

ÜBER DIARYLBLEIDINITRATE UND DIARYLBLEIDINITRAT-HYDRATE

EBERHARD KUNZE und FRIEDO HUBER

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund (Deutschland)

(Eingegangen den 7. September 1972)

SUMMARY

Diaryllead dinitrate dihydrates $(YXC_6H_3)_2Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ($X=H, Y=H, 3-CH_3, 4-CH_3, 3-CH_3O, 4-CH_3O, 4-CH_3S$; $X=3-CH_3, Y=5-CH_3$) can be prepared in an uncomplicated manner by precipitation with nitric acid from solutions of diaryllead diacetates in acetic acid. IR spectra and thermal investigations show that the water is present as water of crystallization. The anhydrous compounds can be prepared by thermal dehydration; $(C_6H_5)_2Pb(NO_3)_2$ precipitates directly from acetic acid. Treatment of the anhydrous compounds with water again gives the dihydrates and allows the incorporation of D_2O . Frequency ratios $\nu(H_2O)/\nu(D_2O)$ and $\delta(H_2O)/\delta(D_2O)$ are about 1.36. None of the dinitrates prepared contain free nitrate ions.

ZUSAMMENFASSUNG

Diarylbleidinitrat-dihydrate $(YXC_6H_3)_2Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ($X=H, Y=H, 3-CH_3, 4-CH_3, 3-CH_3O, 4-CH_3O, 4-CH_3S$; $X=3-CH_3, Y=5-CH_3$) lassen sich einfach durch Fällung mit Salpetersäure aus Lösungen der Diarylbleidiacetate in Essigsäure darstellen. Nach IR-spektroskopischen und thermischen Untersuchungen liegt das Wasser als Kristallwasser vor. Durch thermische Entwässerung lassen sich die wasserfreien Verbindungen gewinnen; $(C_6H_5)_2Pb(NO_3)_2$ entsteht auch unmittelbar durch Fällung aus Essigsäure. Rückhydratisierung führt wieder zu den Dihydraten und ermöglicht die Einführung von D_2O . Die Frequenzverhältnisse $\nu(H_2O)/\nu(D_2O)$ und $\delta(H_2O)/\delta(D_2O)$ betragen ca. 1.36. In allen dargestellten Dinitraten tritt kein freies Nitration auf.

EINLEITUNG

Diarylbleidinitrate sind bisher nicht näher untersucht worden, obschon einige Beispiele dieser Verbindungen, wie Diphenylbleidinitrat-dihydrat¹, Bis(4-methylphenyl)bleidinitrat^{2,3}, welches als Trihydrat charakterisiert wurde², und Bis(3-nitrophenyl)bleidinitrat-dihydrat⁴ schon vor längerer Zeit beschrieben worden sind. Wir haben nun im Rahmen von Arbeiten über nitrosubstituierte Arylbleiverbindungen gefunden⁵, dass sich aus Diarylbleidinitraten bequem Nitroarylbleiverbindungen gewinnen lassen und haben in diesem Zusammenhang ein neues Darstellungsverfahren für Diarylbleidinitrate entwickelt sowie einige dieser Verbindungen untersucht.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das bekannte Verfahren zur Darstellung von Diarylbleidinitrathydraten ist der Abbau von Tetraarylplumbanen mit siedender, konzentrierter Salpetersäure^{1,2,3}. Abgesehen von der experimentell nicht sehr angenehmen Arbeitsweise besteht der prinzipielle Nachteil dieses Verfahrens darin, dass zwei Arylreste verlorengehen, die bei der Darstellung der Vorstufe, Tetraarylplumban, zunächst an das Bleiatom gebunden werden mussten. Der einfache Weg der Komproportionierung gemäss Gl. (1) ist wegen der Unbeständigkeit von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_4$ nicht gangbar; es lag aber nahe, zu



versuchen, Diarylbleidinitrate aus solchen Ausgangsverbindungen, ggf. durch doppelte Umsetzung, zu gewinnen, die selbst durch Komproportionierung leicht zugänglich sind. Willemsens und Van der Kerk⁶ zeigten, dass sich $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$ nach Gl. (1) ($\text{X} = \text{CH}_3\text{COO} = \text{OAc}$) in Gegenwart von katalytischen Mengen $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ in guten Ausbeuten erhalten liess; Diarylbleidiacetate erschienen daher als Vorstufe zur Darstellung der Dinitrate geeignet. Wir haben einige Diarylbleidiacetate durch Komproportionierung nach Ref. 6 dargestellt und dabei der Erzielung möglichst reiner Produkte den Vorzug vor der Erreichung hoher Ausbeuten gegeben. Auch dann erreichten wir in der Regel mindestens Ausbeuten, die bei Anwendung des Acidolyseverfahrens nur bei quantitativer Isolierung zu erwarten gewesen wären. Mit vorteilhafteren Reinigungsmethoden—z.B. präparativer Chromatographie—zur Entfernung der Nebenprodukte, RHgOAc , $\text{RPb}(\text{OAc})_3$, $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ und $\text{Pb}(\text{OAc})_2$, lassen sich die Ausbeuten an reinem $\text{R}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$ wesentlich erhöhen.

