

Reaktionen von Organometallverbindungen II¹ Zur Acidolyse von Tetraorganoplumbanen

F. HUBER, H. HORN und H. J. HAUPT

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **22 b**, 918—921 [1967]; eingegangen am 3. März 1967)

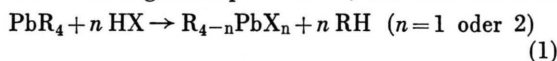
Die Acidolyse von Tetraorganoplumbanen PbR_4 mit verschiedenen aciden Verbindungen HX (z. B. CH_3COOH , CF_3COOH , CCl_3COOH , $C(CH_3)_3COOH$) wurde hinsichtlich des Einflusses der Reste R und der Acidität von HX auf die präparative Anwendbarkeit dieser Reaktion zur Darstellung von R_3PbX und/bzw. R_2PbX_2 untersucht.

Tetraphenylplumban reagierte in allen Fällen deutlich schneller mit HX als Tetraalkylplumbane. Mit Trifluoressigsäure ließen sich $(alkyl)_3PbX$, $(alkyl)_2PbX_2$ und $(C_6H_5)_2PbX_2$, nicht jedoch $(C_6H_5)_3PbX$ gewinnen.

Trimethyllessigsäure reagiert mit $Pb(alkyl)_4$ so langsam, daß Zersetzungsreaktionen überwiegen und die Darstellung von hydrolysierbarem (!) $(C_6H_5)_2PbX_2$ nur unter SiO_2 -Katalyse gelang.

$Pb(II)$ -Verbindungen entstanden in mehr oder weniger großer Menge besonders dann, wenn bei der Acidolyse Carbonsäuren bzw. deren Derivate oder HS-acide Verbindungen (C_6H_5SH , $HOCH_2CH_2SH$) eingesetzt wurden.

Bei der bekannten Umsetzung von PbR_4 ($R = \text{Alkyl; Aryl}$) mit aciden Verbindungen HX können eine oder maximal zwei $Pb - C$ -Bindungen gespalten werden. Die Durchführbarkeit dieser Umsetzung und auch die Frage des Entstehens von R_3PbX und/oder R_2PbX_2 hängen in starkem Maße von der Acidität von HX ab. Diese experimentelle Erfahrung läßt sich dahingehend präzisieren, daß eine Reaktion



nur dann Aussicht auf Erfolg hat, wenn der pK_a -Wert* von HX kleiner als etwa 7 ist.

Bei den Untersuchungen von Systemen $HX/Pb(C_6H_5)_4$ in wasserfreien Lösungsmitteln und in Abwesenheit von Lösungsmitteln fanden wir, daß $Pb(C_6H_5)_4$ (I) auch bei längerem Kochen in Toluol nicht mit sehr schwachen Säuren, wie z. B. Phthalimid (pK_a 8,3) und Acetylaceton (pK_a 8,13) reagiert. (Phthalimido-triphenylplumban bildete sich eigenartigerweise nicht wie die analoge Äthylverbindung² aus Phthalimid und $(C_6H_5)_3PbOH$; Phthalimido-triäthylplumban [Schmp. 128°] konnten wir aus $(C_2H_5)_3PbCl$ und Kaliumphthalimid in Äthylen glykol in Form langer Nadeln in praktisch quantitativer Ausbeute gewinnen.)

Die Reaktionen von PbR_4 mit Carbonsäuren ($pK_a < 5$) und anderen protonenaktiven Verbindungen, wie anorganischen Säuren, folgen in allen von uns näher untersuchten Fällen³ den Geschwindigkeitsgesetzen von Reaktionen II. Ordnung; dabei werden unabhängig von der Acidität und der Natur von HX Arylgruppen rascher abgespalten als Alkylgruppen (vgl. dazu auch l. c.⁴). Da die Reaktionsgleichung (1) zwei Konsekutivreaktionen beinhaltet, ergibt sich zwangsläufig, daß die präparative Frage der Bildung und Isolierbarkeit der Stufen R_3PbX bzw. R_2PbX_2 bei Durchführung der Reaktion (1) von der Acidität von HX, von der Art des Substituenten R, vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1/k_2 und damit selbstverständlich von der Reaktionszeit, von der Polarität des Lösungsmittels und von der Reaktionstemperatur sehr wesentlich abhängt.

