

## ÜBER DIPHENYL- UND BIS(3-NITROPHENYL)BLEIDIHALOGENIDE UND ÜBER BIS(3-NITROPHENYL)BLEIHALOGENOKOMPLEXE

EBERHARD KUNZE und FRIEDO HUBER

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund (Deutschland)*

(Eingegangen den 13. Dezember 1972)

### SUMMARY

Diaryllead dihalides  $R_2PbX_2$  may be prepared easily by treatment of  $R_2Pb(OAc)_2$  ( $OAc=CH_3COO$ ) with  $HX$  in acetic acid ( $R=C_6H_5$ ;  $X=F, Cl, Br, I$ ;  $R=3-NO_2C_6H_4$ ;  $X=Br, I$ ).  $(3-NO_2C_6H_4)_2Pb(OAc)_2$  forms soluble complexes when dissolved in acetic acid containing an excess of  $HX$ ;  $(3-NO_2C_6H_4)_2PbCl_2$  may be isolated from those solutions. Treatment of these solutions with  $CsOAc$  and  $[(C_6H_5)_4P]X$ , respectively, yield the complex salts  $M_n[(3-NO_2C_6H_4)_2PbX_{2+n}]$  ( $X=Cl$ ;  $M=Cs, (C_6H_5)_4P$ ;  $n=0.5$ .  $X=Br$ ;  $M=Cs$ ;  $n=0.5$ .  $M=(C_6H_5)_4P$ ;  $n=2$ , as acetic acid solvate).

In addition the preparations of  $[(C_6H_5)_4P]_n[(3-NO_2C_6H_4)_2PbX_{2+n}]$  ( $X=Cl$ ;  $n=1$ .  $X=Br$ ;  $n=1, 2$ , as acetone solvate) and of  $(3-NO_2C_6H_4)_2PbF_2$  (as hydrate) are described.

### ZUSAMMENFASSUNG

Diarylbleidihalogenide  $R_2PbX_2$  werden in einfacher Weise durch Umsetzung von  $R_2Pb(OAc)_2$  ( $OAc=CH_3COO$ ) mit  $HX$  in Essigsäure hergestellt ( $R=C_6H_5$ ;  $X=F, Cl, Br, J$ .  $R=3-NO_2C_6H_4$ ;  $X=Br, J$ ).  $(3-NO_2C_6H_4)_2Pb(OAc)_2$  bildet mit überschüssigem  $HX$  in Essigsäure lösliche Komplexe; aus solchen Lösungen wurden  $(3-NO_2C_6H_4)_2PbCl_2$ , ferner durch Umsetzung mit  $CsOAc$  bzw.  $[(C_6H_5)_4P]X$  Komplexsalze  $M_n[(3-NO_2C_6H_4)_2PbX_{2+n}]$  ( $X=Cl$ ;  $M=Cs, (C_6H_5)_4P$ ;  $n=0.5$ .  $X=Br$ :  $M=Cs$ ;  $n=0.5$ .  $M=(C_6H_5)_4P$ ;  $n=2$ , als Essigsäure-Solvat) erhalten. Ausserdem wird die Darstellung von  $[(C_6H_5)_4P]_n[(3-NO_2C_6H_4)_2PbX_{2+n}]$  ( $X=Cl$ ;  $n=1$ .  $X=Br$ ;  $n=1, 2$ , als Aceton-Solvat) und von  $(3-NO_2C_6H_4)_2PbF_2$  (als Hydrat) beschrieben.

### EINLEITUNG

Obwohl einige Bis(3-nitrophenyl)bleidihalogenide  $R_2PbX_2$  schon lange bekannt sind ( $X=Cl^{1,2}$ ,  $Br^3$ ,  $J^{1,2}$ ), wurde bisher nicht untersucht, wie die Eigenschaften von Diphenylbleiverbindungen durch die Einführung der Nitrogruppen verändert werden. Im Rahmen solcher Untersuchungen versuchten wir zunächst eine vereinfachte Darstellung für Diarylbleidihalogenide zu entwickeln. Da wir zur

