

ZUR NITRIERUNG VON ARYLBLEIVERBINDUNGEN; BIS(NITROARYLBLEI)SULFATE UND BIS(NITROARYLBLEI)- DIACETATE

EBERHARD KUNZE und FRIEDO HUBER

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund (Deutschland)

(Eingegangen den 18. September 1972)

SUMMARY

Diaryllead dinitrates $R_2Pb(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($n=0, 2$; $R=C_6H_5, 4-CH_3C_6H_4, 4-CH_3OC_6H_4, 3-CH_3C_6H_4, 3,5-(CH_3)_2C_6H_3$) are nitrated by reaction with concentrated sulphuric acid to give bis(nitroaryllead) sulphates, which thereby become accessible in a preparatively simple way and in good yields. Bis(nitroaryllead) sulphates are transformed to plumboxanes (this transformation is used especially for purifying) and then to bis(nitroaryllead) diacetates. The sulphates R_2PbSO_4 are obtained from these and also from $(C_6H_5)_2Pb(CH_3COO)_2$ by reaction with concentrated sulphuric acid: the products contain water. Anhydrous $(C_6H_5)_2PbSO_4$ is isolated after treating $(C_6H_5)_2Pb(CH_3COO)_2$ with dimethyl sulphate in acetic acid. The 3-nitro derivatives are obtained from the nitration when the *meta*-positions are unsubstituted ($R=C_6H_5, 4-CH_3C_6H_4, 4-CH_3OC_6H_4$), however, in the case of the isomer $R=3-CH_3C_6H_4$, and when all *meta*-positions are blocked ($R=3,5-(CH_3)_2C_6H_3$), a 2-nitro derivative is obtained.

ZUSAMMENFASSUNG

Diarylleidinitrate $R_2Pb(NO_3)_2 \cdot n H_2O$ ($n=0, 2$; $R=C_6H_5, 4-CH_3C_6H_4, 4-CH_3OC_6H_4, 3-CH_3C_6H_4, 3,5-(CH_3)_2C_6H_3$) werden durch Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure nitriert; die dabei entstehenden Bis(nitroaryllei)sulfate, die dadurch präparativ einfach und in guten Ausbeuten zugänglich werden, lassen sich (insbesondere auch zur Reinigung) über die Plumboxane in die Bis(nitroaryllei)-diacetate überführen. Aus diesen entstehen, wie auch aus $(C_6H_5)_2Pb(CH_3COO)_2$, durch Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure Sulfate R_2PbSO_4 ; sie enthalten Wasser. Wasserfreies $(C_6H_5)_2PbSO_4$ wird aus $(C_6H_5)_2Pb(CH_3COO)_2$ mit Dimethylsulfat in Essigsäure gewonnen. Bei der Nitrierung entstehen, wenn die *meta*-Positionen unsubstituiert sind ($R=C_6H_5, 4-CH_3C_6H_4, 4-CH_3OC_6H_4$), 3-Nitro-Derivate, im Falle $R=3-CH_3C_6H_4$ Isomere, und bei Besetzung beider *meta*-Positionen ($R=3,5-(CH_3)_2C_6H_3$) ein 2-Nitro-Derivat.

EINLEITUNG

Tetraaryllumbane werden allgemein durch Arylierung von Bleisalzen dar-

gestellt; dieser Weg gestattet es jedoch nicht, auf einfache Weise zu Verbindungen R_nPb zu gelangen, in denen Arylreste bestimmte, insbesondere reduktionsempfindliche Substituenten, wie die Nitrogruppe, tragen. Dem Gedanken einer nachträglichen Einführung solcher Substituenten in Organobleiverbindungen mittels bekannter Substitutionsreaktionen wird verschiedentlich die Unbeständigkeit der Pb-C-Bindung bei den dazu erforderlichen Reaktionsbedingungen entgegengehalten^{1,2}. Zwar gelang eine Nitrierung von $(C_6H_5)_4Pb$ ohne Abbau nicht³⁻⁵, jedoch soll schon $(C_6H_5)_3PbNO_3$ ein Tris(nitrophenylblei)nitrat⁵ ergeben. Die Beständigkeit von Diphenylbleiverbindungen $(C_6H_5)_2PbX_2$ gegen Nitrierungsagentien, insbesondere HNO_3/H_2SO_4 -Gemische, ist dann bereits so gross, dass deren Nitrierung ($X=NO_3$, Dihydrat⁴⁻⁸; $X=CH_3COO=OAc$ ⁹) durchaus möglich ist; es entsteht dabei stets Bis(3-nitrophenylblei)dinitrat, charakterisiert als Dihydrat⁶. Die 3-Stellung der Nitrogruppe wurde hinreichend bewiesen^{4,6,7}.