$Pb(C_2H_5)_4$ (II) reagiert mit äquimolaren Mengen Essigsäure (Hac) (pK_a 4,76) in Gegenwart von katalytisch wirkendem SiO_2 ⁵ bei 90° in etwa einer Stde. im wesentlichen zu $(C_2H_5)_3Pb ac$ ⁵; in analoger Weise soll die Umsetzung von II mit höheren Fettsäuren (z. B. Isobuttersäure pK_a 4,85; Pelargon-säure pK_a 4,96) verlaufen⁵. Die Reaktion von I mit

* Die für das wäßrige System geltenden, aus Tabellenwerken entnommenen pK_a -Werte dienen hier nur als Anhaltspunkte.

¹ I. Mitt.: F. HUBER u. F. J. PADBERG, Z. anorg. allg. Chem. **351**, 1 [1967].

² R. HEAP u. B. C. SAUNDERS, J. chem. Soc. [London] **1949**, 2983.

³ H. HORN u. F. HUBER, unveröffentlicht.

⁴ E. KRAUSE u. O. SCHLÖTTIG, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 427 [1925].

⁵ O. H. BROWNE u. E. E. REID, J. Amer. chem. Soc. **49**, 830 [1927].

äquimolaren Mengen H ac führt hingegen unter vergleichbaren Bedingungen schon ohne Katalyse zu $(C_6H_5)_2Pb\ ac_2$; $(C_6H_5)_3Pb\ ac$ läßt sich — ebenfalls ohne SiO_2 -Katalyse — durch kurzfristiges Kochen äquimolarer Mengen von I und H ac in Toluol gewinnen.

Die Umsetzungen von PbR_4 mit der wesentlich stärkeren Trifluoressigsäure (Hfac) ($pK_a = 0,26$) zeigten ähnliche von der Natur von R abhängige Unterschiede. $Pb(CH_3)_4$ bzw. II reagierten mit äquimolaren Mengen Hfac bei Raumtemperatur exotherm zu den monosubstituierten Produkten $(CH_3)_3Pb\ fac$ bzw. $(C_2H_5)_3Pb\ fac$. Zur Darstellung der disubstituierten Verbindungen $(CH_3)_2Pb\ fac_2$ bzw. $(C_2H_5)_2Pb\ fac_2$ war es notwendig, mit überschüssiger Hfac bei höherer Temperatur zu arbeiten; die Reaktionsgeschwindigkeit konnte dabei vorteilhafterweise durch Zugabe von SiO_2 erhöht werden. Die stark exotherme Umsetzung äquimolarer Mengen I und Hfac ergab praktisch ausschließlich $(C_6H_5)_2Pb\ fac_2$; selbst bei großem I-Überschuß und unter Kühlung konnten wir neben dem disubstituierten Hauptprodukt nur wenige Kristalle isolieren, die vermutlich $(C_6H_5)_3Pb\ fac$ darstellen. Die Abspaltung des zweiten Phenylrestes erfolgt hierbei offenbar viel schneller als die des ersten Phenylrestes, d. h. k_1/k_2 muß sehr klein sein.

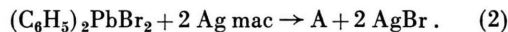
Bei der Einwirkung von Trichloressigsäure (pK_a 0,66) auf I in siedendem Xylol nach GODDARD et al.⁶ erhielten wir unter Decarboxylierung der Säure — möglicherweise über eine CCl_2 -Zwischenstufe — nur $PbCl_2$; $(C_6H_5)_2Pb(OCOCCL_3)_2$ ließ sich hingegen aus I und Trichloressigsäure in siedendem CCl_4 ohne Schwierigkeit herstellen.

Die Umsetzung von Trimethylelessigsäure (Hmac; pK_a 5,02) mit I zu $(C_6H_5)_2Pb\ mac_2$ (A) war in Abwesenheit eines Lösungsmittels erst nach dreistündigem Erhitzen auf 120° vollständig. Die Analogreaktion mit den thermolabileren Alkylplumbanen ($R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9$) verlief in Ab- und Anwesenheit eines Lösungsmittels (CCl_4 , Toluol) beim Erwärmen mit großem Hmac-Überschuß nur langsam; der ausfallende Niederschlag bestand im wesentlichen aus $Pb\ mac_2$. $(C_2H_5)_2Pb\ mac_2$ (B) konnten wir jedoch unter Beachtung der in der Versuchs-

beschreibung angegebenen Vorkehrungen bei Zugabe von getrocknetem Kieselgel als Katalysator⁵ nach (1) in Abwesenheit eines Lösungsmittels erhalten. Das bei der Reaktion freigewordene Gas RH bestand im Falle der Acidolyse von $Pb(C_2H_5)_4$ aus Äthan (91,5%), wenig Äthen (ca. 5%) und Butan (ca. 3%); bei der zu $Pb\ mac_2$ führenden Umsetzung von $Pb(C_4H_9)_4$ fand sich neben dem Hauptprodukt Butan wenig *trans*-Buten-2 und *cis*-Buten-2 im Gaschromatogramm.