Gewinnung von Diarylbleidinitraten in der Umsetzung der in Essigsäure gelösten Diacetate  $R_2Pb(OAc)_2$  ( $OAc=CH_3COO$ ) mit Salpetersäure ein einfaches, vorteilhaftes Verfahren gefunden hatten<sup>4</sup>, lag es nahe, dessen Übertragbarkeit auf die Darstellung der Dihalogenide zu prüfen; wir hofften, dass es sich für Diphenyl- und Bis(3-nitroaryl)bleiverbindungen gleichermaßen eignete. Schon diese präparativen Versuche wiesen auf Unterschiede im Reaktionsverhalten und den Eigenschaften der beiden Verbindungsgruppen hin und liessen Reaktionswege erkennen, die nur den nitrierten Verbindungen offenstanden.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Aus Lösungen von Diphenylbleidiacetat in Essigsäure konnten wir durch Zugabe der Säuren  $HX$  die Diphenylbleidihalogenide  $R_2PbX_2$  ( $X=F, Cl, Br, J$ ) in guten Ausbeuten gewinnen. Dieses Verfahren zeichnet sich durch einfache Durchführbarkeit und durch den Vorteil aus, dass als Ausgangsmaterial  $R_2Pb(OAc)_2$  Verwendung finden kann, bei dessen Darstellung durch Komproportionierung<sup>4,5</sup> von  $Pb(OAc)_4$  und  $PbR_4$ —dem Primärprodukt zur Gewinnung anderer  $R$ - $Pb$ -Verbindungen—nicht schon verfahrensbedingt ursprünglich bei der Gewinnung von  $PbR_4$  geknüpfte  $Pb$ - $C$ -Bindungen verloren gehen; bei den üblicherweise zur Darstellung von  $R_2PbX_2$  verwendeten Halogenierungs- und Acidolysereaktionen bleibt maximal nur die Hälfte der  $Pb$ - $C$ -Bindungen des  $PbR_4$  erhalten.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen kann dieses Verfahren auch zur Ausfällung anderer Diarylbleidihalogenide Verwendung finden; offenbar lässt es sich aber hinsichtlich der Gewinnung von Difluoriden nur beschränkt verallgemeinern: So fiel Bis(4-methylphenyl)bleidifluorid nur in 19%iger Ausbeute an, obwohl das entsprechende Dibromid in 92%iger Ausbeute erhalten werden konnte; Bis(3-methylphenyl)bleidiacetat lieferte auf diesem Weg kein Difluorid.

Im Gegensatz zu den Diphenylverbindungen konnte auf diese Weise aus Bis(3-nitrophenyl)bleidiacetat weder das Difluorid, noch das Dichlorid mit befriedigenden Analysenwerten erhalten werden, auch dann nicht, wenn Lösungen des Diacetats in  $HX$ -Essigsäure-Mischungen eingetragen wurden. Das Dibromid wie

TABELLE 1

POTENTIOMETRISCHE TITRATIONEN VON DIARYLBLEIDIACETATEN  $R_2Pb(OAc)_2$  MIT SÄUREN  $HX$  IN ESSIGSÄURE ALS LÖSUNGSMITTEL

$R$	$R_2Pb(OAc)_2$ -Konz. in Essigsäure (mMol/l)	$HX$ <sup>a</sup>	Molverhältnis $Pb/X$ <sup>b</sup> am Äquivalenzpunkt
Phenyl	1.23	HBr	1/2.04
Phenyl	1.34	HCl	1/2.07 <sup>c</sup>
3-Nitrophenyl	1.19	HJ	1/2.00
3-Nitrophenyl	1.24	HBr	1/1.99
3-Nitrophenyl	1.23	HCl	1/2.02

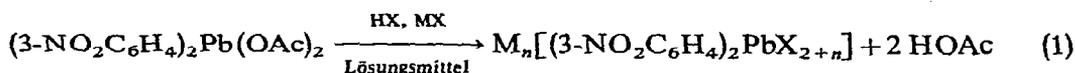
<sup>a</sup> Hergestellt durch Mischen konzentrierter, wässriger Säure mit dem entsprechenden Volumen Essigsäure; der Gehalt an  $X$  wurde potentiometrisch mit  $AgNO_3$  bestimmt; Normalitäten: HCl 0.2060  $N$ , HBr 0.1805  $N$ , HJ 0.0909  $N$ . <sup>b</sup> Wendepunkt in der Titrationskurve. <sup>c</sup> Bald nach Titrationsbeginn Niederschlagsbildung von  $R_2PbCl_2$ .

