

**241. Erich Krause und Maria Schmitz:
Bleitriaryl, eine Parallele zum Triphenyl-methyl.**

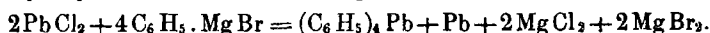
[Aus dem Anorg.-chem. Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1919.)

Sogenannte ungesättigte organische Bleiverbindungen, in denen das Bleiatom mit weniger als 4 Valenzen an Kohlenstoff gekettet erscheint, sind bisher beobachtet worden bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf Bleinatrium¹⁾, der elektrolytischen Reduktion von Ketonen an Bleikathoden²⁾ und der Umsetzung von Blei-(2)-chlorid mit Alkylmagnesiumhalogeniden³⁾. In allen diesen Fällen war eine verläßliche Reindarstellung der Präparate nicht möglich, weil diese sich nicht destillieren ließen und auch nicht krystallisierten.

Wir fanden, daß die letztgenannte Reaktion, die Einwirkung von Plumbochlorid auf organische Magnesiumverbindungen, auch in der aromatischen Reihe ungesättigte Verbindungen liefert, und hier gelang es uns, ein schön krystallisiertes, beständiges Bleitriaryl, das Tri-*p*-xylyl-blei, als erste »ungesättigte« organische Bleiverbindung vollkommen rein darzustellen.

Nach Pfeiffer⁴⁾ führt die Umsetzung von Plumbochlorid mit Phenylmagnesiumbromid unter Abscheidung von Blei glatt zum Tetraphenylblei nach der Gleichung:



Diese allbekannte Reaktion verläuft nicht unter allen Umständen allein obiger Gleichung entsprechend, auch ist sie für die Magnesiumverbindungen der höheren homologen Arylbromide nicht zu verallgemeinern.

Trägt man, etwas abweichend von der Pfeifferschen Vorschrift, Blei-(2)-chlorid unter stärkerer Kühlung in mit Äther sehr verdünntes Phenylmagnesiumbromid ein, so hält die gelbbraune Färbung, die auch beim Arbeiten nach Pfeiffer im Augenblick des Auftreffens des Bleichlorids auf das ätherische Phenylmagnesiumbromid der rasch erfolgenden Bleiabscheidung vorangeht, bis zu mehreren Minuten an, und erst nach Ablauf dieser Zeit zeigt sich schwarzes Blei. Beim Aufarbeiten des so gewonnenen Reaktionsproduktes erhält man statt reinen Bleitetraphenyls ein schwach grünlichgelbes Krystallpulver, dessen Analyse einen Gehalt an ungesättigten Verbindungen deutlich erkennen läßt. Immerhin bildet hier auch bei abgeänderten Versuchsbedingungen doch das Tetraphenyl-blei das Hauptprodukt.

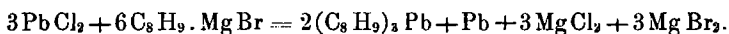
¹⁾ Löwig, A. 88, 318 [1853]. ²⁾ Tafel, B. 44, 323 [1911].

³⁾ G. Grüttner und E. Krause, B. 49, 1416 [1916].

⁴⁾ B. 37, 1126 [1904].

Die Einwirkung von Blei-(2)-chlorid auf *p*-Tolyl-magnesiumbromid liefert dagegen auch beim Arbeiten ohne Kühlung und in konzentrierter Lösung so beträchtliche Mengen ungesättigter Verbindungen, daß eine Reindarstellung von Tetra-*p*-tolyl-blei nach dieser Methode kaum möglich ist. Die Analyse des gelbgrünen Rohproduktes ergibt Werte, die zwischen denen liegen, die sich für Bleitetra-*p*-tolyl und Tri-*p*-tolyl-blei berechnen. Durch fraktionierte Krystallisation gelingt es, gesättigte und ungesättigte Verbindung anzureichern, doch ist wegen der ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse eine sichere Trennung ausgeschlossen.

