

Journal of Organometallic Chemistry, 125 (1977) 199–207
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SCHWEFELHALTIGE BLEI(IV)-HETEROCYCLEN

M. WIEBER* und U. BAUDIS

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 9. Juli 1976)

Summary

The synthesis of 2,2-diorgano-1,3,2-dithiaplumbolones, -plumbolanes and -perhydroplumbines from diorganolead dichlorides and dithiols or their disodiumsalts is described and the thermal stability of the compounds is discussed.

Zusammenfassung

Die Synthese von 2,2-Diorgano-1,3,2-dithiaplumbolen, -plumbolanen und -perhydroplumbinen aus Diorganobleidichloriden und Dithiolen bzw. deren Dinatriumsalzen wird beschrieben und die thermische Beständigkeit der Verbindungen diskutiert.

Einleitung

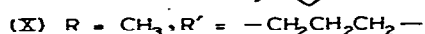
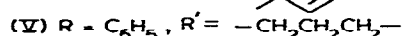
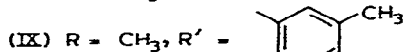
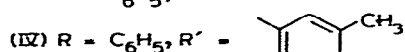
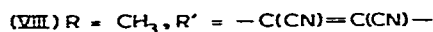
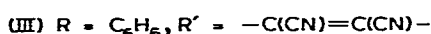
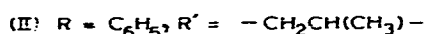
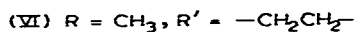
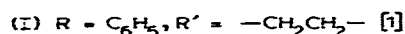
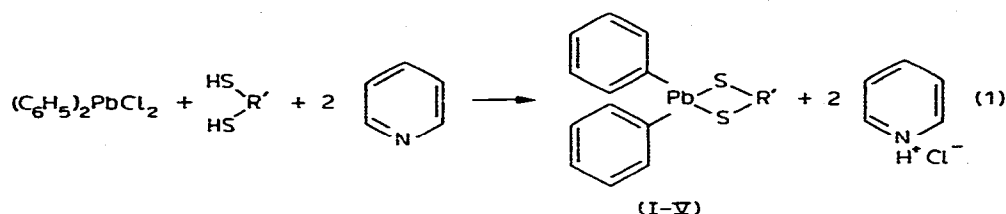
Die wenigen bekannten offenkettigen Verbindungen des Typs $(C_6H_5)_2Pb(S-R)_2$ sind als recht instabil hinsichtlich einer Zersetzung unter Disproportionierung beschrieben worden [1]. Die bislang einzige bekannte cyclische Verbindung der

Art $R_2Pb \begin{array}{c} \diagup S \diagdown \\ \diagdown S \diagup \end{array} R'$ ist das 2,2-Diphenyl-1,3,2-dithiaplumbolan, das 1965 darge-

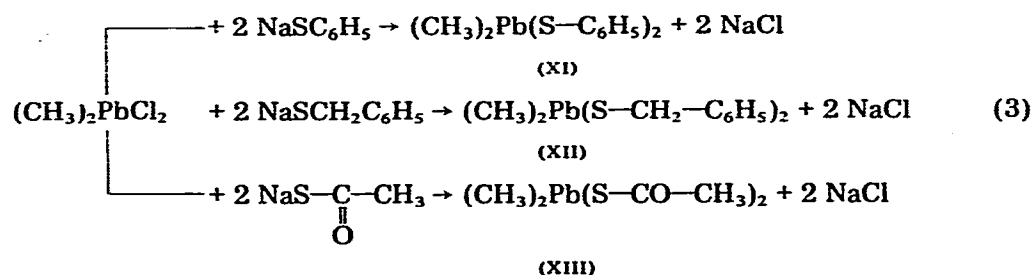
stellt wurde [1]. Analoge Verbindungen, bei denen statt der Phenylgruppen Alkylreste an das Pb-Atom gebunden sind, kennt man noch nicht.

Ergebnisse und Diskussion

Bei unseren Untersuchungen über cyclische Ester und Thioester der Schwermetalle gelang die Synthese einiger neuer metallorganischer Heterocyclen des vierbindigen Bleis nach Gl. 1 und 2.



Auch drei offenkettige Verbindungen mit je zwei Methylgruppen am Pb-Zentralatom konnten hergestellt werden (Gl. 3).