Neben dem Dinitrat und dem bisher nur durch eine Bleianalyse charakterisierten $(NO_2C_6H_4)_3PbNO_3$ ⁵ waren bisher nur aus der Reihe $(3-NO_2C_6H_4)_nPbX_{4-n}$ die Verbindungen mit $n=2$ und $X=Cl$ ^{5,8}, Br ⁷, sowie J ^{5,8} bekannt. Wir versuchten im Rahmen von Arbeiten über Substituenteneinflüsse weitere nitrosubstituierte Arylbleiverbindungen herzustellen. Dabei fanden wir in der Umsetzung von Diarylbleidinitraten mit konzentrierter Schwefelsäure ein vereinfachtes Nitrierungsverfahren. Unsere Beobachtungen zeigten im übrigen, dass konzentrierte Schwefelsäure, über die Verwendung in der Analytik—zur vollständigen Zerstörung des Organobleigerüsts—hinaus, für Diarylbleiverbindungen als Lösungsmittel und Agens Bedeutung haben kann.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der Überarbeitung der Darstellung von $(3-NO_2C_6H_4)_2Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ durch Nitrierung von $(C_6H_5)_2Pb(NO_3)_2$ mit einem HNO_3/H_2SO_4 -Gemisch⁴⁻⁸, allerdings bei 0–5°, beobachteten wir, dass nach der Umkristallisation des rohen Bis(3-nitrophenylblei)dinitrats aus Essigsäure⁷ gelegentlich in geringer Menge Bis(3-nitrophenylblei)sulfat als unlöslicher Rückstand hinterblieb. Wir fanden, dass dieses nitrierte Produkt ausschliesslich entsteht, wenn $(C_6H_5)_2Pb(NO_3)_2$ ¹⁰ oder das Dihydrat bei Temperaturen um 0° allein mit konzentrierter Schwefelsäure umgesetzt wird und dass auch substituierte Diarylbleidinitrat-hydrate bei dieser Umsetzung, d.h., ohne Zusatz von Salpetersäure, der Nitrierung unterliegen; die nitrierten Arylbleisulfate waren alle im Reaktionsmedium, konzentrierte Schwefelsäure, löslich, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln jedoch wenig bis unlöslich. Zur Untersuchung der Nitrierungsprodukte war es—um in Lösung arbeiten zu können—erforderlich, Sulfat durch ein anderes Anion zu ersetzen. Die Rohprodukte wurden dazu vorteilhafterweise zunächst in Plumboxane überführt, welche sich dann mit Essigsäure in Bis(nitroarylblei)diacetate umwandeln liessen. Deren Löslichkeit war in Essigsäure zur bequemen Handhabung genügend gross, zur einfachen Isolierung aber auch ausreichend gering; ausserdem fielen sie stets kristallin an. (Letzteres war z.B. bei den Dihalogeniden R_2PbX_2 ($X=F, Cl, Br$) nicht der Fall; diese sind aus Essigsäure nur schwierig kristallin zu erhalten¹¹; die Stabilität der Dijodide war gering). Neben wasserfreiem $(3-NO_2C_6H_4)_2Pb(OAc)_2$ konnte dabei auch ein Monohydrat gewonnen werden.

Die Untersuchung der aus den Nitrierungsprodukten erhaltenen Acetate

zeigte, dass die Nitrierung des Diphenyl-, Bis(4-methylphenyl)- und Bis(4-methoxyphenyl)bleidinitrats in hoher Ausbeute zu einheitlichen, an beiden Arylkernen nitrierten Produkten geführt hatte. Dies ist bemerkenswert, wenn berücksichtigt wird, dass bei der Umsetzung der Diarylbleidinitrate mit Schwefelsäure das nitrierende Agens nur in äquivalenter Menge eingebracht wird.

