

Zur Darstellung von Organobleifluoriden

FRIEDO HUBER und KARL-LUDWIG SCHILLINGS

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, Universität Dortmund,
4600 Dortmund 50 (Bundesrepublik Deutschland)

ZUSAMMENFASSUNG

CH_3COF reagierte mit Ph_3PbOAc , $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$ bzw. $\text{PhPb}(\text{OAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{OAc} = \text{CH}_3\text{COO}$) zu Ph_3PbF , Ph_2PbF_2 bzw. PhPbF_2OAc . Ph_3PbF und $\text{Ph}_2\text{PbF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden aus Ph_4Pb und HF (38-40%ige Flußsäure) erhalten. $\text{Ph}_2\text{PbF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde ferner durch Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit HF oder KF dargestellt, während Ph_2PbX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$) und KF Ph_2PbF_2 ergaben. Halogenaustausch in R_2PbBr_2 (mit HF oder CsF) verlief unvollständig; es entstand R_2PbBrF ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$). $\text{Ph}_2\text{PbF}_2 \cdot \text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{phen} = 1,10$ -Phenantrolin) wurde durch Umsetzung von Ph_2PbF_2 und $\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie von $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$, $\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und CH_3COF gewonnen.

SUMMARY

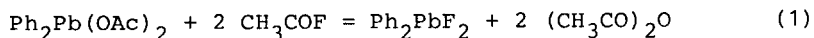
CH_3COF and Ph_3PbOAc , $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$, and $\text{PhPb}(\text{OAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{OAc} = \text{CH}_3\text{COO}$) reacted to give Ph_3PbF , Ph_2PbF_2 and PhPbF_2OAc . Ph_3PbF and $\text{Ph}_2\text{PbF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ were obtained from Ph_4Pb and HF (38-40% hydrofluoric acid). $\text{Ph}_2\text{PbF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was also prepared from $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and HF or KF, while Ph_2PbX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$) and KF gave Ph_2PbF_2 . Halide exchange in R_2PbBr_2 (with HF or CsF) was incomplete and gave R_2PbBrF ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$). $\text{Ph}_2\text{PbF}_2 \cdot \text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{phen} = 1,10$ -phenanthroline) was gained from Ph_2PbF_2 and $\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and also from $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$, $\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and CH_3COF .

Die Kenntnisse über Organobleifluoride $R_{4-n}PbF_n$ ($n = 1, 2, 3$) sind noch erstaunlich lückenhaft. Nur Triorganobleifluoride sind in größerer Zahl - durch Neutralisation [1], Halogenaustausch [1] oder Acidolyse [2] - dargestellt worden. Die wenigen bekannten Diorganobleifluoride wurden durch Ligandenaustausch [3,4] oder durch Phenylierung bzw. Vinylierung von $Pb(OAc)_4$ ($OAc = CH_3COO$) in Gegenwart von HF [5] bzw. NH_4F [6] gewonnen. $PhPbF_3$ stellten wir aus $PhPbO(OH)$ bzw. $PhPb(OAc)_3 \cdot H_2O$ und HF dar [7]. Alkylierung von $Pb(OAc)_4$ mit $(NH_4)_2[RSiF_5]$ ($R = Me = CH_3, Et = C_2H_5, CH_2=CH$) ergab Produkte [6], die als Monoalkylbleitrifluoride angesehen wurden. Ein Organobleifluorid des Typs $RPbFX_2$ entstand erstmals bei der Fluorierung von Pregnenolon mit $PbF_2(OAc)_2$ [8]. Wir versuchten, bekannte und neue Wege zu nutzen, um insbesondere Di- und Monoorganobleifluoride sowie Komplexe von Diorganobleifluoriden darzustellen und berichten hier über die Ergebnisse.

Die Acidolyse von Ph_4Pb mit HF ist für die Präparation von Phenylbleifluoriden nur bedingt geeignet. Beim Erhitzen einer benzolischen Lösung von Ph_4Pb mit Flußsäure entsteht wohl zunächst Ph_3PbF , doch bald bildet sich daneben $Ph_2PbF_2 \cdot H_2O$. Aus dem Gemisch läßt sich Ph_3PbF mit Methanol herauslösen. Die Stufe der Disubstitution wird nicht überschritten.