Die neu dargestellten Verbindungen $R_2Pb\ mac_2$ ($R = C_6H_5, C_2H_5$) sind Nichtelektrolyte und tendieren, wie die Organobleitrifluoracetate (insbesondere die Methylblei-Verbindung), in organischen Lösungsmitteln zur Assoziation. Hervorzuheben ist, daß B in Wasser-Methanol-Gemisch (1:1) hydrolysierte; beim Erwärmen lag nach ca. 0,5 Stdn. (formal) $(C_2H_5)_2Pb(OH)\ mac$, nach weiteren 2 Stdn. $(C_2H_5)_2Pb(OH)_2$ vor.

Hydrolytische Einflüsse vereitelten die Darstellung von A nach



Wohl konnte die errechnete Menge AgBr abfiltriert werden, doch fiel aus dem Filtrat nach Zugabe von Wasser nicht das erwartete A, sondern nur ein Hydrolysat aus, dem nach Analyse und IR-Daten ungefähr die formale Zusammensetzung $(C_6H_5)_2Pb(OH)\ mac$ zukam. Das entsprechende $(C_6H_5)_2Pb(OH)\ ac$ soll sich aus $(C_6H_5)_2Pb\ ac_2$ und wäßrigem Aceton bilden⁷. Weitere Hinweise auf ähnlich hydrolyseempfindliche Organobleisalze von Carbonsäuren gibt es in der Literatur nicht; vielmehr werden Organobleisalze gewöhnlich als nicht oder doch nur geringfügig hydrolyseempfindlich erachtet⁸.

Die durch Umsetzungen von 8-Hydroxychinolin (H ox) mit A bzw. B in absolutem Äthanol erhaltenen Verbindungen $R_2Pb(mac)\ ox$ ($R = C_6H_5, C_2H_5$) lagen in Lösung polymer vor (Carboxylatbrücken); das Zentralatom Pb strebt hier — möglicherweise als Folge des +I-Effektes der $(CH_3)_3C$ -Gruppe — die Koordinationszahl (KZ) 6 an und nicht wie bei anderen $R_2PbX\ ox$ -Verbindungen ($X = z. B. Halogen, fac$) die KZ 5⁹; über die Struktur dieser Verbindungen wird getrennt berichtet werden.

⁶ A. E. GODDARD, J. N. ASHLEY u. R. B. EVANS, J. chem. Soc. [London] **121**, 978 [1922].

⁷ JE. M. PANOW, N. N. SEMLJANSKII u. K. A. KOTSCHESCHKOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **143**, 603 [1962]; C. **1964**, 17-0613.

⁸ L. C. WILLEMSSENS u. G. J. M. VAN DER KERK, „Investigations in the Field of Organolead Chemistry“, Utrecht 1965.

⁹ F. HUBER u. M. ENDERS, Z. Naturforschg. **20 b**, 601 [1965]; F. HUBER, Angew. Chem. **77**, 1084 [1965].

Besondere Beachtung verdient die Beobachtung, daß bei Umsetzungen von PbR_4 mit Carbonsäuren leicht Blei(II)-salze neben oder statt $\text{R}_{4-n}\text{PbX}_n$ entstehen können. So muß durch Acetolyse von PbR_4 dargestelltes $\text{R}_3\text{Pb ac}$ bzw. $\text{R}_2\text{Pb ac}_2$ durch Umkristallisation von Pb ac_2 befreit werden. Die Vermutung liegt nahe, daß die zu PbX_2 führende Spaltung aller Pb-C-Bindungen mit der Komplexbildungsfähigkeit der Carboxylgruppen zusammenhängt.

Bei Umsetzungen von PbR_4 mit HS-aciden Verbindungen bilden sich bevorzugt Blei(II)-Verbindungen; so reagierte Thiophenol (pK_a 6,52) mit II zunächst zu $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$, doch nach etwa halbem Reaktionsumsatz bildete sich zunehmend $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$. β -Mercaptoäthanol setzte sich in Abwesenheit von Lösungsmitteln bei 50° in 30 Min. nicht mit II um; in benzolischer Lösung schied sich dagegen schon bei Raumtemperatur in gleicher Zeit $\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (Schmp. 110°) in Form orangegelber, metallglänzender Blättchen aus.