TABELLE 1

WASSERABSPALTUNGS- UND ZERSETZUNGSTEMPERATUREN DER VERBINDUNGEN $\text{R}_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die angegebenen Temperaturen sind die Maxima der DTA-Kurven; die Wasserabspaltung verläuft endotherm, die Zersetzung exotherm.

R	Wasserabspaltung (°C)	Zersetzung (°C)
Phenyl	130	225
4-Methylphenyl	122	248
3-Methylphenyl	120	220
4-Methoxyphenyl	105	221
3-Methoxyphenyl	121	212
3,5-Dimethylphenyl	157	226
4-Methylthiophenyl	130	214
3-Nitrophenyl	169	223

Wir fanden nun, dass Diarylbleidiacetate in 96%iger Essigsäure gut, Diarylbleidinitrat-dihydrate dagegen schwer löslich sind; aus Lösungen von Diarylbleidiacetaten in Essigsäure liessen sich daher Diarylbleidinitrat-dihydrate (Beispiele vgl.

Tabelle 1) durch Zugabe von ca. 65%iger Salpetersäure im Molverhältnis 1/3 bis 1/5 in sehr guten Ausbeuten ausfällen. In einigen Produkten war wohl noch—wie die NMR-Untersuchung zeigte—Acetat enthalten (im Falle $R=4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ und $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ bis zu 0.2 Mol), das sich jedoch durch Umkristallisieren leicht entfernen liess; die Ausbeuten lagen nach dem Umkristallisieren meist noch über 90% (bezogen auf eingesetztes Diacetat). Wurde Salpetersäure im Unterschuss zugegeben, so bildeten sich Produkte, die als Diarylbleinitratacetate angesprochen werden können.

Bis(4-methoxyphenyl)bleidinitrat-dihydrat und Bis(4-methylthiophenyl)bleidinitrat-dihydrat liessen sich nur in geringeren Ausbeuten (47 bzw. 39%) isolieren; bei ersterer Verbindung minderte eine bessere Löslichkeit in Essigsäure die Ausbeute, von letzterer ging ein Teil vermutlich durch Oxydation an der Thioäthergruppe verloren. Der Versuch, diese Verbindung durch Abbau von Tetrakis(4-methylthiophenyl)plumban mit siedender Salpetersäure mit höheren Ausbeuten zu gewinnen, führte bisher nur zu einem uneinheitlichen Produkt. Bis(3-methylthiophenyl)bleidiacetat⁷, welches vermutlich leichter oxydierbar ist, konnte bisher nach dem Fällungsverfahren mit Salpetersäure nicht zu Bis(3-methylthiophenyl)bleidinitrat umgesetzt werden. Die dargestellten Dinitrate, die alle farblos, gut kristallisiert und luftbeständig waren, liessen sich im Vakuum zu den wasserfreien Verbindungen entwässern und konnten umgekehrt mit Wasser zu den Dihydraten rückhydratisiert werden. Wasserfreies Diphenylbleidinitrat liess sich, obwohl nicht unter Wasserausschluss gearbeitet wurde, ebenfalls nach dem gleichen Verfahren erhalten, wenn bei Raumtemperatur gearbeitet wurde und das ausgefallene Produkt nicht zu lange mit der Reaktionslösung in Kontakt blieb (nach 24 h war eine auffällige Vergröberung der Kristalle eingetreten; sie bestanden dann aus Dihydrat). Ein vergleichbares Verhalten zeigte nur Bis(4-methylthiophenyl)bleidinitrat; alle anderen Dinitrate fielen stets direkt als Dihydrate an. Das von Polis² als Trihydrat charakterisierte Bis(4-methylphenyl)bleidinitrat isolierten wir als Dihydrat; die Untersuchung des Rohproduktes⁸ deutete zunächst ebenfalls auf ein Trihydrat hin.

Die Diarylbleidinitrate sind weit beständiger als Dialkylbleidinitrate; so können sie im Gegensatz zu $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ⁹ bei Raumtemperatur unverändert aufbewahrt werden; beim Erhitzen zersetzen sie sich explosionsartig. DTA-Messungen (vgl. Tabelle 1) lieferten keine nähere Auskunft über mögliche Unterschiede der Stärke der Wasserbindung; zwar weisen Diphenyl- und Bis(4-methylthiophenyl)bleidinitrat-dihydrat vergleichbare Lagen der DTA-Maxima auf, liegen aber nicht, wie erwartet, am einen oder anderen Ende der Skala der Entwässerungstemperaturen. Auch die Messungen der Dehydratisierungswärmen ergaben wegen der grossen Messfehler keine Klärung (mittlere Dehydratisierungswärme = ca. 27 kcal/Mol); gleiches gilt für die Aktivierungsenergie der Dehydratisierung (im Mittel 19 kcal/Mol). Bei der thermogravimetrischen Verfolgung der Dehydratisierung der Diarylbleidinitrat-dihydrate beobachteten wir auch bei langsamen Aufheizgeschwindigkeiten stets nur eine Stufe für die Abgabe beider Wassermoleküle und schliessen daraus, dass sich beide in ihrer Bindung an den Molekülrest nicht stark unterscheiden.

