

268. Erich Krause und Gerhard Renwanz:
Neue Metallderivate des Thiophens, II.: Thallium-, Silicium-,
Wismut-, Tellur- und gemischte Zinn- und Blei-Thienyle.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 24. Mai 1929.)

Vor einiger Zeit berichteten wir über das Tetra- α -thienyl-zinn und -blei¹⁾, sehr schön krystallisierte Körper, die den Phenylverbindungen ähnlich sind. Im folgenden beschreiben wir eine Reihe weiterer Thienylmetallverbindungen, die uns als Gegenstücke zu den entsprechenden Phenylverbindungen Interesse zu bieten scheinen.

Die Beständigkeit der Thienylmetalle erwies sich allgemein als ein wenig geringer als die der entsprechenden Phenylverbindungen. Am augenfälligsten zeigte sich dies beim Tri- α -thienyl-wismut, das sich beim Aufbewahren an der Luft allmählich unter Verlust der organischen Bestandteile oxydiert. Das Di- α -thienyl-tellurdibromid, das tiefer gefärbt ist als die Phenylverbindung, wird durch Kalilauge in Thiophen und Kaliumtellurit gespalten. Das gemischte Triphenyl- α -thienyl-zinn und die entsprechende Bleiverbindung eigneten sich für einen Vergleich der Haftfestigkeit der Thienylgruppe am Zinn und Blei mit der der Phenylgruppe gegenüber der abspaltenden Wirkung von Brom; in beiden Fällen wurde die Thienylgruppe zuerst abgespalten.

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials.

Der größte Teil der Verbindungen wurde unter Verwendung von α -Jodthiophen dargestellt, das sich nach den Angaben der Literatur²⁾ leicht gewinnen ließ. Da für die Darstellung von Organothalliumverbindungen Jodide ungeeignet sind³⁾, sahen wir uns veranlaßt, auch das α -Brom-thiophen darzustellen, wovor uns früher die von Töhl und Schulz⁴⁾ angegebenen schlechten Ausbeuten abgeschreckt hatten. Durch geeignete Abänderung der Vorschrift konnten wir die Ausbeute auf das Doppelte steigern.

Zu einer auf $+10^0$ abgekühlten Lösung von 25 g Thiophen in 125 ccm Eisessig wurde eine gleichfalls gekühlte Lösung von 16 ccm Brom in 250 ccm Eisessig zugetropft. Das mit viel Wasser gefällte Öl wurde abgetrennt, die wäßrig-essigsäure Lösung ausgeäthert und die ätherische Schicht mit dem Öl vereinigt. Alsdann wurde mit Kaliumcarbonat, das zugleich die Reste von Essigsäure entfernte, getrocknet und das filtrierte Produkt nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum rektifiziert. Sdp.₁₃ 42–46°. Ausbeute 27 g Reinprodukt. Bei der Bereitung der Grignard-Lösung wurde nach Beendigung der sichtbaren Reaktion länger als bei der Jodverbindung (3 Stdn.) gekocht.

Di- α -thienyl-thallibromid, $(C_4H_3S)_2Tl.Br$.

Entsprechend früheren Erfahrungen, wurde für die Darstellung dieses Präparates α -Brom-thiophen verwendet und ein Überschuß an Magnesiumverbindung vermieden; die ätherische α -Thienyl-magnesiumbromid-Lösung

¹⁾ E. Krause und G. Renwanz, B. **60**, 1582 [1927].

²⁾ Curtius und Thyssen, Journ. prakt. Chem. [2], **65**, 5 [1902].

³⁾ E. Krause und A. v. Grosse, B. **58**, 1933 [1925].

⁴⁾ B. **27**, 2835 [1894].

wurde in die in üblicher Weise bereitete ätherische Thallichlorid-Lösung eingetropft (nicht umgekehrt), wobei gut umgeschüttelt und mit Eis gekühlt wurde. Mengenverhältnisse: 10 g α -Brom-thiophen, 1.5 g Magnesium, 5.7 g Thallichlorid wasser-frei (berechnete Menge minus 40% wegen der nicht quantitativen Ausbeute an Magnesiumverbindung). An der Eintropfstelle bildete sich ein graugelblicher Niederschlag, und die Lösung färbte sich vorübergehend schmutzig rosaviolett, später grün und schließlich gelblich. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen in Eis wurde die Flüssigkeit, aus der sich etwas schwarzes Thallium abgesetzt hatte, mit 50 ccm Eiswasser und 10 ccm 5-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Der jetzt amethystfarbene Äther enthält so gut wie nichts von der Verbindung gelöst. Der graue Niederschlag wurde abgesaugt und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Da ein Extraktionsversuch mit Benzol nur sehr wenig eines grünlich-grauen Pulvers ergab und Pyridin Verharzungsprodukte mitlöst, wurde schließlich aus absol. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umgelöst. Aus dem farblosen Filtrat krystallisierten beim Eindunsten lange, seidige, biegsame Nadeln eines Gemisches von Di- α -thienyl-thallibromid mit dem Chlorid. Zur Überführung in das einheitliche Bromid wurde die Substanz 6 Min. mit einer Lösung von 4 g Natriumbromid in 150 ccm absol. Alkohol gekocht, der Alkohol abgedunstet und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Beim Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol wurden 1.7 g Reinprodukt erhalten.