Mit anorganischen Säuren traten entsprechende Eliminierungen erst unter drastischeren Bedingungen ein, so z. B. bei stärkerem Erhitzen von II mit Phosphorsäure. Diäthylelephosphate ließen sich ohne Katalyse nicht durch Umsetzung von II mit Phosphorsäure gewinnen. Bei der Reaktion von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{OH})_2$ mit Phosphorsäure erhielten wir bei äquimolarem Umsatz und mit Säureüberschuß $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PbHPO}_4$.

In keinem Falle konnten wir bei Acidolysereaktionen von PbR_4 die Bildung von RPbX_3 bzw. PbX_4 beobachten.

Experimentelles

Phthalimido-triäthylplumban: 3,30 g (0,01 Mol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbCl}$ und 1,85 g (0,01 Mol) Kaliumphthalimid wurden in 75 ml Äthylenglykol erwärmt; nach dem Erkalten wurden weiße Nadeln abfiltriert und mit der aus dem Benzolextrakt des Filtrats gewonnenen Kristallfraktion vereinigt; nach dem Abdestillieren von Benzol wurde zweimal aus Hexan umkristallisiert; Ausbeute 2 g; Schmp. 128° ; Analyse: (% gef./ber.): Pb 46,76/47,04; C 38,65/38,17; H 4,64/4,35; N 3,52/3,18. Mol.-Gew. in CHCl_3 gef./ber.: 432/440,5.

$(\text{CH}_3)_3\text{PbOCOCF}_3$ entstand aus 2,67 g (0,01 Mol) $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ und 1,14 g (0,01 Mol) Hfac in 20 ml Toluol; weiße Kristalle; Schmp. nach zweimaligem

Umkristallisieren aus Toluol 153° ; Analyse (% gef./ber.): Pb 56,55/56,70; C 17,55/16,45; H 2,41/2,49. Mol.-Gew. ber./gef. 365,3/630 in Benzol bei 25° ; 614 in CCl_4 bei 45° .

$(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{OCOCF}_3)_2$ bildete sich aus 2,67 g (0,01 Mol) $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ und 4,56 g (0,04 Mol) Hfac bei 80° in 50 ml Toluol in Gegenwart von SiO_2 -Pulver unter CH_4 -Entwicklung; die Reinigung erfolgte durch Zugabe von Benzol zur methanolischen Lösung, Abdestillieren von Methanol und Zugabe von Impfkristallen; weiße Kristalle; Schmp. 180° ; Analyse: % Pb gef. 44,46; ber. 44,72; die Verbindung verbrennt explosionsartig; zur weiteren Charakterisierung wurde das Produkt mit 8-Hydroxychinolin zu $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{OCOCF}_3)(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})$ ⁹ umgesetzt.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb}(\text{OCOCF}_3)$ bildete sich analog der Methylverbindung aus 3,23 g (0,01 Mol) II und 1,14 g (0,01 Mol) Hfac; Schmp. 143° ; Analyse (% gef./ber.): Pb 50,71/50,86; C 24,40/23,59; H 3,93/3,71. Mol.-Gew. in Benzol bei 25° gef./ber.: 465/407,4.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{OCOCF}_3)_2$ bildete sich beim Erhitzen von 3,23 g II in 8 ml Hfac über Nacht auf 100° ; nach Abdestillieren von Hfac-Überschuß im Vakuum wurde zweimal aus CHCl_3 umkristallisiert; weiße Nadeln; Schmp. $185-186^\circ$; Analyse % Pb gef. 42,40; ber. 42,28; die C,H-Bestimmung scheiterte an der explosionsartig verlaufenden Verbrennung; Umsetzung mit 8-Hydroxychinolin führte zu $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{OCOCF}_3)(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})$ ⁹. Mol.-Gew. in Benzol bei 25° gef. 557; ber. 491,4.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{OCOCF}_3)_2$ fiel aus einer Lösung von 5,15 g (0,01 Mol) I in 800 ml Toluol bei Zugabe von 1,14 g (0,01 Mol) Hfac bei 70° als weiße Nadeln aus, nach Umkristallisation aus Toluol Schmp. 307° ; Analyse (% gef./ber.): Pb 35,38/35,27; C 35,28/32,71; H 1,65/1,72. Mol.-Gew. gef. 879; ber. 587,4. Mit 8-Hydroxychinolin entstand $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{OCOCF}_3)(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})$ ⁹.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{OCOCCl}_3)_2$ entstand beim Erhitzen von I und CCl_3COOH in CCl_4 ; Ausbeute: 80–90% d. Th.; Schmp. 213° (Zers.), Lit. 210° ⁶. Analyse: gef./ber.: Pb 30,13/30,20; C 28,03/28,01; H 1,58/1,47.

