

240. Erich Krause und Maria Schmitz: Gemischte Blei- und Zinn-aryle und -aryl-alkyle und ihre Verwendung zur Darstellung von Silber-organoverbindungen, zugleich Beispiele für den Einfluß des Symmetriegrades auf die Eigenschaften chemischer Verbindungen.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1919.)

Ursprünglich in erster Linie zum Zwecke stereochemischer Betrachtungen, insbesondere zur weiteren Aufklärung der Beziehungen zwischen Symmetrie und Eigenschaften¹⁾ an einfach gebauten metallorganischen Verbindungen, haben wir durch Umsetzung der neuerdings leicht zugänglichen Arylbleimonohalogenide²⁾ und Arylzinnmonohalogenide³⁾ mit Aryl- und Alkyl-magnesiumbromiden eine Reihe von gut krystallisierten gemischten Blei- und Zinnverbindungen dargestellt. Die schon für die genannten Untersuchungen wertvollen Verbindungen gewinnen besonderes Interesse, weil sich mit ihrer Hilfe merkwürdige, gefärbte organische Silberverbindungen in neuartiger Umsetzung gewinnen lassen.

Die gemischten Blei- und Zinn-aryle bilden wie die einfachen Tetraverbindungen vollkommen farblose Krystalle, unterscheiden sich aber sonst beträchtlich von den symmetrischen Verbindungen, so daß man einen auffälligen Einfluß der Unsymmetrie auf die Eigenschaften wahrnehmen kann. So liegen die Schmelzpunkte der Verbindungen nur wenig über 100°, während Tetraphenylblei bei 225° (unkorr.), Tetraphenylzinn bei 226° schmilzt. Im Gegensatz zum Tetraphenyl-blei und -zinn, die in Benzol und Chloroform ziemlich schwer, in Alkohol auch in der Hitze kaum löslich sind, lösen sich die gemischten Verbindungen in Benzol und Chloroform spielend und in heißem Alkohol so leicht, daß sie bequem daraus umkrystallisiert werden können. Endlich reagieren Tetraphenyl-blei und -zinn⁴⁾ nicht mit Silbernitrat, während die gemischten Verbindungen sich fast sämtlich mit diesem Reagens mit merkwürdiger Leichtigkeit umsetzen.

Fügt man zu einer nicht zu verdünnten Lösung eines der betreffenden gemischten Blei- oder Zinn-aryle oder -alkyl-aryle in der Kälte alkoholisches Silbernitrat, so entsteht sofort ein leuchtend

¹⁾ E. Krause, B. 51, 1449 [1918].

²⁾ G. Grütner, B. 51, 1298 [1918].

³⁾ E. Krause, B. 51, 912 [1918].

⁴⁾ Auch das leichter lösliche Tetra-p-tolyl-blei und das Tetra-p-xylyl-blei (vergl. die folgende Mitteilung) reagieren nicht, ebensowenig Tetra-o-tolyl-zinn.

gelber, feinflockiger Niederschlag. Die Natur dieser gelben Fällungen, die sich nicht bei allen Verbindungen in einer zur Analyse brauchbaren Form isolieren lassen, konnten wir in einigen besonders geeigneten Fällen, beim Triphenyl-äthyl-blei und Triphenyl-äthyl-zinn, vollkommen aufklären. Die unter verschiedenen Versuchsbedingungen aus Lösungen dieser Verbindungen mit Silbernitrat gefällten Präparate waren, gleichgültig, ob Blei- oder Zinnverbindung zur Herstellung verwandt wurde, stets mit einander identisch und erwiesen sich als reine, blei- und zinn-freie organische Silberverbindungen von der Formel $(C_6H_5Ag)_2 \cdot AgNO_3$.

Dieses »Silberphenyl-Silbernitrat« ist ein prachtvoll leuchtend gelbes¹⁾), auf dunkler Unterlage grün fluoreszierendes, vollkommen geruchloses, amorphes Pulver. Im Dunkeln ist es bis zu 20 Stdn. unzersetzt haltbar, während am Tageslicht sehr rasch Schwärzung eintritt. Beim langsamem Erwärmen färbt es sich allmählich dunkel und ist bei 80—100° völlig zersetzt, während es bei raschem Erhitzen blitzartig verpufft. Mit rauchender Salpetersäure detonieren 0.5 g äußerst heftig unter blendend weißer Lichtentwicklung. Kaltes Wasser ist ohne Einwirkung, während heißes unter Zersetzung Silbernitrat löst und der ursprünglich organisch gebundene Teil des Silbers als schwarzes Metall hinterbleibt.

Gemäß der nachgewiesenen analytischen Zusammensetzung hat das Silbernitrat aus dem Triphenyl-äthyl-blei bzw. Triphenyl-äthyl-zinn in doppelter Umsetzung eine Phenylgruppe abgespalten, und das entstandene Silberphenyl, das in freiem Zustande nicht existenzfähig zu sein scheint, hat sich mit weiterem Silbernitrat zu dem erwähnten gelben Körper vereinigt.

Einsteils ein Analogon zu der merkwürdigen Umsetzung, andererseits den Beweis, daß auch in anderen Fällen gerade eine Phenylgruppe und nicht die Äthylgruppe abgespalten wird, liefert unsere Beobachtung, daß auch Quecksilberchlorid mit Triphenyl-äthyl-blei und mit Triphenyl-äthyl-zinn in alkoholischer Lösung in der Kälte wie in der Hitze stets reines Phenylquecksilberchlorid ergibt.

Die Einwirkung von Silbernitrat auf Triphenyl-phenetyl-blei verläuft nicht so eindeutig wie die vorbeschriebenen Reaktionen und scheint ein Gemenge von Phenyl- und Phenetyl-silberverbindungen zu liefern. Demgemäß führte auch die Behandlung von Triphenyl-phenetyl-blei mit Quecksilberchlorid zu Gemischen. Aus überschüssiger Blei-

¹⁾ Messung des Absorptionsspektrums behalten wir uns vor; ebenso bitten wir, uns die Verwendung für Synthesen einstweilen zu überlassen.

verbindung und Silbernitrat entstand hier ein bleihaltiges Präparat, das wir als Additionsverbindung des bei der Reaktion entstandenen Triarylbleinitrats an Silberaryl auffassen.