auch das Dijodid waren jedoch ohne Schwierigkeiten darstellbar. In Lösung wird wohl auch Bis(3-nitrophenyl)bleidichlorid gebildet, denn bei potentiometrischen Titrationsen der in Essigsäure gelösten Diacetate mit einigen Säuren HX (vgl. Tabelle 1; in dem gewählten Konzentrationsbereich blieben bis auf  $(C_6H_5)_2PbCl_2$  alle Reaktionspartner in Lösung) treten Äquivalenzpunkte bei Blei-Halogen-Verhältnissen von praktisch 1/2 auf. Um die Bildung eines auch im festen Zustand stöchiometrischen Bis(3-nitrophenyl)bleidichlorids zu erzwingen, setzten wir grössere Mengen HCl zu, wobei sich jedoch der zunächst ausgefällte Niederschlag wieder auflöste. Eine allgemeine Überprüfung dieser Beobachtung zeigte, dass die aus Lösungen von Bis(3-nitrophenyl)bleidiacetat in Essigsäure ausgefällten Chloride und Bromide bei Zusatz überschüssiger Säure wieder in Lösung gehen. Das Fluorid, die Diphenylbleidihalogenide  $R_2PbX_2$  ( $X = F, Cl, Br$ ), und auch Bis(3-methoxyphenyl)bleidichlorid zeigten diese Reaktion nicht. Es liegt nahe, anzunehmen, dass in den aus Dihalogeniden und überschüssigem HX in Essigsäure erhaltenen Lösungen komplexe Halogenosäuren der formalen Zusammensetzung  $H_n[R_2PbX_{2+n}]$  vorliegen. Zur Lösung der ausgefällten Dihalogenide war mehr HCl erforderlich als HBr: bei gleicher Endkonzentration an Organobleiverbindungen war zur Wiederauflösung bei Raumtemperatur ein Pb-Cl-Verhältnis von ca. 1/11, aber nur ein Pb-Br-Verhältnis von ca. 1/5 notwendig. Die Darstellung eines stöchiometrischen Bis(3-nitrophenyl)bleidichlorids gelang uns schliesslich, als wir den nach Zusatz von HCl zu der Lösung des Diacetats in Essigsäure ausgefallenen Niederschlag durch einen Überschuss von HCl lösten und die Lösung anschliessend einengten; dabei destillierten Essigsäure und überschüssige HCl ab und das Dichlorid fiel aus.

Bis(3-nitrophenyl)bleidifluorid konnten wir—als Hydrat—durch Umsetzung des Plumboxans<sup>6</sup> mit Flussssäure erhalten.

Die dargestellten Bis(3-nitrophenyl)- und Diphenyl-bleidihalogenide, durchweg farblose, luftbeständige Verbindungen, zersetzten sich bei erhöhter Temperatur,  $(3-NO_2C_6H_4)_2PbJ_2$  langsam schon bei Raumtemperatur irreversibel, ohne vorher zu schmelzen (vgl. Tabelle 2); nur  $(3-NO_2C_6H_4)_2PbBr_2$  zeigte kurz vor der exothermen Zersetzung ein endothermes Signal, welches auf schmelzähnliches Verhalten hindeutete. Zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften dieser Verbindungen registrierten wir die beim Aufheizen auftretenden kalorischen und thermogravimetrischen Effekte<sup>7</sup>; wir halten diesen Weg für objektiver als die Beobachtung in den üblichen Schmelzpunktapparaturen, mit denen offensichtlich die von einigen Autoren früher angegebenen Werte (vgl. Tabelle 2) gemessen wurden. Über die TG-Messungen, welche für Diphenyl-, nicht aber Bis(3-nitrophenyl)-bleiverbindungen, direkte Hinweise auf die Zersetzungsprodukte geben, wird an anderer Stelle berichtet<sup>8</sup>.

Die Isolierung der in Lösung angenommenen Halogenobleisäure-Anionen versuchten wir durch Ausfällung mit grossen Kationen ( $M = Cs^+$ ,  $[(C_6H_5)_4P]^+$ ) unter Verwendung von Essigsäure als Lösungsmittel gemäss Gl. (1):



Wir erwarteten dabei Verbindungen mit  $n = 1$  oder 2, wie wir sie, ausgehend von Diphenylbleiverbindungen, schon früher, aber nicht auf so einfachem Wege, darstellten<sup>9</sup>. Als Komplex dieser normalen Zusammensetzung erhielten wir jedoch nur

