

113. Erich Krause und G. G. Reißaus: Blei-triaryl, eine Parallele zum Triphenyl-methyl; III.: Tri-phenyl-, Tri-*p*-tolyl- und Tri-*o*-tolyl-blei und tiefrote Blei-diaryle.

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 13. Februar 1922.)

Vor einiger Zeit berichtete der eine von uns über Tri-*p*-xylyl¹⁾ und Tri-cyclohexyl-blei²⁾, die nach ihrer Färbung und ihrem sonstigen Verhalten als Abkömmlinge von dreiwertigem Blei gelten müssen und in vieler Beziehung Analoga zum Triphenyl-methyl darstellen. Die Gewinnung der niederer molekularen Phenyl- und Tolyloverbindungen erwies sich vorerst als schwieriger, weil in diesen Verbindungen das Blei leichter in die vierwertige Form übergeht.

Wir nahmen nunmehr die Einwirkung des Blei(II)-chlorids auf die Magnesiumverbindungen bei niederer Temperatur unter Anwendung geeigneter, im Versuchs-Teil für jede Verbindung näher angegebener Bedingungen vor und konnten so nicht allein Triphenyl-, Tri-*p*-tolyl- und Tri-*o*-tolyl-blei schön krystallisiert in guter Ausbeute gewinnen, sondern sogar tiefrote Blei-diaryle als Zwischenprodukte bei ihrer Bildung in reinem Zustande isolieren.

Es ist dies das erste Mal, daß Organoverbindungen des zweiwertigen Bleies rein dargestellt und zur Analyse gebracht wurden. Nur vermutet worden ist von J. Tafel³⁾ die Existenz von Di-*i*-propyl-blei, das als rotes Öl bei der elektrolitischen Reduktion von Aceton an Bleikathoden entsteht, aber wegen zu geringer Beständigkeit nicht analysiert werden konnte, und P. Pfeiffer⁴⁾ hat bei der Darstellung von Tetraphenyl-blei eine vergängliche, vielleicht von Blei-diphenyl herrührende Rotfärbung des Äthers beobachtet, nachdem vorher G. Grüttner und E. Krause⁵⁾ auf die Bildung von »ungesättigten« Bleiverbindungen bei der Einwirkung von Plumbochlorid auf Alkylmagnesiumhalogenide hingewiesen hatten.

Die Blei-diaryle sind in reinem Zustand intensiv dunkelrote, wahrscheinlich amorphe Pulver, die sich in Benzol oder Äther mit leuchtend blutroter Farbe sehr leicht lösen und durch

¹⁾ E. Krause und M. Schmitz, B. 52, 2165 [1919]

²⁾ E. Krause, B. 54, 2060 [1921].

³⁾ B. 44, 323 [1911]; G. Renger, B. 44, 337 [1911].

⁴⁾ Svend Möller und Paul Pfeiffer, B. 49, 2443 Anm. [1916].

⁵⁾ B. 49, 1415 [1916].

Alkohol aus diesen Lösungen unverändert wieder gefällt werden. Aus der Gefrierpunkts-Erniedrigung von Benzol errechnet sich einfaches Molekulargewicht. Die Verbindungen sind deshalb sicher Abkömmlinge von zweiwertigem Blei.

Die Blei-diaryle zeigen sehr stark ungesättigten Charakter. In fester Form wie in gelöstem Zustande nehmen sie begierig Luft-Sauerstoff auf und bilden unter Entfärbung Abkömmlinge des vierwertigen Bleies. Ebenso werden sie natürlich durch andere Oxydationsmittel sehr leicht angegriffen, addieren Jod in der Kälte augenblicklich und reduzieren Silbernitrat-Lösung sofort zu metallischem Silber. Für sich allein sind die Verbindungen dagegen ziemlich beständig, und sie behalten, bei peinlichem Ausschluß von Luft-Sauerstoff und vor Licht geschützt, wochenlang ihre rote Farbe.

Nach den eben beschriebenen Eigenschaften verhalten sich die Blei-diaryle weitgehend analog den Zinn-diarylen¹⁾. Nur ist die Beständigkeit der Bleiverbindungen wesentlich geringer, das Oxydationsbestreben tritt viel stärker hervor, und die Farbe ist von gelb nach rot vertieft.

Beim Erhitzen für sich allein oder in Lösung erleiden die Blei-diaryle wie die Zinn-diaryle uneinheitlichen Zerfall, während bei Gegenwart von überschüssigen Aryl-magnesiumbromiden — wahrscheinlich begünstigt durch intermediäre Bildung von Anlagerungsverbindungen der Blei-diaryle an letztere — meist schon bei gelindem Erwärmen unter Abscheidung von metallischem Blei glatte Umwandlung in Blei-triaryle erfolgt.

Von den von uns dargestellten neuen Blei-triarylen beansprucht besonderes Interesse das Blei-triphenyl, weil es in derselben Krystallform wie Hexaphenyl-distannan und wie dieses mit Krystall-Benzol krystallisiert. Hiernach ist offenbar das Blei-triphenyl in festem Zustand ebenso wie Hexaphenyl-distannan gebaut und wahrscheinlich bimolekular. Die Bezeichnung Hexaphenyl-diplumban ist aber trotzdem nicht angebracht, weil die Verbindung gefärbt ist und beim Lösen, mit fortschreitender Verdünnung zunehmend, in einfache ungesättigte Moleküle $(C_6H_5)_3Pb \dots$ zerfällt.

Dasselbe gilt vom Tri-*p*-tolyl- und Tri-*o*-tolyl-blei. Auch für das früher beschriebene Tri-*p*-xylyl-Blei ließ sich in verdünnter Lösung einfaches Molekulargewicht nachweisen.