0.1864 g Sbst.: 0.1906 g BaSO₄, 0.1389 g TlJ (nach Carius).

C₈H₆S₂BrTl (450.48). Ber. S 14.23, Tl 45.37. Gef. S 14.04, Tl 45.97.

Schneeweiße, seidige, oft zu Bündeln vereinigte, doppelbrechende Nadeln; im Dunkeln unbegrenzt haltbar; färben sich am Licht allmählich gelblich. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen färbt sich die Substanz, ohne zu schmelzen, von 250° an braun und schäumt bei 270° unter völliger Zersetzung auf. Das Di- α -thienyl-thallibromid ist fast unlöslich in Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Benzol, sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Pyridin.

Eine Lösung von Di- α -thienyl-thallibromid in 50-proz. Alkohol zeigte die folgenden Reaktionen: NO₂', NO₂', Cl', CO₃'', (COO)₂'' ergab weiße Fällungen, während PO₄'', AsO₄'', J', CrO₄'', SO₄'', ClO₄', CH₃.COO' keine Niederschläge lieferten. Mit Natronlauge entstand bei nicht zu großer Verdünnung eine weiße Fällung, löslich im Überschuß des Fällungsmittels und in Alkohol; die alkoholische Lösung ergab auf Zusatz von Wasser wieder die Fällung. Mit Schwefelwasserstoff bildete sich zunächst ein gelber bis rotbrauner Niederschlag, der sich bald schwärzte. Mit gelbem Schwefelammonium entstand vorübergehend ein blutroter Niederschlag, der sich sehr schnell schwarz färbte.

Tetra- α -thienyl-silicium, (C₄H₃S)₄Si.

In die Magnesiumverbindung aus 10 g α -Jod-thiophen wurden 0.8 g Siliciumtetrachlorid (40% der berechneten Menge), mit etwas absol. Äther verdünnt, eingetragen. Um die träge Einwirkung, die wahrscheinlich zunächst nur zu Thienyl-siliciumhalogeniden führt, zu vervollständigen, wurde nach 12-stdg. Kochen im Wasserbade der Äther abdestilliert und der Rückstand im siedenden Wasserbade $1\frac{1}{2}$ Stdn. erhitzt⁵⁾. Nach dem

⁵⁾ Bei gleicher Arbeitsweise gelingt es übrigens auch, Siliciumtetrachlorid oder Phenylsiliciumtrichlorid mit Phenyl-magnesiumbromid in Tetraphenylsilicium zu überführen, was in neuester Zeit Ipatiew und Dolgow, B. 62, 1225 [1929], mißlang.

Abkühlen wurden 30 ccm absol. Äther zugefügt, noch 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und mit 15 ccm Eiswasser versetzt. Die Substanz befindet sich teils im Äther, teils in dem graugrünen wäßrigen Brei. Zu ihrer Isolierung wurde dieser nach vollständigem Abblasen des Äthers abgesaugt, im Vakuum-Exsiccator getrocknet, gepulvert und mit Benzol extrahiert. Die nach dem Abdunsten des letzteren zurückbleibende, schmutzig dunkle Krystallmasse lieferte nach 3-maligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle 0.84 g (50 % d. Theorie) schneeweißes, analysenreines Tetra- α -thienyl-silicium.

0.2075 g Stbst.: 0.4005 g CO₂, 0.0598 g H₂O (mit PbCrO₄ verbrannt). — 0.2288 g Stbst.: 0.0379 g SiO₂, 0.5895 g BaSO₄ (nach Carius).

C₁₆H₁₂S₄Si (360.40). Ber. C 53.28, H 3.35, S 35.58, Si 7.79.

Gef. „ 52.64, „ 3.22, „ 35.39, „ 7.74.

