

Journal of Organometallic Chemistry, 441 (1992) 227–239
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22865

Untersuchungen an Arylbleitriacetaten. Röntgenstrukturanalyse von 2-Methylphenyl- und 2-Chlorphenylbleitriacetat

F. Huber, H. Preut, D. Scholz und M. Schürmann

Fachbereich Chemie, Universität Dortmund, Postfach 500 500, W-4600 Dortmund (Deutschland)

(Eingegangen den 16. April 1992)

Abstract

The crystal structures of $2\text{-XC}_6\text{H}_4\text{Pb}(\text{OAc})_3$ ($X = \text{CH}_3, \text{Cl}$; $\text{OAc} = \text{OOCCH}_3$) have been determined by X-ray diffraction. Both compounds are isostructural and crystallize as triclinic, space group $P\bar{1}$. They consist of monomers, the seven-coordinated central atom being in a distorted pentagonal-bipyramidal environment with five O atoms of the three unsymmetrically chelating carboxylate groups in equatorial positions, and one O and one C(aryl) atom in axial positions. IR, ^1H , ^{13}C and ^{207}Pb NMR spectroscopic data of these and other monoaryllead triacetates are reported, and similar structures with seven-coordinated lead are inferred. Weak coordination of Y to Pb is discussed to exist possibly in $2\text{-YC}_6\text{H}_4\text{Pb}(\text{OAc})_3$ ($Y = \text{F}, \text{Cl}, \text{OCH}_3$).

Zusammenfassung

Die Kristallstrukturen von $2\text{-XC}_6\text{H}_4\text{Pb}(\text{OAc})_3$ ($X = \text{CH}_3, \text{Cl}$) wurden mittels Röntgenbeugung bestimmt. Beide Verbindungen sind isostrukturell und kristallisieren triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Sie sind aus Monomeren aufgebaut, das siebenfach koordinierte Zentralatom weist eine verzerrte pentagonal-bipyramidale Umgebung auf, wobei sich fünf O-Atome der unsymmetrisch chelatisierenden Carboxylatgruppen in äquatorialer, ein O-Atom und ein C(Aryl)-Atom in axialer Position befinden. IR-, ^1H -, ^{13}C - und ^{207}Pb -NMR-spektroskopische Daten dieser und weiterer Monoarylleitricarboxylate werden mitgeteilt, und es wird ein ähnlicher struktureller Aufbau mit siebenfach koordiniertem Blei abgeleitet. Die Möglichkeit schwacher Koordination zwischen Y und Pb in $2\text{-YC}_6\text{H}_4\text{Pb}(\text{OAc})_3$ ($Y = \text{F}, \text{Cl}, \text{OCH}_3$) wird diskutiert.

Einleitung

Von Monoorganobleiverbindungen RPbX_3 , über die im Vergleich zu anderen Organobleiverbindungstypen $\text{R}_{4-n}\text{PbX}_n$ ($n = 0, 1, 2$) wenig bekannt ist, sind die Monoarylleitriacetate $\text{ArPb}(\text{OAc})_3$ ($\text{Ar} = \text{Aryl}, \text{OAc} = \text{CH}_3\text{COO}$) am besten unter-

Correspondence to: Prof. Dr. F. Huber.

sucht worden. Panov und Kocheshkov gewannen 1952 $\text{Pb}(\text{OAc})_3$ erstmals und zwar durch Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$ und $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ in Essigsäure [1]. Seither wurden eine Reihe weiterer Darstellungsverfahren entwickelt: Reaktion von $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ mit Ar_2Hg [2,3], Dearylierung von $\text{Ar}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$ mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ [4], Komproportionierung von $\text{Ar}_n\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}$ ($n = 2-4$) [2,5], bzw. $\text{Pb}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ [6] und $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ in Gegenwart katalytischer Mengen an Quecksilber(II)-acetat [2,5,6], Direktplumbylierung [7] unter Verwendung von Essigsäure [8] oder — mit deutlich breiterer Anwendbarkeit — von Halogenessigsäuren [9–15], Umsetzung von ArSiMe_3 mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ in Trifluoressigsäure [16] oder von $\text{ArSn}(\text{}^n\text{Bu})_3$ mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ in Gegenwart von $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ als Katalysator [17].

Untersuchungen über die Molekülstruktur beschränken sich auf die Bindungsart der Carboxylatgruppe, die aufgrund von IR-Daten wie in $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ chelatartig an Blei gebunden ist [18]. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eines Monoorganobleitriacetats liegt bisher nicht vor. Bezüglich der Funktion des in manchen der Verbindungen enthaltenen Wassers, Kristall- oder Koordinationswasser, gibt es keine genauen Kenntnisse. Austauschversuche deuteten auf Koordination des Wassers am Zentralatom hin, das dadurch die Koordinationszahl 8 erreichen würde [19]. Wir berichten hier über zwei Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und NMR-spektroskopische Untersuchungen an einigen schon früher hergestellten und zwei neuen Verbindungen des Types $\text{ArPb}(\text{OAc})_3$.

Experimenteller Teil

Diarylquecksilberverbindungen R_2Hg ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, $2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$) wurden in Anlehnung an Lit. 20 dargestellt; als Lösungsmittel wurde THF statt Diethylether verwendet, wodurch höhere Ausbeuten erzielt werden konnten. Zur Darstellung von $\text{ArSn}(\text{}^n\text{Bu})_3$ wurde in Anlehnung an [21,22] das betreffende Arylbromid zu einer Suspension von Mg in einer Lösung von $\text{}^n\text{Bu}_3\text{SnCl}$ in abs. Diethylether zugetropft und die Suspension über Nacht unter Rückfluß erhitzt. $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ stammte von Merck. Es wurde im Wasserstrahlvakuum bei 50°C getrocknet. Die übrigen Chemikalien und die Lösungsmittel waren handelsübliche Produkte (Aldrich, Fluka, Merck), sie wurden wie üblich gereinigt und getrocknet. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrographen 580B (KBr-Platten), die NMR-Spektren mit einem Bruker Multispingerät AM300 aufgenommen. Die C,H-Analysen wurden mit Elemental Analyser 1106, Carlo Erba durchgeführt und die Zersetzungsprodukte in einer Tottoli-Apparatur von Büchi (Temperaturangaben unkorrigiert) ermittelt.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen wurden nach einem der folgenden Verfahren dargestellt:

Methode A: In Analogie zu Lit. 2 und 3 wurde zu einer Lösung von 70 mmol $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ in 200 ml abs. Toluol eine Lösung von 70 mmol des jeweiligen Diarylquecksilbers in 200 ml abs. Toluol gegeben. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die orangefarbene bis braune Reaktionsmischung so oft mit ca. 1–2 ml Ethylenglykol ausgeschüttelt, bis die Lösung nur noch hellgelb war. Sie wurde dann mit Na_2SO_4 getrocknet und nach Filtration im Wasserstrahlvakuum bei 50°C eingengt. Der Rückstand wurde in abs. Chloroform aufgenommen und schließlich wurde mit Hilfe von Petrolether ($40\text{--}60^\circ\text{C}$) bei -30°C fraktioniert gefällt.

Tabelle 1

Monoarylbleiacetate $\text{ArPb}(\text{OAc})_3$. Darstellungsmethoden und Analysendaten

Verbindung	Darstellungsmethode	Ausbeute (%)	Zers. (Lit.) (°C)	Analysendaten (Gef. (ber.) (%))	
				C	H
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Pb}(\text{OAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)	A	49	92 (77–86 [5])	29.6 (30.1)	3.1 (3.3)
2-Me $\text{C}_6\text{H}_4\text{Pb}(\text{OAc})_3$ (2)	A	61	94 (132–133 [23], 139–140 [14,15])	32.8 (32.8)	3.5 (3.6)
4-Me $\text{C}_6\text{H}_4\text{Pb}(\text{OAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3)	A	51	85 (86–87 [15], 86–88 [1,2,3])	31.4 (31.6)	3.5 (3.6)
2,4-Me $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Pb}(\text{OAc})_3$ (4)	A	60	102 (99–102 [18])	34.4 (34.3)	3.7 (3.7)
2,4,6-Me $_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Pb}(\text{OAc})_3$ (5)	A	64	126 (130–132 [24])	35.7 (35.8)	4.1 (4.0)
2-MeOC $_6\text{H}_4\text{Pb}(\text{OAc})_3$ (6)	B	88	161 (148–151 [16], 158–160 [23])	31.3 (31.8)	3.2 (3.3)
4-MeOC $_6\text{H}_4\text{Pb}(\text{OAc})_3$ (7)	B	91	143 (139–141 [10,18])	31.9 (31.8)	3.3 (3.3)
2-ClC $_6\text{H}_4\text{Pb}(\text{OAc})_3$ (8)	B	72	158	28.9 (29.1)	2.5 (2.6)
4-ClC $_6\text{H}_4\text{Pb}(\text{OAc})_3$ (9)	B	85	105 (80 [16], 98–102 [15])	29.0 (29.1)	2.6 (2.6)
2-FC $_6\text{H}_4\text{Pb}(\text{OAc})_3$ (10)	B	68	127	29.7 (30.1)	2.6 (2.7)
4-FC $_6\text{H}_4\text{Pb}(\text{OAc})_3$ (11)	B	74	108 (75 [16], 98–106 [23], 99–100 [15], 106–108 [17])	29.7 (30.1)	2.8 (2.7)

Methode B: In Analogie zu Lit. 17 wurde zu einer Lösung von 20 mmol $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ in 40 ml Chloroform 1 mmol $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ und 20 mmol des jeweiligen Aryltributylstannans gegeben. Die Mischung wurde bei 40°C über Nacht gerührt und dann über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde bei 40°C im Wasserstrahlvakuum eingengt und der ölige Rückstand in 50 ml Petrolether (40–60°C) aufgenommen. Der während längerer Aufbewahrung im Kühlschrank auskristallisierte Feststoff wurde aus Chloroform/Petrolether umkristallisiert.

Strukturbestimmung von 2 und 8

Einkristalle wurden aus CHCl_3 -Lösung nach Zugabe von Petrolether (Kp. 40–60°C) erhalten. Die Elementarzelle und die Intensitäten wurden auf einem Nicolet R3m/V Diffraktometer (Graphitmonochromator) gemessen (Tabelle 2). Nach der Lorentz-Polarisationskorrektur, der Korrektur des Intensitätsabfalls und der Absorption über ψ -scans (nur bei 2) wurden die Strukturen anhand von Pattersonsynthesen und Differenzfouriersynthesen aufgeklärt und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die H-Atomlagen wurden berech-

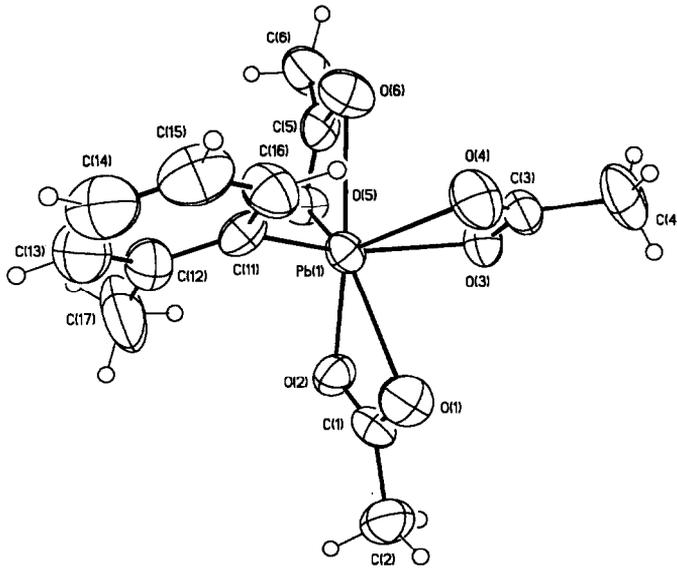


Fig. 1. Molekülaufbau von $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_3$ (**2**).

net (C–H: 96 pm) und für die H-Atome jeweils ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor verfeinert. Die Atomstreuaktoren für neutrale Atome entstammen Lit. 25. Folgende Programme wurden verwendet: PARST [26], SHELXTL PLUS [27], PCK83 [28], PLATON [29] und MISSYM [30].