¹⁾ E. Krause und R. Becker, B. 53, 173 [1920].

Während sich hierin also die Blei-triaryle einander ziemlich ähnlich verhalten, unterscheiden sie sich wesentlich hinsichtlich der Leichtigkeit ihres Überganges in Blei-tetraaryle. Während das Blei-triphenyl sich leicht zum Blei-tetraphenyl umlagern läßt, gelingt dies beim Tri-*p*-tolyl-blei merklich schwerer und beim Tri-*o*-tolyl- und Tri-*p*-xylyl-blei überhaupt nicht mehr. Wie der merkwürdige Unterschied im Verhalten des Tri-*p*-tolyl-bleies und des Tri-*o*-tolyl-bleies beweist, übt bei isomeren Verbindungen auch schon die Stellung der Substituenten im Benzolkern einen sehr starken Einfluß aus. Offensichtlich schützt die nahe dem Bleiatom stehende *ortho*-substituierte Methylgruppe das Molekül vor dem Zerfall, und hieraus erklärt sich vielleicht auch zum Teil die Beständigkeit des Tri-*p*-xylyl-bleies, das ja auch eine Methylgruppe in *ortho*-Stellung zum Bleiatom enthält. Wir hoffen, nach Erweiterung des Versuchsmaterials Näheres über diese eigenartigen stereochemischen Verhältnisse aussagen zu können.

Auch in ihren weiteren chemischen Reaktionen unterscheiden sich die einzelnen Blei-triaryle voneinander.

Man sieht, daß sich bei diesen metallorganischen Verbindungen nichts schematisieren läßt und die Mannigfaltigkeit der anorganischen Chemie bei den scheinbar völlig analogen Körpern zum Teil erhalten bleibt.

Beschreibung der Versuche.

Für alle im Folgenden beschriebenen Umsetzungen diente ein Jenaer Rundkolben mit kurzem, weitem Hals, dessen fünffach durchbohrter Stopfen einen sehr gut wirkenden, ziemlich großen, der Rundung des Kolbens entsprechend gebogenen Flügelrührer, ein 1 cm weites Glasröhrchen zum Einfüllen der Magnesiumverbindung und des Bleichlorids, ein Einleitungsrohr für trocknen Stickstoff, einen Rückflußkühler und ein Thermometer trug.

Die für die Darstellung der einzelnen Präparate angegebenen Versuchsbedingungen müssen bis in die Einzelheiten innegehalten werden, weil man sonst unreine Präparate erhält und die Ausbeuten weit hinter den angegebenen zurückbleiben. Auch ist es im allgemeinen nicht zu empfehlen, in größerem als dem angegebenen Maßstabe zu arbeiten.

Diphenyl-blei, $(C_6H_5)_2Pb$.

In dem oben beschriebenen Apparat wurden in die Magnesiumverbindung aus 50 g Brom-benzol in 400 ccm absol.

Äther unter sorgfältiger Kühlung mit Eis-Kochsalz¹⁾ in Portionen von nicht mehr als 0.3 g im Verlauf von $\frac{3}{4}$ Stdn. 44 g (ber. Menge) staubfein gepulvertes Bleichlorid²⁾ im trocknen Stickstoff-Strom unter sehr lebhaftem Rühren eingetragen. Die Temperatur im Inneren des Kolbens soll dabei auf etwa $+2^{\circ}$ gehalten werden. Die Äther-Lösung färbt sich intensiv rotbraun; Abscheidung von Blei findet in nur sehr geringem Maße statt. Nunmehr wird 2 Stdn. lang bei 0° kräftig gerührt — längeres Rühren führt zur überwiegenden Bildung von Triphenylblei — und danach durch Einwerfen von Eisstückchen unter sorgfältigster äußerer Eiskühlung zersetzt. Die gesamte Reaktionsmasse wird nunmehr in einem mit Stickstoff gefüllten Scheidetrichter mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge werden sofort unter vermindertem Druck in einer Stickstoff-Atmosphäre bis auf etwa 50 ccm eingeengt und die Lösung einige Zeit stengelassen. Hierbei krystallisiert das nebenher gebildete Triphenylblei so gut wie vollständig aus. Aus der abgesaugten blutroten Lösung scheidet man nunmehr das Diphenylblei ab, indem man die Lösung tropfenweise in Alkohol gießt. Durch nochmaliges Lösen in wenig Benzol und fraktioniertes Fällen mit Alkohol gewinnt man die Verbindung analysenrein.

Auch das Absaugen muß im Stickstoff-Strom erfolgen. Hierzu dichtet man am einfachsten eine weithalsige Pulverflasche, von der man den Boden abgesprengt hat, mit einem Gummiring innen in eine passende Nutsche, so daß der abgesprengte, auf einem nassen Stein abgeschliffene untere Rand der Flasche zugleich das gehärtete Filter festhält. Die Flasche ist oben durch einen dreifach durchbohrten Kork verschlossen, der Zu- und Ableitung für Stickstoff und einen nicht zu kleinen Trichter trägt, dessen weites Rohr etwa $\frac{1}{2}$ cm über dem Filter endet. Während des Einfüllens schützt der Alkohol vor Oxydation. Nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol wird die feuchte Substanz rasch samt Filter in einen mit Stickstoff gefüllten Exsiccator über P_2O_5 gebracht und im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeuten an Diphenylblei sind trotz aller Vorsichtsmaßnahmen wegen seiner außerordentlichen Zersetzlichkeit recht ge-

¹⁾ Geht man mit der Temperatur noch tiefer, so vermeidet man zwar vollkommen die Abscheidung von Blei und damit die Bildung von Triphenylblei, das Bleichlorid setzt sich dann aber so unvollkommen um, daß die Ausbeute noch wesentlich schlechter wird als angegeben.