Die phenylsubstituierten Verbindungen I–V können auch durch Umsetzung von Diphenylbleidichlorid mit den Dinatriumsalzen der entsprechenden Dithiole in geeigneten Lösungsmitteln dargestellt werden. Diese Möglichkeit bietet jedoch hinsichtlich Ausbeute und Reinheit der Verbindungen keine wesentlichen Vorteile gegenüber der Umsetzung nach Gl. 1. Im Gegensatz dazu lassen sich die methylsubstituierten Verbindungen VI–XIII nicht durch eine zu Gl. 1 analoge Umsetzung von Dimethylbleidichlorid mit den entsprechenden Thiolen bzw. Dithiolen unter Zusatz der Hilfsbase Pyridin darstellen. Statt dessen beobachtet man bei dieser Reaktionsführung in allen Fällen (im inerten Lösungsmittel Benzol) bei Pyridinzusatz einen mehr oder weniger stürmischen Zerfall des Reaktionsgemischs, bei dem eine Gasentwicklung auftritt. Das komplizierte Gemisch der festen und gasförmigen Produkte konnte noch nicht in allen Fällen aufgetrennt werden, so dass sich auch die Zerfallsprodukte nicht eindeutig identifizieren liessen. Auf jeden Fall lässt sich die Erscheinung nicht mit einer etwaigen Instabilität der bei der Umsetzung primär eventuell gebildeten Ver-

bindungen VI–XIII erklären, da letztere nach Gl. 2 und Gl. 3 aus den Natriumsalzen der entsprechenden Thiole gut darstellbar sind und ein recht eindeutiges Zersetzungsverhalten unter kontrollierten Bedingungen zeigen (siehe Gl. 4).

Eher dürfte die beobachtete Erscheinung auf den Zerfall des Ausgangssubstrats (Dimethylbleidichlorid) oder eventueller komplexer Zwischenstufen zurückzuführen sein, der durch den Zusatz des Donors Pyridin eingeleitet wird. In diesem Zusammenhang sei auf Arbeiten von Huber et al. [2,3] hingewiesen, in denen die Bedeutung leicht polarisierbarer Anionen und die Rolle des Pyridins beim Zerfall von Me_2PbCl_2 in CH_3Cl , Me_3PbCl und PbCl_2 eingehend untersucht wurde. Andere Autoren beobachteten allerdings auch weitere Zerfallsmöglichkeiten leicht zersetzlicher Dialkylblei(IV)-Verbindungen, z.B. Alkanabspaltung und Disproportionierungsreaktionen [10–13].

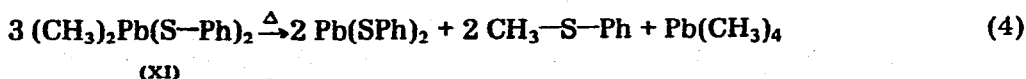
Schliesslich dürften auch Redoxreaktionen (Reduktion Pb(IV) zu Pb(II) und Oxidation der Thiole zu Disulfiden) sowie Folgereaktionen der entstandenen Zerfallsprodukte nicht ausgeschlossen sein.

Eigenschaften der Verbindungen I–XIII

I, II, V–VII, X–XIII stellen farblose, gut umkristallisierbare Substanzen dar, die Plumbole III, IV, VIII und IX sind gelb gefärbt. Alle Verbindungen sind thermolabil und besonders gegen Lichteinwirkung empfindlich. Bei der Synthese wird im allgemeinen bei Raumtemperatur gearbeitet und zur Reinigung aus niedrig siedenden Lösungsmitteln (meist n-Hexan, Petroläther oder Äthanol) rasch und schonend umkristallisiert. Die farblosen Kristallnadeln der Verbindungen V–VII, X–XII färben sich infolge allmählicher Zersetzung bei Raumtemperatur und am Licht bald gelb. IX ist gegen Erwärmen in Lösung empfindlich und zersetzt sich dabei unter Abscheidung eines orangefarbenen Niederschlags. Ein gewisser Stabilitätsunterschied besteht zwischen den phenyl- und den methylsubstituierten Verbindungen: Während erstere verschlossen und lichtgeschützt bei Raumtemperatur einige Zeit haltbar sind, zersetzen sich letztere unter den gleichen Bedingungen recht bald.