Ergebnisse und Diskussion

Die in Tabelle 1 aufgezählten Verbindungen wurden teils durch Umsetzung von $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ und Ar_2Hg (Methode A) nach Lit. 2 und 3, teils durch Arylierung von $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ mit ArSn^nBu_3 in Gegenwart von $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (Methode B) nach Lit. 17 gewonnen. Zur Darstellung der Arylbleitriacetate hat nach unseren Erfahrungen die Methode B in verschiedener Hinsicht Vorteile gegenüber Methode A und auch gegenüber den anderen in der Einleitung aufgeführten Methoden. So liegen die Ausbeuten oft deutlich höher: **1** wurde nach Methode A in 49%iger Ausbeute (Tabelle 1), nach Methode B in 69%iger Ausbeute [16] gewonnen. Außerdem gestaltet sich die Aufarbeitung des Triacetates einfacher; es muß nicht mehrmals fraktioniert kristallisiert werden, sondern es genügt einfaches Umkristallisieren und schließlich ist die Reaktionszeit wesentlich kürzer. Mit Hilfe von Methode B gelang es 2-Chlor- (**8**) und 2-Fluorphenylbleitriacetat (**10**) erstmals herzustellen. **6** und **7** sind gelblich, die übrigen Verbindungen sind farblos.

Von **2** und **8** gelang es Einkristalle zu gewinnen und die Struktur durch Röntgenbeugung zu ermitteln. Die Struktur eines Moleküls von **2** ist in Fig. 1, eines von **8** ist in Fig. 2 dargestellt. Die Elementarzellen sind in Fig. 3 und 4 wiedergegeben. Die Atomkoordinaten und die isotropen äquivalenten Temperaturfaktoren (außer für H-Atome) für **2** und **8** sind in Tabelle 2, die wichtigen Bindungsabstände und Bindungswinkel sowie Ebenengleichungen und Dihedralwinkel in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Festkörperstruktur der zwei Verbindun-

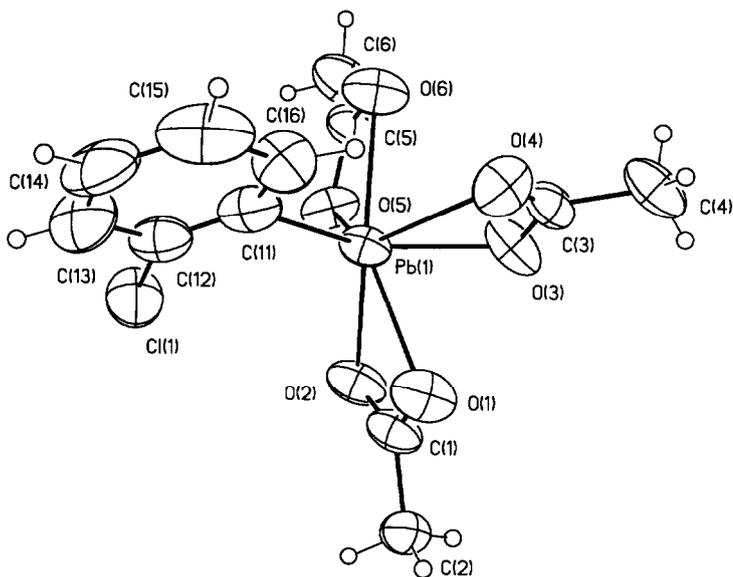


Fig. 2. Molekülaufbau von $2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_3$ (**8**).

gen, die beide triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisieren, weisen mit Hinblick auf die jeweilige Elementarzelle und Molekülstruktur keine wesentlichen Unterschiede auf. **2** und **8** sind monomere Verbindungen. Sie weisen stark verzerrte pentagonal bipyramidale Grundstrukturen um das Zentralatom mit O(1), O(2), O(5), O(6) und O(4) in der äquatorialen Ebene sowie C(11) und O(3) in den axialen Positionen auf. Die Winkel zwischen den axialen Atomen ($148.9(6)$ (**2**) und $150(1)^\circ$ (**8**)) weichen vom idealen Winkel von 180° ab und spiegeln die starke Verzerrung der Moleküle wider.

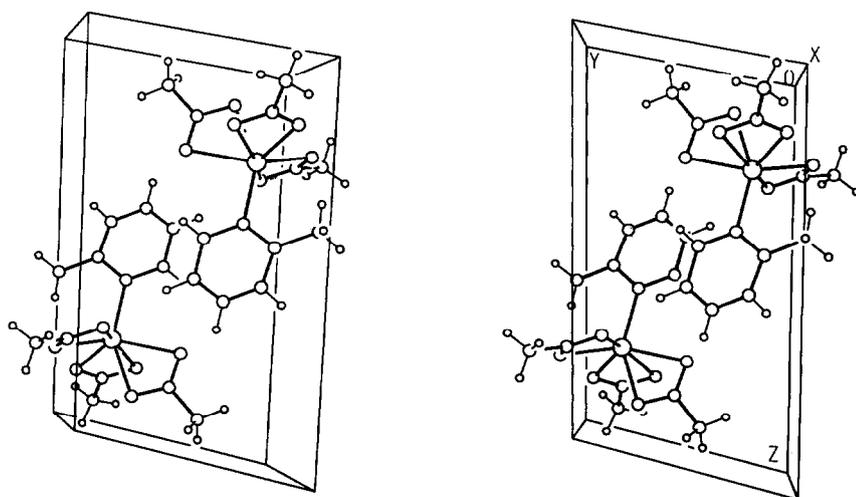


Fig. 3. Elementarzelle von $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_3$ (**2**).

