

Journal of Organometallic Chemistry, 438 (1992) 57–75
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22796

Trifluormethylsubstituierte Plumbane. Synthese, Eigenschaften und NMR-Spektren der Verbindungen $(\text{CF}_3)_n\text{PbR}_{4-n}$ ($n = 1-3$) und $(\text{CF}_3)_n\text{PbR}_{3-n}\text{X}$ ($n = 1, 2$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{X} = \text{Hal}$)

R. Eujen und A. Patorra

Fachbereich 9 – Anorganische Chemie, Universität – GH, W-5600 Wuppertal 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 13. März 1992)

Abstract

Trifluoromethylated derivatives of lead, $(\text{CF}_3)_n\text{PbR}_{4-n}$ ($n = 1-3$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), have been prepared by a stepwise halide/ CF_3 exchange from $(\text{CF}_3)_n\text{PbR}_{3-n}\text{X}$ ($n = 0-2$) and donor-stabilized $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$. Upon treatment of CF_3PbR_3 and $(\text{CF}_3)_2\text{PbR}_2$ with halides under mild conditions, selective cleavage of the $\text{Pb}-\text{C}(\text{H})$ bond and formation of the corresponding alkyl(trifluoromethyl)haloplumbanes were achieved, whereas with $(\text{CF}_3)_3\text{PbMe}$ only $(\text{CF}_3)_2\text{PbMeX}$ was obtained. The direct exchange of alkyl and trifluoromethyl groups was observed for the systems $\text{PbR}_4/(\text{CF}_3)_n\text{E}$ ($\text{E} = \text{Hg}, \text{Ge}, \text{Sn}$), $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$ being the most efficient CF_3 transfer reagent. All compounds were characterized by vibrational, mass and multinuclear NMR spectroscopy. The NMR coupling constants ${}^nJ(^{207}\text{Pb}-\text{E})$ ($\text{E} = {}^{19}\text{F}, {}^1\text{H}, {}^{13}\text{C}$), which vary strongly with solvents and substituents, have been determined along with their absolute signs. Linear correlations were found between ${}^1J(^{207}\text{Pb}-\text{CF}_3)$ and ${}^2J(^{207}\text{Pb}-\text{F})$ or ${}^2J(^{207}\text{Pb}-\text{F})$ and ${}^2J(^{119}\text{Sn}-\text{F})$ of homologous trifluoromethylated stannanes, respectively.

Zusammenfassung

Trifluormethylblei-Verbindungen, $(\text{CF}_3)_n\text{PbR}_{4-n}$ ($n = 1-3$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), wurden durch stufenweisen Austausch von Halogenatomen gegen CF_3 -Gruppen ausgehend von den Halogeniden $(\text{CF}_3)_n\text{PbR}_{3-n}\text{X}$ ($n = 0-2$, $\text{R} = \text{Methyl}, \text{Ethyl}$) und donorstabilisiertem $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ synthetisiert. Während die Halogenierung des CF_3PbR_3 und $(\text{CF}_3)_2\text{PbR}_2$ unter milden Bedingungen zur bevorzugten Spaltung der $\text{Pb}-\text{C}(\text{H})$ -Bindung und Bildung der entsprechenden Alkyl(trifluormethyl)halogenplumbane führt, wird im $(\text{CF}_3)_3\text{PbMe}$ selektiv eine $\text{Pb}-\text{CF}_3$ -Bindung gespalten. Der direkte Austausch zwischen Alkyl- und CF_3 -Gruppen wurde NMR-spektroskopisch in den Systemen $\text{PbR}_4/(\text{CF}_3)_n\text{E}$ ($\text{E} = \text{Hg}, \text{Ge}, \text{Sn}$) untersucht, wobei $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$ das effektivste Übertragungsreagens ist. Die Verbindungen wurden durch Schwingungs-, Massen- und Kernresonanzspektroskopie charakterisiert. Die Spin-Kopplungskonstanten unter Einbeziehung des ${}^{207}\text{Pb}$ -Kerns weisen eine starke Abhängigkeit sowohl von den Substituenten als auch vom Lösungsmittel auf. Lineare Korrelationen wurden zwischen den ${}^1J(^{207}\text{Pb}-\text{CF}_3)$ - und ${}^2J(^{207}\text{Pb}-\text{F})$ - bzw. den ${}^2J(^{207}\text{Pb}-\text{F})$ - und ${}^2J(^{119}\text{Sn}-\text{F})$ -Kopplungen gefunden, wobei ein Vorzeichenwechsel für die ${}^1J(\text{PbC})$ -Kopplung durch 2D-Korrelation bestätigt werden konnte.

Correspondence to: Professor R. Eujen.

Einleitung

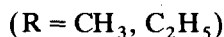
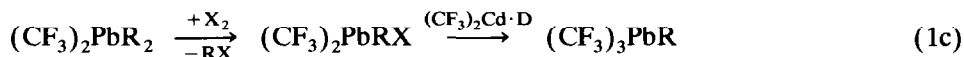
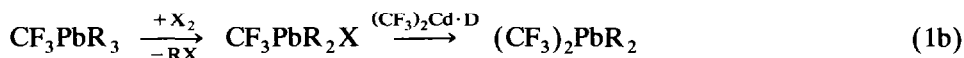
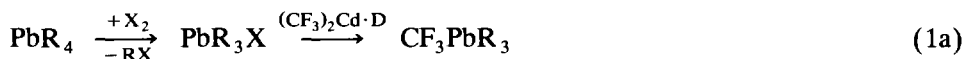
Trifluormethylsubstituierte Plumbane, $(CF_3)_n PbR_{4-n}$, sind bislang nur sehr eingeschränkt zugänglich und daher auch nur unzulänglich charakterisiert. Lediglich $CF_3 PbMe_3$ konnte in präparativem Maßstab durch CF_3 -Gruppenübertragung mittels $(CF_3)_2 Hg$ [1] bzw. $(CF_3)_2 Cd \cdot D$ [2] synthetisiert werden. Höher trifluormethylsubstituierte Plumbane sowie das $(CF_3)_4 Pb$ wurden in jüngster Zeit durch Reaktion von $PbMe_4$ bzw. $PbCl_2$ mit CF_3 -Radikalen im Milligrammaßstab dargestellt [3,4].

Während $(CF_3)_4 Sn$ direkt durch Trifluormethylierung von $SnBr_4$ zugänglich ist [5], scheidet diese Möglichkeit zur Darstellung des $(CF_3)_4 Pb$ infolge der Instabilität der Tetrahalogenplumbane PbX_4 aus. Aufgrund der elektronischen Ähnlichkeit einer CF_3 -Gruppe und eines Halogens ist ferner zu erwarten, daß Halogenderivate des Typs $(CF_3)_n PbX_{4-n}$ insbesondere für die schwereren Halogenide gegenüber Abspaltung von $CF_3 X$ oder X_2 instabil sind.

Synthesemöglichkeiten, die nicht an eine primäre Erzeugung von CF_3 -Radikalen geknüpft sind, beinhalten einen Transfer von CF_3 -Gruppen durch (a) den Austausch von Halogenatomen gegen CF_3 -Gruppen, ausgehend von Alkylhalogenplumbanen des Typs $R_{4-n} PbX_n$, bzw. (b) in Analogie zu den CH_3/CF_3 -Austauschreaktionen bei den Systemen $ZnMe_2/(CF_3)_2 Hg$ [6], $CdMe_2/(CF_3)_2 Hg$ [7] und $CdMe_2/CF_3 I$ [8] den Austausch einer oder mehrerer Alkylgruppen gegen CF_3 -Gruppen, ausgehend von Tetraalkylplumbanen. Beide Reaktionstypen erfordern ein abgestuftes Potential an CF_3 -Überträgern, das insbesondere mit den per-trifluormethylierten Verbindungen $(CF_3)_2 Hg$ [9], donorstabilisiertem $(CF_3)_2 Cd$ [5,8], $(CF_3)_4 Ge$ [10] sowie $(CF_3)_4 Sn$ [5,11] verfügbar ist.

Ergebnisse und Diskussion

Im Gegensatz zu den leichteren Elementen der vierten Hauptgruppe können Alkylhalogenplumbane des Typs $R_{4-n} PbX_n$ mit $n > 1$ aufgrund ihrer Instabilität nicht als Edukte eingesetzt werden, da sie bereits bei Raumtemperatur irreversiblen Umlagerungen unterliegen, die letztlich zur Bildung von PbX_2 , PbR_4 und RX führen [12]. Infolgedessen scheidet ein direkter Austausch mehrerer Halogene gegen CF_3 -Gruppen aus, so daß die Synthese durch stufenweise Trifluormethylierung, gefolgt von einer selektiven Desalkylierung, erfolgen muß:

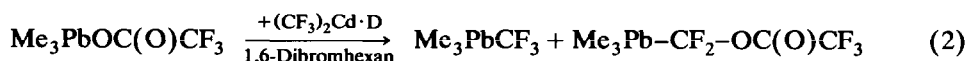


Grundsätzlich muß davon ausgegangen werden, daß die Spaltung der $Pb-C(H)$ -Bindung in Konkurrenz zur Spaltung der $Pb-CF_3$ -Bindung erfolgt. Mit größer werdender effektiver Elektronegativität des Bleiatoms, d.h. mit steigendem CF_3 - bzw. Halogengehalt, steigt die Stabilität der $Pb-C(H)$ -Bindung, während

ebenso wie bei den entsprechenden CF_3Ge - oder CF_3Sn -Derivaten die $\text{Pb}-\text{CF}_3$ -Funktion destabilisiert wird. Dementsprechend ist zu erwarten, daß sich die Einführung einer weiteren CF_3 -Gruppe in der Reaktionsfolge 1a–c zunehmend schwieriger gestaltet.