²⁾ Reines krystallisiertes Bleichlorid wird zunächst mehrere Stunden im Trockenschrank bei 130° getrocknet, dann noch warm im Achatmörser staubfein gepulvert und über Nacht im Vakuum über Phosphorperoxyd aufbewahrt.

ring und schwankend, und man erhält aus den angegebenen Mengen nur etwa 2—3 g¹⁾.

Blei-diphenyl stellt in trockenem Zustande ein intensiv blutrotes, amorphes Pulver dar, das sich in Benzol mit ebensolcher Farbe spielend auflöst. Auch in Äther ist die Verbindung löslich, dagegen nicht in Alkohol. An der Luft wird die Substanz durch Oxydation bald weiß.

Eine benzolische Lösung von Blei-diphenyl reduziert alkoholische Silbernitrat-Lösung augenblicklich zu tiefschwarzem Silber. Beim Erhitzen im luftgefüllten Schmelzpunktsröhrchen entfärbt sich die Substanz unter Zersetzung bei etwa 100°. Das Zersetzungsprodukt wird bei 120° gelblich und schmilzt oberhalb 200° zusammen; Schwarzfärbung tritt auch bei 260° noch nicht ein.

0.0400 g Sbst.: 0.0600 g CO₂, 0.0105 g H₂O. — 0.0480 g Sbst.: 0.0400 g PbSO₄.

C₁₂H₁₀Pb (361.34). Ber. C 39.9, H 2.8, Pb 57.3.

Gef. » 40.9, » 2.9, » 57.0.

I. 0.0515 g Sbst. in 21.70 g C₆H₆: 0.032° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

II. 0.0730 g Sbst. in 22.40 g C₆H₆: 0.040° » » »

Mol. Gew.: Ber. 361.3. Gef. I: 378. — II: 416.

Etwas bessere Ausbeuten an Diphenyl-blei erhielten wir bisweilen durch Einwirkung von Bleichlorid auf Phenyl-magnesiumbromid in benzolischer Lösung.

Hierzu wurde aus der in gewöhnlicher Weise aus 50 g Brombenzol unter absolutem Äther erhaltenen Lösung von Phenyl-magnesiumbromid der Äther unter vermindertem Druck fast vollständig abdestilliert, so daß im wesentlichen nur noch der als Ätherat gebundene Äther übrig blieb. Der Rückstand wurde sofort mit 150 ccm über Natrium getrocknetem Benzol versetzt und durch kräftiges Schütteln mit dem Benzol gemischt. Die Einwirkung des Bleichlorids und die weitere Aufarbeitung geschah wie vorhin.

Wir versuchten auch noch, die Ausbeute dadurch zu verbessern, daß wir umgekehrt zu in Äther suspendiertem Bleichlorid unter starker Kühlung

¹⁾ Die Ausbeuten scheinen auch abhängig zu sein von der Art des verwendeten Bleichlorids. So lieferte ein von Kahlbaum bezogenes, in schneeweißen, glitzernden Nadelchen krystallisiertes Bleichlorid die besten Ausbeuten, während ein gelbstichiges, pulverförmiges, während des Krieges geliefertes Präparat nur ganz wenig Diphenyl-blei ergab. Ob hier Beimengungen das Diphenyl-blei katalytisch zersetzen, oder ob etwa die Isotopen des Bleies in verschiedener Weise reagieren und die Herkunft des Bleies hierbei eine Rolle spielt, beabsichtigen wir durch eine besondere Untersuchung zu unterscheiden.

tropfenweise Phenyl-magnesiumbromid-Lösung zutreten ließen. Hierbei entstand zuerst eine intensive Gelbfärbung, die offenbar nicht von Blei-diphenyl herrühren konnte, und es bildete sich schließlich in der Hauptsache Blei-triphenyl. Vielleicht ist das gelbe Produkt ein Phenyl-bleichlorid mit zweiwertigem Blei oder ein anderes primäres Abbauprodukt des Plumbochlorids. Wir beabsichtigen, diese Erscheinungen noch näher zu verfolgen.

Verhalten gegen Jodlösung.

Löst man Diphenyl-blei in Benzol und versetzt mit benzolischer Jodlösung, so hellt sich die intensiv blutrote Lösung auf, wobei das intermediär gebildete Diphenyl-bleidijodid sich unter Bleijodid-Abspaltung größtenteils zersetzt. Bei langsamem Zusatz von Jodlösung ist kein scharfer Haltepunkt zu erkennen, und es wird mehr Jod verbraucht als berechnet. Läßt man dagegen die Jodlösung schnell hinzuzießen, so zeigt sich in der Nähe des berechneten Punktes ein ziemlich scharfer Haltepunkt (violette Benzol-Lösung über gelbem Bleijodid).

Nach der zuletzt angegebenen Weise verbrauchten 0.1050 g Sbst. 9.8 ccm einer Jodlösung, die 0.3890 g Jod in 50 ccm Benzol enthielt, entspr. 0.0762 g Jod, während sich 9.48 ccm, entspr. 0.0738 g Jod berechnen.

Umwandlung von Diphenyl-blei in Triphenyl-blei.

Versetzt man eine benzolische Lösung von Blei-diphenyl mit überschüssigem ätherischen Phenyl-magnesiumbromid und erwärmt einige Minuten am Rückflußkühler bis zum gelinden Sieden des Äthers, so scheidet sich schwarzes metallisches Blei ab. Aus dem Reaktionsprodukt erhält man durch Zersetzen mit Wasser, Abdunsten von Äther und Benzol, Absaugen und Ausziehen des getrockneten Rückstandes mit Benzol Triphenyl-blei in guter Ausbeute.