TABELLE 2

THERMISCHE EIGENSCHAFTEN DER VERBINDUNGEN R<sub>2</sub>PbX<sub>2</sub>

X	(1) R = Phenyl DTA-Max. <sup>a</sup> (°C)	Literaturangaben (°C)	(2) R = 3-Nitrophenyl DTA-Max. <sup>a</sup> (°C)	Literaturangaben (°C)
F	326 <i>exo</i>	Kein Schmp. unter 300 <sup>10</sup> Zers. 297–300 <sup>11</sup>	275 <i>exp</i> <sup>b</sup>	
Cl	276 <i>exo</i>	Zers. 284–286 <sup>12</sup> Zers. 286 <sup>13</sup>	275 <i>exo</i> <sup>c</sup>	Subl. 250, Zers. 285–289 <sup>1,2</sup>
Br	228 <i>endo</i> 231 <i>exo</i>	Zers. vor dem Schmelzen <sup>14</sup> Zers. 250 <sup>13</sup>	260 <i>exp</i>	Kein ausgeprägter Schmp. <sup>3</sup>
J	<sup>d</sup>	Schmp. 101–103 <sup>14</sup> Schmp. 103 <sup>13</sup>	<sup>d, e</sup>	Zers. 135 <sup>1,2</sup>

<sup>a</sup> Temperaturmaximum der DTA-Kurve und calorischer Effekt (*exo*: exotherm, *endo*: endotherm); gemessen mit Mettler-Thermoanalyser<sup>7</sup>, Aufheizgeschwindigkeit 4°/min, strömende N<sub>2</sub>-Atmosphäre (ca. 5 l·h<sup>-1</sup>), Einwaagen ca. 70 mg, Aloxid-Tiegel, Referenz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. <sup>b</sup> Für die im experim. Teil unter (b) 5 und (e) beschriebenen Produkte zutreffend. <sup>c</sup> Für die im experim. Teil unter (b) 3 und (b) 4 beschriebenen Produkte zutreffend; Sublimation wurde nicht beobachtet. <sup>d</sup> Wegen der Unbeständigkeit nicht vermessen. <sup>e</sup> Das von uns erhaltene Bis(3-nitrophenyl)-bleidijodid zeigte direkt nach der Herstellung einen Erweichungspunkt von 135° (Kofler-Heiztisch-Mikroskop); schon nach kurzer Zeit trat dies nicht mehr zu.

$[(C_6H_5)_4P]_2[(3-NO_2C_6H_4)_2PbBr_4]$ , das mit 1 Mol Essigsäure auskristallisierte (vgl. Tabelle 3); dieses Solvat und das analoge Acetonsolvat (vgl. unten) waren recht beständig und gaben die Solvensmoleküle erst oberhalb  $100^\circ$  (Essigsäure) bzw. um  $100^\circ$  (Aceton) ab. Bemerkenswerterweise bildete Chlorid mit  $Cs^+$  und mit  $[(C_6H_5)_4P]^+$ , Bromid nur mit  $Cs^+$ , formal geringer koordinierte Komplexe mit dem Pb-X-Verhältnis = 1/2.5; der Caesium-Komplex (X = Cl) konnte nicht frei von Acetat erhalten werden.

Die Darstellung von Halogenokomplexen gelang auch unter Ausnützung der ausserordentlich guten Löslichkeit von Bis(3-nitrophenyl)bleidichlorid und -dibromid in Aceton (während diese Substanzen aus Aceton stets nur durch vollständiges Eindampfen isoliert werden konnten, lösen sich die entsprechenden Diphenylbleiverbindungen darin kaum; Bis(3-nitrophenyl)bleidifluorid ist in Aceton ebenfalls nicht löslich). Aus dem System Aceton-Methanol (2.5/1; der Zusatz von Methanol war zur Erhöhung der Löslichkeit von  $[(C_6H_5)_4P]X$  erforderlich) waren die Komplexe  $M(R_2PbCl_3)$  und  $M_2(R_2PbBr_4) \cdot CH_3COCH_3$  ( $M = (C_6H_5)_4P$ ;  $R = 3-NO_2C_6H_5$ ) nach Gl. (1) schon bei Pb-Halogen-Verhältnissen von ca. 1/4 erhältlich. Auch in diesem System entstand, unter vergleichbaren Bedingungen, mit Bromid ein formal höher koordinierter Komplex als mit Chlorid. Durch "Umkristallisieren" aus Methanol liess sich der Chlorokomplex  $M(R_2PbCl_3)$  in die—auch aus Essigsäurelösung ausgefällte—wohlkristallisierte Verbindung vom Typ  $M_{0.5}(R_2PbCl_{2.5})$ , der Bromokomplex  $M_2(R_2PbBr_4)$  in den im Lösungsmittel Essigsäure nicht erhaltenen Komplex  $M(R_2PbBr_3)$  überführen. Die FIR-Spektren der Komplexe  $M_n(R_2PbX_{2+n})$  sind für X = Cl im Bereich von ca. 300–370, für X = Br im Bereich von 220–270  $cm^{-1}$  bei verschiedenen  $n$  unterschiedlich; in diesem Bereich unterscheiden sie sich auch von denen der Dihalogenide  $R_2PbX_2$ .

