



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 135288**

(51) Int. Cl.<sup>2</sup> C 07 F 7/24

(21) Patensøknad nr. 1876/69

(22) Inngitt 07.05.69

(23) Løpedag 07.05.69

(41) Alment tilgjengelig fra 11.11.69

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 06.12.76

(30) Prioritet begjært 10.05.68, 28.09.68, 26.02.69, Forbundsrepublikken  
Tyskland, nr. P 17 68 409, P 17 93 520, P 19 09 494

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av triorganobly-  
forbindelser.

(71)(73) Søker/Patenthaver CIBA-GEIGY AG,  
Klybeckstrasse 141,  
CH-4002 Basel,  
Sveits.

(72) Oppfinner HERMANN OTTO WIRTH, Bensheim-Auerbach,  
RUDOLF MAUL, Bensheim,  
HANS-HELMUT FRIEDRICH, Lindenfels,  
WILHELM HESS, Ober-Beerbach,  
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Cand. mag. Johan H. Gørbitz,  
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner M. Dub: "Organometallic Compounds", Bd. II (1967),  
s. 573-78.

Oppfinnelsen angår en enkel, effektiv og alment anvendelig fremgangsmåte til fremstilling av triorganoblyforbindelser. Denne fremgangsmåte utgår fra spaltning av heksaorganodiblyforbindelser.

Triorganoblyforbindelser er virksomme biocider. Forskjellige forbindelser kan også brukes som slitasjehemmende tilsetninger, til smøremidler eller som middel mot viltskader henholdvis gnagerangrep.

Ifølge oppfinnelsen fremstilles triorganoblysalter av organiske og uorganiske syrer som f.eks. triorganoblyulfonat, triorganoblymerkaptider, triorganoblyimider, triorganoblycyanider og triorganoblyhydroksyder.

Som teknikkens stand kan anføres følgende: (De i parentes tilføyde tall henviser til litteraturfortegnelsen i slutten av beskrivelsen).

Fremstillingen av trialkylblyforbindelser skjedde tidligere nesten utelukkende over bis-triorganoblyoksydene henholdsvis bis-triorganoblyhydroksyd, som på sin side måtte vinnes fra de tilsvarende heksaorganodiblyforbindelser ved oksydativ spaltning med ozon eller permanganat. Dette er en ganske tungvint metode. Andre kjente fremgangsmåter har bare akademisk interesse og er ikke brukbare for industriell fremstilling.

I butylrekken kan følgende eksempler tas fra litteraturen: tri-n-butylbly-p-toluensulfonat (1), tri-n-butylbly-1,2,3-benzotriazolid (2) og tri-n-butylbly-imidazolid. Fremstillingen av tri-n-butylbly-hydroksyd er beskrevet i (3).

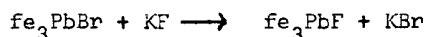
Ved trifenyloblyforbindelsene beror de viktigste fremgangsmåter likeledes på omsetningen av trifenyloblyhydroksyd med de tilsvarende syrer, merkaptaner eller aminer. Fremstillingen av trifenyloblyhydroksyder henholdsvis bis-trifenyloblyoksyd er ganske kostbar og omstendelig (4). Som eksempler kan her anføres:

Trifenylobly-etylmerkaptid (5), trifenylobly-tiofenolat (6), trifenylobly-imidazolid (6), trifenylobly-1,2,3-benzimidazolid (6), trifenylobly-3-amino-1,2,4-triazolid (6) og trifenyloblyklorid (7).

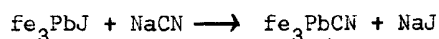
Det er videre kjent å spalte heksaorganodiblyforbindelser med underklorosyre (HOCl) eller også med elementært klor ved lavere temperaturer. Disse fremgangsmåter fører dog bare til triorganoblyklorider som det bare er liten teknisk interesse for og som i den alifatiske rekken ennå er temmelig ustabile. Omvandlingen av disse klorider til de tilsvarende acylater er meget komplisert.

Til fremstilling av trialkylblyacetater er det kjent å omsette heksaalkyldiblyforbindelser med en blanding av hydrogenperoksyd og iseddik. Denne fremgangsmåte har dog den svakhet at den har lange reaksjonstider og gir dårlig utbytte. For fremstillingen av triaryloblyacetater er denne fremgangsmåte overhodet ikke brukbar.

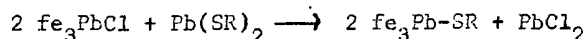
For fremstilling av trifenylobly-fluorider er videre følgende omsetning kjent:



Men da trifenyloblybromid er vanskelig tilgjengelig, har denne reaksjon ingen praktisk betydning. Det samme gjelder for den etter følgende reaksjonsligning kjente fremstilling av trifenyloblycyanid (10):



Tilslutt kan det også nevnes en fremstillingsmetode for trifenyloblymerkaptider, for hvilken følgende reaksjonsligning gjelder (10).



Denne fremgangsmåte kan på grunn av sin omstendelighet ikke oppnå

praktisk betydning.

En enkel fremstillingsmetode for alle typer av triorganoblyforbindelser fantes hittil ikke.

Det er formålet for oppfinnelsen å skaffe en alment anvendelig fremgangsmåte til fremstilling av triorganoblyforbindelser, som er enkel og gjennomførbare med forholdsvis små omkostninger og som fører til gode utbytter. Som utgangstoffer anvendes de tilsvarende heksaorganodiblyforbindelser.

Gjenstand for oppfinnelsen er en fremgangsmåte for fremstilling av triorganoblyforbindelser med den generelle formel:



hvor R betegner en fenyl-, tolyl- eller lavere alkylrest med 1-4 karbonatomer, og X betegner en eventuelt med halogen eller lavere alkyl substituert alifatisk eller aromatisk karboksylsyre- eller sulfonsyre- eller mineral-syre- eller tiolgruppe en OH- eller CN-gruppe, en eventuelt med halogen substituert fenolrest eller en tiolenolrest, en tiokarbamid-syre- eller tetrafluorborsyre- eller en heksafluorkiselsyre- eller resten av et eventuelt kondensert heterocyklisk amin.

Denne fremgangsmåte er karakterisert ved at den tilsvarende heksaorganodiblyforbindelse  $R_3Pb-PbR_3$  spaltes ved hjelp av en ekvimolar mengde av en alifatisk eller aromatisk perkarboksylsyre, idet spaltningen gjennomføres i surt miljø i nærvær av en forbindelse EX som inneholder den som substituent X ønskede resten, eller en forbindelse MeX, hvor Me betegner et alkali- eller jordalkalimetallatom, idet det per mol heksaorganodiblyforbindelse tilsettes 2 mol av forbindelsen inneholdende X, og idet

a) hvis forbindelsene EX resp. MeX ikke er inerte overfor den anvendte perkarboksylsyre, omsettes begge spaltningssdelene av heksaorganodiblyforbindelsen først ved syretilsetning til triorganoblyacylat, hvorefter dette mellomprodukt uten isolering tilsettes nevnte forbindelse inneholdende X for videre omsetning, eller

b) hvis forbindelsene EX resp. MeX ikke er bestandige i surt medium eller ikke reagerer i slikt medium eller den ønskede triorganoblyforbindelsen ikke er bestandig i surt medium, foretas først omsetning til triorganoblyacylat som angitt ifølge a), hvorefter reaksjonsblandingen tilsettes natriumkarbonat, og samtidig eller umiddelbart derefter tilføres forbindelsen inneholdende X.

