

Tafel 7. Methyl-cyclohexyl-chlormethan.

| SnCl ₄ : 0.12 Mol in Benzol (T = 25°). 0.8822 g (—) - Methyl - cyclohexyl - chlor - methan, 0.188 g SnCl ₄ in Benzol zu 15 ccm gelöst. | Min. | Drehung | k |
|---|------|---------|---------|
| | 0 | —1.66 | |
| | 15 | —1.58 | 0.00329 |
| | 30 | —1.51 | 0.00313 |
| | 60 | —1.38 | 0.00312 |
| | 90 | —1.25 | 0.00308 |
| | 180 | —0.92 | 0.00328 |

391. Fr. Hein und Alex. Klein: Eine verbesserte Darstellung von Triäthylblei und Trimethylblei*).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 19. Oktober 1938.)

Untersuchungen über die Reaktionen der Blei-Organoverbindungen führten uns dazu, die Darstellung des Triäthylbleis erneut zu bearbeiten und dabei erheblich zu verbessern. Diese Substanz entsteht nach C. Löwig¹⁾ bei der Einwirkung von Halogenäthyl auf Blei-Natrium-Legierungen passender Zusammensetzung unter geeigneten Bedingungen; sie ist dann aber immer mehr oder weniger vermengt mit Tetraäthylblei²⁾. Weit reinere Produkte lieferte nach Beobachtungen E. Krauses³⁾ die Umsetzung von Äthylmagnesiumhaloid mit Bleichlorid. Ein spezielleres Verfahren schilderten T. Midgley⁴⁾, C. A. Hochwalt u. G. Calingaert. Sie gingen aus von Triäthylbleihydroxyd und elektrolysierten die alkoholische Lösung an Blei-Elektroden. Bezeichnenderweise unterließen sie aber jegliche Ausbeuten-Angabe. Bei der Nacharbeitung konnten wir dementsprechend trotz peinlicher Einhaltung der angegebenen Bedingungen das Triäthylblei nur in schlechter Ausbeute erhalten. Die Ursache sehen wir in der Alkohol-Löslichkeit des Triäthylbleis, das aus diesem Grunde gleich nach der Entstehung vom Elektrolyten aufgenommen wird und so in die Oxydationszone der Anode gerät.

Es gelang uns nun, die Elektrolyse wesentlich zu vervollkommen, als wir ein Diaphragma benutzten und auf den Alkohol als Lösungsmittel verzichteten, statt dessen aber nach Feststellung der guten Wasserlöslichkeit des Triäthylbleihydroxyds wäßrige, aber alkalihaltige Lösungen verwandten. Auf diese Weise waren leicht Ausbeuten von 80—90% zu erreichen und gleichzeitig wurde die Aufarbeitung sehr vereinfacht; das in Wasser unlösliche und spezifisch schwere Bleitriäthyl tropfte nämlich glatt von der Elektrode ab und brauchte am Ende nur abgelassen und mit Natriumsulfat getrocknet zu werden. Die umständliche Trennung vom Lösungsmittel war also auch nicht mehr nötig. Schließlich erkannten wir, daß es nicht einmal erforderlich war, das Triäthylbleihydroxyd in Substanz zu isolieren. Es genügte vollkommen, die Auflösung des Ausgangsmaterials, des Triäthylbleichlorids, in der eben zureichenden Menge 2-n. wäßriger Alkalilauge als Elektrolyt zu verwenden.

*) Diese Mitteilung bildet einen Teil des am 10. Okt. 1938 von Fr. Hein vor der Deutschen Chem. Gesellschaft zu Berlin gehaltenen Vortrags über Reaktionen von bleiorganischen Verbindungen. ¹⁾ A. 88, 318 [1853].

²⁾ A. Ghira, Gazz. chim. Ital. 24, I, 42 [1894].

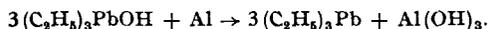
³⁾ vergl. E. Krause u. A. v. Grosse, „Chemie d. metallorganischen Verbindungen“, S. 374.

