

Im ferneren sind die Messungen dieser sehr hohen Temperaturen schwierig und die Beobachtungsfehler mehr zu berücksichtigen.

Dieselben Bemerkungen mögen gelten für Sulfobenzid und Anthrachinon.

Alle Temperaturen beziehen sich auf Messungen mit dem Wasserstoff-Thermometer. Die Unterschiede sind genau.

Ich habe die absoluten Siedepunktstemperaturen bei 760 mm nicht genauer gegeben als auch 0,5°, aus Gründen, die ich in einer späteren Mittheilung entwickeln werde.

## 152. A. Polis: Ueber aromatische Bleiverbindungen.

(Erste Mittheilung.)

[Aus dem Laboratorium der chemischen Fachschule, Realschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 11. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von metallorganischen Verbindungen der aromatischen Reihe sind bis jetzt nur Quecksilber-, Zinn-, Silicium- und Wismuthverbindungen dargestellt worden. Es schien mir daher nicht uninteressant, Versuche zur Darstellung von aromatischen Derivaten anderer Metalle anzustellen. Die Reaction, welche von Michaelis und Reese<sup>1)</sup> zur Erhaltung aromatischer Antimonverbindungen, von Paetow<sup>2)</sup> zu Arsenverbindungen und mir<sup>3)</sup> zur Darstellung von aromatischen Siliciumverbindungen mit Vorthail verwendet wurde, scheint sich zur Gewinnung anderer aromatischer metallorganischer Verbindungen nicht zu eignen. Lässt man beispielsweise Natrium auf ein mit Aether, Benzol oder Ligroin verdünntes Gemisch von Zinntetrachlorid und Chlorbenzol mit oder ohne Zusatz von Essigester einwirken, so tritt heftige Reaction ein, indem sich der Kolbeninhalt roth färbt. Nach Beendigung der Einwirkung gelang es jedoch nur, eine kleine Menge von Diphenyl aus dem Reactionsproducte zu erhalten. Unter denselben Bedingungen reagirt Titantetrachlorid jedoch noch viel energischer, indess resultirte auch hier neben harzigen Producten nur etwas Diphenyl, während zugleich eine wenigstens theilweise Reduction des Titantetrachlorids zu Titantrichlorid constatirt werden konnte. Auch

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2876.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 41.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 1540; XIX, 1012.

die Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Titanetetrachlorid im zugeschmolzenen Rohr führte zu denselben Producten. Die gleichen Beobachtungen machte auch Hr. Dr. Wleügel bei dieser Reaction. Bei Anwendung ersterer Reaction auf die Chloride des Zinks und Aluminiums resultirten dieselben negativen Ergebnisse. Es ist immerhin möglich, dass dieses Verfahren bei dem einen oder anderen Metalle mit Erfolg angewandt werden kann, meistens jedoch fehlt es an passenden Lösungsmitteln<sup>1)</sup>.

Die von Frankland zuerst zur Darstellung metallorganischer Verbindungen der Fettreihe angewandte Methode — Einwirkung von Kalium- oder Natriumlegirung auf ein Halogenalkyl — schien mir auch zur Darstellung aromatischer Metallverbindungen geeignet. Dieselbe ist ert kürzlich, nachdem ich bereits das Bleitetraphenyl und Zinn-tetraphenyl dargestellt hatte, von Michaelis und mir<sup>2)</sup> zur Erhaltung aromatischer Wismuthverbindungen vortheilhaft benutzt worden.

#### Plumbotetraphenylmethan. Bleitetraphenyl, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ .

Zur Darstellung dieser Verbindng wurden 500 g fein gepulverte Bleinatriumlegirung mit 500 g Brombenzol und 20 ccm Essigester in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben während 60 Stunden im Oelbade zum Sieden erhitzt. Am vortheilhaftesten wendet man eine 8 pCt. Natrium enthaltende Legirung an, welche sich leicht durch Hinzufügen von kleinen Stücken Natrium zu geschmolzenem Blei erhalten lässt. Diese, sowie die gleich zu erwähnenden Legirungen sind spröde, sodass deren Pulverisiren keinerlei Schwierigkeiten hat. Die bei obiger Reaction entstehende braune Flüssigkeit wurde von dem Rückstande abgegossen und letzterer mehrfach mit heissem Benzol ausgezogen. Die vereinigten Lösungen, welche die Gesamtmenge des entstandenen Bleitetraphenyls enthalten, wurden im Oelbade von überschüssigem Brombenzol und Benzol befreit. Mit Vortheil nimmt man diese Destillation im Vacuum vor, da durch Ueberhitzung leicht ein Theil der gebildeten Verbindung zersetzt wird. Der dickflüssige braune Rückstand erstarrte beim Erkalten vollständig zu einer wohlkrystallisirten Masse. Diese wurde in heissem Benzol gelöst, beim Abkühlen derselben schied sich eine reichliche Menge von Bleitetraphenyl in kleinen, schwach gelben Nadeln aus. Die Gesamtmenge