Trialkyl(trifluormethyl)plumbane sind in hohen Ausbeuten nach Gl. 1a durch Reaktion von R_3PbX ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}; \text{X} = \text{Br}, \text{OCOCF}_3$) mit $(\text{CF}_3)_2\text{Cd} \cdot \text{D}$ ($\text{D} = \text{Diglyme}, \text{Diethylenglykoldibutylether}$) zugänglich, wobei die von Lange *et al.* beschriebene Darstellungsmethode für CF_3PbMe_3 [2] in modifizierter Form auch auf das Ethylderivat übertragen werden konnte. Die bei Raumtemperatur noch flüchtigen Trifluormethylplumbane können im Hochvakuum aus der Reaktionsmischung abkondensiert bzw. destilliert werden. Voraussetzung ist der Einsatz eines hochsiedenden Lösungsmittels sowie die Verwendung eines hochsiedenden Donors D zur Stabilisierung des $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$. Als Ligand hat sich in besonderem Maße Diethylenglykoldibutylether (Dgldibu) bewährt, der aufgrund seines Siedepunktes von 254°C quantitativ im Reaktionsumpf verbleibt.

Als Lösungsmittel wurden 1,6-Dibromhexan (Sdp. 243°C) und Sulfolan (Sdp. 287°C) eingesetzt. Während in Sulfolanlösung bereits bei Raumtemperatur die Bildung von CF_3PbR_3 ^{19}F -NMR-spektroskopisch beobachtet wird, ist im weniger polaren 1,6-Dibromhexan eine Reaktionstemperatur von 70°C erforderlich. Ausgehend von Trifluoacetat wird in 1,6-Dibromhexan in erheblichem Umfang auch die Insertion von Difluorcarben in die $\text{Pb}-\text{O}$ -Bindung beobachtet:

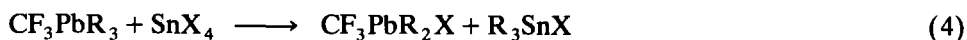


Die selektive Abspaltung einer Alkylgruppe ohne Spaltung der $\text{Pb}-\text{CF}_3$ -Bindung nach



erfordert kontrollierte Bedingungen. Während die Bromierung in CHCl_3 -Lösung bei 0°C selektiv erfolgt, muß die entsprechende Iodierung in Reinsubstanz vorgenommen werden, um einen unerwünschten Abbau der CF_3 -Gruppe unter Bildung von CF_3I und R_3PbI zu vermeiden. Bei der Umsetzung mit Cl_2 wurde auch bei tiefen Temperaturen ein Produktgemisch aus $\text{CF}_3\text{PbR}_2\text{Cl}$ und R_3PbCl erhalten.

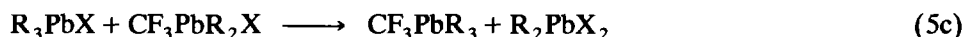
Als Alternative bietet sich die Halogenierung mit Zinn(IV)halogeniden entsprechend Gl. 4 an, da einerseits der Alkyl/Halogen-Austausch bei Zinn-Verbindungen wohl bekannt ist [13], andererseits ein CF_3 /Halogen-Austausch zwischen $\text{Sn}(\text{CF}_3)_4$ und SnX_4 nicht stattfindet [11].



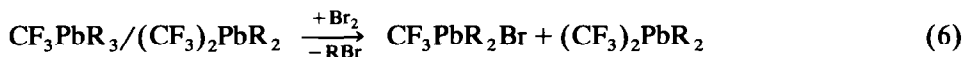
Während mit SnI_4 lediglich in THF eine Umsetzung NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, wird für $\text{X} = \text{Cl}$ und Br neben dem gewünschtem Alkyl/Halogen-Austausch auch eine Übertragung der CF_3 -Gruppe mit Bildung von CF_3 -Zinnderivaten beobachtet. So entstehen bei der Reaktion von CF_3PbMe_3 mit SnCl_4 in CHCl_3 -Lösung die Spezies $(\text{CF}_3)_2\text{SnMe}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{SnMeCl}$ und $\text{CF}_3\text{SnMe}_2\text{Cl}$ mit einem relativen Anteil von 5–10%.

Die erneute Umsetzung der Halogenide $\text{CF}_3\text{PbR}_2\text{X}$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{Cd} \cdot \text{D}$ nach Gl. 1b führt zu den Dialkylbis(trifluormethyl)plumbanen $(\text{CF}_3)_2\text{PbR}_2$. Die bei 70°C

einsetzende Reaktion wird von Nebenreaktionen begleitet, die auf der relativen Instabilität der eingesetzten Halogenplumbane beruhen. Als flüchtige Produkte können neben dem gewünschten $(\text{CF}_3)_2\text{PbR}_2$ auch CF_3PbR_3 und RX NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Ihre Entstehung kann durch Austauschreaktionen gemäß Gl. 5 erklärt werden, die selbst in den Festkörpern bereits bei Raumtemperatur ablaufen.



Während sich eine Auftrennung des im Hochvakuum abdestillierten $\text{CF}_3\text{PbR}_3/(\text{CF}_3)_2\text{PbR}_2$ -Flüssigkeitsgemisches auf physikalischem Wege sehr aufwendig gestaltet, gelingt die Trennung chemisch durch Umsetzung mit Br_2 . Die Bromierung des höher trifluormethylierten Derivats erfolgt wesentlich langsamer, so daß gemäß Gl. 6 CF_3PbR_3 selektiv in das bei Raumtemperatur feste Halogenplumban überführt werden kann:



Die geringere Reaktivität von $(\text{CF}_3)_2\text{PbR}_2$ gegenüber Halogenen bewirkt im Hinblick auf die Gewinnung von $(\text{CF}_3)_2\text{PbRX}$ allerdings auch, daß der konkurrierende Abbau der CF_3 -Gruppe nach Gl. 7 an Bedeutung gewinnt und lediglich im Fall der Bromierung durch weitere Absenkung der Reaktionstemperatur auf -25°C unterdrückt werden kann.

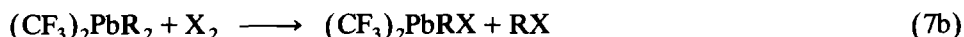
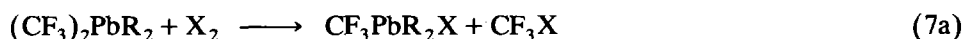


Tabelle 1 gibt die für unterschiedliche Reaktionsbedingungen durch ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie ermittelten Produktverteilungen wieder.

Die Übertragung einer weiteren CF_3 -Gruppe gemäß Gl. 1c erfolgt deutlich langsamer als die Bildung der $(\text{CF}_3)_2\text{PbR}_2$ - und insbesondere der CF_3PbR_3 -Derivate. Bei der zur Übertragung notwendigen Reaktionstemperatur von 70°C dominiert aufgrund der erhöhten Lewis-Acidität des Bleiatoms die Bildung

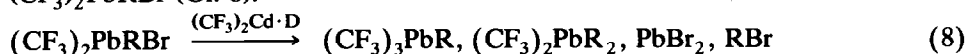
Tabelle 1

Produktverteilung der Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{PbMe}_2$ mit Br_2

Lösungsmittel	T (°C)	Reaktionszeit (h)	$(\text{CF}_3)_2\text{PbMeBr}$ (%)	$\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{Br}$ (%)
–	40	20 min	35	65
–	20	1.5	80	20
CHCl_3 ^a	20	2	10	90
–	0	8	90	10
–	-25	72	100	–

^a Verwendung von CHCl_3 ergibt bei allen Temperaturen eine ungünstigere Produktverteilung als die Bromierung der Reinsubstanz.

unerwünschter Nebenprodukte als Folge irreversibler Austauschreaktionen des $(CF_3)_2PbRBr$ (Gl. 8):



Während das eingesetzte Bromplumban vollständig abreagiert, beträgt der Umsatz von $(CF_3)_2Cd \cdot D$ weniger als 20%, d.h. die Trifluormethylierung nach Gl. 1c spielt nur eine untergeordnete Rolle.

Die mit steigender Lewis-Acidität des Bleiatoms sinkende Reaktivität der Pb-C(H)-Bindung bei gleichzeitig erhöhter Reaktivität der Pb- CF_3 -Funktion bedingt, daß die Reaktionen des $(CF_3)_3PbR$ durch die Abspaltung der CF_3 -Gruppe gekennzeichnet sind. Sowohl die Umsetzungen mit Halogenen X_2 als auch mit gasförmigem HX führen zu den Halogeniden $(CF_3)_2PbRX$:



Die Abspaltung der Alkylgruppe und Bildung eines Halogentris(trifluormethyl)plumbans $(CF_3)_3PbX$ wurde in keinem Fall beobachtet.

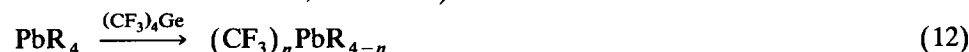
Reaktion von PbR_4 mit $(CF_3)_2Hg$ und $(CF_3)_4M$ ($M = Ge, Sn$)

Gegenüber dem $(CF_3)_2Cd$, das einen Donor zur Stabilisierung benötigt und keinen direkten Alkyl/ CF_3 -Austausch eingeht, bieten die Umsetzungen mit $(CF_3)_2Hg$, $(CF_3)_4Ge$ oder $(CF_3)_4Sn$ den Vorteil einer basenfreien Reaktionsführung. Die Fähigkeit dieser Verbindungen zur Übertragung von CF_3 -Gruppen auf das Bleiatom nimmt in der Reihenfolge $(CF_3)_2Hg < (CF_3)_4Ge < (CF_3)_4Sn$ zu. Dies bedeutet einerseits unterschiedliche Reaktionstemperaturen, andererseits auch einen unterschiedlichen Grad der erzielbaren Trifluormethylierung. Während $(CF_3)_2Hg$ erst oberhalb von 70°C mit $PbMe_4$ oder $PbEt_4$ reagiert, kann die Temperatur beim Einsatz von $(CF_3)_4Ge$ um 20°C gesenkt werden, wobei in der Methylreihe auch zwei CF_3 -Gruppen ausgetauscht werden.



(R = Me; T = 70°C [1];

R = Et; T = 110°C)



(R = Me; T = 50°C; n = 1, 2;

R = Et; T = 90°C; n = 1)

$(CF_3)_4Sn$ trifluormethyliert dagegen bereits bei Raumtemperatur, wobei durch Temperaturerhöhung die Bildung von $(CF_3)_3PbMe$ bzw. $(CF_3)_2PbEt_2$ erzwungen werden kann.



