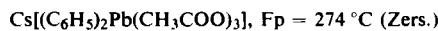


Caesiumacetat ergab mit Diphenylbleidiacetat unter gleichen Bedingungen die Verbindung



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

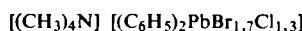


einem Beispiel für den Verbindungstyp $\text{M}^1[\text{R}_2\text{PbX}_4]$.

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 nichtexistenten 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 Bleimono-, -di- und -triphosphat.

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 Tetrametaphosphat-Anions durch das restliche Kristallwasser zu einem Gemisch aus Bleimono-, -di- und -triphosphat,
- 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 oktameren 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 Rühren 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 Rühren 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 $\text{M}^1:\text{P} = 1:1$ 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),

3. aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum der wäßrigen Lösung von (5), das nur aus einem Signal besteht; die chemische Verschiebung liegt mit $21,2 \pm 1 \text{ ppm}$ ^[2], bezogen auf 85-proz. H_3PO_4 , im Bereich der für Metaphosphate^[3] beobachteten Verschiebungen, und

4. aus der Position des Oktametaphosphatfleckes auf dem zweidimensionalen Papierchromatogramm, durch die es als Glied der homologen Reihe der Metaphosphate mit einem Anion, das größer als das des Hexametaphosphates ist, charakterisiert wird.

Die Ringgröße, d.h. die Zahl der PO_3 -Gruppen pro Anion, wurde wie bei den kürzlich isolierten Penta- und Hexa-meta-phosphaten durch alkalische Ringspaltung in 0,2 N NaOH ermittelt [4]: Das cyclische Anion des Oktametaphosphates wird dabei primär zu Oktaphosphat mit kettenförmigem Anion gespalten, das papierchromatographisch nachgewiesen wurde.

Die Spaltung des sechzehngliedrigen cyclischen Anions erfolgt jedoch so langsam, daß der größte Teil des gebildeten Oktaphosphates zu niedermolekularen Polyphosphaten und Trimetaphosphat abgebaut wird, bevor alles Oktametaphosphat gespalten worden ist.

Die erstmalig in Substanz hergestellten Oktametaphosphate ähneln mehr den hochmolekularen Polyphosphaten als den Tri- oder Tetra-metaphosphaten. Sie zeigen z.B. in Lösung ein ähnlich gutes Komplexbildungsvermögen wie Triphosphat und die höhermolekularen Polyphosphate. In ihrer Beständigkeit gegenüber nucleophilen Agentien gleichen die Oktametaphosphate dagegen den sehr beständigen Hexametaphosphaten^[4, 5].

Eingegangen am 25. September und 30. Oktober 1967 [Z 657]

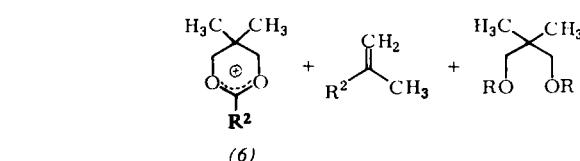
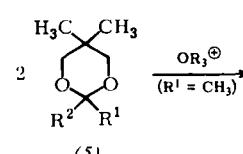
[*] Dr. U. Schülke

Dr. U. Schinke
Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin
DDR 1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5

- [1] *E. Thilo u. I. Grunze*, Z. anorg. allg. Chem. 290, 223 (1957).
- [2] Für die Aufnahme des NMR-Spektrums danke ich Herrn Dr. *G. Engelhardt*.
- [3] *E. Fluck*, Z. Naturforsch. 20b, 505 (1965).
- [4] *E. Thilo u. U. Schüller*, Angew. Chem. 75, 1175 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 742 (1963); Z. anorg. allg. Chem. 341, 293 (1965).
- [5] *E. J. Griffith u. R. L. Buxton*, Inorg. Chem. 4, 549 (1965).

$$\begin{array}{c}
 \text{2 } \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{ + 2 SbCl}_5 \longrightarrow \\
 \text{R}^2 \text{---} \text{R}^1 \\
 \text{(3)}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{O} \text{---} \text{C}^+ \text{---} \text{C}^{\bullet} \text{---} \text{O} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{R}^2 \quad \text{R}^1 \\
 \text{SbCl}_6^{\ominus} + \left[\begin{array}{c} \text{O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---OSbCl}_4 \\
 | \\
 \text{R}^2 \text{---} \text{C}^{\bullet} \text{---} \text{R}^1 \\
 | \\
 \text{O} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{O} \text{---} \text{C}^+ \text{---} \text{C}^{\bullet} \text{---} \text{O} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{R}^1 = \text{CH}_3 \\
 \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5 \\
 \downarrow \text{---HCl} \\
 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \text{---} \text{SbCl}_3 \end{array}
 \end{array} \right]
 \end{array}$$

