

Bromierung der Trialkyl-blei-aryle bei -75° .

Versetzt man die ätherische Lösung der Trialkyl-blei-aryle bei -75° mit einer ebenfalls -75° 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 Alkylgruppe¹⁾. Der Verlauf der Bromierung schließt ihre weitere Verwendung zu Synthesen aus.

Triäthyl- α -naphthyl-blei siedet bei 13 mm Druck gegen 176° unter Abspaltung von Naphthalin, Trimethyl-benzyl-blei gegen 124° 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 Ar_4Pb und Ar_2PbX_2 bekannt geworden. Die Halogenide des letzteren Typus entstehen bei der Einwirkung von Halogenen²⁾ oder gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren³⁾ auf die Bleitetraaryle.

In der aliphatischen Reihe führt die Halogenisierung der Bleitetraalkyle mit primären Alkoholradikalen zunächst quantitativ zu Trialkyl-bleimonohalogeniden⁴⁾. 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-

¹⁾ B. 50, 576 [1917].

²⁾ B. 20, 716 [1887].

³⁾ Z. a. Ch. 17, 100 [1898].

⁴⁾ B. 49, 1415 [1916].

säure¹⁾ bei etwa -75° langsam mit einer ebenso abgekühlten ätherischen Lösung von 0.2 Mol. Brom unter Turbinieren, so verschwindet die Bromfarbe ziemlich rasch. Das Umsetzungsprodukt besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von unangegriffenem Ausgangsmaterial und Diphenyl-bleidibromid, enthält aber auch etwa 10% Triphenyl-bleimonobromid, das von ersterem auf Grund seiner Löslichkeit in Äther oder heißem Alkohol leicht getrennt werden kann.

Fast das gleiche Ergebnis zeigt die Bromierung in schmelzendem Schwefelkohlenstoff, so daß eine Herabsetzung der Reaktionstemperatur keine befriedigende Ausbeute des gesuchten Monobromids ermöglicht.

Dies ist bemerkenswert, wenn man berücksichtigt, daß in der aliphatischen Reihe die Abspaltung der ersten Alkylgruppe vom Bleiatom mit viel größerer Geschwindigkeit verläuft, als die der zweiten, und dieser Unterschied doch sicherlich auch in der aromatischen Reihe vorhanden ist. Die Ursache für die überwiegende Bildung des Diphenyl-bleidibromids scheint darin zu liegen, daß das schwer lösliche Tetraphenylblei auch in feinsten Verteilung dem Halogen nur eine beschränkte Angriffsfläche bietet, wohingegen das zuerst entstehende leicht lösliche Monobromid mit praktisch unendlich großer Oberfläche weiter reagiert.

Da ein Arbeiten in gelöstem Zustande bei den bisher bekannten Bleitetraarylen ausgeschlossen, die erwähnte Ausbeute von 10% für präparative Zwecke aber völlig unzureichend ist, mußte zur Darstellung der Triaryl-bleimonohalogenide ein grundsätzlich anderes Verfahren gesucht werden.

Nach neuerlichen Beobachtungen von Krause²⁾ führt die Einwirkung von Brom auf Tetraphenylzinn in Gegenwart von Pyridin auch bei nur mäßiger Kühlung quantitativ zu Triphenyl-zinnmonobromid. Die Übertragung dieser Arbeitsweise auf die entsprechende Bleiverbindung führte auch hier zu einem vollen Erfolg: Beim Behandeln einer Suspension von Tetraphenylblei in Pyridin mit einer Lösung von Brom in Pyridin bildet sich in fast quantitativer Ausbeute Triphenyl-bleimonobromid.

Besonders bemerkenswert ist, daß diese Umsetzung bei viel höherer Temperatur (oberhalb -40°) verläuft, als die oben beschriebenen, und trotzdem die Bildung von Diphenyl-bleidibromid völlig vermieden wird. Der Grund dürfte folgender sein: Bei der Einwirkung von Brom auf Pyridin entsteht unter starker Wärmeentwicklung ein Additionsprodukt, wahrscheinlich C_5H_5N, Br_2 . In ihm

¹⁾ B. 49, 1418 [1916].