(R = Me; T = 20°C; n = 1, 2;

R = Et; T = 20°C; n = 1;

R = Me; T = 80°C; n = 3;

R = Et; T = 80°C; n = 2)

Tabelle 2

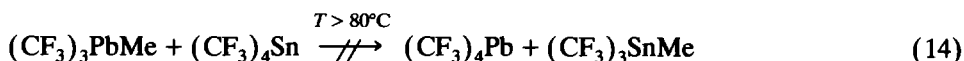
Physikalische Eigenschaften der Alkyl(trifluormethyl)plumbane ^a

	Sdp. (°C)	A	B	ΔH_v	ΔS_v
CF ₃ PbMe ₃	133 ^b	5002	19.24	41.6	102.5
(CF ₃) ₂ PbMe ₂	140	5641	20.58	46.9	113.6
(CF ₃) ₃ PbMe	119	4878	19.37	40.6	103.6
CF ₃ PbEt ₃	183	6200	20.53	51.5	113.1
(CF ₃) ₂ PbEt ₂	170	6413	21.39	53.3	120.3

^a $\ln p$ (mbar) = - A/T + B; ΔH_v (kJ/mol) = R · A; ΔS_v (J/mol K) = $\Delta H_v / T_{\text{Sdp}}$. ^b 128°C [1].

Die bei erhöhten Temperaturen durchgeführten Umsetzungen sind durch partielle Zersetzung der Edukte bzw. Produkte gekennzeichnet, wobei sich farblose Feststoffe abscheiden.

Die zunehmende Instabilität der Trifluormethylplumbane in Verbindung mit der steigenden, für den CH₃/CF₃-Austausch notwendigen Reaktionstemperatur lassen eine Darstellung des (CF₃)₄Pb nach Gl. 14 nicht zu.



Physikalische Eigenschaften

Die Organyl(trifluormethyl)plumbane der Reihe (CF₃)_nPbR_{4-n} (R = Me, Et; n = 1–3) sind farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, deren Dampfdruckkurven mit Ausnahme des nicht in reiner Form isolierten (CF₃)₃PbEt im Bereich zwischen 50° und 100°C bestimmt wurden. Die extrapolierten Siedepunkte sowie die Verdampfungsenthalpien (ΔH_v) und -entropien (ΔS_v) sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Die halogensubstituierten Organyl(trifluormethyl)plumbane (CF₃)_nPbR_{3-n}X (X = Cl, Br, I) sind farblose Feststoffe, die mit Ausnahme der Chloride im Hochvakuum bei T = 30–40°C sublimieren. Ihre Stabilität ist vom Halogenatom und dem Grad der Trifluormethylierung abhängig, wobei die instabilsten Derivate mit n = 2 und X = I in Lösung nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Aufgrund der auch im Festkörper ablaufenden Austauschreaktionen zersetzt sich CF₃PbR₂Br bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage, CF₃PbR₂I innerhalb von 24 h vollständig unter Bildung von (CF₃)₂PbR₂, CF₃PbR₃, RX und PbX₂.

Spektroskopische Eigenschaften

Schwingungsspektren

Die Infrarot- und Raman-Spektren sind durch weitgehend charakteristische Bereiche für das (CF₃)_nPb- bzw. Pb-Alkyl-Fragment gekennzeichnet und können anhand von Gruppenschwingungen unter Annahme lokaler Symmetrien diskutiert und zugeordnet werden [14]. Die Infrarot- und Ramanspektren der Verbindungen (CF₃)_nPbR_{4-n} sind mit approximativen Zuordnungen in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 4

Massenspektren der Alkyl(trifluormethyl)plumbane $(CF_3)_n PbR_{4-n}$ ($R = CH_3, C_2H_5$)^a

Fragment	<i>m/e</i> Me/Et	$(CF_3)_3PbMe$ (%)	$(CF_3)_2PbMe_2$ (%)	CF_3PbMe_3 (%)	$(CF_3)_2PbEt_2$ (%)	CF_3PbEt_3 (%)
$(CF_3)_3Pb^+$	415	2	—	—	—	—
$(CF_3)_2PbR^+$	361/375	100	16	—	7	—
CF_3PbRF^+	311/325	15	10	—	6	—
$CF_3PbR_3^+$	322/364	—	—	—	—	< 1
$CF_3PbR_2^+$	307/335	—	100	14	48	16
CF_3PbR^+	292/306	9	5	—	5	—
CF_3Pb^+	277	47	9	—	18	5
PbR_2F^+	257/285	—	33	22	25	33
PbR_3^+	253/295	—	—	57	—	55
$PbRF^+$	242/256	4	6	—	—	—
PbR_2^+	238/266	—	3	18	—	5
PbF^+	227	49	32	19	—	22
$PbRH^+$	224/238	—	—	—	—	3
PbR^+	223/237	55	65	100	100	100
PbH^+	209	—	—	—	25	31
Pb^+	208	79	67	81	46	43

^a $m_{Pb} = 208$.

Die $\nu(CF)$ -Schwingungen sind in den IR-Spektren dominierend, während sie im Raman-Spektrum als sehr schwache, breite Banden auftreten. Bei den Ethyl-Derivaten fallen ihre energieärmsten Komponenten mit der stark gekoppelten $\nu(CC)/\rho(CH_3)$ -Schwingung bei *ca.* 1025 cm^{-1} zusammen, wobei aufgrund ihrer Intensität die IR-Bande der $\nu_{as}(CF_3)$, die Raman-Linie dagegen der $\nu(CC)$ zugeordnet wird. Für die Methyl- und Ethyl-Reihe unterscheiden sich die CF_3 -Strettschwingungen deutlich zum einen in der gemittelten Frequenz (z.B. 1091 cm^{-1} für CF_3PbMe_3 gegenüber 1055 cm^{-1} für CF_3PbEt_3), zum anderen in der Aufspaltung $\nu_s-\nu_{as}(CF_3)$ ($49\text{ vs. }81\text{ cm}^{-1}$). Da eine Schwingungskopplung als Ursache nicht in Frage kommt, muß einerseits auf eine schwächere (und längere) CF-Bindung, andererseits auf eine leichte Geometrieänderung mit einem kleineren FCF-Winkel für die Ethyl-Derivate (Änderung des G-Matrix-Elementes g_{rr}) geschlossen werden. Generell bewirkt die CF_3 -Substitution eine Stärkung der benachbarten Bindungen; so steigt die mittlere Frequenz der Pb- CH_3 -Strettschwingung im Bereich von 480 cm^{-1} vom $Pb(CH_3)_4$ zum $(CF_3)_3PbCH_3$ ebenso wie die $\nu(Pb-CF_3)$ -Frequenz bei $200\text{--}230\text{ cm}^{-1}$ leicht an. Im gleichen Sinn werden auch die Schwingungen der Alkyl-Gruppe, z.B. die charakteristischen $\delta_s(CH_3)$ -Komponenten der Methyl-Reihe ($\hat{=} \omega(CH_2)$ in der Ethyl-Reihe), beeinflußt.

Massenspektren

Die Massenspektren der Alkyl(trifluormethyl)plumbane zeigen charakteristische Zerfallsmuster, die sich aus den relativen Häufigkeiten der vier natürlichen Bleisotope ($^{204}Pb\ 1.5\%$; $^{206}Pb\ 24.1\%$; $^{207}Pb\ 22.1\%$; $^{208}Pb\ 52.4\%$) ergeben. In Tabelle 4 sind die Intensitäten der bleihaltigen Fragmente aufgeführt. Bevorzugter Zerfallskanal ist die Abspaltung einer CF_3 -Gruppe aus dem nicht oder mit sehr geringer Intensität auftretenden Molekülion, gefolgt von Difluorcarben-Eliminierung. Für die Ethyl-Derivate ist ferner die Abspaltung von Ethylen und das Auftreten von

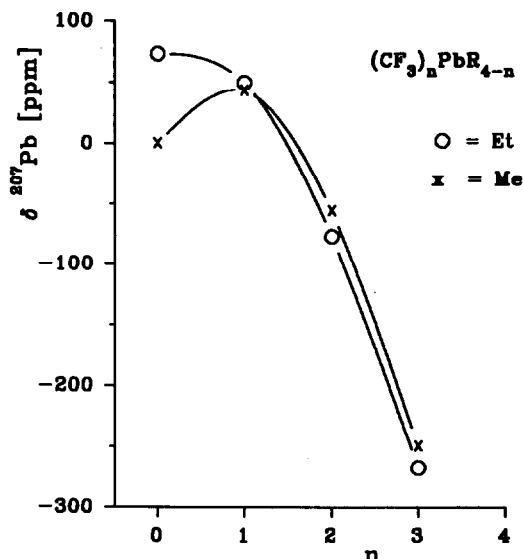


Fig. 1. ^{207}Pb -NMR-Resonanzen der Verbindungen $(\text{CF}_3)_n\text{PbR}_{4-n}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$).

PbH -Fragmenten charakteristisch. Die in Lit. 3 für die Moleküle $(\text{CF}_3)_3\text{PbMe}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{PbMe}_2$ berichteten, für CF_3 -Derivate untypischen Fragmente des Typs $(\text{CF})\text{PbMe}_n^+$ wurden nicht beobachtet.