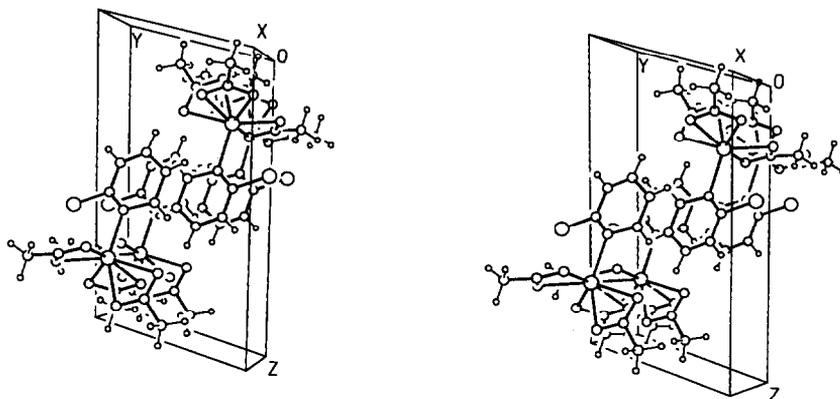


Fig. 4. Elementarzelle von 2-ClC₆H₄Pb(OOCCH₃)₃ (**8**).

Die drei Acetatreste sind unsymmetrisch chelatartig an Pb gebunden. Die kürzeren Pb–O-Abstände sind sowohl innerhalb von **2** (Mittelwert 2.21(1) Å) und **8** (Mittelwert 2.223(2) Å) als auch im Vergleich beider Verbindungen praktisch nicht signifikant verschieden. Sie entsprechen weitgehend der Summe der kovalenten Radien von 2.20 Å [31,32]. Die längeren Abstände sind innerhalb von **8** praktisch gleich (Mittelwert 2.47(2) Å); in **2** ist Pb(1)–O(6) geringfügig länger als die übrigen Pb–O-Abstände (Mittelwert 2.47(2) Å). Die gemittelten Abstände sind in **2** und **8** gleich. Sie sind länger als die Summe der kovalenten Radien (s.o.), doch erheblich kürzer als die Summe der van der Waals Radien von 3.50 Å [31,32]. Im Komplexanion der Verbindung [Me₄N][Ph₂Pb(OAc)₃] [33] sind im Gegensatz zu **2** und **8** die Pb–O-Abstände nicht stark verschieden (innerhalb 4σ); sie sind insge-

Tabelle 2

Kristallographische Daten

	2-CH ₃ C ₆ H ₄ Pb(OAc) ₃ (2)	2-ClC ₆ H ₄ Pb(OAc) ₃ (8)
Molmasse	475.47	495.88
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (triklin)	<i>P</i> $\bar{1}$ (triklin)
Gitterkonstante pm <i>a</i>	801.5(2)	800.6(2)
<i>b</i>	810.7(2)	801.1(1)
<i>c</i>	1375.6(5)	1377.0(2)
Winkel (°) <i>α</i>	95.84(3)	96.54(1)
<i>β</i>	101.37(2)	101.49(2)
<i>γ</i>	115.27(2)	114.79(2)
Elementarzelle	2	2
Volumen (10 ⁻⁶ ·pm ³)	774.8(4)	766.1(3)
<i>D</i> (ber.) (Mg m ⁻³)	2.038	2.150
Strahlung [Mo- <i>K</i> _α]	710.73 pm	710.73 pm
Gemessene Reflexe	5628	5562
Meßbereich (°)	1.5 ≤ θ ≤ 25.0	1.0 ≤ θ ≤ 25
Reflexe mit <i>F</i> ≥	6.0 σ(<i>F</i>): 2326	4.0 σ(<i>F</i>): 2432
Verf. Parameter	182	182
<i>F</i> (000)	448	464
<i>R</i>	0.074	0.104
<i>w</i> (<i>R</i>)	0.070	0.144

Tabelle 3

Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Temperaturfaktoren der Verbindungen 2- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Pb}(\text{OAc})_3$ (2: X = CH_3 , (8: X = Cl) $\text{\AA}^2 \times 10^4$); $U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$

Atom	(2, X = CH_3)				(8, X = Cl)			
	x	y	z	U_{eq}	x	y	z	U_{eq}
Pb(1)	0.49476(8)	0.20440(7)	0.24201(4)	375	0.49165(8)	0.19992(9)	0.24039(6)	405
X	0.680(5)	-0.026(5)	0.385(2)	1070	0.641(1)	-0.069(1)	0.3716(6)	717
O(1)	0.778(2)	0.356(2)	0.178(1)	576	0.774(2)	0.355(2)	0.177(2)	619
O(2)	0.596(2)	0.060(2)	0.1400(8)	463	0.591(2)	0.053(2)	0.134(1)	546
C(1)	0.735(2)	0.195(2)	0.131(1)	412	0.734(3)	0.197(3)	0.129(2)	490
C(2)	0.852(3)	0.171(3)	0.064(2)	627	0.849(3)	0.166(4)	0.062(2)	555
O(3)	0.371(2)	0.286(2)	0.1111(9)	485	0.370(2)	0.285(3)	0.106(2)	645
O(4)	0.505(2)	0.509(2)	0.246(1)	632	0.508(2)	0.517(2)	0.242(2)	595
C(3)	0.416(3)	0.454(3)	0.155(1)	479	0.414(3)	0.455(3)	0.154(2)	481
C(4)	0.364(3)	0.572(3)	0.092(2)	752	0.356(4)	0.573(4)	0.093(3)	692
O(5)	0.242(2)	-0.074(1)	0.1922(9)	471	0.236(2)	-0.080(2)	0.190(1)	525
O(6)	0.168(2)	0.124(2)	0.270(1)	603	0.178(2)	0.132(2)	0.268(2)	588
C(5)	0.120(2)	-0.036(2)	0.221(1)	461	0.117(3)	-0.034(3)	0.223(2)	465
C(6)	-0.089(3)	-0.189(3)	0.196(2)	692	-0.082(3)	-0.182(4)	0.197(3)	694
C(11)	0.645(2)	0.275(2)	0.402(1)	438	0.637(3)	0.264(4)	0.402(2)	574
C(12)	0.705(3)	0.152(3)	0.445(1)	579	0.700(3)	0.157(4)	0.444(2)	564
C(13)	0.808(3)	0.218(5)	0.547(2)	854	0.799(4)	0.203(5)	0.543(2)	783
C(14)	0.840(4)	0.379(5)	0.602(2)	844	0.838(5)	0.367(7)	0.598(3)	929
C(15)	0.785(4)	0.494(4)	0.562(2)	762	0.787(4)	0.503(5)	0.557(3)	954
C(16)	0.684(3)	0.444(3)	0.457(1)	603	0.690(3)	0.453(4)	0.453(2)	631