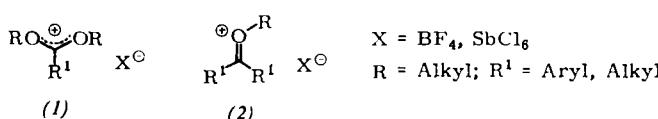


Ketal (3)		Reagents	(4). Ausb. (%)
R ²	R ¹		
CH ₃	CH ₃	BF ₃ /OR ₂	20
CH ₃	CH ₃	SbCl ₅	15
CH ₃	CH ₃	O(C ₂ H ₅) ₃ ⁺ BF ₄ ⁻	33
CH ₃	C ₂ H ₅	O(C ₂ H ₅) ₃ ⁺ BF ₄ ⁻	24 [a]
CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	O(C ₂ H ₅) ₃ ⁺ BF ₄ ⁻	19 [a]
C ₆ H ₅	CH ₃	BF ₃ /OR ₂	41
C ₆ H ₅	CH ₃	SbCl ₅	ca. 30
C ₆ H ₅	CH ₃	O(C ₂ H ₅) ₃ ⁺ BF ₄ ⁻	42
C ₆ H ₅	CH ₃	H(COOC ₂ H ₅) ₃ ⁺ SbCl ₆	49
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅ —C(O ₂ C ₂ H ₅)CH ₃ ⁺ SbCl ₆	52
C ₆ H ₅	CH ₃	p-CH ₃ —C ₆ H ₄ —C(O ₂ C ₂ H ₅)CH ₃ ⁺ SbCl ₆	38 [b]
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	O(C ₂ H ₅) ₃ ⁺ BF ₄ ⁻	24
C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇	O(C ₂ H ₅) ₃ ⁺ BF ₄ ⁻	< 5
p-CH ₃ —C ₆ H ₄	CH ₃	C ₆ H ₅ —C(O ₂ C ₂ H ₅)CH ₃ ⁺ SbCl ₆	10 [c]

Dialkoxycarbonium-Ionen aus Ketalen durch Alkyl-Abspaltung mit Carbonium-Ionen [1]

Von S. KOBUS¹ [**]

Während Dialkoxycarbonium-Salze (1) durch Umsetzung von Orthocarbonsäureestern mit Lewis-Säuren im allgemeinen in guten Ausbeuten erhalten werden^[2], sind Monoalkoxycarbonium-Salze (2) durch analoge Reaktion von Ketalen mit Lewis-Säuren nur in Ausnahmefällen zugänglich^[2b].



Wir haben beobachtet, daß Ketale bei der Einwirkung von Lewis-Säuren (SbCl_5 oder BF_3) in CH_2Cl_2 oder SO_2 bereits unterhalb Raumtemperatur unter zwischenmolekularer Alkylwanderung zu Dialkoxykarbonium-Ionen, also Carbonäurederivaten, und Äthern tertiärer Alkohole disproportionieren. Letztere gehen unter den Reaktionsbedingungen in Olefine über, die als Dimere oder Oligomere anfallen. Bei Verwendung cyclischer Ketale, z.B. (3) oder (5), können die

Ketal (5)		Reagents	(6), Aus. (%)
R ²	R ¹		
CH ₃	CH ₃	HC(OC ₂ H ₅) ₂ SbCl ₆	29
C ₆ H ₅	CH ₃	O(C ₂ H ₅) ₂ SbCl ₆	47
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ Br/AgBF ₄	35

[a] Das 2-Äthyl- bzw. 2-n-Amyl-dioxolanylium-Salz konnte NMR-spektroskopisch nur in Spuren nachgewiesen werden.

[b] Neben 25 % des *p*-Tolyl-Derivates (NMR-spektroskopische Analyse)

[c] Neben 45 % des Phenyl-Derivates (NMR-spektroskopische Analyse).

Dialkoxycarbonium-Salze, z.B. (4) oder (6), in kristalliner Form isoliert werden. Die Disproportionierung erfolgt auch bei Einwirkung von starken Alkylierungsmitteln, z.B. Trialkyloxonium- oder Dialkoxycarbonium-Salzen^[3] oder Alkylhalogenid-AgRE₄-Gemischen^[4], auf die Ketale

Die Ausbeute an Dialkoxy-carbonium-Salz hängt von der Struktur des Ketals ab. Die Reaktion verläuft besonders glatt bei Ketalen des Acetophenons, bei denen ausschließlich die Methylgruppe übertragen wird. Bei Homologen mit größeren Alkylresten ist die Ausbeute geringer. Abspaltung eines sekundären Alkylrestes, z.B. beim 2-Isopropyl-2-phenyldioxolan, gelingt nur noch in geringem Maße. Ketale von Dialkylketonen liefern die cyclischen 2-Alkyl-dialkoxy-carbonium-Salze durchweg nur mit mäßigen Ausbeuten. Bei Ketalen un-