Die eingangs beschriebenen Folgen der Unsymmetrie bei den gemischten aromatischen Blei- und Zinn-Verbindungen, niedriger Schmelzpunkt und leichte Löslichkeit, sowie die vorstehend geschilderte gesteigerte chemische Reaktionsfähigkeit, werden zwanglos erklärt durch das Vorhandensein von durch die Unsymmetrie veranlaßten Lücken im Molekül, wogegen beispielsweise Tetraphenylblei und Tetraphenylzinn lückenlos geschlossene Gebäude darstellen, in die weder das Lösungsmittel, noch eine chemisch angreifende Substanz zunächst eindringen kann. Letzteres ergibt sich auch daraus, daß Brom erst bei höherer Temperatur einwirkt als bei den gemischten Verbindungen und den Bleialkylen. Ist dagegen einmal der Schutzwall von den wie bei einem Zusammenlegespiel rings aneinanderpassenden Phenylgruppen an einer Stelle vom Brom durchbrochen, so verläuft die Reaktion, falls nicht besondere Vorsichtsmaßregeln angewandt werden¹⁾, sogleich bis zum Dibromid. Infolge der weitgehenden Umhüllung des Bleiatoms durch die aromatischen Gruppen liegen auch die beobachteten Zersetzungstemperaturen der Bleiaryle viel höher als bei den Bleialkylen (270—300°), und, wie nach obigen Ausführungen zu erwarten, zersetzen sich hier wiederum die gemischten Bleiaryle merklich leichter (190—265°) als die symmetrischen Verbindungen.

Versuche.

1. Gemischte Blei-aryle und Blei-aryl-alkyle.

Allgemeines über die Darstellung der gemischten Blei-aryle.

Zu der Lösung der etwa 1½-fachen berechneten Menge Arylmagnesiumbromid in 400 ccm absolutem Äther wurden je 50 g Triphenylbleibromid in kleinen Anteilen unter kräftigem Schütteln ohue Kühlung eingetragen. Das Bromid ging unter gelindem Aufsieden des Äthers glatt in Lösung. Nach 1- bis 2-stündigem Kochen im Wasserbad unter Rückfluß wurde mit Wasser und Chlorammonium zersetzt und die abgetrennte und getrocknete Ätherlösung auf dem Wasserbad eingeeengt. Der Rest des Äthers wurde nach Zusatz von Alkohol unter Reiben im Abzugwind vertrieben und das abgesaugte, meist schon farblose Rohprodukt durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol oder Gemischen aus Alkohol und Äther gereinigt. Hierbei muß, wie überhaupt beim Arbeiten mit organischen Bleiverbindungen,

¹⁾ E. Krause, B. 51, 912 [1918]; G. Grützner, B. 51, 1299 [1918].

unnötig langes Erhitzen, ebenso längeres Stehen der Rohprodukte und Lösungen an der Laboratoriumsluft und am Licht vermieden werden, da hierdurch Zersetzung eintreten können.

Die Ausbeuten an gemischten Bleiarylen kamen bei allen beschriebenen Verbindungen den berechneten nahe.

Triphenyl-p-tolyl-blei, $(C_6H_5)_3Pb \cdot p-C_6H_4$.

Aus konzentrierten alkoholischen Lösungen dichte Krystallkörner, aus verdünnten haarfeine Nadelchen, die in polarisiertem Licht prachtvolles Farbenspiel zeigten. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol. Schmilzt nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äther-Alkohol bei 125.5° (unkorr.) zu klarer Flüssigkeit, die beim Weitererhitzen bis 255° unverändert bleibt und sich gegen 260° unter Schwarzfärbung zersetzt.

Es lösen 100 g: Methylalkohol 0.395 g, Äthylalkohol 0.738 g, Benzol 70.6 g, Chloroform 65.4 g bei 30.4° .

0.1570 g Sbst.: 0.3252 g CO_2 , 0.0595 g H_2O .

$C_{25}H_{22}Pb$ (529.3). Ber. C 56.68, H 4.19.

Gef. • 56.49, • 4.24.

Triphenyl-p-tolyl-blei unterscheidet sich vom Tetraphenylblei nur durch Ersatz eines Wasserstoffatoms eines Phenylradikals durch eine Methylgruppe. Wie stark die hierdurch veranlaßte geringe Unsymmetrie die Löslichkeit steigert, zeigt die Gegenüberstellung der Löslichkeitszahlen, die wir am Tetraphenylblei fanden:

Es lösen Tetraphenylblei 100 g: Methylalkohol 0.052 g, Äthylalkohol 0.11 g, Benzol 1.69 g, Chloroform 1.88 g bei 30.4° .

Triphenyl-p-xylyl-blei, $(C_6H_5)_3Pb \cdot C_6H_3(CH_3)_2$.

Harte, derbe, große, flächenreiche Krystalle von meist unregelmäßiger Ausbildung, anscheinend tetraedrische Kombination. Beim langsamem Verdunsten verdünnter alkoholischer Lösungen erhält man aloeartige Krystallgewächse, die aus dicken, rosettenförmig angeordneten, an den Enden treppenförmig abgestuften, eisähnlich durchsichtigen Lanzen zusammengesetzt sind. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht, aber langsam in heißem. Fällt bei zu raschem Abkühlen aus Alkohol leicht ölig aus. Schmilzt scharf bei 104.5° (unkorr.) zu klarer Flüssigkeit, die sich erst bei etwa 265° unter Schwarzfärbung zersetzt.

Es lösen 100 g: Methylalkohol 0.832 g, Äthylalkohol 1.88 g, Benzol 185 g, Chloroform 172 g bei 30.4° .