Gar keine Tetraverbindung mehr, sondern ausschließlich ungesättigte Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Plumbochlorid auf *p*-Xylyl-magnesiumbromid. Hier färbt sich die Ätherlösung zuerst ohne Abscheidung von Blei intensiv kastanienbraun, und die nur allmählich einsetzende Abscheidung von Blei dauert noch während des nachfolgenden Erhitzens längere Zeit fort. Die Reaktion liefert in scharfer eindeutiger Weise als einziges Produkt reines Tri-*p*-xylyl-blei nach der Gleichung:



Überblickt man die beschriebenen Ergebnisse bei der Einwirkung von Plumbochlorid auf Phenyl-, *p*-Tolyl- und *p*-Xylylmagnesiumbromid, so sieht man, daß sich, wie in der aliphatischen Reihe¹⁾, mit steigendem Molekulargewicht des Arylbromides immer mehr ungesättigte Verbindungen bilden. Ferner erkennt man einen deutlichen Zusammenhang der Beständigkeit der beim Eintragen des Bleichlorids beobachteten, unter Bleiabscheidung verschwindenden Braunfärbung mit der Menge der schließlich gebildeten ungesättigten Verbindung. Die Braunfärbung kann deswegen nicht etwa von kolloidem Blei herühren, sondern nur von braungefärbten Bleidiarylen, die um so beständiger sind, je höher ihr Molekulargewicht ist. Von diesen reagieren entweder zwei oder drei Moleküle miteinander unter Ausstoßung von einem Bleiatom, wobei wahrscheinlich sterische Gründe bestimmen, welche von beiden Reaktionen eintritt. Daß die Bildung von Bleitetraarylen über Bleitriaryle hinweg verläuft, erscheint ausgeschlossen, weil die einmal gebildeten Bleitriaryle auch dort, wo sie nur in geringer Menge entstehen, sich nicht freiwillig weiter zersetzen.

Das nach der oben bezeichneten Reaktion entstehende Tri-*p*-xylyl-blei krystallisiert außerordentlich schön in wohl ausgebildeten ziemlich großen Rhomben. Das Interessanteste an der Substanz ist ihre zart grünlichgelbe Eigenfarbe, die am schönsten sichtbar ist.

¹⁾ G. Grüttner und E. Krause, B. 49, 1416 [1916].

wenn die Substanz als Krystallpulver auf weißer Unterlage bei Tageslicht betrachtet wird. Die Molekulargewichts-Bestimmungen durch Gefrierpunkterniedrigung von Benzol weisen auf die verdoppelte Formel $[(C_8H_9)_2Pb]_2$, so daß man die Verbindung als Hexa-*p*-xylyl-di-plumban, $(C_8H_9)_2Pb.Pb(C_8H_9)_2$, auffassen könnte, in dem zwei Bleiatome miteinander verknüpft sind. Aus der Gefärbtheit der Substanz muß man jedoch schließen, daß die Bindung sehr locker und vielleicht unter dem Einfluß des Lichtes dissoziierbar ist. Die Natur der Bindung der beiden Bleiatome dürfte ähnlich sein der der Methan-Kohlenstoffatome in den Triaryl-methylen, zu denen ja Tri-*p*-xylyl-blei ein bleihaltiges Analogon darstellt.

Dementsprechend ist die Pb.Pb-Bindung auch gegen chemische Angriffe locker. Beim vorsichtigen Behandeln mit Brom wird dieses glatt unter Aufspaltung der Pb.Pb-Bindung addiert und ohne Abspaltung von Bromxylole Tri-*p*-xylyl-bleibromid gebildet. Mehr Brom spaltet aus dem Tri-*p*-xylylbleibromid eine Xylylgruppe ab und liefert Di-*p*-xylyl-bleidibromid.

Gegenüber Luftsauerstoff ist Tri-*p*-xylyl-blei auffallend widerstandsfähig, da weder die feste Substanz noch die Lösung sich an der Luft oxydieren, dagegen erleiden letztere am Licht rasch vollkommene Zersetzung.

Auch beim Erhitzen beweist Tri-*p*-xylyl-blei eine bemerkenswerte Beständigkeit, da der Zerfall erst oberhalb 220° beginnt. Dementsprechend verliefen Versuche, die Reaktion zwischen Plumbochlorid und *p*-Xylyl-magnesiumbromid durch stärkeres Erhitzen zum Tetra-*p*-xylylblei zu führen, ergebnislos, dagegen konnten wir letztere Verbindung leicht und in fast quantitativer Ausbeute durch Umsetzung von Tri-*p*-xylyl-bleibromid mit *p*-Xylyl-magnesiumbromid gewinnen. Tetra-*p*-xylyl-blei bildet vollkommen farblose, rechteckige Tafeln von großer Beständigkeit, die bei 255° unzersetzt schmelzen und sich erst oberhalb 270° unter Bleiabscheidung zersetzen.

Versuche.

Tri-*p*-xylyl-blei, $[(CH_3)_2C_6H_3]_3Pb$.