Für präparative Zwecke ist natürlich die weiter unten beschriebene direkte Darstellung von Triphenyl-blei anzuwenden.

Di-*p*-tolyl-blei, (*p*-C₇H₇)₂Pb.

Darstellung analog der Phenylverbindung. Wegen der etwas größeren Beständigkeit ist die Ausbeute ein klein wenig besser: Aus 30 g *p*-Brom-toluol 2 g Di-*p*-tolyl-blei.

Di-*p*-tolyl-blei gleicht in Aussehen, Löslichkeit und Reaktionen weitgehend dem Diphenyl-blei.

0.0658 g Sbst.: 0.1060 g CO₂, 0.0225 g H₂O. — 0.0775 g Sbst.: 0.0601 g PbSO₄.

C₁₄H₁₄Pb (389.38). Ber. C 43.2, H 3.6, Pb 53.2.
Gef. » 43.9, » 3.8, » 53.0.

Triphenyl-blei (C_6H_5)₃Pb.

In die Magnesiumverbindung aus 50 g Brom-benzol in 250 ccm absolutem Äther werden (am besten unter Stickstoff) in dem eingangs beschriebenen Apparat 40 g (auf Diphenyl-blei berechnet, minus 10%, wie vorhin getrocknetes und fein gepulvertes Bleichlorid¹ in Mengen von nicht über $\frac{1}{2}$ g langsam nacheinander unter sehr lebhaftem Rühren eingetragen. Durch die oben angegebene Form des Rührers wird verhindert, daß ein großer Teil des Bleichlorids sich am Boden des Kolbens als fester Klumpen ansetzt. Die Temperatur soll während des ganzen Vorganges zwischen 20 und 22° gehalten werden, was man durch Kühlen mit Wasser leicht erreichen kann.

Das eingeworfene Bleichlorid reagiert jedesmal unter gelindem Aufsieden des Äthers. Die Ätherlösung färbt sich zunächst intensiv braunrot. Allmählich geht die Färbung unter gleichzeitiger Abscheidung von schwammförmigem Blei in gelbbraun und schließlich in gelb über.

Nach beendetem Eintragen wird 3 Stdn. kräftig gerührt; da nach werden bei Eiskühlung durch Einwerfen von Eisstückchen die Magnesiumsalze zersetzt. Nunmehr wird der Äther im Vakuum völlig verdunstet und das im Wasser verteilte schlammige Gemenge von metallischem Blei, unangegriffenem Bleichlorid und Triphenyl-blei auf einer geräumigen Nutsche abgesaugt; man wäscht mit Wasser und 3-mal mit Alkohol und trocknet schließlich bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum-Exsiccator über Phosphor-pentoxyd.

Die graue trockene Masse wird mehrfach mit heißem Benzol ausgezogen. Die vereinigten benzolischen Auszüge werden im Vakuum-Exsiccator eingeengt, wobei das Triphenyl-blei mit 1 Mol.²) Krystall-Benzol in diamantglänzenden, prächtig ausgebildeten, steilen Rhomboëdern auskrystallisiert, die auch ohne besondere Vorsichtsmaßregeln leicht eine Kantenlänge von mehreren Millimetern erreichen. Die Krystalle verwittern an der Luft sofort und werden alabaster-artig weiß. Eine Oxydation findet dabei nicht statt, denn bei nochmaligem Lösen in Benzol krystallisiert der Körper wie zu

¹) Bei Anwendung von Bleibromid wird die Ausbeute noch etwas besser.

²) Auch Hexaphenyl-distannan krystallisiert aus viel Benzol beim Abdunsten mit 1 Mol Krystall-Benzol auf 1 Mol $(C_6H_5)_2Sn$; aus sehr wenig heißem Benzol krystallisieren außerdem schwalbenschwanz-förmige, benzol-ärmere Krystallaggregate, woraus sich der früher (B. 53, 179 [1920]) angegebene geringere Gehalt an Krystall-Benzol ($1\frac{1}{2}$ Mol auf 1 Mol $[(C_6H_5)_2Sn]_2$) erklärt.

vor. Aus Chloroform krystallisiert die Verbindung ohne Lösungsmittel in rhombisch begrenzten Täfelchen, die sich an der Luft nicht verändern.

Läßt man Triphenyl-blei aus Benzol auf Zusatz von viel Alkohol krystallisieren, so erhält man es ebenfalls frei von Krystall-Lösungsmittel in Form rechteckiger Plättchen, die bei gestörter Krystallisation schwalbenschwanzförmig an den vier Kanten eingeschnitten sind.

Die aus Benzol erhaltenen Krystallbenzol-haltigen Rhomboëder von Triphenyl-blei sind nur äußerst schwach gelbstichig, was nur bei Tageslicht und auf rein weißer Unterlage zu bemerken ist; nach dem Verwittern tritt die Färbung wesentlich stärker hervor. Deutlich hellgelb sind dagegen die von vornherein Lösungsmittelfreien Krystalle, die man aus Benzol auf Zusatz von viel Alkohol oder aus Chloroform erhält. Die Farbe erscheint umso stärker, je größer die Krystalle sind, und wird beim Pulvern heller.

Während festes krystallisiertes Triphenyl-blei auch an der Luft vollkommen beständig ist, sind seine Lösungen nicht längere Zeit haltbar und oxydieren sich allmählich. Die Lösungen sind blaßgelb gefärbt; beim Erwärmen wird die Farbe stärker und geht beim Abkühlen wieder zurück¹⁾.

Die Molekulargewichts-Bestimmungen durch Gefrierpunkts-Erniedrigung von Benzol ergaben in konzentrierten Lösungen Werte, die etwas unter den für die doppelte Molekularformel berechneten lagen; mit fortschreitender Verdünnung näherten sich die Werte der einfachen Formel $(C_6H_5)_3Pb$.

