

zur Trockne eingedampft, der Rückstand in wenig 50-proz. Methanol gelöst und das Dihydro- α -solanin heiß mit konz. Ammoniak gefällt. Durch Umkristallisieren aus 90-proz. Methanol wurde es in farblosen Prismen vom Schmp. 292–293° (Zers., nach Sintern ab 250°) erhalten. Bei einer Kontroll-Mikrohydrierung mit PtO_2/H_2 wurde in 24 Stdn. kein Wasserstoff aufgenommen. Zur Analyse wurde 2 Stdn. bei 110°/0.001 Torr getrocknet. $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$: –43.5° in Pyridin, $c = 1.66$.

$\text{C}_{45}\text{H}_{75}\text{O}_{15}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (906.1) Ber. C 59.65 H 8.79 Gef. C 60.09 H 8.77

Hydrolyse: 700 mg Dihydro- α -solanin wurden in 50 ccm Methanol + 4 ccm konz. Salzsäure unter Rückfluß gekocht. Nach dem Einengen i. Vak. auf 25 ccm wurde das Dihydrosolanidin mit konz. Ammoniak ausgefällt. Ausb. 300 mg. Bei dem Chromatographieren in Benzol auf Aluminiumoxyd (stand. nach Brockmann) wurde kein Δ^3 -Solaniden erhalten. Das durch Waschen der Säule mit Benzol-Methanol 9:1 Vol.-Tle. eluierte Dihydrosolanidin kristallisierte aus Methanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 219–221°, nach dem Sublimieren i. Hochvak. (200–220°/0.001 Torr) lag der Schmp. bei 221–222°. $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$: +30.0° in Chloroform, $c = 0.666$, Lit.: für Solanidanol-(3 β , 5 α) $[\alpha]_{\text{D}}$: +28.2°⁴⁰) und $[\alpha]_{\text{D}}$: +28.8°⁴¹), beides in Chloroform. Schmp. 220°⁴⁰) und 222°^{41, 42}).

212. Jean D'Ans, Hans Zimmer¹⁾ und Matthias v. Brauchitsch²⁾: Organo-Blei-Verbindungen und Organo-Quecksilber-Verbindungen des Indens und Fluorens

[Technische Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 30. Juni 1955)

Erstmalig wurden bleiorganische Verbindungen des Indens und Fluorens hergestellt; über die analoge Darstellung entsprechender Quecksilberverbindungen wird berichtet. Die Bleiverbindungen sind ziemlich unbeständig.

Vor kurzem berichteten H. Zimmer und H. W. Sparmann³⁾ über die Synthese einiger zinnorganischer Verbindungen des Indens und Fluorens. Es wurde versucht, auch die entsprechenden Verbindungen des Bleis herzustellen. Durch Umsetzung der Phenyl-blei-halogenide mit 9-Lithium-fluoren bzw. 3-Lithium-inden konnten [Fluorenyl-(9)]-triphenyl-blei, Di-[fluorenyl-(9)]-diphenyl-blei und [Indenyl-(3)]-triphenyl-blei erhalten werden. Di-[indenyl-(3)]-diphenyl-blei, das, in sehr geringen Mengen, gleichfalls entsteht, erwies sich als so instabil, daß eine zufriedenstellende Reinigung nicht gelang.

In der folgenden Tafel (s. S. 1508) sind die genannten Verbindungen und zum Vergleich die entsprechenden Zinnverbindungen aufgeführt.

Wie aus der Tafel ersichtlich, sind die hergestellten Bleiverbindungen durchweg, zum Teil erheblich, instabiler als die Zinnverbindungen. Gegen Luftfeuchtigkeit und wasserhaltige Lösungsmittel sind alle mehr oder weniger empfindlich. Leitet man in die warme Benzol-Lösung der Verbindung Chlor-

⁴⁰⁾ V. Prelog u. S. Szpilfogel, *Helv. chim. Acta* **27**, 390 [1944].

⁴¹⁾ A. Soltys, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **66**, 764 [1933].

⁴²⁾ F. Bergel u. R. Wagner, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **66**, 1096 [1933].

¹⁾ Cincinnati, Ohio, University of Cincinnati, Dept. of Chemistry.