Die thermoanalytische Untersuchung ergab z.B. für das 4,5-Dicyano-2,2-dimethyl-1,3,2-dithiaplumbol (VIII) einen Zersetzungspunkt von 126°C , während das entsprechende phenylsubstituierte Plumbol III erst bei 196°C zerfällt. Ein geringes Absinken der Stabilität offenbart sich auch beim Übergang vom fünf- zum sechsgliedrigen Heterosystem: So schmilzt I bei 135°C ohne nennenswerte Zerfallserscheinungen, V dagegen bei 85°C unter vollständiger Zersetzung. Ähnliche Verhältnisse findet man bei den Ringen VI und X.

Der Zerfall der offenkettigen Verbindung XI wurde genauer untersucht und geklärt (Gl. 4):

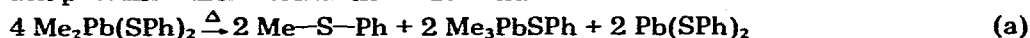


Diese Reaktion erfolgt bei längerem Erhitzen von XI gelöst in $\text{DMSO}-d_6/\text{CCl}_4$ oder beim Schmelzen der reinen Substanz. Methylphenylthioäther kann beim Schmelzen der Substanz als farblose Flüssigkeit beobachtet werden, die sich abdestillieren und NMR-spektroskopisch untersuchen lässt. $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ destilliert

zusammen mit $\text{CH}_3\text{—S—Ph}$ über und gibt sich im NMR-Spektrum neben dem Methylphenylthioäther durch ein Singulett bei δ 0.70 ppm (in CCl_4) zu erkennen, das von zwei Kopplungssatelliten mit $^2J(^{207}\text{Pb—C—}^1\text{H})$ 60 Hz begleitet ist.

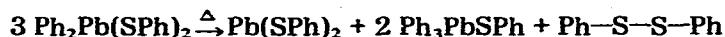
Das Entstehen von $\text{Pb}(\text{SPh})_2$ lässt sich NMR-spektroskopisch und thermoanalytisch beweisen. Im Thermogramm findet man den Schmelzpunkt des $\text{Pb}(\text{SPh})_2$ bei 197°C (Lit. [4] $195\text{—}196^\circ\text{C}$). Ein Vergleich mit den Spektren und physikalischen Daten authentischer Proben von $\text{Pb}(\text{SPh})_2$, $\text{CH}_3\text{—S—Ph}$ und $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ zeigte die Identität der Substanzen.

Die Struktur der beim Schmelzen oder Erhitzen der übrigen, ringförmigen Verbindungen entstehenden Zersetzungsprodukte wurde noch nicht in allen Fällen eindeutig geklärt und ist Gegenstand zukünftiger Untersuchungen. Wahrscheinlich erfolgt der Zerfall analog zu Gl. 4, wobei jedoch unlösliche polymere Blei(II)-Verbindungen entstehen. Der Zerfallsmechanismus nach Gl. 4 steht im Einklang mit dem von Huber et al. [2] untersuchten Zerfall von Dimethylbleidichlorid in wässriger Lösung. Die Stöchiometrie der Gl. 4 kommt durch folgenden postulierbaren Mechanismus zustande:



($\text{Me} = \text{—CH}_3$, $\text{Ph} = \text{—C}_6\text{H}_5$)

Reaktion 4 entspricht nicht dem Zerfall der analogen phenylsubstituierten Verbindung, der bereits 1965 untersucht wurde und in anderer Weise abläuft [1]:



Spektren

Die Massenspektren aller Verbindungen ausser V und XII zeigen das Signal des Molekülions und wurden vorläufig nur zur Ermittlung des Molekulargewichts, zur Reinheitskontrolle und zum Nachweis des monomeren Vorliegens der Verbindungen in der Gasphase herangezogen.

