

**128. Gerhard Grüttner (†) und Gertrud Grüttner·  
Gemischte Blei-alkyl-aryle vom Typus Alk<sub>2</sub>Pb.Ar.  
(8. Mitteilung über organische Bleiverbindungen.)**

[Aus dem Anorgan.-chemischen Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 20. April 1918.)

Blei-alkyl-aryle vom Typus Alk<sub>2</sub>Pb.Ar sind zugänglich durch Umsetzung von Trialkyl-bleihalogeniden mit Arylmagnesiumhalogeniden:



Wir beschreiben im Folgenden einige Trimethyl- und Triäthylblei-aryle, deren optische Eigenschaften und deren Verhalten gegen Halogene wir untersucht haben.

Bei ihrer Isolierung hat man mit der Anwesenheit von Diarylen im Reaktionsprodukt zu rechnen, die sich auch unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln stets bei der Einwirkung von Arylhalogeniden auf Magnesium bilden. Da ihre Siedepunkte höher als die der Trimethyl-, aber niedriger als die der Triäthylblei-aryle liegen, gelingt eine Abtrennung unter Verzicht auf quantitative Ausbeuten in allen Fällen durch fraktionierte Destillation, falls die gebildeten Diaryle krystallisieren, besser durch sorgfältiges Ausfrieren, da die Blei-alkyl-aryle auch bei tiefen Temperaturen nicht fest werden.

Auf diese Weise gewannen wir Trimethyl- bzw. Triäthylphenyl-, -*o*-tolyl und -*p*-tolyl-blei, sowie Triäthylbenzylblei, während Versuche zur Darstellung von Trimethylbenzylblei und von Triäthyl- $\alpha$ -naphthylblei an der Zersetzung dieser Verbindungen bei der Destillation scheiterten.

Die Trialkylblei-aryle sind farblose, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeiten von schwachem, wenig charakteristischem Geruch, unlöslich in Wasser, schwer löslich in verdünntem, dagegen mischbar mit absolutem Alkohol und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Bei 13–16 mm Druck unter Kohlensäure sieden sie völlig unzersetzt, nur Triäthylbenzylblei spaltet geringe Mengen Dibenzyl ab. Eine Abscheidung von metallischem Blei wurde niemals beobachtet, dagegen bei Luftzutritt bisweilen geringe Mengen eines gelbbraunen Niederschlages. Mit Wasserdämpfen sind die Trimethylverbindungen sehr leicht, die Triäthylverbindungen ziemlich schwer flüchtig. In reinem Zustande zersetzen sie sich auch bei Luftzutritt und in zerstreutem Tageslicht im Laufe mehrerer Monate nicht. Im Rörchen zersetzen sich die Blei-alkyl-aryle oberhalb 200° unter Bleiabschei-

dung, bisweilen mit schwacher Verpuffung; angezündet, verbrennen sie mit rötlicher Flamme unter Ausstoßung einer Wolke von Bleioxyd.

Beim Behandeln mit Brom in ätherischer Lösung bei  $-75^{\circ}$  spalten sämtliche Verbindungen die aromatische Gruppe und bisweilen gleichzeitig in geringerer Menge eine aliphatische Gruppe ab. Für die Phenyl- und auch für die Tolygruppe war dies nach den Beobachtungen Pfeiffers<sup>1)</sup> am Diäthyl-diphenyl-blei vor auszusehen, nicht aber für die Benzylgruppe. Diese ist ja streng genommen aliphatisch an das Bleiatom gebunden, sollte also nach den von Grüttner und Krause<sup>2)</sup> für die gemischten Bleitetraalkyle ermittelten Haftfestigkeitsgesetzen bei Anwesenheit leichterer Radikale nicht abgespalten werden. Daß dies trotzdem erfolgt, beweist einen überwiegenden Einfluß des Phenylrestes. Merkwürdigerweise tritt dieser in anderen Fällen nicht hervor; so reagiert beispielsweise Benzylmagnesiumchlorid mit Bleichlorid wie ein hochmolekulares, aliphatisches Alkylmagnesiumhalogenid<sup>3)</sup> unter Bildung sehr erheblicher Mengen ganz beständiger ungesättigter Bleiverbindungen, die bekanntlich bei analoger Umsetzung des Phenylmagnesiumbromids, wenn überhaupt, dann nur als rasch wieder zerfallende Zwischenprodukte auftreten<sup>4)</sup>.

Es sei noch erwähnt, daß im Gegensatz zu obigen Beobachtungen die Bindung des Benzylrestes an Silicium rein aliphatischen Charakter zeigt, da sie nicht, wie die des Phenylrestes, durch konzentrierte Schwefelsäure gelöst wird.