Kernresonanzspektren

Die Präsenz mehrerer Spinn-1/2-Kerne (^{207}Pb (22.1%), ^1H , ^{19}F , ^{13}C) in den Alkyl(trifluormethyl)plumbanen macht die NMR-Spektroskopie nicht nur zu einer aussagekräftigen Methode zur Charakterisierung der Verbindungen, sondern auch zu einer Sonde für die elektronischen Verhältnisse. Die aufgrund der hohen relativen Empfindlichkeit des ^{207}Pb -Kerns gut zugängliche ^{207}Pb -Resonanz zeigt eine deutliche Hochfeldverschiebung mit zunehmendem CF_3 -Substitutionsgrad (Fig. 1), wobei die Unterschiede zwischen Methyl- und Ethyl-Reihe nur gering sind. Insbesondere für die Methylreihe deutet sich ein parabelähnlicher Verlauf an, wie er auch bei anderen Substituenten und Metallen beobachtet wurde [15]. Die ^{19}F -Resonanzen zeigen wie die entsprechenden CF_3Ge - [16] oder CF_3Sn -Derivate [11] mit steigendem CF_3 -Gehalt eine Hochfrequenzverschiebung von ca. 3 ppm/ CF_3 -Gruppe. Typisch für CF_3 -Derivate ist ebenfalls die Hochfrequenzverschiebung mit größer werdendem Raumbedarf der Alkylgruppe [17].

Infolge der Kopplungen zum ^{207}Pb -Isotop sind die in den Tabellen 5 und 6 aufgeführten ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -Signale durch charakteristische Bleisatelliten, die symmetrisch zum Hauptsignal auftreten, gekennzeichnet. Ausgehend vom gut dokumentierten negativen Vorzeichen der $^2J(\text{PbH})$ -Kopplung in Methylplumbanen [15,18] wurden durch selektive Entkopplung der Bleisatelliten der ^1H -Resonanz des CF_3PbMe_3 (Reinsubstanz bzw. in Sulfolan) bzw. des $(\text{CF}_3)_3\text{PbMe}$ das Vorzeichen der $^1J(\text{PbC}_F)$ -Kopplung ermittelt: So wird durch Einstrahlung in den Hochfeld- ^{207}Pb -Satelliten des C^1H_3 -Signals des CF_3PbMe_3 selektiv der Hochfeldsatellit des $^{13}\text{CF}_3$ -Signals ($^3J(\text{C}_F\text{H}) \approx 2 \text{ Hz}$), im Fall des $(\text{CF}_3)_3\text{PbMe}$ unter analo-

Tabelle 5

NMR-Daten des $(\text{CF}_3)_n\text{Pb}$ -Fragments der Alkyl(trifluormethyl)plumbane ^a

	$\delta(^{19}\text{F})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{207}\text{Pb})$	$^1J(\text{PbC}_F)^c$	$^2J(\text{PbF})^c$	$ ^1J(\text{CF}) $	$ ^3J(\text{CF}) $	$ ^4J(\text{FF}) ^d$
CF_3PbMe_3	-43.9	133.5 ^f	+43.3	-35	+245	383.3	-	-
$(\text{CF}_3)_2\text{PbMe}_2$	-40.6	143.8 ^g	-55.8	+194	(+377)	380.6	5.7	4.0
$(\text{CF}_3)_3\text{PbMe}$	-35.6	151.1 ^h	-249.6	+609	+581	381.0	7.6	4.3
$\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{Cl}$	-43.3	152.6 ^b	^e	^e	(+391.5 ^b)	391.5 ^b	-	-
$\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{Br}$	-43.8	147.5	+60.3	(+)126	(+342.6)	386.0	-	-
$\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{I}$	-43.2	138.2	-100.9	(+)91	(+391)	387.0	-	-
$(\text{CF}_3)_2\text{PbMeCl}$	-38.1	^e	^e	^e	(+758 ^e)	^e	^e	^e
$(\text{CF}_3)_2\text{PbMeBr}$	-37.9	150.8	-140.8	(+)805	(+724)	388.1	11.1	5.3
$(\text{CF}_3)_2\text{PbMeI}$	-39.7	^e	^e	^e	(+677 ^e)	^e	^e	^e
CF_3PbEt_3	-38.5	139.0	+50.1	-344	(+)119	386.1	-	-
$(\text{CF}_3)_2\text{PbEt}_2$	-36.2	148.6 ⁱ	-76.8	-180	(+230)	383.2	4.6	3.5
$(\text{CF}_3)_3\text{PbEt}$	-33.9	155.3 ^k	-267.2	+323	(+474)	383.7	^e	4.0
$\text{CF}_3\text{PbEt}_2\text{Br}$	-39.1	^e	+217.8	^e	(+223)	390.1	-	-
$\text{CF}_3\text{PbEt}_2\text{I}$	-39.4	144.6	^e	(-)393	(+206)	389.9	-	-
$(\text{CF}_3)_2\text{PbEtBr}$	-36.0	^e	-59.4	^e	(+568)	389.2	^e	^e

^a In CDCl_3 bzw. als Reinsubstanz (C_6D_6 , ext. Lock); Chem. Verschiebung in ppm; Kopplungen in Hz; ¹H us. TMS (CHCl_3 7.27 ppm); ¹³C vs. TMS (CDCl_3 77.0 ppm); ¹⁹F us. ext. CFCl_3 ; ²⁰⁷Pb us. ext. PbMe_4 . ^b In $\text{DMSO}-d_6$. ^c Vorzeichen in () durch Korrelation (Fig. 4/5) bestimmt, s. Text. ^d Aus ¹³C-Satelliten der ¹⁹F-Resonanz. ^e Nicht beobachtet. ^f $|^3J(\text{C}_F\text{H})|$ 2.1 Hz. ^g $|^3J(\text{C}_F\text{H})|$ 1.7 Hz. ^h $|^3J(\text{C}_F\text{H})|$ 1.1 Hz. ⁱ $|^3J(\text{C}_F\text{H})|$ 1.3 Hz, $|^4J(\text{C}_F\text{H})|$ ca. 1.5 Hz. ^k $|^3J(\text{C}_F\text{H})|$ 0.9 Hz, $|^4J(\text{C}_F\text{H})|$ 2.4 Hz.

gen Bedingungen dagegen der Tieffeldsatellit entkoppelt (Fig. 2). Relative Vorzeichen von $^2J(\text{PbF})$ und $^1J(\text{PbC}_F)$ wurden durch $2\text{D}-^{13}\text{C}/^{19}\text{F}$ -Korrelationspektren bestimmt. Während aufgrund der Korrelationen als sicher gesehen werden kann, daß in allen untersuchten Verbindungen $^2J(\text{PbF}) > 0$ gilt, kann das Vorzeichen der $^1J(\text{PbC})$ -Kopplung nicht nur mit den Substituenten, sondern auch mit

Tabelle 6

NMR-Daten des Alkyl-Bereiches der Alkyl(trifluormethyl)plumbane ^a

	$\delta \text{H}(\alpha)$	$\delta \text{H}(\beta)^c$	$^2J(\text{PbH})$	$^3J(\text{PbH})$	$\delta \text{C}(\alpha)$	$\delta \text{C}(\beta)$	$^1J(\text{PbC}_H)$	$^2J(\text{PbC})$	$ ^3J(\text{FC}) $
CF_3PbMe_3	1.10	-	-71.0	-	0.7	-	+302.3	-	1.7
$(\text{CF}_3)_2\text{PbMe}_2$	1.54	-	-84.0	-	5.3	-	+357.7	-	2.0
$(\text{CF}_3)_3\text{PbMe}$	1.95	-	-100.9	-	9.6	-	+384.6	-	2.7
$\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{Cl}$	2.05	-	-83.4	-	21.9 ^b	-	^e	-	2.6 ^b
$\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{Br}$	2.06	-	-81.3	-	18.3	-	+341.6	-	2.6
$\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{I}$	2.17	-	-78.2	-	16.3	-	+318.5	-	^e
$(\text{CF}_3)_2\text{PbMeCl}$	2.40	-	-105.6	-	^e	-	^e	-	^e
$(\text{CF}_3)_2\text{PbMeBr}$	2.41	-	-102.0	-	21.1	-	+416.0	-	3.8
CF_3PbEt_3	1.89	1.60	-44.3	+158.7	17.1	13.1	+246.7	-38.2	1.5
$(\text{CF}_3)_2\text{PbEt}_2$	2.44	1.76	-49.9	+213.0	25.2	12.8	+310.1	-56.1	1.7
$(\text{CF}_3)_3\text{PbEt}^{d,f}$	2.94	1.81	-78.6	+298.3	^e	^e	^e	^e	^e
$\text{CF}_3\text{PbEt}_2\text{Br}^g$	2.79	1.93	-34.1	+243.5	37.1	13.3	+260.5	-63.0	2.1
$\text{CF}_3\text{PbEt}_2\text{I}$	2.74	1.86	-21.7	+240.2	33.5	13.4	+257.4	-59.8	^e
$(\text{CF}_3)_2\text{PbEtBr}^h$	3.29	1.85	-71.7	+359.2	41.6	14.5	^e	-90.1	3.5

^a s. Tabelle 5. ^b In $\text{DMSO}-d_6$. ^c $^3J(\text{HH})$ 7.8 ± 0.1 Hz. ^d Nicht isoliert. ^e Nicht beobachtet. ^f $^5J(\text{HF})$ 1.2 Hz. ^g $^5J(\text{HF})$ 0.7 Hz. ^h $^5J(\text{HF})$ 1.3 Hz.