Alle Diarylbleidinitrat-dihydrate zeigen in den IR-Spektren Wasserbanden (vgl. Tabelle 2) mit ausgeprägter Struktur in dem für "Kristallwasser" üblichen¹⁰ Bereich ($\nu(\text{OH})$ 3500–3200, $\delta(\text{OH})$ um 1600 cm^{-1}); wir folgern daraus, dass das Wasser über Wasserstoffbrücken an Nitrat gebunden ist. Nach Austausch des H_2O in den Diarylbleidinitrat-dihydraten gegen D_2O beobachteten wir Frequenzverhältnisse

TABELLE 2

"WASSERBANDEN" (cm^{-1}) IN DEN IR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN $\text{R}_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

R	$\delta(\text{OH})^a$	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OD})$	$\nu(\text{OD})$	$\frac{\delta(\text{OH})}{\delta(\text{OD})}$	$\frac{\nu(\text{OH})}{\nu(\text{OD})}$
Phenyl	1622 s	3230 m 3420 s(br) 3490(sh)				
4-Methylphenyl	1608 s	3180 w 3450 s(br) 3550(sh)	1180 m	2435 w 2540 s(br) 2625(sh)	1.36	1.31 1.36 1.35
3-Methylphenyl	1620 s	3213 w 3440 s(br) 3550(sh)	1190 s	2350 w 2520 s 2575 (sh) 2618 s	1.36	1.37 1.37
4-Methoxyphenyl	1621 m	3205 w 3425 s(br)				
3-Methoxyphenyl	1618 m	3215 w 3425 s(br) 3505 (sh)	1191 s	2360 w 2520 s 2600 (sh)	1.36	1.36 1.36 1.35
3,5-Dimethylphenyl	1613 m	3192 m 3401 s(br) 3596 s	1183 s	2320 w 2350 w 2498 s(br) 2644 (sh) 2655 s	1.36	1.36
4-Methylthiophenyl	1620 m	3215 w 3425 s(br)	^b	— 2532 s		1.35
3-Nitrophenyl	1618 m	3210 w 3440 s(br) 3545 s	1189 m	2450 w 2520 s 2610 s 2635 s	1.36	1.32 1.35

^a sh, Schulter; w, schwach; m, mittel; s, stark; br, breit.^b In diesem Bereich liegen Absorptionen des R_2Pb -Gerüsts

$\nu(\text{OH})/\nu(\text{OD})$ und $\delta(\text{OH})/\delta(\text{OD})$ von ca. 1.36*, wie sie auch für andere H-verbrückte Verbindungen beobachtet wurden¹³.

Bei Vorliegen des Wassers als Kristallwasser muss angenommen werden, dass die Koordinationslücken am Blei von Nitrat allein ausgefüllt werden; die Eignung von Nitrat zu solcher Koordination ist bekannt¹⁴. In den IR-Spektren der Diarylbleidinitratdihydrate und der entwässerten Verbindungen (vgl. Tabelle 3) finden sich keine Banden des freien Nitrations¹⁵; vielmehr scheint die Symmetrie der Nitratgruppen auf C_{2v} oder C_s erniedrigt. Dies kann im Fall der Dihydrate auf die vermutete Koordination, aber auch auf Wasserstoffbrückenbindung oder auf niedrige Site-Symmetrie zurückzuführen sein^{16,17}. Ob in den wasserfreien Diarylbleidinitraten, in denen nur NO_3 -Gruppen als koordinative Partner in Frage kommen, diese eine unsymmetrische Brückenfunktion haben—wie wir dies erwarten würden—, lässt sich aus den zur Zeit vorliegenden Daten nicht mit Sicherheit ableiten.

* Frequenzverhältnisse um 1.36 wurden für lineare H-Brücken im Sinne von asymmetrischen Potentialfunktionen gedeutet^{11,12}.

TABELLE 3

NITRATBANDEN IN DEN IR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN $R_2Pb(NO_3)_2 \cdot nH_2O^a$

R	n	ν_3	ν_2	ν_1	ν_4
Phenyl	2 ^b	738 s	816 s	1284 s(br)	1475 s(br)
4-Methylphenyl	0	734 s, 745 (sh)	808 m	1232 s, 1302 s	1425 s(br), 1520 s
	2	732 m	821 m	1304 s, 1322 s	1427 s(br)
3-Methylphenyl	0	717 w, 737 m, 748 w	814 m	1237 s, 1246 s, 1305 s, 1319 s	1380 (sh), 1415 s(br), 1512 s
	2	739 m	828 m	1297 s, 1321 s	1435 s(br)
4-Methoxyphenyl	0	716 w, 738 s, 747 m	809 (sh), 811 s	1247 s, 1302 s	1460 s(br), 1512 s
	2	731 m, 736 (sh), 745 (sh)	?	1270 s, 1282 s	1440 s(br)
3-Methoxyphenyl	2	735 m	818 m	1280 s	1380 s(br)
	0	717 w, 739 m, 749 w	808 m, 825 m	1253 s, 1311 s	1400 s(br), 1515 s
3,5-Dimethylphenyl	2	735 m	819 m	1290 s	?
	0	715 w, 738 s, 748 m	810 m	1232 s, 1244 s, 1298 s, 1312 s	?, 1509 s, 1530 s
4-Methylthiophenyl	2	733 m	818 m	1278 s	1475 s
	0	736 s, 749 m	810 (sh)	1230 s, 1300 s(br)	1430 s(br), 1515 s
3-Nitrophenyl	2	739 m	818 m	1280 s	1465 s ^c
	0	739 w, 746 m	808 m	1237 s ^c	1512 s