#### Versuche.

Die Rohprodukte sämtlicher Verbindungen wurden durch Eintragen von 0.2 Mol. Trialkyl-bleibromid in 0.3 Mol. ätherisches Arylmagnesiumhalogenid, einstündiges Kochen unter Rückfluß, Zersetzen mit Wasser, zweimaliges wechselweises Waschen der Ätherlösung mit 10-prozentiger Lauge und Schwefelsäure und Abdestillieren des Äthers gewonnen. Die Reindarstellung ist für die einzelnen Verbindungen verschieden und deshalb bei diesen beschrieben.

#### Trimethyl-phenyl-blei, $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ .

Das nicht getrocknete, dem Volumen nach gemessene Rohprodukt wurde einer ganz langsamen Destillation mit Wasserdampf unterworfen, bis die Menge des übergegangenen Öles  $\frac{3}{4}$  des angewandten betrug, und ersteres ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers über Chlorcalcium wurde der Rückstand unter 13 mm Druck am

<sup>1)</sup> B. 49, 2444 [1916].

<sup>2)</sup> B. 50, 202 [1917].

<sup>3)</sup> B. 49, 1417 [1916].

<sup>4)</sup> B. 49, 2443 Anm. [1916].

Aufsatz fraktioniert, wobei alles, bis auf einen winzigen Rückstand, ganz scharf zwischen  $104^\circ$  und  $104.5^\circ$  übergang. Ausbeute 66 % der berechneten. Diphenyl war weder durch 10-stündiges Abkühlen auf  $-25^\circ$ , noch analytisch nachweisbar. Zur Bestimmung der Konstanten wurde das Produkt aufs neue unter 13 mm Druck destilliert und je  $\frac{1}{4}$  als Vor- bzw. Nachlauf gesondert aufgefangen.

Sdp.<sub>13</sub> =  $104^\circ$  (unkorr.);  $d_4^{23.7}$  (Vak.) = 1.7342. —  $d_4^{20}$  (Vak.) = 1.7376. —  $n_{H_\alpha}$  = 1.5753. —  $n_D$  = 1.5816. —  $n_{H_\beta}$  = 1.5988. —  $n_{H_\gamma}$  = 1.6138<sub>2</sub> bei  $23.7^\circ$ .

0.4346 g Sbst.: 0.5180 g CO<sub>2</sub>, 0.1748 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>Pb (329.2). Ber. C 32.8, H 4.3.

Gef. » 32.5, » 4.5.

#### Trimethyl-*p*-tolyl-blei, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pb-*p*-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.

Das Rohprodukt wurde, wie vorher beschrieben, behandelt, wobei die erste Destillation unter 13.5 mm Druck eine zwischen  $118$ – $123^\circ$  siedende Hauptfraktion lieferte; bei  $125^\circ$  erschienen im Kühler Krystalle von Di-*p*-tolyl. Nach 10-stündigem Ausfrieren bei  $-25^\circ$  hatten sich etwa 2 % dieses Kohlenwasserstoffes ausgeschieden, während die abgossene Flüssigkeit keine analytisch nachweisbaren Mengen mehr enthielt und auch beim mehrstündigen Abkühlen auf  $-35^\circ$  keine Krystalle mehr absetzte. Zur Bestimmung der Konstanten wurde erneut unter 13 mm Druck destilliert und das von  $118$ – $119^\circ$  Übergehende gesondert aufgefangen. Ausbeute an dieser Fraktion 34 % der berechneten.

Sdp.<sub>13</sub> =  $118$ – $119^\circ$  (unkorr.);  $d_4^{20}$  (Vak.) = 1.6826. —  $d_4^{21.5}$  (Vak.) = 1.6812. —  $n_{H_\alpha}$  = 1.5672. —  $n_D$  = 1.5732. —  $n_{H_\beta}$  = 1.5895. —  $n_{H_\gamma}$  = 1.6039 bei  $20.0^\circ$ .

0.2668 g Sbst.: 0.3414 g CO<sub>2</sub>, 0.1168 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>Pb (343.2). Ber. C 35.0, H 4.7.

Gef. » 34.9, » 4.9.

#### Trimethyl-*o*-tolyl-blei, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pb-*o*-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.

Das Rohprodukt wurde, wie beim Trimethyl-phenyl-blei beschrieben, behandelt. Bei der ersten Destillation unter 13 mm Druck ging eine große, einheitliche Fraktion von  $116$ – $119^\circ$  über; im Kolben verblieb nur wenig Rückstand. Nach dem Ausfrieren bei  $-35^\circ$  wurde aufs neue destilliert, das von  $117$ – $118.5^\circ$  unter 13 mm Druck Über-

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt des Di-*o*-tolyls ist bisher nicht bekannt. Es schieden sich bei  $-35^\circ$  nur sehr geringe Substanzmengen aus, deren Natur nicht festgestellt wurde.

gehende (63 % der berechneten Menge) gesondert aufgefangen und wiederum ausgefroren. Der bei nochmaliger Destillation unter 13 mm von 117.5—118° (unkorr.) siedende Anteil (48 % der berechneten Menge) wurde zur Konstantenbestimmung verwendet.