Spaltningen kan prinsipielt foretas med enhver perkarboksylsyre, foretrukket er pereddiksyre. Eksempler på ytterligere karboksylsyrer er: peredd-

135288

iksyre, monoklorpereddiksyre, trifluorpereddiksyre, fenylpereddiksyre, per-smörtsyre, perkaprylsyre, perlaurinsyre, perpalmitinsyre, per-2-etylheksansyre, permaleinsyre, perbenzoesyre, monoperftalsyre.

For fremstilling av biocider har f.eks. følgende syrer vist seg fordelaktige: trikloreddiksyre, trifluoreddiksyre, toluensulfonsyre, dinitrofenol, pentaklorfenol, fluorhydrogensyre, tetrafluorborsyre, heksafluorkiselsyre.

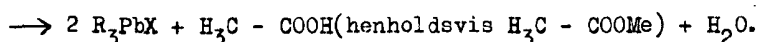
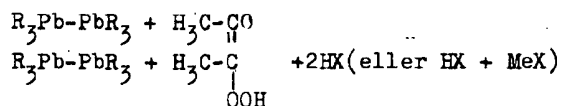
For gjennomføring av fremgangsmåten er det fordelaktig at heksaorganodiblyforbindelsen foreligger i et løsningsmiddel. Dette løsningsmiddel må løse heksaorganodiblyforbindelsen i tilstrekkelig grad og dessuten være tilstrekkelig inert overfor persyren.

Egnede løsningsmidler er f.eks.: aromatiske hydrokarboner som benzen, toluen, xylen, klorbenzen, diklorbenzen; alifatiske hydrokarboner som heksan, cykloheksan, tetraklorkarbon, kloroform, metylenklorid, trikloretylen; etere som dietyleter, dibutyleter, dioxan, tetrahydrofuran, anisol; alkoholer som etanol, butanol, isopropanol; ketoner som aceton og metyletylketon.

Det kan også arbeides i nærvær av vann, f.eks. for fortynning av perkarboksylsyren ellø ved anvendelse av forbindelsen MeX.

Tilsetning av perkarboksylsyren, eventuelt i nærvær av forbindelser som bærer substituenten X, skjer hensiktsmessig under røring og kjøling av mediet som inneholder heksaorganodiblyforbindelsen. Forbindelsen med substituenten X kan også foreligge sammen med heksaorganodiblyforbindelsen. I begge tilfeller er det hensiktsmessig å oppvarme i kort tid etter tilsatsen av perkarboksylsyren for å fullføre omsetningen.

Omsetningen fullføres ved anvendelse av pereddiksyre etter følgende alminnelige ligning (X er den ønskede rest hos triorganobly):



For hvert mol heksaorganodiblyforbindelse er det altså nødvendig med et mol perkarboksylsyre og to mol av forbindelsen HX henholdsvis et mol HX og et mol MeX. Spaltningsreaksjonen skjer bare i surt, gunstigst i svakt surt miljø, da bireaksjoner undertrykkes i sistnevnte tilfelle. Blir forbindelsen HX tilsatt som salt, må en alikvot fri syre, fortrinnsvis eddiksyre, tilsettes.

Bestemmende for det enhetlige forløp av reaksjonen er forskjellen i bindingsstyrke mellom på den ene side triorganoblyrest og acetat- henholdsvis

acylatanion og på den annen side mellom triorganoblyrest og den som substituent ønskede anion X. Acylatbindingen er relativt svak, og når det er tilstrekkelig av anion X tilstede, blir bare den ønskede triorganoblyforbindelse dannet. Forløpet av reaksjonen blir også begunstiget når anionet X har en høyere affinitet til triorganoblyresten enn det anvendte acylat-ion. Dessuten kan løselighetsforskjeller influere på omsetningen. I almenhet blir dannelsen av den forbindelse begunstiget som har den minste løselighet i reaksjonsmediet. Det finnes imidlertid unntagelser. Eksempelvis fullføres omsetningen av heksafenyldibly i tetrahydrofuran til fordel for kloridet, selv om acetatet er vesentlig mindre løselig i dette løsningsmiddel.

Ved omsetning av karboksylsyrer består ingen nevneverdige forskjeller i bindingsfasthet for acylat-ioner til triorganoblyresten. Derfor blir i disse tilfeller reaksjonsforløpet i vesentlig grad bestemt av løselighetsforskjellen. Ved fremstilling av triorgano-blyacylater kan altså reaksjonen styres i ønsket retning ved egnet valg av reaksjonsmedium. Eksempelvis oppstår ved spaltning av heksafenyldibly ved hjelp av pereddiksyre i nærvære av sorbinsyre og ved anvendelse av petroleter som løsningsmiddel utelukkende sorbatet, da dette er tyngre løselig enn acetatet.

Noen eksempler på anioner som kan anvendes ifølge oppfinnelsen og som kan tilsettes i form av frie syrer eller salter, er: fluorid, klorid, perklorat, tetrafluorsorbat, heksafluorosulfonat, amidosulfonat, 2-hydroksetsulfonat, 3-hydroksetpropansulfonat.

Som nærmere beskrevet i utførelseseksemplene, ble følgende triorganoblyforbindelser, av hvilke de som er utstyrt med X) ennå ikke er beskrevet i litteraturen, fremstilt:

- trifenylobly-fluorid, sm.p. 315-320°C med spaltning (eks. 8)
- trifenylobly-klorid, sm.p. 208°C (eks. 9)
- bis-(trifenylobly)-heksafluorosilikat x), sm.p. > 320°C (eks. 11)
- trifenylobly-tetrafluoroborat x), sm.p. 320-325°C med spaltning (eks. 12)
- bis-(trifenylobly)-sulfat x), sm.p. 300°C (eks. 10)
- trifenylobly-sorbat x), sm.p. 172-174°C (eks. 23)
- tri-n-butylbly-fluorid, sm.p. 212°C med spaltning (eks. 1)
- bis-(tri-n-butylbly)-sulfat x), sm.p. 230°C med spaltning (eks. 2)
- trifenylobly-metansulfonat x), sm.p. > 300°C (eks. 20)
- trifenylobly-p-toluensulfonat x), sm.p. 229°C (eks. 22)
- trifenylobly-amidosulfonat x), sm.p. 240-250°C med spaltning (eks. 21)
- tributylbly-p-toluensulfonat x), sm.p. 79-81°C (eks. 4)
- bis-(tri-n-butylbly)-tereftalat, sm.p. 166-168°C (eks. 3).