Die ^1H -NMR-Spektren entsprechen in allen Fällen den erwarteten Werten (siehe Beschreibung der Versuche). Eine gewisse Beachtung verdient die Kopplung, die in den Verbindungen VI—XIII zwischen dem Bleiisotop ^{207}Pb (22.6% Häufigkeit, Kernspin $I = 1/2$) und den ^1H -Atomen der an das Pb-Atom gebundenen Methylgruppen auftritt. Der Wert der Kopplungskonstante $^2J(^{207}\text{Pb—C—}^1\text{H})$ von 67 Hz im Falle der Verbindung XI lässt auf eine weitgehend tetraedrische Umgebung des Pb-Atoms schliessen [5—9]. Dieser Wert steigt im Falle des Sechsrings X auf 70 Hz und im Falle der Fünfringe VI und VII auf 73 Hz, wohl entsprechend einer durch die Ringbildung verursachten zunehmenden Deformierung der Bindungswinkel am Pb-Atom. Diese Werte wurden in CCl_4 gemessen. Dagegen dürften die weit grösseren Kopplungskonstanten von 102 und 120 Hz, die man bei den Plumbolen VIII und IX findet, vorwiegend auf einen durch das Lösungsmittel $\text{DMSO-}d_6$ hervorgerufenen Solvatationseffekt zurückzuführen sein.

Die Ringprotonen von I und VI stellen sich als scharfe Singuletts dar, was auf eine rasche Konformationsänderung des gewinkelten Fünfringes bei Raumtemperatur schliessen lässt.

In der Verbindung VII ist der sterische Einfluss der C—CH₃-Gruppe über den Ring hinweg zu gering, um im Lösungsmittel CCl₄ oder Benzol eine magnetische Nichtäquivalenz der beiden an das Pb-Atom gebundenen Methylgruppen herbeiführen zu können. Letztere zeigen daher im Spektrum ein scharfes Singulett, das von den beiden ²⁰⁷Pb—C—¹H-Kopplungssatelliten begleitet ist.

Beschreibung der Versuche

Die C- und H-Analysen wurden durch Verbrennungsanalyse ermittelt. Die Bleibestimmungen wurden mittels Atomabsorptionsspektrometrie in Emission (Atomic Absorption Spectrophotometer 1233, Beckman) durchgeführt. Schmelz- und Zersetzungspunkte bestimmten wir thermoanalytisch (Thermal Analyzer Mod. 990 DuPont).

Die ¹H-NMR-Spektren wurden bei 60 MHz und Raumtemperatur mit TMS als internem Standard aufgenommen (Varian T-60). Die Signale liegen bei tieferem Feld und sind in δ-Werten angegeben. (Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet; q = Quintett, m = Multipl.)

Molekülmassen sind den Massenspektren entnommen (Massenspektrograph CH 7 Varian MAT, Bremen) * und beziehen sich auf das häufigste Bleisotop ²⁰⁸Pb.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach allgemein üblichen Methoden gereinigt und getrocknet, Dimethyl- und Diphenylbleidichlorid wurden nach bekannten Methoden dargestellt [14,15], ebenso das Dinatriumsalz des 1,2-Dicyano-1,2-dimercaptoäthens [16]. Die Natriumsalze der übrigen Thiole und Dithiole wurden, sofern nicht anders angegeben, durch Zutropfen des entsprechenden Thiols zu der stöchiometrischen Menge Natrium in flüssigem Ammoniak dargestellt.

Die analytischen Daten der Verbindungen sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Methode A (Zur Darstellung der Verbindungen I, II, IV und V)

In einem 100-ml-Kolben suspendiert man 10 mmol Diphenylbleidichlorid (4.34 g) in etwa 50 ml wasserfreiem Benzol und fügt 10 mmol des entsprechenden 1,2- bzw. 1,3-Dithiols zu. Unter Rühren tropft man 2.0 g (geringer Überschuss) gereinigtes Pyridin in etwa 10 ml Benzol zu. Zur Vermeidung von Lichteinwirkung wird der Reaktionskolben mit Aluminiumfolie umwickelt. Nach vier- bis zehnstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird vom gebildeten Pyridiniumhydrochlorid abfiltriert und das Lösungsmittel aus dem Filtrat mit der Ölpumpe bei Raumtemperatur abgezogen. In den Fällen I und II bleibt dabei ein farbloses Öl zurück, das auf Zugabe von n-Hexan und nach Anreiben mit einem Glasstab erstarrt. Dieses Rohprodukt kann aus n-Hexan oder Ligroin umkristallisiert werden, langes und starkes Erhitzen ist dabei zu vermeiden.

Im Falle der Verbindungen IV und V zieht man, zur Erhöhung der Ausbeute, das Lösungsmittel ohne vorherige Filtration vom Pyridiniumhydrochlorid ab und erhält IV sehr rein durch mehrmalige Umkristallisation des Rückstands aus wasserfreiem Äthanol. V lässt sich durch Umkristallisation des Rückstands aus

* Wir danken Herrn Dipl.-Chemiker N. Pelz für die Aufnahme der Massenspektren.

