

AMINOMETALLIERUNG POLARER MEHRFACHBINDUNGEN

MIT HILFE VON PLUMBYL-DIALKYLAMINEN

W. P. Neumann und K. Kühlein<sup>1)</sup>

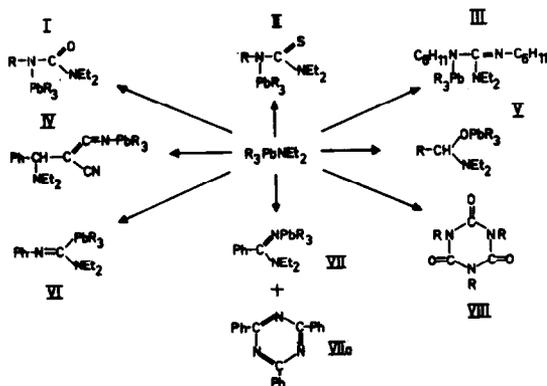
Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received 20 May 1966)

Kürzlich stellten wir einfache Plumbyl-dialkylamine wie z. B.  $(C_4H_9)_3Pb-N(C_2H_5)_2$  dar, unseres Wissens erstmalig<sup>2, 3)</sup>. Interessant erschien uns nun die Prüfung, ob die Pb-N-Bindung zu Additionen an polare Mehrfachbindungen fähig sei, also zu einer "Aminometallierung". Dieser Reaktionstyp wird erst in neuester Zeit näher untersucht und hat sich, wie M. F. Lappert und Mitarbb.<sup>4)</sup> zeigten, mit Stannyl-dialkylaminen als sehr fruchtbar erwiesen. Wir fanden nun, daß Pb-N-Gruppen mit zahlreichen ungesättigten Systemen reagieren und z. B. die in folgendem Schema dargestellten Umsetzungen bei 0-20<sup>o</sup> und meistens exotherm eingehen:  
 $R_3Pb = (C_4H_9)_3Pb$ . Die Produkte I-VIII sind durch ihre Spektren sowie ihre Umsetzungen charakterisiert.

Cyclohexyl- und Phenyl-isocyanat führen, wenn man sie in Lösung langsam in das Plumbylamin eintropft, zu den Addukten I (zwischen einer Addition an die C=N- und einer solchen an die C=O-Gruppe kann allerdings noch nicht entschieden werden). Bei der Hydrolyse entstehen in sehr guten Ausbeuten N-Cyclohexyl- bzw. N-Phenyl-N'-diäthylharnstoff. Legt man dagegen das Isocyanat vor, so erhält man selbst mit Spuren des

Plumbyl-amins und unter verschiedenen Reaktionsbedingungen quantitativ das Isocyanurat VIII. R war hierbei bisher  $C_6H_5$ ,  $C_2H_5$ ,  $n-C_4H_9$  und Cyclohexyl. Das Plumbyl-amin wirkt hier also letztlich als Katalysator und wird beim Ringschluß zurückerhalten. Hochpolymere erhielten wir so aus Toluylen-2.6-diisocyanat.



Äthyl-isothiocyanat bildet ein Addukt II (zwischen einer Addition an die C=N- und einer solchen an die C=S-Gruppe kann wegen teilweiser Überdeckung der Banden noch nicht sicher entschieden werden), das bei der Hydrolyse N-Äthyl-N'-diäthyl-thioharnstoff liefert.

Dicyclohexyl-carbodiimid ergibt das Addukt III, das nach Hydrolyse in das Guanidin übergeht.

Benzal-malodinitril geht 1.4-Addition zu IV ein ( $C=C=N$ -Bande bei  $2060\text{ cm}^{-1}$ , neue CN-Bande bei  $2160\text{ cm}^{-1}$ )<sup>+)</sup> . Äthanol wirkt auf IV kaum, Wasser langsam ein. Stabilisierung durch starke Assoziation über pentakoordiniertes Blei könnte die Ursache hierfür sein.

<sup>+)</sup> Analoge 1.4-Additionen sind mit Organoblei<sup>5)</sup> und Organozinnhydriden<sup>6)</sup> bekannt.

Propion- und p-Tolylaldehyd geben stark exotherm Addukte, die keine C=O-Absorption mehr besitzen und Struktur V haben dürften. Bei der Hydrolyse erhält man neben anderen Produkten die Aldehyde zurück.

Phenyl-isonitril ergibt ein Produkt VI ohne Isonitril-Bande, mit einer breiten Absorption bei  $1560\text{ cm}^{-1}$ , das nach Spaltung der C-Pb-Bindung mit HCl-Gas in das entsprechende Formamidin übergeht.

Benzonitril wird zum Teil trimerisiert zu VII a (Kyaphenin), das meistens rein aus dem Gemisch kristallisiert. Der Rest - seine Menge hängt von den Reaktionsbedingungen ab - ist das Plumbyl-amidin VII, das bei vorsichtiger Hydrolyse in das bleifreie Amidin übergeht.

#### LITERATUR

- (1) Teil der Dissertation K. Kühlein, Univ. Giessen 1966
- (2) W.P. Neumann und K. Kühlein, vorgetragen beim "Second International Symposium on Organometallic Chemistry", Madison/Wisc., USA am 3. Sept. 1965; 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, voranstehend.
- (4) K. Jones und M.F. Lappert, Organometal. Chem. Rev. 1, 67 (1966).  
Dort weitere Literatur.
- (5) W.P. Neumann und K. Kühlein, Tetrahedron Letters 1966, voranstehend.
- (6) W.P. Neumann, R. Sommer und E. Müller, Angew. Chem. 78, im Druck (1966).