Eine stark gekühlte benzolische Lösung von Triphenyl-blei gibt mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung einen intensiv grünen Niederschlag, der bei Kühlung mit Äther-Kohlensäure stundenlang beständig ist, sich aber bei gewöhnlicher Temperatur rasch unter Schwarzfärbung zersetzt. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen beginnt Triphenyl-blei sich bei 155° (unkorr.) unter Blei-Abspaltung zu zersetzen und schmilzt bei 225° (unkorr.)²⁾ zu einer durch metallisches Blei schwarz gefärbten Flüssigkeit.

Ausbeute: ca. 17.5 g = 40% der auf angewandtes Bleichlorid berechneten.

Es lösen 100 g: Benzol 20.90 g, Chloroform 26.51 g, Pyridin 9.29 g³⁾, Äthylalkohol 0.08 g bei 30°.

¹⁾ Die genaue Messung der Absorptionsspektren aller ungesättigten Bleiverbindungen bildet den Gegenstand einer besonderen Untersuchung.

²⁾ Schmelzpunkt des Tetraphenyl-bleies (Polis, B. 20, 718 [1887]; Pfeiffer, B. 37, 1126 [1904]).

³⁾ Hierbei ist zu beachten, daß das Triphenyl-blei sich zwar zunächst unzersetzt im Pyridin löst, beim Abdunsten des Pyridins jedoch die später beschriebene Umlagerung zum Tetraphenyl-blei stattfindet.

0.0895 g Sbst.: 0.1595 g CO₂, 0.0300 g H₂O. — 0.1030 g Sbst.: 0.1870 g CO₂, 0.0360 g H₂O. — 0.2270 g Sbst.: 0.1560 g PbSO₄¹⁾. — 0.1630 g Sbst.: 0.1115 g PbSO₄.

C₁₈H₁₅Pb (438.41). Ber. C 49.3, H 3.5, Pb 47.3.
Gef.²⁾ » 48.6, 49.5, » 3.7, 3.9, » 47.0, 46.7.

Mol.-Gew.-Bestimmungen (geordnet nach steigenden Konzentrationen):

- | | | |
|----|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1. | 0.0170 g Sbst. in 16.35 g Benzol: | 0.012° Gefrierpunkts-Erniedrig. |
| 2. | 0.0510 » » » 34.32 » » | 0.013° » |
| 3. | 0.0405 » » » 21.36 » » | 0.022° » |
| 4. | 0.1075 » » » 34.32 » » | 0.030° » |
| 5. | 0.1820 » » » 34.32 » » | 0.040° » |
| 6. | 0.2570 » » » 34.32 » » | 0.052° » |

Gefundenes Mol.-Gew.: 442, 421, 440, 533, 676, 735.

Umwandlung von Triphenyl-blei in Tetraphenyl-blei.

1. Beim Erhitzen im Röhrchen für sich, s. o.

2. Beim Erhitzen der benzolischen Lösung in einem zugeschmolzenen Glasrohr³⁾ im siedenden Wasserbade scheidet sich allmählich schwarzes, fein verteiltes, metallisches Blei ab. Aus der filtrierten benzolischen Lösung krystallisiert auf Zusatz von Alkohol reines Tetraphenyl-blei vom Schmp. 225° (unkorr.).

3. Umlagerung mittels Pyridins. 1 g Triphenyl-blei wurde bei Zimmertemperatur in 5 ccm gereinigtem Pyridin gelöst und die Lösung in flacher Schale bei etwa 60—65° abgedunstet. Der Rückstand war durch metallisches Blei schwarz gefärbt. Aus dem benzolischen Auszug krystallisierten auf Zusatz von Alkohol völlig farblose Prismen, die sich nach Schmelzpunkt und Analyse als Tetraphenyl-blei erwiesen.

0.7540 g Sbst.: 1.5420 g CO₂, 0.2830 g H₂O. — 0.5420 g Sbst.: 0.3150 g PbSO₄.

C₂₄H₂₀Pb (515.48). Ber. C 55.90, H 3.91, Pb 40.20.
Gef. » 55.80, » 4.20, » 39.71.

¹⁾ Bestimmt durch Abrauchen der Substanz mit konz. Schwefelsäure, Glühen auf dem Teklu-Brenner und nochmaliges Abrauchen mit Schwefelsäure, bis das Bleisulfat rein weiß war.

²⁾ Die Werte stammen von der ersten Darstellung.

³⁾ Als Ersatz für die kostspieligen Schießrohre, die auch für das Arbeiten im kleinen Maßstabe nicht geeignet sind, verwendeten wir gewöhnliche Glasrohre mit einem Durchmesser von 0.7—0.8 cm, die in einem weiteren, mit Paraffin gefüllten dickwandigen Glasrohre als Schutzmantel im Paraffin-Bade auf die gewünschte Temperatur erhitzt wurden. Wir hatten hierbei noch den Vorteil, den Verlauf der Zersetzung während des Erhitzens dauernd beobachten zu können.

Verhalten von Triphenyl-blei gegen Jod.