In die Magnesiumverbindung aus 100 g 1-Brom-2,5-xylole¹⁾ in 400 ccm absolutem Äther wurden 76 g (berechnete Menge) feinstgepulvertes Bleichlorid unter sehr kräftigem Schütteln in kleinen Anteilen ohne Kühlung eingetragen. Unter gelinder Reaktion verschwand das Bleichlorid größtenteils, und die Lösung färbte sich prachtvoll

¹⁾ Gewonnen durch Bromierung von *p*-Xylole.

braungelb bis tief kastanienbraun, bei durchfallendem Sonnenlicht tief dunkelrot. Nur allmählich begann dunkles, fein verteiltes Blei sich abzuscheiden. Das Reaktionsprodukt wurde nun etwa drei Stunden im Wasserbade lebhaft gekocht. In dieser Zeit vollzieht sich die Umwandlung der Di- in die Triverbindung unter merklicher Aufhellung der braunen Farbe und weiterer Abscheidung von Blei, das teilweise die Wandung des Kolbens als dunkler Spiegel bedeckte, so gut wie vollkommen. Will man ganz sicher gehen, so kann man jetzt noch den Äther völlig abdestillieren und den trocknen Rückstand kurze Zeit im siedenden Wasserbade erhitzen, ohne daß man eine weitergehende Umlagerung der Triverbindung zur Tetraverbindung zu befürchten hat. Nunmehr wurde das Reaktionsprodukt, im letzteren Falle nach Zurückgabe des abdestillierten Äthers, mit Wasser und Ammoniumchlorid zersetzt und, ohne die Schichten zu trennen, der Äther bis auf ein Drittel abdestilliert. Die gelb gefärbte Ätherschicht enthält nur wenig Tri-*p*-xylyl-blei, dagegen den Hauptteil der harzigen Verunreinigungen, während die Hauptmenge der Verbindung sich in dem in der wäßrigen Schicht befindlichen schwarzen Bleischlamm befindet und hieraus nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser, Alkohol und Trocknen im Vakuum durch mehrmaliges Ausziehen mit heißem Benzol in einer Ausbeute von mindestens 50% der berechneten gewonnen wird.

Durch einmaliges Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Benzol erhält man das Tri-*p*-xylyl-blei analysenrein als blaß grünlichgelbes, schweres Krystallpulver. Unter dem Mikroskop erblickt man sehr gut ausgebildete, längliche, doppelbrechende, farblose Rhomben. Die blaß grünlichgelbe Farbe des als Krystallpulver betrachteten Tri-*p*-xylyl-bleis beruht keinesfalls auf Verunreinigung, da sehr häufiges Umkrystallisieren und Behandeln mit Tierkohle den Grad der Färbung nicht im geringsten änderte, während Bleitetraaryle in allen Fällen durch einmaliges Umkrystallisieren von färbenden Verunreinigungen vollkommen befreit werden.

Beim Erhitzen im Röhrchen sintert Tri-*p*-xylyl-blei bei 220° (unkorr.) unter beginnender Zersetzung und schmilzt bei 225° (unkorr.) unter Schwarzfärbung. Tri-*p*-xylyl-blei ist leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform, weniger in kaltem Benzol, viel weniger in Äther, fast unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol. Die Lösungen sind blaßgelb gefärbt. Beim Durchleiten von Luft durch die benzolische Lösung erfolgt keine Veränderung, dagegen entfärben sich die Lösungen im Sonnenlicht rasch unter Bildung eines weißen Niederschlages. Auch in trockenem Zustande ist Tri-*p*-xylyl-blei luftbeständig.

Es lösen 100 g: Methylalkohol 0.024 g, Benzol 3.75 g, Chloroform 5.12 g bei 30.4°.

0.2055 g Sbst.: 0.4185 g CO₂, 0.0975 g H₂O. — 0.2120 g Sbst.: 0.1220 g PbSO₄.

C₂₄H₂₇Pb (522.54). Ber. C 55.14, H 5.21, Pb 39.65.

Gef. » 55.56, » 5.31, » 39.32.

Molekulargewichts-Bestimmungen:

1. 0.1258 g Sbst. in 17.6 g Benzol: 0.036° Gefrierpunkterniedrigung.

2. 0.3930 » » » 17.6 » » : 0.110° »

3. 0.1030 » » » 18.5 » » : 0.026° »

C₂₄H₂₇Pb₂. Ber. Mol.-Gew. 1045. Gef. Mol.-Gew. 1. 1013, 2. 1035, 3. 1092.

Bromierung von Tri-*p*-xylyl-blei.