$d_4^{21.4}(\text{Vak.}) = 1.7395$ . —  $d_4^{20}(\text{Vak.}) = 1.7408$ . —  $n_{H_\alpha} = 1.5734$ . —  $n_D = 1.5793$ . —  $n_{H_\beta} = 1.5954$ . —  $n_{H_\gamma} = 1.6095$  bei 21.4°.

0.2960 g Sbst.: 0.3802 g CO<sub>2</sub>, 0.1294 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>Pb (343.2). Ber. C 35.0, H 4.7.

Gef. • 35.0, » 5.0.

#### Triäthyl-phenyl-blei, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Pb.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Durch das dem Volumen nach gemessene Rohprodukt wurde Wasserdampf geleitet, bis etwa 1/4 der Gesamtmenge übergegangen war. Der erkaltete Rückstand wurde ausgeäthert und die Ätherlösung wie üblich behandelt. Bei der Destillation unter 12 mm Druck kam zuerst ein geringer, noch Diphenyl-haltiger Vorlauf, dann von 134.5—137° eine Hauptfraktion (61 % der berechneten Menge); im Kolben verblieb nur ein sehr geringer Rückstand. Nach 10-stündigem Ausfrieren bei —25° hatte das von 134.5—137° Übergegangene nur wenige Milligramm Krystalle abgesetzt, und das Abgegossene ging bei erneuter Destillation fast vollständig zwischen 134.5° und 136° über. Zur Konstantenbestimmung wurde, wie oben beschrieben, je 1/4 als Vor- bzw. Nachlauf beseitigt.

Sdp.<sub>12</sub> = 135° (unkorr.);  $d_4^{21.1}(\text{Vak.}) = 1.5920$ . —  $d_4^{20}(\text{Vak.}) = 1.5931$ . —  $n_{H_\alpha} = 1.5698$ . —  $n_D = 1.5757$ . —  $n_{H_\beta} = 1.5917$ . —  $n_{H_\gamma} = 1.6057$  bei 21.1°. —  $n_D^{20} = 1.5762$ .

0.5037 g Sbst.: 0.7153 g CO<sub>2</sub>, 0.2380 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>Pb (371.3). Ber. C 38.8, H 5.4.

Gef. » 38.7, » 5.3.

#### Triäthyl-*p*-tolyl-blei, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Pb.*p*-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.

Die außerordentliche Flüchtigkeit des Di-*p*-tolyls mit den Dämpfen viel niedriger siedender Flüssigkeiten erlaubt hier die Anwendung eines Verfahrens, das eine sehr gute Ausbeute an reiner Substanz ergibt.

Das nicht getrocknete Rohprodukt wird mit dem gleichen Volumen Xylol versetzt, dieses mit Wasserdampf abdestilliert, wobei es die Hauptmenge des Di-*p*-tolyls mitnimmt, und aus dem erkalteten Rückstand die Bleiverbindung wie üblich isoliert. Vor der ersten Vakuumdestillation setzt man wieder das gleiche Volumen Xylol zu.

Nach dessen Entfernung unter 14 mm Druck stieg das Thermometer sofort auf 154°, und nun destillierte innerhalb eines Grades sehr reines Triäthyl-*p*-tolyl-blei in einer Ausbeute von 78 % der berechneten über. Die Analyse ergab nur 0.7 % Kohlenstoff zu viel. Bei 10-stündigem Abkühlen auf -25° schieden sich noch einige Kryställchen Di-*p*-tolyl aus, nach deren Beseitigung die Substanz analysenrein war. Zur Konstantenbestimmung wurde noch einmal wie oben beschrieben destilliert.

Sdp.<sub>13</sub> = 154.0° (unkorr.);  $d_4^{24.8}$  (Vak.) = 1.5237. —  $d_4^{22.0}$  (Vak.) = 1.5262. —  $d_4^{20}$  (Vak.) = 1.5281. —  $n_{H_2}$  = 1.5629. —  $n_D$  = 1.5686. —  $n_{H_\beta}$  = 1.5842. —  $n_{H_\gamma}$  = 1.5979 bei 22.0°. —  $n_D^{20}$  = 1.5695.

0.3525 g Sbst.: 0.5200 g CO<sub>2</sub>, 0.1848 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>Pb (385.3). Ber. C 40.5, H 5.8.

Gef. • 40.2, • 5.9.

#### Triäthyl-*o*-tolyl-blei, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Pb. *o*-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.

Wurde genau wie die *p*-Verbindung dargestellt.