0.3215 g Sbst.: 0.6757 g CO_2 , 0.1293 g H_2O .

$C_{26}H_{24}Pb$ (543.3). Ber. C 57.43, H 4.45.

Gef. • 57.32, • 4.50.

Triphenyl-*m*-xylyl-blei, $(C_6H_5)_3Pb \cdot C_6H_3(CH_3)_2^{2+}$.

Derbe Lanzetten aus benzolischen, mit Alkohol versetzten Lösungen beim Verdunsten, zentrisch zu Sternen gruppierte Stäbchen aus Alkohol. Schmilzt nach dreimaligem Umkristallisieren bei $111.5 - 112^\circ$ (unkorr.). Die klare Schmelze blieb beim Erhitzen bis 260° noch unverändert.

Es lösen 100 g: Methylalkohol 0.941 g, Äthylalkohol 1.62 g, Benzol 150 g bei 30.4° .

0.4210 g Sbst.: 0.2321 g $PbSO_4$.

$C_{26}H_{24}Pb$ (543.3). Ber. Pb 38.12. Gef. Pb 37.66.

Triphenyl-*p*-phenetyl-blei, $(C_6H_5)_3Pb \cdot p\text{-}C_6H_4 \cdot OC_2H_5$.

Sehr feine, leuchtend weiße Nadelchen aus Alkohol, Schmp. $119 - 120^\circ$ (unkorr.).

Es lösen 100 g: Methylalkohol 0.490 g, Äthylalkohol 0.798 g, Benzol 99.6 g, Chloroform 90.5 g bei 20.4° .

0.4113 g Sbst.: 0.8393 g CO_2 , 0.1559 g H_2O . — 0.3888 g Sbst.: 0.2103 g $PbSO_4$.

$C_{26}H_{24}OPb$ (559.3). Ber. C 55.78, H 4.33, Pb 37.03.

Gef. • 55.65, • 4.24. • 36.95.

Triphenyl-*α*-naphthyl-blei, $(C_6H_5)_3Pb \cdot \alpha\text{-}C_{10}H_7$.

Das Rohprodukt krystallisiert aus heißem Alkohol in sehr charakteristischen, blaßgelben, warzenartigen Nadelbüschelchen, die, unter dem Mikroskop betrachtet, einem Seeigel nicht unähnlich sind. Die Neigung zur Bildung ähnlicher warzenförmiger oder kugelig-körniger, kompakter Krystallagglomerate findet man bei allen organischen Bleiverbindungen, die eine Naphthylgruppe enthalten, sehr ausgeprägt. Bei nochmaligem Umkristallisieren erhält man farblose, regelmäßig ausgebildete, sternförmig gruppierte Nadeln, die beim Betrachten mit bloßem Auge schöne Interferenzfarben zeigen. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwerer in heißem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. Schmilzt bei 101° (unkorr.) zu klarer Flüssigkeit.

Es lösen 100 g: Methylalkohol 0.344 g, Äthylalkohol 0.640 g, Benzol 105 g, Chloroform 88.9 g bei 30.4° .

0.2813 g Sbst.: 0.6112 g CO_2 , 0.1024 g H_2O . — 0.4275 g Sbst.: 0.2266 g $PbSO_4$.

$C_{28}H_{22}Pb$ (565.3). Ber. C 59.44, H 3.92, Pb 36.64.

Gef. » 59.25, » 4.07, » 36.21.

Triphenyl-*cyclo*-hexyl-blei, $(C_6H_5)_3Pb \cdot C_6H_{11}$.

Grashalm-ähnliche, teilweise verzweigte und an den Enden gespalten erscheinende, stark doppeltbrechende, flache Lanzetten aus

heißem Alkohol. Schmilzt bei 119° (unkorr.) zu klarer Flüssigkeit, die sich beim raschen Weitererhitzen gegen 150° trübt und bei 160° Blei abscheidet.

Es lösen 100 g: Methylalkohol 0.57 g, Äthylalkohol 1.3 g, Benzol 47 g, Chloroform 39 g bei 30.4°.

0.3105 g Sbst.: 0.6288 g CO₂, 0.1418 g H₂O.

C₂₄H₂₆Pb (521.3). Ber. C 55.25, H 5.03.

Gef. • 55.19, • 5.11.

Triphenyl-äthyl-blei, (C₆H₅)₃Pb.C₂H₅.

Krystallisiert aus heißem Alkohol in schneeweissen Krystallkörnern, die aus häufig kreuzweise verwachsenen, wetzsteinartigen Nadeln zusammengesetzt sind. Äußerst löslich in Äther, Benzol, Chloroform, viel schwerer in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich leicht in heißem Äthylalkohol. Schmilzt bei 42° (unkorr.) zu klarer, farbloser, lichtbrechender Flüssigkeit vom Brechungsexponenten $n_{H\alpha}^{61} = 1.62628$ und dem spez. Gewicht d₄⁶¹ (Vak.) = 1.5885. Die Schmelze ist leicht entzündlich und brennt mit heller, gelber, rußender Flamme. Erhält man die Schmelze einige Zeit etwas oberhalb der Schmelzpunkts temperatur, so trübt sie sich und wird erst bei etwa 60° wieder klar. Beim weiteren Erhitzen entsteht gegen 200° eine anfangs weiße, dann gelbe Trübung; bei 235° erfolgt Bleiabscheidung.

Aus d₄⁶¹ (Vak.) = 1.5885, $n_{H\alpha}^{61} = 1.62628$ folgt $\Sigma R_{H\alpha} = 22.29$; MR_{Hα} = 104.17, woraus sich nach Abzug der Eisenlohrschen¹⁾ Äquivalente für Kohlenstoff und Wasserstoff und für die 9 Doppelbindungen der Wert AR_{Hα} = 18.89 für die Atomrefraktion des Bleies in der Verbindung ergibt. G. Grüttner und E. Krause²⁾ fanden für eine rein aliphatische Bleiverbindung mit 20 Kohlenstoffatomen, das Tetraisoamylblei, den Wert 19.05, der dem obigen recht naheliert.