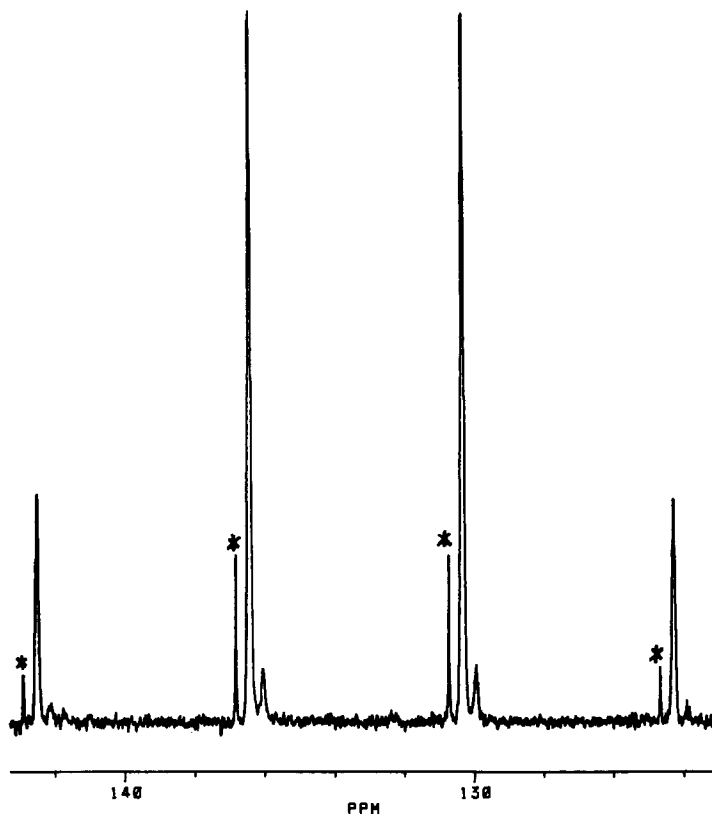


Fig. 2. Bestimmung des Vorzeichens der $^1J(\text{PbC}_F)$ -Kopplungskonstanten relativ zur (negativen) $^2J(\text{PbH})$ -Kopplung für CF_3PbMe_3 : Durch Einstrahlung in den Hochfrequenzbleisatelliten der ^1H -Resonanz werden die Hochfrequenzsatelliten (*) des durch die Fluorkopplung zu Quartetts aufgespaltenen $^{13}\text{C}_F$ -Signals selektiv entkoppelt ($^3J(\text{CH})$ 2.1 Hz).

dem Lösungsmittel wechseln. Figur 3 demonstriert den Wechsel der relativen Vorzeichen $^2J(\text{PbF})/^1J(\text{PbC})$ für ein Gemisch der Ethyl-Derivate $(\text{CF}_3)_n\text{PbEt}_{4-n}$ ($n = 1-3$).

Die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten von Substituenten- oder Lösungsmittelleffekten ist ein charakteristisches Merkmal von Organometallverbindungen mit NMR-aktivem Zentralatom und wurde in Methyl-Derivaten für die $^2J(\text{MH})$ - und $^1J(\text{MC}_H)$ -Kopplungen ($M = ^{117/119}\text{Sn}$ [19,20], ^{199}Hg [21], $^{203/205}\text{Tl}$ [22], ^{207}Pb [18,23]) beschrieben. Bei trifluormethyl-substituierten Plumbanen besitzen die $^2J(\text{PbF})$ - und $^1J(\text{PbC}_F)$ -Konstanten aufgrund ihrer großen, aus den Tabellen 6 und 7 sowie Fig. 4 ersichtlichen Variationsbreite besondere Aussagekraft. Die $^2J(\text{PbF})$ -Kopplungen der Organyl(trifluormethyl)plumbane liegen im positiven Bereich zwischen 100 und 800 Hz, wobei der Wert von ca. 800 Hz für $(\text{CF}_3)_4\text{Pb}$ [4] durch Einführung elektropositiver Alkylgruppen verringert wird. Für die $^1J(\text{PbC}_F)$ -Kopplung erfolgt dagegen ein Vorzeichenwechsel mit Werten zwischen -350 und $+800$ Hz. Geht man von einer Dominanz des Fermi-Kontakt-Terms aus [24], der die s -Elektronendichte an den jeweiligen Kernorten berücksichtigt,

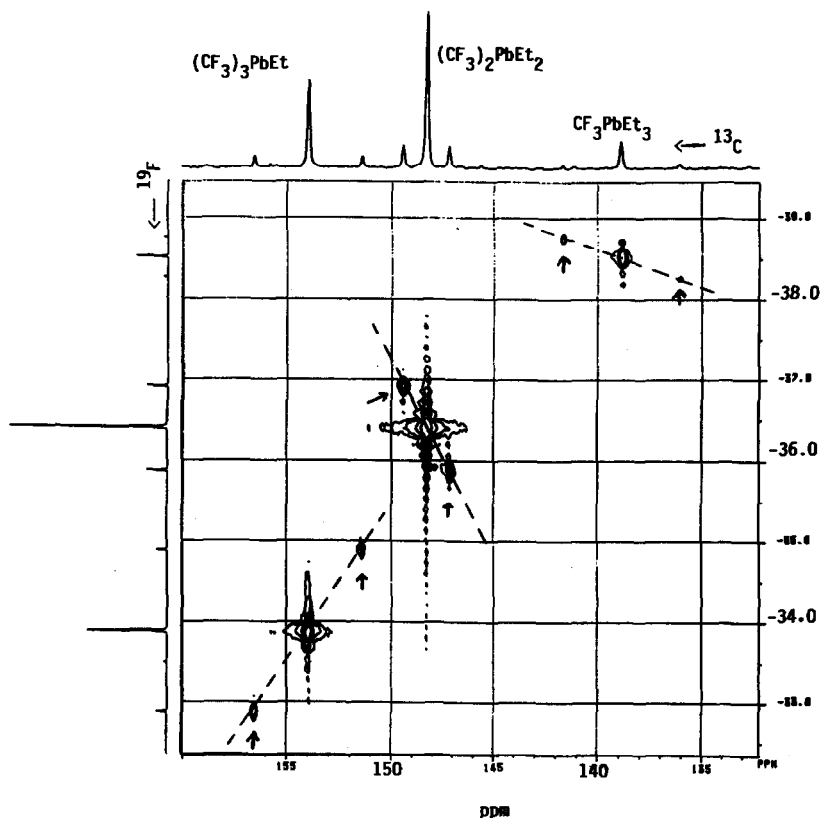


Fig. 3. 2D- $^{13}\text{C}/^{19}\text{F}$ -Korrelationsspektrum für ein Gemisch der Ethyl-Derivate $(\text{CF}_3)_n\text{PbEt}_{4-n}$ ($n=1-3$). Eine positive Steigung zwischen den jeweiligen durch Pfeile markierten ^{207}Pb -Satelliten bedeutet gleiches (positives) Vorzeichen von $^2J(\text{PbF})$ und $^1J(\text{PbC}_F)$.

sollten beide Kopplungskonstanten einen charakteristischen Gang aufweisen. Die in Fig. 4 dargestellte nahezu lineare Korrelation von $^1J(\text{PbC}_F)$ und $^2J(\text{PbF})$,

$$^1J(\text{Pb}-\text{CF}_3) = 2.04 \cdot ^2J(\text{Pb}-\text{F}) - 650; r = 0.97,$$

Tabelle 7

Lösungsmittelabhängigkeit der Kopplungskonstanten ^a des CF_3PbMe_3

Lsg. mittel	$^2J(\text{PbF})$	$^1J(\text{PbC}_F)$	$^1J(\text{CF})$	$^1J(\text{PbC}_H)$	$^2J(\text{PbH})$
CF_2Br_2 ^b	+281.2	+45.5	-381.4	+300.1	-70.1
CDCl_3 ^b	+244.9	-35.2	-383.3	+298.2	-70.0
C_6D_6 ^b	+240.8	-44.4	-383.1	+296.6	-70.0
Reinsubstanz	+240.2	-48.8	-383.0	+303.1	-71.4
C_6D_6 ^c	+237.4	-52.1	-383.1	+302.3	-71.0
Diglyme ^b	+224.3	-82.0	-383.5	+301.6	-71.2
Sulfolan ^b	+154.7	-199.5	-385.7	+316.1	-74.4
$\text{DMSO}-d_6$ ^b	+94.7	-381.3	-389.1	+358.8	-79.0

^a In Hz. ^b ca. 20%ige, ^c ca. 90%ige Lösung.

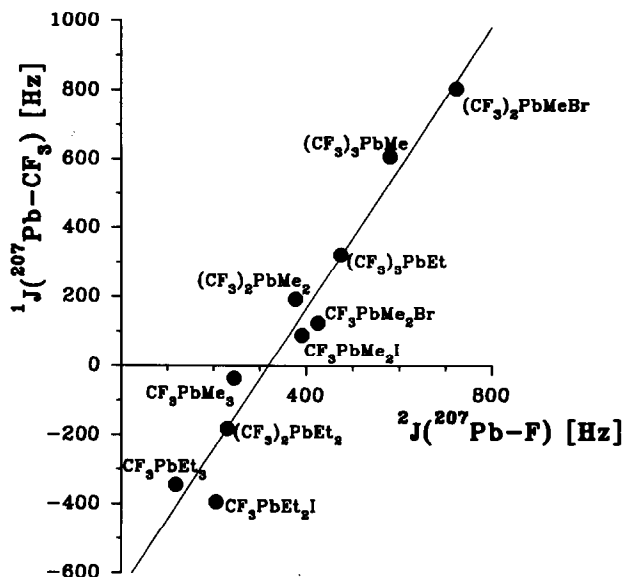


Fig. 4. Korrelation zwischen den Kopplungskonstanten ${}^2J(\text{PbF})$ und ${}^1J(\text{PbCF}_3)$ der Trifluormethylplumbane.