135288

1  
6

Som nevnt ovenfor, kan også forbindelsene  $HX$  henholdsvis  $MeX$ , som ikke er inert overfor persyrer, f.eks. pereddiksyre, ifølge oppfinnelsen omsettes til de tilsvarende triorganoblyforbindelser. Dette gjelder fremfor alt for merkaptaner. I disse tilfeller blir det først omsatt fullstendig til acylat. Uten isolering av dette mellomtrinn kan så den videre omsetning til den forønskede triorganoblyforbindelse ansluttes. Det er altså nødvendig med supplerende fremgangsmåte-trinn. Ved denne arbeidsmetoden skal overskudd av perkarboksylsyre unngås.

Noen eksempler på forbindelser  $HX$  henholdsvis  $MeX$  som kan omsettes på denne måte, er:

Alkylmerkaptaner, som metyl-, etyl-, heksyl-, lauryl-, stearyl-, 2-etylheksylmerkaptan.

Tiofenoler, som tiofenol, tiokresoler, tiobifenyler.

Tiokarboksylsyreestere, som tioglykolsyreestere, tiopropionsyreestere.

Dialkyl-ditiokarbamater av alkali- og jordalkalimetaller.

Bromhydrogensyre, henholdsvis bromider av alkali- og jordalkalimetaller.

Jodhydrogensyre, henholdsvis jodider av alkali- og jordalkalimetaller.

Cyanhydrogensyre, henholdsvis cyanider av alkali- og jordalkalimetaller.

Som nærmere beskrevet i utførelseseksemplene, ble det fra slike forbindelser fremstilt følgende triorganoblyforbindelser, av hvilke de som er merket x) er nye:

trifenylobly-etylmerkaptid, sm.p.  $68-69^{\circ}C$  (eks. 16)

trifenylobly-laurylmerkaptid x), væske med  $n_D^{20} = 1,590$

trifenylobly-heksylmerkaptid x), væske med  $n_D^{20} = 1,625$

trifenylobly-tiofenolat, sm.p.  $105^{\circ}C$  (eks. 19)

trifenylobly-tiopropionsyre-i-oktylester x), væske med  $n_D^{20} = 1,600$  (eks. 15)

trifenylobly-dietylditiokarbamat x), sm.p.  $132^{\circ}C$  (eks. 14)

trifenylobly-cyanid, sm.p.  $278-280^{\circ}C$  med spaltning (eks. 13)

Som nevnt ovenfor, er surt miljø nødvendig for spaltningen av bly-bly-bindingen i heksaorganoblyforbindelsen. Det finnes imidlertid slike  $HX$ -respektive  $MeX$ -forbindelser, f.eks. amider, som ikke er stabile i surt miljø eller ikke reagerer med triorganoblykationen eller hvilke tilsvarende triorganoblyforbindelser ikke er stabile i surt miljø. Også i disse tilfeller blir ifølge oppfinnelsen først omsatt fullstendig med perkarboksylsyre til acylat. I tilslutning blir reaksjonsblandingen tilsatt natriumkarbonat. Samtidig eller umiddelbart etter kan tilsetningen av forbindelsen  $HX$  henholdsvis  $MeX$  følge.

Når reaksjonsblandingen etter acylatdannelsen omsettes med natrium-

hydroksyd, kaliumhydroksyd eller kalsiumhydroksyd, fås direkte triorganoblyhydroksydene. Denne fremgangsmåte er særlig interessant for fremstilling av trifenyloblyhydroksyd.

Eksempler på forbindelser  $HX$  henholdsvis  $MeX$  som kan omsettes på foran nevnte måte, er:

Aminer, førttrinnsvis sekundære aminer som imidazol, benztriazol, benzimidazol, aminotriazol;

amider som ftalimid, succinimid, acetamid;

hydroksyder av alkali- og jordalkalimetallene.

Som nærmere beskrevet i eksemplene, ble det fra slike forbindelser fremstilt følgende triorganoblyforbindelser:

trifenyloblyimidazolid, sm.p.  $266-268^{\circ}C$  (eks. 24)

trifenyloblybenztriazolid, sm.p.  $270^{\circ}C$  (eks. 25)

trifenylobly-3-amino-1,2,4-triazolid, sm.p.  $230^{\circ}C$  (eks. 26)

tributyloblyimidazolid, sm.p.  $47-49^{\circ}C$  (eks. 6)

tributyloblybenztriazolid, sm.p.  $96-97^{\circ}C$  (eks. 5)

trifenyloblyhydroksyd, sm.p.  $238^{\circ}C$  (eks. 7)

For fremstilling av triorganoblyacylater og blandingssalter bestående av triorganoblyacylater og triorganoblysalter av andre anioner, kan fremgangsmåten utføres slik at heksaorganodiblyforbindelsen omsettes med en perkarboksylsyre i nærvær av en ytterligere syre ( $HX$ ) og eventuelt løsningsmidler, hvorved det anvendes 1 mol perkarboksylsyre og 1 mol av den ytterligere syre ( $HX$ ) på 1 mol heksaorganodiblyforbindelse uten vesemlig overskudd.

For spaltnng av et molekyl heksaorganodiblyforbindelse er det nødvendig med bare 1 molekyl perkarboksylsyre. Perkarboksylsyren blir derved omdannet til den tilsvarende karboksylsyre, denne gir så det ønskede anion  $X$  og reagerer straks videre under dannelse av acylatet. For den fullstendige omdannelse av et molekyl heksaorganodiblyforbindelse i to molekyler triorganoblysalt, må derfor bare ett molekyl av ytterligere syre  $HX$  tilsettes. Når det som ytterligere syre tilsettes den til perkarboksylsyre tilsvarende karboksylsyre, oppnås et enhetlig produkt. Anvendes derimot en annen syre, oppstår imidlertid en blanding av triorganoblysalter, som i anvendelsesteknisk hensikt kan være en fordel. Derfor kan det tilføres karboksylsyrer, mineralsyrer, sulfonsyrer eller syrer av fenolisk natur. I alminnelighet er det fordelaktig å tilsette disse syrer i fortynnet tilstand. Tilsetning av ytterligere syre skjer fordelaktig i blanding med perkarboksylsyren.

For omsetning får perkarboksylsyren eventuelt innvirke som oppløsning på heksaorganodiblyforbindelsen. Den siste er fordelaktig oppløst i et løsningsmiddel. Ved liten løselighet kan det anvendes en suspensjon henholds-

135288

8

vis en løsning med bunnfall. Løsningsmidlene må være tilstrekkelig inerte overfor perkarboksylsyren og må dessuten oppvise en i det minste lav løseevne både for den heksaorganodiblyforbindelse som skal omsettes og for perkarboksylsyren. Det kan også anvendes enfasige blandinger av blandbare løsningsmidler eller flerfasige blandinger av ikke blandbare løsningsmidler.