Millimeterlange, dünne, doppelbrechende, vierseitige Prismen von unbegrenzter Haltbarkeit. Schmp. 133.5° (unkorr.), 135.5° (korr.); sehr temperatur-beständig, die Schmelze zeigt bis 360° außer schwach gelblicher Färbung gegen 330° keine Zersetzungs-Erscheinung. Das Tetra- α -thienyl-monosilan ist leicht löslich in Benzol, Äther und heißem Alkohol, schwer in kaltem, unlöslich in Wasser. Die Löslichkeiten sind allgemein sehr viel größer als beim Tetraphenylsilicium, das auch einen viel höheren Schmelzpunkt besitzt (228°).

Tri- α -thienyl-wismut, (C₄H₃S)₃Bi.

In die Magnesiumverbindung aus 20 g α -Jod-thiophen und 3 g Magnesiumspänen in 100 ccm absol. Äther wurde eine Lösung von 6 g Wismuttrichlorid (60 % der berechneten Menge) in 30 ccm absol. Äther unter Umschütteln eingetropft. An der Einfallstelle jedes Tropfens bildete sich eine orangefarbene Trübung, die beim Umschwenken wieder verschwand. Die Flüssigkeit geriet in lebhaftes Sieden und trennte sich am Schluß des Eintragens in zwei Schichten. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde der Äther im Wasserbade 2 Stdn. im gelinden Sieden erhalten. Längeres Kochen ist unzweckmäßig, weil hierbei unter Dunkelfärbung und Abscheidung eines grauschwarzen Belages allmählich Zersetzung eintritt. Nach dem Stehen über Nacht — zweckmäßig unter Stickstoff mit Quecksilber-Verschluß — wurde zur Hydratisierung der Magnesiumsalze auf 30 g Eis gegossen. Die Farbe des Reaktionsproduktes schlug hierbei über gelb nach leuchtend orange (BiOJ) um, ging aber schließlich in ein schwaches Gelbgrün zurück. Die unter Vermeidung unnötig starken Luft-Zutritts abgetrennte, mit Chlorkalcium getrocknete und filtrierte Äther-Schicht wurde im Vakuum zur Trockne gebracht; der Rückstand wurde in sehr wenig Benzol in der Wärme gelöst und die Lösung in die etwa 4-fache Menge Petroläther eingefiltriert. Das Trithienylwismut krystallisierte alsbald in kleinen, gedrunenen, völlig farblosen, vielflächigen Krystallen von rhombischem Habitus aus, die durch nochmaliges Umkrystallisieren vollends gereinigt wurden.

0.2014 g Stbst. (mit PbCrO₄ verbrannt): 0.2266 g CO₂, 0.0370 g H₂O. — 0.1958 g Stbst.: 0.2900 g BaSO₄, 0.1120 g Bi₂S₃ (nach Carius).

C₁₂H₉S₃Bi 458.25). Ber. C 31.42, H 1.98, S 20.99, Bi 45.61.

Gef. „ 30.69, „ 2.06, „ 20.34, „ 46.17.

Das reine Tri- α -thienyl-wismut schmilzt bei 135.5° (unkorr.), 137.5° (korr.); der Schmelzpunkt liegt also beträchtlich höher als der des

Triphenylwismuts (77–78°). Dem höheren Schmelzpunkt entspricht auch eine geringere Löslichkeit; so ist die Thienylverbindung in Äther nur mäßig löslich, in Petroläther fast unlöslich, während die Phenylverbindung in beiden Lösungsmitteln leicht löslich ist. Das Trithienylwismut kann wie die Phenylverbindung auch aus Alkohol umkristallisiert werden.

Die Ausbeute bei der oben beschriebenen Darstellung, nur etwa 1 g reines Trithienylwismut, befriedigte nicht. Sie konnte wesentlich gesteigert werden durch schnellere Aufarbeitung des Reaktionsproduktes und Verwendung von α -Brom-thiophen an Stelle der Jodverbindung. So wurden aus 16.3 g α -Brom-thiophen, 3.0 g Magnesium und 6.8 g Wismut (III)-chlorid (65 % der ber. Menge) 2.55 g Reinprodukt erhalten. Die Darstellung verlief bis auf das Ausbleiben der orangeroten Färbungen wie bei Verwendung der Jodverbindung.

Im Einklang mit der immerhin recht mäßigen Ausbeute ist die Bindungsfestigkeit der Thienylgruppe an das Wismut auch sonst viel geringer als die der Phenylverbindung. Während diese völlig luft-beständig ist, oxydiert sich das Tri- α -thienylwismut, wenn auch ziemlich langsam, im Laufe von etwa 2 Monaten auch als feste Substanz, schließlich vollständig unter Verlust der organischen Bestandteile zu Wismutoxyd.

Di- α -thienyl-tellurdibromid, $(C_4H_3S)_2TeBr_2$.

