

680. A. Polls: Ueber aromatische Bleiverbindungen.

(II. Mittheilung.)

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

(Eingegangen am 10. December.)

In meiner ersten Mittheilung¹⁾ habe ich eine Anzahl von aromatischen Bleiverbindungen beschrieben, deren Stammsubstanz, das Bleitetraphenyl sich leicht durch Einwirkung von Brombenzol auf eine Legierung von Blei und Natrium erhalten lässt. Ich habe nun das Bleitetraphenyl genauer studirt und auch eine Reihe von Derivaten desselben dargestellt und untersucht, welche im Nachfolgenden beschrieben werden sollen.

Bleitetraphenyl und Derivate desselben.

Durch sehr vorsichtiges Krystallisiren ist es mir gelungen das Bleitetraphenyl in messbaren Krystallen zu erhalten, welche Hr. Prof. Arzruni zu untersuchen die Güte hatte²⁾. Die Krystalle sind farblos von prismatischem Habitus und gehören dem tetragonalen Krystallsysteme an. Als Axenverhältniss hat sich ergeben für das Bleitetraphenyl

$$a : c = 1 : 0.3808,$$

für das von mir bereits dargestellte bis jetzt aber noch nicht veröffentlichte Zinntetraphenyl ist der Werth

$$a : c = 1 : 0.38935$$

und für das Siliciumtetraphenyl ist

$$a : c = 1 : 0.43969.$$

Aus dieser Zusammenstellung folgt zunächst der Isomorphismus der dreigenannten Verbindungen. In Bezug auf die Periodicität der drei Elemente Silicium, Zinn und Blei ergibt sich die Merkwürdigkeit, dass in deren tetraphenylirten Verbindungen der Werth der Hauptaxe c mit steigendem Atomgewichte abnimmt. Die grosse Differenz in dem Werth für c zwischen dem Siliciumtetraphenyl und Zinntetraphenyl erklärt sich durch das Fehlen des bis jetzt noch nicht dargestellten Germaniumtetraphenyls. Das Germaniumtetraphenyl wird aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls quadratisch krystallisiren und dürfte diesem ein zwischen 0.38935 und 0.43969 liegender Werth für die Hauptaxe zukommen.

Ein Versuch Bleitetraphenyl auf Bleichlorid einwirken zu lassen führte zu keinem Ergebniss. Gleiche Moleküle Bleitetraphenyl und

¹⁾ Diese Berichte XX, 716.

²⁾ Die detaillirten Angaben über die kystallographischen Messungen werden in einer ausführlichen Abhandlung mitgetheilt.

Chlorblei wurden mit Alkohol oder Benzol im zugeschmolzenen Rohr acht Stunden auf 235° erhitzt, aber selbst bei dieser Temperatur fand keine Einwirkung statt. Das Bleitetraphenyl verhält sich demzufolge wie die correspondirende Siliciumverbindung und beide weichen in ihrem Verhalten zu deren Chlormetallen gegen Quecksilberdiphenyl ab, welches sich mit Quecksilberchlorid zu Quecksilberphenylchlorid umsetzt.

Einwirkung von Brom und Chlor auf Bleitetraphenyl.

Träufelt man ganz allmählich in eine Lösung von Bleitetraphenyl in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff eine solche von Brom in demselben Lösungsmittel, so bleibt die Flüssigkeit unter Entfärbung zunächst klar; bald aber tritt ein Punkt ein, bei welchem sich reichliche Mengen von Bleidiphenylbromid als weisses zartes Pulver ausscheiden, während Brombenzol in Lösung geht. Das Bleidiphenylbromid ist mit dem durch Fällung von Bleidiphenylnitrat mit Bromkalium identisch.

Bleidiphenylchlorid, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$.

Leitet man trocknes Chlorgas auf die Oberfläche einer Lösung von Bleitetraphenyl in Schwefelkohlenstoff, so scheidet sich sofort unter Erwärmung der Flüssigkeit ein blendend weisser Niederschlag aus, welcher durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff von anhängendem Chlorbenzol befreit wurde. Das Bleidiphenylchlorid, welches auch durch Fällung des Bleidiphenylnitrates mit Chlorkalium erhalten werden kann, hat analoge Zusammensetzung wie das entsprechende Jodid und Bromid.

Die Analyse desselben ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Cl | 16.42 | 16.36 pCt. |

0.3130 g Substanz gaben 0.2072 g Chlorsilber.

Das Bleidiphenylchlorid ist ein weisses Pulver, welches sich in Alkohol und Aether nicht löst und in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff nur in geringer Menge löslich ist. Aus einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat scheidet die Verbindung Chlorsilber aus unter Bildung des Nitrates. Der Körper erleidet bereits vor dem Schmelzen Zersetzung.

Bleidiphenyloxyd, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$.

