

## TETRAKIS(3-NITROPHENYL)PLUMBAN

EBERHARD KUNZE und FRIEDO HUBER

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

(Eingegangen den 24 April 1973)

### SUMMARY

$(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  has been prepared by "symmetrization" of  $\text{R}_2\text{PbX}_2$  ( $\text{R} = 3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) with hydrazine hydrate in the presence of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; the yields of  $\text{R}_4\text{Pb}$  depend on the nature of X.  $\text{R}_4\text{Pb}$  reacts with an excess of halogen, hydrogen halide or acetic acid, to re-form the derivatives  $\text{R}_2\text{PbX}_2$ ; with approximately molar amounts of HCl and  $\text{Br}_2$  the triorganolead halides  $\text{R}_3\text{PbX}$  are obtainable, these, however, could not be entirely separated from  $\text{R}_4\text{Pb}$  due to similar solubilities. The triorganolead halides  $\text{R}_3\text{PbX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) form 1/1 "adducts" with methanol.

### ZUSAMMENFASSUNG

$(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  wurde durch "Symmetrierung" von  $\text{R}_2\text{PbX}_2$  ( $\text{R} = 3\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ) mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dargestellt; die  $\text{R}_4\text{Pb}$ -Ausbeuten sind von der Art von X abhängig.  $\text{R}_4\text{Pb}$  ergibt mit einem Überschuss an Halogen, Halogenwasserstoffsäure bzw. Essigsäure wieder die entsprechenden Derivate  $\text{R}_2\text{PbX}_2$ ; mit etwa molaren Mengen HCl bzw.  $\text{Br}_2$  werden die Triorgano-bleihalogenide  $\text{R}_3\text{PbX}$  erhalten, die jedoch wegen ähnlicher Löslichkeiten nicht völlig von  $\text{R}_4\text{Pb}$  befreit werden konnten. Die Triorgano-bleihalogenide  $\text{R}_3\text{PbX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) bilden 1:1 "Addukte" mit Methanol.

---

### EINLEITUNG

Tetrakis (nitroaryl)plumbane sind bislang unbekannt. Ihre Darstellung durch Arylierung von Bleisalzen, dem üblichen Weg zur Gewinnung von Tetraarylplumbanen, bereitet wegen der Reduktionsempfindlichkeit des Substituenten  $\text{NO}_2$  Schwierigkeiten; auch die Einführung von Nitrogruppen in Tetraarylplumbane unter Erhaltung des Tetraorganobleigerüsts ist noch nicht gelungen<sup>1,2</sup>. Nitrogruppen lassen sich jedoch leicht in Diarylbleiverbindungen einführen<sup>1-7</sup>; aus einigen so zugänglichen Bis (3-nitrophenyl)bleiverbindungen konnten wir erstmals Tetrakis(3-nitrophenyl)plumban darstellen, worüber wir im folgenden berichten.

### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Gilman und Barnett<sup>8</sup>, später auch Nad und Kocheshkov<sup>9</sup>, zeigten, dass sich

die für Organoquecksilberverbindungen bekannte Symmetrierungsreaktion (1) mit



Hydrazin-Derivaten auch auf Phenylbleiverbindungen übertragen lässt; diese Beobachtung erlangte jedoch praktisch keine Bedeutung, da die bekannten Tetraarylplumbane gewöhnlich direkt erhalten werden können. Wir fanden, dass sich das bisher unbekannte Tetrakis(3-nitrophenyl)plumban leicht durch Symmetrierung von  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PbX}_2$  unter den für die Phenylverbindungen angegebenen Reaktionsbedingungen<sup>8</sup> darstellen lässt. Es bildet farblose, nadelige Kristalle, die unzersetzt bei 179.5° schmelzen und sich erst bei 294° (DTA\*, exothermer Effekt; zum Vergleich:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$  344°) zersetzen. In Methanol ist es kaum, in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  und anderen polaren Lösungsmitteln aber recht gut löslich; im Gegensatz zu  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$  löst es sich gut in Aceton.  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  reagiert mit Halogenen und Säuren in der für Tetraorganoplumbane erwarteten Weise; so führt Acidolyse mit Essigsäure (HOAc) zu  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$ , Halogenolyse mit Chlor bzw. Brom zu  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PbX}_2$  (X = Cl, Br). Es setzt sich auch mit Jod um (nach Gl. (2); es wurde 3-Jodnitrobenzol isoliert), jedoch unter vergleichbaren Bedingungen wesentlich langsamer als das unsubstituierte Tetraphenylplumban; der Angriff an der Pb-C-Bindung wird durch die Nitrosubstitution erschwert.