^a Zuordnung nach Ref. 10^b Eine Schulter bei 1400 cm^{-1} (NO_3^- , 1380 cm^{-1}) ist wahrscheinlich auf Austausch mit dem Fenstermaterial zurückzuführen.^c Bande gleicher Lage wie im Dihydrat, jedoch vergleichsweise geringer Intensität; sie muss auf geringe, bei der Probenvorbereitung entstandene Mengen Dihydrat zurückgeführt werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrographen 457, die CH-Analysen mit einer Verbrennungsapparatur vom Typ Mikro UE (Heraeus) angefertigt. Zu TG- und DTA-Untersuchungen diente ein Mettler-Thermoanalyzer¹⁸ (Bedingungen, falls nicht anders angegeben: Aufheizgeschw. 4°/min; Atmosphärendruck, N₂, Strömungsgeschw. 5 l/h; Einwaage ca. 50–70 mg). Blei wurde nach Abrauchen mit konz. Schwefelsäure, Aufnehmen in ammoniakalischer NH₄OAc-Lösung, Zugabe von Kalium-Natriumtartrat und Puffertabletten (Merck) mit 0.02 M Tritriplex titriert.

(a) *Tetraarylplumbane*

Tetraphenylplumban wurde uns ebenso wie Diphenylbleidiacetat freundlicherweise von der Fa. Schering AG, Bergkamen, zur Verfügung gestellt.

Folgende Tetraarylplumbane wurden durch Umsetzung der aus Arylbromid (handelsüblich, soweit nicht anders erwähnt) hergestellten Grignard-Verbindungen mit der berechneten Menge PbCl₂ in THF erhalten (die Ausbeuten wurden auf eingesetztes Arylbromid berechnet; bei erstralig hergestellten Verbindungen sind die Analysendaten angeführt).

Tetrakis(4-methylphenyl)plumban. Ausbeute: 80%; Schmp.: 247–248° Schmp.¹ 239–240°.

Tetrakis(3-methylphenyl)plumban. Ausbeute: 77%; Schmp.: 123–124° (aus Methanol), Schmp.^{19a}: 122–123°.

Tetrakis(4-methoxyphenyl)plumban. Ausbeute: 52%; Schmp.: 146–147° (aus Äthanol), Schmp.^{19b}: 145–146°.

Tetrakis(3-methoxyphenyl)plumban. Ausbeute: 85%; Schmp.: 88–89° (aus Äthanol). (Gef.: Pb, 32.43; C, 53.02; H, 4.33. C₂₈H₂₈O₄Pb ber.: Pb, 32.59; C, 52.90; H, 4.44%.)

Tetrakis(3,5-dimethylphenyl)plumban. 1-Amino-2,4-dimethylbenzol (Fa. Schuchardt) wurde zu 1-Brom-2-amino-3,5-dimethylbenzol²⁰, dieses zu 1-Brom-3,5-dimethylbenzol²¹ umgesetzt*, aus dem das Plumban in 46%iger Ausbeute gewonnen wurde. Schmp.: 153–155° (aus Methanol). (Gef.: Pb, 33.05; C, 61.81; H, 5.69. C₃₂H₃₆Pb ber.: Pb, 33.00; C, 61.22; H, 5.78%.)

Tetrakis(4-methylthiophenyl)plumban. Brombenzol wurde in 4-Brombenzolsulfochlorid überführt²², dieses zu 4-Brom-thiophenol reduziert²³, letzteres zu 4-Brom-thioanisol methyliert*²⁴, aus dem das Plumban in 46%iger Ausbeute gewonnen wurde. Schmp.: 169–171° (aus Aceton). (Gef.: Pb, 29.74; C, 48.45; H, 5.21. C₂₈H₂₈PbS₄ ber.: Pb, 29.60; C, 48.05; H, 4.03%.)

(b) *Diarylbleidiacetate durch Komproportionierung*

1. *Bis(4-methylphenyl)bleidiacetat*. 34.5 g (77.8 mMol) Pb(OAc)₄, 0.74 g (2.32 mMol) Hg(OAc)₂ und 44.5 g (77.8 mMol) Tetrakis(4-methylphenyl)plumban wurden in 310 ml Essigsäure 6 h bei 60° umgesetzt, Essigsäure im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Benzol/Petroläther umgefällt. Ausbeute: 44.8 g = 57% (nach Gl.

* Die im Verlauf der Darstellung notwendigen Vakuumdestillationen ließen sich besonders vorteilhaft mit einer regelbaren Siedekapillare (Brand, Wertheim) durchführen.

(1)). (Gef.: C, 42.93; H, 3.84; Pb, 40.53. $C_{18}H_{20}O_4Pb$ ber.: C, 42.60; H, 3.97; Pb, 40.82%.)