$Ph_2PbF_2 \cdot H_2O$ erhielten wir ebenfalls durch Umsetzung von $Ph_2Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ mit Flußsäure bzw. KF bei Raumtemperatur. Das Wasser in der Verbindung verursachte eine breite intensive IR-Bande bei 3250 cm^{-1} [$\nu(OH)$] und eine mittelstarke Bande bei 1665 cm^{-1} [$\delta(OH)$]. Wasserfreies Ph_2PbF_2 erhielten wir durch Umsetzung einer alkoholischen Lösung von $Ph_2Pb(NO_3)_2$ mit KF, das in wenig Wasser gelöst war; es läßt sich - statt von Ph_2PbI_2 [3] - auch von Ph_2PbCl_2 und Ph_2PbBr_2 ausgehend durch Halogenaustausch mit KF gewinnen.

Ph_2PbF_2 konnten wir unter wasserfreien Bedingungen durch Umsetzung von $Ph_2Pb(OAc)_2$ mit CH_3COF in einem Methanol-Frigen 113-Gemisch bei -12° gemäß Gleichung (1) darstellen:



In analoger Weise entstand Ph_3PbF aus Ph_3PbOAc und CH_3COF .

Unsere Versuche, Dialkylbleidifluoride durch Halogenaustausch zu gewinnen, schlugen fehl. R_2PbBr_2 ($R = Me, Et$) reagierte in methanolischer Lösung in der Hitze mit Flußsäure unter Bildung von $PbBrF$; mit CsF entstanden aber - auch bei Verwendung eines CsF -Überschusses - die bisher noch nicht bekannten Verbindungen Me_2PbBrF bzw. Et_2BrBrF . $R_2Pb(OAc)_2$ ($R = Me, Et$) setzte sich während 4 Stunden in methanolischer Lösung nicht mit CH_3COF um.

Auch $PhPbF_3$ ließ sich nicht durch Reaktion von $PhPb(OAc)_3 \cdot H_2O$ mit CH_3COF oder C_2H_5COF darstellen: bei Raumtemperatur erfolgte Zersetzung, bei -12° wurden jedoch zwei OAc -Liganden ausgetauscht, und es entstand $PhPbF_2OAc$.

Organofluoroplumbate(IV) $M_m[R_{4-n}PbF_{n+m}]$ ließen sich nicht analog Organochloro- oder Organobromoplumbaten(IV) [9] durch Reaktion von $R_{4-n}PbX_n$ ($n = 1, 2$; $R = Ph, Me, Et$; $X = F, OAc$) mit überschüssigem CsF oder $[Me_4N]F$ darstellen. Es wurden dabei nur Ph_3PbF bzw. Ph_2PbF_2 oder bei Umsetzungen der Alkylbleiverbindungen Blei(II)-Verbindungen isoliert.

$Ph_2PbF_2 \cdot phen \cdot H_2O$ ($phen = 1,10$ -Phenanthrolin), die erste Komplexverbindung eines Organobleifluorids, entstand bei der stöchiometrischen Umsetzung von CH_3COF mit einer methanolischen Lösung von $phen \cdot H_2O$ und $Ph_2Pb(OAc)_2$ als farbloser Niederschlag sowie durch Reaktion von Ph_2PbF_2 mit $phen \cdot H_2O$ in Methanol. IR-Banden bei 3250 und 1615 cm^{-1} (s.o.) belegten die Gegenwart des Wassers.

EXPERIMENTELLES

Die Organobleiedukte wurden nach gängigen Literaturverfahren präpariert. CH_3COF und C_2H_5COF wurden nach [10] hergestellt. Die verwendete handelsübliche Flußsäure war 38 - 40%ig.

Pb wurde nach Aufschluß mit $(NH_4)_2S_2O_8$ und H_2O_2 komplexometrisch bestimmt. F wurde nach Oxidation in einer Schöniger-Apparatur mit Thoriumnitrat titriert. Die Br-Analysen erfolgten potentiometrisch; C, H und N wurden verbrennungsanalytisch bestimmt.