Versetzt man eine benzolische Lösung von Triphenyl-blei tropfenweise mit verd. benzolischer Jodlösung, so tritt auch bei Eiskühlung sofort Abscheidung von Bleijodid ein. Nebenher entsteht in geringer Menge Diphenyl-bleidijodid, was daraus hervorgeht, daß die vom Bleijodid abfiltrierte Flüssigkeit nach einigem Stehen aufs neue Bleijodid abscheidet. Merkwürdigerweise unterbleibt nun bei der Jodierung fast jede Bleijodid-Abscheidung, wenn hierbei Wasser zugegen ist. Schüttelt man eine benzolische Lösung von Triphenyl-blei im Scheidetrichter mit einer Mischung von 1 Tl. alkohol. Jodlösung und 2 Tln. Wasser, so krystallisiert aus der abgetrennten, mit Natriumsulfat getrockneten und filtrierten Benzol-Lösung beim Abdunsten reines Triphenyl-bleijodid¹⁾, das nach dem Umlösen aus Alkohol bei 139° (unkorr.) zu klarer gelber Flüssigkeit schmilzt, die sich beim weiteren Erhitzen unter Abspaltung von Bleijodid zersetzt.

0.0870 g Sbst.: 0.0355 g AgJ. — 0.0680 g Sbst.: 0.0365 g PbSO₄.

C₁₈H₁₅JPb (565.33). Ber. J 22.45, Pb 36.66.

Gef. » 22.06, » 36.67.

Ebenfalls fast quantitativ in Triphenyl-bleijodid überführen kann man das Triphenyl-blei, wenn man zu der benzolischen Lösung die dunkelrote Lösung von Jod in Pyridin zutropfen läßt. Das so erhaltene Triphenyl-bleijodid stimmte mit dem auf die vorher angegebene Weise dargestellten in jeder Beziehung überein.

Nach diesen Beobachtungen verhält sich Jod in Benzol, Jod in Alkohol und Wasser und Jod in Pyridin hier in chemischer Hinsicht völlig anders, und die verschiedenen lockeren Verbindungen des Jods mit dem Lösungsmittel zeigen deutlich verschiedene Reaktionsfähigkeit.

Tri-*p*-tolyl-blei, (*p*-C₇H₇)₃Pb.

Darstellung analog der Phenylverbindung. Da sich das Tri-*p*-tolyl-blei nicht ganz so leicht in die Tetraverbindung umlagert wie das Triphenyl-blei, so sind die Ausbeuten an dieser Verbindung noch etwas besser. Ausbeute 45—50% der Theorie, auf angewandtes Bleichlorid berechnet.

Tri-*p*-tolyl-blei krystallisiert aus Benzol auf Zusatz von Alkohol in regelmäßig ausgebildeten, sechseckigen Täfelchen; aus Chloroform erhält man schön ausgebildete Rhomboeder, die Krystall-Chloroform enthalten und an der Luft verwittern. Die Färbung des Krystallpulvers ist ähnlich wie bei der Phe-

¹⁾ G. Grüttner, B. 51, 1302 [1918].

nylverbindung, jedoch bereits etwas vertieft. Sie hält etwa die Mitte zwischen der Farbintensität der Phenyl- und der *p*-Xylylverbindung¹⁾. Wie stets bei gefärbten Krystallen, ist auch hier die Farbintensität besonders lebhaft bei gut ausgebildeten, größeren Krystallen.

Eine gekühlte benzolische Lösung von Tri-*p*-tolyl-blei gibt mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung einen intensiv giftgrünen Niederschlag, der beim Erwärmen auf Zimmertemperatur rasch über braun in tiefschwarz übergeht. Kühlt man sofort nach dem Zusammengeben mit Äther-Kohlensäure ab, so bleibt die grüne Farbe stundenlang bestehen.

Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen färbt sich das Tri-*p*-tolyl-blei bei 193° durch Ausscheidung von Blei schwarz und schmilzt bei 240°²⁾ zu einer vom ausgeschiedenen Blei schwarzen Flüssigkeit. Auch hier hat wie bei der Phenylverbindung durch einfaches Erhitzen Umlagerung zu Tetra-*p*-tolyl-blei stattgefunden.

Es lösen 10 g: Benzol 5.078 g, Chloroform 11.81 g, Pyridin 2.47 g³⁾, Äthylalkohol 0.001 g.

0.2765 g Sbst.: 0.5350 g CO₂, 0.1045 g H₂O. — 0.2715 g Sbst.: 0.5240 g CO₂, 0.1010 g H₂O. — 0.2077 g Sbst.: 0.4010 g CO₂, 0.0790 g H₂O. — 0.1110 g Sbst.: 0.0695 PbSO₄.

C₂₁H₂₁Pb (480.48). Ber. C 52.5, H 4.4, Pb 43.1.
Gef. » 52.8, 52.6, 52.7, » 4.3, 4.2, 4.3, » 42.8.

Mol.-Gew.-Bestimmungen (nach steigenden Konzentrationen geordnet).

g Sbst.	gelöst in g Benzol	ergeben Gefrier- punkts-Erniedrig. von	Gefundenes Mol.-Gew.
0.0210	21.79	0.010	492
0.0585	16.96	0.025	704
0.0650	17.00	0.030	650
0.0775	19.85	0.023	866
0.1780	25.90	0.038	923

Umwandlung des Tri-*p*-tolyl-bleies in Tetra-*p*-tolyl-blei.

Wie bereits erwähnt, spaltet sich Tri-*p*-tolyl-blei beim Erhitzen für sich bei 193° in Tetra-*p*-tolyl-blei und metallisches Blei. Durch Ausziehen des Zersetzungsproduktes mit heißem Benzol

¹⁾ E. Krause und Schmitz, B. 52, 2165 [1919].

²⁾ Schmp. von Tetra-*p*-tolyl-blei (Polis, B. 20, 722 [1887]).

³⁾ Vergl. die Anm. 3 auf S. 895.

und Krystallisieren kann man das Tetra-*p*-tolyl-blei, das bereits Polis (l. c.) aus Blei-natrium und *p*-Brom-toluol herstellte, rein erhalten. Das Präparat zeigte den von Polis angegebenen Schmp. von 240° (unkorr.).

