

631: A. Polis: Ueber aromatische Bleiverbindungen.

(Dritte Mittheilung.)

[Aus dem Laboratorium der chemischen Fachschule, Realschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 7. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bereits vor Jahresfrist hatte ich eine kleine Menge von reinem *p*-Bleitetratolyl gewonnen und dasselbe in meiner ersten Mittheilung¹⁾ kurz beschrieben. Nunmehr habe ich diesen Körper in grösserer Menge nebst einer Anzahl seiner Derivate dargestellt und genauer studirt, dieselben sollen nachstehend beschrieben werden.

p-Bleitetratolyl und Derivate desselben.

Unter Einhaltung der in meiner ersten Mittheilung gegebenen Verhältnisse resultirten aus 500 g 8 procentiger Bleinatriumlegierung, 200 g *p* Bromtoluol und 60 g Toluol als Verdünnungsmittel unter Zusatz von 6 ccm Essigester nach 30 stündigem Erhitzen im Oelbade eine braune Flüssigkeit.

Aus dieser konnten nach mehrmaligem Umkrystallisiren des festen Rückstandes 62 g reines *p*-Bleitetratolyl und 50 g reines *p*-Ditolyl gewonnen werden. Trotz mehrfacher wiederholter Versuche wollte es nicht gelingen, die gewünschte Bleiverbindung in grösseren Krystallen zu erhalten; immer schossen nur kleine und sehr dünne Krystallnadeln an, über welche Hr. Prof. Arzruni, der dieselben zu untersuchen die Güte hatte, mir folgende Mittheilungen macht:

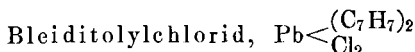
»Die Krystalle des *p*-Bleitetratolyl haben das Ansehen von äusserst dünnen verfilzten Nadelchen, die nur approximative Messungen gestatten und deren Krystallsystem nicht einmal mit Sicherheit festzustellen ist. Die Messungen ergaben für die Zone der Längsausdehnung der Krystalle — die einzig messbare — Werthe, welche zwischen $89^{\circ} 29'$ und $90^{\circ} 23'$ schwanken, im Mittel aber $90^{\circ} 2'$ liefern. Im polarisirtem Lichte bei gekreuzten Nicols beobachtet man ein Zusammenfallen der Auslöschungsrichtung mit derjenigen der Längsausdehnung der Krystalle. Im convergenten Lichte werden keine Axenaustritte wahrgenommen, so dass alle Eigenschaften nicht gegen die Zugehörigkeit der Krystalle zum tetragorralen System sprechen.«

Das Bleitetratolyl verhält sich concentrirter Chlorwasserstoffsäure gegenüber wie die correspondirende Phenylverbindung. Im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit mit Salzsäure auf 200° erhitzt tritt Abspaltung der Tolygruppen ein und es hinterbleibt Chlorblei und gechlortes Toluol. Auch die Einwirkung von Salpetersäure auf diese

¹⁾ Diese Berichte XX, 721.

Verbindung ist eine ganz analoge wie auf den Phenylkörper. Kalte concentrirte Salpetersäure bewirkt Zersetzung unter Schwärzung, während beim allmählichen Eintragen von Bleitetratolyl in kochende Salpetersäure Bleitolylnitrat, $\text{Pb} \left\langle \begin{matrix} (\text{C}_7\text{H}_7)_2 \\ (\text{NO}_3)_2 \end{matrix} \right.$, und Nitrotoluol gebildet wird.

Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Bleitetratolyl.



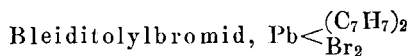
Behufs Darstellung dieser Substanz wurde auf die Oberfläche einer Lösung von Bleitetratolyl in Schwefelkohlenstoff ein Strom trocknen Chlors geleitet. Sofort beginnt die Ausscheidung eines weissen Niederschlages, wobei sich die Flüssigkeit stark erwärmt. Der mit Aether gewaschene Körper zeigte nach dem Trocknen die Zusammensetzung des Chlorids, entsprechend der oben angeführten Formel.

0.1482 g Substanz gaben 0.09329 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	15.42	15.54 pCt.

Das Bleiditolychlorid ist ein weisses in Aether und Alkohol unlösliches Pulver, welches sich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol in geringer Menge löst. Alkoholisches Silbernitrat scheidet aus der Verbindung Chlorsilber aus und Bleiditolylnitrat geht in Lösung.