For gjennomføring av fremgangsmåten lar man mest hensiktsmessig løsningen av perkarboksylsyren og den ytterligere syre (HX) fordelaktig under omrøring flyte ned i den eventuelt avkjølte løsning henholdsvis suspensjon av heksaorganodiblyforbindelsen. Syrene kan naturligvis også tilsettes som fast substans. Dersom syrene tilsettes i vandig løsning og det for heksaorganodiblyforbindelsen valgte løsningsmiddel ikke er blandbart med vann, må det to-fasige system omrøres godt.

Ifølge oppfinnelsen må syrene tilsettes i ekvimolare mengder eller bare med lite overskudd.

Ved visse perkarboksylsyrer, eksempelvis ved pereddiksyre, kan molforholdet av perkarboksylsyre til ytterligere syre være mindre enn 1. En slik blanding av syrer kan allikevel anvendes for den oksydative spaltning av heksaaryldiblyforbindelser til triarylblyalter, når tilsvarende forholdsregler treffes. Det kan skje på den måten at det velges et løsningsmiddel som reaksjonsmedium, i hvilket det dannede triarylblysalt er i hovedsak uløselig. Det faller da ut og er dermed unndratt videre angrep av syren. Etter en ytterligere fremgangsmåtevariant anvendes et tofasig reaksjonsmedium som oppviser en forskjellig fordelingskoeffisient for perkarboksylsyren og den ytterligere syre. For dette passer praktisk talt enhver kombinasjon av de ovennevnte løsningsmidler og vann forsåvidt som løsningsmidlene selv ikke er blandbare med vann og perkarboksylsyren som også den ytterligere syre oppviser en tilstrekkelig oppløselighet i vann. Prinsipielt er perkarboksylsyrene bedre løslige i organiske løsningsmidler enn de tilsvarende karboksylsyrer. Forskjellen er spesielt ved liten organisk rest bemerkelsesverdig stor. I den organiske fase som inneholder heksaaryldibly oppløst, og derfor er det hovedsakelige reaksjonsmedium, er ifølge dette den stasjonære konsentrasjon av perkarboksylsyre alltid større enn av karboksylsyre. Når det samtidig sørges for at det dannede triarylblysalt utskiller seg krystallint - noe som kan reguleres ved valg av løsningsmiddel - så oppnås også under disse forutsetninger utmerkede utbytter.

Ved spaltning av heksafenyldibly med en teknisk pereddiksyre (molforhold persyre til eddiksyre = 1:1,5) ble denne mulighet utnyttet med godt resultat. Toluen tjente derved som reaksjonsfase.

Ifølge oppfinnelsen ble f.eks. følgende triorganoblyacylater fremstilt, av hvilke de som er betegnet med x) er nye forbindelser:

135288

trifenylblyacetat, sm.p. 206-207°C (eks. 27)  
 trifenylyblybenzoat, sm.p. 122°C (eks. 28)  
 trifenylyblykaprylat x), sm.p. 135-136°C (eks. 29)  
 trifenylyblymonoftalat x), sm.p. med spaltning 320°C (eks. 30)  
 tri-p-tolylyblyacetat, sm.p. 159-160°C (eks. 33)  
 tri-p-tolylybly-2-etylheksoat x), sm.p. 102°C (eks. 34)  
 tributylyblyacetat, sm.p. 83-84°C (eks. 35)  
 trifenylyblylaurat, sm.p. 114-116°C (eks. 31)  
 trifenylyblymaleinat, sm.p. 204°C (eks. 32)

Fra mengden av triorganoblyforbindelser som kan fremstilles ifølge oppfinnelsen, skal i de følgende utførelseseksempler angis noen utvalgte forbindelser.

#### Eksempel 1

##### Tri-n-butylyblyfluorid

a) 72 vektdeler heksabutyldibly blir løst i 200 vektdeler toluen. Så blir 14,4 vektdeler pereddiksyre (50 %ig vandig løsning) og 20 vektdeler fluorhydrogensyre (40 %ig vandig løsning) tildryppet under røring og iskjøling ved 25 til 30°C. Derpå blir det omrørt videre ved romtemperatur i 20 min., løsningsmidlet avdestillert og resten opptatt i 200 vektdeler aceton. Det uløste reaksjonsprodukt blir avsuget og tørket.

Utbytte: 68 vektdeler (90% av teoretisk)

Smeltepunkt: 212°C (spaltning)

Pb beregnet 52,15%, funnet: 51,8%

b) Erstatter man pereddiksyre med persmørsyre, oppgår utbyttet til 93% av teoretisk.

#### Eksempel 2

##### Bis-(tri-n-butylybly)-sulfat

a) 21,2 vektdeler heksabutyldibly og 6,8 vektdeler kaliumhydrogensulfat blir suspendert i 100 vektdeler aceton og tilsatt 6,9 vektdeler pereddiksyre (55 %ig vandig løsning) i 20 vektdeler vann dråpevis og under røring ved romtemperatur. Så blir det oppvarmet under tilbakeløp i 45 min., avkjølt til 20°C og reaksjonsproduktet avsuget og tørket.

Utbytte: 21,8 vektdeler (91% av det teoretiske)

Etter omkrystallisering fra  $\text{CHCl}_3$  smelter substansen ved 230°C (spaltning).

Pb beregnet: 48,58% funnet: 48,2%

C " 33,88% " 34,25%

H " 6,38% " 6,44%

S " 3,50% " 3,76%

135288

10

b) Erstatte man kaliumhydrogensulfat med fortynnet svovelsyre, får man et utbytte på 82% av det teoretiske.

Eksempel 3

Bis-(tri-n-butylbly)-tereftalat

7,6 vektdele heksabutyldibly og 1,7 vektdele tereftalsyre blir suspendert i 50 vektdele aceton, og under omrøring blir en løsning av 1,4 vektdele pereddiksyre (55%ig vandig løsning) tildryppet ved romtemperatur. Så oppvarmes det i 60 minutter under tilbakeløp, avkjøles til 0°C, og reaksjonsproduktet avsuges og tørkes.

Utbytte: 8,2 vektdele (75% av det teoretiske)

Smeltepunkt: 166 - 168°C

Pb beregnet 41,72% funnet: 41,54%

Eksempel 4

Tri-n-butylbly-p-toluensulfonat

7,6 vektdele heksabutyldibly blir løst i 50 vektdele aceton, og under omrøring blir en løsning av 1,4 vektdele pereddiksyre (55 %ig vandig løsning) og 0,6 vektdele iseddik tildryppet ved romtemperatur. Det blir så etterrørt i 10 minutter og så tilsatt 3,8 vektdele p-toluensulfonsyre, oppvarmet i 30 minutter på tilbakeløp og løsningen inndampet til tørrhet i vakuum etter avkjøling. Resten blir omkrystallisert fra acetonitril.