samt betrachtet, wie für den anionischen Komplex erwartet, etwas länger (Mittelwert 2.55(2) \AA) [33]. Von besonderem Interesse ist die Betrachtung der Anordnung der beiden Substituenten der Phenylreste in 2-Position zu der von fünf O-Atomen aufgespannten (schirmartig von der Phenylfunktion weggebogenen) äquatorialen Ebene. Sowohl CH_3 - als auch Cl-Substituent ragen in Richtung der Lücke zwischen O(2) und O(5), die jedoch im Vergleich zu den beiden übrigen Lücken O(1)–O(4) und O(4)–O(6) (unter Zugrundelegung der jeweiligen Winkel), nicht in auffälliger Weise aufgeweitet erscheint. Auch die Ebenengleichungen (Tab. 4) lassen keine räumliche Auswirkung der Substituenten in 2-Position der Arylrestes erkennen, obschon die Abstände $\text{Pb} \cdots \text{C}(\text{CH}_3)$ in **2** und $\text{Pb} \cdots \text{Cl}$ in **8** mit jeweils 3.39(1) \AA unterhalb der Summe der van der Waals Radien von jeweils ca. 3.70–3.90 \AA [31,32,34] liegen. So sind die Dihedralwinkel (in $^\circ$) zwischen den Ebenen 1,2 (Cl: 96.9; CH_3 : 96.6) und zwischen den Ebenen 1,4 (Cl: 76.4; CH_3 : 76.4) nicht signifikant verschieden bzw. gleich. Der diagonal zu Cl bzw. CH_3 stehende Acetatrest ist vom Arylrest abgewendet und die dem Arylrest jeweils am nächsten stehenden Acetatreste diesem zugewendet. (Über eine denkbare schwache intramolekulare Wechselwirkung zwischen Cl und Pb in **8**, s.u.).

Im IR-Spektrum von **1** war die in verschiedenen Medien, u.a. in KBr und Nujol, zwischen 1565 und 1582 cm^{-1} auftretende sehr starke Bande der asymmetrischen Carboxylatschwingung $\nu_{as}(\text{COO})$ zugeordnet worden [35]. In **2**–**11** tritt $\nu_{as}(\text{COO})$ bei vergleichbaren Wellenzahlen auf, eine ebenfalls starke Bande im Bereich von 1380–1400 cm^{-1} wird $\nu_s(\text{COO})$ zugeordnet (Tab. 5). Die $\Delta\nu$ -Werte ($\Delta\nu = \nu_{as}(\text{COO}) - \nu_s(\text{COO})$) [36]) liegen mit Ausnahme von **6** unter bzw. bei 200 cm^{-1}

Tabelle 4

Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) in $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Pb(OAc)}_3$ (2, X = CH₃) und $2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{Pb(OAc)}_3$ (8, X = Cl) (Standardabweichungen in Klammern) ^a

	2	8	2	8
Pb(1)-O(1)	2.46(1)	2.47(2)	O(6)-Pb(1)-C(11)	95.7(6)
Pb(1)-O(2)	2.22(1)	2.24(2)	O(5)-Pb(1)-C(11)	114.6(6)
Pb(1)-C(1)	2.70(2)	2.71(3)	O(5)-Pb(1)-O(6)	54.5(5)
Pb(1)-O(3)	2.18(1)	2.22(2)	O(4)-Pb(1)-C(11)	93.0(6)
Pb(1)-O(4)	2.43(2)	2.49(2)	O(4)-Pb(1)-O(6)	81.5(6)
Pb(1)-C(3)	2.68(2)	2.70(3)	O(4)-Pb(1)-O(5)	128.5(5)
Pb(1)-O(5)	2.216(9)	2.22(1)	O(3)-Pb(1)-C(11)	148.9(6)
Pb(1)-O(6)	2.53(2)	2.46(2)	O(3)-Pb(1)-O(6)	80.3(5)
Pb(1)-C(5)	2.73(2)	2.73(2)	O(3)-Pb(1)-O(5)	88.3(5)
Pb(1)-C(11)	2.17(1)	2.19(3)	O(3)-Pb(1)-O(4)	56.0(5)
X(1)-C(12)	1.51(5)	1.78(3)	O(2)-Pb(1)-C(11)	115.0(7)
O(1)-C(1)	1.26(2)	1.24(3)	O(2)-Pb(1)-O(6)	132.9(5)
O(2)-C(1)	1.22(2)	1.26(2)	O(2)-Pb(1)-O(5)	79.7(4)
C(1)-C(2)	1.50(3)	1.50(4)	O(2)-Pb(1)-O(4)	128.2(5)
O(3)-C(3)	1.29(2)	1.31(3)	O(2)-Pb(1)-O(3)	88.6(4)
O(4)-C(3)	1.23(2)	1.21(3)	O(1)-Pb(1)-C(11)	97.3(6)
C(3)-C(4)	1.50(4)	1.49(4)	O(1)-Pb(1)-O(6)	158.6(5)
O(5)-C(5)	1.26(3)	1.29(3)	O(1)-Pb(1)-O(5)	132.4(4)
O(6)-C(5)	1.26(2)	1.24(3)	O(1)-Pb(1)-O(4)	80.9(5)
				94.2(9)
				112.3(9)
				54.9(6)
				94.9(9)
				81.6(6)
				128.7(6)
				150(1)
				80.8(7)
				88.8(7)
				55.5(6)
				116.3(9)
				133.8(6)
				80.7(6)
				125.7(6)
				86.7(7)
				98.9(9)
				157.0(6)
				133.8(6)
				78.6(5)