⁴⁾ T. Midgley jr. etc., Journ. Amer. chem. Soc. 45, 1821 [1923].

Rein wäßrige Lösungen waren aber überraschenderweise völlig ungeeignet. Es schied sich dann von vornherein nur Blei neben Kohlenwasserstoffen ab.

Sehr bemerkenswert war auch die Erkenntnis, daß unter den genannten Bedingungen Blei-Elektroden die besten sind. Versuche mit Zink lieferten zwar anfangs Triäthylblei, doch zersetzte sich dies schnell unter Bleischwamm-Bildung.

Bei der Vorbereitung eines Ansatzes nach diesem Verfahren beobachteten wir, daß sich über Nacht schon ohne Stromdurchgang an den Elektroden das ölige Triäthylblei gebildet hatte. Diese Feststellung führte uns zur Darstellung des Triäthylbleis auf rein chemischem Wege. Der obige Vorgang erwies sich nämlich als eine typische Verdrängungsreaktion, ermöglicht durch den relativ wenig unedlen Charakter des Triäthylblei-Radikals. Wir fanden, daß nicht nur Blei, sondern auch andere Metalle, in erster Linie natürlich so elektropositiv wie Aluminium oder Zink, die Reduktion des Triäthylbleihydroxyds bewirkten.



Diese chemische Bildung des Triäthylbleis vollzieht sich in kurzer Zeit und arbeitet besser und glatter als die elektrolytische Abscheidung ohne störende Nebenreaktionen, wie Bleischwamm-Bildung und dergleichen. Sie erfordert nur eine kurze Aktivierung der Metalloberfläche und wird durch gelindes Erwärmen erheblich beschleunigt. Die Ausbeute ist nahezu 100-prozentig.

Es ist sehr interessant, daß Quecksilber — auch bei monatelanger Einwirkung unter Luftabschluß — überhaupt nicht reagiert. Diese Beobachtung ermöglicht eine gewisse Eingrenzung des Triäthylbleis bezüglich seiner Stellung in der Spannungsreihe. Merkwürdig ist das Verhalten gegen Zinn. Es tritt Reaktion ein, aber es entsteht nicht das gewünschte Produkt, sondern statt dessen ein scharlachroter Belag, der sich bald unter Verfärbung und Metallausscheidung zersetzt, aber nur Blei und kein Zinn enthält. Der Farbe nach scheint das Primärprodukt Bleidiäthyl zu sein.

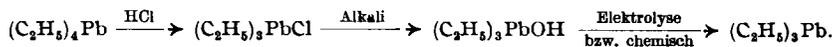
Abschließend sei noch erwähnt, daß wir das benötigte Triäthylbleichlorid uns stets durch Behandeln einer ätherischen Lösung von Tetraäthylblei mit Chlorwasserstoffgas bereiteten. Es ist das die gleiche Methode, die H. Gilman zur selben Zeit angegeben hat⁵⁾. Wir beobachteten dabei, daß das auskrystallisierende Produkt je nach den Bedingungen verschieden ausfällt. Arbeitet man in viel Äther und leitet nicht zu lange Chlorwasserstoff ein, so entsteht ein in 2-n. Alkalilauge leicht lösliches Produkt, das annähernd die Zusammensetzung $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbCl}$, $\text{HCl} + 1.5$ Äther besitzt. Lang andauernde Behandlung des Triäthylbleis in wenig Äther mit einem großen Überschuß von HCl liefert dagegen eine in 2-n. Lauge und ätherischer Salzsäure schwer bzw. langsam lösliche und leicht veränderliche Fällung, deren Analysen beinahe den Werten für das einfache Triäthylbleichlorid entsprechen. Der addierte Chlorwasserstoff bzw. Äther sind übrigens nicht fest gebunden und

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1975 [1930]. Unsere Versuche waren bereits 1930 abgeschlossen. Vergl. Dissertat. von A. Klein, Leipzig 1931.

werden leicht abgespalten⁶⁾. Man kann daher diese Präparate unmittelbar in der geschilderten Weise für die Bereitung der Elektrolyt-Lösung verwenden.