2. *Bis(3-methylphenyl)bleidiacetat*. 9.3 g (21 mMol) $Pb(OAc)_4$, 0.2 g (0.63 mMol) $Hg(OAc)_2$ und 12.65 g (22.1 mMol) Tetrakis(3-methylphenyl)plumban wurden in 84 ml Essigsäure 4.5 h bei 60° umgesetzt und analog (b)1. aufgearbeitet. Ausbeute: 11.3 g = 60% (nach Gl. (1)). Gef.: C, 41.90; H, 3.72; Pb, 40.34. $C_{18}H_{20}O_4Pb$ ber.: C, 42.60; H, 3.97; Pb, 40.82%.

3. *Bis(3,5-dimethylphenyl)bleidiacetat*. 17.66 g (39.8 mMol) $Pb(OAc)_4$, 0.38 g (1.2 mMol) $Hg(OAc)_2$ und 25 g (39.8 mMol) Tetrakis(3,5-dimethylphenyl)plumban wurden in 160 ml Essigsäure ca. 16 h bei Raumtemperatur umgesetzt und analog (b)1. aufgearbeitet. Ausbeute: 32.76 g = 74% (ber. nach Gl. (1) als $R_2Pb(OAc)_2 \cdot \frac{1}{3} C_6H_6$). Benzol-Nachweis: NMR-Spektrum in $DMSO-d_6/CF_3COOH$: Signal bei 7.36 ppm. (Vergrößerung bei Benzol-Zusatz). Das Benzol wurde beim Erwärmen zwischen 70 und 149° abgegeben; Gewichtsverlust: 28.36 Molgew.-Einheiten pro Mol Substanz, ber.: für $\frac{1}{3}C_6H_6$: 26.04. (Gef.: C, 46.73; H, 4.69; Pb, 36.74. $C_{20}H_{24}O_4Pb \cdot \frac{1}{3}C_6H_6$ ber.: C, 47.05; H, 4.67; Pb, 36.89%.)

4. *Bis(4-methoxyphenyl)bleidiacetat*. 5.32 g (12 mMol) $Pb(OAc)_4$, 0.11 g (0.35 mMol) $Hg(OAc)_2$ und 7.6 g (12 mMol) Tetrakis(4-methoxyphenyl)plumban wurden 1 h bei Raumtemperatur, dann 4 h bei 70° umgesetzt; die Aufarbeitung erfolgte analog (b)1. mit Benzol/Methanol. Ausbeute: 8.3 g = 64% (nach Gl. (1)). (Gef.: C, 39.68; H, 3.63; Pb, 37.83. $C_{18}H_{20}O_6Pb$ ber. C, 40.07; H, 3.74; Pb, 38.40%.)

(c) Diarylbleidiacetate durch Acidolyse

1. *Bis(3-methoxyphenyl)bleidiacetat*. 10 g (15.73 mMol) Tetrakis(3-methoxyphenyl)plumban wurden ca. 2.5 h in 50 ml Essigsäure unter Rückfluss erhitzt; die Aufarbeitung erfolgte analog (b)1. Ausbeute: 7.74 g = 91%. (Gef.: C, 40.67; H, 3.86; Pb, 37.16. $C_{18}H_{20}O_6Pb$ ber.: C, 40.07; H, 3.74; Pb, 38.40%.)

2. *Bis(4-methylthiophenyl)bleidiacetat*. 10 g (14.3 mMol) Tetrakis(4-methylthiophenyl)plumban wurden ca. 2.5 h in 40 ml Essigsäure unter Rückfluss erhitzt. Nach Stehen über Nacht wurde abgesaugt, mit 10 ml Essigsäure gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 5.4 g = 66%. (Gef.: C, 38.35; H, 3.55; Pb, 36.28. $C_{18}H_{20}O_4PbS_2$ ber.: C, 37.82; H, 3.53; Pb, 36.24%.)

(d) Diarylbleidinitrate

1. *Diphenylbleidinitrat*. 202 g (0.42 Mol) Diphenylbleidiacetat wurden in 1.3 l siedender Essigsäure gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde unter gutem Rühren eine Mischung aus 84 ml (1.2 Mol) Salpetersäure ($d = 1.39$) und 100 ml Essigsäure zugegeben, nach 15 Minuten der ausgefallene feinkörnige Niederschlag abgesaugt und im Vakuum über KOH getrocknet. Ausbeute: 198 g = 97%. (Gef.: C, 29.73; H, 1.78; Pb, 42.23. $C_{12}H_{10}N_2O_6Pb$ ber.: C, 29.69; H, 2.08; Pb, 42.68%.)

2. *Diphenylbleidinitrat-dihydrat*. 5.50 g Diphenylbleidinitrat wurden in einer Mischung aus 500 ml Wasser und 50 ml halbkonz. Salpetersäure in der Siedehitze gelöst. Nach Erkalten über Nacht wurde abgesaugt und im Vakuum über KOH getrocknet. Ausbeute: 4.45 g = 77%. (Gef.: C, 27.32; H, 2.63. $C_{12}H_{14}N_2O_8Pb$ ber.: C, 27.64; H, 2.71%.)