0.2040 g Sbst.: 0.3845 g CO₂, 0.0765 g H₂O.

C₂₀H₃₀Pb (467.3). Ber. C 51.36, H 4.31.

Gef. • 51.40, • 4.19.

Diphenyl-di- α -naphthyl-blei, (C₆H₅)₂Pb(α -C₁₀H₇)₂.

Aus Diphenylbleidibromid und α -Naphthylmagnesiumbromid. Schneeweises, körniges, beim Reiben knirschendes Krystallpulver aus heißem absolutem Alkohol. Die Krystallkörper erkennt man unter dem Mikroskop als ein dichtes Gewirr verwachsener Prismen. Mäßig löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol. Schmp. 197° (unkorr.), kurz darauf Bleiabscheidung.

¹⁾ Roth und Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch, Veit & Co., Leipzig 1911.
²⁾ A. 415, 338 [1918].

Es lösen 100 g: Methylalkohol 0.012 g, Äthylalkohol 0.041 g, Benzol 8.71 g, Chloroform 7.09 g bei 30.4°.

0.3280 g Sbst.: 0.7482 g CO₂, 0.1174 g H₂O.

C₃₉H₂₄Pb (615.3). Ber. C 62.41, H 3.93.

Gef. » 62.21, » 4.01.

Diäthyl-di- α -naphthyl-blei, (C₂H₅)₂Pb(α -C₁₀H₇)₂.

Aus Diäthylbleidichlorid und α -Naphthylmagnesiumbromid. Aus Alkohol weiße Krystallkörper, die aus dicht verwachsenen Prismen zusammengesetzt sind. Mäßig löslich in Äther. Schmilzt bei 116° (unkorr.) zu klarer Flüssigkeit.

0.2068 g Sbst.: 0.4200 g CO₂, 0.0880 g H₂O.

C₂₄H₂₄Pb (519.3). Ber. C 55.44, H 4.66.

Gef. » 55.39, » 4.76.

2. Gemischte Zinn-aryle und Zinn-aryl-alkyle.

Die gemischten Zinn-aryle und Zinn-aryl-alkyle wurden analog den Bleiverbindungen aus Triphenylzinnchlorid¹⁾ und überschüssigem Aryl- bzw. Alkylmagnesiumhalogenid in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

Triphenyl-p-tolyl-zinn, (C₆H₅)₃Sn.p-C₇H₇.

Krystallisiert aus Äther in spinnwebfeinen, zu Rosetten vereinigten doppelbrechenden Nadelchen; aus heißem Alkohol erhält man schneeweisse, glaswolle-ähnliche Bäuschchen. Spielend löslich²⁾ in Benzol und Chloroform, leicht in Äther, schwer löslich in kaltem absoluten Alkohol, viel leichter in heißem. Schmilzt scharf bei 124° (unkorr.) zu klarer Flüssigkeit.

0.1723 g Sbst.: 0.4263 g CO₂³⁾, 0.0778 g H₂O.

C₂₅H₂₂Sn (441.01). Ber. C 68.05, H 5.08.

Gef. » 67.50, » 5.05.

Triphenyl-p-xylol-zinn, (C₆H₅)₃Sn.C₆H₃(CH₃)₂^{2.5}.

Aus heißem Alkohol farblose, derbe, längliche, sechseckige, doppeltbrechende Tafeln vom Schmp. 100.5° (unkorr.). Löslichkeitsverhältnisse wie beim Triphenyl p-tolyl-zinn.

¹⁾ E. Krause, B. 51, 912 [1918].

²⁾ Genaue Löslichkeitsbestimmungen wurden bei dieser und bei den folgenden Verbindungen durch die Gassperrstunden bereitelt.

³⁾ Die Zinnverbindungen müssen in inniger Mischung mit Kupferoxyd bei nicht zu niedriger Temperatur verbrannt werden, weil sie schwer vollständig verbrennen. Wahrscheinlich ist es die Zinnsäure, die Kohlenstoff hartnäckig zurückhält.

0.3280 g Sbst. in 17.6 g Benzol: 0.220° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 455. Gef. 432.

0.1572 g Sbst.: 0.3930 g CO₂, 0.0753 g H₂O.
C₂₆H₂₄Sn (455.02). Ber. C 68.60, H 5.32.
Gef. » 68.20, » 5.40.

Triphenyl- α -naphthyl-zinn, (C₆H₅)₃Sn. α -C₁₀H₇.

Das durch kurzes Überleiten von Wasserdampf vom Naphthalin befreite Rohprodukt wurde in Äther gelöst und zur Beseitigung harziger Beimengungen mit Alkohol gefällt. Hierauf wurde aus Äther und schließlich noch aus heißem Alkohol umkristallisiert, wobei zu Fächern vereinigte, doppeltbrechende, farblose Prismen erhalten wurden, die scharf bei 125° (unkorr.) zu klarer Flüssigkeit schmolzen. Löslichkeiten ähnlich wie beim Triphenyl- ν -tolyl-zinn.

0.1985 g Sbst.: 0.5145 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.3505 g Sbst.: 0.1103 g SnO₂.
C₃₈H₂₂Sn (477.02). Ber. C 70.47, H 4.65, Sn 24.88.
Gef. » 70.71, » 4.48, » 24.79.

Triphenyl-methyl-zinn, (C₆H₅)₃Sn.CH₃.

Die Verbindung krystallisiert aus Äther beim Eindunsten in farblosen Tetraedern. Aus heißem Alkohol fällt die Verbindung bei raschem Abkühlen leicht ölig aus und verwandelt sich dann nach längerem Stehen und Reiben in einen schneeweissen, körnigen, knirschenden Krystallbrei. Schmilzt bei 60° (unkorr.) zu klarer, farbloser Flüssigkeit. Aus der Schmelze krystallisiert Triphenyl-methyl-zinn in prachtvoll diamantglitzernden, großen Rhomben. Spielend löslich in Benzol, Chloroform, leicht in Äther, schwer in kaltem 95-proz. Alkohol, leichter in heißem.