<sup>1)</sup> Falsche Angaben über die Löslichkeit der Halogenmetalle in Aether findet man verschiedentlich in der Litteratur, so z. B. die, dass Quecksilberchlorid sich in vier Theilen Aether löse (Gmelin-Kraut, Handbuch III, p. 788). Angestellte Versuche haben mich jedoch von der Unrichtigkeit dieser Behauptung überzeugt. In wasser- und alkoholfreiem Aether löst sich Quecksilberchlorid nur in minimalen Mengen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 54.

derselben betrug bei einer Operation 19 g. Behufs vollständiger Entfärbung wurde das Rohproduct abermals in Benzol gelöst und mit Thierkohle längere Zeit gekocht, und dann noch mehrfach aus Benzol umkrystallisirt. Die vollständig farblosen Krystalle erwiesen sich (ähnlich wie Tetraphenylsilicium) noch nicht ganz rein; zur vollständigen Trennung von einer, in geringer Menge gebildeten kohlenstoffreicheren Substanz musste die Verbindung nochmals aus viel warmem Aether umkrystallisirt werden.

Eine ganze Reihe von Versuchen dahinzielend eine grössere Ausbeute an Bleitetraphenyl zu erhalten wurde angestellt. Schwächere Legierungen mit 4 bis 6 pCt. Natrium gaben geringere Ausbeute als die oben erwähnte; stärkere mit 12 bis 15 pCt. Natrium liessen nur etwa die Hälfte obiger Quantität an gewünschter Verbindung resultiren. Im letzteren Falle entstanden grössere Mengen von Diphenyl, dessen Auftreten bei Anwendung 8procentischer Legirung ein weit geringeres ist. Verdünnt man das Brombenzol mit bei 140—150° siedendem Steinkohlentheer, so wird, wenigstens bei Anwendung von letzterer Legirung die Ausbeute auch geringer.

Die Analyse der aus Aether und nachher aus Chloroform in ganz farblosen prismatischen Krystallen erhaltenen Verbindung führte zu folgenden mit der Formel  $Pb(C_6H_5)_4$  stimmenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	55.93	55.81 pCt.
H	3.89	4.00 »
Pb	40.18	40.07 »
	100.00	

0.1993 g Substanz gaben 0.4173 g Kohlensäure und 0.0718 g Wasser.

0.1986 g Substanz gaben 0.1168 g Bleisulfat.

Die Bleibestimmung wurde nach derselben Methode, welche von mir <sup>1)</sup> für die Bestimmung des Siliciums in organischen Verbindungen benutzt wurde, ausgeführt.

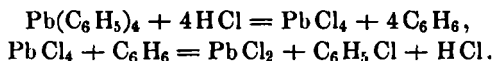
Die Substanz wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und dann allmählich eine concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat aus einer Bürette hinzugefügt, bis die ganze Menge der Verbindung zersetzt war. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Bleisulfat abfiltrirt.

Das Bleitetraphenyl bildet kleine farblose Nadeln, welche dem Quecksilberdiphenyl zum Verwechseln ähnlich sind. Aus Chloroform erhält man beim Verdunsten grössere prismatische Krystalle, welche gewöhnlich büschelförmige Krystallaggregate bilden. Die reine Verbindung schmilzt bei 224—225° glatt, beginnt sich aber schon bei 270° unter Bräunung zu zersetzen. Das specifische Gewicht des Blei-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1024.

tetraphenyls ist 1.5298 bei 20°. Der Körper ist in Alkohol, Aether, Ligroin und Eisessig sehr schwer löslich, leichter in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, zumal bei Siedehitze. An der Luft verbrennt die Verbindung beim Erhitzen mit russender Flamme unter Hinterlassung von gelbem Bleioxyd.

Das Bleitetraphenyl gleicht in seinen chemischen Eigenschaften sehr dem Siliciumtetraphenyl, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Phenylreste weniger fest an das Blei gebunden sind. Während die correspondirende Siliciumverbindung oberhalb 520° unzersetzt destillirbar ist, tritt schon beim Erhitzen der Bleiverbindung auf 300° Zersetzung unter Bleiausscheidung ein. Erhitzt man den Körper im zugeschmolzenen Rohr mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so tritt vollständiger Zerfall desselben ein, alle vier Phenylgruppen werden abgespalten. Die Einwirkung von Salzsäure erfolgt erst bei 230°, bei niederen Temperaturen tritt sie nicht ein. Das entstehende Bleitetrachlorid zerfällt aber sofort in Chlorblei und freies Chlor, welches letzteres chlorirend auf das gebildete Benzol einwirkt. Der Verlauf der Reaction lässt sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:



Zur Constatirung, dass der in grossen Blättern ausgeschiedene feste Körper wirklich Chlorblei sei, wurde derselbe in Bleisulfat übergeführt; die Analyse gab für Chlorblei scharf stimmende Zahlen. Die fractionirte Destillation der überschwimmenden Schichte gab in vorwiegender Menge reines Benzol und einen kleineren Antheil an Chlorbenzol.