1. Darstellung von Ph_3PbF

(a) durch Acidolyse von Ph_4Pb

Zu einer heißen Lösung von 25.8 g Ph_4Pb in 200 ml Benzol wurden 25 g Flußsäure gegeben. Nach 5stündiger Reaktion unter Rückfluß wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser säurefrei gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 69 %. Verfilzte Nadelchen. Zers. 317° . Analyse: gefunden: Pb, 45.25; F, 4.03; C, 47.74; H, 3.31 %. Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbF}$: Pb, 45.29; F, 4.15; C, 47.25; H, 3.31 %.

(b) aus Ph_3PbOAc und CH_3COF

Eine Lösung von 2.49 g Ph_3PbOAc in einem Gemisch aus 200 ml Frigen 113 und 50 ml Methanol (wasserfrei) wurde bei -12° mit 0.31 g kaltem CH_3COF unter Schütteln versetzt. Die Lösung blieb ohne Kühlung 2 h stehen. Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit Frigen 113 gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 92 %. Analyse: gefunden: Pb, 45.10; F, 4.15; C, 47.46; H, 3.83 %.

2. Darstellung von $\text{Ph}_2\text{PbF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

(a) durch Acidolyse von Ph_4Pb

Ph_4Pb wurde analog 1. (a) 48 h mit Flußsäure unter Rückfluß erhitzt. Der säurefrei gewaschene Niederschlag wurde mit viel Methanol von Ph_3PbF befreit. Ausbeute 34 %. Feines farblores Pulver. Bei $126 - 127^\circ$ bildet sich unter Abspaltung von Wasser Ph_2PbF_2 ; Zers. 297° . Analyse: gefunden: Pb, 49.37; F, 9.10; C, 35.02; H, 3.39 %. Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Pb, 49.64; F, 9.10; C, 34.53; H, 2.90 %.

(b) aus $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und HF

5 g Flußsäure wurden zu einer Lösung von 4.85 g $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Methanol bei Raumtemp. gegeben. Das dabei ausfallende Produkt wurde mit Wasser und Methanol gewaschen. Ausbeute 54 %. Identisch mit dem Produkt von 2. (a). Analyse: gefunden: Pb, 49.51; F, 9.01; C, 33.67; H, 2.89 %.

(c) aus $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und KF

Die Umsetzung analog 2. (b) mit 5.81 g KF (in 20 ml Wasser gelöst) ergab ein identisches Produkt. Ausbeute 85 %.

3. Darstellung von Ph_2PbF_2 (a) aus $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und KF

Eine Lösung von 2.43 g $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (bei 140° getrocknet) in einem Gemisch aus 150 ml Methanol und 150 ml Ethanol wurde mit einer Lösung von 0.58 g KF in 5 ml Wasser versetzt. Der bald ausfallende Niederschlag wurde mit Wasser und Alkohol gewaschen. Ausbeute 76 %. Zers. 300° . Farblos, lichtbeständig. Analyse: gefunden: Pb, 51.86; F, 9.55; C, 35.29; H, 2.66 %. Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbF}_2$: Pb, 51.88; F, 9.51; C, 36.09; H, 2.52 %.

(b) aus Ph_2PbCl_2 bzw. Ph_2PbBr_2 und KF

Die Umsetzung erfolgte analog 3. (a). Niederschlagsbildung setzte nach 20 bzw. 10 Minuten ein. Ausbeuten 81 bzw. 75 %. Zers. $297 - 299^\circ$. Analyse: gefunden: Pb, 51.72 bzw. 51.81; F, 9.48 bzw. 9.49 %.

(c) aus $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$ und CH_3COF

2.40 g $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$ und 0.62 g CH_3COF wurden in 250 ml Frigen 113 und 50 ml Methanol analog 1. (b) umgesetzt. Der sich sofort bildende Niederschlag wurde abfiltriert und mit Frigen 113 gewaschen. Ausbeute 80 %. Zers. 298° . Analyse: gefunden: Pb, 51.75; F, 9.61; C, 36.28; H, 2.73 %.

4. Darstellung von Me_2PbBrF

1.99 g Me_2PbBr_2 und 0.50 g Flußsäure wurden etwa 0.5 h in 150 ml Methanol unter gelindem Rückfluß erhitzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser und Methanol gewaschen. Ausbeute 54 %. Zers. 283° . Farblos, zersetzt sich langsam auch im Dunkeln. Analyse: gefunden: Pb, 61.19; F, 5.61; Br, 23.32; C, 7.51; H, 1.85 %. Berechnet für $(\text{CH}_3)_2\text{PbBrF}$: Pb, 61.63; F, 5.65; Br, 23.77; C, 7.15; H, 1.80 %.