C(5)-C(6)	1.54(2)	1.47(3)	O(1)-Pb(1)-O(3)	79.8(5)	78.5(7)
C(11)-C(12)	1.41(4)	1.29(5)	O(1)-Pb(1)-O(2)	54.2(5)	54.6(6)
C(11)-C(16)	1.38(3)	1.44(4)	Pb(1)-C(11)-C(16)	118(1)	113(2)
C(12)-C(13)	1.40(3)	1.35(4)	Pb(1)-C(11)-C(12)	121(1)	123(2)
C(13)-C(14)	1.33(5)	1.31(6)	C(12)-C(11)-C(16)	122(2)	123(3)
C(14)-C(15)	1.31(5)	1.45(7)	X-C(12)-C(11)	123(2)	119(2)
C(15)-C(16)	1.43(3)	1.40(4)	C(11)-C(12)-C(13)	115(2)	123(3)
Pb(1)-C(1)	3.392(4)	3.391(9)	X-C(12)-C(13)	122(2)	118(2)
			C(12)-C(13)-C(14)	123(2)	118(3)
			C(13)-C(14)-C(15)	123(2)	123(3)
			C(14)-C(15)-C(16)	119(2)	117(3)
			C(11)-C(16)-C(15)	118(2)	115(3)

Ebenengleichungen (χ^2), Dihedralwinkel

		2	8		
Ebene 1: C(11), C(12), C(13), C(14), C(15), C(16)		$0.828x + 0.503y - 0.248z = 1.73 \text{ \AA} (0.8)$	$0.846x + 0.463y - 0.264z = 1.61 \text{ \AA} (6.7)$		
Ebene 2: Pb(1), O(1), O(2), C(1), C(2)		$-0.545x + 0.279y - 0.791z = -3.71 \text{ \AA} (6.5)$	$-0.549y + 0.302y - 0.779z = -3.67 \text{ \AA} (0.6)$		
Ebene 3: Pb(1), O(3), O(4), C(3), C(4)		$0.885x + 0.394y - 0.247z = 1.84 \text{ \AA} (1.5)$	$0.891x + 0.376y - 0.253z = 1.80 \text{ \AA} (7.6)$		
Ebene 4: Pb(1), O(5), O(6), C(5), C(6)		$-0.240x + 0.433y - 0.869z = -3.046 \text{ \AA} (27.0)$	$-0.232x + 0.435y - 0.870z = -3.04 \text{ \AA} (10.6)$		
Ebene 5: Pb(1), C(11), C(12), X(1)		$0.818x + 0.533y - 0.219z = 1.866 \text{ \AA} (0.9)$	$0.854x + 0.472y - 0.219z = 1.88 \text{ \AA} (5.8)$		
1,2: (2) 96.6(6)/(8) 96.9(8), 1,3: 7.1(6)/5.6(7); 1,4: 76.4(6)/76.4(8); 1,5: 2.4(9)/2.6(9); 2,3: 100.2(5)/100.3(6); 2,4: 20.2(4)/20.5(5); 2,5: 97.1(6)/99.0(6); 3,4: 80.0(5)/79.8(7); 3,5: 9.0(9)/6.2(6); 4,5: 77.1(7)/78.6(8)					

^a Bezifferung der Atome gemäß Fig. 1 (2) bzw. Fig. 2 (8). Die Bindungsabstände und -winkel in den Phenylyringen entsprechen den üblichen Werten.

Tabelle 5

IR Daten: Asymmetrische und symmetrische COO-Valenzschwingungen (in cm^{-1})

Verbindung	$\nu_{as}(\text{COO})^a$	$\nu_s(\text{COO})^a$	$\Delta\nu^b$
2-MeC ₆ H ₄ Pb(OAc) ₃ (2)	1575s	1400s	175
4-MeC ₆ H ₄ Pb(OAc) ₃ ·H ₂ O (3)	1550s	1385s	165
2,4-Me ₂ C ₆ H ₃ Pb(OAc) ₃ (4)	1555s	1385s	170
2,4,6-Me ₂ C ₆ H ₂ Pb(OAc) ₃ (5)	1565s	1385s	180
2-MeOC ₆ H ₄ Pb(OAc) ₃ (6)	1590s	1380s	210
4-MeOC ₆ H ₄ Pb(OAc) ₃ (7)	1580s	1380s	200
2-ClC ₆ H ₄ Pb(OAc) ₃ (8)	1575s	1375s	200
4-ClC ₆ H ₄ Pb(OAc) ₃ (9)	1570s	1380s	190
2-FC ₆ H ₄ Pb(OAc) ₃ (10)	1575s	1380s	200
4-FC ₆ H ₄ Pb(OAc) ₃ (11)	1575s	1380s	195

^a s, strong. ^b $\Delta\nu = \nu_{as}(\text{COO}) - \nu_s(\text{COO})$.

was mit unsymmetrischer chelatartiger Bindung der Carboxylatliganden in Zusammenhang gebracht werden kann. Der $\Delta\nu$ -Wert von **6** (210 cm^{-1}) liegt wohl oberhalb des Grenzwertes zwischen chelatartiger und esterartiger Bindung der Carboxylatgruppe ($\Delta\nu \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ [36]), doch scheint es erlaubt auch für **6** eine vergleichbare Bindung der Carboxylatliganden anzunehmen, da die Verbindungen mit Halogensubstituenten in 2-Position (**8** und **10**) wie **6** einen etwas höheren $\Delta\nu$ -Wert aufweisen, wie die analogen in 4-Position einen Substituenten mit $-I$ -Effekt tragenden Verbindungen **7**, **9** und **11**. Wir gehen daher davon aus, daß in den Arylbleitriacetaten **1** bis **11** eine vergleichbare pentagonal bipyramidale Grundstruktur vorliegt, wie sie für **1** schon früher vorgeschlagen wurde [18,35] und wie sie durch die Röntgenstrukturbestimmung von **2** und **8** belegt werden konnte.

Die in dieser Arbeit ermittelten ¹H-, ¹³C- und ²⁰⁷Pb-NMR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die Zuordnung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte und der Kopplungskonstanten $J(^{207}\text{Pb}, ^{13}\text{C})$ erfolgte unter Zugrundelegung von Lit. 37. Die chemischen Verschiebungen $\delta(^1\text{H})$ und $\delta(^{13}\text{C})$ sowie die Kopplungskonstanten entsprechen weitgehend den Literaturdaten für **1** [35] sowie für **3**, **7** und **9** (¹H: [38]). Die Daten der übrigen Verbindungen weisen keine auffälligen Unterschiede auf, so daß auf die Diskussion in Lit. 35 und 38 verwiesen wird.