In der Restlösung von Bis(3-nitrophenyl)bleidiacetat waren zwei Verunreinigungen nachweisbar, die vermutlich nicht bzw. nur an einem Phenylkern nitriert waren. Die Nitrierung von Bis(4-methylphenyl)- und Bis(4-methoxyphenyl)bleidinitrat ergab einheitliche Nitrierungsprodukte, so dass für die Nitrogruppen, wie bei der Diphenylverbindung ebenfalls 3-Stellung zum Blei anzunehmen war; der reduktive Abbau des aus dem Nitrierungsprodukt von Bis(4-methylphenyl)bleidinitrat erhaltenen Acetats, bei dem Benzoesäure-2-methylanilid entstand, bewies dies.

Bei teilweiser Blockierung der 3-Stellungen in den Diphenylbleiverbindungen, wie bei Bis(3-methylphenyl)bleidinitratdihydrat, findet ebenfalls Nitrierung statt; es fällt jedoch kein einheitliches Produkt an sondern, wie sich dünnschichtchromatographisch zeigte, entstehen mehrere Substanzen, die wir als isomere Bis(nitro-3-methylphenyl)bleiverbindungen ansehen.

Auch bei Blockierung aller *meta*-Positionen, wie bei Bis(3,5-dimethylphenyl)bleidinitrat-dihydrat, war Nitrierung möglich. Das als Diacetat isolierte Hauptprodukt zeigte NMR-Signale von zwei Typen von Methylgruppen am Arylrest und von zwei Typen von Arylprotonen, wie es ein unsymmetrisch substituiertes Nitrierungsprodukt erwarten lässt. Nach durchgreifender Reduktion isolierten wir Benzoesäure-2,4-dimethylanilid. Damit war erwiesen, dass bei dieser Umsetzung eine 2-Nitro-3,5-dimethylphenylbleiverbindung gebildet worden war; das isolierte Acetat ist damit das erste Beispiel einer in *ortho*-Stellung nitrierten Diarylbleiverbindung.

Schwefelsäure eignet sich auch, um aus den Bis(nitroaryl)bleidiacetaten umgekehrt Bis(nitroaryl)bleisulfate darzustellen. Neben einer Reihe dieser nitrosubstituierten Arylbleisulfate liess sich aus Diphenylbleidiacetat durch Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure auch Diphenylbleisulfat gewinnen; es unterschied sich von den nitrierten Verbindungen durch eine wesentlich geringere Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure; ausserdem scheint seine Beständigkeit gegenüber konzentrierter Schwefelsäure im Vergleich zu den nitrierten Verbindungen geringer zu sein, was sich besonders bei längeren Reaktionszeiten bemerkbar macht.

Die Analysenwerte der Bis(nitroaryl)bleisulfate deuteten auf das Vorhandensein von Wasser hin und liessen sich mit der Annahme von Monohydraten interpretieren (im Falle des Diphenylbleisulfats traf dies weniger gut zu). Sie werden bei der Beschreibung der Versuche als solche formuliert; dies geschieht jedoch mit Vorbehalt, da eine exakte Charakterisierung hinsichtlich des Wassergehalts noch nicht möglich war. Bei thermogravimetrischen Messungen (vgl. Tabelle 1) traten vor der explosiven Zersetzung in einem weiten Temperaturbereich auf Wasserabgabe zurückzuführende Gewichtsverluste auf, die aber geringer als für Monohydrate erwartet waren und die nicht in Form wohldefinierter Stufen wie bei den Diarylbleidinitratdihydraten¹⁰ erfolgten. In den IR-Spektren waren Banden, die als OH-Valenzschwingungen hätten angesehen werden können, nicht mit hinreichender Sicherheit zu erkennen; es ist jedoch zu bedenken, dass bei Vorliegen starker Wasserstoffbrückenbindungen diese Banden weniger hervortreten und schwierig zu beobachten sind¹².

