren der Methyl-cyclopentadienyl-plumbane zeigen sowohl für die Methyl- wie auch für die Cyclopentadienylprotonen nur jeweils ein scharfes, von zwei Satelliten begleitetes Protonenresonanzsignal. Dieses eine Signal wird auch bei anderen als lokalisiert  $\sigma$ -gebunden angenommenen Cyclopentadienylliganden in Verbindungen wie Triäthylphosphin-cyclopentadienyl-kupfer und Dicyclopentadienyl-quecksilber beobachtet.

Die Kernresonanzspektren der bereits genannten Verbindungen und ferner die Spektren des Tetramethyl- und des Tetraäthyl-plumbans, der Trimethyl-halogeno-plumbane und des Trimethyl-hydroxy-plumbans wurden vermessen und in der Tabelle dargestellt. Alle "chemical shifts",  $\delta$ , sind, relativ zu internem Tetramethylsilan nach tieferen Feldern, in Hertz angegeben, ebenfalls ist die Satellitenbreite, d.h., die Kopplungskonstante zwischen dem Bleisotop 207 und den Protonen der organischen Liganden, in Hertz angegeben.

---

\* XXII. Mittlg.: U. G. STOLBERG UND H. P. FRITZ, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, im Erscheinen.

Die Messungen mit einem Varian A-60-NMR-Spektrometer wurden bei 60 MHz und  $24.5^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten wurden auf übliche Weise mittels der Seitenband-Methode bestimmt. Die Fehler betragen  $\pm 0.2$  Hz. Lösungsmittel und Konzentrationen sind in der Tabelle angeführt.

TABELLE I

Verbindung	$\delta(\text{Hz})$		Pb-H-Kopplungskonst.			Lösungs- mittel	Konz.
	$\text{CH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5$	OH	Pb- $\text{CH}_2$	Pb- $\text{C}_2\text{H}_5$		
$(\text{CH}_3)_3\text{PbC}_2\text{H}_5$	36	36.4		58	25	$\text{C}_6\text{H}_6$	20%
$(\text{CH}_2)_2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	25	368		54	27	$\text{C}_6\text{H}_6$	20%
$(\text{CH}_3)_3\text{PbF}$	80			81		$\text{CHCl}_3$	ges.
$(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$	97.5			70		$\text{CHCl}_3$	ges.
$(\text{CH}_2)_2\text{PbBr}$	105			68		$\text{CHCl}_3$	ges.
$(\text{CH}_3)_3\text{PbI}$	110.5			63		$\text{CHCl}_3$	ges.
$(\text{CH}_2)_2\text{PbOH}$	92		45.5	76		$\text{CHCl}_3$	ges.
$(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$	39			62		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	50%

  

Verbindung	$\delta(\text{Hz})$		Pb-H-Kopplungskonst.			Lösungs- mittel	Konz.
	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	Pb- $\text{CH}_2$	Pb- $\text{CH}_2$	Pb- $\text{C}_2\text{H}_5$		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}$	88.5		125	41		TMS	50%
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PbC}_2\text{H}_5$	94.5	369	154	37	17	$\text{C}_6\text{C}_6$	50%

Herrn Prof. E. O. FISCHER danken wir für die Überlassung des NMR-Spektrometers, das vom *Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung* zur Verfügung gestellt wurde. Herrn Dr. COFFIELD, Ethyl Corp. Detroit, Mich., sind wir für die grosszügige Spende von Tetramethyl-plumban zu grossem Dank verpflichtet.

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München*  
(Deutschland)

H. P. FRITZ  
K.-E. SCHWARZHANS

Eingegangen den 28. Juni 1963