

E. MÜLLER, F. GÜNTER, K. SCHEFFLER und H. FETTEL
**Zur Frage der Dissoziation des Hexamesityldiplumbans
in freie bleiorganische Radikale**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 13. Oktober 1958)

Die Messung verdünnter benzolischer Lösungen des Hexamesityldiplumbans mittels der paramagnetischen Elektronenresonanz ergibt keine Spur eines bleiorganischen Radikals. Kryoskopische Messungen in schmelzendem Biphenyl weisen in Übereinstimmung mit diesem Befund auf das Mol.-Gewicht des Diplumbans hin.

Alle bisherigen Versuche, freie organische Radikale des Triarylmethyltypus mit vom zentralen Methyl-Kohlenstoffatom verschiedenen Elementen der vierten Hauptgruppe des Periodensystems herzustellen, haben zu keinem eindeutigen Ergebnis geführt. Während kryoskopische und ebullioskopische Messungen oft für eine erhebliche Dissoziation der betreffenden Hexaaryldimetall-Verbindungen sprechen, lassen magnetische Messungen nach der Guoy'schen Methode keinen merklichen Paramagnetismus, also keinen Radikalgehalt erkennen¹⁾. M. LESBRE, J. SATGE und D. VOIGT²⁾ untersuchten neuerdings das Hexamesityldiplumban³⁾ in der Erwartung, daß die zur Kohlenstoff-Blei-Bindung *ortho*-ständigen Methylgruppen eine genügend starke sterische Hinderung und damit erleichterte Trennung der zentralen Blei-Blei-Bindung bewirken. Die genannten Autoren finden mittels kryoskopischer und ebullioskopischer Methoden sehr weitgehende Dissoziation in 0.2–0.8-proz. Lösungen in Benzol bzw. Chloroform. Magnetische Messungen der Lösungen sind wegen der sehr geringen Löslichkeit des Diplumbanderivates nicht durchführbar. Die Messung der Suszeptibilität der festen Substanz läßt ebenfalls keinen sicheren Schluß auf die Anwesenheit freier Radikale zu. Diese einander widersprechenden Befunde gleichen den seither an ähnlichen Verbindungen erhaltenen Ergebnissen.

Da in der Messung der paramagnetischen Elektronenresonanz heute ein sehr empfindliches und sicheres Hilfsmittel zum Nachweis auch sehr geringer Mengen freier Radikale zur Verfügung steht, untersuchten wir 0.2-proz. und stärker verdünnte benzolische Lösungen des Hexamesityldiplumbans mittels der EPR-Methode. In den verschieden verdünnten Lösungen wurde in *keinem* Fall eine Absorption gefunden. Im festen Zustand zeigt die Verbindung erst recht keine paramagnetische Resonanzabsorption. Damit ist die Anwesenheit freier, bleiorganischer Radikale mit Sicherheit auszuschließen.

Der Widerspruch zwischen dem Ergebnis der EPR-Messungen und den Molekulargewichtsbestimmungen liegt offensichtlich in der Wahl des Lösungsmittels. Verwendet man Biphenyl⁴⁾ (kryoskop. Konstante = 8.00) als Lösungsmittel, so erhält man Mol.-Gewichte, die mit der Formulierung als Hexamesityldiplumban schon recht gut übereinstimmen. Die unter Reinst-

1) Vgl. P. W. SELWOOD, *Magnetochemistry*, Interscience Publishers, New York 1943.

2) C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **246**, 594 [1958].

3) H. GILMAN und J. C. BAILIE, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 731 [1939].

4) L. MALATESTA, *Gazz. chim. ital.* **73**, 176 [1943].

stickstoff und unter Lichtausschluß ausgeführten Messungen sind aber auch noch mit großen Fehlern behaftet, da die Lösungen sich langsam unter Bleiabscheidung zersetzen.

$C_{54}H_{66}Pb_2$ (1128) Gef. Mol.-Gewichte: 1025, 810, 1230, 1106, 967, 1210, 923

Mittelwert: 1038 ± 200 .

Die Messungen wurden mit 0.3–0.7-proz. Lösungen in Biphenyl ausgeführt.

Die EPR-Messungen wurden mit dem Gerät der Firma VARIAN-ASSOCIATES PALO ALTO, Calif., ausgeführt. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für die großzügige Überlassung dieses Gerätes sowie von Forschungsmitteln zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

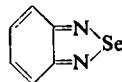
MAX ZIEGLER¹⁾ und OSKAR GLEMSER

Notiz über die Metallverbindungen des 3.4-Benzo-1.2.5-selenodiazols

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 5. September 1958)

3.4-Benzo-1.2.5-selendiazol, auch Piaselenol genannt, das nach O. HINSBERG²⁾ aus *o*-Phenylendiamin und seleniger Säure leicht darstellbar ist, liefert mit Palladium(II)- sowie Cadmiumhalogeniden in Wasser mehr oder weniger schwerlösliche Verbindungen. Piaselenol besitzt nach V. LUZZATI³⁾ die nebenstehende Struktur, welche durch Kristallstruktur-Analyse gestützt ist. Das Palladium-piaselenol-chlorid wurde zum Nachweis und zur Halbmikrobestimmung des Palladiums⁴⁾ herangezogen, da seine Löslichkeit in Wasser nur sehr gering ist und es stets in der konstanten Zusammensetzung $[Cl_2Pd[Piaselenol]_2]$ ausfällt. Es wurden nunmehr verschiedene Verbindungen des Piaselenols mit Cadmiumhalogeniden bzw. -halogenoiden dargestellt, die sich ebenfalls durch recht konstante Zusammensetzungen auszeichnen.



Fügt man zu den Lösungen von $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2 , $Cd(CNO)_2$, $Cd(CNSe)_2$ und von $Cd(N_3)_2$ eine solche von Piaselenol in Methanol, so scheiden sich weiße bis gelblich-weiße Fällungen aus, die verhältnismäßig schwer löslich sind. Benutzt man an Stelle der Halogenide bzw. Halogenoide das Nitrat, Sulfat oder Acetat, so erfolgt auch bei Verwendung 10–15-proz. Cadmiumsalzlösungen durch größere Überschüsse an Piaselenol keine Ausscheidung von Cadmiumverbindungen. Setzt man jedoch zu einer Lösung solcher Salze, z. B. zu der des Cadmiumacetats, welche Piaselenol enthält, die Lösung eines Alkalimetallhalogenids, so fallen alsbald die

1) Dissertat. von MAX ZIEGLER, Univ. Göttingen 1957.

2) Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 2895 [1889].

3) Acta crystallogr. [London] **4**, 193 [1950].

4) M. ZIEGLER und O. GLEMSER, Z. analyt. Chem. **146**, 29 [1955]; **153**, 353 [1956].