Wasserfreies $(C_6H_5)_2PbSO_4$ erhielten wir durch Umsetzung von $(C_6H_5)_2Pb$

TABELLE 1

THERMISCHES VERHALTEN EINIGER VERBINDUNGEN $R_2PbX_2^a$

R	$X = \frac{1}{2} SO_4(\cdot n H_2O^b)$			$X = CH_3COO$ Zersetzung ^c (°C)
	Entwässerung Temp.-Bereich (°C)	Gew. Verlust ^d	Zersetzung ^e (°C)	
Phenyl	197–258	0.18	288	213°
3-Nitrophenyl	61–222	0.78	259	212°, 217, 234
3-Nitro-4-methylphenyl	70–186	0.45	240	206, 227
3-Nitro-4-methoxyphenyl	81–167	0.24	242	170, 229

^a Mettler Thermoanalyser; Heizgeschwindigkeit 4°/min.; Atmosphärendruck, strömender Stickstoff, ca. 5 l/h; Al₂O₃-Tiegel; Einwaagen ca. 70 mg.

^b Hinsichtlich des Wassergehaltes vgl. Text.

^c Maximumtemp. des zugehörigen exothermen DTA-Peaks; bei Auftreten mehrerer Peaks sind alle angegeben.

^d Mol Wasser pro Mol eingesetzten wasserhaltigen Sulfats (ber. als Monohydrat).

^e Die Zersetzung beginnt bei deutlich niedrigerer Temperatur (R=C₆H₅: 181°; R=3-NO₂C₆H₄: 193°).

TABELLE 2

ANIONENABSORPTIONEN IN DEN IR-SPEKTREN EINIGER VERBINDUNGEN $R_2PbSO_4 \cdot nH_2O^a$

R	ν_4	ν_1	ν_3
Phenyl	600 s, (614 m), (673 m)	(905 m)	1074 s, 1084 s, 1101 s
3-Nitrophenyl	595 s, 605 m, 630 s	947 m	1019 s (br), 1251 s
3-Nitro-4-methylphenyl	596 s, 606 m, 631 s	936 m	1030 s, (br), 1251 s
3-Nitro-4-methoxyphenyl	596 s, 607 m, 633 s	938 m	^b , 1251 s
2-Nitro-3,5-dimethylphenyl	590 m, 620 s, 638 m	^b	1050 s (br) ^c , 1120 s

^a Zuordnung gemäss¹³; Werte in Klammern mit Vorbehalt; hinsichtlich des Wassergehaltes vgl. Text. w, schwach, m, mittel; s, stark; br, breit.

^b Keine Zuordnung wegen störender Absorptionen des R₂Pb-Gerüsts.

^c Bandenmitte geschätzt.

(OAc)₂ mit Dimethylsulfat in Essigsäure. Diese Umsetzung führte bei Bis(3-nitrophenyl)bleidiacetat nicht zu einem einheitlichen Sulfat.

Beim Versuch der Identifizierung der Anionenbanden (vgl. Tabelle 2) war in den Spektren der wasserhaltigen Bis(nitroaryl)bleisulfate eine dreifache Aufspaltung von ν_4 gut zu erkennen; alle Komponenten wiesen vergleichbare Intensität auf. Die dann nach dem Aufspaltungsschema für Sulfat¹³ bei einer als C_{2v} angenommenen Symmetrie zu erwartende Aufspaltung von ν_3 war dagegen nur im Spektrum von (C₆H₅)₂PbSO₄ einigermaßen sicher zu beobachten; in diesem allerdings war es problematisch die Banden im Bereich von 600 cm⁻¹ durch Vergleich mit den Spektren der entsprechenden Diphenylbleidihalogenide den ν_4 -Schwingungen des Sulfats zuzuordnen, da sich die Sulfatspektren nicht nur durch die Sulfatbanden unterschieden,

TABELLE 3

AUFSPALTUNG VON IR-ABSORPTIONEN DER DIPHENYLGRUPPE IN $(C_6H_5)_2PbSO_4$ IM VERGLEICH ZU $(C_6H_5)_2PbBr_2$ AM BEISPIEL DREIER INTENSIVER BANDEN