TABELLE 1

ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN

Verbind- ung	Mol.-Masse gef. (ber.)	Elementaranalyse gef. (ber.) (%)				
		C	H	N	Pb	S
I	454 (453.4)	37.2 (37.1)	3.07 (3.09)		45.5 (45.7)	14.3 (14.1)
II	468 (467.5)	38.5 (38.5)	3.41 (3.45)		44.9 (44.3)	13.2 (13.7)
III	502 (501.4)	37.7 (38.3)	2.20 (2.01)	5.44 (5.58)	40.9 (41.4)	12.2 (12.7)
IV	516 (515.5)	43.7 (44.2)	3.17 (3.12)		38.9 (40.2)	12.0 (12.4)
V	— (467.5)	38.8 (38.5)	3.55 (3.45)		44.0 (44.3)	13.2 (13.7)
VI	330 (329.4)	14.6 (14.6)	3.02 (3.06)		61.9 (62.9)	19.5 (19.5)
VII	344 (343.4)	17.7 (17.5)	3.32 (3.52)		60.8 (60.5)	18.8 (18.7)
VIII	378 (377.4)	19.0 (19.1)	1.63 (1.59)	7.46 (7.41)	55.9 (55.0)	17.6 (16.9)
IX	392 (391.4)	27.4 (27.6)	2.81 (3.07)		50.9 (52.9)	15.2 (16.3)
X	344 (343.4)	17.9 (17.5)	3.61 (3.52)		59.2 (60.5)	18.0 (18.6)
XI	456 (455.4)	36.9 (36.9)	3.46 (3.53)		45.7 (45.6)	14.7 (14.0)
XII	— (483.5)	39.6 (39.7)	4.14 (4.16)		42.4 (42.8)	12.2 (13.2)
XIII	388 (387.4)	18.6 (18.6)	3.07 (3.11)		52.8 (53.5)	16.0 (16.5)

CHCl_3 oder, in etwas geringerer Ausbeute, aber reiner, auch aus n-Hexan/Benzol (10 : 1) isolieren.

2,2-Diphenyl-1,3,2-dithiaplumbolan (I) [1]. Aus 0.94 g 1,2-Äthandithiol (Merck). Reaktionszeit 10 h, Ausbeute 2.5 g (55%), farblose Kristallnadeln. Schmp. 135°C (Lit.-Schmp. 133°C). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ 3.44 ppm (s, S-CH_2 ; Kopplungssatelliten $^2J(^{207}\text{Pb-S-C-}^1\text{H})$ 78 Hz), 6.33–7.33 ppm (m, $\text{Pb-C}_6\text{H}_5$). Die S-CH_2 -Ringprotonen zeigen in CCl_4 , CDCl_3 und Benzol bei Raumtemperatur keine erkennbare Aufspaltung.

2,2-Diphenyl-4-methyl-1,3,2-dithiaplumbolan (II). Aus 1.08 g 1,2-Propandithiol (Merck). Reaktionszeit 10 h, Ausbeute 2.0 g (44%), farblose Kristallnadeln, gut löslich in CCl_4 , CHCl_3 , Benzol, Äthanol. Schmp. $81\text{--}83^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ 1.43 ppm (C-CH_3 , d, J 7 Hz), 3.0–4.1 ppm (S-CH- und S-CH_2 -, m), 6.3–7.7 ppm ($\text{Pb-C}_6\text{H}_5$, m).

2,2-Diphenyl-5-methyl-1,3,2-dithiabenzoplumbol (IV). Aus 1.56 g Toluol-3,4-dithiol (Merck). Reaktionszeit 6 h, Ausbeute 2.3 g (45%), leuchtend gelbe Kristallnadeln (aus Äthanol). Schmp. $158\text{--}160^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ 2.20 ppm (C-CH_3 , s), 5.8–7.3 ppm ($\text{Pb-C}_6\text{H}_5$ und $\text{C}_6\text{H}_3\text{S}_2$, m).