²⁾ B. 51, 912 [1918].

ist das Brom ziemlich locker gebunden, kann also an leicht bromierbare Verbindungen, wie Bleitetraphenyl, abgegeben werden. Diese Reaktion verläuft, im Gegensatz zu der Einwirkung des freien Broms, fast ohne Wärmeentwicklung, also in der denkbar mildesten Weise, so daß es sogar möglich ist, durch Behandeln einer benzolischen Lösung von Tetraphenylblei mit Brom in Pyridin bei Zimmertemperatur als Hauptprodukt das Monobromid zu erhalten.

Diese Bromierung mit Hilfe des Bromadditionsprodukts des Pyridins dürfte auch in anderen Fällen, wo das freie Halogen zu energisch wirkt, brauchbare Ergebnisse zeitigen.

Durch diese und frühere¹⁾ Untersuchungen ist nunmehr endgültig erwiesen, daß sich durch Einwirkung von Halogen auf Tetraalkyl- und Tetraarylverbindungen des Bleis sowohl die Mono- als auch die Dihalogenide in durchaus quantitativen Ausbeuten gewinnen lassen. Der auf das verschiedenartige Verhalten gegen Halogen gegründete Unterschied zwischen aliphatischen und aromatischen Bleiverbindungen besteht also in Wirklichkeit nicht.

Da das Triphenylbleimonobromid durch Umsetzung mit Jodkalium quantitativ in das Jodid, durch alkoholisches oder auch wäßriges Alkali in das Hydroxyd und dieses durch wäßrige Salzsäure in das Chlorid verwandelt werden kann, sind sämtliche Triphenylbleimonohalogenide mit den einfachsten Hilfsmitteln leicht zugänglich geworden. In ihren Eigenschaften gleichen sie am meisten den Triisoamylbleihalogeniden, dagegen nicht den Diphenylbleidihalogeniden.

Versuche.

Triphenylbleibromid, $(C_6H_5)_3Pb.Br$.

Zu einer durch Einwerfen von fester Kohlensäure auf etwa -50° abgekühlten Aufschlammung von 51.4 g (0.1 Mol.) staubfein gepulvertem Tetraphenylblei in 1 l Pyridin wurde eine in gleicher Weise abgekühlte Lösung von 0.2 Mol. Brom in 200 ccm Pyridin in einem Zuge eingegossen und ohne weitere Kühlung lebhaft turbinert. Die orangegelbe Farbe des Additionsprodukts verschwand nur langsam, während der Niederschlag allmählich in Lösung ging. Die Umsetzung ist beendet etwa 1 Stde. nachdem die Lösung von selbst Zimmertemperatur angenommen hat; jedenfalls ist das Turbinieren bis zur Entfärbung fortzusetzen. Bei richtig verlaufener Operation muß der Niederschlag so gut wie völlig verschwunden sein.

¹⁾ B. 49, 1415 [1916]; 50, 202 [1917].

Die von geringen Resten abfiltrierte Lösung wurde unter 16 mm Druck völlig eingedampft (Bad zuletzt 110°), die zurückbleibende, fast farblose, krümelige Masse mit 100 ccm Methylalkohol angerieben, nach Zusatz von 100 ccm 10-proz. Bromwasserstoffsäure gut durchgearbeitet, abgesaugt und mit Wasser säurefrei gewaschen. Nach Anreiben und Waschen mit Methylalkohol ist das Produkt praktisch rein. Ausbeute etwa 90 % der berechneten.