Utbytte: 11 vektdele (97% av det teoretiske)

Smeltepunkt: 79-81°C (Litt. (1): 81-82°C)

Eksempel 5

Tri-n-butylbly-benzotriazolid

7,6 vektdele heksabutyldibly blir løst i 50 vektdele aceton og under omrøring blir det tildryppet en løsning av 1,4 vektdele pereddiksyre (55 %ig vandig løsning) og 0,6 vektdele iseddik ved romtemperatur. Det blir etterrørt i 10 minutter. Etter tilsetning av 2,4 vektdele benzotriazol og en løsning av 2,2 vektdele natriumkarbonat i 10 vektdele vann blir det oppvarmet under tilbakeløp i 30 minutter, avkjølt til 20°C, løsningen opptatt med 200 vektdele metylenklorid, den vandige fasen avskilt og den organiske fase inndampet til tørrhet i vakuum. Resten blir omkrystallisert i acetonitril.

Utbytte: 7,5 vektdele (76% av det teoretiske)

Smeltepunkt: 96-97°C (Litt. (2) : 103°C).

Eksempel 6

Tri-n-butylbly-imidazolid

Ved samme arbeidsmåte som i eksempel 5 blir 1,4 vektdele imidazol tilsatt i stedet for 1,2,3-benzotriazol.

Utbytte: 6,4 vektdele (72% av det teoretiske)

Smeltepunkt: 47-49°C (Litt. (2): 48-50°C).

Eksempel 7

Trifenylbly-hydroksyd

a) 44 vektdeler heksafenyldibly blir suspendert i 100 vektdeler aceton, og under omrøring blir en løsning av 6,9 vektdeler pereddiksyre (55 %ig vandig løsning) og 3 vektdeler iseddik tildryppet ved romtemperatur. Det blir etterrørt i 10 minutter og så tilsatt en løsning av 5 vektdeler natriumhydroksyd og 15 vektdeler vann. I tilslutning blir det oppvarmet i 20 minutter på tilbakeløp, avkjølt til 20°C, det utfelte produkt avfiltrert og tørket.

Utbytte: 44 vektdeler (97% av det teoretiske)

Smeltepunkt: 238°C (spaltning) (Litt. (11): 240°C spaltning).

b) Erstattes natriumhydroksydet med kalsiumhydroksyd oppnås et utbytte på 95% av det teoretiske.

Eksempel 8

Trifenylbly-fluorid

a) 219 vektdeler heksafenyldibly blir suspendert i 1250 vektdeler metanol, og under omrøring blir en løsning av 19,2 vektdeler pereddiksyre (50 %ig vandig løsning), 37 vektdeler fluorhydrogensyre (40 %ig vandig løsning) og 250 vektdeler vann tildryppet ved 30-40°C. Deretter blir det oppvarmet 1 time under tilbakeløp, avkjølt til 20°C og reaksjonsproduktet avsugget og tørket.

Utbytte: 227 vektdeler (99% av det teoretiske)

Smeltepunkt: 315-320°C (spaltning) (Litt. (8) 318°C).

b) Erstatning av pereddiksyren med perpropionsyre fører til et utbytte på 95% av det teoretiske.

Eksempel 9

Trifenylbly-klorid

21,9 vektdeler heksafenyldibly og 6,5 vektdeler kons. saltsyre blir suspendert i 100 vektdeler etanol. Denne blanding blir under omrøring tildryppet 3,5 vektdeler pereddiksyre (55 %ig vandig løsning) ved 20°C. Så blir det oppvarmet 30 minutter på tilbakeløp, avkjølt til 20°C og reaksjonsproduktet avsugget og tørket.

Utbytte: 23 vektdeler (97% av det teoretiske).

Smeltepunkt: 208°C (Litt. (7): 205°C).

Eksempel 10

Bis-(trifenylbly)-sulfat

21,9 vektdeler heksafenyldibly og 6,9 vektdeler kaliumhydrogensulfat blir suspendert i 100 vektdeler aceton. Ved 20°C blir under omrøring tilsatt dråpevis 3,5 vektdeler pereddiksyre (55 %ig vandig løsning) i 20 vektdeler

135288

12

vann. Det blir så oppvarmet under tilbakeløp i 30 minutter, avkjølt til 20°C og reaksjonsproduktet avsuget og tørket.

Utbytte: 23,9 vektdeler (100% av det teoretiske)

Smeltepunkt: > 300°C

Pb beregnet: 42,3 % funnet: 42,95%

C " 44,44% " 43,97%

H " 3,11% " 3,49%

#### Eksempel 11

##### Bis-(trifenylbly)-heksafluorosilikat

44 vektdeler heksafenylidibly blir suspendert i 100 vektdeler benzen, og under omrøring blir det tildryppet en løsning av 6,9 vektdeler pereddiksyre (55 %ig vandig løsning) og 23 vektdeler heksafluorokiselsyre (30 %ig vandig løsning) ved romtemperatur. Derpå blir det oppvarmet 2 timer under tilbakeløp, avkjølt til 20°C og reaksjonsproduktet avsuget og tørket.

Utbytte: 39 vektdeler (76% av det teoretiske)

Smeltepunkt: > 320°C

Pb beregnet: 40,7% funnet: 39,9%

#### Eksempel 12

##### Trifenylbly-tetrafluoroborat

Ved samme arbeidsmåte som i eksempel 11 blir 8,7 vektdeler fluoroborsyre anvendt i stedet for heksafluorokiselsyren.

Utbytte: 42 vektdeler (80% av det teoretiske)

Smeltepunkt: 320-325°C (spaltning)

Pb beregnet: 39,34% funnet: 38,9%.

#### Eksempel 13

##### Trifenylbly-cyanid

Til 44 vektdeler heksafenylidibly suspendert i 100 vektdeler aceton blir under omrøring tildryppet en løsning av 6,9 vektdeler pereddiksyre (55 %ig vandig løsning) og 3 vektdeler iseddik ved romtemperatur. Det blir etterrørt i 10 minutter og så tilsatt en løsning av 4,9 vektdeler natriumcyanid og 50 vektdeler vann, oppvarmet i 10 minutter under tilbakeløp, avkjølt til 10°C og reaksjonsproduktet avsuget og tørket.

Utbytte: 40 vektdeler (86% av det teoretiske).

En del blir omkrystallisert fra etanol/kloroform.

Smeltepunkt: 278-280°C (spaltning) (Litt. (9): 250°C spaltning).

Forskjellen mellom smeltepunktene beror meget sannsynlig på den høyere renhetsgrad for saltet etter oppfinnelsen.