2,2-Diphenyl-1,3,2-dithiaperhydroplumbin (V). Aus 1.08 g 1,3-Propandithiol (Merck). Reaktionszeit 4 h, Ausbeute 1.5 g (32%), farblose Kristalle, mässig löslich in CHCl_3 , Äthanol, Benzol. Bei Raumtemperatur und am Licht zersetzlich. Schmp. $85\text{--}88^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.93 ppm (C-CH_2 , q, J

6 Hz), 3.46 ppm (S—CH₂, t, *J* 6 Hz; Kopplungssatelliten $^2J(^{207}\text{Pb—S—C—}^1\text{H})$ 90 Hz), 6.4–7.5 ppm (Pb—C₆H₅, m).

Methode B (Zur Darstellung der Verbindungen VI, VII, IX und X)

In einem 100-ml-Kolben suspendiert man 10 mmol Dimethylbleidichlorid (3.08 g) in einem geeigneten Lösungsmittel (siehe Beschreibung der einzelnen Verbindungen). Unter Rühren fügt man die stöchiometrische Menge (10 mmol) des Dinatriumsalzes des entsprechenden 1,2- oder 1,3-Dithiols fein pulverisiert bzw. gelöst zu. Das Reaktionsgemisch färbt sich im allgemeinen rasch dunkelbraun. Sofern nicht anders angegeben, wird 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt; dann erhitzt man kurzfristig bis zum beginnenden Sieden und filtriert heiss vom ausgefallenen NaCl und entstandenen braunen Nebenprodukten ab. Aus dem klaren Filtrat kristallisieren die Endprodukte beim langsamen Abkühlen auf –20°C in farblosen Kristallen aus, die in den meisten Fällen thermolabil und lichtempfindlich sind und sich bei Raumtemperatur unter Gelbfärbung zersetzen. Die Substanzen sind jedoch verschlossen und lichtgeschützt bei –20°C lange Zeit haltbar.

2,2-Dimethyl-1,3,2-dithiaplumbolan (VI). Aus 1.38 g Dinatrium-1,2-äthandithiolat. Lösungsmittel absol. Äthanol, Ausbeute 2.2 g (66%), farblose leicht zersetzliche Kristalle, umkristallisierbar aus Äthanol. Schmp. 107–108°C (Zers.). ¹H-NMR (CCl₄): δ 1.70 ppm (Pb—CH₃, s; Kopplungssatelliten $^2J(^{207}\text{Pb—C—}^1\text{H})$ 73 Hz), 3.26 ppm (S—CH₂, s; Kopplungssatelliten $^2J(^{207}\text{Pb—S—C—}^1\text{H})$ 70 Hz).

2,2,4-Trimethyl-1,3,2-dithiaplumbolan (VII). Aus 1.52 g Dinatrium-1,2-propandithiolat. Da VII aus Äthanol nicht umkristallisierbar ist und sich bei Abziehen des Lösungsmittels leicht zersetzt, wird die Synthese in n-Hexan/Ligroin (1 : 1) vorgenommen. Das Reaktionsgemisch wird 8 h bei Raumtemperatur gerührt, danach zum Sieden erhitzt und, wie beschrieben, filtriert. Ausbeute 2.3 g (67%), farblose Kristallnadeln, Schmp. 84–86°C (Zers.). ¹H-NMR (CCl₄): δ 1.36 ppm (C—CH₃, d, *J* 6.5 Hz), 1.70 ppm (Pb—CH₃, s; Kopplungssatelliten $^2J(^{207}\text{Pb—C—}^1\text{H})$ 72 Hz), 2.66–3.83 ppm (S—CH— und S—CH₂, m).

2,2,5-Trimethyl-1,3,2-dithiabenzoplumbol (IX). Aus 2.0 g Dinatrium-3,4-dithiolat. Lösungsmittel Aceton, Reaktionszeit 3 h; es wird nach leichtem Erwärmen filtriert und das Aceton bei Raumtemperatur an der Ölpumpe abgezogen. Rückstand mit wenig kaltem Methanol waschen und abfritten. Gelbes Kristallpulver, löslich in Aceton und DMSO, mässig löslich in Acetonitril, Äthanol und Methanol, unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln. Neigt beim längeren Erwärmen in Lösung zum Zerfall. Ausbeute 1.8 g (45%). Zers.-P. 93°C (exotherm). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆/CCl₄): δ 1.80 ppm (Pb—CH₃, s; Kopplungssatelliten $^2J(^{207}\text{Pb—C—}^1\text{H})$ 102 Hz), 2.10 ppm (C—CH₃, s), 6.16–6.40 ppm und 6.80–7.04 ppm (C₆H₃S₂, m).