3. *Bis(4-methylphenyl)bleidinitrat-dihydrat*. Zu einer Lösung von 5 g (9.85

mMol) Bis(4-methylphenyl)bleidiacetat in 35 ml Essigsäure wurde eine Mischung aus 4.8 g (ca. 50 mMol) Salpetersäure ($d=1.39$) und 10 ml Essigsäure zugegeben, der dabei ausfallende Niederschlag nach 2.5 h abgesaugt und im Vakuum über KOH getrocknet. Das Rohprodukt (5.37 g; gef.: C, 32.89; H, 3.60; Pb, 36.79%) wurde in einer siedenden Mischung aus 345 ml Methanol, 345 ml Wasser und 52 ml halbkonz. Salpetersäure gelöst; nach Einengen bis zur beginnenden Kristallisation und Erkalten wurde abgesaugt und über KOH getrocknet. Ausbeute: 5.2 g = 96%. (Gef.: C, 30.34; H, 3.27; Pb, 37.50. $C_{14}H_{18}N_2O_8Pb$ ber.: C, 30.60; H, 3.30; Pb, 37.71%.)

4. *Bis(3-methylphenyl)bleidinitrat-dihydrat*. Die Umsetzung von 9.5 g (19 mMol) Bis(3-methylphenyl)bleidiacetat, in 50 ml Essigsäure gelöst, mit einer Mischung aus 4.8 g (ca. 50 mMol) Salpetersäure ($d=1.39$) und 13.6 ml Essigsäure sowie die Reinigung des Rohproduktes (10.2 g; gef.: C, 30.41; H, 3.05; Pb, 37.66%) mit einer Mischung aus 1 l Methanol, 300 ml Wasser und 45 ml halbkonz. Salpetersäure erfolgten analog (d)3. Ausbeute: 9.9 g = 96%. (Gef.: C, 30.36; H, 3.27; Pb, 37.42. $C_{14}H_{18}N_2O_8Pb$ ber.: C, 30.60; H, 3.30; Pb, 31.71%.)

5. *Bis(4-methoxyphenyl)bleidinitrat-dihydrat*. Aus einer Lösung von 5.95 g (11 mMol) Bis(4-methoxyphenyl)bleidiacetat in 107 ml heisser Essigsäure fiel nach Abkühlen, Zugabe einer Mischung aus 2.87 g (ca. 30 mMol) Salpetersäure und 9 ml Essigsäure und Abfiltration einer geringen Trübung nach Kratzen mit einem Glasstab und einigem Warten ein Niederschlag aus, der abgesaugt und im Vakuum über KOH getrocknet wurde. Das Rohprodukt (3.55 g) wurde aus einer Mischung aus 175 ml Wasser und 26 ml halbkonz. Salpetersäure umkristallisiert und über KOH im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3 g = 47%. (Gef.: C, 28.65; H, 3.03; Pb, 35.17. $C_{14}H_{18}N_2O_{10}Pb$ ber.: C, 28.92; H, 3.12; Pb, 35.63%.)

6. *Bis(3-methoxyphenyl)bleidinitrat-dihydrat*. Die Umsetzung von 7.21 g (13.4 mMol) Bis(3-methoxyphenyl)bleidiacetat, in 50 ml Essigsäure gelöst, mit einer Mischung aus 5.3 g (ca. 55 mMol) Salpetersäure ($d=1.39$) und 20 ml Essigsäure sowie die Reinigung des Rohproduktes (7.61 g; gef.: C, 29.37; H, 3.25; Pb, 35.70%) mit einer Mischung von 720 ml Wasser und 108 ml halbkonz. Salpetersäure erfolgte wie unter (d)3. beschrieben. Ausbeute: 7.1 g = 91%. (Gef.: C, 29.07; H, 3.22; Pb, 35.44. $C_{14}H_{18}N_2O_{10}Pb$ ber.: C, 28.92; H, 3.12; Pb, 35.63%.)

7. *Bis(3,5-dimethylphenyl)bleidinitrat-dihydrat*. 3 g (5.34 mMol) Bis(3,5-dimethylphenyl)bleidiacetat (mit $\frac{1}{3}$ Mol "Kristallbenzol") wurden heiss in 30 ml Essigsäure gelöst, dann wurde eine Mischung aus 1.5 g (ca. 15.5 mMol) Salpetersäure ($d=1.39$) und 3 ml Essigsäure zugegeben. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und im Vakuum über KOH getrocknet. Die Reinigung des Rohproduktes (2.97 g; gef.: C, 33.40; H, 3.75; Pb, 36.39%) mit einer Mischung aus 675 ml Methanol, 260 ml Wasser und 40 ml halbkonz. Salpetersäure erfolgte analog (d)3. Ausbeute: 2.66 g = 86%. (Gef.: C, 33.41; H, 3.79; Pb, 35.64. $C_{16}H_{22}N_2O_8Pb$ ber.: C, 33.27; H, 3.84; Pb, 35.87%.)