Fügt man zu einer wässrigen Auflösung von Bleidiphenylnitrat Natronlauge, so erhält man das früher beschriebene basische Bleidiphenylnitrat. Setzt man hingegen zu siedender Natronlauge ganz allmählich eine Lösung von Bleidiphenylnitrat, so scheidet sich eine

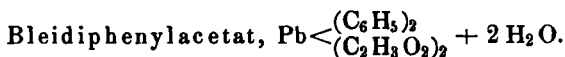
weisse pulverförmige Substanz aus, welche sich bei näherer Untersuchung als Bleidiphenyloxyd erweist.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 38.20 | 38.01 pCt. |
| H | 2.66 | 2.73 „ |

0.1266 g Substanz gaben 0.1165 g Kohlensäure und 0.0311 g Wasser.

Das Bleidiphenyloxyd ist ein weisses Pulver, welches nicht schmilzt und sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigt. In indifferenten Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff Li-groß u. s. w. ist die Substanz unlöslich; auch Kali- oder Natron-lauge vermögen dieselbe nicht zu lösen. In Säuren hingegen löst sich das Bleidiphenyloxyd unter Bildung der betreffenden Salze.

Dieses Oxyd scheint keine Neigung zu einer Hydroxydbildung zu besitzen, eine Eigenschaft, die dem analog zusammengesetzten Zinn-diphenyloxyd auch zukommt. Es scheint demzufolge, dass das Blei (wenigstens in organischen Verbindungen) ähnlich wie der Kohlenstoff und das Zinn nicht leicht mehr als eine Hydroxylgruppe zu binden vermag. Das Bleidiphenyloxyd ist ein Oxyd von stark ausgesprochenem basischem Charakter, mit den meisten Säuren bildet es theilweise gut krystallisirende Salze.



Erhitzt man Bleitetraphenyl mit Eisessig längere Zeit zum Sieden, so destillirt Benzol über und beim Erkalten scheiden sich kleine weisse Krystalle aus, denen nach Entstehung und Analyse die obige Zusammensetzung zukommt.

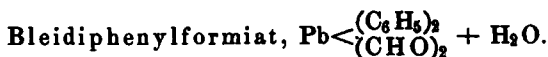
| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 38.03 | 38.40 pCt. |
| H | 3.96 | 3.77 „ |

0.2902 g Substanz gaben 0.4087 g Kohlensäure und 0.0956 g Wasser.

0.1820 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° bis zum constanten Gewicht 0.0102 g, entsprechend 5.59 pCt. Wasser, berechnet 5.82 pCt.

Das essigsäure Salz stellt centimeterlange farblose Krystalle von prismatischem Habitus dar, welche besonders in Essigsäure haltendem Wasser leicht löslich sind. An der Luft werden dieselben undurchsichtig, im Exsiccator über Schwefelsäure verwittern sie bei längerem Verweilen vollständig. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 195°.

Kocht man das Bleidiphenylacetat mit Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich unter Entweichen von Essigsäure das Bleidiphenylchlorid. Das essigsäure Salz zeigt demnach ein ganz anderes Verhalten als das Quecksilberdiphenylacetat, welches sich beim Kochen mit Salz-säure in Quecksilberchlorid, Essigsäure und Benzol spaltet.



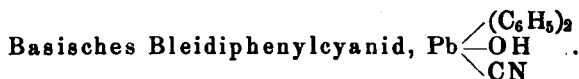
Concentrirte Ameisensäure zersetzt das Bleitetraphenyl ebenfalls beim Kochen mit Leichtigkeit in Benzol und ameisen-saures Bleidiphenyl.

Die beim Entfernen der überschüssigen Ameisensäure zurückbleibende weisse Salzmasse wurde wiederholt umkrystallisirt. Die kleinen nadelförmigen Krystalle hatten folgende Zusammensetzung:

| Ber. für Pb $\begin{array}{l} \text{(C}_6\text{H}_5\text{)}_2 \\ \text{<} \\ \text{(CHO)}_2 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ | | Gefunden |
|---|-------|------------|
| C | 36.61 | 36.46 pCt. |
| H | 3.06 | 3.05 „ |

0.1631 g Substanz gaben 0.2180 g Kohlensäure und 0.0448 g Wasser.

In den Eigenschaften gleicht diese Verbindung dem entsprechenden Acetate. Sie schiesst aus Ameisensäure haltigem Wasser in kleinen farblosen glänzenden Nadeln aus, welche oberhalb 200° unter Zersetzung schmelzen.

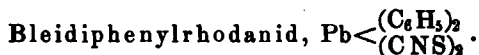


Cyankalium fällt aus einer wässrigen Auflösung von Bleidiphenylnitrat einen weissen compacten Niederschlag, dessen Untersuchung zu obiger Formel stimmende Zahlen ergab.

| Berechnet | | Gefunden |
|-----------|-------|------------|
| C | 38.61 | 38.17 pCt. |
| H | 2.73 | 3.24 „ |

0.1505 g Substanz gaben 0.2106 g Kohlensäure und 0.0440 g Wasser.

Diese Verbindung bildet ein weisses Pulver, welches sich vor dem Schmelzen bereits zersetzt und sich in Wasser, Alkohol und Aether nicht löst.



Rhodanammonium erzeugt in der Lösung von Bleidiphenylacetat sofort einen weissen flockigen Niederschlag, dem die vorstehende Zusammensetzung zukommt.

| Berechnet | | Gefunden |
|-----------|-------|------------|
| CNS | 25.44 | 24.99 pCt. |

0.2255 g Substanz gaben 0.1604 g Rhodansilber.