0.2157 g Sbst.: 0.4906 g CO₂, 0.0968 g H₂O.
C₁₉H₁₈Sn (364.94). Ber. C 62.50, H 4.97.
Gef. » 62.05, » 5.02.

d₄^{63.85} (Vak.) = 1.3113, n_{Hα} = 1.60001, n_D = 1.60661, n_{Hβ} = 1.62351,
n_{Hγ} = 1.63831 bei 63.85°.

Hieraus berechnet sich $\Sigma R_{H\alpha} = 26.09$, $\Sigma R_D = 26.32$, $\Sigma A_{\gamma-\alpha} = 1.328$,
 $\Sigma A_{\beta-\alpha} = 0.819$, $MR_{H\alpha} = 95.21$, $MR_D = 96.06$, $MA_{\gamma-\alpha} = 4.85$, $MA_{\beta-\alpha} = 2.990$.

Durch Subtraktion der Werte für die Atomrefraktionen von Kohlenstoff und Wasserstoff kommt man zu folgenden Zahlen für die Atomrefraktion und Atomdispersion des Zinns in der Verbindung: AR_{Hα} = 14.53, AR_D = 14.72, AA_{γ-α} = 1.440, AA_{β-α} = 0.870.

Triphenyl-äthyl-zinn, $(C_6H_5)_3Sn \cdot C_2H_5$.

Schneeweisse, zentrisch gruppierte, derbe, doppeltbrechende Prismen aus heißem Alkohol; aus der Schmelze krystallisierten große durchsichtige Tafeln, aus Benzol erhielt man beim Verdunsten eisähnliche Krystallbrocken, die kein Krystallbenzol enthielten, aber im Exsiccator neben einer Schale Benzol zerflossen. Schmp. 56° (unkorr.).

0.5210 g Sbst.: 1.2090 g CO₂, 0.2515 g H₂O.

$C_{20}H_{20}Sn$ (378.96). Ber. C 63.36, H 5.32.

Gef. > 63.31, > 5.40.

d_4^{62} (Vak.) = 1.2953, $n_{H\alpha} = 1.59917$, $n_D = 1.60542$, $n_{H\beta} = 1.62236$ bei 62°.

Hieraus berechnet sich $\Sigma R_{H\alpha} = 26.38$, $\Sigma R_D = 26.61$, $\Sigma A_{\beta-\alpha} = 0.820$, $MR_{H\alpha} = 99.96$, $MR_D = 100.81$, $MA_{\beta-\alpha} = 3.107$.

Nach Abzug der Äquivalente für Kohlenstoff und Wasserstoff erhält man folgende Werte für die Atomrefraktion und Atomdispersion des Zinns in der Verbindung: $AR_{H\alpha} = 14.69$, $AR_D = 14.86$, $AA_{\beta-\alpha} = 0.917$.

Wie ein Vergleich der aus dem Triphenyl-methyl- und Triphenyl-äthyl-zinn abgeleiteten Werte für die Atomrefraktion und Atomdispersion des Zinns ergibt, sind letztere Werte merklich höher. Dies bildet eine neue Bestätigung der von G. Grüttner und E. Krause¹⁾ beim Blei und von E. Krause²⁾ beim Cadmium aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten, wonach die Atomrefraktion eines Elementes mit wachsendem Molekulargewicht seiner Organoverbindung ansteigt

Im Anschluß an diese gemischten Zinnaryle sei hier noch das

Tetra-*o*-tolyl-zinn, $(o-C_7H_7)_4Sn$,

beschrieben, dessen Darstellung aus *o*-Tolylmagnesiumbromid und Zinntetrabromid P. Pfeiffer nicht gelang³⁾. Wir erhielten die Verbindung unter Anwendung eines größeren Überschusses an Magnesiumverbindung nach folgender Vorschrift:

In die Magnesiumverbindung aus 220 g *o*-Brom-toluol in 600 ccm absolutem Äther wurde eine Aufschlämmung von Zinntetrachlorid-Ätherat⁴⁾, hergestellt durch Eintropfen von 50 g Zinntetrachlorid in 200 ccm absoluten Äther, unter Schütteln eingetragen. Nach 12-stündigem Kochen unter Rückfluß wurde mit Wasser und Chlorammonium zersetzt, die Ätherlösung, die die Hauptmenge der Verbindung enthielt, abgehoben und der Äther abdestilliert. Die geringeren, in der wäßrigen Schicht suspendierten Anteile wurden durch Absaugen,

¹⁾ A. 415, 338 [1918].

²⁾ B. 50, 1816 [1917].

³⁾ Z. a. Ch. 68, 122.

⁴⁾ B. 51, 1456, Anm. [1918].

Waschen des Rückstandes mit Alkohol und Extrahieren der Masse mit Benzol ebenfalls gewonnen. Das gesamte Rohprodukt wurde durch Ueberleiten von Wasserdampf von o-Brom-toluol und Di-o-tolyl befreit und schließlich durch dreimaliges Umkristallisieren aus 400 ccm Äther vollkommen gereinigt. Ausbeute etwa 35% der berechneten. Schneeweißes Krystallpulver. Unter dem Mikroskop erblickt man haarfeine, zu Büscheln vereinigte, doppelbrechende Stäbchen. Schmp. 158—159° (unkorr.). Ziemlich löslich in Benzol, wenig schwerer in Äther, so gut wie unlöslich in Alkohol.

0.1788 g Sbst.: 0.4536 g CO₂, 0.0980 g H₂O.

C₂₈H₂₈Sn (483.06). Ber. C 69.59, H 5.84.

Gef. » 69.21, » 6.13.