8. *Bis(4-methylthiophenyl)bleidinitrat-dihydrat*. Die Umsetzung von 5.05 g (8.83 mMol) Bis(4-methylthiophenyl)bleidiacetat, in 126 ml siedender Essigsäure gelöst, mit einer Mischung aus 3.5 g (ca. 30 mMol) Salpetersäure ($d=1.39$) und 15 ml Essigsäure erfolgte wie unter (d)5. (der Niederschlag fällt sofort aus). Die Reinigung des Rohproduktes (3.3 g; gef.: C, 29.43; H, 3.16; Pb, 32.54%) mit einer siedenden Mischung aus 200 ml Methanol, 66 ml Wasser und 6.6 ml halbkonz. Salpetersäure wurde, wie unter (d)3. beschrieben, durchgeführt (Trocknung im Vakuum). Ausbeute:

2.1 g = 39%. (Gef.: C, 27.73; H, 3.18; Pb, 33.27. $C_{14}H_{18}N_2O_8PbS_2$ ber.: C, 27.40; H, 2.96; Pb, 33.76%.)

9. *Bis(3-nitrophenyl)bleidinitrat-dihydrat* wurde gemäss Ref. 25, jedoch bei 0–5° hergestellt. Das aus Essigsäure²⁶ umkristallisierte Produkt enthielt, wie durch NMR nachgewiesen, Acetat, wenn auch nur in geringer Menge. Trotzdem scheint Essigsäure für dieses Dihydrat das zur Umkristallisation geeignetste Lösungsmittel zu sein.

(e) *Wasserfreie Diarylbleidinitrate*

Zur Darstellung von Diphenylbleidinitrat vgl. (d)1. Die in Tabelle 4 aufgeführten Diarylbleidinitrat-dihydrate (jeweils ca. 1.5 g) wurden unter N_2 im Vakuum

TABELLE 4

ENTWÄSSERUNG DER VERBINDUNGEN $R_2Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

R	Druck (mm Hg) (ca.)	Endtemperatur (°C)	Gewichtsverlust ^a		Rückstand	
			gef.	ber.	gef. ^b	ber. ^c
4-Methylphenyl	8	109	2.02	2	513.09	513.49
3-Methylphenyl	6	119	2.16	2	516.56	513.49
3-Methoxyphenyl	10	114	2.07	2	544.25	545.49
3,5-Dimethylphenyl	15	169	2.02	2	541.14	541.55
4-Methylthiophenyl	11	114	2.11	2	575.61	577.62
3-Nitrophenyl	10	133	2.13	2	573.07	575.44

^a Mol Wasser pro Mol eingesetzten Dihydrats

^b Rückstand pro Mol eingesetzten Dihydrats (Einwaage \times Mol.-Gew. des Hydrats/Auswaage)

^c Berechnetes Mol.-Gew. von $R_2Pb(NO_3)_2$

bei einer Aufheizgeschw. von 1.5 °C/min auf der Thermowaage¹⁸ entwässert. Eine nach der Entwässerung durchgeführte TG-Kontrolluntersuchung der Verbindungen mit R = 3,5-Dimethylphenyl und 3-Nitrophenyl, welche bei der höchsten Temperatur Wasser abgaben, erwies die Vollständigkeit der Wasserabgabe; vor der Zersetzung der Dinitrate wurde kein weiterer Gewichtsverlust beobachtet.

(f) *Umsetzung der wasserfreien Dinitrate mit D₂O*

Die entwässerten Diarylbleidinitrate (je ca. 0.5 g) wurden ca. 2 h in einer Mischung aus 10 ml D₂O (Deuterierungsgrad 99.75%) und 1 ml DNO₃ (Deuterierungsgrad 99%) gerührt, dann abgesaugt und möglichst kurz über KOH getrocknet. Die IR-Spektren der erhaltenen Verbindungen stimmten bis auf die D₂O-Absorptionsbanden mit denen der entsprechenden Diarylbleidinitrat-dihydrate überein; sie wiesen noch H₂O-Banden gleicher Frequenz wie in den Dihydraten auf.

(g) *IR-Spektren*

Die Substanzen wurden als Suspension in Nujol bzw. Voltalef zwischen NaCl-Platten vermessen. (In KBr-Presslingen trat bei den Verbindungen $R_2Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ mit R = 4-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methoxyphenyl, Phenyl und 3,5-Dimethylphenyl ein weitgehender bzw. vollständiger Austausch von NO₃⁻ gegen

Halogenid, erkennbar an den Banden des Nitrations (1381 s und ca. 840 m cm^{-1}) ein; dieser Austausch erfolgte im Falle $R=3\text{-Nitrophenyl}$ und bei wasserfreiem Diphenylbleidinitrat nur in geringem Ausmass.) Zur Auffindung der Nitratbanden (Tabelle 3) wurden die Spektren der Diarylbleidinitrate mit denen der entsprechenden Diarylbleidihalogenide R_2PbX_2 ($X=Br, Cl$), aus den Tetraarylplumbanen durch Abbau mit HX bzw. X_2 dargestellt¹⁹, verglichen. Die Nitratabsorptionen waren im Bereich von $1600\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ intensiv und breit, im Bereich von $710\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ wiesen alle Dihalogenide bis auf die Bis(3-nitrophenyl)- und Diphenylverbindungen keine oder nur schwache Absorptionen auf. In den Bereichen um $800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ war die Zuordnung durch Banden der R_2Pb -Gruppe weniger einfach. Die Zuordnungen werden jedoch durch die Vergleichbarkeit der gefundenen Bandenlagen der verschiedenen Verbindungen gestützt.