Die Komplexverbindungen zersetzen sich bei tieferen Temperaturen (Tabellen 2 und 3) als die Dihalogenide; mit steigendem  $n$  sinken die Zersetzungstemperaturen, bei den Bromo-Verbindungen sind sie niedriger als bei den Chloroverbindungen. Bei den Tri- und Tetrabromoverbindungen auftretende endotherme Signale deuten auf schmelzähnliches Verhalten vor der Zersetzung hin.

Es ist zu vermuten, dass sich die hier beschriebenen Umsetzungen auch auf andere Bis(nitroaryl)bleiverbindungen<sup>6</sup> ausdehnen lassen.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Thermische Untersuchungen, Blei- und C,H-Analysen wurden, wie in Ref. 6 beschrieben, durchgeführt. Halogenid wurde potentiometrisch (Metrohm E 336 A, Ag/AgCl-Kombi-elektrode mit eingebauter Referenzelektrode) bestimmt. Dazu wurde die Probe in ca. 250 ml Aceton gelöst und nach Zusatz von ca. 50 ml Wasser sowie etwas Salpetersäure titriert. Diphenylbleidiacetat wurde uns freundlicherweise von der Fa. Schering, Bergkamen, überlassen; Bis(3-nitrophenyl)bleidiacetat wurde nach Ref. 6 dargestellt.

##### (a) Diphenylbleidihalogenide aus Diphenylbleidiacetat

1. Diphenylbleidijodid. 2 g (4.18 mMol)  $(C_6H_5)_2Pb(OAc)_2$  wurden in 14 ml heisser Essigsäure gelöst. Nach weitgehendem Abkühlen wurde eine Mischung aus 4.3 g 57%iger Jodwasserstoffsäure (ca. 19 mMol HJ), 5 ml Essigsäure und 5 ml Wasser

TABELLE 3

DARSTELLUNG, ANALYSEN- UND DTA-DATEN DER KOMPLEXE  $M_n[(3-NO_2C_6H_4)_2PbX_{2+n}]$ 

M	X	n	Darst. nach Vers.	Meth.	Ausb. (%)	Bruttoformel	Analytische Daten			Zers. (°C) <sup>a</sup>	exo/endo <sup>b</sup>
							gef. (ber.) (%)	H	Hal		
Cs	Cl	0.5	(c)1	A	86	$C_{12}H_8Cl_{2.5}Cs_{0.5}N_2O_4Pb$	23.54 (23.76)	1.62 (1.33)	14.43 (14.61)	272	exo
	Br	0.5	(d)1	A	98	$C_{12}H_8Br_{2.5}Cs_{0.5}N_2O_4Pb$	19.98 (20.08)	1.36 (1.12)	27.64 (27.84)	241	exo
R <sub>4</sub> P <sup>c</sup>	Cl	0.5	(c)2 (c)4	A B2	85 27	$C_{24}H_{18}Cl_{2.5}N_2O_4P_{0.5}Pb$ $C_{24}H_{18}Cl_{2.5}N_2O_4P_{0.5}Pb$	41.34 40.62 (40.62)	2.61 2.57 (2.56)	12.49 12.57 (12.49)	253	exo
	Cl	1	(c)3	B1	99	$C_{36}H_{28}Cl_3N_2O_4Pb$	48.40 (48.19)	3.10 (3.15)	12.03 (11.86)	244	exo
Br	1	(d)4	B2	68	$C_{36}H_{28}Br_3N_2O_4Pb$	42.52 (41.96)	2.76 (2.74)	23.98 (23.26)	255 228	endo exo	
	2	(d)2	A	77	$C_{62}H_{52}Br_4N_2O_6P_2Pb^d$	47.55 (49.32)	3.37 (3.47)	21.51 (21.17)	216	endo	
Cs	Br	1	(d)3	B1	91	$C_{63}H_{54}Br_4N_2O_5P_2Pb^e$	48.63 (50.18)	3.58 (3.61)	21.80 (21.20)	219	exo