Pb beregnet: 44,6 % funnet: 44,1 %

C " 49,12% " 49,46%

H	beregnet 3,25%	funnet: 3,25%
N	" 3,74%	" 3,02%

Eksempel 14Trifenylbly-dietylditiokarbamat

Til 44 vektdeler heksafenylidibly suspendert i 100 vektdeler aceton blir under røring tildryppet en løsning av 6,9 vektdeler pereddiksyre (55 %ig vandig løsning) og 3 vektdeler iseddik ved romtemperatur. Det blir omrørt ytterligere i 10 minutter, så tilsatt 22,5 vektdeler Na-dietylditiokarbamat og oppvarmet i 2 timer under tilbakeløp. Etter avkjøling til 20°C blir reaksjonsproduktet avsuget og omkrystallisert fra aceton.

Utbytte: 48 vektdeler (82% av det teoretiske) svakt gule krystaller.

Smeltepunkt: 132°C

Pb	beregnet: 35,3 %	funnet: 34,9 %
C	" 47,10%	" 47,38%
H	" 4,30%	" 4,40%

Eksempel 15Trifenylbly- $\beta$ -merkaptopropionsyre-2-etylheksaat

44 vektdeler heksafenylidibly blir suspendert i 100 vektdeler aceton, og under omrøring blir en løsning av 6,9 vektdeler pereddiksyre (55 %ig vandig løsning) og 3 vektdeler iseddik tildryppet ved romtemperatur. Det blir etterrørt i 10 minutter, så blir 17 vektdeler  $\beta$ -merkaptopropionsyre-i-oktylester og en løsning av 15 vektdeler natriumkarbonat i 20 vektdeler vann tilsatt, oppvarmet 10 minutter til 50°C, avkjølt til 20°C, det uløste avfiltrert og filtratet inndampet i vakuum.

Utbytte: 45 vektdeler (89% av det teoretiske) gulaktig væske

$n_D^{20}$  : 1.600

Pb beregnet: 31,5% funnet: 30,25%

Eksempel 16Trifenylbly-etylmerkaptid

44 vektdeler heksafenylidibly blir suspendert i 100 vektdeler aceton. Så blir en løsning av 6,9 vektdeler pereddiksyre (55 %ig vandig løsning) og 3 vektdeler iseddik tildryppet ved romtemperatur. Det blir etterrørt i 10 minutter, så tilsatt 6,2 vektdeler etylmerkaptan og en løsning av 15 vektdeler natriumkarbonat i 20 vektdeler vann, oppvarmet i 30 minutter på tilbakeløp, avkjølt til 0°C, det uløste avfiltrert og filtratet inndampet til tørrhet i vakuum. Resten blir omkrystallisert i etanol.

Utbytte: 42 vektdeler (84% av det teoretiske).

Smeltepunkt: 68-69°C (Litt.(5): 68°C).

Eksempel 17Trifenylbly-heksylmerkaptid

44 vektdeleer heksafenylidibly blir suspendert i 100 vektdeleer aceton. Så blir en løsnig av 6,9 vektdeleer pereddiksyre (55 %ig vandig løsnig) og 3 vektdeleer iseddik tildryppet ved romtemperatur. Det blir etterrørt i 10 minutter, så tilsatt 11,8 vektdeleer 1-heksan-tiol og en løsnig av 15 vektdeleer natriumkarbonat i 20 vektdeleer vann, oppvarmet i 10 minutter på tilbakeløp og løsningsmidlet avdestillert fra den klare løsnig i vakuum.

Utbytte: 48 vektdeleer (86% av det teoretiske) fargeløs væske.

$n_D^{20}$  : 1.625

Pb beregnet: 37,3% funnet: 36,5%.

Eksempel 18Trifenylbly-laurylmerkaptid

44 vektdeleer heksafenylidibly blir suspendert i 100 vektdeleer aceton. Så blir en løsnig av 6,9 vektdeleer pereddiksyre (55 %ig vandig løsnig) og 3 vektdeleer iseddik tildryppet ved romtemperatur. Det blir etterrørt i 10 minutter, så tilsatt 20,2 vektdeleer laurylmerkaptan og en løsnig av 15 vektdeleer natriumkarbonat i 20 vektdeleer vann, oppvarmet i 10 minutter på tilbakeløp og løsningsmidlet avdestillert fra den klare lysegule løsnig i vakuum.

Utbytte: 59 vektdeleer (93% av det teoretiske) svakt gul væske.

$n_D^{20}$  : 1.590

Pb beregnet: 32,3% funnet: 31,6%.

Eksempel 19Trifenylbly-tiofenolat

44 vektdeleer heksafenylidibly blir suspendert i 100 vektdeleer aceton. Så blir en løsnig av 6,9 vektdeleer pereddiksyre (55 %ig vandig løsnig) og 3 vektdeleer iseddik tildryppet ved romtemperatur. Det blir etterrørt i 10 minutter, så tilsatt 11 vektdeleer tiofenol og en løsnig av 15 vektdeleer natriumkarbonat i 20 vektdeleer vann, oppvarmet i 30 minutter på tilbakeløp, avkjølt til 0°C, reaksjonsproduktet avsuget og omkrystallisert fra etanol.

Utbytte: 49,0 vektdeleer (90% av det teoretiske) svakt gule krystaller.

Smeltepunkt: 105°C (Litt. (6): 105-106°C).

Eksempel 20Trifenylbly-metansulfonat

a) Til 22 vektdeleer heksafenylidibly suspendert i 100 vektdeleer toluen, blir under omrøring tildryppet en løsnig av 3,5 vektdeleer pereddiksyre (55 %ig vandig løsnig), 4,8 vektdeleer metansulfonsyre og 20 vektdeleer vann. Så oppvarmes i 1 time ved 70-80°C, avkjøles til 15°C, avsuges det utfelte reaksjonsprodukt og dette tørkes.

Utbytte: 22 vektdeler (82% av det teoretiske) fargeløse krystaller.

Smeltepunkt:  $>300^{\circ}\text{C}$ .

Pb beregnet:	38,84%	funnet:	38,4 %	
C	"	42,75%	"	42,94%
H	"	3,41%	"	3,59%

b) Erstatning av pereddiksyre med persmørsyre fører til et utbytte på 89% av det teoretiske.

#### Eksempel 21

##### Trifenylbly-amidosulfonat

22 vektdeler heksafenyldibly blir suspendert i 100 vektdeler toluen, og under omrøring blir det tildryppet en løsning av 3,5 vektdeler pereddiksyre (55 %ig vandig løsning) og 4,9 vektdeler amidosulfonsyre ved romtemperatur. Så oppvarmes i 35 minutter ved  $70-80^{\circ}\text{C}$ , avkjøles til  $15^{\circ}\text{C}$ , avsuges det utfelte reaksjonsprodukt og tørkes dette.

Utbytte: 24 vektdeler (90% av det teoretiske) fargeløse krystaller.

Smeltepunkt:  $240-250^{\circ}\text{C}$  (spaltning).