Das Bleidiphenylrhodanid ist ein weisses in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Alkoholisches Silbernitrat fällt aus demselben Rhodansilber. Der Körper zersetzt sich vor dem Schmelzen.

Bleidiphenylphosphat, $[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3(\text{PO}_4)_2$.

Natriumphosphat erzeugt in Bleidiphenylnitratlösung einen weissen flockigen Niederschlag von obiger Zusammensetzung.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| P | 4.87 | 5.01 pCt. |

0.3120 g Substanz gaben 0.0570 g Magnesiumpyrophosphat.

Das phosphorsaure Salz ist unschmelzbar und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Basisches Bleidiphenylcarbonat, $[\text{PbOH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{CO}_3$.

Aus löslichen Bleidiphenylsalzen scheidet Natriumcarbonat einen weissen pulverförmigen Körper aus, dessen Analyse mit vorstehender Formel übereinstimmt.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 36.64 | 36.47 pCt. |
| H | 2.70 | 2.54 „ |

0.2329 g Substanz gaben 0.3114 g Kohlensäure und 0.0532 g Wasser.

Das basische Carbonat ist ein weisses, unschmelzbares und unlösliches Pulver.

Bleidiphenylchromat, $\text{Pb} < \begin{smallmatrix} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{CrO}_4 \end{smallmatrix}$.

Das chromsaure Salz des Bleidiphenyls erhält man leicht durch Fällung des Nitrates mit Kaliumbichromat als schön gelben Niederschlag.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Cr | 11.01 | 11.14 pCt. |

0.2756 g Substanz gaben 0.0447 g Chromoxyd.

Das Bleidiphenylchromat gleicht den hellen Varietäten des Chromgelbs des Handels. In Wasser und Alkohol ist es unlöslich.

Bleidiphenylsulfid, $\text{Pb} < \begin{smallmatrix} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{S} \end{smallmatrix}$.

Eine wässrige mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Bleidiphenylacetat wurde mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, sofort bildet sich ein weisser flockiger Niederschlag, von Bleidiphenylsulfid. Es ist nicht vortheilhaft eine warme Lösung des Acetates zu verwenden, weil sich dann der Niederschlag dunkel färbt. Derselbe wurde mittelst der Pumpe gut abgesogen, dann im Vacuum getrocknet und hierauf in einem Gemenge von Alkohol und Benzol gelöst. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich kleine gelbliche Krystalle aus, denen der Analyse zufolge die vorstehende Zusammensetzung angehört.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| C | 36.64 | 36.42 pCt. |
| H | 2.56 | 2.83 „ |
| S | 8.16 | 8.07 „ |
| Pb | 52.65 | 52.41 „ |

0.1722 g Substanz gaben 0.2299 g Kohlensäure und 0.0440 g Wasser.

0.2231 g Substanz gaben 0.1311 g Baryumsulfat und 0.1712 g Bleisulfat.

Das Bleidiphenylsulfid bildet kleine prismatische Krystalle von hellgelber Farbe, welche sich schon beim Erhitzen auf 80—90° unter Bräunung zersetzen. Erhitzt man höher, so tritt vollständige Schwärzung ein und eine ölige Flüssigkeit destillirt über in welcher Diphenyl nachgewiesen werden konnte, der Rückstand ist reines Schwefelblei. Das phenylirte Bleisulfid ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht hingegen in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Aachen, im December 1887.

681. A. Hantzsch und J. H. Weber: Berichtigung.

(Eingegangen am 15. December.)

Da uns die Correctur unserer Arbeit über Verbindungen des Thiazols im vorletzten Hefte der Berichte (S. 3117) — leider durch eigenes Versehen — nicht zugegangen ist, so müssen wir hiermit nachträglich einiges berichtigen, was bereits bei der Correctur in der ursprünglichen Arbeit hätte geändert werden können.

Es ist daselbst angegeben, dass das Trimethylamido-Methylthiazoliumjodid schon durch wässriges Kali, wahrscheinlich unter Abspaltung von Methylalkohol, das Dimethylamido-Methylthiazol regenerire. Da der betr. Versuch, mehr vorläufig, bisher nur mit wenig und nicht ganz reinem Material ausgeführt werden konnte, so haben wir denselben, auch mit Rücksicht auf das etwas auffallende Ergebniss mit ganz reinem Ammoniumjodid wiederholt: hierbei hat es sich gezeigt, dass letzteres durch sehr concentrirtes Kali zwar ölig aber im wesentlichen unverändert gefällt wird, dass insbesondere Aether keine basische Substanz aufnimmt, dass also das damals in demselben aufgefundene Dimethylamido-Methylthiazol auf eine Verunreinigung des Salzes der quaternären Base durch das der tertiären zurückzuführen war. Es ist also die obige Angabe dahin zu berichtigen, dass auch dieses Ammoniumjodid sich gegenüber Kali normal verhält, ein Resultat, welches natürlich mit unseren Schlüssen über die Constitution des Methylamido-Methylthiazols noch besser harmonirt.