Sulfat	Bromid
441 m 452 (sh) 460 s	447 s
678 s 683 s	672 s
725 s 731 s	718 s

sondern zusätzlich Banden enthalten (vgl. Tabelle 3); diese sind möglicherweise auf eine Aufspaltung von Schwingungen der Diphenylbleigruppe zurückzuführen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung der Diarylbleidinitrat-hydrate und die Durchführung der Analysen und TG/DTA-Untersuchungen erfolgte wie in Ref. 10 beschrieben. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrographen 457 an KBr-Presslingen aufgenommen; gegenüber Spektren in Nujol und Voltalef zeigten sich keine Veränderungen. Dünnschichtchromatogramme wurden auf Kieselgel-beschichteten Al-Folien (Riedel-de Haen) und—sofern nicht anders angegeben—mit einem Laufmittelgemisch aus Benzol, Dioxan und Essigsäure im Volumenverhältnis 8/1/1 nach der aufsteigenden Methode durchgeführt. Die Entwicklung geschah durch ca. 10minütige Einwirkung von Bromdampf, Lüften und Eintauchen in Na_2S -Lösung. Auf diese Weise werden alle bleihaltigen Substanzen erfasst. Bei allen Umsetzungen wurde kräftig gerührt.

(a) Nitrierung von Diarylbleiverbindungen durch Umsetzung der Diarylbleidinitrate mit Schwefelsäure und Darstellung von Bis-nitroarylbleidiacetaten aus den Reaktionsprodukten

1. *Bis(3-nitrophenyl)bleisulfat-hydrat*. 3 g (6.18 mMol) $(C_6H_5)_2Pb(NO_3)_2$ wurden während ca. 80 Minuten in 15 ml eisgekühlte, konz. Schwefelsäure eingetragen. Nach 17 h Reaktion bei Raumtemperatur wurde die klare, gelbliche Lösung in 60 g Eis eingetragen. Es fiel sofort ein farbloser Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über KOH getrocknet wurde. Ausbeute: 2.75 g = 79%. (Gef.: Pb, 36.14; C, 24.46; H, 1.80. $C_{12}H_{10}N_2O_9PbS$ ber.: Pb, 36.64; C, 25.49; H, 1.78%.)

Die Umsetzung von $(C_6H_5)_2Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ verlief analog.

2. *Bis(3-nitrophenyl)bleidiacetat*. 10 g (17.7 mMol) Bis(3-nitroaryl)bleisulfat-hydrat wurden in eine Lösung aus 3 g (75 mMol) NaOH in 50 ml Wasser eingetragen. Nach 0.5 h wurde das entstandene Plumbosan abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen, scharf abgesaugt und in 70 ml siedender Essigsäure gelöst. Eine geringe

Trübung wurde durch Filtration entfernt. Beim Erkalten schieden sich Kristalle aus, die abgesaugt wurden. Einengen des Filtrats und Umkristallisieren des Rückstandes aus Essigsäure ergab eine weitere Fraktion derber, schwach gelblicher Kristalle. Ausbeute: 7.5 g = 75%. (Gef. Pb, 36.02; C, 33.93; H, 2.50. $C_{16}H_{14}N_2O_8Pb$ ber.: Pb, 36.38; C, 33.75; H, 2.48%.)

Das Produkt war dünnschichtchromatographisch einheitlich (R_f : 0.46); in der Restlösung waren 3 Substanzen nachzuweisen. (R_f : 0.46 = $(3-NO_2C_6H_4)_2Pb(OAc)_2$, Hauptanteil; 0.51 = ?; 0.62 = $(C_6H_5)_2Pb(OAc)_2$).