²⁾ Teile der Dissertat. M. v. Brauchitsch, T.U. Berlin-Charlottenburg, Oktober 1954. ³⁾ *Naturwissenschaften* **40**, 220 [1953]; *Chem. Ber.* **87**, 645 [1954].

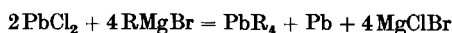
Vergleich der dargestellten Organo-Blei- mit den entspr. Zinn-
Verbindungen

Zahl der Phenylgruppen	Zinnverbindung		Bleiverbindung	
	Schmp.	Stabilität *)	Schmp.	Stabilität
Fluorensreihe				
0	ca. 300°	++		
1	262°	++		
2	179°	+	140°	--
3	129°	-	118°	-
Indenreihe				
0	215°	++		
1				
2	117°	-	107°	--
3	128°	-	122°	-

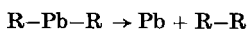
*) ++ - keine, + - geringe, -- merkliche, --- - starke Hydrolyse beim Behandeln mit wasserhaltigen Lösungsmitteln.

wasserstoff ein, so wird aus dem [Fluorenyl-(9)]-triphenyl-blei eine Phenylgruppe unter Bildung von [Fluorenyl-(9)]-diphenyl-bleichlorid abgespalten, aus dem [Indenyl-(3)]-triphenyl-blei hingegen die Indenylgruppe.

Alle Versuche zu Herstellung von Bleiverbindungen mit vier Indenyl- oder Fluorenylresten scheiterten. Denn die nach der Gleichung



verlaufende Bildung von Tetraarylbleiverbindungen ließ sich nicht auf die Grignard-Verbindungen des Indens und Fluorens übertragen: Die entstandenen Verbindungen zersetzten sich immer unter Abscheidung von Blei. Auch die Verwendung der Lithiumverbindungen änderte nichts am Reaktionsverlauf; lediglich Difluorenyl-(9.9') konnte als definiertes Reaktionsprodukt isoliert werden; das läßt den Schluß zu, daß sich intermediäre Verbindungen des zweiwertigen Bleis bilden; sie reagieren aber nicht zu Verbindungen des vierwertigen Bleis weiter, sondern zerfallen in Blei und Kohlenwasserstoff:



Ebenso wurde Quecksilber(II)-chlorid mit Indenyl-(3)-lithium und Fluorenyl-(9)-lithium umgesetzt. Es bildete sich hauptsächlich ein in organischen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag, der sowohl Quecksilber als auch Kohlenwasserstoff enthielt, aber noch nicht identifiziert werden konnte. Daneben konnten geringe Mengen von Indenyl-quecksilberbromid⁴⁾ erhalten werden.

Läßt man die Lithiumverbindungen im Überschuß auf Quecksilber(II)-chlorid einwirken, so scheidet sich unter starker Erwärmung metallisches Quecksilber ab. Als definiertes Reaktionsprodukt entstand wieder nur Difluorenyl-(9.9'); offenbar sind auch die Quecksilberverbindungen R_2Hg hier nicht stabil, sondern zerfallen in Metall und Kohlenwasserstoff.

M. v. Brauchitsch dankt der Schering A. G. für die ihm gewährte Unterstützung.

⁴⁾ Das vermutlich zunächst entstehende Indenyl-quecksilberchlorid geht durch Anionenaustausch in das Indenyl-quecksilberbromid über. (Die Brom-Ionen werden durch die ätherische Lösung des Lithium-fluorens, von der Herstellung des Lithium-phenyls herrührend, geliefert.) Vergl. hierzu J. D'Ans, H. Zimmer u. H. Bergmann, Chem. Ber. 85, 583 [1952].

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: Tetraphenyl-blei, Schmp. 227–228°, Triphenyl-blei-chlorid, Schmp. 206°, und Diphenyl-blei-dichlorid wurden nach H. Gilman und J. D. Robinson⁵⁾, Phenyl-lithium, Indenyl-(3)-lithium und Fluorenyl-(9)-lithium nach G. Wittig⁶⁾ hergestellt.

