

substituierten Azepine (*4b*) und (*4c*) dimerisieren^[6] in Lösung langsam schon bei 20 °C, (*4c*) rascher als (*4b*).

Mit den Azaquadricyclan- [*(3b)*, *(3c)*] und Azepin-Derivaten [*(4b)*, *(4c)*] haben wir zahlreiche Umsetzungen, u.a. Cycloadditionen und säurekatalysierte Umwandlungen^[7] durchgeführt, die zusammen mit den spektroskopischen Daten an der Richtigkeit der Strukturen keinen Zweifel lassen^[8].

Arbeitsvorschrift:

Die O₂-freie ätherische Lösung von 500 mg (*2b*) in 200 ml wasserfreiem Äther wird bei -30 bis -40 °C belichtet (Pyrexfilter, Philips-HPK-125-Lampe oder Hanau-TQ-81-Hochdruckbrenner); (*3b*) kristallisiert langsam aus oder wird nach Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert (Ausbeute > 90 %), (*4b*) wird nach kurzzeitigem Erhitzen von (*3b*) in Benzol (80 °C) und Chromatographie an Kieselgel (Benzol/CH₂Cl₂) rein erhalten (Ausbeute ca. 50 %). Gleiche Bedingungen gelten für (*4c*), mit dem Unterschied, daß die Pyrolyse in siedendem Äther durchgeführt wird.

(*2b*): Fp = 146 °C

UV (CH₃CN): 288 nm (Sch), ε = 1150 [a]; 227 nm, ε = 15900
NMR (CDCl₃): τ (TMS = 10): 2,41 (2,D), J = 8,0 Hz;
2,74 (2,D); 2,96 (2,T), J = 1,5 Hz; 4,58 (2,T), J = 1,5 Hz;
6,28 (6,S); 7,59 (3,S).

(*3b*): Fp = 97 °C (Isomerisierung).

UV (CH₃CN): 230 nm, ε = 11450 [a].

NMR (CDCl₃): τ (TMS = 10): 2,40 (2,D), J = 8,0 Hz; 2,75 (2,D), J = 8,0 Hz; 5,75 (2,D), J = 4,5 Hz; 6,45 (6,S); 7,30 (2,D), J = 4,5 Hz; 7,55 (3,S).

(*4b*): Fp = 111 °C

UV (CH₃CN): 350 nm, ε = 810 [a]; 214 nm, ε = 23400.
NMR (CDCl₃): τ (TMS = 10): 2,17 (2,D), J = 8,0 Hz; 2,60 (2,D), J = 8,0 Hz; 4,00 (2,D), J = 7,5 Hz; 4,15 (2,D), J = 7,5 Hz; 6,22 (6,S); 7,55 (3,S).

(*2c*): Kp = 125–130 °C/10⁻³ Torr; Molekülion bei m/e = 251 [9].

UV (C₂H₅OH): 290 nm, ε = 1240.

NMR (CDCl₃): τ (TMS = 10): 2,77 (2,M); 4,21 (1,M); 4,36 (1,M); 6,19 (6,S); 8,07 (3,S).

(*3c*): Fp = 81 °C (Isomerisierung).

UV (CH₃CN): 219 nm, ε = 12100.

NMR (CDCl₃): τ (TMS = 10): 5,39 (2,D), J = 4,5 Hz; 6,28 (6,S); 7,10 (2,S), J = 4,5 Hz; 7,70 (3,S).

(*4c*): Molekülion bei m/e = 251.

UV (CH₃CN): 355 nm, ε = 780; 226 nm, ε = 19700.

NMR (CDCl₃): τ (TMS = 10): 3,2–3,8 (br. M); 3,93 (2,D), J = 8,5 Hz; 6,10 (6,S); 7,79 (3,S).

Eingegangen am 26. Oktober 1967 [Z 649]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. R. Fuchs und Dr. R. Kitzing
Université de Lausanne, Laboratoire de Chimie organique 3, Place du Château, CH-1000 Lausanne (Schweiz)

[1] XIV. Mitteilung in der Reihe „Photochemie der Cyclohexadiene“. – XIII. Mitteilung: H. Prinzbach, M. Argüelles, P. Vogel u. W. Eberbach, Angew. Chem. 79, 1103 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1070 (1967).

[2] H. Prinzbach, M. Argüelles u. E. Druckrey, Angew. Chem. 78, 1057 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1039 (1966); H. Prinzbach, P. Vogel u. W. Auge, Chimia 21, 469 (1967).

[3] R. M. Acheson, Adv. heterocyclic Chem. 1, 133 (1963).

[4] H. Prinzbach u. J. Rivier, Tetrahedron Letters 1967, 3713.