3. Umsetzung der gemischten Blei- und Zinn-aryle mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid.

Triphenyl-äthyl-blei und Silbernitrat: Darstellung von Silberphenyl-Silbernitrat, (C₆H₅Ag)₂.AgNO₃.

1. In eine Lösung von 11.5 g (entsprechend 4%, Mol.) AgNO₃ in 525 ccm absolutem Alkohol, die sich in einem großen, unten spitz zulaufenden Kelchglas befand, wurde bei gedämpftem Licht eine Lösung von 7 g (entsprechend 1 Mol.) allerreinstem¹⁾ Triphenyl-äthyl-blei in 350 ccm absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur in dünnem Strahle unter Umrühren eingegossen. Die Bleilösung erzeugte an der Eintrittsstelle einen leuchtend reingelben, schwach grün fluoreszierenden Niederschlag, der sich beim Umrühren zunächst wieder löste. Erst nachdem etwa ein Viertel der Bleilösung zugesetzt war, erhielt man die Verbindung als prachtvoll kanariengelbe, schwach grünlich schimmernde Suspension, aus der sie sich langsam in äußerst feinen Flöckchen absetzte. Nach 15 Minuten langem Stehen in Eis hatte sich die Verbindung fast vollständig in der Spitze des Kelchglases gesammelt. Nunmehr wurde die überstehende Flüssigkeit möglichst abgehebelt, der Niederschlag mit frischem Alkohol angerührt, wieder in Eis absitzen gelassen und das Verfahren noch einmal wiederholt. Endlich wurde der Niederschlag mit Äther aufgeschüttelt und eine Minute im lauwarmen Wasserbade gekocht, worauf wieder im Kelchglas absitzen gelassen wurde. Nach nochmaliger gleicher Behandlung mit Äther hatten sich die Teilchen der Verbindung so weit vergrößert, daß man leicht auf einem glatten Filter filtrieren konnte, während bei unseren ersten Versuchen das Filtrieren

¹⁾ Es wird besonders bemerkt, daß überall nur absolut reine, frische Präparate Verwendung finden können, weil sich die Silberverbindungen bei Spuren von Verunreinigung rasch verfärbten.

der nicht mit Äther behandelten Substanz sehr große Schwierigkeiten bereitete. Das Präparat wurde nunmehr im Vakuum im Dunkeln über Phosphorpentoxyd so rasch als möglich getrocknet. Ausbeute etwa 3 g.

Rein leuchtend kanariengelbes, amorphes Pulver, ähnlich dem Cadmiumsulfid. Der Farbenton geht beim Erhitzen im Schmelzpunkt-röhrchen gegen 70° rasch zunehmend in orangegelb über, bis die Verbindung gegen 100° plötzlich unter Schwarzfärbung zusammensinkt; die Zersetzungstemperaturen sind aber weitgehend abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens und dem Alter des Präparates. Bei jähem Erhitzen im Reagensrohr verpufft es blitzartig unter hellgelber Feuererscheinung. Bei völligem Ausschluß von Licht ist die gelbe Farbe des Präparates nach 12 Stdn. noch fast unverändert; nach 36 Stdn. ist es schokoladebraun, noch später tiefschwarz. Die zersetzenen Präparate besitzen einen an Diphenyläther erinnernden Geruch. In zerstreutem Tageslicht (vor dem Fenster) tritt nach wenigen Minuten Dunkelfärbung ein. Die Verbindung löst sich in viel lauwarmem Alkohol und Benzol nur spurenweis, spielend dagegen in Pyridin, Piperidin, Dimethyl-anilin und anderen Stickstoffbasen mit intensiv gelber Farbe. Gibt man aber zu der eben gefällten, noch nicht abfiltrierten und unter der Mutterlauge befindlichen Silerverbindung Pyridin, so löst sich dieselbe farblos auf; auch verhindert Benzol oder bei einigen Blei- und besonders bei den Zinnverbindungen auch viel Alkohol von vornherein die Entstehung der Fällung. Wahrscheinlich ist die zur Bildung der silberorganischen Verbindungen führende Reaktion umkehrbar und verläuft unter den genannten Umständen rückwärts.

0.0835 g Sbst.: 0.0825 g CO₂, 0.0185 g H₂O¹⁾. — 0.0990 g Sbst.: 0.0778 g AgCl (nach Carius)²⁾. — 0.2425 g Sbst.: 7.0 ccm N (20°, 766 mm).
 $(C_6H_5Ag)_2 \cdot AgNO_3 =$

C₁₉H₁₀Ag₃NO₃ (539.8). Ber. C 26.7, H 1.9, Ag 60.0, N 2.6.
 Gef. » 27.0, » 2.5, » 59.1, » 3.4.

Eine Probe der Substanz wurde mit heißem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol zersetzt, erschöpfend ausgezogen und Silber im schwarzen Rückstand und im Filtrat bestimmt; das gefundene Verhältnis von organisch gebundenem zu dem als Nitrat vorhandenen Silber entsprach näherungsweise dem von der Formel geforderten.

¹⁾ Zur Verbrennung ist mit viel Kupferoxyd zu mischen, damit eine Verpuffung vermieden wird.

²⁾ Beim Umdrehen des Carius-Rohres traten bei etwas größerer Einwage gefährliche Explosionen ein, weshalb man die Rohre am besten aufrecht stehend einen Tag sich überläßt.

Genaue Werte können hierbei natürlich nicht erwartet werden, weil die organischen Zersetzungprodukte noch weiteres Silbernitrat reduzieren.

Mit besonderer Sorgfalt prüften wir auf einen etwaigen Gehalt an Blei. In einer nach Carius zersetzen Probe von 1 g Substanz erzeugte jedoch nach Entfernung des Silbers Schwefelwasserstoff nicht die geringste Färbung.