Noch einheitlicher verläuft die Umlagerung, wenn man die benzolische Lösung von Tri-*p*-tolyl-blei im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Filtrieren vom abgeschiedenen Blei krystallisiert wieder in guter Ausbeute reines Tetra-*p*-tolyl-blei vom Schmp. 240° (unkorr.).

0.0970 g Sbst.: 0.2060 g CO₂, 0.0410 g H₂O.

C₂₈H₂₈Pb (571.56). Ber. C 58.8, H 4.9.

Gef. » 57.9, » 4.7.

Merkwürdig beschleunigt wird der Übergang von Tri-*p*-tolyl-blei in Tetra-*p*-tolyl-blei ähnlich wie bei der Phenylverbindung durch Pyridin. Löst man nämlich Tri-*p*-tolyl-blei in Pyridin und verdunstet das Pyridin bei 50–60° in flacher Schale, so geht schon bei dieser niedrigen Temperatur unter Blei-Abspaltung alles in Tetra-*p*-tolyl-blei über, das nach dem Lösen in Benzol und Filtrieren rein auskrystallisiert.

Während das Tri-*p*-xylyl- und das Tri-cyclohexyl-blei in schmelzendem Pyridin Brom addieren zu Triaryl-bleimonobromiden, konnte dies beim Tri-*p*-tolyl-blei bis jetzt nicht verwirklicht werden. Sonderbarerweise verläuft hier die Reaktion in einem ganz anderen Sinne. Bleibromid wird abgespalten, und im Endprodukt findet man statt des erwarteten Tri-*p*-tolyl-bleibromides ein vollkommen halogen-freies Produkt, das nach Schmelzpunkt und Analyse sich als Tetra-*p*-tolyl-blei erweist. Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Die Lösung von Tri-*p*-tolyl-blei in Pyridin wurde durch Eintauchen in flüssige Luft oder Äther-Kohlensäure soweit abgekühlt, daß ³/₄ des Pyridins fest geworden waren. Danach wurde unter kräftigem Rühren mit der Turbine eine gekühlte Lösung der für die Brom-Addition berechneten Menge Brom in Pyridin langsam zugegeben und das Rühren fortgesetzt, bis die Lösung Zimmertemperatur angenommen hatte. Nachdem das Pyridin unter vermindertem Druck bei 30–35° Wasserbad-Temperatur abgedunstet war, wurde der Rückstand mit sehr verdünnter Bromwasserstoffsäure gewaschen, abgesaugt, über Phosphorpentoxyd getrocknet und mit Benzol extrahiert. Bemerkenswert ist hierbei, daß trotz des Arbeitens bei so niedrigen Temperaturen die Umlagerung durch Pyridin unter Mitwirkung von Brom von statten ging. Die Ausbeute an Tetra-*p*-tolyl-blei war sehr gut und das erhaltene Produkt völlig rein.

0.1560 g Sbst.: 0.3330 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.2085 g Sbst.: 0.4470 g CO₂, 0.0935 g H₂O. — 0.1815 g Sbst.: 0.0950 g PbSO₄.

C₂₈H₂₈Pb (571.56). Ber. C 58.8, H 4.9, Pb 36.3.

Gef. » 58.2, 58.5, » 4.7, 5.0, » 35.8.

Diese merkwürdigen Versuchsergebnisse könnte man erklären, wenn man annimmt, daß in der pyridinischen Lösung ein Gleichgewicht herrscht im Sinne:



In diesem Gleichgewicht würden beim Zusatz von Brom natürlich zunächst die Moleküle von $(p\text{-C}_7\text{H}_7)_2\text{Pb}$ reagieren und so durch das Brom abgefangen werden, so daß schließlich reines Tetra-*p*-tolyl-blei hinterbleibt. Das Ditolyl-bleidibromid ist wie alle Diaryl-bleidihalogenide wenig beständig und zerfällt unter den angegebenen Versuchsbedingungen unter Bildung von Bleibromid.

Verhalten des Tri-*p*-tolyl-bleis gegen Jod.

Versetzt man eine benzolische Lösung von Tri-*p*-tolyl-blei tropfenweise mit einer benzolischen Jodlösung, so wird hier ähnlich wie bei der Phenylverbindung die Jodlösung entfärbt unter gleichzeitiger Bildung von Bleijodid, die aber nicht quantitativ verläuft; denn filtriert man vom ausgeschiedenen Bleijodid ab, so scheidet sich im Filtrat nach längerem Stehen erneut Bleijodid ab. Eine Titration mit scharfem Haltepunkt wie beim Tri-cyclohexyl-blei ist auch durch Titration der siedenden Lösung nicht zu erreichen.

Merkwürdigerweise ist auch hier eine Addition von Jod zu erzwingen, ohne daß Bleijodid sich abscheidet, wenn man die benzolische Lösung im Scheidetrichter mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und mit einer verd. Lösung von Jod in einem Gemisch von 1 Tl. Alkohol und 2 Tln. Wasser schüttelt. Man fügt solange neue Jodlösung zu, bis die Jodfarbe kurze Zeit beständig bleibt. Danach trennt man die wäßrig-alkoholische Schicht ab und trocknet die benzolische Lösung mit Natriumsulfat. Läßt man nach dem Filtrieren das Benzol abdunsten und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um, so erhält man analysenreines Tri-*p*-tolyl-bleijodid in fast quantitativer Ausbeute.

Tri-*p*-tolyl-bleijodid, $(p\text{-C}_7\text{H}_7)_3\text{PbJ}$, krystallisiert leicht in 2—3 cm langen, schwach gelben, prismatischen Spießeln, die bei 115° (unkorr.) zu klarer, gelber Flüssigkeit schmelzen und sich erst bei etwa 195° (unkorr.) unter Abscheidung von Bleijodid zersetzen.