Demnach zeigt das Bleitetraphenyl ein ganz anderes Verhalten als das Bleitetraethyl, da letzteres bei Einwirkung von Chlorwasserstoff in Bleitriäthylchlorid  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$  und Aethan zerfällt<sup>1)</sup>. Auch Jod reagirt mit Bleitetraphenyl anders als die correspondirende Aethylverbindung. Während Jod mit letzterer Substanz Bleitriäthyljodid  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$  und Jodäthyl bildet, entsteht beim Zusammenbringen einer Lösung von Bleitetraphenyl in Chloroform mit Chloroformjodlösung unter sofortiger Entfärbung Bleidiphenyljodid  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}_2$ , welches in dem Chloroform gelöst bleibt und beim Verdunsten in kleinen goldgelben Blättchen zurückbleibt. Fügt man zu der Bleitetraphenyllösung eine Bromchloroformlösung, so tritt keine Entfärbung ein.

Trägt man allmählig die Verbindung in kalte concentrirte Salpetersäure ein, so erleidet die Substanz unter theilweiser Schwärzung totale Zersetzung. Wendet man hingegen concentrirte kochende Salpeter-

<sup>1)</sup> Buckton, Ann. Chem. Pharm. Bd. 112, 226.

säure an, so wird unter gleichzeitiger Bildung von Nitrobenzol das Bleidiphenylnitrat  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{NO}_3)_2$  gebildet.



Diese Verbindung ist leicht zu erhalten durch allmähliges Eintragen von Bleitetraphenyl in kochende Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4. Trägt man dafür Sorge, dass die Säure während der Operation sich nicht unter ihren Kochpunkt abkühlt, so wird die Flüssigkeit nur schwach gelb gefärbt durch gebildetes Nitrobenzol und treten dann keinerlei braune Producte auf. Letztere entstehen aber sofort, wenn die Flüssigkeit sich abkühlt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte das Nitrat in kleinen glänzenden Blättchen zum grössten Theile aus; durch Concentriren der Mutterlauge wird noch ein kleiner Antheil der Verbindung gewonnen. Dieses Rohproduct wird über Glaswolle von der Mutterlauge abfiltrirt, mit Salpetersäure und dann mit Wasser abgewaschen und auf einem Thonteller getrocknet. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus mit Salpetersäure angesäuertem Wasser wird das Bleidiphenylnitrat rein erhalten.

Die Analyse der Substanz ergab mit der Formel  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  stimmende Zahlen:

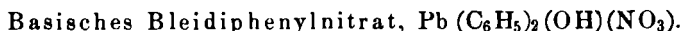
	Berechnet	Gefunden
Pb	39.71	— pCt.
C	27.63	27.91 »
H	2.69	2.93 »
N	5.40	5.61 »
O	24.56	— »

0.1441 g Substanz gaben 0.1391 g Kohlensäure und 0.0381 g Wasser.

0.2984 g Substanz gaben 14.2 ccm Stickstoff bei 754.1 mm Druck und 10.0°.

0.5205 g Substanz erlitten beim Trocknen bis zum constanten Gewicht einen Verlust von 0.0352 g entsprechend 6.76 pCt. Wasser, berechnet für obige Formel 6.91. pCt.

Das Bleidiphenylnitrat bildet aus Wasser krystallisirt kleine farblose Blättchen, aus Alkohol scheint dasselbe in derben Krystallen anzuschliessen. Die Substanz ist in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. Ehe sie schmilzt erleidet sie bereits Zersetzung, welche sich unter Verpuffung vollzieht.



Versucht man das Bleidiphenylnitrat in kochendem Wasser zu lösen, so bleibt die Flüssigkeit stets trübe; diese Trübung verschwindet aber sofort bei Zusatz einer geringen Menge von Salpetersäure. Das Trübwerden der Lösung hat wohl seinen Grund in der Bildung eines basischen Nitrates. Dieses erhält man durch Fällen einer Lösung des Bleidiphenylnitrates mit Ammoniak als weissen Niederschlag.

Die Analyse desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	32.70	33.26 pCt.
H	2.50	2.52 „

0.2201 g Substanz gaben 0.2724 g Kohlensäure und 0.0501 g Wasser.