$\text{AgOCOC}(\text{CH}_3)_3$ schied sich auf Zugabe einer Lösung von 17 g AgNO_3 in CH_3OH zu einer Lösung von 10,2 g Hmac in CCl_4 als weißer, lichtempfindlicher Niederschlag aus, der mit CH_3OH und CCl_4 gewaschen wurde; Ausbeute 8 g (38% d. Th.).

$(C_6H_5)_2Pb[OCOC(CH_3)_3]_2$, (A) bildete sich unter H_2O -Ausschluß aus 10 g (0,02 Mol) getrocknetem I und 10 g (0,1 Mol) frisch dest. Hmac bei 120° in 3 Stdn.; nach vorsichtigem Abdestillieren überschüssiger Säure im Vakuum wurde aus Benzol umkristallisiert; weiße Kristalle; Ausbeute: 10,6 g Rohprodukt (95% d. Th.); 8,5 g gereinigtes A; Zers. $210 - 231^\circ$; Analyse (% gef./ber.): Pb 36,88/36,76; C 47,09/46,88; H 5,08/5,01; Mol.-Gew. in Benzol bei 37° gef.: 607 (0,016-m. Lösung); ber. 563,6.

$(C_2H_5)_2Pb[OCOC(CH_3)_3]_2$ (B) entstand unter H_2O -Ausschluß aus 10 g (0,03 Mol) absolut trockenem II und 10 g (0,1 Mol) Hmac in Gegenwart von 2 g getrocknetem Silikagel (ϕ 0,2–0,5 mm). Das Gemisch wurde zur Initiierung der Reaktion kurz (bis zum Einsetzen von Gasentwicklung) auf 115° erwärmt, dann auf $100 - 95^\circ$ abgekühlt und 2,5 Stdn. bei dieser Temperatur gerührt; nach Abkühlen wurde abgesaugt und der Niederschlag aus absolutem Petroläther (Sdp. $40 - 60^\circ$) umkristallisiert; Ausbeute: 10 g Rohprodukt (84% d. Th.); 4 g gereinigtes B; Zers. 149° ; Analyse (% gef./ber.): Pb 44,05/44,31; C 36,27/35,96; H 6,03/6,01; Mol.-Gew. in Benzol bei 37° gef.: 667; 714; 746 (0,021; 0,043; 0,064-m. Lösung); ber. 467,6.

$(C_6H_5)_2Pb[OCOC(CH_3)_3](C_9H_6ON)$ fiel bei Zugabe einer Lösung von 0,60 g H ox (4,3 mMol) zu

einer Lösung von 2 g A ($= 3,6$ mMol) in Alkohol als gelber Niederschlag; Umkristallisierung aus abs. Äthanol; Ausbeute 1,7 g (79% d. Th.); Schmp. 232° (Zers.); Analyse (% gef./ber.): Pb 34,23/34,15; C 51,40/51,47; H 4,34/4,15; N 2,86/2,31; Mol.-Gew. in Benzol bei 60° gef.: 1128; 1493 (0,0037; 0,0135-m. Lösung); bei 37° : 1641 (0,0135-m. Lösung); ber. 606,7.

$(C_2H_5)_2Pb[OCOC(CH_3)_3](C_9H_6ON)$ bildete sich nach geringfügigem Einengen und Abkühlen einer absolut alkoholischen Lösung von 2 g B ($= 4,3$ mMol) und 0,75 g H ox ($= 5,1$ mMol); nach Umkristallisation aus absolutem Äthanol gelbe Kristalle; Ausbeute 1,3 g (60% d. Th.); Schmp. 183° (Zers.); Analyse (% gef./ber.): Pb 40,42/40,58; C 41,87/42,34; H 4,87/4,94; N 3,31/2,74. Mol.-Gew. in Benzol bei 37° ; 45° ; 60° gef.: 1155; 1085; 1061 (0,0147; 0,0083; 0,0083-m. Lösung); ber. 510,6.

$(C_2H_5)_2PbHPO_4$ fiel aus einer wäßrigen Lösung von 2,8 g $(C_2H_5)_2Pb(OH)_2$ auf Zugabe von 2,3 g 85-proz. Phosphorsäure als weißer Niederschlag aus, der nach $1/4$ -stdg. Erwärmen abgesaugt, mit Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde; Ausbeute 2,5 g (83% d. Th.); Analyse: % P gef. 8,60, ber. 8,57.

Dem Institutsdirektor Herrn Professor Dr. M. SCHMEISSER danken wir für die großzügige Unterstützung sehr herzlich.