<sup>a</sup> Maximum der DTA-Kurve. <sup>b</sup> Kalorischer Effekt (exo, exotherm; endo, endotherm); <sup>c</sup> R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. <sup>d</sup> Ber. für M<sub>2</sub>(R<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub>) · CH<sub>3</sub>COOH. <sup>e</sup> Ber. für M<sub>2</sub>(R<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>.

unter Rühren zugesetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und im Vakuum über KOH getrocknet. Ausb. 2.2 g = 78%. (Gef.: Pb, 38.58; C, 24.38; H, 1.69.  $C_{12}H_{10}J_2Pb$  ber.: Pb, 33.68; C, 23.43; H, 1.64%.)

2. *Diphenylbleidibromid*. Analog (a) 1. aus 1 g (2.09 mMol)  $(C_6H_5)_2Pb(OAc)_2$ , 7 ml Essigsäure und 2.9 g 48%iger Bromwasserstoffsäure (ca. 17 mMol HBr). Ausb. 0.8 g = 73%. (Gef.: Pb, 39.71; C, 27.79; H, 1.97.  $C_{12}H_{10}Br_2Pb$  ber.: Pb, 39.75; C, 27.65; H, 1.93%.)

3. *Diphenylbleidichlorid*. Analog (a) 2. mit 1.7 g konz. Salzsäure (ca. 17 mMol HCl). Ausb. 0.85 g = 94%. (Gef.: Pb, 47.44; C, 33.26; H, 2.31.  $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$  ber.: Pb, 47.93; C, 33.34; H, 2.33%.)

4. *Diphenylbleidifluorid*. Analog (a) 1. aus 1 g (2.09 mMol)  $(C_6H_5)_2Pb(OAc)_2$ , 20 ml Essigsäure und einer Mischung aus 1.05 g 40%iger Flusssäure (ca. 21 mMol HF) und 10 ml Essigsäure. Ausb. 0.5 g = 60%. (Gef.: Pb, 51.56; C, 36.42; H, 2.58.  $C_{12}H_{10}F_2Pb$  ber.: Pb 51.88; C, 36.09; H, 2.52%.)

(b) *Bis(3-nitrophenyl)bleidihalogenide aus Bis(3-nitrophenyl)bleidiacetat*

1. *Bis(3-nitrophenyl)bleidijodid*. Analog (a) 1. aus 2.01 g (3.53 mMol)  $(3-NO_2-C_6H_4)_2Pb(OAc)_2$ , 45 ml Essigsäure und einer Mischung aus 3.72 g 57%iger Jodwasserstoffsäure (ca. 16 mMol HJ) und 17 ml Essigsäure. Ausb. 1.2 g = 48%. (Gef.: Pb, 29.74; C, 20.69; H, 1.20.  $C_{12}H_8J_2N_2O_4Pb$  ber.: Pb, 29.38; C, 20.44; H, 1.14%.)

2. *Bis(3-nitrophenyl)bleidibromid*. Analog (a) 1. aus 3 g (5.27 mMol)  $(3-NO_2-C_6H_4)_2Pb(OAc)_2$ , 45 ml Essigsäure und einer Mischung aus 2.7 g 48%iger Bromwasserstoffsäure (ca. 16 mMol HBr) und 20 ml Essigsäure. Ausb. 2.05 g = 64%.

3. *Bis(3-nitrophenyl)bleidichlorid (über die Chlorobleisäure)*. Ein Lösung von 2 g (3.51 mMol)  $(3-NO_2-C_6H_4)_2Pb(OAc)_2$  in 30 ml heisser Essigsäure wurde nach dem Abkühlen mit 5.14 ml einer Mischung aus konz. Salzsäure und Essigsäure (7.54 N an HCl; 38.8 mMol HCl) versetzt; die entstandene klare Lösung wurde nach Zusatz von 100 ml Essigsäure um ca. 30 ml eingeengt und der nach dem Erkalten abgesaugte Niederschlag im Vakuum über KOH getrocknet. Ausb. 1.59 g = 87%. (Gef.: Pb, 39.53; C, 27.58; H, 1.56; Cl, 13.42.  $C_{12}H_8Cl_2N_2O_4Pb$  ber.: Pb, 39.67; C, 27.60; H, 1.54; Cl, 13.58%.)

