

DARSTELLUNG VON PLUMBYL-DIÄTHYLAMINEN UND VON
PLUMBYL-GERMANIUMARYLEN MIT Pb-Ge-GRUPPEN

W.P. Neumann und K. Kühlein ¹⁾

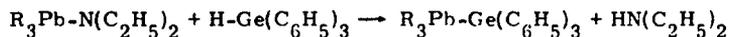
Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received 18 May 1966)

Plumbyl-dialkylamine, z.B. $R_3Pb-N(C_2H_5)_2$, sind zur Addition an polare Mehrfachbindungen fähig. Neue präparative Möglichkeiten wurden so eröffnet ^{2, 3)}.

Da die Sn-N-Bindung ⁴⁾, insbesondere in Stannylaminen der Art $R_3Sn-N(C_2H_5)_2$ ⁵⁾, durch Kondensation mit Organozinn-hydriden eine glatte und vielseitige Synthese für Sn-Sn-Gruppen ermöglichte, war zu prüfen, ob auch die neuen Plumbyl-diäthylamine zur Synthese von Metall-Metall-Bindungen geeignet sind.

Eine Kondensation mit aliphatischen Trialkylgermanium-hydriden gelang bis 40° nicht, dagegen reagiert Triphenylgermanium-hydrid exotherm:

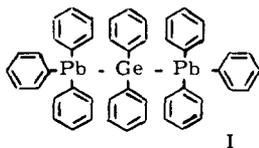


Das tiefsiedende Diäthylamin ist leicht zu entfernen, wir erhielten in guten Ausbeuten Plumbyl-germanium-aryle mit Pb-Ge-Gruppen, eine anscheinend bisher unbekannte Stoffgruppe ⁶⁾. Die angegebenen Substanzen sind durch C, H-Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Titration mit Jod charakterisiert:

	Schmp.	J ₂ -Verbrauch % d. Th.	Molgew.	
			ber.	gef.
(iso-C ₄ H ₉) ₃ Pb-Ge(C ₆ H ₅) ₃	86°	98.5	682	715
(n-C ₄ H ₉) ₃ Pb-Ge(C ₆ H ₅) ₃	Öl	98.8	682	650
(cyclo-(C ₆ H ₁₁) ₃ Pb-Ge(C ₆ H ₅) ₃	174° (Zers.)	103.0	761	750
(C ₆ H ₅) ₃ Pb-Ge(C ₆ H ₅) ₃	227° (Zers.)	105.0 ^{a)}	742	734

a) Offenbar in geringem Umfang auch Spaltung von C-Pb-Bindungen.

Aus (C₆H₅)₂Pb[N(C₂H₅)₂]₂ und (C₆H₅)₂GeH₂ erhielten wir nicht, wie es mit entsprechenden aliphatischen Stannylderivaten gut gelingt⁷⁾, eine cyclische Verbindung, vielmehr scheidet das gelbe Reaktionsprodukt beim Erwärmen von -70° auf 20° Blei ab. Wir isolierten schließlich die gut

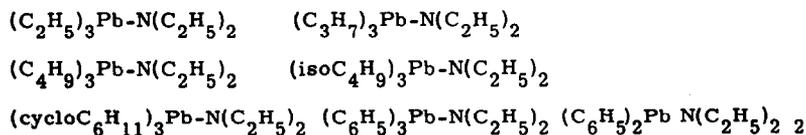


kristalline farblose Verbindung I;

Zers.P. 154°.

C₄₈H₄₀Pb₂Ge (1103.8) ber. C 52.23 H 3.65
Molgew. gef. 1100 gef. C 52.29 H 3.75

Für die Darstellung der benötigten Plumbyl-diäthylamine erschien uns die Umsetzung von Lithium-diäthylamid mit entsprechenden Organobleichloriden oder -jodiden in Petroläther zweckmäßig, eine Synthese, die sich schon bei analogen Stannyl-diäthylaminen sehr gut bewährt hat^{8, 5, 7)}. Bei schwer löslichen Halogeniden mischt man Diäthyläther oder Tetrahydrofuran zu. Wir erhielten erstmalig folgende Plumbyl-diäthylamine (die letzten drei nur in Lösung):



Nach Abzentrifugieren des LiCl unter Luftausschluß entfernt man i. Vak. das Lösungsmittel bei 20°. Die Verbindungen sind sehr hydrolyseempfindlich und zersetzen sich langsam schon bei Raumtemperatur. Sie werden deshalb sogleich weiter verarbeitet. Zur Reinheitsprüfung hydrolysiert man mit verdünnter Natronlauge, destilliert das Diäthylamin in 0.1 n HCl und titriert zurück.

LITERATUR

- (1) Teil der Dissertation K. Kühlein, Univ. Giessen 1966
- (2) W.P. Neumann und K. Kühlein, vorgetragen am 3. Sept. 1965 beim "Second International Symposium on Organometallic Chemistry", Madison/Wisc., USA, ref. in Nachr. aus Chemie und Technik 14, 115 (1966), siehe auch Chem. and Engng. News 43, Nr. 38, 49 (1965)
- (3) W.P. Neumann und K. Kühlein, Tetrahedron Letters 1966, nachstehend.
- (4) H.M.J.C. Creemers und J.G. Noltes, Rec. trav. chim. Pays-Bas 84, 590 (1965). Dort weitere Literatur.
- (5) R. Sommer, B. Schneider und W.P. Neumann, Liebigs Ann. Chem. 692, 12 (1966). Dort weitere Literatur.
- (6) Jedoch trug J.G. Noltes am 5. April 1966 einige Befunde bei der "Euchem Conference on Metal Hydrides", Bristol, England, vor.
- (7) W.P. Neumann, J. Pedain und R. Sommer, Liebigs Ann. Chem. 694, im Druck (1966).
- (8) E. Wiberg und R. Rieger, Dtsch. Bundes-Pat. 1121050 vom 4.1.1962, C.A. 56, 14328 (1962); K. Jones und M.F. Lappert, J. Chem. Soc. (London) 1965, 1944.