Es wurden verschiedene Abänderungen dieser Darstellungsweise versucht, die teils auf Verwendung geringerer Mengen Pyridin, teils auf Arbeiten bei höheren Temperaturen hinielten, doch waren die Ergebnisse unsicher. Da das Pyridin vollkommen wiedergewonnen wird und das Kühlen durch Einwerfen von fester Kohlensäure sehr bequem und sauber, zudem nicht wesentlich kostspieliger als die Verwendung von Kältemischungen ist, dürfte es sich empfehlen, diese völlig sicher arbeitende Methode einzuhalten.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol erhält man das Triphenylbleibromid analysenrein in weißen, seidigen Nadeln, die bei 164° sintern und scharf bei 166° (unkorr.) zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, die sich langsam unter Abscheidung von Bleibromid trübt. Mehrmaliges Umkrystallisieren ändert den Schmelzpunkt nicht.

Zur Brombestimmung wurde die Lösung in heißem Alkohol nach Ansäuern mit Salpetersäure direkt durch alkoholisches Silbernitrat gefällt.

0.6248 g Sbst.: 0.9500 g CO₂, 0.1708 g H₂O. — 0.4715 g Sbst.: 0.1670 g AgBr.

C₁₈H₁₅PbBr (518.1). Ber. C 41.69, H 2.92, Br 15.42.

Gef. » 41.46, » 3.06, » 15.07.

Triphenylbleibromid krystallisiert aus mäßig konzentrierter, alkoholischer Lösung in glänzenden, zentrisch gruppierten, flachen Prismen, beim langsamen Abkühlen in zentimeterlangen, harten Spießen; aus Äther in verästelten Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Methylalkohol oder Benzin, reichlich in heißem Äthylalkohol, Äther oder Benzol. Pyridin löst spielend, doch wurde ein Additionsprodukt nicht beobachtet. Alkoholisches Kali oder Natron löst leicht unter Bildung des Hydroxydes; auch wäßriges Alkali führt in dieses über, ohne erheblich zu lösen. Bemerkenswert ist seine außerordentliche Beständigkeit. Bildung von Bleibromid tritt bei Temperaturen bis 100° auch nach längerer Zeit nicht ein. Im Röhrchen rasch erhitzt, verpufft es mit rötlichem Licht unter Bleiabscheidung. In trockenem Zustande reizt Triphenylbleibromid zum Niesen, aber längst nicht so stark, wie die Alkylbleihalogenide.

Triphenylbleijodid, (C₆H₅)₃Pb.J, wird am besten aus den alkoholischen Mutterlaugen des Bromids dargestellt, indem man je

1 l von diesen in der Siedehitze mit 40 g Kaliumjodid in 100 g Wasser versetzt und noch soviel Wasser zugibt, bis die entstehende Trübung nur noch langsam in Lösung geht. Beim Erkalten krystallisieren blaßgelbe, prachtvoll ausgebildete, blumenkohlartige Aggregate flacher Prismen, die nach Waschen mit Alkohol und einmaligem Umkrystallisieren analysenrein sind. Beim Erhitzen sintert das Jodid bei 139° und schmilzt scharf bei 142° (unkorr.) zu einer kanariengelben, leicht getrübbten Flüssigkeit, die sich auch beim höheren Erhitzen nicht klärt, sondern unter Abscheidung von Bleijodid zerfällt.

Erneutes Umkrystallisieren aus Alkohol ändert Färbung und Schmelzpunkt nicht.

0.2640 g Sbst.: 0.1090 g AgJ.

$C_{18}H_{15}JPb$ (565.1). Ber. J 22.46. Gef. J 22.32.

Triphenylbleijodid ist ziemlich schwer löslich in heißem Methanol, kaum in kaltem, unlöslich in Wasser. In kochendem Äthylalkohol löst es sich reichlich, aber erheblich schwerer als das Bromid, ohne jede Zersetzung, noch leichter in Äther oder Benzol, auch schon in der Kälte.

Beim langsamen Abkühlen nicht zu konzentrierter alkoholischer Lösungen kann man mit Leichtigkeit zentimeterlange, flache Spieße erhalten.