4. *Versuch zur Darstellung von Bis(3-nitrophenyl)bleidichlorid* (durch direkte Fällung). Analog (b) 2. mit einer Mischung aus 2 g konz. Salzsäure (ca. 20 mMol HCl) und 20 ml Essigsäure. Zur Vergrößerung des Niederschlags wurde über Nacht bei 80° gerührt. Ausb. 2.25 g = 82% (ber. als  $R_2PbCl_2$ ). (Gef.: Pb, 35.95; C, 26.23; H, 1.07.  $C_{12}H_8Cl_2N_2O_4Pb$  ber.: Pb, 39.67; C, 27.60; H, 1.54%.)

5. *Versuch zur Darstellung von Bis(3-nitrophenyl)bleidifluorid*. 3 g (5.27 mMol)  $(3-NO_2-C_6H_4)_2Pb(OAc)_2$  wurden in 45 ml heisser Essigsäure gelöst und zu einer Mischung aus 1.6 g 40%iger Flusssäure (ca. 32 mMol HF) und 20 ml Essigsäure gegeben. Aufarbeitung analog (a) 1. Ausb. 2.4 g = 93% (ber. als  $R_2PbF_2$ ). (Gef.: Pb, 39.89; C, 31.10; H, 2.16;  $C_{12}H_8F_2N_2O_4Pb$  ber.: Pb, 42.34; C, 29.45; H, 1.65%.)

(c) *Bis(3-nitrophenyl)bleichlorokomplexe (Anal. Daten vgl. Tabelle 3)*

1.  $Cs_{0.5}[(3-NO_2-C_6H_4)_2PbCl_{2.5}]$ . Methode A. Einer Lösung von 2 g (3.51 mMol)  $(3-NO_2-C_6H_4)_2Pb(OAc)_2$  in 30 ml heisser Essigsäure wurden nach dem Abkühlen 50.6 ml einer Mischung aus konz. Salzsäure und Essigsäure (1.648 N an HCl, 83.4 mMol HCl) zugesetzt; der dabei anfänglich sich ausscheidende Nieder-

schlag war nach vollständiger Zugabe wieder in Lösung gegangen. Nach Zugabe einer Lösung von 1.35 g (7.04 mMol) CsOAc in 5 ml Essigsäure fiel ein Niederschlag aus, der abgesaugt und im Vakuum über KOH getrocknet wurde. Die Substanz enthielt geringe Mengen Acetat (60 MHz-PMR in DMSO- $d_6$ : 1.92 ppm).

2.  $[(C_6H_5)_4P]_{0.5}[(3-NO_2C_6H_4)_2PbCl_{2.5}]$ . Analog (c)1. (Methode A). Aus 1 g (1.76 mMol)  $(3-NO_2C_6H_4)_2Pb(OAc)_2$ , 30 ml Essigsäure, jedoch 1.6 ml konz. Salzsäure (ca. 19 mMol HCl) und einer Lösung von 1.32 g (3.52 mMol)  $[(C_6H_5)_4P]Cl$  in 8 ml Essigsäure.

3.  $[(C_6H_5)_4P] [(3-NO_2C_6H_4)_2PbCl_3]$ . Methode B1. 3 g (5.27 mMol)  $(3-NO_2C_6H_4)_2Pb(OAc)_2$  wurden in einer Mischung aus 25 ml Aceton und 10 ml Methanol suspendiert und 1.14 g (ca. 11 mMol) konz. Salzsäure zugesetzt, worauf sich eine klare Lösung bildete. Der nach Zugabe einer Lösung von 3.95 g (10.56 mMol)  $[(C_6H_5)_4P]Cl$  in einer Mischung aus 25 ml Aceton und 10 ml Methanol ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

4.  $[(C_6H_5)_4P]_{0.5}[(3-NO_2C_6H_4)_2PbCl_{2.5}]$ . Methode B2. 3.8 g der nach (c) 3. erhaltenen Substanz wurden mit 730 ml siedenden Methanols behandelt. Nach Abfiltrieren vom Ungelösten wurde der nach dem Erkalten kristallin ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

(d) *Bis(3-nitrophenyl)bleibromokomplexe (Anal. Daten vgl. Tabelle 3)*

1.  $Cs_{0.5}[(3-NO_2C_6H_4)_2PbBr_{2.5}]$ . Analog (c)1. (Methode A), jedoch mit 3 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure (ca. 27 mMol).