²⁰⁷Pb-NMR-spektroskopische Daten von Monoorganoblei(IV)-Verbindungen liegen nur von **1**, **6** und **7** vor [39]. Diese sowie die Daten der übrigen Verbindungen in Tab. 6 zeigen, daß nicht nur die Art der Substituenten für erhebliche Verschiebungen von $\delta(^{207}\text{Pb})$ verantwortlich ist, sondern auch die Position am Arylrest. Die Werte der Methyl-substituierten Arylblei(IV)-triacetate liegen in einem Bereich von 805–832 ppm wobei offenbar weder Zahl noch Position der Methylgruppen von wesentlichem Einfluß sind. Die Position der Substituenten CH₃O-, F- bzw. Cl- wirkt sich hingegen stark auf die chemische Verschiebung aus. So ist $\delta(^{207}\text{Pb})$ von **6**, **8** und **10** mit CH₃O-, Cl- bzw. F-Substitution in 2-Position im Vergleich zu **7**, **9** und **11**, mit entsprechender Substitution in 4-Position, um 49, 90 bzw. 109 ppm (Tab. 6) zu höherem Feld verschoben. Der Unterschied von $\delta(^{207}\text{Pb})$ zwischen **6** und **7** (s. Tab. 6, Fußnoten b und c) wurde ebenso wie eine gleichfalls beträchtliche Hochfeldverschiebung von $\delta(^{207}\text{Pb})$ in (2-CH₃OC₆H₄)₂-Pb(OAc)₂ (–561.5 ppm) im Vergleich zu $\delta(^{207}\text{Pb})$ in (4-CH₃OC₆H₄)₂-Pb(OAc)₂ (–490.1 ppm) schon früher beobachtet [39]. Eine entsprechende Differenz fand

Tabelle 6

¹H, ¹³C und ²⁰⁷Pb NMR Chemische Verschiebungen (gegen TMS, in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz). Lösungsmittel CDCl₃, s = Singulett, d = Duplett, t = Triplet, m = Multiplett; (-) = Zuordnung nicht möglich

Ver- bin- dung	¹³ C NMR: δ (J(²⁰⁷ Pb; ¹ H))										²⁰⁷ Pb NMR: δ									
	OAc	2-Me	4-Me	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	Me	OAc	C(OO)	2-Me	4-Me	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	
	/MeO	/MeO	/MeO					(OAc)			/MeO	/MeO								
1	2.12s	-	-	7.64d (372)	7.58t (170)	7.50t (72)	7.58t (170)	7.64d (372)	20.5	180.4	-	-	-	162.0 (2113)	131.2 (206)	131.2 (349)	132.0 (75)	131.2 (349)	131.2 (206)	131.2 (206)
2	2.11s	2.61s (33)	-	-	7.41m (-)	7.41m (-)	7.41m (-)	7.67m (-)	20.6	180.3	21.8 (151)	-	-	163.3 (1962)	140.1 (181)	128.3 (350)	131.7 (69)	132.7 (326)	130.7 (207)	130.7 (207)
3	2.10s	-	2.40s (24)	7.55d (368)	7.36d (169)	-	7.36d (169)	7.55d (368)	20.7	180.3	-	21.3	21.3	159.1 (-)	130.8 (210)	131.7 (362)	142.6 (76)	131.7 (362)	130.8 (210)	130.8 (210)
4	2.09s	2.56s (33)	2.35s (18)	-	7.22s (-)	-	7.19d (-)	7.53d (-)	20.3	180.0	21.5 (150)	20.8	20.8	160.4 (1962)	139.6 (192)	128.7 (364)	142.2 (71)	133.2 (338)	130.3 (219)	130.3 (219)
5	2.07s	2.59s (41)	2.30s (25)	-	7.01s (256)	-	7.01s (256)	-	20.4	179.7	21.7 (155)	20.9	20.9	164.4 (-)	139.9 (193)	130.8 (341)	141.5 (69)	130.8 (341)	139.9 (193)	139.9 (193)
6	2.10s	3.88s	-	-	7.07m (230)	7.48m (66)	7.20m (134)	7.79m (426)	19.9	179.5	56.2	-	-	150.2 (2096)	157.4 (18)	112.5 (186)	131.4 (117)	123.2 (343)	132.9 (46)	132.9 (46)
7	2.12s	-	3.83s	7.58d (339)	7.07d (121)	-	7.07d (121)	7.58d (339)	20.2	180.0	-	55.2	55.2	152.6 (2211)	131.9 (252)	115.9 (384)	161.8 (79)	115.9 (384)	131.9 (252)	131.9 (252)
8	2.12s	-	-	-	7.48m (195)	7.55m (-)	7.52m (-)	7.86m (384)	19.7	180.0	-	-	-	162.5 (2351)	135.4 (28)	130.5 (193)	132.4 (155)	129.0 (315)	132.7 (53)	132.7 (53)
9	2.12s	-	-	7.63d (346)	7.56d (128)	-	7.56d (128)	7.63d (346)	20.5	180.3	-	-	-	159.6 (2298)	132.2 (306)	130.7 (370)	138.1 (93)	130.7 (370)	132.2 (306)	132.2 (306)
10	2.13s	-	-	-	7.30m (220)	7.53m (-)	7.40m (-)	7.80m (391)	19.7	180.3	-	-	-	166.7 (2416)	161.4 (33)	117.1 (144)	132.3 (97)	126.5 (302)	133.7 (44)	133.7 (44)
11	2.12s	-	-	7.66d (332)	7.26d (114)	-	7.26d (114)	7.66d (332)	20.4	180.3	-	-	-	156.1 (2314)	133.1 (258)	127.9 (393)	164.3 (87)	127.9 (393)	133.1 (258)	133.1 (258)

^a - 857.4 [39]. ^b - 848.7 [39]. ^c 795.5 [39]. ^d ³J(²⁰⁷Pb, ¹⁹F) 319 Hz.

sich bei $(2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$ (-195.6 ppm) und $(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$ (-152.0 ppm). So lag es nahe diesen Effekt mit der Größe des Substituenten am aromatischen Ring in Zusammenhang zu bringen, doch blieb unklar warum die Tetra-*tolyl*plumbane $(2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$ (-161.6 ppm) und $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$ (-166.6 ppm) keinen entsprechenden Unterschied aufweisen [39].