Bis(3-nitrophenyl)bleidiacetat-monohydrat entstand, wenn bei der Weiterverarbeitung des Plumboxans zuviel Wasser eingebracht wurde. (Gef.: Pb, 35.17; C, 33.23; H, 2.66. $C_{16}H_{16}N_2O_9Pb$ ber.: Pb, 35.27; C, 32.71; H, 2.75%.) TG: Gewichtsverlust (70–120°) im Mittel 15.9 g pro Mol $(3-NO_2C_6H_4)_2Pb(OAc)_2 \cdot H_2O$; ber. für Verlust von 1 H_2O : 18.0 g. Temperaturmaximum des endothermen DTA-Effektes bei ca. 105°. 60 MHz-PMR in DMSO- d_6 : H_2O bei 3.4 ppm; Intensität gef.: 2.2 bei 8 Arylprotonen, ber.: 2.

3. Bis(3-nitro-4-methylphenyl)bleisulfat-hydrat. 1.6 g (2.9 mMol) $(4-CH_3C_6H_4)_2Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ wurden in 15 ml eisgekühlte, konz. Schwefelsäure eingetragen. Nach 5 h wurde in 100 g Eis eingetragen und analog (a) 1. aufgearbeitet. Ausbeute: 1.4 g = 81%. (Gef.: Pb, 34.58; C, 27.37; H, 2.02. $C_{14}H_{14}N_2O_9PbS$ ber.: Pb, 34.91; C, 28.33; H, 2.38%.)

4. Bis(3-nitro-4-methylphenyl)bleidiacetat. Entsprechend (a) 2. wurden 72 g (0.12 Mol) $(3-NO_2-4-CH_3C_6H_3)_2PbSO_4 \cdot H_2O$ ca. 2 h mit 34 g (0.6 Mol) KOH in 700 ml Wasser zunächst zum Plumboxan und dieses mit 2.6 l siedender Essigsäure umgesetzt. Das Produkt wurde mit wenig Essigsäure gewaschen. Ausbeute: 57.7 g = 80%. (Gef.: Pb, 34.27; C, 36.11; H, 2.98. $C_{18}H_{18}N_2O_8Pb$ ber.: Pb, 34.67; C, 36.18; H, 3.04%.) Das Produkt war dünnschichtchromatographisch einheitlich (R_f : 0.46).

Stellung der Nitrogruppe: 2 g des Produktes (3.35 mMol $(3-NO_2-4-CH_3C_6H_3)_2Pb(OAc)_2$) wurden mit 6 g (50.5 mMol) feinkörnigem Zinn in einem Gemisch aus 40 ml Wasser und 20 ml Methanol suspendiert und zum Sieden erhitzt. Dann wurden langsam 34 ml (ca. 0.3 Mol) konz. Salzsäure zugetropft und bis zur Bildung einer klaren Lösung erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, alkalisch gemacht, das gebildete Amin ausgeäthert und zum Benzamid umgesetzt. Ausbeute: 1.12 g = 79%. (Gef.: C, 79.12; H, 6.13. $C_{14}H_{13}NO$ ber.: C, 79.59; H, 6.20% Schmp. 137–140° (Alkohol/Wasser); Schmp. von Benzoessäure-2-methylanilid¹⁴ 146°; von Benzoessäure-3-methylanilid¹⁴ 125°.

5. Bis(3-nitro-4-methoxyphenyl)bleisulfat-hydrat. Die Umsetzung von 4.25 g (7.31 mMol) $(4-CH_3OC_6H_4)_2Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ mit 50 ml Schwefelsäure (ca. 1 h) und die Aufarbeitung (150 g Eis) erfolgten analog (a) 3. Ausbeute: 4.53 g = 99%. (Gef.: Pb, 28.72; C, 22.02; H, 2.59. $C_{14}H_{14}N_2O_{11}PbS$ ber.: Pb, 33.12; C, 26.88; H, 2.26%.)

6. Bis(3-nitro-4-methoxyphenyl)bleidiacetat. 3.93 g (6.28 mMol) $(3-NO_2-4-CH_3OC_6H_3)_2PbSO_4 \cdot H_2O$ wurden analog (a) 4. mit 2 g (35.6 mMol) KOH in 200 ml Wasser ca. 9 h, das gebildete Plumboxan mit 600 ml siedender Essigsäure umgesetzt. Ausbeute: 2.86 g = 72%. (Gef.: Pb, 32.74; C, 34.30; H, 3.19. $C_{18}H_{18}N_2O_{10}Pb$ ber.: Pb, 32.91; C, 34.34; H, 2.88%.) Das Produkt war dünnschichtchromatographisch einheitlich (R_f : 0.18).