Pb beregnet:	38,75%	funnet:	39,5%	
C	"	40,46%	"	40,97%
H	"	3,21%	"	3,18%

#### Eksempel 22

##### Trifenylbly-p-toluensulfonat

22 vektdeler heksafenyldibly blir suspendert i 100 vektdeler toluen, og under omrøring blir en løsning av 3,5 vektdeler pereddiksyre (55 %ig vandig løsning) og 9,5 vektdeler p-toluensulfonsyre tildryppet ved romtemperatur. Så blir det oppvarmet i 35 minutter ved  $70-80^{\circ}\text{C}$ , avkjølt til  $15^{\circ}\text{C}$ , det utfelte reaksjonsprodukt avsuget og tørket.

Utbytte: 28 vektdeler (92% av det teoretiske).

Smeltepunkt:  $229^{\circ}\text{C}$ .

Pb beregnet:	34,0 %	funnet:	33,9 %	
C	"	49,27%	"	48,70%
H	"	3,65%	"	3,48%

#### Eksempel 23

##### Trifenylbly-sorbat

22 vektdeler heksafenyldibly og 5,6 vektdeler sorbinsyre blir suspendert i 100 vektdeler petroleter (kokeområde  $60-80^{\circ}\text{C}$ ). Under omrøring blir 3,5 vektdeler pereddiksyre (55 %ig vandig løsning) tildryppet ved romtemperatur. Så blir det oppvarmet i 20 minutter på tilbaketløp, avkjølt til  $15^{\circ}\text{C}$  og det utfelte reaksjonsprodukt avsuget og tørket.

Utbytte: 27 vektdeler (98% av det teoretiske).

Smeltepunkt: 172-174°C

Pb	Beregnet: 37,73%	funnet: 37,9 %
C	" 52,42%	" 52,30%
H	" 4,03%	" 3,97%

Eksempel 24

Trifenylbly-imidazolid

22 vektdeler heksafenyldibly blir suspendert i 100 vektdeler aceton. Under omrøring blir en løsning av 3,9 vektdeler pereddiksyre (55 %ig vandig løsning) og 1,5 vektdeler iseddik tildryppet ved romtemperatur. Det blir etterrørt i 10 minutter, så blir det tilsatt 3,4 vektdeler imidazol og en løsning av 3,2 vektdeler natriumkarbonat i 10 vektdeler vann, oppvarmet i 1 time på tilbakelep, avkjølt til 20°C og det utfelte reaksjonsprodukt avsugget og tørket.

Utbytte: 24,6 vektdeler (97% av det teoretiske).

Smeltepunkt: 266-268°C (spaltning) (Litt. (6): 285°C (spaltning)).

Eksempel 25

Trifenylbly-1,2,3-benztriazolid

Ved samme arbeidsmåte som i eksempel 24, blir det tilsatt 5,6 vektdeler 1,2,3-benztriazol i stedet for imidazol.

Utbytte: 25 vektdeler (90% av det teoretiske).

Smeltepunkt: 270°C (spaltning) (Litt. (6): 276°C spaltning).

Eksempel 26

Trifenylbly-3-amino-1,2,4-triazolid

Ved samme arbeidsmåte som i eksempel 24, blir det tilsatt 4 vektdeler 3-amino-1,2,4-triazol i stedet for imidazol.

Utbytte: 20,5 vektdeler (79% av det teoretiske).

Smeltepunkt: 230°C (spaltning) (Litt. (6): 248-256°C spaltning).

Eksempel 27

Trifenylblyacetat

a) 87,6 vektdeler heksafenyldibly blir suspendert i 250 vektdeler metylenklorid og 250 vektdeler vann og tilsatt dråpevis ved romtemperatur 7,6 vektdeler pereddiksyre i 60 vektdeler iseddik. Derpå blir det omrørt i 15 minutter ved denne temperatur og så avkjølt til 0°C. De utfelte krystaller blir avsugget.

Utbytte: 68 vektdeler.

Ved inndamping av moderluten utvinnes ytterligere 19 vektdeler trifenylyblyacetat.

Totalutbytte: 87 vektdeler (88% av det teoretiske).

Smeltepunkt: 206-207°C (Litt.: 204-206°C.)

b) Ved anvendelse av tetrahydrofuran i stedetfor metylenklorid og vann som løsningsmiddel, blir etter den under a) gitte forskrift oppnådd 88 vektdeler (89% av det teoretiske) av trifenylyblyacetat.

c) Erstattes den under a) angitte forskrift løsningsmiddelblandingen metylenklorid-vann med aceton, oppnås 83 vektdeler trifenylyblyacetat, som tilsvarer et utbytte på 83% av det teoretiske. Ved inndampning av moderluten kan det utvinnes ytterligere substans.

#### Eksempel 28

##### Trifenylyblybenzoat

8,8 vektdeler heksafenyldibly blir suspendert i 25 vektdeler petroleter (kokeområde 60-80°C) og dråpevis tilsatt en løsning av 1,4 vektdeler perbenzoesyre i 10 vektdeler dietyleter ved romtemperatur. Perbenzoesyreløsningen inneholder et overskudd på benzoesyre i forholdet 1:5. Det blir omrørt ytterligere i 30 minutter ved 30°C og så blir reaksjonsblandingen avkjølt til 0°C. De utfelte krystallene blir avsuget.

Råutbytte: 9,7 vektdeler (87% av det teoretiske).

Etter omkrystallisering fra isopropanol lå smeltepunktet på 122°C (Litt.: 122-124°C).

#### Eksempel 29

##### Trifenylyblykaprylat

8,8 vektdeler heksafenyldibly løses i 25 vektdeler metylenklorid, tildryppes 2,8 vektdeler av en blanding kaprylsyre og perkaprylsyre i molforholdet 1:1 ved 10-15°C og løsningen røres i 30 minutter ved 20°C. I tilslutning blir løsningsmidlet avdampet under forminskert trykk og resten omkrystallisert fra 200 vektdeler isopropanol.

Utbytte: 8,6 vektdeler (74% av det teoretiske) trifenylyblykaprylat.

En ytterligere mengde trifenylyblykaprylat kan utvinnes ved inndampning av moderluten.

Smeltepunkt: 135-136°C.

Pb beregnet: 35,6% funnet: 35,9%.

#### Eksempel 30

##### Trifenylyblymonoftalat

8,8 vektdeler heksafenyldibly blir suspendert i en blanding av 25 vektdeler kloroform og 30 vektdeler etanol og tilsatt 1,6 vektdeler ftalsyre.

I tilslutning tildryppes 1,8 vektdeler monoperftalsyre i 40 vektdeler dietyleter, oppvarmes i 10 minutter ved 40°C og de utfelte krystaller avsuges etter avkjøling.

Utbytte: 11,2 vektdeler (93% av det teoretiske).

Spaltningspunkt: 320°C.

Pb beregnet 34,4% funnet: 34,3%.

Eksempel 31Trifenylblylaurat

17,6 vektdeleer heksafenyldibly løst i 50 vektdeleer metylenklorid, tildryppes 2,6 vektdeleer perlaurinsyre og 2,4 vektdeleer laurinsyre, løst i 10 vektdeleer metylenklorid, omrøres i 20 minutter, avdampes under forminskhet trykk til tørrhet og resten omkrystalliseres fra isopropanol

Utbytte: 21,7 vektdeleer (85% av det teoretiske) trifenylylaurat.