(h) TG- und DTA-Untersuchungen

Die Auswertung der bei der Entwässerung (endotherm) der Diarylbleidinitrate aufgezeichneten Peaks in der DTA-Kurve¹⁸ erfolgte durch Auswägen der Peakflächen; die den Peakflächen entsprechenden Kalorienzahlen ermittelten wir durch Eichung mit der endothermen Gitterumwandlung des KNO_3 (127.7° ; 1.3 kcal/Mol ²⁷).

Die Aktivierungsenergie der Dehydratisierung wurde aus dem Anfangsverlauf der Temperatur-Gewichtskurve²⁸ bestimmt, die Auswertung erfolgte mit einem Basic-Programm an einem Hewlett-Packard-Rechner. Dabei wurden die Kurven in bis zu 28 Wertepaare aufgelöst, die Wertepaare $a = \ln[(C_n - C_{n+1}) / (T_{n+1} - T_n)]$ und $b = 2 / (T_n + T_{n+1})$ errechnet und für die innerhalb des Konzentrationsbereiches $0 \leq C \leq 0.5$ liegenden Werte a , b eine Ausgleichsgerade²⁹ bestimmt, aus der die Aktivierungsenergie erhalten wurde. Ein Test mit Calciumoxalat-monohydrat ergab einen Wert von ca. 16 kcal/Mol . Unter Berücksichtigung von Literaturwerten (20.2 bis 22 ³⁰⁻³³) und der approximativen Natur der Verfahrens war anzunehmen, dass die Grössenordnung der Aktivierungsenergie der Dehydratisierung zutreffend erfasst wurde. Innerhalb des relativ grossen Messfehlers unterschieden sich die Dehydratisierungswärmen (im Mittel ca. 27 kcal/Mol) und die Aktivierungsenergien der Dehydratisierung (im Mittel ca. 19 kcal/Mol) der einzelnen Diarylbleidinitratdihydrate nicht signifikant.

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 A. Polis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 20 (1887) 716.
- 2 A. Polis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 21 (1888) 3424.
- 3 E. H. Panov und K. A. Kocheshkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 85 (1952) 1037.
- 4 D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 58 (1925) 1893.
- 5 E. Kunz und F. Huber, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) 215.
- 6 L. C. Willemsens und G. J. M. van der Kerck, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 357.
- 7 E. Kunze und F. Huber, unveröffentlicht.

- 8 E. Kunze, *Dissertation*, Universität Dortmund 1972.
- 9 D. Potts und A. Walker, *Canad. J. Chem.*, 47 (1969) 1621.
- 10 K. Nakamoto, *IR Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1970.
- 11 W. C. Hamilton und J. A. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*, Benjamin, New York, 1968, S. 98.
- 12 R. Blinc, D. Hadži und A. Novak, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 567.
- 13 G. C. Pimentel und A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, 1960, S.112.
- 14 C. C. Addison, N. Logan und S. C. Wallwork, *Quart. Rev., Chem. Soc.*, 25 (1971) 289.
- 15 C. C. Addison und N. Logan, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, 6 (1964) 71.
- 16 A. Hezel und S. D. Ross, *Spectrochim. Acta*, 22 (1966) 1949.
- 17 R. A. Halford, *J. Chem. Phys.*, 14 (1946) 8.
- 18 H. G. Wiedemann, *Chem. Ing. Techn.*, 36 (1964) 1105.
- 19 M. Dub, *Organometallic Compounds, Vol. 2*, Springer Verlag, New York, 1967; (a) R. W. Leeper, L. Summers und H. Gilman, *Chem. Rev.*, 54 (1954) 101; (b) H. Gilman und E. B. Towne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61 (1939) 739.
- 20 E. Fischer und A. Windaus, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 33 (1900) 967.
- 21 L. F. Fieser und H. Heymann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64 (1942) 381.
- 22 F. Ullmann und J. Korschelt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 40 (1907) 641.
- 23 F. Weygand und G. Hilgetag, *Organisch-chemische Experimentierkunst*, Barth, Leipzig, 1970, S. 684.
- 24 E. Bourgeois und A. Abraham, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 30 (1930) 417.
- 25 F. Challenger und E. Rothstein, *J. Chem. Soc.*, (1934) 1258.
- 26 K. A. Kocheshkov und G. M. Borodina, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1937) 569.
- 27 H. G. Wiedemann, *DTA-Arbeitsblatt*, Mettler Instruments AG, Greifensee, Zürich.
- 28 K. H. van Heck und H. Jüntgen, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 72 (1968) 1223; H. Jüntgen und K. H. van Heck, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 13 (1969/70) 601.
- 29 R. Zurmühl, *Praktische Mathematik*, Springer, Heidelberg, 1965.
- 30 G. H. Bancroft und H. D. Gesser, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 1537.
- 31 H. H. Borowitz und G. Metzger, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1464.
- 32 E. S. Freeman und B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 394.
- 33 A. W. Coats und J. P. Redfern, *Nature (London)*, 201 (1964) 68.