2.  $[(C_6H_5)_4P]_2[(3-NO_2C_6H_4)_2PbBr_4] \cdot CH_3COOH$ . Analog (c) 1. (Methode A), jedoch mit 9.83 ml einer Mischung aus 48%iger Bromwasserstoffsäure (1.8 N an HBr, 17.7 mMol) und einer Lösung aus 2.95 g (7.04 mMol)  $[(C_6H_5)_4P]Br$  in 14 ml Essigsäure. Gewichtsverlust (TG) im Bereich von 112–194°; 64.02 Mol.-Gew.-Einheiten, bezogen auf die eingesetzte Substanz; ber. Verlust für 1 Mol Essigsäure: 60.05. 60-MHz-PMR in DMSO- $d_6$ : Methylprotonen der Essigsäure bei 1.92 ppm; Intensität, bezogen auf 48 Gesamtarylprotonen, gef.: 4.8; ber.: 3.

3.  $[(C_6H_5)_4P]_2[(3-NO_2C_6H_4)_2PbBr_4] \cdot CH_3COCH_3$ . Analog (c) 3. (Methode B1), jedoch mit 4.42 g (10.54 mMol)  $[(C_6H_5)_4P]_4Br$ . Gewichtsverlust (TG) im Bereich von 88–189°: 56.70 Mol.-Gew.-Einheiten, bezogen auf die eingesetzte Substanz; ber. Verlust für 1 Mol Aceton: 58.08. 60 MHz-PMR in DMSO- $d_6$ : Methylprotonen von Aceton bei 2.05 ppm; Intensität, bezogen auf 48 Gesamtarylprotonen, gef. 10.5; ber. 6.

4.  $[(C_6H_5)_4P] [(3-NO_2C_6H_4)_2PbBr_3]$ . 2.68 g der nach (d) 2. erhaltenen Substanz wurden analog (c) 4. (Methode B2) mit 40 ml siedendem Methanol behandelt.

(e) *Bis(3-nitrophenyl)bleidifluorid-hydrat*

20 g (ca. 43 mMol) Bis(3-nitrophenyl)bleioxid (vgl. Ref. 6; das dort verwendete Zwischenprodukt wurde im Vakuum getrocknet), in 150 ml Wasser suspendiert, wurden mit 8.55 g 40%iger Fluorwasserstoffsäure (ca. 0.17 mMol HF) versetzt. Nach ca. 3-stündigem Rühren wurde abgesaugt und im Vakuum über KOH getrocknet. Ausb. 20.9 g = 96%. (Gef.: Pb, 40.77; C, 28.80; H, 2.42.  $C_{12}H_{10}F_2N_2O_5Pb$  ber.: Pb, 40.84; C, 28.40; H, 1.99%.) Gewichtsverlust (TG) im Bereich von 71–195°; 17.52 Mol.-Gew.-Einheiten, bezogen auf die eingesetzte Substanz; ber. Verlust: 18.02 für 1 Mol Wasser.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau Wortmann und Herrn Neuhaus sind wir für wertvolle Mitarbeit bei den Experimenten dankbar.

LITERATUR

- 1 R. W. Leeper, *Iowa State Coll. J. Sci.*, 18 (1943) 57.
- 2 H. Gilman and R. W. Leeper, *J. Org. Chem.*, 16 (1951) 466.
- 3 K. A. Kocheshkov und G. M. Borodina, *Izv. Akad. Nauk*, (1937) 569.
- 4 E. Kunze und F. Huber, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) 203.
- 5 L. C. Willemsens und G. J. M. van der Kerk, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 357.
- 6 E. Kunze und F. Huber, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) 215.
- 7 L. G. Wiedemann, *Chem. Ing. Techn.*, 36 (1964) 1105.
- 8 F. Huber und T. Kunkel, unveröffentlicht.
- 9 F. Huber und E. Schönafinger, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 79; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 72; E. Schönafinger, *Dissertation*, TH Aachen, 1969.
- 10 W. C. Setzer, R. W. Leeper und H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61 (1939) 1609.
- 11 K. L. Schillings, *Dissertation*, TH Aachen, 1968.
- 12 R. W. Leeper, L. Summers und H. Gilman, *Chem. Rev.*, 54 (1954) 101.
- 13 R. J. H. Clark, A. G. Davies und R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 457.
- 14 A. Polis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 20 (1887) 720.