Auf diese Weise wurde die Chlorbestimmung der in Rede stehenden Substanz gemacht, welche sich auch mit Vortheil bei dem gleich zu erwähnenden Bromid und Jodid anwenden liess. Der Körper erleidet bereits vor dem Schmelzen Zersetzung.



Giebt man zu einer Lösung von Bleitetratolyl in Schwefelkohlenstoff vorsichtig eine eben solche Bromlösung, so scheidet sich sofort das Bromid aus, während *p*-Bromtoluol in Lösung geht.

Diesem mit Aether ausgewaschenen Niederschlag kommt nach Entstehung und Analyse die nachstehende Zusammensetzung zu:

0.1640 g Substanz gaben 0.1118 g Bromsilber.

	Ber. für $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Br}_2$	Gefunden
Br	29.136	29.01 pCt.

In Bezug auf Farbe und Löslichkeit gleicht das Bleiditolybromid dem entsprechenden Chlorid vollständig; auch zersetzt sich dasselbe bereits vor dem Schmelzen.

Bleiditolyljodid, $\text{Pb} < \begin{matrix} (\text{C}_7\text{H}_7) \\ \text{J}_2 \end{matrix}$.

Eine Schwefelkohlenstoff-Jodlösung wird durch eine Lösung von Bleitetratolyl in demselben Lösungsmittel entfärbt unter Ausscheidung eines schön gelben Pulvers, und in Lösung geht Jodtoluol. Der gewaschene und getrocknete gelbe Rückstand hat die Zusammensetzung des Jodids, wie sich aus der Analyse desselben ergibt.

0.2422 g Substanz gaben 0.1770 g Jodsilber.

	Berechnet	Gefunden
J	39.48	39.39 pCt.

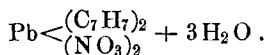
Das auf diese Weise bereitete Bleiditolyljodid ist von dunkelgelber Farbe, während das durch Fällung des Bleiditolylnitrates mit Jodkalium ganz bedeutend heller ist. Der Körper löst sich leichter als das Bromid und Chlorid in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Ehe der Schmelzpunkt des Körpers erreicht wird, zersetzt sich derselbe.

Bleiditolylnitrat, $\text{Pb} < \begin{matrix} (\text{C}_7\text{H}_7)_2 \\ (\text{NO}_3)_2 \end{matrix} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Das Verhalten des Bleitetratolyls gegen Salpetersäure ist ganz dasselbe wie dasjenige des Bleitetraphenyls gegen diese Säure.

Fügt man ganz allmählich fein gepulvertes Bleitetratolyl in kleinen Mengen zu kochender Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4, so tritt sofort Lösung der Substanz ein unter gleichzeitiger Bildung von Nitrotoluol. Operirt man in der Art, dass die Säure stets kochend erhalten bleibt, so färbt sich die Flüssigkeit nur ganz schwach gelb, während ein etwaiges Erkalten derselben die Entstehung brauner, harziger Producte in reichlicher Menge bedingt. Durch Concentration der Lösung tritt bald ein Punkt ein, bei welchem die Ausscheidung des Nitrates beginnt; lässt man dann die Flüssigkeit erkalten, so krystallisirt fast alles Bleiditolylnitrat aus, während das gleichzeitig auftretende *p*-Nitrotoluol in der Mutterlauge zurückbleibt. Das so resultirende Rohproduct wird mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen und mehrfach aus mit derselben Säure angesäuertem Wasser umkrystallisirt.

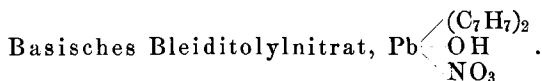
Die Analyse der Substanz führt zu der Formel



0.1762 g Substanz gaben 0.1898 g Kohlensäure und 0.0526 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	29.64	30.20 pCt.
H	3.53	3.32 »

Das Bleiditolylnitrat stellt ein weisses, aus feinsten Nadelchen bestehendes Pulver dar, welches sich in vielem salpetersäurehaltigen Wasser löst und in Alkohol ebenfalls schwer löslich ist. Beim Erhitzen verpufft der Körper, ehe sein Schmelzpunkt erreicht wird.



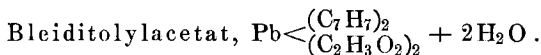
Wasser, besonders in der Siedehitze, zersetzt das Bleiditolylnitrat unter Bildung eines basischen Salzes von vorstehender Zusammensetzung. Leichter erhält man diese Substanz durch Fällung einer wässrigen mit Salpetersäure angesäuerten Lösung des normalen Nitrates durch Ammoniak.