An Stelle des Triäthylbleichlorids kann mit ebenso gutem Erfolg das in analoger Weise durch Einwirkung von Bromwasserstoffgas auf ätherische Tetraäthylblei-Lösung erzeugte Triäthylbleibromid benutzt werden.

Der gesamte Herstellungsprozeß läßt sich in folgendem Schema zusammenfassen:



Trimethylblei konnte in genau entsprechender Weise und in gleich guter Ausbeute dargestellt werden⁷⁾.

Beschreibung der Versuche.

Ausgangsmaterial war, wie gesagt, Tetraäthylblei. Dieses wurde nach der von G. Grüttner u. E. Krause⁸⁾ modifizierten Methode von P. Pfeiffer⁹⁾ mittels Äthylmagnesiumbromids aus Bleichlorid hergestellt.

Sehr vorteilhaft erwies es sich nach unseren Beobachtungen, die Zerlegung des Reaktionsproduktes mit einem Gemisch von Eis und Ammoniumacetat vorzunehmen. Der Zusatz von Ammoniumacetat bedingte die glatte Lösung sämtlicher fester Abscheidungen von basischen Magnesium- bzw. Bleisalzen und ebenso des unverbrauchten Bleichlorids und ermöglichte so eine sehr glatte Schichtentrennung.

1) Elektrolytisches Verfahren: Als Gefäß diente ein etwa 100 ccm fassender Glascylinder von 6 cm ϕ , der zum Ablassen der Flüssigkeit (am Boden) mit Hahn und ausgezogenem Ablaßrohr versehen war. Er war mit einem 4-fach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den 2 Knierohre zur Ein- und Ableitung von Stickstoff oder Kohlendioxyd und außerdem 2 mit Piceïn gut abgedichtete Capillaren führten, die die Elektroden samt Strom-Zuleitungsdrähten enthielten. Als Kathode diente eine cylindrisch gebogene Bleiplatte von etwa 3 mm Dicke und 26 qcm Gesamtoberfläche, als Anode ein 3—4 mm dicker Bleidraht, der sich in einer kleinen Tonzelle von 1.5 cm ϕ und 15 ccm Inhalt befand. Der Anodenraum enthielt 8—10 ccm Elektrolyt, der Kathodenraum etwa 50 ccm.

Zur Bereitung des Elektrolyten wurden 7 g rohes Triäthylbleichlorid in der eben zureichenden, etwa 50 ccm betragenden Menge 2-n. Alkalilauge gelöst. Es wurde bei Eiskühlung unter Schutzgas mit 0.6—0.8 Amp. und 2.5 Volt $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. elektrolysiert. Das Triäthylblei sammelte sich als dunkelrot- bis hellgelb-stichiges Öl im Ablaßrohr und konnte durch den Hahn leicht abgetrennt werden. Beim Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat, dem einzigen geeigneten Trockenmittel, schieden sich auch die geringfügigen, die roten Farbtöne verursachenden Verunreinigungen aus, und das Triäthylblei nahm seine normale citronengelbe Farbe an. Abfiltriert, wurde

⁶⁾ Weitere Einzelheiten vergl. Dissertat. von A. Klein, Leipzig 1931. Es sei noch bemerkt, daß beide Fällungsarten des Triäthylbleichlorids auch nach mehrwöchigem Stehenlassen über Chlorcalcium völlig unzersetzt waren. Derartig getrocknete Präparate ergaben, in Alkohol gelöst, mit $(NH_4)_2S$ keine Spur von Bleisulfid im Gegensatz zu dem Triäthylbleichlorid, das O. Browne u. E. Reid (Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 830 [1927]) mittels wäßriger konz. Salzsäure bereitet hatten. ⁷⁾ Nach Versuchen von E. Nebe.

⁸⁾ B. **49**, 1421 [1916].

⁹⁾ B. **37**, 1127 [1904].

das reine Produkt licht- und wärme geschützt unter Stickstoff eingeschmolzen zur Aufbewahrung gebracht¹⁰⁾. Ausb. 5.0—6.0 g (80—90% d. Th.).