Triphenylbleijodid unterscheidet sich von allen anderen Alkyl- und Arylbleijodiden durch eine außergewöhnliche Beständigkeit. Eine freiwillige Abscheidung von Bleijodid wurde bei gewöhnlicher Temperatur niemals beobachtet.

Oxyd: Kleine Mengen des Triphenylbleioxyds erhält man am bequemsten durch Lösen des Bromids in heißem Alkohol, Zugabe von überschüssigem, alkoholischem Kali oder Natron und Eingießen der klaren Lösung in das doppelte Volumen kalten, schwach alkalischen Wassers. Der flockige, gut filtrierbare, schneeweiße Niederschlag ist nach Waschen mit Wasser zur Darstellung aller Salze ohne weiteres brauchbar. Er löst sich nicht in wäßriger, aber in alkoholischer Lauge. Wegen der vom Triphenylzinnoxyd¹⁾ her bekannten Schwierigkeit, ein wohldefiniertes Hydrat zu erhalten, wurde auf die Analyse des Oxyds verzichtet, zumal die Eigenschaften keinen Zweifel über seine Natur ließen.

Größere Mengen des Oxyds bereitet man zweckmäßig durch zweistündiges Schütteln des mit wenig Äther zu einem Brei ange-

¹⁾ Aronheim, A. 194, 174 [1878].

rührten Bromids mit überschüssiger, 10-proz. wäßriger Lauge in der Kälte.

Triphenyl-bleichlorid, $(C_6H_5)_3PbCl$, bildet sich in quantitativer Ausbeute beim kurzen Schütteln des Oxyds mit 15-proz. wäßriger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Aus Alkohol kristallisiert es in schneeweißen, zu Sternen und Kreuzen vereinigten Nadeln oder zentrisch gruppierten, flachen Prismen, die sich unter günstigen Bedingungen zu zentimeterlangen Spießen auswachsen. Beim Erhitzen im Röhrchen sintert es bei 204° und schmilzt bei 206° zu einer anfangs klaren Flüssigkeit, die nach einiger Zeit trüb wird.

0.8432 g Sbst.: 0.2522 g AgCl.

$C_{18}H_{15}ClPb$. Ber. Cl 7.49. Gef. Cl 7.40.

In den Löslichkeiten gleicht es dem Bromid, nur ist es durchweg etwas leichter löslich.

Triphenyl-bleisulfid, $[(C_6H_5)_3Pb]_2S$, entsteht als rein weißer, flockiger Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine konzentrierte, alkoholische Lösung des Chlorids. Es ist, frisch gefällt, bemerkenswert löslich in organischen Lösungsmitteln und auch in der Hitze recht beständig. Alkoholisches Schwefelammonium löst leicht, wäßriges nicht merklich.

130. Ossian Aschan: Über das Monohydrochlorid des Isoprens.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingegangen am 10. Juni 1918.)

Das Einzige, was man über die Additionsprodukte von Chlorwasserstoff an Isopren weiß, rührt von Bouchardat¹⁾ her, welcher angegeben hat, daß dieses mit konzentrierter Salzsäure ein Monohydrochlorid, C_5H_9Cl , vom Sdp. $85-91^\circ$ und der Dichte 0.868, sowie ein Dihydrochlorid, $C_5H_{10}Cl_2$, vom Sdp. $143-145^\circ$ und dem spez. Gewicht 1.065 bildet. Bei der stofflichen Wichtigkeit des Isoprens war das Studium dieser Additionsprodukte von Interesse, umsomehr als ich früher²⁾ gefunden hatte, daß das von Bouchardat angewandte, bei der trockenen Destillation von Kautschuk entstehende Isopren

¹⁾ J. 1879, 577.

²⁾ »Über die Petroleum-Pentane, sowie einige ihrer Homologen«, Öfvers. af Finska Vet.-Soc.: s. Förh. Bd. 58, A. Nr. 1, S. 64 [1915].