Die beim Abbau von  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  auftretenden Zwischenstufen  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PbX}$  konnten wir bei Umsetzungen mit etwa molaren Mengen HCl bzw.  $\text{Br}_2$  isolieren; ihre Reindarstellung erwies sich jedoch wegen der hier im Gegensatz zu den Phenylverbindungen sehr ähnlichen Löslichkeiten von  $\text{R}_3\text{PbX}$  und unumgesetztem  $\text{R}_4\text{Pb}$  als schwierig. Tris(3-nitrophenyl)bleichlorid und -bromid schmelzen unzersetzt; die (an den noch wenig  $\text{R}_4\text{Pb}$  enthaltenden Verbindungen) beobachteten Erweichungstemperaturen (X = Cl: 210–213°; X = Br: 162–165°) liegen im gleichen Bereich wie die der Triphenylbleiverbindungen (X = Cl: 210°, X = Br: 166°)<sup>11</sup>. Beide Verbindungen bilden, wie NMR-spektroskopisch und thermogravimetrisch nachgewiesen wurde, mit Methanol ein 1/1-„Addukt“. Unseres Wissens wurde dieses Verhalten bei anderen Vertretern der Gruppe  $\text{R}_3\text{PbX}$  noch nicht bemerkt.

Die „Symmetrierungsreaktion“ von Organobleiverbindungen wurde bisher noch nicht näher untersucht. Wir beobachteten zunächst, dass analog zu Versuchen<sup>9</sup> mit Diphenylbleidichlorid und -diacetat, die vereinfachend nach Gl (3) berechneten Ausbeuten an  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  von der Art von X im eingesetzten  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PbX}_2$  abhängen (vgl. Tab. 1); zumindest beim Dichlorid war die Art der Darstellung



mitbestimmend für die Verwendbarkeit zur Symmetrierung.

Neben  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  isolierten wir als weiteres Reaktionsprodukt  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ferner in geringer Menge Nitrobenzol. Wir beobachteten ferner, dass die Reaktion unter Gasentwicklung (im wesentlichen  $\text{N}_2$  mit Anteilen  $\text{CO}_2$ ) abläuft. Die Gasmenge (0.4 bis 0.6 Molvol pro Mol eingesetztem  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PbCl}_2$ ) war

\* DTA = Differentialthermoanalyse

TABELLE 1

AUSBEUTEN AN  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  AUS  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PbX}_2$  NACH Gl (3)

X	Ausbeute (%)	Ref <sup>b</sup>
Cl	76	<sup>a</sup>
Cl	40	10
F	11	10
Br	57	2
CH <sub>3</sub> COO	30	7
NO <sub>3</sub> (Dihydrat)	36	12

<sup>a</sup> Nach Ref 2 dargestellt, oder aus Aceton unter Zusatz von hochsiedendem Petroläther durch Einengen isoliert

<sup>b</sup> Darstellung der Ausgangsverbindung  $\text{R}_2\text{PbX}_2$

quantitativ kaum reproduzierbar. Bei Änderung der Reaktionsbedingungen zur Erzielung eines homogenen Systems—Weglassung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dafür Überschuss an  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nach Ref. 8, und Verwendung von Dimethylformamid als Lösungsmittel—verlief die Reaktion auch noch bei Temperaturen um  $0^\circ$  momentan, die Ausbeuten an  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  sanken jedoch deutlich ab. Wurde das Hydrazinhydrat vorgelegt, so konnte dabei kein  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  erhalten werden, obwohl auch Gasentwicklung stattfand. Da  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  unter den herrschenden Bedingungen gegen  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  stabil ist, darf angenommen werden, dass mit der Symmetrierung von  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PbX}_2$  ein Abbau konkurriert, der allerdings unter günstigen Bedingungen nur wenig hervortritt. Führt man die Symmetrierung nach Ref. 8, jedoch mit einem Gemisch aus  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PbX}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}$ ) und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbX}_2$  ( $\text{X} = \text{OAc}$ ) durch, so lassen sich dünnschichtchromatographisch (Laufmittel Benzol) in der ausreagierten Reaktionsmischung fünf Verbindungen nachweisen, die wir als  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{4-n}\text{Pb}$  mit  $n=0\text{--}4$  ansehen.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Pb-, C-, H- und Halogenid-Analysen und die TG/DTA-Untersuchungen wurden wie in Ref. 12, dünnschichtchromatographische Untersuchungen wie in Ref. 7 beschrieben, ausgeführt.