2. Fällung bei + 45° mit darauf folgendem raschem Abkühlen auf + 10°; Mengenverhältnis 4 1/2 Mol. AgNO₃ auf 1 Mol. Bleiverbindung; Bleilösung in die Silberlösung eingetragen, geringerer Alkoholmenge: 5.75 g AgNO₃ in 200 ccm absolutem Alkohol, 3.5 g Triphenyl-äthyl-blei in 100 ccm absolutem Alkohol. Das Produkt setzte sich rasch ab und konnte auch ohne Behandlung mit Äther leicht filtriert¹⁾ werden. Eigenschaften und Analysenzahlen stimmten mit dem vorigen Präparat befriedigend überein:

0.2620 g Sbst.: 0.2650 g CO₂, 0.0490 g H₂O. — 0.0788 g Sbst.: 0.0620 g AgCl. — 0.090 g Sbst.: 5.8 ccm N (18°, 766 mm).

Gef. C 27.6, H 2.1, Ag 59.2, N 3.3.

3. Fällung bei + 45° mit darauffolgendem raschen Abkühlen auf + 10°; Mengenverhältnis 2 Mol. Silbernitrat auf 2.7 Mol. Bleiverbindung; Silberlösung in die Bleilösung eingetragen. Angewandte Mengen: 1.34 g AgNO₃ in 75 ccm Alkohol, 5.0 g Triphenyläthylblei in 500 ccm Alkohol. Die Verbindung setzte sich wie die vorige schnell ab und stimmte in Eigenschaften und Analysenzahlen wieder mit dem ersten Präparat hinreichend überein:

0.2310 g Sbst.: 0.2170 g CO₂, 0.0405 g H₂O. — 0.1385 g Sbst.: 0.1075 g AgCl. — 0.2175 g Sbst.: 5.5 ccm N (18°, 760 mm).

Gef. C 25.6, H 2.0, Ag 58.4, N 3.0.

Triphenyl-äthyl-blei und Quecksilberchlorid.

In eine heiße Lösung von 5.4 g (entsprechend 2 Mol.) HgCl₂ in 50 ccm absolutem Alkohol wurde eine heiße Lösung von 1.2 g (entsprechend 1/4 Mol.) Triphenyl-äthyl-blei in 50 ccm absolutem Alkohol eingegossen. Schon in der Hitze krystallisierte sogleich eine reichliche Menge von flimmernden Blättchen, die nach Umkristallisieren aus absolutem Alkohol analysenreines Phenylquecksilberchlorid vom Schmp. 250° (unkorr.) darstellten. (Äthylquecksilberchlorid schmilzt bei 190°, unkor.)

0.2927 g Sbst.: 0.2175 g HgS.

C₆H₅HgCl (313.13). Ber. Hg 64.06. Gef. Hg 64.06.

Triphenyl-äthyl-zinn und Silbernitrat.

Die Umsetzung führte ebenfalls zur Verbindung (C₆H₅Ag)₂ AgNO₃. In eine bei 10° gesättigte Lösung von AgNO₃ (4 1/2 Mol.)

¹⁾ Hierzu wird am besten ein Neubauer-Tiegel verwendet.

in absolutem Alkohol wurde eine bei 10° gesättigte Lösung von Triphenyläthylzinn (1 Mol.) eingegossen. Die leuchtend gelbe Fällung bildete sich wie beim entsprechenden Versuch mit der Bleiverbindung. Sofort nach dem Zusammengießen wurde auf 0° gekühlt, weil sonst durch weiteren Angriff der Zinnverbindung bald Mißfärbung eintritt. Aus diesem Grunde ist eine Fällung bei 45° natürlich unmöglich. Aufarbeitung wie beim Triphenyläthylblei unter 1). Das erhaltene Produkt glich in Aussehen, Verhalten und Analysenzahlen weitgehend dem mit Hilfe der Bleiverbindung erhaltenen; ein Zinngehalt war nicht nachweisbar.

0.1280 g Sbst.: 0.1218 g CO₂, 0.0300 g H₂O. — 0.1488 g Sbst.: 0.1129 g AgCl.

Gef. C 26.0, H 2.6, Ag 57.1.

Die Ansicht, daß die Reaktion der Zinnverbindung mit Silbernitrat im gleichen Sinne verläuft wie bei der Bleiverbindung, wird gestützt durch die Beobachtung, daß

Triphenyl-äthyl-zinn und Quecksilberchlorid

in alkoholischer Lösung bei gleichen Versuchsbedingungen ebenfalls reines Phenylquecksilberchlorid in quantitativer Ausbeute ergeben. Schmp. 250° (unkorr.).

0.1300 g Sbst.: 0.0589 g AgCl.

C₆H₅HgCl (313.13). Ber. Cl 11.32. Gef. Cl 11.21.

Die Umsetzung zwischen

Triphenyl-p-phenetyl-blei und Silbernitrat

führt zu im Aussehen und Verhalten den vorigen gleichen Silberverbindungen, die jedoch, wie eingangs erwähnt, höchstwahrscheinlich nicht ganz einheitlich zusammengesetzt sind. Bestimmte Formeln können deshalb trotz der bei verschiedenen Versuchen übereinstimmenden Analysenzahlen nicht aufgestellt werden, doch ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß Verbindungen vom Typus $n[C_6H_4(O\ C_6H_5).Ag]$, $nAgNO_3$ bzw. $n[C_6H_4(O\ C_6H_5).Ag]$, $n[Pb(C_6H_5)_2NO_3]$ vorliegen, die mit Verbindungen $n[C_6H_5Ag]$, $nAgNO_3$ bzw. $n[C_6H_5Ag]$, $n[Pb(C_6H_5)_2(C_6H_4.O\ C_6H_5)(NO_3)]$ vermischt sind.

1) In eine Lösung von 5.5 g AgNO₃ (entsprechend 4 $\frac{1}{2}$ Mol.) in 250 ccm Alkohol wurde eine Lösung von 4 g (entsprechend 1 Mol.) Triphenyl-phenetyl-blei in 500 ccm Alkohol bei + 30° unter Umrühren eingegossen. Zunächst löste sich die entstehende leuchtend gelbe Fällung beim Umrühren wieder farblos auf; nach Zugabe von etwa $\frac{1}{4}$ der Bleilösung entstand ein bleibender Niederschlag. Aufarbeitung wie früher.

