

VINYLIERUNGSREAKTIONEN MIT TETRAVINYLBLEI

Ludwig Maier

Monsanto Research SA., Zurich 3/45, Schweiz

(Received 13 April 1959)

WIE wir bereits berichteten,¹ lässt sich Tetravinylblei (I) durch Umsetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$ oder PbCl_4 mit $\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$ in Tetrahydrofuran herstellen. Wir haben nun gefunden, dass man I in wesentlich besserer Ausbeute erhält, wenn man PbCl_2 mit $\text{CH}_2=\text{CHMgCl}$ in Tetrahydrofuran umsetzt:



Juenge und Cook² bearbeiteten unabhängig von uns ebenfalls dieses Gebiet und kamen zu ähnlichen Ergebnissen. Nach dieser Methode erhält man I in 85% Ausbeute. I ist eine farblose Flüssigkeit, die in Wasser beständig ist, von conc. HNO_3 dagegen explosionsartig zersetzt wird. Siedepunkt

¹ Ludwig Maier, Angew. Chemie 71, 161 (1959).

² E. C. Juenge und S. E. Cook, Abstracts of Papers presented at the 135th Meeting of the American Chemical Society, Boston, April 1959, S.25M.

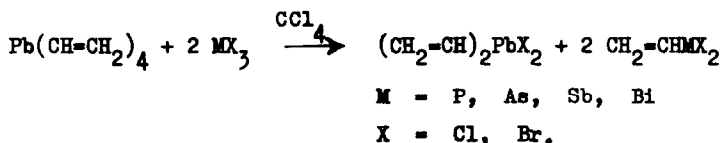
69 - 70°/11 mm,

$$n_D^{20} \quad 1,5462 \qquad d_4^{20} \quad 1,7882$$

$$MR_D \text{ ber: } 57,83^3 \qquad MR_D \text{ gef: } 55,87$$

Analyse $C_8H_{12}Pb$ ber: C 30.46; H 3.84; Pb 65.7;
gef: C 30.33; H 3.94; Pb 65.6;

Kharasch und Mitarb,⁴ haben gezeigt, dass man durch Umsetzung von Tetra-
äthylblei mit PCl_3 , $AsCl_3$ oder $SbCl_3$ Mono- und Diäthylchlorphosphine,
-arsine und -stibine in fast quantitativer Ausbeute erhalten kann. In
analoger Weise erhält man mit I die Vinylhalogenverbindungen dieser
Elemente

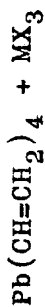


Wir führten die Vinylierungsreaktionen in Tetrachlorkohlenstoff durch, da
von drei Versuchen, PCl_3 ohne Lösungsmittel mit $Pb(CH=CH_2)_4$ umzusetzen,
zwei eine heftige Explosion verursachten.

0.1 Mol $Pb(CH=CH_2)_4$ und 0.2 Mol MX_3 (M = P, As, Sb, Bi; X = Cl, Br)
wurden in 100 ml CCl_4 gelöst. Dann wurde die Mischung unter kräftigem
Rühren 20 - 25 Stunden unter Rückfluss gekocht, vom ausgeschiedenen
Divinylbleidihalogenid abfiltriert und das Filtrat fraktioniert destilliert.
Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

³ Bindungsrefraktionswerte nach A. I. Vogel, W. T. Cresswell und
J. Leicester, J. Phys. Chem. **58**, 174 (1954).

⁴ M. S. Kharasch, E. von Jensen und S. Weinhouse, J. Org. Chem.
14, 429 (1949).



MX ₃	CH ₂ =CHMX ₂	Ausbeute in %	Sdp.	Analyse ber. gef.	gramm (CH ₂ =CH) ₂ PbX ₂ ber. gef.	
PCl ₃	CH ₂ =CHPCl ₂	65	102-104 ^o C ⁵	C 18.63 18.93 H 2.35 1.74 Cl 55.0 55.02	31.6 31.6 a)	
PBr ₃	CH ₂ =CHPBr ₂	91.6	163-165 ^o C	C 11.03 11.37 H 1.40 1.24 Br 73.37 74.14	40.2 40 b)	
AsCl ₃	CH ₂ =CHAsCl ₂	76.8	63- 64 ^o C/38 mm	C 13.9 15.36 c) H 1.75 1.97 Cl 41.02 37.6	31.6 31.3	
AsBr ₃	CH ₂ =CHAsBr ₂	86	76 ^o C/14 mm ⁶	Br 61.06 60.76	41.4 41.0	
SbCl ₃	CH ₂ =CHSbCl ₂	62	58- 63 ^o C/ 2 mm		31.7 32	
BiCl ₃	CH ₂ =CHBiCl ₂	konnte nicht rein isoliert werden				

Zur Tabelle auf der vorhergehenden Seite:

- a) Analyse $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{PbCl}_2$ Smp $> 300^\circ\text{C}$ Cl ber. 20.96
gef. 20.38
- b) Analyse $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{PbBr}_2$ Smp $> 300^\circ\text{C}$ C ber. 11.40
gef. 11.30
H ber. 1.44
gef. 1.40
Br ber. 37.95
gef. 37.38
- c) Wie die Analyse zeigt, ist hier auch noch etwas Divinylchlorarsin
enthalten. Mono- und Divinylchlorarsin lassen sich durch fraktionierte
Destillation nicht trennen (siehe Ref. 6).

⁵ (Lit: 104°C) B. Bartocha, F. E. Brinckman, H. D. Kaesz und
F. G. A. Stone, Proc. Chem. Soc., 116 (1958).

⁶ (Lit: $74-76^\circ\text{C}/14\text{mm}$) Ludwig Maier, Dietmar Seyferth,
F. G. A. Stone und Eugene G. Rochow,
J. Amer. Chem. Soc., 79, 5884 (1957).

Ueber die Vinylierung von Halogenverbindungen von Elementen der
dritten und sechsten Gruppe des Periodensystems mit Tetravinyl-
blei wird an anderer Stelle berichtet werden.