*Tetrakis(3-nitrophenyl)plumban aus Bis(3-nitrophenyl)bleidichlorid.* Zu einer siedenden Suspension von 7.6 g (14.6 mMol)  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PbCl}_2$  und 2 g (18.9 mMol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 350 ml Methanol wurde eine Mischung aus 3 ml (50 mMol) 80%igem wässrigem Hydrazinhydrat und 40 ml Methanol langsam zugetropft. Nach insgesamt 3stündigem Kochen unter Rückfluss wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 350 ml Wasser versetzt, das Ungelöste abgesaugt und dreimal mit je 70 ml Aceton heiss extrahiert. Aus den vereinigten Extrakten fiel auf Zusatz von Wasser ein Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 3.83 g (76%, ber. nach Gl. (3)). Schmp  $179.5^\circ$  (Aceton). (Gef. C, 41.10; H, 2.85; N, 7.87; Pb, 29.10.  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8\text{Pb}$ , ber.: C, 41.44; H, 2.32; N, 8.06; Pb, 29.79%.)

Die "Symmetrierung" anderer Verbindungen  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PbX}_2$  (vgl Tab. 1) erfolgte in analoger Weise.

*Bis(3-nitrophenyl)bleidiacetat.* 14.4 g (20.7 mMol)  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  wurden in 70 ml Essigsäure suspendiert und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurden die ausgeschiedenen derben Kristalle abgesaugt, mit wenig Essigsäure gewaschen und im Vakuum über KOH getrocknet. Ausbeute 7.2 g (61%). (Gef.: C, 34.33; H, 3.18; N, 4.98; Pb, 35.52.  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Pb}$  ber.: C, 33.74; H, 2.48; N, 4.92; Pb, 36.38%).

*Bis(3-nitrophenyl)bleidichlorid.* 10 g (14.38 mMol)  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  wurden in 300 ml siedendem  $\text{CHCl}_3$  mit  $\text{Cl}_2$  umgesetzt. Nach Abkühlen wurde der farblose Niederschlag abgesaugt, mit  $\text{CHCl}_3$  gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 7.4 g (99%). (Gef.: C, 27.51; H, 1.66; Cl, 13.67; Pb, 39.31.  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pb}$  ber.: C, 27.59; H, 1.54; Cl, 13.58; Pb, 39.67%).

*Umsetzung von Tetrakis(3-nitrophenyl)plumban mit Jod.* 2.95 g (4.24 mMol)  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  und 2.15 g (8.47 mMol) Jod wurden in 225 ml  $\text{CHCl}_3$  umgesetzt. Nach 6 Tagen Reaktionszeit wurden 1.8 g 3-Jodnitrobenzol (85%, ber. nach Gl. (2)) nach Einengen, Behandlung mit KOH und Extraktion mit Äther isoliert. Schmp.: 30–32° (Rohprodukt), Schmp. 3-Jodnitrobenzol 38.5<sup>13</sup>.

*Versuch zur Darstellung von Tris(3-nitrophenyl)bleichlorid.* In eine siedende Lösung von 15 g (21.56 mMol)  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  in 300 ml  $\text{CHCl}_3$  wurde bis zur ersten Niederschlagsbildung HCl eingeleitet. Das ausgefallene  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PbCl}_2$  (1.65 g; 15%) wurde nach dem Abkühlen abgesaugt und mit 100 ml  $\text{CHCl}_3$  gewaschen. Nach Eindampfen der vereinigten  $\text{CHCl}_3$ -Phasen im Vakuum und Aufnahme des Rückstandes in 400 ml Methanol wurde vom Ungelösten (77% unumgesetztes  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$ , Schmp.: 179–180°) abgesaugt, das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.93 g  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PbCl}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  (7%). Erweichungstemp. 210–213°. (Gef. C, 36.42; H, 2.75; Cl, 5.29; Pb, 32.06.  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_7\text{Pb}$  ber.: C, 35.60; H, 2.52; Cl, 5.53; Pb, 32.33%). Das Produkt war lt. Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Aceton-Benzol 1/1) mit geringen Mengen  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  verunreinigt. Die 60 MHz-PMR-Spektroskopie in  $\text{DMSO}-d_6$  zeigte bei 3.20 ppm ein den Methylprotonen von Methanol zuzuordnendes Signal; Intensität bezogen auf 12 Arylprotonen: 2.9, ber.: 3. Die TG-Untersuchung ergab im Bereich von 65–118° (endothermes Maximum 107°) einen Gewichtsverlust von 31.92 Mol.-Gew.-Einheiten, bezogen auf die eingesetzte Substanz; ber. für die Abspaltung von 1 Mol Methanol: 32.04. Ein endothermes Maximum bei 204° zeigte Aufschmelzen, ein exothermes Maximum bei 258° Zersetzung an.