weist darauf hin, daß die Kopplungen durch den $6s(\text{Pb})$ -Charakter in der $\text{Pb}-\text{CF}_3$ -Bindung gesteuert werden und damit Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse zulassen [11]: Die elektronegative CF_3 -Gruppe nimmt eine Mittelstellung zwischen Halogen, das in der Bindung zum Metall deutlich ionische Bindungsanteile beinhaltet und wenig Metall- s -Charakter beansprucht, und der kovalent, mit hohen s -Anteilen gebundenen Alkyl-Gruppe ein. Bei der Substitution einer Alkyl- durch eine CF_3 -Gruppe steht allen anderen Bindungen mehr s -Charakter zur Verfügung, so daß ein genereller Anstieg von ${}^nJ(\text{PbE})$ resultiert. Die Erhöhung der effektiven Elektronegativität des Metallatoms und damit Kontraktion des s -Orbitals und Erhöhung von $|\Psi(0)|^2$ wirkt zwar in der gleichen Richtung, würde aber nicht den weiteren Anstieg der Kopplung bei Einführung eines Halogens erklären, da UPES- und ESCA-Untersuchungen an $(\text{CF}_3)_n\text{GeX}_{4-n}$ -Verbindungen zufolge [25] sich die elektronischen Verhältnisse am Zentralatom bei Substitution von CF_3 gegen Chlor oder Brom kaum ändern. Dagegen kann bei Halogen-Substitution die $\text{Pb}-\text{CF}_3$ -Bindung mehr s -Charakter übernehmen, so daß abzuschätzen ist, daß die ${}^2J(\text{PbF})$ -Kopplungen in den Halogenplumbanen $(\text{CF}_3)_n\text{PbX}_{4-n}$ den Wert von 1000 Hz deutlich überschreiten werden. Eine entsprechende Korrelation zwischen ${}^2J(\text{SnF})$ und ${}^1J(\text{SnC})$ mit einer ähnlichen Steigung von 2.1 wurde bei den Stannanen $(\text{CF}_3)_n\text{SnX}_{4-n}$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{Hal}$) [11] gefunden. Daß bei den homologen Trifluormethylstannanen im wesentlichen der gleiche Spin-Kopplungsmechanismus wirksam ist, wird ferner durch die sehr gute lineare Abhängigkeit zwischen der ${}^2J(\text{PbF})$ - und der ${}^2J(\text{SnF})$ -Kopplung (Fig. 5) dokumentiert. Der Steigungskoeffizient der Ausgleichsgeraden

$$|{}^2J(\text{Pb-F})| = 2.12 \cdot |{}^2J(\text{Sn-F})| - 363; r = 0.994$$

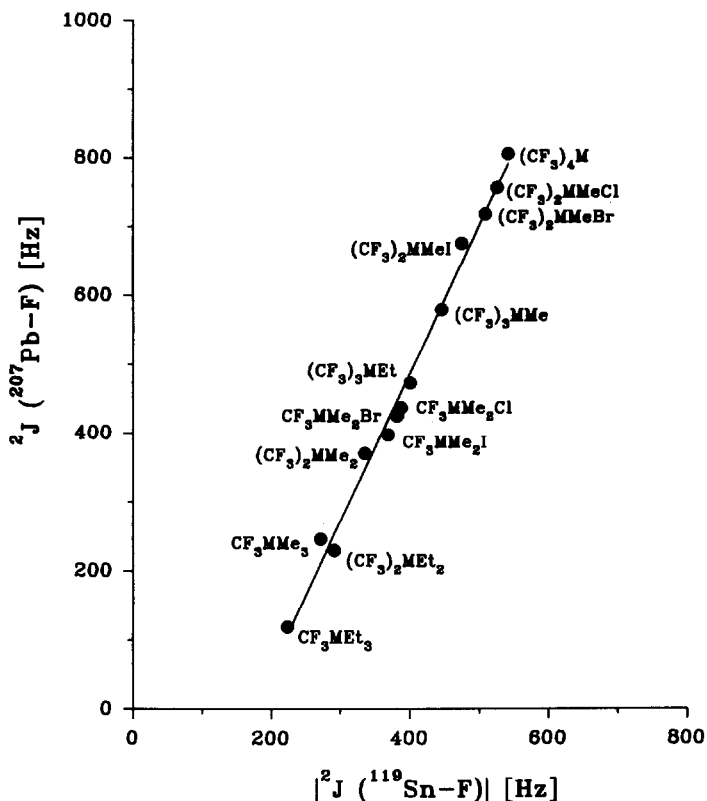


Fig. 5. Korrelation zwischen den Kopplungskonstanten $^2J(\text{PbF})$ und $^2J(\text{SnF})$ analoger CF_3Pb - und CF_3Sn -Derivate.

bzw. der Faktor $2.12 \cdot |\gamma_{\text{Sn}}/\gamma_{\text{Pb}}| = 3.78$ für die reduzierten Kopplungen gibt die erhöhte Empfindlichkeit der $^2J(\text{PbF})$ -Konstanten gegenüber den Substituenten wieder und stimmt annähernd mit dem berechneten Verhältnis der *s*-Elektronendichten am Kern (3.4 [26]) überein.

Die $^2J(\text{PbH})$ - und $^1J(\text{PbC}_\text{H})$ -Kopplungen reagieren ebenfalls empfindlich auf CF_3 -Substitution: Da die elektronegative CF_3 -Gruppe weniger $6s(\text{Pb})$ -Charakter als die Alkyl-Gruppe beansprucht, ist der beobachtete Trend—Anstieg des Absolutwertes mit dem CF_3 -Substitutionsgrad—zu erwarten. Überraschend kleine Werte werden allerdings für die $^2J(\text{PbH})$ -Kopplungen der $\text{CF}_3\text{PbEt}_2\text{X}$ -Verbindungen gefunden. Das negative Vorzeichen der $^2J(\text{PbC})$ -Kopplung der Ethylreihe wurde durch $2\text{D-}^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Korrelation bestimmt.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Kopplungskonstanten läßt sich anhand von Donor–Akzeptor-Wechselwirkungen diskutieren, die durch die Lewis-Acidität des Plumbans bzw. die -Basizität des Donors bestimmt werden [27,28]. In der Reihe der Organylplumbane besitzt PbMe_4 nahezu keine Akzeptoreigenschaften, so daß die $^2J(\text{PbH})$ -Kopplung nahezu unabhängig vom Lösungsmittel ist [29]. Im Gegensatz dazu weisen die trifluormethylsubstituierten Organylplumbane aufgrund ihrer erhöhten Lewis-Acidität eine beträchtliche Variation aller Kopplungskonstanten in verschiedenen Lösungsmitteln auf. Wie Tabelle 7 für das exemplarisch unter-

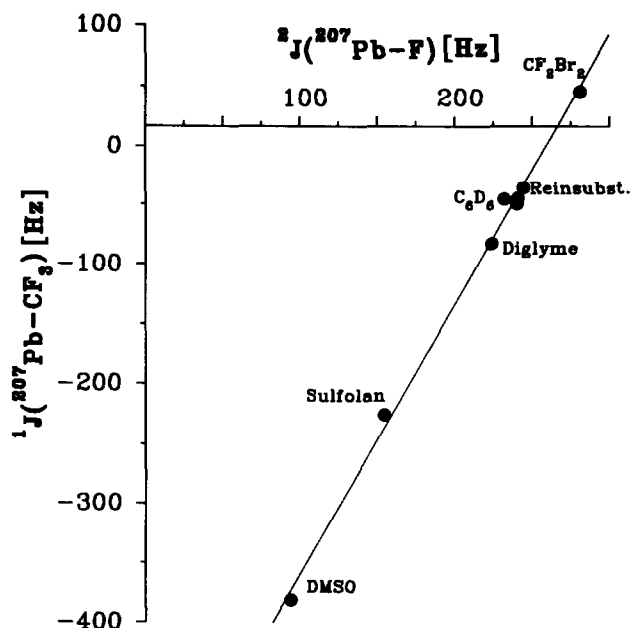


Fig. 6. Lösungsmittelabhängigkeit der ${}^2J(\text{PbF})$ - bzw. ${}^1J(\text{PbC}_F)$ -Kopplungen des CF_3PbMe_3 .

suchte CF_3PbMe_3 zeigt, liegen die Werte der Kopplungskonstanten, die dem Strukturelement $\text{Pb}-\text{CF}_3$ zuzuordnen sind, in gut koordinierenden Lösungsmitteln deutlich niedriger als in Lösungsmitteln ohne Donorcharakter. Unter Berücksichtigung des durch 2D-Korrelationsspektren abgesicherten Vorzeichenwechsels der ${}^1J(\text{PbC}_F)$ -Kopplung, ergibt sich eine nahezu lineare Abhängigkeit der ${}^1J(\text{PbC}_F)/{}^2J(\text{PbF})$ -Konstanten für CF_3PbMe_3 (Fig. 6), die sich auch gut in die in Fig. 4 gezeigte Korrelation einfügt. Der leichte, aber signifikante Anstieg von $|{}^1J(\text{CF})|$ kann als Maß für die durch Komplexbildung erhöhte Elektronendichte (Polarisierbarkeit) am Zentralatom gewertet werden und dürfte mit einer geringen Geometrieänderung der CF_3 -Gruppe (längere CF -Bindung bei kleinerem FCF -Winkel) korrelieren. Die mit der Donorfähigkeit des Liganden ansteigende PbC_H - bzw. PbH -Kopplung bei gleichzeitiger Abnahme der PbC_F - bzw. PbF -Kopplung spricht für einen (dynamischen) pentakoordinierten Komplex mit vorwiegend equatorialer Anordnung (hoher s -Charakter) der Alkyl-Gruppen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit an einer Hochvakuumapparatur oder in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ [9], $(\text{CF}_3)_2\text{Cd} \cdot \text{D}$ [8], $(\text{CF}_3)_4\text{Ge}$ [10] sowie $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$ [5,11] erfolgte nach Literaturvorschrift.

NMR-Spektren: Varian EM 390 (${}^1\text{H}$: 90.00 MHz, ext. TMS; ${}^{19}\text{F}$: 84.67 MHz, ext. CFCl_3); Bruker AC 250 (${}^{13}\text{C}$: 62.90 MHz, ext. C_6D_6 bei 128.0 ppm oder CDCl_3 bei 77.0 ppm; ${}^{207}\text{Pb}$: 52.33 MHz, ext. PbMe_4 ; ${}^{19}\text{F}$ -Entkopplung bzw. -Pulserzeugung durch Modulation der ${}^1\text{H}$ -Pulse).

Schwingungsspektren: (a) IR-Spektren: Perkin-Elmer 580 B; im Bereich von 400–4000 cm^{-1} in 10 cm Gasküvetten mit KBr-Fenstern, als KBr-Preßling oder als Film auf KBr-Platten. Im Bereich zwischen 200–400 cm^{-1} in 20 cm Gasküvetten mit Polyethylenfenstern oder als Film auf Polyethylenplatten. (b) Raman-Spektren: Cary 82 mit Kr^+ -Laseranregung bei 647.1 nm im Bereich von 40–4000 cm^{-1} in 4 mm Glasampullen als Flüssigkeit oder Feststoff.

Massenspektren: Varian MAT 311 (70 eV).

Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 B.

Dampfdruckmessung: MKS Baratron 315 BHS.