7. Bis(nitro-3-methylphenyl)bleisulfat-hydrat. 6 g (10.9 mMol) $(3-CH_3C_6H_4)_2Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ wurden analog (a) 5. umgesetzt. Ausbeute: 4.75 g = 73%. (Gef.:

Pb, 34.16; C, 27.69; H, 2.22. $C_{14}H_{14}N_2O_9PbS$ ber.: Pb, 34.91; C, 28.33; H, 2.38%.) Es gelang bisher nicht, aus dieser Verbindung ein einheitliches Diacetat zu erhalten. Das Reaktionsprodukt enthält laut DC-Untersuchung (Suspendieren in Aceton, Lösen durch Zugabe von wenig HCl, Laufmittel Benzol/Aceton=1/1) 3 oder 4 Substanzen.

8. *Bis(2-nitro-3,5-dimethylphenyl)bleisulfat-hydrat*. 2.3 g (4.0 mMol) $[3,5-(CH_3)_2C_6H_3]_2Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ wurden analog (a) 3. (Reaktionszeit 2 h; 20 ml Schwefelsäure) umgesetzt. Ausbeute: 2.3 g = 93%. (Gef.: Pb, 31.64; C, 29.21; H, 3.21. $C_{16}H_{18}N_2O_9PbS$ ber.: Pb, 33.33; C, 30.92; H, 2.92%.)

9. *Bis-2-nitro-3,5-dimethylbleidiacetat*. 12.65 g (20.4 mMol) $[2-NO_2-3,5-(CH_3)_2C_6H_2]_2PbSO_4 \cdot H_2O$ wurden analog (a) 4. mit 5.6 g (0.1 mMol) KOH in 250 ml Wasser ca. 1.5 h, das gebildete Plumbosan mit 45 ml heisser Essigsäure umgesetzt. Ausbeute: 8.13 g = 64%. (Gef.: Pb, 33.15; C, 38.75; H, 3.61. $C_{20}H_{22}N_2O_8Pb$ ber.: Pb, 33.12; C, 38.40; H, 3.54%.) DC: Das Produkt (R_f : 0.53) enthielt in geringer Menge 2 Verunreinigungen (R_f : 0.69; 0.84). Weiteres Umkristallisieren aus Essigsäure brachte keine wesentliche Verbesserung. In der Restlösung lagen 4 Substanzen (R_f : 0.29; 0.53, 0.69, 0.84), davon 2 (R_f : 0.53 = Umsetzungsprodukt, und 0.69) in grösserer Menge vor.

Stellung der Nitrogruppe: PMR-Spektrum in CF_3COOH , (ppm; Intensität gef. bezüglich der 5- CH_3 -Gruppe; Intensität ber.; Interpretation): 2.13; 7.8; 6; Acetat. 2.53; 6.0; 6; 5- CH_3 -Aryl. 2.70; 5.9; 6; 3- CH_3 -Aryl. 7.35; 1.9; 2; 4-H-Aryl. 7.70; 1.6; 2; 6-H-Aryl.

Nach durchgreifender Reduktion analog (a) 4. wurde zum Benzanilid umgesetzt. Ausbeute: 1.28 g = 89%. (Gef.: C, 79.59; H, 7.05. $C_{15}H_{15}NO$ ber.: C, 79.97; H, 6.71%). Schmp. 196–197° (Alkohol/Wasser); Schmp. von Benzoessäure-2,4-dimethylanilid 192°¹⁴, von Benzoessäure-2,6-dimethylanilid 169°¹⁴.

(b) *Darstellung von Bis(nitroaryl)bleisulfat-hydraten aus den Diacetaten*

1. *Bis(3-nitrophenyl)bleisulfat-hydrat*. 4 g (7.02 mMol) $(3-NO_2C_6H_4)_2Pb(OAc)_2$ wurden bei Raumtemperatur in 80 ml konz. Schwefelsäure eingetragen und die klare Lösung nach 1.5 h auf 300 g Eis gegossen. Nach 3.5 h wurde der ausgeschiedene farblose Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.95 g = 74%. (Gef.: Pb, 36.87; C, 25.33; H, 1.86. $C_{12}H_{10}N_2O_9PbS$ ber.: Pb, 36.64; C, 25.49; H, 1.78%.)