Der Körper stellt ein weisses Pulver dar, welches beim Erhitzen nicht schmilzt, sondern sich ohne merkliche Verpuffung zersetzt.

### Bleidiphenyljodid, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}_2$ .

Das Bleidiphenyljodid lässt sich leicht darstellen durch Versetzen einer Lösung von Bleitetraphenyl in Chloroform mit Chloroform-Jodlösung, so lange sich letztere noch entfärbt. Beim Verdunsten scheidet sich das Jodid in goldgelben, dem Jodblei ähnlichen Blättchen aus. Man erhält diese Substanz auch durch Fällung des Bleidiphenylnitrates mit Jodkalium als schön gelben Niederschlag.

	Berechnet	Gefunden
J	41.27	41.16 pCt.

0.2224 g Substanz gaben 0.1699 g Jodsilber.

Das Bleidiphenyljodid bildet ein intensiv gelbes Pulver oder goldgelbe Blättchen, welche in Chloroform, Benzol und Alkohol löslich sind. Die alkoholische Lösung setzt sich leicht mit Silbernitrat in Bleidiphenylnitrat und Jodsilber um; mittelst dieser Reaction wurde das Jod bestimmt. Die Verbindung schmilzt bei 101–103°.

### Bleidiphenylbromid, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ .

Zur Darstellung dieses Körpers wurde Bleidiphenylnitrat mit Bromkalium gefällt. Der weisse, voluminöse Niederschlag gab zu obiger Formel stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Br	30.70	30.41 pCt.

0.2220 g Substanz gaben 0.1593 g Bromsilber.

Das Bleidiphenylbromid stellt ein weisses Pulver dar, welches sich bedeutend leichter als das Jodid in Benzol, Chloroform und Alkohol löst. Die Substanz erleidet bereits vor dem Schmelzen Zersetzung.

Ein Chlorid konnte durch Fällung nicht erhalten werden.

### *p*-Bleitetratolyl, $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_7)_4$ . (Plumbotetratolylmethan.)

In einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben wurden 120 g reines *p*-Bromtoluol, 300 g 8procentige Blei-Natriumlegirung, 40 g Toluol und 4 ccm Essigester während 50 Stunden im Oelbade zum Sieden erhitzt, der flüssige Kolbeninhalt abgegossen und der Rückstand mit heissem Benzol ausgezogen. Der bei der Destillation im

Vacuum resultirende Rückstand wurde in heissem Benzol gelöst, beim Erkalten der Lösung schieden sich kleine Nadeln in reichlicher Menge aus, neben diesen aber auch centimeterlange, vollkommen durchsichtige Krystalle von *p*-Ditolyl. Letztere wurden ausgelesen und der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst, aus der Flüssigkeit schossen nunmehr kleine farblose Nadeln von Bleitetratolyl an, deren Analyse zu folgenden Ergebnissen führte:

	Berechnet	Gefunden
Pb	36.24	35.94 pCt.
C	58.85	59.19 „
H	4.91	5.27 „

0.1552 g Substanz gaben 0.3366 g Kohlensäure und 0.0750 g Wasser.

0.2010 g Substanz gaben 0.1059 g Bleisulfat.

Das *p*-Bleitetratolyl stellt kleine farblose Nadeln dar, vom spec. Gewicht 1.4329 bei 20°, welche bei 239—240° schmelzen, sich aber schon bei 254° unter Bräunung zu zersetzen beginnen. Der Körper löst sich leichter als die Phenylverbindung in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, auch löst er sich, allerdings schwerer, in siedendem Alkohol. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt er gerade wie die Phenylverbindung mit Hinterlassung von gelbem Bleioxyd.

Versuche, nach derselben Reaction ein Bleitetrabenzyl zu erhalten, führten zu keinem Resultate.

Aachen, im März 1887.

### 153. J. Plöchl: Ueber eine Synthese von Pyridinbasen.

(Eingegangen am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im vorletzten Heft dieser Berichte von Dürkopf veröffentlichte Notiz »über eine modificirte Methode zur Darstellung von Pyridinbasen« veranlasst mich schon heute ein diesbezügliches Verfahren bekannt zu geben, das wiewohl noch ganz unvollständig ausgearbeitet, wie es scheint, einer allgemeinen Anwendung fähig ist und die Perspective auf eine grosse Zahl synthetischer Pyridine eröffnet.

Wie man durch Wechselwirkung der salzsauren Salze primärer aromatischer Amine auf Aldehyde, Ketone, Aldehyd- und Ketonensäuren zu Chinolinderivaten gelangt (Döbner u. v. Miller'sche Chinaldionreaction), so erhält man durch Einwirkung von Aldehyden etc. auf concentrirte Salmiaklösung in höherer Temperatur Pyridine.