A. Herstellung der blei-organischen Verbindungen

1. Fluorenyl-(9)-triphenyl-blei: In einem von Stickstoff durchspülten, mit Rührer und Tropftrichter versehenen Rundkolben wurden 4.8 g Triphenyl-bleichlorid (0.01 Mol) in 100 ccm absol. Äther suspendiert und tropfenweise unter kräftigem Rühren mit 20 ccm einer 0.5 n Lösung von Fluorenyl-(9)-lithium versetzt. Diese entfärbte sich augenblicklich, und es entstand ein weißer Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde zur Zersetzung des überschüss. Fluorenyl-lithiums in 100 ccm feuchten Äther gegossen, vom entstandenen Niederschlag abfiltriert; das Filtrat wurde mit Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Schmp. 118–120°; Ausb. 4.5 g (75% d.Th., bez. auf Triphenyl-bleichlorid).

$C_{31}H_{24}Pb$ (603.2) Ber. C 61.36 H 3.15 Gef. C 61.0 H 3.0

Das Produkt ist in Benzol, Chloroform und Alkohol gut, in Äther wenig, in Petroläther kaum löslich.

2. Fluorenyl-(9)-diphenyl-bleichlorid: In eine Benzol-Lösung der obigen Verbindung wurde in der Wärme während 15 Min. langsam Chlorwasserstoff eingeleitet. Die beim Erkalten ausgefallenen gelblichen filzigen Nadeln wurden zweimal aus Benzol umkristallisiert. Schmp. (Zers.) oberhalb von 160°.

$C_{25}H_{19}ClPb$ (526.2) Ber. C 53.47 H 3.40 Gef. C 53.2 H 3.4

Die Verbindung ist in heißem Benzol und heißem Chloroform gut, in kaltem Benzol und Alkohol mäßig und in Äther kaum löslich.

3. Di-[fluorenyl-(9)]-diphenyl-blei: Es wurden 4.4 g (0.01 Mol) Diphenyl-bleidichlorid mit 40 ccm einer 0.5 n Fluorenyl-lithium-Lösung versetzt. Dabei färbte sich das Reaktionsgemisch hellgelb, und es bildete sich ein feiner Niederschlag. Nach 1 Stde. wurde der Äther i. Vak. abgesaugt und der trockene Rückstand mit 100 ccm warmem absol. Benzol durchgeschüttelt. Das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockene eingedunstet. Das zurückgebliebene rötliche Öl erstarrte bald zu einer gelben Masse, die mit einem Gemisch von absol. Äther und Petroläther gewaschen und aus Benzol-Petroläther umkristallisiert wurde. Schmp. 138–140°; Roh-Ausb. 2 g (30% d.Th., bez. auf Diphenyl-bleidichlorid).

$C_{38}H_{28}Pb$ (663.2) Ber. C 65.91 H 4.05 Gef. C 66.0 H 4.0

Die Verbindung ist in Benzol gut, in Äther schlecht, in Petroläther kaum löslich. Beim Behandeln mit wasserhaltigen Lösungsmitteln tritt Hydrolyse ein.

4. Indenyl-(3)-triphenyl-blei: In analoger Weise wurden 4.8 g (0.01 Mol) Triphenyl-bleichlorid mit 20 ccm 0.5 n Indenyl-lithium-Lösung umgesetzt. Das überschüss. Indenyl-lithium wurde mit feuchtem Äther zersetzt. Das Produkt kristallisierte aus Benzol-Petroläther. Schmp. 122°; Ausb. 3.2 g (75% d.Th., bez. auf Triphenyl-bleichlorid).

$C_{27}H_{22}Pb$ (553.2) Ber. C 57.85 H 3.95 Gef. C 58.3 H 3.8

Die Verbindung ist in Benzol, Chloroform, Alkohol gut löslich, in Äther wenig, in Petroläther kaum. Beim Behandeln mit wasserhaltigem Alkohol in der Wärme tritt hydrolytische Spaltung ein.

5. Di-[indenyl-(3)]-diphenyl-blei: 4.4 g Diphenyl-bleidichlorid wurden mit 40 ccm 0.5 n Indenyl-lithium-Lösung umgesetzt und das Reaktionsgemisch in der unter 3. beschriebenen Weise aufgearbeitet. Versuche, die Verbindung aus Benzol-

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 51, 3112 [1929].

⁶⁾ Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, 2. Auflage, Verlag Chemie, Berlin 1941.

Petroläther umzukristallisieren, führten zu Zersetzung. Das mit Petroläther ausgewaschene Rohprodukt, das halogenfrei war und sowohl Blei als auch Inden enthielt, schmolz bei 107–110°.