Sdp.<sub>13</sub> = 153.5° (unkorr.);  $d_4^{22.2}$  (Vak.) = 1.5832. —  $d_4^{21.5}$  (Vak.) = 1.5839.  $d_4^{20}$  (Vak.) = 1.5853. —  $n_{H_2}$  = 1.5682. —  $n_D$  = 1.5740. —  $n_{H_\beta}$  = 1.5897. —  $n_{H_\gamma}$  = 1.6035 bei 21.5°.

0.2595 g Sbst.: 0.3798 g CO<sub>2</sub>, 0.1346 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>Pb (385.3). Ber. C 40.5, H 5.8.

Gef. • 39.9, • 5.8.

#### Triäthyl-benzyl-blei, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Pb.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Wurde genau wie die *p*-Tolylverbindung dargestellt. Bei der ersten Destillation unter 13 mm ging eine große Fraktion zwischen 146° und 152° über, die beim Ausfrieren bei -25° sehr viel Dibenzyl abschied. Nach dessen Beseitigung ging bei erneuter Destillation fast alles zwischen 149° und 150.5° über, schied aber beim Abkühlen wiederum etwas Dibenzyl aus. Die Konstanten wurden gefunden vor dem zweiten Ausfrieren zu:  $d_4^{23}$  (Vak.) = 1.5396;  $n_D^{21.4}$  = 1.5851; nach dem zweiten Ausfrieren zu:  $d_4^{23}$  (Vak.) = 1.5374;  $n_D^{21.4}$  = 1.5843; da die zweimal ausgefrorene Substanz nach erneuter Destillation beim Abkühlen wieder Krystalle absetzte, findet offenbar eine geringe Zersetzung statt. Die Analyse der dreimal destillierten und dreimal ausgefrorenen Verbindung ergab:

0.3986 g Sbst.: 0.6000 g CO<sub>2</sub>, 0.2094 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>Pb (385.3). Ber. C 40.5, H 5.8.

Gef. • 41.1, • 5.9.

### Bromierung der Trialkyl-blei-aryle bei $-75^{\circ}$ .

Versetzt man die ätherische Lösung der Trialkyl-blei-aryle bei  $-75^{\circ}$  mit einer ebenfalls  $-75^{\circ}$  kalten, ätherischen Bromlösung, bis die Bromfarbe beständig bleibt, so spalten sich sämtliche Verbindungen der Hauptsache nach in Arylbromid und Trialkyl-bleibromid; daneben entsteht in geringer Menge infolge gleichzeitiger Abspaltung einer Alkylgruppe auch Dialkyl-bleidibromid. Letzteres ist Hauptprodukt bei der Bromierung von Triäthyl-benzyl-blei, so daß hier gleichzeitig die Äthyl- und Benzylgruppe abgespalten wird. In diesem Verhalten erinnern die Trialkyl-blei-aryle auffällig an die Bleialkyle mit einer sekundären Alkylgruppe<sup>1)</sup>. Der Verlauf der Bromierung schließt ihre weitere Verwendung zu Synthesen aus.

Triäthyl- $\alpha$ -naphthyl-blei siedet bei 13 mm Druck gegen  $176^{\circ}$  unter Abspaltung von Naphthalin, Trimethyl-benzyl-blei gegen  $124^{\circ}$  unter starker Zersetzung.

### 129. Gerhard Grüttner (†): Triphenyl-bleimonohalogenide. (9. Mitteilung über organische Bleiverbindungen.)

[Aus dem Anorgan.-chem. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 20. April 1918.)

Von aromatischen Bleiverbindungen sind bisher nur die Typen  $\text{Ar}_4\text{Pb}$  und  $\text{Ar}_2\text{PbX}_2$  bekannt geworden. Die Halogenide des letzteren Typus entstehen bei der Einwirkung von Halogenen<sup>2)</sup> oder gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren<sup>3)</sup> auf die Bleitetraaryle.

In der aliphatischen Reihe führt die Halogenisierung der Bleitetraalkyle mit primären Alkoholradikalen zunächst quantitativ zu Trialkyl-bleimonohalogeniden<sup>4)</sup>. Es war deshalb anzunehmen, daß auch in der aromatischen Reihe die erste Phase der Reaktion in diesem Sinne verlief, und daß es gelingen müsse, unter gemäßigten Versuchsbedingungen auch hier die bisher unbekanntenen Monohalogenide zu fassen. Zu diesem Zwecke wurde die Einwirkung von Brom auf das leicht zugängliche Tetraphenylblei eingehend untersucht.

Versetzt man eine ätherische Suspension von möglichst feinpulverigem Tetraphenylblei (0.1 Mol.) unter Kühlung mit fester Kohlen-

<sup>1)</sup> B. 50, 576 [1917].

<sup>2)</sup> B. 20, 716 [1887].

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. 17, 100 [1898].

<sup>4)</sup> B. 49, 1415 [1916].