2. *Bis(3-nitro-4-methylphenyl)bleisulfat-hydrat*. 4 g (6.69 mMol) $(3-NO_2-4-CH_3C_6H_3)_2Pb(OAc)_2$ wurden analog (b) 1., jedoch nur 1 h, umgesetzt; nach 1 h wurde abgesaugt. Ausbeute: 3.35 g = 84%. (Gef.: Pb, 34.22; C, 27.61; H, 2.65. $C_{14}H_{14}N_2O_9PbS$ ber.: Pb, 34.91; C, 28.33; H, 2.38%.)

3. *Bis(3-nitro-4-methoxyphenyl)bleisulfat-hydrat*. 1.5 g (2.38 mMol) $(3-NO_2-4-CH_3OC_6H_3)_2Pb(OAc)_2$ wurden analog (b) 1., jedoch 2 h, mit 30 ml konz. Schwefelsäure umgesetzt und auf 110 g Eis gegossen. Ausbeute: 1.3 g = 87%. (Gef.: Pb, 33.27; C, 26.74; H, 2.59. $C_{14}H_{14}N_2O_{11}PbS$ ber.: Pb, 33.12; C, 26.88; H, 2.26 %.)

(c) *Diphenylbleisulfat*

1. Eine Suspension von 4 g (8.34 mMol) $(C_6H_5)_2Pb(OAc)_2$ in 80 ml eisgekühlter konz. Schwefelsäure wurde 30 Minuten gerührt und auf 300 g Eis gegossen; nach 2 h Rühren wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus-

beute: 3.1 g = 78%. (Therm. Verhalten vgl. Tabelle 1.) (Gef.: Pb, 44.77; C, 30.80; H, 2.47. $C_{12}H_{10}O_4PbS$ ber.: Pb, 45.29; C, 31.51; H, 2.20%.)

2. Einer Lösung von 4 g (8.34 mMol) $(C_6H_5)_2Pb(OAc)_2$ in 50 ml heisser Essigsäure wurde bei 80° 0.4 ml (4.2 mMol) Dimethylsulfat zugesetzt. Der bei 80° über Nacht ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit 10 ml Essigsäure gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.35 g = 35%. (Gef.: Pb, 45.39; C, 31.61; H, 2.32. $C_{12}H_{10}O_4PbS$ ber.: Pb, 45.29; C, 31.51; H, 2.20%.)

Die IR-Spektren ($400-1600\text{ cm}^{-1}$) beider Verbindungen waren identisch.

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 L. C. Willemsens und G. J. M. van der Kerk, *Investigations in the Field of Organolead Chemistry*, Utrecht, 1965, S. 49.
- 2 W. P. Neumann und K. Kühlein, *Advan. Organometal. Chem.*, 7 (1968) 250.
- 3 K. A. Hofmann und V. Wölfl, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 40 (1907) 2425.
- 4 D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 58 (1925) 1893.
- 5 H. Gilman und R. W. Leeper, *J. Org. Chem.*, 16 (1951) 466.
- 6 F. Challenger und E. Rothstein, *J. Chem. Soc.*, (1934) 1258.
- 7 K. A. Kocheshkov und G. M. Borodina, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1937) 569.
- 8 R. W. Leeper, *Iowa State Coll. J. Sci.*, 18 (1943) 57.
- 9 H. Schmidt, *Med. u. chem. Abhandl. med. chem. Forschungsstätten IG. Farbenind.*, 3 (1936) 418.
- 10 E. Kunze und F. Huber, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) 203.
- 11 F. Huber und E. Kunze, unveröffentlicht.
- 12 K. Nakamoto, N. Margoshes und R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 6480.
- 13 K. Nakamoto, *IR-Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience, New York, 1970, S. 174.
- 14 *Handbook of tables for Organic Compound Identification*, 3rd. Ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland, 1967.