Charakteristisch für die Elektrolyse ist, daß eine an der Anode auftretende schaumige, dunkelbraune und besonders übelriechende Abscheidung sich nicht vermeiden läßt und daher die Verwendung des Diaphragmas unvermeidlich macht. Die Zeitdauer richtet sich nach dem Auftreten der ersten Bleischwammbildung an der Kathode. Sowie diese, oft aber nicht immer beobachtbare, Erscheinung auftritt, muß die Elektrolyse sofort abgebrochen werden. Die Notwendigkeit der Gegenwart von Alkalilauge ist schon betont worden, um so wichtiger ist aber der Hinweis, daß ein Übermaß an Lauge bzw. Anwendung stärker konzentrierter Alkalilaugen gleichfalls sehr störende Ausscheidungen und erhebliche Verluste bedingt. Bei Verwendung konzentrierter Laugen traten an der Anode sogar Feuererscheinungen auf. Die Elektroden mußten vor jedem Gebrauch mit verd. Salpetersäure gereinigt werden.

2) Chemische Methode: In einem langhalsigen, etwa 100 ccm fassenden Kölbchen wurden 50 ccm einer alkalischen, 7 g Triäthylbleichlorid enthaltenden Lösung gleicher Bereitungsart wie oben mit 1—2 g Aluminium in dünner Drahtform auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Umsetzung vollendet war. Dauer eine knappe Viertelstunde. Abtrennung und Trocknung des abgeschiedenen Öls erfolgt wie oben. Ausbeute fast 100% an reinem Produkt.

Die Reaktion geht wie gesagt auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, dauert dann aber entsprechend länger. Doch ist die Abscheidung unter diesen Umständen schon nach einer Nacht quantitativ, auch wenn anstatt Aluminium Blei bzw. Zink zur Reduktion benutzt wird. Hierbei ist aber im Gegensatz zur Wärmeumsetzung eine gesonderte Aktivierung der genannten Metalle nötig, die beim Aluminium durch kurzes Erhitzen in Alkalilaugen, beim Blei in verd. Salpetersäure und beim Zink in Salzsäure erreicht wird. Außerdem erfordert das Blei eine relativ viel größere Oberfläche.

Zur Sicherstellung der Verfahren wurden die gewonnenen Präparate noch gewichtsanalytisch auf ihre Reinheit untersucht, indem das Blei als Bleibromid bestimmt wurde.

Hierzu wurde die rasch abgewogene Substanz (höchstens 0.5—0.6 g) unverzüglich in 10—15 ccm niedrig siedendem Petroläther aufgenommen und mit einer Tetrachlorkohlenstoff-Lösung von analytisch reinem Brom unter Eiskühlung versetzt. Als dann wurde auf dem Wasserbad bis zum fast restlosen Verdunsten von Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Brom erwärmt und der Rückstand so lange mit rückstandsfreiem elementarem Brom abgeraucht, bis sich seine Farbe nicht mehr veränderte. Das fast trockne Salz wurde mit 10 ccm absol. Alkohol angerührt und gut durchgekocht. Nach Abkühlung mit Eis wurde durch einen Frittentiegel filtriert und portionsweise mit wenig eiskaltem Alkohol nachgewaschen. Nach Vortrocknung über Chlorcalcium und Paraffin im Vak. (mehrere Stdn.) wurde bei 120—140° getrocknet und schließlich als Bleibromid gewogen.

0.4157, 0.2166, 0.3095, 0.5603 g Sbst. ergaben 0.5170, 0.2692, 0.3849, 0.6977 g PbBr₂.

Ber. Pb 70.3. Gef. Pb 70.2, 69.9, 70.2, 70.3.

Bemerkenswerterweise versagte dies Verfahren, wenn zur Verdünnung des Triäthylbleis an Stelle von Petroläther Äthyläther verwendet wurde.

¹⁰⁾ Es erwies sich als so rein (vergl. die Analysen am Schluß dieser Abhandlung), daß die anfänglich vorgenommene Wasserdampf-Destillation usw. als überflüssig bei den späteren Darstellungen weggelassen werden konnte.