5. Darstellung von Et_2PbBrF

3.40 g Et_2PbBr_2 und 2.43 g CsF (in 5 ml Wasser gelöst) wurden analog 4. umgesetzt. Ausbeute 99 %. Zers. 240° . Farblos, zersetzt sich auch im Dunkeln. Analyse: gefunden: Pb, 56.23; F, 5.18; Br, 22.11; C, 12.90; H, 2.66 %. Berechnet für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PbBrF}$: Pb, 56.89; F, 5.21; Br, 21.94; C, 13.19; H, 2.77 %.

6. Darstellung von PhPbF_2OAc

2.31 g $\text{PhPb}(\text{OAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gelöst in 250 ml Frigen 113 und 50 ml Methanol, wurden bei -12° mit 1.18 g CH_3COF versetzt. Der nach 45 Minuten ausfallende voluminöse Niederschlag wurde sofort abfiltriert, mit Frigen 113 gewaschen, in Aceton gelöst und durch Zutropfen von Petrolether wieder ausgefällt. Ausbeute 79 %. Zers. 267° . Farblos, verfärbt sich nach 1 d an Licht. Analyse: gefunden: Pb, 53.85; F, 9.98 %. Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{PbF}_2(\text{OCOCH}_3)$: Pb, 54.33; F, 9.96 %. Bei der Verbrennung verpufft die Verbindung, was zuverlässige C,H-Analysen vermittelte.

Bei der analogen Umsetzung mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{COF}$ fiel das Produkt schon nach 5 Minuten Reaktionszeit aus. Nach 1 h wurde abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 64 %. Zers. 267° . Analyse: gefunden: Pb, 53.98; F, 9.93 %.

7. Darstellung von $\text{Ph}_2\text{PbF}_2 \cdot \text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$

(a) ausgehend von $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$

Die vereinigten Lösungen von 2.40 g $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$ in 100 ml Methanol und von 0.99 g $\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml Methanol wurden mit 0.62 ml CH_3COF versetzt. Nach 30 Minuten wurde das ausgefallene farblose Produkt abfiltriert und mit viel Methanol gewaschen. Zers. 270° . Ausbeute 99 %. Analyse: gefunden: Pb, 34.37; F, 6.29; C, 48.18; H, 3.84; N, 4.61 %. Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Pb, 34.67; F, 6.36; C, 48.23; H, 3.37; N, 4.69 %.

(b) ausgehend von Ph_2PbF_2

1.00 g feingepulvertes Ph_2PbF_2 und 0.50 g $\text{phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$ wurden in 200 ml Methanol suspendiert. Nach 48 h Kochen unter Rückfluß wurde das Produkt wie unter 7. (a) isoliert. Ausbeute 99 %. Zers. 272° . Analyse: gefunden: Pb, 34.76; F, 6.51; C, 47.98; H, 3.36; N, 4.76 %.

DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

LITERATUR

- 1 E. Krause und E. Pohland, Ber. 55, 1282 (1922).
- 2 H.P. Fritz und K.-E. Schwarzthans, Chem. Ber. 97, 1390 (1964).
- 3 W.C. Setzer, R.W. Leeper und H. Gilman, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1609 (1939).
- 4 E. Kunze und F. Huber, J. Organometal. Chem. 57, 345 (1973).
- 5 R. Müller, S. Reichel und C. Dathe, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3, 125 (1967).
- 6 R. Müller und H.J. Frey, Z. Anorg. Allg. Chem. 368, 113 (1969).
- 7 H. Lindemann und F. Huber, Z. Anorg. Allg. Chem. 394, 101 (1972).
- 8 M. Ephretikhine und J. Levisalles, Bull. Soc. Chim. France 1975, 339.
- 9 F. Huber und E. Schönafinger, Angew. Chem. 80, 79 (1968); Angew. Chem., Intern. Ed. 7, 72 (1968).
- 10 G.A. Olah und S.J. Kuhn, J. Org. Chem. 26, 237 (1961).