*Versuch zur Darstellung von Tris(3-nitrophenyl)bleibromid.* Zu 10 g (14.38 mMol)  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  in 300 ml  $\text{CHCl}_3$  wurde unter Rühren während ca. 36 Stunden eine Lösung aus 2.64 g (16.5 mMol)  $\text{Br}_2$  in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  getropft. Nach Absaugen des ausgeschiedenen  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PbBr}_2$  (1.85 g (21%)); gef.: C, 24.27; H, 1.34; Br, 26.70.  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pb}$ , ber.: C, 23.58; H, 1.39; Br, 26.70%) wurde im Vakuum fast völlig eingeeengt, der Rückstand mit 200 ml Methanol behandelt, abgesaugt und nach Waschen mit Methanol im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 7.6 g  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PbBr}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  (77%). 2.8 g des Rohproduktes wurden in 100 ml Diisobutylketon suspendiert. Nach 3stündigem Rühren wurde vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat portionsweise mit 800 ml Methanol versetzt. Nach Stehen über Nacht wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.2 g  $(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PbBr}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ , Erweichungstemp. 162–165°. (Gef.:

C, 33.57; H, 2.57; Br, 10.92; Pb, 30.17.  $C_{19}H_{16}BrN_3O_7Pb$  ber.: C, 33.29; H, 2.35; Br, 11.66; Pb, 30.23%). Das Produkt enthält lt. Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Aceton-Benzol 1/1) geringe Anteile  $(3-NO_2C_6H_4)_4Pb$ . 60 MHz-PMR-Spektroskopie in  $DMSO-d_6$  zeigte bei 3.20 ppm ein den Methylprotonen von Methanol zuzuordnendes Signal; Intensität bezogen auf 12 Arylprotonen: 2.95; ber.: 3. Die TG-Untersuchung ergab im Bereich von 69–211° (endothermes Maximum 146°) einen Gewichtsverlust von 36.81 Mol.-Gew.-Einheiten, bezogen auf die eingesetzte Substanz; ber. für die Abspaltung von 1 Mol Methanol: 32.04. Ein endothermes Maximum bei 160° zeigt Aufschmelzen, ein exothermes Maximum bei 262° Zersetzung an.

DANK

Der deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung. Frau Wortmann und Herrn Neuhaus sind wir für experimentelle Mithilfe dankbar.

#### LITERATUR

- 1 D Vorländer, *Ber Deut Chem Ges*, 40 (1907) 2429
- 2 H Gilman und R W Leeper, *J Org Chem*, 16 (1951) 466
- 3 K A Kocheshkov und G M Borodina, *Izv Akad Nauk SSSR*, (1937) 569
- 4 H Schmidt, *Med und Chem Abhandl Med Chem Forschungsstätten I G Farbennd*, 3 (1932) 418
- 5 F Challenger und E Rothstein, *J Chem Soc*, 1934, 1258
- 6 R. W Leeper, *Iowa State Coll J Sci*, 18 (1943) 57
- 7 E Kunze und F Huber, *J. Organometal Chem*, 51 (1973) 215
- 8 H Gilman und M M Barnett, *Rec Trav Chim Pays-Bas*, 55 (1936) 563
- 9 M M Nad und K A Kocheshkov, *J Gen Chem USSR* 12 (1942) 409
- 10 E Kunze und F Huber, *J Organometal Chem*, 57 (1973) 345
- 11 L C Willemsens und G J M van der Kerk, *Investigations in the Field of Organolead Chemistry*, International Lead and Zinc Research Organisation, New York, 1965
- 12 E Kunze und F Huber, *J Organometal Chem.*, 51 (1973) 203.
- 13 *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Comp., 51st Ed., Cleveland, Ohio, 1970