0.2115 g Sbst.: 0.0830 AgJ.

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{JPb}$ (607.40). Ber. J 20.9. Gef. J 21.2.

Tri-*o*-tolyl-blei, $(o\text{-C}_7\text{H}_7)_3\text{Pb}$.

Man sollte erwarten, daß sich Tri-*o*-tolyl-blei von der *para*-Verbindung nicht wesentlich unterscheiden würde. Wie schon eingangs erwähnt, zeigt jedoch dieser Körper eine wesentlich größere Beständigkeit als Tri-*p*-tolyl-blei, so daß auch die Darstellungsvorschrift anders ist als bei der *para*-Verbindung. Man kann hier das Bleichlorid bei etwa 30° eintragen und die Reaktion durch gelindes Erwärmen bis fast zum Sieden des Äthers und durch mehrstündiges Rühren vervollständigen, ohne daß hierdurch das Präparat durch Nebenprodukte verunreinigt wird. So gelingt es, bis zu 50% Ausbeute zu erhalten, während man nur etwa 20% erhält, wenn man die bei der *para*-Verbindung angegebene Vorschrift benutzt.

Tri-*o*-tolyl-blei krystallisiert aus Benzol und aus Chloroform in mikroskopisch kleinen, gut ausgebildeten Rhomboedern. Die Krystallform ist vollkommen einheitlich. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt es sich erst bei 240° unter Blei-Abscheidung und schmilzt gegen 250° zu einer schwarzen Flüssigkeit. Auf alkoholische Silbernitrat-Lösung wirkt Tri-*o*-tolyl-blei in der Kälte zunächst nicht ein; in der Wärme färbt sich die Lösung sehr langsam durch Ausscheidung von metallischem Silber dunkel¹⁾.

0.0540 g Sbst.: 0.1050 g CO₂, 0.0220 g H₂O. — 0.0595 g Sbst.: 0.1150 g CO₂, 0.0230 g H₂O. — 0.0570 g Sbst.: 0.1090 g CO₂, 0.0225 g H₂O. — 0.0840 g Sbst.: 0.0520 g PbSO₄. — 0.1140 g Sbst.: 0.0710 g PbSO₄.

C₂₁H₂₁Pb (480.48). Ber. C 52.5, H 4.4, Pb 43.1.

Gef. > 53.0, 52.7, 52.2, > 4.6, 4.3, 4.4, > 42.3, 42.6.

Die Molekulargewichts-Bestimmungen bei dem von E. Krause und M. Schmitz (l. c.) hergestellten

Tri-*p*-xylyl-blei, $(p\text{-C}_8\text{H}_9)_3\text{Pb}$,

waren bisher stets in einer Lösung ausgeführt worden, die nahezu an Bleiverbindung gesättigt war. Hierbei hatte sich annähernd das doppelte Molekulargewicht ergeben. Es war nun in Analogie zum Triphenyl-blei und Tritolyl-blei anzunehmen, daß auch das Tri-*p*-xylyl-blei in verd. Lösung einfaches Molekulargewicht zeigen würde. In der Tat fanden wir diese Annahme bestätigt. Die Molekulargewichts-Bestimmungen sind im folgenden, nach steigender Konzentration geordnet, aufgeführt. Die drei letzten Bestimmun-

¹⁾ Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das Tri-*p*-xylyl-blei. In dieser auffallenden Reaktionsträgheit gegen Silbernitrat haben diese ungesättigten Bleiverbindungen ein Gegenstück in der Unterphosphorsäure.

gen sind der Veröffentlichung von E. Krause und M. Schmitz¹⁾ entnommen.

g Sbst.	gelöst in g Benzol	ergeben Gefrier- punkts-Erniedrig. von	Gefundenes Mol. Gew.
0.0325	21.01	0.015	526
0.0460	25.94	0.016	565
0.0465	20.36	0.020	582
0.0510	21.85	0.020	595
0.0645	25.94	0.018	705
0.0725	21.67	0.025	683
0.0975	25.75	0.020	966
0.2180	26.27	0.045	941
0.1030	18.5	0.026	1092
0.1258	17.6	0.036	1013
0.3930	17.6	0.110	1035

Zur Vervollständigung des von E. Krause und M. Schmitz angegebenen Versuchsmaterials stellten wir noch das Tri-*p*-xylyl-bleichlorid aus dem Tri-*p*-xylyl-blei her, indem wir zunächst das Bromid nach der gegebenen Vorschrift (l. c.) bereiteten, aus diesem mit Kalilauge das Hydroxyd gewannen und letzteres mit verd. Salzsäure in das Chlorid überführten.

Tri-*p*-xylyl-bleichlorid krystallisiert aus Alkohol in großen, farblosen, prachtvoll silberglänzenden, rechteckigen Tafeln, die bei 167.5° (unkorr.) zu klarer Flüssigkeit schmelzen, die sich bei etwa 195° unter Trübung zersetzt.

0.1351 g Sbst.: 0.0360 AgCl.

$C_{24}H_{27}PbCl$ (558.00). Ber. Cl 6.4. Gef. Cl 6.6.

114. Emil Fromm: Synthesen mit Cyanamid, gemeinsam mit Ernst Honold: Cyanamido-äthylalkohol und Guanido-äthylalkohol.

(Eingegangen am 16. Januar 1922.)

Die Ausgangsmaterialien der vorliegenden Arbeit Dinatriumcyanamid, Kalkstickstoff und Äthylen-chlorhydrin verdanken wir der Güte der Deutschen Gold- und Silberscheidanstalt Frankfurt a. M., der Lonzawerke Waldshut und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen, welchen wir auch an dieser Stelle bestens danken.

¹⁾ B. 52, 2165 [1919].