Ein Versuch zur Deutung der beobachteten Verschiebung ergibt sich aus der Röntgenstrukturanalyse von **8** (s.o.). Die räumliche Annäherung von Cl an Pb eröffnet die Möglichkeit einer wenn auch schwachen koordinativen Wechselwirkung und damit einer Zunahme der Elektronendichte am Zentralatom, die eine Hochfeldverschiebung bewirkt. Bei den Fluor-substituierten Verbindungen **10** und **11** dürften analoge Überlegungen zutreffen, wenn man den hohen $\delta(^{207}\text{Pb})$ -Wert von **10** (-954 ppm) mit dem von **11** (-864 ppm) vergleicht, und ähnliches gilt für die Methoxyphenylbleiverbindungen. Die Methylfunktion in **2** ist zu einer analogen Wechselbeziehung nicht in der Lage; der Unterschied von $\delta(^{207}\text{Pb})$ zwischen 2- und $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Pb}(\text{OAc})_3$ beträgt nur 17 ppm.

Da die $\delta(^{207}\text{Pb})$ -Werte die Elektronendichte an den Bleiatomen widerspiegeln [40], gehen wir davon aus, daß die Verschiebung in den Bereich oberhalb etwa -800 ppm (Tab. 6) für 7-fache Koordination bei den Arylbleitriacetaten charakteristisch ist. Die hohen Werte für Verbindungen mit koordinationsfähigen Liganden am aromatischen Ring, insbesondere für **8** und **10** ließen sich mit der Zusatzkoordination in Zusammenhang bringen.

Dank

Wir danken der Herbert-Quandt-Stiftung der VARTA-AG für die Unterstützung unseres Forschungsvorhabens.

Literatur

- 1 E.M. Panov und K.A. Kocheshkov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 85 (1952) 1037.
- 2 E.M. Panov, V.I. Lodochnikova und K.A. Kocheshkov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 111 (1956) 1042.
- 3 R. Criegee, P. Dimroth und R. Schempf, Chem. Ber., 90 (1957) 1337.
- 4 K.A. Kocheshkov und E.M. Panov, Izv. Akad. Nauk, SSSR, Otd. Khim. Nauk, (1955) 711, 718.
- 5 L.C. Willemsens und G.J.M. van der Kerk, J. Organomet. Chem., 13 (1968) 357.
- 6 M. Buschhoff und A. Bokranz, Ger. Offen., 2 032 305, 1970/1972.
- 7 F.R. Preuss und I. Janshen, Arch. Pharm., 293 (1960) 933.
- 8 D.R. Harvey und R.O.C. Norman, J. Chem. Soc., (1964) 4860.
- 9 J.R. Campbell, J.R. Kalman, J.T. Pinhey und S. Sternhell, Tetrahedron Lett., (1972) 1763.
- 10 J.R. Kalman, J.T. Pinhey und S. Sternhell, Tetrahedron Lett., (1972) 5369.
- 11 D. de Vos, J. Spierenburg und J. Wolters, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 91 (1972) 1465.
- 12 D. de Vos, F.E.H. Boschman, J. Wolters und A. van der Gen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 92 (1973) 467.
- 13 D. de Vos, J. Wolters und A. van der Gen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 92 (1973) 701.
- 14 H.C. Bell, J.R. Kalman, J.T. Pinhey und S. Sternhell, Tetrahedron Lett., (1974) 853.
- 15 D. de Vos, W.A.A. van Barneveld, D.C. van Beelen, H.O. van der Kooi, J. Wolters und A. van der Gen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 94 (1975) 97.
- 16 H.C. Bell, J.R. Kalman, J.T. Pinhey und S. Sternhell, Aust. J. Chem., 32 (1979) 1521.
- 17 R.P. Kozyrod, J. Morgan und J.T. Pinhey, Aust. J. Chem., 38 (1985) 1147.
- 18 D. de Vos und J. Wolters, Rev. Si, Ge, Sn, Pb-Compounds, 4 (1980) 209.
- 19 H.-J. Haupt, Dissertation Aachen, 1969.
- 20 F.F. Blicke und F.D. Smith, J. Am. Chem. Soc., 51 (1929) 3479.

- 21 K.L. Jaura, L.K. Churamani und V.K. Sharma, *Ind. J. Chem.*, 4 (1966) 329.
- 22 K.L. Jaura, H.S. Hundal und R.D. Harde, *Ind. J. Chem.*, 5 (1967) 211.
- 23 D. de Vos, W.A.A. van Barneveld, D.C. van Beelen und J. Wolters, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 98 (1979) 202.
- 24 J. Morgan und J.T. Pinhey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1990) 715.
- 25 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 4, Tables 2.2B und 2.3.1, Kynoch Press, Birmingham, 1974 (Derzeitiger Vertrieb: Kluwer Academic Publishers, Dordrecht).
- 26 M. Nardelli, *Comput. Chem.*, 7 (1983) 95.
- 27 G.M. Sheldrick, *SHELXTL PLUS (Release 3.4) for Nicolet R3m/V Crystallographic Systems for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*, Univ. of Göttingen, 1987.
- 28 D.E. Williams, PCK83, A Crystal and Molecular Packing Analysis Program, University of Louisville; QCPE Program No. 481, Dept. of Chemistry, Indiana University, Indiana, USA, 1984.
- 29 A.L. Spek, The *EUCLID* Package, in D. Sayre (ed.), *Computational Crystallography*, Clarendon Press, Oxford, 1982, S. 528.
- 30 Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.*, 20 (1987) 264.
- 31 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 441.
- 32 J.E. Huheey, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter, Berlin, 1988.
- 33 N.W. Alcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1189.
- 34 L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1976.
- 35 D. de Vos, D.C. van Beelen und J. Wolters, *J. Organomet. Chem.*, 172 (1979) 303.
- 36 G.B. Deacon und R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 33 (1980) 227.
- 37 D. de Vos und J. Wolters, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 97 (1978) 219.
- 38 D. de Vos, H.O. van der Kooi, J. Wolters und A. van der Gen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 94 (1975) 94.
- 39 D.C. van Beelen, H.O. van der Kooi und J. Wolters, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 37.
- 40 J.D. Kennedy, W. McFarlane und G.S. Pyne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 2332.