$C_{30}H_{24}Pb$ (591.7) Ber. C 60.89 H 4.08 Gef. C 56.8 H 3.9

Gut löslich in Benzol und Äther, schlecht in Petroläther; wasserhaltige Lösungsmittel verursachen Hydrolyse.

6. Versuch zur Herstellung von Di-fluorenyl-blei: In einem von Stickstoff durchspülten, mit Rührer und Tropftrichter versehenen Rundkolben wurden 11.2 g Blei(II)-chlorid (0.04 Mol) in 100 ccm absol. Äther suspendiert und nach Kühlen auf -15° tropfenweise mit 160 ccm einer 0.5 *n* Fluorenyl-lithium-Lösung (2 Äquiv.) versetzt. Nach den ersten Tropfen trat Gelbfärbung ein, hernach Schwarzfärbung durch Blei-Abscheidung. Nach Zugabe des Fluorenyl-lithiums wurde das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur gebracht und das überschüss. Fluorenyl-lithium mit einigen Tropfen Wasser zersetzt. Sodann wurde filtriert, das Filtrat getrocknet und der Äther abgedunstet. Die hinterbliebene Substanz, aus Benzol umkristallisiert, erwies sich als Di-fluorenyl-(9.9'), Schmp. 238–240°, in Übereinstimmung mit Angaben der Literatur.

$C_{26}H_{18}$ (330.4) Ber. C 94.51 H 5.49 Gef. C 94.2 H 5.5

Der schwarze Rückstand der Filtration ergab nach dem Auskochen mit Benzol eine weitere Menge von Difluorenyl-(9.9').

Indenyl-lithium gibt mit Blei(II)-chlorid erst bei Zimmertemperatur eine Blei-Abscheidung.

B. Versuche zur Herstellung quecksilber-organischer Verbindungen

7. Indenyl-quecksilberbromid: In einem von Stickstoff durchspülten, mit Rührer und Tropftrichter versehenen Rundkolben wurden 27 g Quecksilber(II)-chlorid (0.1 Mol) in 200 ccm absol. Äther suspendiert und unter kräftigem Rühren mit 100 ccm *n* Indenyl-lithium-Lösung tropfenweise versetzt. Dabei bildete sich ein gelblicher, bei zu rascher Zugabe stellenweise grauer Niederschlag, der Äther färbte sich gelb bis orange. Es wurde vom Niederschlag abfiltriert, dieser dreimal mit je 50 ccm absol. Äther gewaschen und die vereinigten Auszüge abdestilliert. Das hinterbliebene gelbliche Produkt wurde aus Methanol umkristallisiert. Die Verbindung ist in Benzol, Alkohol und Äther gut löslich. Schmp. 118°; Ausb. 3 g (9% d. Th., bez. auf Quecksilber(II)-chlorid).

C_6H_7BrHg (395.7) Ber. C 27.32 H 1.78 Gef. C 27.0 H 1.7

8. Versuch zur Herstellung von Di-fluorenyl-quecksilber: 6 g Quecksilber(II)-chlorid (0.022 Mol) wurden wie unter 7. in 80 ccm 0.5 *n* Fluorenyl-lithium-Lösung rasch eingetragen und das Gemisch kräftig geschüttelt. Die Reaktion verlief unter lebhaftem Sieden des Äthers, wobei sich ein feiner Niederschlag von Quecksilber bildete und der Äther sich braun färbte. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Rühren wurde filtriert und das Filtrat in feuchten Äther gegossen. Nach abermaligem Filtrieren und Trocknen des Filtrats wurde der Äther abdestilliert. Es hinterblieb wenig Difluorenyl-(9.9'). Der schwarze Rückstand der ersten Filtration wurde mit Benzol ausgekocht; die Lösung lieferte nach dem Filtrieren und Einengen 4 g Difluorenyl-(9.9').

9. Versuch zur Herstellung von Di-indenyl-quecksilber: 2 g Indenyl-quecksilber-bromid wurden in äther. Lösung mit 10 ccm *n* Indenyl-lithium-Lösung versetzt. Es trat augenblicklich Quecksilber-Abscheidung ein. Der Äther hinterließ nach dem Filtrieren und Abdestillieren wenig rötliches Öl, das sich bei der Vak.-Destillation zersetzte.