[5] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965).

[6] G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 402 (1967); A. L. Johnson u. H. E. Simmons, J. Amer. chem. Soc. 89, 3191 (1967).

[7] W. Eberbach u. H. Prinzbach, Chimia 21, 588 (1967); H. Prinzbach, R. Fuchs u. R. Kitzing, noch unveröffentlicht.

[8] Für sämtliche Produkte liegen Elementaranalysen vor.

[9] Herrn Dr. B. Willhalm, Firmenich & Co., Genf, danken wir für die massenspektrometrischen Messungen.

[a] Die intensitätsarmen Maxima des *p*-Toluolsulfonylrestes sind nicht aufgeführt.

[b] Gemessen bei ca. 36 °C. Das Spektrum zeigt die auf Grund der gehinderten Rotation um die C–N-Bindung erwartete Temperaturabhängigkeit.

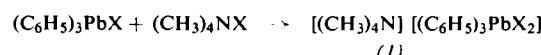
Darstellung von Halogeno- und Acetatoorganoplumbaten(IV)^[1]

Von F. Huber und E. Schönafinger^[*]

Eine wesentliche Bedingung für die Darstellbarkeit und Beständigkeit von Blei(IV)-Verbindungen, die im Gegensatz zu analogen Verbindungen der anderen Elemente der vierten Gruppe fast alle als intramolekulare Redoxsysteme aufzufassen sind, ist ein hoher Anteil kovalenter Bindungsenergie an der freien Gesamtenergie des betreffenden Systems^[2, 3]. Organoblei(IV)-halogenide, R_{4-n}PbX_n (X ≠ F) sind daher stabiler als die Tetrahalogenide PbX₄.

Wir haben nun organosubstituierte Halogenoplumbate(IV) der allgemeinen Formel M_m^I[R_{4-n}Pb^{IV}X_{n+m}] darzustellen versucht, da wir prüfen wollten, ob bei den bislang kaum bekannten Organoblei-Komplexanionen ein entsprechender Stabilisierungseffekt zu beobachten ist. In Anbetracht der Nichtexistenz der rein anorganischen Hexabromo- und Hexajodoplumbate(IV) waren insbesondere Untersuchungen über die Darstellbarkeit der Bromo- und Jodo-organoplumbate(IV) von Interesse.

Aus der Verbindungsreihe M_m^I[R₃PbX₂] erhielten wir beim Abkühlen der in der Hitze vereinigten äthanolischen Lösungen von Triphenylblei-chlorid oder -bromid und der entsprechenden Tetramethylammoniumhalogenide kristalline farblose Niederschläge.



(1a), X = Cl; Fp = 298 °C (Zers.)

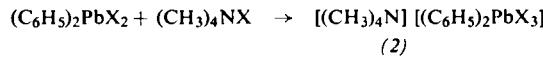
(1b), X = Br; Fp = 277 °C (Zers.)

Eine analoge Umsetzung unter Verwendung von Caesiumbromid ergab Cs[(C₆H₅)₃PbBr₂], Fp = 209 °C (Zers.). Versuche zur Darstellung der Jodverbindung waren erfolglos; wir isolierten dabei nur die Ausgangsstoffe.

Hills und Henry^[4] erwähnten kürzlich ein (1a) entsprechendes Produkt, ohne dessen Eigenschaften näher zu charakterisieren. (1a) und (1b) waren ebenso wie die anderen hier beschriebenen Verbindungen nicht luft- und nicht hydrolyseempfindlich und in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Die Löslichkeit reichte nicht für exakte Molekulargewichtsbestimmungen, wohl aber für Leitfähigkeitsmessungen aus; ca. 10⁻³ M Lösungen in Methanol zeigten bei 20 °C eine um den Faktor 100 höhere Leitfähigkeit als reines Methanol [molare Leitfähigkeit von (1a) μ₂₀ ≈ 122 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm²], was wir auf elektrolytische Dissoziation der Verbindungen zurückführen. Sie dürften im kristallinen Zustand salzartig aus Komplexionen aufgebaut sein.

Als Beispiel für den Verbindungstyp M₂^I[R₂PbX₃] und als bisher einziges Alkylbleiderivat konnten wir die Verbindung [(CH₃)₄N]₂[(CH₃)₃PbCl₃] (Zers. 86 °C) durch Zusammengeben der Lösungen von Trimethylbleichlorid und Tetramethylammoniumchlorid in Äthanol bei Raumtemperatur ausfällen und nach Extraktion unumgesetzten Ausgangsmaterials mit Essigester gewinnen. Bei allen Versuchen zur Darstellung anderer alkylsubstituierter Halogenoplumbate(IV) dieses Typs wurden entweder die Ausgangsverbindungen zurückhalten oder aber es wurden insbesondere beim Erwärmen die Alkylreste unter Bildung von Halogenoplumbaten(II) abgespalten.