Tri-*p*-xylyl-bleibromid, [(CH₃)₂^{2,5}C₆H₃]₃Pb Br.

10 g Tri-*p*-xylyl-blei wurden in 400 ccm Pyridin¹⁾ gelöst, unter mechanischem Rühren durch Einwerfen von fester Kohlensäure abgekühlt, bis ein Viertel des Pyridins krystallisiert war, und mit einer — 40° kalten Lösung von 1.6 g Brom in 50 ccm Pyridin versetzt. Aufarbeitung wie bei Triphenyl-bleibromid²⁾.

Aus heißem Alkohol krystallisierten farblose, schön silberglänzende, doppelbrechende, vierkantige, flache Blättchen, die bisweilen zu fächerartigen Gebilden vereint waren. Schmilzt bei 177° (unkorr.) zu klarer Flüssigkeit. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther und heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol.

0.2040 g Sbst.: 0.0630 g AgBr.

C₂₄H₂₇Pb Br (602.46). Ber. Br 13.27. Gef. Br 13.14.

Di-*p*-xylyl-bleidibromid, [(CH₃)₂^{2,5}C₆H₃]₂Pb Br₂,

hergestellt durch Bromieren von 5.2 g Tri-*p*-xylyl-blei in 40 ccm Chloroform mit 1.6 g Brom in 15 ccm Chloroform bei — 10° und durch Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt, krystallisiert in farblosen, rhombisch begrenzten, glänzenden, doppelbrechenden Stäbchen. Ziemlich leicht löslich in heißem Chloroform, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Alkohol. Schmilzt bei 120° (unkorr.) unter Zersetzung zu von Bleibromid milchig getrüübter Flüssigkeit.

0.0988 g Sbst.: 0.0641 g AgBr.

C₁₆H₁₈PbBr₂ (577.26). Ber. Br 27.69. Gef. Br 27.61.

¹⁾ E. Krause, B. 51, 912 [1918].

²⁾ G. Grüttner, B. 51, 1301 [1918].

Tetra-*p*-xylyl-blei $[(CH_3)_2^{2,5}C_6H_4]_4Pb$.

In die Magnesiumverbindung aus 7.4 g (0.04 Mol.) Brom-*p*-xylol in 40 ccm absolutem Äther wurden 6 g (0.01 Mol.) Tri-*p*-xylyl-bleibromid auf einmal eingetragen. Eine Reaktion war nicht wahrzunehmen. Nach 4-stündigem Kochen unter Rückfluß wurde mit Wasser und Ammoniumchlorid zersetzt und der Äther, ohne die Schichten zu trennen, vollkommen abdestilliert. Das im Wasser befindliche weiße Krystallpulver wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert, wobei vollkommen farblose, rechteckige, doppelbrechende Tafeln erhalten wurden. Diese schmolzen beim Erhitzen im Röhrchen bei 255° (unkorr.) zu klarer, farbloser Flüssigkeit, die sich bei 270° (unkorr.) unter Bleiabscheidung zersetzte. Tetra-*p*-xylylblei ist im Gegensatz zur blaß grüngelben Triverbindung, auch als Krystallpulver betrachtet, schneeweiß. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Alkohol.

0.1617 g Sbst.: 0.3595 g CO₂, 0.0844 g H₂O. — 0.2130 g Sbst : 0.1022 g PbSO₄.

C₂₄H₂₄Pb (627.65). Ber. C 61.21, H 5.78, Pb 33.01.
Gef. » 60.65, » 5.84, » 32.78.

242. K. Fries und G. Schürmann:
Über Anthrachinonyl-schwefelchloride.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1919.)

Vor mehreren Jahren beschrieb der eine von uns¹⁾ in diesen »Berichten« einen Vertreter neuartiger Schwefelverbindungen, denen die allgemeine Formel R.S.OH zukommt, und die als Sulfensäuren bezeichnet wurden. Das zur Klasse der Zinckeschen Arylschwefelhalogenide gehörige α -Anthrachinonyl-schwefelchlorid hatte sich über den α -Anthrachinonyl-sulfensäure-methylester in die freie Sulfensäure überführen lassen. Über die sonstigen Umwandlungen der Anthrachinonyl-schwefelhalogenide wurde in dieser Abhandlung nur andeutungsweise berichtet. Eine ausführlichere Mitteilung darüber geben wir im Folgenden.

Von den beiden möglichen Chlorschwefel-Verbindungen des Anthrachinons:

¹⁾ Fries, B. 45, 2965 [1912].