2,2-Dimethyl-1,3,2-dithiaperhydroplumbin (X). Aus 1.52 g Dinatrium-1,3-propandithiolat. Lösungsmittel absol. Äthanol. Ausbeute 2.4 g (70%). In reinem Zustand völlig farblose, bis 1 cm lange Kristallnadeln, gut löslich in org. Lösungsmitteln, lichtempfindlich und thermolabil. Schmp. 98–99°C (Zers.). ¹H-NMR (CCl₄): δ 1.66 ppm (Pb—CH₃, s; Kopplungssatelliten $^2J(^{207}\text{Pb—C—}^1\text{H})$ 70 Hz), 1.60–2.00 ppm (C—CH₂, m; dieses Signal ist überlagert vom Singulett der Pb—CH₃-Protonen), 3.20 ppm (S—CH₂, t, *J* 6.5 Hz; Kopplungssatelliten $^2J(^{207}\text{Pb—S—C—}^1\text{H})$ 81 Hz).

Die Synthese der Plumbole III und VIII erfolgte in Anlehnung an Methode B, aber im wässrigen Medium

4,5-Dicyano-2,2-diphenyl-1,3,2-dithiaplumbol (III). 4.33 g (10 mmol) Diphenylbleidichlorid werden in ca. 40 ml Äthanol suspendiert. Dazu tropft man unter Rühren die berechnete Menge einer wässrigen Lösung des Dinatriumsalzes des 1,2-Dicyano-1,2-dimercaptoäthens, die nach einer bekannten Vorschrift hergestellt wurde [16]. In schwach exothermer Reaktion entsteht eine klare gelbe Lösung. Es wird filtriert und Äthanol und Wasser unter leichtem Erwärmen mit der Ölpumpe abgezogen, bis ein gelbes Kristallpulver ausfällt und das Volumen der eingeengten Lösung noch etwa 20 ml beträgt. Das Kristallpulver wird abgefrittet und mit Wasser und etwas eiskaltem Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man ein staubfeines gelbes Pulver, das sich leicht in Aceton, Acetonitril und DMSO löst, mässig löslich in Alkohol und unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln ist. Ausbeute 3.7 g (73%). Zers.-P. 196°C (exotherm). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ 6.9–8.2 ppm ($\text{Pb}-\text{C}_6\text{H}_5$, m).

4,5-Dicyano-2,2-dimethyl-1,3,2-dithiaplumbol (VIII). 3.08 g (10 mmol) Dimethylbleidichlorid werden in 30 ml Äthanol suspendiert, dann tropft man die berechnete Menge einer wässrigen Lösung des Dinatriumsalzes des 1,2-Dicyano-1,2-dimercaptoäthens [16] zu. In leicht exothermer Reaktion fallen goldgelbe Kristallnadeln aus, die nach kurzem Rühren des Reaktionsgemischs bei Raumtemperatur abgefrittet und im Vakuum getrocknet werden. (Bei längerem Rühren oder bei Erwärmen des wässrigen Reaktionsgemischs kann u.U. eine spontane Polymerisation unter Bildung einer gallertartigen Masse erfolgen.) Ausbeute 2.3 g (61%), goldgelbe Kristallnadeln, leicht löslich in Aceton und DMSO, mässig löslich in Acetonitril, Methanol und Äthanol. Zers.-P. 126°C (exotherm). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6/\text{CCl}_4$): δ 2.10 ppm ($\text{Pb}-\text{CH}_3$, s; Kopplungssatelliten $^2J(^{207}\text{Pb}-\text{C}-^1\text{H})$ 120 Hz).