Als Vertreter der Verbindungsreihe M₂^I[R₂PbX₃] fielen beim Erhitzen äthanolischer Lösungen von Diphenylbleidihalogeniden oder von Diphenylbleidiacetat mit (CH₃)₄NX (X = Cl und Br, oder CH₃COO) farblose Komplexsalze (2) aus:



(2a), X = Cl; Fp = 301 °C (Zers.)

(2b), X = Br; Fp = 262 °C (Zers.)

(2c), X = CH₃COO; Fp = 223 °C (Zers.)

Caesiumacetat ergab mit Diphenylbleidiacetat unter gleichen Bedingungen die Verbindung



Bei der analogen Umsetzung von Caesiumbromid mit Diphenylbleidibromid in Äthanol wurden unter Bildung von Bromoplumbat(II) die Phenylgruppen quantitativ abgespalten. In wasserfreiem Aceton konnte hingegen



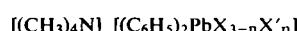
gewonnen werden.

Die Reaktion der Jodide -- sie verlief wie die anderen Umsetzungen unabhängig vom Molverhältnis der Ausgangsverbindungen -- führte zu dem gelben Salz

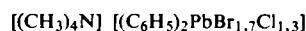


einem Beispiel für den Verbindungstyp $\text{M}_2^1[\text{R}_2\text{PbX}_4]$.

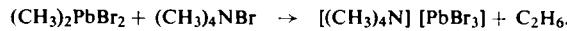
Aus Diphenylbleidihalogenid und $(\text{CH}_3)_4\text{NX}$, die verschiedenes Halogen enthielten, entstanden gemischte Verbindungen



in denen n von Austauschgleichgewichten abhing; aus einer Lösung von Diphenylbleidichlorid und Tetramethylammoniumbromid (Molverhältnis 1:2) in Äthanol schied sich, z.B. nach 10 min Erhitzen unter Rückfluß, ein Produkt ab der formalen Zusammensetzung



Alle Versuche, Dialkylbleidihalogenide mit $(\text{CH}_3)_4\text{NX}$ oder Caesiumhalogeniden in Halogenodialkylplumbate(IV) überzuführen, hatten nach intermediärer Komplexbildung in Lösung die quantitative Eliminierung der Alkylreste R am Blei zur Folge; unter Gasentwicklung schieden sich Blei(II)-Verbindungen ab, z.B.:



Den gaschromatographischen Analysen zufolge bestand das freiwerdende Gas nur bei Umsetzungen von Dimethylbleiverbindungen ausschließlich aus dimerisierten Alkylresten, d.h. Äthan. Die Abspaltung höherer Alkylreste ergab komplexe Gemische aus Alkanen und Alkenen.

Verbindungen des Typs $\text{M}_m^1[\text{RPbX}_{3+m}]$ konnten wir bisher nicht darstellen. An Stelle der nichtexistenter Mono-organobleitrihalogenide versuchten wir Phenylbleitriacetat mit $(\text{CH}_3)_4\text{NX}$ zu Verbindungen mit einem Halogenomonophenylplumbat(IV)-Anion umzusetzen; dabei isolierten wir jedoch nur Blei(II)-Verbindungen, z.B. aus Phenylbleitriacetat und Tetraäthylammoniumjodid das Tetraäthylammonium-trijodoplumbat(II).

Die dargestellten phenylsubstituierten Plumbate(IV) sind stabiler als die unsubstituierten Analoga, die alkylsubstituierten Plumbate(IV) weniger stabil oder überhaupt nicht zu isolieren. Neben diesem unerwartet großen Einfluß des Restes R auf die Stabilität scheinen Anionen-, aber auch Kationen- und Lösungsmitteneinflüsse von nicht unerheblicher Bedeutung zu sein. Eine ungünstige Summierung dieser Faktoren kann eine Verbindung soweit labilisieren, daß organische Gruppen vom Blei abgespalten werden und Pb(IV) in Pb(II) übergeführt wird. Es handelt sich hier um ein weiteres Beispiel für die Auswirkung des „Inert Pair“-Effektes (vgl. dazu^[3]), dessen bisher wenig beachteten Einfluß auf die Stabilität und die Chemie von Organometallderivaten der schweren Elemente der dritten bis fünften Hauptgruppe wir untersuchen.