Die Analyse des weissen Niederschlages führt zu der Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{NO}_3\text{OH}$.

0.1748 g Substanz gaben 0.2305 g Kohlensäure und 0.0461 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	35.89	35.98 pCt.
H	3.21	2.93 »

Das basische Bleiditolylnitrat ist ein weisses, nicht krystallinisches Pulver, welches nicht schmilzt und bei weiterem Erhitzen unter schwacher Verpuffung Zersetzung erleidet.



Trägt man in siedende Essigsäure Bleitetratolyl ein, so bildet sich unter Abspaltung von Toluol das essigsäure Bleidiphenyl, welches beim Verjagen der überschüssigen Essigsäure zurückbleibt. Den Rückstand krystallisirt man aus essigsäurehaltigem Wasser um, und erhält so das Acetat in Form von kleinen verfilzten Nadeln, denen obige Zusammensetzung der Analyse gemäss zukommt.

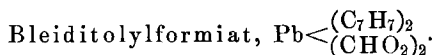
0.2409 g Substanz gaben 0.1666 g Kohlensäure und 0.0711 g Wasser.

0.1479 g Substanz verloren bei 120° 0.0094 g an Gewicht, entsprechend 6.32 pCt. Wasser, berechnet 6.60 pCt.

	Berechnet	Gefunden
C	39.78	39.44 pCt.
H	4.43	4.47 »

Dieser Körper, bestehend aus einem Aggregat kleiner weisser Nadelchen, ist schwerer löslich in essigsäurehaltigem Wasser als die correspondirende Phenylverbindung, auch bedarf sie grösserer Mengen Alkohol zur Lösung als jene.

Das wasserfreie Salz schmilzt ohne Zersetzung bei 183.5°.

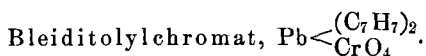


Ameisensäure zersetzt das Bleitetratolyl gerade wie die Essigsäure. Das ameisensaure Salz hat nach der Analyse die obige Zusammensetzung.

0.1682 g Substanz gaben 0.2449 g Kohlensäure und 0.0570 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	40.09	39.68 pCt.
H	3.35	3.76 »

Das Bleiditolylformiat bildet schöne weisse Nadeln, welche sich den Lösungsmitteln gegenüber gerade wie das Acetat verhalten. Die Substanz schmilzt nicht, sie wird bei 233° unter Schwärzung total zersetzt.

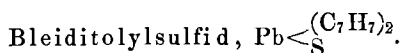


Das Bleiditolylochromat entsteht direct als schön gelber Niederschlag, wenn man eine Lösung des Acetates mit Kaliumbichromat versetzt. Die Analyse des getrockneten Niederschlages gab mit obiger Formel übereinstimmende Resultate.

0.2620 g Substanz gaben 0.0401 g Chromoxyd.

	Berechnet	Gefunden
Cr	10.40	10.51 pCt.

Das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche gelbe Pulver gleicht dem Chromgelb des Handels.



Die Schwefelverbindung des Bleiditolyls wurde erhalten durch Hinzufügen von Schwefelwasserstoffwasser zu einer Lösung des Bleiditolylacetats als gelblich weisser Niederschlag. Derselbe wurde mit Schwefelwasserstoffwasser gehörig gewaschen und dann im Vacuum getrocknet. Der getrocknete Körper wurde dann wiederholt aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol umkrystallisirt, aus welchem er in gelblichen Blättchen anschießt.

0.1900 g Substanz gaben 0.2831 g Kohlensäure und 0.0542 g Wasser.

	Ber. für Pb < $\frac{(\text{C}_7\text{H}_7)_2}{\text{S}}$	Gefunden
C	40.83	40.64 pCt.
H	3.33	3.16 »

Das Bleiditolylsulfid stellt kleine, durchsichtige, hellgelbe Krystalle dar, welche beim Erhitzen auf 90° sich zu bräunen beginnen; bei 98° bilden dieselben eine schwarze geschmolzene Masse, welche bei höherem Erhitzen sich weiter zersetzt, unter Hinterlassung von reinem Schwefelblei. Unter den Zersetzungsproducten gelang es, *p*-Ditoyl, welches in vorwiegender Menge entsteht, nachzuweisen. Die Substanz ist in Alkohol und Aether schwer löslich; sehr leicht hingegen in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform; am Lichte zersetzt sie sich.

Aachen, im December 1888.