

EINE EINFACHE METHODE ZUR DARSTELLUNG VON
TRIORGANOBLEIACYLATEN DURCH PERCARBONSÄURE-
SPALTUNG VON HEXAORGANODIBLEIVERBINDUNGEN (1)

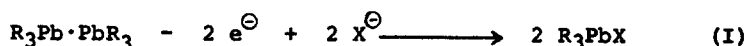
H.O. Wirth, R. Maul und H.H. Friedrich

DEUTSCHE ADVANCE PRODUKTION GMBH

Marienberg Post Bensheim

(Received in Germany 6 June 1969; received in UK for publication 19 June 1969)

Hexaorganodibleiverbindungen sind durch verschiedene metallorganische Synthesen leicht zugänglich (2). Aus diesem Grunde bieten diese Organobleispezies interessante Ausgangsprodukte für die Herstellung von funktionellen Organobleiverbindungen. So führt ihre oxydative Spaltung entsprechend der allgemeinen Reaktionsgleichung (1) unmittelbar zu Triorganobleiderivaten (3):



X = ein nicht kohlenstoffgebundener anionoider
Rest

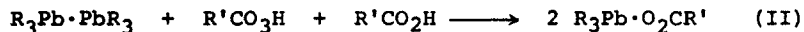
Speziell zur Darstellung von Triorganobleiacylaten sind folgende Verfahren bekannt: Spaltung von Hexaorganodiblei mit Ozon (4) oder Kaliumpermanganat (5) und anschließende Umsetzung des Bis-(triorganoblei)-oxids mit Carbonsäure.

Die Darstellung von Tri-n-butylbleiacetat gelingt durch Spaltung von Hexa-n-butylidiblei mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Essigsäure (6). Dieses Verfahren läßt sich aber nur zur Synthese von Trialkylbleiderivaten heranziehen (7).

Nachteile dieser Synthesemethoden sind lange Reaktionszeiten, mangelhafte Ausbeuten oder umständliche Durchführung.

Wir fanden jetzt, daß sich Triorganobleiacylate in einfacher Weise durch oxydative Spaltung von Hexaorganodibleiverbindungen mit Percarbonsäure darstellen

lassen (1). Die Reaktion verläuft nach der allgemeinen Gleichung (II):



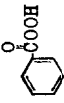

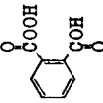

Für die Spaltung von einem Molekül Hexaorganodibleiverbindung ist ein Molekül Percarbonsäure und ein Molekül der entsprechenden Carbonsäure erforderlich.

Die methodische Durchführung dieser Spaltungsreaktion ist ausserordentlich einfach. Man läßt lediglich das Gemisch der Percarbonsäure und der entsprechenden Carbonsäure - vorteilhaft in einem gegen Persäure inerten Lösungsmittel - auf die Hexaorganodibleiverbindung einwirken. Die Umsetzung, die nach kurzer Reaktionszeit beendet ist, verläuft praktisch quantitativ.

Bei der Spaltung von Hexaorganodibleiverbindungen ist es vorteilhaft, das nach Gleichung (II) geforderte Molverhältnis Percarbonsäure/Carbonsäure von 1 möglichst genau einzuhalten. Ein Überschuß an Carbonsäure kann zur Bildung von Diarylbleidiacylaten führen (8).

Bei technischen Percarbonsäuren kann das Molverhältnis von Percarbonsäure zur zugrunde liegenden Carbonsäure kleiner als 1 sein. Mit einem derartigen Säuregemisch lassen sich Triarylbleiacylate trotz der oben erwähnten Reaktion bei Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen herstellen. Man wählt in diesem Falle ein Lösungsmittel, in dem das Triarylbleiacylat weitgehend unlöslich ist und damit sofort nach Bildung ausfällt und so dem weiteren Angriff der Säure entzogen wird.

Die beigefügte Tabelle enthält einige Triorganobleiacylate, die nach dem neuen Verfahren hergestellt wurden.

Hexaorganodiblei	Persäure	Lösungsmittel	Reaktionsprodukt	Ausbeute (% d. Th.)	Fp °C
$(C_6H_5)_6Pb_2$	CH_3COOH	Tetrahydrofuran	$(C_6H_5)_3PbOCCH_3$	89	206-07 (9)
$(C_6H_5)_6Pb_2$	$CH_3(CH_2)_6COOH$	Methylenchlorid	$(C_6H_5)_3PbOC(CH_2)_6CH_3$	74	135-36 *
$(C_6H_5)_6Pb_2$	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	Methylenchlorid	$(C_6H_5)_3PbOC(CH_2)_{10}CH_3$	85	114-16 (9)
$(C_6H_5)_6Pb_2$		Petroläther	$(C_6H_5)_3PbOC$ 	87	122 (9)
$(C_6H_5)_6Pb_2$		Chloroform/Äthanol	$(C_6H_5)_3PbOC$ 	93	320 Zers. *
$(p-CH_3C_6H_4)_6Pb_2$	CH_3COOH	Toluol	$(p-CH_3C_6H_4)_3PbOCCH_3$	72	159-60 (10)
$(p-CH_3C_6H_4)_6Pb_2$	$C_4H_9CHCH_2COOH$	Methylenchlorid	$(p-CH_3C_6H_4)_3PbOCCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$	63	102 *
$(C_4H_9)_6Pb_2$	CH_3COOH	Methylenchlorid	$(C_4H_9)_3PbOCCH_3$	71	83-84 (9)

* Diese Verbindungen sind neu; ihre weitere Charakterisierung erfolgte auf konventionellem Wege.

LITERATUR

- (1) Deutsche Patentanmeldung P 1 768 409 vom 10.5.1968.
- (2) F. Glokling, K. Hooton und D. Kingston, J. Chem. Soc., 1961, 4405-4409.
M. Buschoff, Vortrag: "Production of Organolead Compounds via the Alkylaluminium Process"; Second International Conference on Organolead and Organozinc Chemistry, Utrecht, 8.5.1969.
- (3) Allgemeine Literaturübersicht über oxydative Spaltungsreaktionen von Hexaorganodibleiverbindungen in:
L.C. Willemsens, "Organolead Chemistry"; International Lead Zinc Research Organization, Inc., New York 1964, S. 41 ff.
- (4) Franz. Patent 1 560 385 (Anmelder: International Lead Zinc Research Organization, Inc.)
- (5) G. Bähr, Z. Anorg. Chem. 253 (1947), 330.
- (6) L.C. Willemsens und G.J.M. van der Kerk, "Investigations in the Field of Organolead Chemistry"; International Lead Zinc Research Organization, Inc., New York 1965, S. 67, und 108.
- (7) Eigene, unveröffentlichte Versuche.
- (8) H.O. Wirth und H.H. Friedrich, Vortrag: "Investigations into the Stability of Organolead Compounds"; Second International Conference on Organolead and Organozinc Chemistry, Utrecht, 8.5.1969.
- (9) Zit. (3), S. 120 ff.
- (10) P.R. Austin, J. Amer. Chem. Soc. 53, 3514 (1931).