Die offenkettigen Verbindungen XI, XII und XIII wurden ebenfalls in Anlehnung an Methode B auf folgende Weise dargestellt

Dimethylbis(phenylthio)plumban (XI). Aus 2.64 g Natriumphenylthiolat in absol. Äthanol. Reaktionszeit 15 Minuten. Ausbeute 3.2 g (70%), farblose Kristallnadeln, umkristallisierbar aus Äthanol oder Ligroin. Lichtempfindlich und thermolabil. Schmp. 89°C (Zers.). Im Thermogramm taucht bei 196–197°C der Schmp. des $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ auf (Lit.-Schmp. 195–196°C [4]), das durch Zerfall von XI beim Schmelzen entsteht. Der Schmp. einer aus Blei(II)-acetat und Thio-phenol hergestellten Probe von $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ lag bei 197°C. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ 1.30 ppm ($\text{Pb}-\text{CH}_3$, s; Kopplungssatelliten $^2J(^{207}\text{Pb}-\text{C}-^1\text{H})$ 66.5 Hz), 6.90–7.33 ppm ($\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$, m).

Bis(benzylthio)dimethylplumban (XII). Aus 0.46 g Natrium und 2.48 g Benzylmercaptan in 10 ml absol. Methanol wird eine Lösung von Natriumbenzylthiolat (20 mmol) hergestellt, die zur Suspension von 3.08 g Dimethylbleidichlorid (10 mmol) in n-Hexan getropft wird. Reaktionszeit 10 Minuten. Kurzfristig erwärmen und filtrieren. Beim Kühlen des Filtrats auf –20°C kristallisieren 2.5 g (51%) farblose, sehr leicht zersetzliche und äusserst unangenehm riechende Kristalle aus, die in vielen Lösungsmitteln gut löslich sind. Zers. ab 85°C (exotherm). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ 1.07 ppm ($\text{Pb}-\text{CH}_3$, s; Kopplungssatelliten $^2J(^{207}\text{Pb}-\text{C}-^1\text{H})$ 71 Hz), 4.04 ppm ($\text{S}-\text{CH}_2$, s; Kopplungssatelliten $^2J(^{207}\text{Pb}-$

S—C—¹H) 66 Hz), 6.9–7.3 ppm (C—C₆H₅, m).

Dimethylbleibis(monothio)acetat (XIII). Aus 0.46 g Natrium und 1.52 g Thioessigsäure in 10 ml absol. Methanol wird eine Lösung von Natriumthioacetat (20 mmol) hergestellt, die unmittelbar zur Suspension von 3.08 g Dimethylbleidichlorid (10 mmol) in n-Hexan getropft wird. Reaktionszeit 15 Minuten; Erwärmen, Filtrieren und Kühlen des Filtrats auf –20°C liefert 2.4 g (62%) farblose Kristalle, Schmp. 102°C. Die Substanz zerfällt exotherm beim Erhitzen auf 146°C. ¹H-NMR (CCl₄): δ 2.04 ppm (Pb—CH₃, s; Kopplungssatelliten ²J-(²⁰⁷Pb—C—¹H) 99 Hz), 2.33 ppm (CO—CH₃, s).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 W.E. Davidson, K. Hills und M.C. Henry, J. Organometal. Chem., 3 (1965) 285.
- 2 H.J. Haupt, F. Huber und J. Gmehling, Z. Anorg. Allg. Chem., 390 (1972) 31.
- 3 J. Gmehling und F. Huber, Z. Anorg. Allg. Chem., 393 (1972) 131.
- 4 R.A. Shaw und M. Woods, J. Chem. Soc. A, (1971) 1569.
- 5 H.P. Fritz und K.E. Schwarzhans, Chem. Ber., 97 (1964) 1390.
- 6 Y. Kawasaki, J. Organometal. Chem., 9 (1967) 549.
- 7 G.D. Shier und R.S. Drago, J. Organometal. Chem., 6 (1966) 359.
- 8 R. Bosco und R. Cefalu, J. Organometal. Chem., 26 (1971) 225.
- 9 R.J. Puddephatt und G.H. Thistlethwaite, J. Chem. Soc. D, (1972) 570.
- 10 K. Moedritzer, Organometallic Chem. Rev., 1 (1966) 179.
- 11 G. Grüttner und E. Krause, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 49 (1916) 1425.
- 12 P.R. Austin, J. Amer. Chem. Soc., 54 (1932) 3287.
- 13 H. Gilman und L. Apperson, J. Org. Chem., 4 (1939) 162.
- 14 G. Grüttner und E. Krause, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 49 (1916) 1423.
- 15 W.C. Setzer, R.W. Leeper und H. Gilman, J. Amer. Chem. Soc., 61 (1939) 1609.
- 16 G. Bähr und G. Schleitzer, Chem. Ber., 90 (1957) 438.