Smeltepunkt: 114-116°C (Litt.: 115-117°C).

Eksempel 32Trifenylblymaleinat

8,8 vektdeleer heksafenyldibly blir suspendert i 30 vektdeleer toluen og tilsatt 1,2 vektdeleer maleinsyre. I tilslutning tildryppes 1,3 vektdeleer permaleinsyre løst i 10 vektdeleer metylenklorid, etterrøres i 30 minutter ved romtemperatur, og de utfelte krystaller avsuges etter avkjøling.

Utbytte: 8,5 vektdeleer (77% av det teoretiske).

Smeltepunkt: 204°C (Litt.: 201-203°C)

Eksempel 33Tri-p-tolylyllyacetat

9,6 vektdeleer heksa-p-tolyldibly suspendert i 25 vektdeleer toluen, tildryppes 1,5 vektdeleer pereddiksyre som 50 %ig vandig løsning og 0,6 vektdeleer iseddik og etteromrøres ved romtemperatur i 30 minutter. Reaksjonsblandingen blir inndampet til tørrhet under forminskhet trykk og omkrystallisert fra petroleter.

Utbytte: 7,7 vektdeleer (72% av det teoretiske).

Smeltepunkt: 159-160°C (Litt.: 161-162°C)

Eksempel 34Tri-p-tolylylly-2-etylheksoat

96 vektdeleer heksa-p-tolyldibly blir løst i 250 vektdeleer metylenklorid, tilsatt dråpevis en blanding av 17 vektdeleer per-2-etylheksansyre og 16 vektdeleer 2-etylheksansyre og etterrørt i 10 minutter ved romtemperatur. Så blir reaksjonsblandingen inndampet til tørrhet under forminskhet trykk. Råproduktet blir omkrystallisert fra en blanding av etanol og vann.

Utbytte: 8,0 vektdeleer (63% av det teoretiske) tri-p-tolylylly-2-etylheksoat.

Smeltepunkt: 102°C.

Pb beregnet: 32,5% funnet: 32,0%.

Eksempel 35Tributyllyllyacetat

169 vektdeleer heksabutyldibly blir løst i 300 vektdeleer metylenklorid og dråpevis tilsatt 16,7 vektdeleer pereddiksyre i 130 vektdeleer iseddik ved

135288

romtemperatur. Det blir etterrørt i én time og så metylenkloridfasen avskilt. Metylenkloridet blir avdestillert og resten bragt til krystallisering i 400 vektdeler aceton ved kjøling.

Utbytte: 135 vektdeler (71% av det teoretiske):

Fra moderluten kan det etter inndampning utvinnes en ytterligere fraksjon.

Smeltepunkt: 83-84°C (Litt.: 86°C)

#### Litteratur

- 1) M. Dubé "Organometallic Compounds, Methode of Synthesis, Physical Constants and Chemical Reactions", Vol. II, Springer-Verlag 1967, side 565
- 2) L.C. Williamsens og G.J.M. Van der Kerk "Investigations in the Field of Organolead Chemistry" Schotanus & Jene, Utrecht 1965, side 70
- 3) ref. 2) side 66
- 4) ref. 2) side 72, 73
- 5) ref. 1) side 585
- 6) ref. 2) side 69, 70
- 7) ref. 1) side 554
- 8) E. Krause og A.V. Grosse "Die Chemie der metallorganischen Verbindungen" Edwards Brothers, Inc.; Ann Arbor, Michigan 1943, side 417, 418
- 9) ref. 1) side 563
- 10) ref. 1) side 585;  
se også US-patentskrift 3 322 779 (30.5.1967)
- 11) ref. 1) side 568

135288

## P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av triorganoblyforbindelser med den generelle formel:



hvor R betegner en fenyl-, tolyl- eller lavere alkylrest med 1-4 karbonatomer, og X betegner en eventuelt med halogen eller lavere alkyl substituert alifatisk eller aromatisk karboksylsyrerest, en sulfonsyre- eller mineralsyrerest, en tiolgruppe, en OH- eller CN-gruppe, en eventuelt med halogen substituert fenolrest eller en tiofenolrest, en tiokarbamidsyrerest, en tetrafluorborsyrerest, en heksafluorkiselsyrerest eller resten av et eventuelt kondensert heterocyklisk amin, k a r a k t e r i s e r t ved at den tilsvarende heksaorganodiblyforbindelse  $R_3Pb-PbR_3$  spaltes ved hjelp av en ekvimolar mengde av en alifatisk eller aromatisk perkarboksylsyre, idet spaltningen gjennomføres i surt miljø i nærvær av en forbindelse HX som inneholder den som substituent X ønskede resten, eller en forbindelse MeX, hvor Me betegner et alkali- eller jordalkalimetallatom, idet det per mol heksaorganodiblyforbindelse tilsettes 2 mol av forbindelsen inneholdende X, og idet

a) hvis forbindelsene HX resp. MeX ikke er inerte overfor den anvendte perkarboksylsyre, omsettes begge spaltningsdelene av heksaorganodiblyforbindelsen først ved syretilsetning til triorganoblyacylat, hvorefter dette mellomprodukt uten isolering tilsettes nevnte forbindelse inneholdende X for videre omsetning, eller

b) hvis forbindelsene HX resp. MeX ikke er bestandige i surt medium eller ikke reagerer i slikt medium eller den ønskede triorganoblyforbindelsen ikke er bestandig i surt medium, foretas først omsetning til triorganoblyacylat som angitt ifølge a), hvorefter reaksjonsblandingen tilsettes natriumkarbonat, og samtidig eller umiddelbart derefter tilføres forbindelsen inneholdende X.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 for fremstilling av triorganoblyhydroksyder, k a r a k t e r i s e r t ved at man først omsetter til triorganoblyacylat ved passende syretilsetning, hvorefter

reaksjonsblandingen behandles med natrium-, kalium- eller kalsiumhydroksyd.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 til 2, karakterisert ved at man for spaltning av heksaorganodiblyforbindelsen anvender pereddiksyre.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 til 3, karakterisert ved at man går ut fra heksaorganodiblyforbindelsen i et løsningsmiddel.

5. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 til 4, karakterisert ved at man til heksaorganodiblyforbindelsen setter perkarboksylsyren eller en blanding av perkarboksylsyren og forbindelsen HX resp. MeX under omrøring og avkjøling, hvorefter reaksjonsblandingen oppvarmes.

6. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 til 5, karakterisert ved at man anvender løsningsmidler i hvilke den dannede triorganoblyforbindelsen utfelles.

7. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 til 6, karakterisert ved at man anvender et tofasig løsningsmiddelsystem i hvilket reaksjonsfasen oppviser større oppløsningsevne for perkarboksylsyren enn for forbindelsen HX resp. MeX.