Trialkyl(trifluormethyl)plumban CF_3PbR_3 ($R = \text{Me}, \text{Et}$)

(a) In einem 250 ml Rundkolben werden bei 70°C unter Rühren zu 25 mmol $(\text{CF}_3)_2\text{Cd} \cdot \text{D}$ in 70 ml Sulfolan portionsweise 50 mmol R_3PbBr zugegeben. Anschließend werden bei 40–50°C alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum innerhalb von 3 h abgezogen und durch fraktionierte Kondensation aufgetrennt. Als leichtflüchtige Komponenten finden sich in einer auf –196°C gekühlten Falle HCF_2Br ($\delta(^{19}\text{F}) - 69.7$ ppm, $^2J(\text{HF}) 59$ Hz), HCF_3 ($\delta(^{19}\text{F}) - 79.0$ ppm, $^2J(\text{HF}) 79$ Hz), HCF_2OR ($\delta(^{19}\text{F}) - 85.0$ ppm, $^2J(\text{HF}) 76$ Hz) und C_2F_4 ($\delta(^{19}\text{F}) - 132.3$ ppm) während in einer auf –65°C gekühlten Falle das gewünschte Produkt in nahezu 100%iger Reinheit als farblose Flüssigkeit aufgefangen wird. Ausbeute: 8.2 g (51%) CF_3PbMe_3 bzw. 10.2 g (56%) CF_3PbEt_3 .

(b) Wird die Umsetzung unter analogen Reaktionsbedingungen mit $\text{Me}_3\text{Pb}(\text{OCOCF}_3)$ in 1,6-Dibromhexan-Lösung durchgeführt, erhält man ein Produktgemisch aus CF_3PbMe_3 und $\text{Me}_3\text{PbCF}_2(\text{OCOCF}_3)$ im äquimolaren Verhältnis. $\text{Me}_3\text{PbCF}_2(\text{OCOCF}_3)$: ^1H : $\delta(\text{CH}_3) 0.97$ ppm, $^2J(\text{PbH}) 70.2$ Hz; ^{19}F : $\delta(\text{CF}_2) - 59.4$ ppm, $^2J(\text{PbF}) 198.2$ Hz; $\delta(\text{CF}_3) - 76.3$ ppm; ^{13}C : $\delta(\text{CF}_2) 130.5$ ppm, $^1J(\text{CF}) 366.2$ Hz; $\delta(\text{CF}_3) 114.1$ ppm, $^1J(\text{CF}) 285.2$ Hz, $^4J(\text{FF}) 1.6$ Hz; $\delta(\text{CO}) 154.6$ ppm, $^2J(\text{CF}) 44.0$, $^3J(\text{CF}) 6.9$ Hz; ^{207}Pb : $\delta 31.3$ ppm.

CF_3PbEt_3 : Anal. Gef.: C, 22.31; H, 4.09. $\text{C}_7\text{F}_3\text{H}_{15}\text{Pb}$ ber.: C, 23.14; H 4.16%.

Umsetzung von CF_3PbR_3 mit Halogenen X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und SnCl_4

(a) In einem Schlenkkolben werden 34 mmol CF_3PbR_3 mit der äquimolaren Menge Brom bzw. Iod umgesetzt. Die Bromierung erfolgt durch langsames Zutropfen von Brom bei 0°C zu einer Lösung des Plumbans in CHCl_3 . Zur Darstellung des Iodids wird CF_3PbR_3 ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur vorgelegt und festes feingemörsertes Iod in kleinen Portionen zugegeben. Nach beendeter Reaktion werden alle flüchtigen Bestandteile abkondensiert. Der Rückstand wird im Hochvakuum bei 40°C sublimiert, wobei $\text{CF}_3\text{PbR}_2\text{Br}$ und $\text{CF}_3\text{PbR}_2\text{I}$ in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden.

(b) In einer Schraubampulle wird auf 6 mmol CF_3PbR_3 , gelöst in 2 ml CHCl_3 , die äquimolare Menge Cl_2 kondensiert. Nach Erwärmen auf –10°C und nach Abziehen flüchtiger Bestandteile wird ein weißer Feststoff isoliert, der dem ^1H -NMR-Spektrum zufolge aus 75% $\text{CF}_3\text{PbR}_2\text{Cl}$ und 25% R_3PbCl besteht.

(c) Zu 3.2 g (10 mmol) CF_3PbMe_3 in 3 ml CHCl_3 werden bei Raumtemperatur unter Rühren 0.7 g (2.5 mmol) SnCl_4 mittels einer Spritze zudosiert, wobei sich die Reaktionsmischung erwärmt und ein farbloser Festkörper ausfällt. Die ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung belegt neben $\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{Cl}$ die Bildung von $(\text{CF}_3)_2\text{PbMe}_2$ sowie $(\text{CF}_3)_2\text{SnMe}_2$ ($\delta(^{19}\text{F}) - 46.7$ ppm, $^2J(^{119/117}\text{SnF})$

339/322 Hz), $(\text{CF}_3)_2\text{SnMeCl}$ ($\delta(^{19}\text{F}) - 49.7$ ppm, $^2J(^{119}/^{117}\text{SnF})$ 564/536 Hz) und $\text{CF}_3\text{SnMe}_2\text{Cl}$ ($\delta(^{19}\text{F}) - 50.8$ ppm, $^2J(^{119}/^{117}\text{SnF})$ 384/367 Hz). Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile bleiben 2.5 g (70%) $\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{Cl}$ als Feststoff zurück.

$\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{Br}$: Anal. Gef.: C, 9.21; H, 1.65. $\text{C}_3\text{F}_3\text{H}_6\text{PbBr}$ ber.: C, 9.33; H, 1.57%. MS ($m_{\text{Pb}} = 208$, $m_{\text{Br}} = 79$): m/e 371 $[\text{CF}_3\text{PbMeBr}]^+$ 5; 317 $[\text{PbMe}_2\text{Br}]^+$ 100; 307 $[\text{CF}_3\text{PbMe}_2]^+$ 19; 287 $[\text{PbBr}]^+$ 38; 257 $[\text{PbMe}_2\text{F}]^+$ 6; 227 $[\text{PbF}]^+$ 19; 223 $[\text{PbMe}]^+$ 46; 208 $[\text{Pb}]^+$ 91%. IR (cm^{-1}): 3043vw, 2938w, 2780vw, 1620w, 1178w, 1171w, 1164m-s, 1102vs, 1058vs, 802m, 703w, 532w, 508w, 468w, 209s. Raman (cm^{-1}): 2950w, 1185w-m, 1170w, 1110w, 710w, 517w, 469vs, 210m-s, 145m, 125m, 97m.

$\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{I}$: Anal. Gef.: C, 8.21; H, 1.41. $\text{C}_3\text{F}_3\text{H}_6\text{PbI}$ ber.: C, 8.32; H, 1.40%. MS: m/e 419 $[\text{CF}_3\text{PbMeI}]^+$ 3; 365 $[\text{PbMe}_2\text{I}]^+$ 100; 350 $[\text{PbMeI}]^+$ 18; 335 $[\text{PbI}]^+$ 100; 307 $[\text{CF}_3\text{PbMe}_2]^+$ 7; 227 $[\text{PbF}]^+$ 15; 223 $[\text{PbMe}]^+$ 34; 208 $[\text{Pb}]^+$ 78%.

$\text{CF}_3\text{PbMe}_2\text{Cl}$: MS m/e 327 $[\text{CF}_3\text{PbMeCl}]^+$ 4; 307 $[\text{CF}_3\text{PbMe}_2]^+$ 43; 273 $[\text{PbMe}_2\text{Cl}]^+$ 58; 258 $[\text{PbMeCl}]^+$ 19; 257 $[\text{PbMe}_2\text{F}]^+$ 6; 243 $[\text{PbCl}]^+$ 52; 227 $[\text{PbF}]^+$ 24; 223 $[\text{PbMe}]^+$ 62; 208 $[\text{Pb}]^+$ 100%. IR (cm^{-1}): 2956w, 2928w, 1375w, 1212vw, 1183m, 1176m, 1170m, 1164m, 1103s, 1053s, 804m, 704w, 695w, 528w-m, 457w-m. Raman (cm^{-1}): 2943w, 1360vw, 1245vw, 1180w, 1165w, 1112w, 1100w, 707w, 505w, 458s, 208m, 125m, 103vs, 60m-s.

$\text{CF}_3\text{PbEt}_2\text{Br}$: Anal. Gef.: C, 14.34; H, 2.33. $\text{C}_5\text{F}_3\text{H}_{10}\text{PbBr}$ ber.: C, 14.50; H, 2.43%. IR (cm^{-1}): 2995w, 2960w-m, 2924w, 2870w-m, 1630w, 1457w-m, 1430w, 1378m, 1288vw, 1226w, 1155s, 1140sh, 1098s, 1048vs, 1028s, 958m, 710m-s, 524m, 479m, 441w. Raman (cm^{-1}): 3020w, 2960m, 2930m, 2880w-m, 2740w, 1460w, 1380w, 1172w-m, 1105w, 1035w, 706w, 480w, 436s, 414w, 262w-m, 204w-m, 140w, 98m, 40s.

$\text{CF}_3\text{PbEt}_2\text{I}$: Anal. Gef.: C, 13.26; H, 2.27. $\text{C}_5\text{F}_3\text{H}_{10}\text{PbI}$ ber.: C, 13.02; H, 2.19%.

Dialkylbis(trifluormethyl)plumban, $(\text{CF}_3)_2\text{PbR}_2$

Analog zur Synthese von CF_3PbR_3 werden 20 mmol $\text{CF}_3\text{PbR}_2\text{Br}$ mit 10 mmol $(\text{CF}_3)_2\text{Cd} \cdot \text{D}$ umgesetzt. Das abkondensierte Produktgemisch ($\text{CF}_3\text{PbR}_3/(\text{CF}_3)_2\text{PbR}_2$ im Verhältnis 1/3) wird mit einer dem CF_3PbR_3 entsprechenden Menge Br_2 versetzt. Die flüchtigen Produkte werden im Hochvakuum vom ausgefallenen $\text{CF}_3\text{PbR}_2\text{Br}$ abgetrennt bzw. fraktioniert kondensiert. Ausbeute: 3.5 g (47%) $(\text{CF}_3)_2\text{PbMe}_2$ bzw. 4.0 g (50%) $(\text{CF}_3)_2\text{PbEt}_2$.

Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{PbR}_2$ mit Halogenen X_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Die Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{PbR}_2$ mit der äquimolaren Menge Iod bei 20°C führt erst nach 24 h Reaktionszeit zur Bildung von Spuren CF_3I ($\delta(^{19}\text{F}) - 5.4$ ppm) und $\text{CF}_3\text{PbR}_2\text{I}$. Für $X = \text{Cl}$ sind die Edukte nach 12 h Rühren bei $T = -25^\circ\text{C}$ abreagiert, wobei der feste Rückstand in allen Fällen aus einem Gemisch aus $\text{CF}_3\text{PbR}_2\text{Cl}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{PbRCl}$ im Verhältnis 2/1 besteht. Zur Darstellung des $(\text{CF}_3)_2\text{PbMeBr}$ werden in einem Schlenkkolben 3.8 g (10 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{PbMe}_2$ vorgelegt und bei -25°C in einem Guß mit 1.6 g (10 mmol) Br_2 versetzt. Nach 72 h bei -25°C werden, ohne auf Raumtemperatur erwärmen zu lassen, nicht umgesetzte Edukte und entstandenes Methylbromid abkondensiert. $(\text{CF}_3)_2\text{PbMeBr}$ bleibt als farbloser Feststoff zurück und wird zur Reinigung im Hochvakuum bei 40°C sublimiert. Ausbeute: 3.3 g (75%).

$(\text{CF}_3)_2\text{PbMeBr}$: Anal. Gef.: C, 8.51; H, 0.77. $\text{C}_3\text{F}_6\text{H}_3\text{PbBr}$ ber.: C, 8.19; H, 0.69%.

MS: m/e 371 $[\text{CF}_3\text{PbMeBr}]^+$ 76; 361 $[(\text{CF}_3)_2\text{PbMe}]^+$ 11; 302 $[\text{PbMeBr}]^+$ 38; 287 $[\text{PbBr}]^+$ 68; 277 $[\text{CF}_3\text{Pb}]^+$ 10; 227 $[\text{PbF}]^+$ 33; 223 $[\text{PbMe}]^+$ 30; 208 $[\text{Pb}]^+$ 100%.

Die analoge Bromierung des $(\text{CF}_3)_2\text{PbEt}_2$ verläuft hinsichtlich der Abspaltung von Ethylbromid nicht selektiv. Nach 72 h Reaktionszeit bei $T = -25^\circ\text{C}$ entsteht ein Feststoffgemisch aus 60% $\text{CF}_3\text{PbEt}_2\text{Br}$ und 40% $(\text{CF}_3)_2\text{PbEtBr}$.

Methyltris(trifluormethyl)plumban, $(\text{CF}_3)_3\text{PbMe}$

Analog zur Synthese von $(\text{CF}_3)_2\text{PbR}_2$ werden 8 mmol $(\text{CF}_3)_2\text{PbMeBr}$ mit 4 mmol $(\text{CF}_3)_2\text{Cd} \cdot \text{D}$ umgesetzt. Das abkondensierte Produktgemisch aus $(\text{CF}_3)_2\text{PbMe}_2/(\text{CF}_3)_3\text{PbMe}$ im Verhältnis 1/1.5 wird mit einer dem $(\text{CF}_3)_2\text{PbMe}_2$ entsprechenden Menge Br_2 versetzt und 5 Tage bei $T = -25^\circ\text{C}$ gehalten. Nach Abkondensieren vom ausgefallenen Festkörper erhält man 1.0 g (29%) $(\text{CF}_3)_3\text{PbMe}$.

Reaktion von $(\text{CF}_3)_3\text{PbMe}$ mit Halogenen und HI

(a) In einer Schraubampulle werden 0.4 g (1 mmol) $(\text{CF}_3)_3\text{PbMe}$ und 1 mmol Cl_2 kokondensiert. Während nach 12 h bei $T = -25^\circ\text{C}$ keine Reaktion feststellbar ist, entfärbt sich die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur innerhalb von 2 h unter Bildung eines farblosen Feststoffs, der NMR-spektroskopisch als $(\text{CF}_3)_2\text{PbMeCl}$ identifiziert werden konnte. Ausbeute: 0.3 g (80%).

$(\text{CF}_3)_2\text{PbMeCl}$: MS: m/e 361 $[(\text{CF}_3)_2\text{PbMe}]^+$ 25; 327 $[\text{CF}_3\text{PbMeCl}]^+$ 62; 277 $[\text{CF}_3\text{Pb}]^+$ 17; 258 $[\text{PbMeCl}]^+$ 33; 243 $[\text{PbCl}]^+$ 88; 227 $[\text{PbF}]^+$ 32, 223 $[\text{PbMe}]^+$ 49; 208 $[\text{Pb}]^+$ 100%.

(b) Bei -20°C werden 0.4 g (1 mmol) $(\text{CF}_3)_3\text{PbMe}$ mit der äquimolaren Menge Br_2 in einem Guß versetzt. Nach 5 Tagen Reaktionszeit konnten lediglich Spuren CF_3Br ($\delta(^{19}\text{F}) - 18.2$ ppm) und $(\text{CF}_3)_2\text{PbMeBr}$ nachgewiesen werden. Dagegen führt die Bestrahlung mit einer Hg-Hochdrucklampe bei unveränderter Temperatur innerhalb weniger Minuten zur vollständigen Entfärbung der Reaktionsmischung. Der entstandene Feststoff zeigt im ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektrum nur die Signale des $(\text{CF}_3)_2\text{PbMeBr}$.

(c) In einer Schraubampulle werden auf 0.4 g (1 mmol) $(\text{CF}_3)_3\text{PbMe}$ 2 mmol HI kondensiert. Beim Auftauen fällt ein hellgelber Feststoff aus, der neben wenig $(\text{CF}_3)_2\text{PbMeI}$ viel in CHCl_3 unlösliches PbI_2 enthält. Als flüchtige Komponenten werden nicht umgesetztes $(\text{CF}_3)_3\text{PbMe}$, CH_3I , CF_3I und HCF_2I ($\delta(^{19}\text{F}) - 67.0$ ppm, $^2J(\text{HF})$ 56 Hz) gefunden. Eine Isolierung des $(\text{CF}_3)_2\text{PbMeI}$ gelang aufgrund schneller und vollständiger Zersetzung nicht.

Reaktionen von PbR_4 mit $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$, $(\text{CF}_3)_4\text{Ge}$ und $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$

In einer unter Hochvakuum abgeschmolzenen 4 mm-Glasampulle werden 0.5 mmol PbR_4 mit 2 mmol $(\text{CF}_3)_n\text{E}$ umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie verfolgt. Eine Auftrennung der jeweiligen Produkte erfolgte nicht.

Dank

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

Literatur

- 1 R. Eujen und R.J. Lagow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 541.
- 2 H. Lange und D. Naumann, *J. Fluorine Chem.*, 27 (1985) 309.
- 3 M.A. Guerra, R.L. Armstrong, W.I. Bailey und R.J. Lagow, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 53.
- 4 T.J. Juhlke, J.I. Glanz und R.J. Lagow, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 980.
- 5 L.J. Krause und J.A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2995.
- 6 E.K.S. Liu und L.B. Asprey, *J. Organomet. Chem.*, 169 (1979) 249.
- 7 B.L. Dyatkin, B.I. Martynov, I.L. Knunyants, S.R. Sterlin, L.A. Federov und Z.A. Stumbrevichute, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 1345.
- 8 H. Lange und D. Naumann, *J. Fluorine Chem.*, 26 (1984) 1.
- 9 R. Eujen, *Inorg. Synth.*, 24 (1986) 52.
- 10 (a) R.J. Lagow, L.L. Gerchman, R. Eujen und J.A. Morrison, *J. Fluorine Chem.*, 10 (1977) 333; (b) R.J. Lagow, R. Eujen, L.L. Gerchman und J.A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1722.
- 11 R. Eujen und U. Thurmann, *J. Organomet. Chem.*, 433 (1992) 63.
- 12 H.J. Haupt, F. Huber und J. Gmehling, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 390 (1972) 31.
- 13 W.P. Neumann und G. Burkhardt, *Liebigs. Ann. Chem.*, 663 (1963) 11.
- 14 R. Eujen und H. Bürger, *Spectrochim. Acta, Part A*, 35 (1979) 1135.
- 15 R.K. Harris, J.D. Kennedy und W. McFarlane, in R.K. Harris und B.E. Mann (Hrsg.), *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, 1978, S. 309ff.
- 16 R. Eujen und R. Mellies, *J. Fluorine Chem.*, 22 (1983) 263.
- 17 R. Eujen, unveröffentlicht.
- 18 B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.*, 28 (1990) 56.
- 19 B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) 353.
- 20 V.S. Petrosyan, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 11 (1977) 115.
- 21 G. Singh, *J. Organomet. Chem.*, 99 (1975) 251.
- 22 G.D. Shier und R.S. Drago, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 330.
- 23 M. Aritomi und Y. Kawasaki, *J. Organomet. Chem.*, 90 (1975) 185.
- 24 J.A. Pople und D.P. Santry, *Mol. Phys.*, 8 (1964) 581.
- 25 (a) J.E. Drake, R. Eujen und K. Gorzelska, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 558; (b) J.E. Drake, K. Gorzelska, G.S. White und R. Eujen, *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 26 (1982) 1.
- 26 P. Pyykkö und L. Wiesenfeld, *Mol. Phys.*, 43 (1981) 557.
- 27 G.D. Shier und R.S. Drago, *J. Organomet. Chem.*, 6 (1966) 359.
- 28 R.J. Puddephatt und G.H. Thislethwaite, *J. Organomet. Chem.*, 40 (1972) 143.
- 29 H.P. Fritz und K.E. Schwarzahns, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1390.