0.2025 g Sbst.: 0.1645 g CO₂, 0.0445 g H₂O. — 0.1330 g Sbst.: 0.0980 g AgCl. — 0.2110 g Sbst.: 0.1590 g AgCl (aus einer zweiten Darstellung).

Gef. C 22.2, H 2.5, Ag 55.5, 56.7.

2) In eine auf + 30° abgekühlte Lösung von 15 g (0.027 Mol.) reinstem Triphenyl-phenetyl-blei in 600 ccm absolutem Alkohol wurde eine Lösung von 3.49 g (0.02 Mol.) Silbernitrat in 200 ccm absolutem Alkohol eingegossen. Gleich der erste Tropfen Silberlösung erzeugte einen leuchtend gelben Niederschlag. Aufarbeitung wie früher. Ausbeute 4.6 g. Das leuchtend gelbe, lockere Pulver war im Dunkeln mehrere Tage haltbar und übertraf somit alle anderen Verbindungen an Beständigkeit.

0.2000 g Sbst.: 0.2930 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.2045 g Sbst.: 0.2945 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1840 g Sbst.: 4.45 ccm N (744 mm, 11.50). — 0.5845 g Sbst.: 0.1675 g AgCl, 0.2045 g PbSO₄. — 0.3840 g Sbst.: 0.1085 g AgCl, 0.0810 g PbS.

Gef. C 40.0, H 3.1, Ag 21.6, Pb 23.9¹⁾, N 2.8.

• → 39.3, • 3.3, • 21.3, • 18.3, • —

Qualitative Beschreibung des Verhaltens der übrigen organischen Blei- und Zinnverbindungen gegen Silbernitrat.

Tetraphenyl-, Tetra-p-tolyl-, Tetra-p-xylyl-blei werden von konzentrierter alkoholischer Silbernitratlösung in der Kälte nicht verändert. Bei längerem Kochen färben sich die festen Verbindungen unter allmählicher Reduktion des Silbernitrats grau.

Triphenyl-p-tolyl-, Triphenyl-p-xylyl-, Triphenyl-m-xylyl-blei reagieren in verdünnter Lösung nicht oder bewirken nur Gelbfärbung; konzentrierte alkoholische Lösungen geben mit überschüssiger konzentrierter Silberlösung sofort einen dem beschriebenen Silberphenyl-Silbernitrat völlig gleichenden Niederschlag, der sich beim Kochen zunächst unter Entfärbung löst. Kurz darauf entsteht ein Silberspiegel und ein braungelber Niederschlag. Sehr wenig Benzol verhindert die Bildung der Silberverbindung.

Eine Tropfen Pyridin, Piperidin, Anilin löst die unter der Mutterlauge befindliche Fällung sofort unter Entfärbung, fast ebenso leicht Dimethyl-anilin, Nitro-benzol und Aceton; die Lösungen färben sich beim Kochen gelb und scheiden dann schwarzes Silber aus. Die abfiltrierten und ausgewaschenen Verbindungen lösen sich dagegen im Pyridin mit intensiv gelber Farbe. Auch die sonstigen Eigenschaften gleichen dem Silberphenyl-Silbernitrat.

¹⁾ Aus dem Filtrat vom Chlorsilber durch Abrauchen mit Schwefelsäure. Hierbei erhält man jedoch, wie sich später herausstellte, viel zu hohe Werte, weil aus dem Einschmelzrohr beträchtliche Mengen Glas in Lösung gehen.

Beim Triphenyl- α -naphthyl-, Diäthyl-dinaphthyl- und Triphenyl-cyclo-hexyl-blei kommt wie beim Triphenyl-phenetyl- und Triphenyl-äthyl-blei die Reaktion schon in verdünnter Lösung zu Stande, weshalb die letzteren für die vorbeschriebene quantitative Untersuchung verwendet wurden. Die Verbindungen gleichen einander in Aussehen und Reaktionen weitgehend, nur ist die Farbe der aus den Naphthyl-Verbindungen erhaltenen Fällungen von grünlich nach orangegegelb verändert. Letztere Verbindungen liefern mit Salzsäure Naphthalin.

Diphenyl-di- α -naphthyl-blei reagiert nicht.

Bei den aromatischen Zinnverbindungen erfolgt der Angriff des Silbernitrats wesentlich schwerer als bei den entsprechenden Bleiverbindungen, und zwar reagieren diejenigen Verbindungen, bei denen beim Blei die Einwirkung nur in konzentrierter Lösung stattfindet, gar nicht, während da, wo beim Blei der Umsatz schon in verdünnter Lösung stattfindet, bei den Zinnverbindungen die Reaktion erst in konzentrierter Lösung erfolgt.

Tetraphenyl-zinn gibt nichts, Triphenyl-p-tolyl- und Triphenyl-p-xylyl-zinn reagieren in der Kälte nicht und reduzieren beim Kochen. Triphenyl-phenetyl-zinn reagiert zuerst unter Gelbfärbung, nach einigen Sekunden entsteht plötzlich der gelbe Niederschlag, der beim Erwärmen farblos wird und erst nach längerem Kochen sich schwärzt. Triphenyl-methyl-zinn ergibt wie Triphenyl-äthyl-zinn sofort einen dicken Niederschlag von Silberphenyl-Silbernitrat, der beim Erwärmen schwarz wird.

Schließlich sei noch das Verhalten der Bleialkyle gegen Silbernitrat erwähnt, die nach der Literatur in der Kälte Silberlösung augenblicklich reduzieren. Unsere Vermutung, daß diese Reaktion über sehr unbeständige Silberalkyle verliefe, bestätigte sich, da man beim Arbeiten bei -30° eine mehrere Sekunden, bei -80° eine mehrere Minuten lang beständige gelbe Fällung erhält.