Eingegangen am 12. September und 27. Oktober 1967 [Z 658]

[*] Priv.-Doz. Dr. F. Huber und Dipl.-Chem. E. Schönafinger
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der
Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55

[1] 6. Mitteilung über Organometallkomplexe. – 5. Mitteilung:
F. Huber u. H.-J. Haupt, Z. Naturforsch. 21b, 808 (1966).

[2] R. S. Drago, J. physic. Chem. 62, 353 (1958).

[3] F. Huber, Habilitationsschrift, Technische Hochschule
Aachen, 1966.

[4] K. Hills u. M. C. Henry, J. organomet. Chem. 3, 159 (1965).

Darstellung von Oktametaphosphaten, $\text{M}_8^1[\text{P}_8\text{O}_{24}]$

Von U. Schilke^[*]

Beim Erhitzen von Bleitetrametaphosphat-tetrahydrat, $\text{Pb}_2[\text{P}_4\text{O}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (1), erhält man ein Gemisch aus dem bisher unbekannten kristallinen Bleioktametaphosphat $\text{Pb}_8[\text{P}_8\text{O}_{24}]$ (2) (70 %) und hochmolekularem kristallinem Bleipolyphosphat (3) (30 %) neben Spuren von Bleimonoo-, -di- und -triposphat.

Wie quantitativ ausgewertete Papierchromatogramme von Proben mit verschiedenem Entwässerungsgrad, Guinieraufnahmen, der Wasserverlust und die Differentialthermalyse zeigen, verlaufen Entwässerung und thermische Umlagerung von (1) beim Aufheizen und Halten der Temperatur auf 350 °C über die Stufen:

- kristallines $\text{Pb}_2[\text{P}_4\text{O}_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$,
- hydrolytische Ringspaltung des Tetrametaphosphatanions durch das restliche Kristallwasser zu einem Gemisch aus Bleimonoo-, -di- und -triposphat,
- Kondensation der Hydrolyseprodukte zu (3) und wasserfreiem kristallinem Bleitetrametaphosphat (4),
- Umwandlung von (4) in (2).

Die Reaktionsschritte c) und d) laufen nebeneinander ab. Beim Erhitzen von $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ bildet sich (2) nur in geringer Ausbeute neben (3). Das Auftreten der oktaedrischen Verbindung in den Entwässerungsprodukten des $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ wurde schon von Thilo und Grunze^[1] beobachtet, die allerdings auf Grund der Position des Oktametaphosphatfleckes auf dem eindimensionalen Papierchromatogramm annahmen, daß es sich um ein Polyphosphat handelt.

Durch Umsetzung des beim Erhitzen von (1) entstehenden Gemisches mit Alkalisulfid- oder -carbonat-Lösungen sind kristalline Alkalialalte der Oktametaphosphorsäure zu erhalten, z.B. $\text{Na}_8[\text{P}_8\text{O}_{24}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (5).

Darstellung von (5):

5–10 g (1), hergestellt durch Zusammengießen einer $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - und einer $\text{Na}_4[\text{P}_4\text{O}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung (Lösungsmittel: Wasser), werden in einer flachen Schale zunächst 30 min auf 110 °C und sofort anschließend 30 min auf 350 °C erhitzt. 100 g des Entwässerungsproduktes werden in 200 ml Wasser aufgeschlämmt und unter Röhren mit einer Lösung von 70 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 600 ml Wasser versetzt. Nach 15 min wird vom ausgefallenen PbS abgesaugt, zum Filtrat unter Röhren ca. 100 ml Äthanol gegeben, das ausfallende Natriumpolyphosphat abgetrennt, das Natriumoktametaphosphat durch Zugabe von ca. 900 ml Äthanol auskristallisiert, abgesaugt, mit 50-proz. Äthanol gewaschen und an der Luft trockengesaugt. Zur weiteren Reinigung kann das Natriumsalz aus wäßriger Lösung mit Äthanol umkristallisiert werden.

Die cyclische Natur des Oktametaphosphat-Anions ergibt sich 1. aus dem Verhältnis $\text{M}_8^1:\text{P} = 1:1$ der kristallinen Na-, K-, Ag- und Ca-Salze, das der allgemeinen Formel der Metaphosphate, $\text{M}_n^1[\text{PO}_3]_n$, entspricht,

2. aus der Säure-Base-Titrationskurve der Oktametaphosphorsäure, die, auf eine POH-Gruppe bezogen, der Kurve einer starken einbasigen Säure entspricht; schwach saure Endgruppen, wie sie Polyphosphaten eigen sind, wurden nicht gefunden (eine verdünnte wäßrige Lösung der Oktametaphosphorsäure läßt sich durch Reaktion ihres Natriumsalzes mit Wofatit KPS in der H-Form darstellen),