8 g Tellurdibromid (56 % der ber. Menge) wurden allmählich in die Magnesiumverbindung aus 16.3 g (0.1 Mol.) α -Brom-thiophen, 2.5 g Magnesium und 100 ccm absol. Äther ohne Kühlung eingetragen. Der Äther geriet hierbei in lebhaftes Sieden. Nach 2-stdg. Kochen unter Rückfluß wurde vorsichtig Eiswasser zugefügt und die braungelbe Äther-Schicht von dem grauen wäßrigen Schlamm abgehoben. Die mit wenig Wasser gewaschene, mit Chlorcalcium getrocknete und filtrierte Äther-Lösung wurde so lange tropfenweise mit einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff versetzt, bis die Bromfarbe eben beständig blieb. Das in reichlicher Menge ausgefallene, grünstichig gelbe Di- α -thienyl-tellurdibromid, das nach dem Absaugen und Waschen mit Äther schon ziemlich rein war, wurde durch Lösen in wenig heißem Benzol und Einfiltrieren in Petroläther vollends gereinigt. Ausbeute 8.2 g (62 % d. Th.).

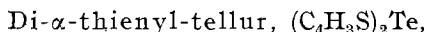
0.2814 g Sbst.: 0.2932 g $BaSO_4$ (nach Carius). — 0.2099 g Sbst.: 0.1753 g AgBr (Substanz mit verd. Kalilauge zersetzt).

$C_8H_6Br_2S_2Te$ (453.51). Ber. Br 35.24, S 14.14. Gef. Br 35.54, S 14.31.

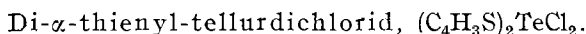
Citronengelbe, am Licht sich braungelb färbende, derbe, doppelbrechende, sechsseitige Prismen mit giebelartigen Begrenzungen. Schmilzt bei 190.5° (unkorr.), 195° (korr.) zu braunschwarzer Flüssigkeit, die gegen 220° unter völliger Zersetzung aufschäumt⁶⁾. Sehr leicht löslich in Aceton schon in der Kälte, leicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff in der Wärme, ziemlich schwer auch in heißem Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol, sehr schwer in Äther und Petroläther. Viel kochendes Wasser löst, aber unter teilweiser Hydrolyse. Mit Kalilauge entsteht nicht, wie bei der Phenylverbindung, das Hydroxyd, sondern es erfolgt völlige Spaltung in Thiophen und Alkalitellurit.

⁶⁾ Diphenyl-tellurdibromid ist etwas beständiger gegen Erhitzen. Nach Schmelzen bei 203.5° (Krafft und Lyons, B. 27, 1768 [1894]) färbt es sich gegen 250° dunkel und wird trübe.

Dementsprechend sind auch für die Reduktion des Dibromids zum



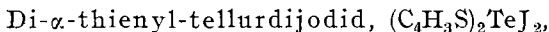
alkalische Reduktionsmittel ungeeignet. Recht gut gelingt die Reduktion mit verd. salzsaurer Zinnchlorür-Lösung. Hierzu wurden 1 g Di- α -thienyl-tellurdibromid mit einer Lösung von 0.8 g krystallisiertem Zinnchlorür in 20 ccm 2.5-proz. Salzsäure auf etwa 80° erwärmt. Das ölig abgeschiedene Di- α -thienyl-tellur, das sich auch durch seinen penetranten Geruch — im Gegensatz zu den geruchlosen Dihalogeniden — bemerkbar macht, wurde in Äther aufgenommen und die Lösung zur Darstellung der im folgenden beschriebenen Derivate benutzt. Über die Isolierung des Dithienyltellurs, das im Gegensatz zur Phenylverbindung bei Zimmer-Temperatur krystallin ist, wird später berichtet werden.



Aus einer ätherischen Lösung von Dithienyltellur und der berechneten Menge in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Chlor. Das Dichlorid krystallisierte nach wenigen Minuten in zu Sternchen vereinigten, farblosen Nadeln aus, die aus wenig heißem Benzol umkrystallisiert wurden. Aus der Mutterlauge ließ sich durch Zusatz von Petroläther der Rest fast quantitativ gewinnen.

0.0891 g Sbst.: 0.0705 g AgCl (Substanz analog dem Bromid mit Lauge zersetzt). $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{S}_2\text{Te}$ (364.59). Ber. Cl 19.45. Gef. Cl 19.57.

Millimeterlange, strahlig verwachsene, doppelbrechende Nadeln mit oft splittriger Endbegrenzung. Färben sich am Licht allmählich gelblich. Schmp. 185.5° (unkorr.), 189.5° (korr.); die gelbliche Schmelze bräunt sich gegen 210° und zersetzt sich gegen 250° völlig unter Aufschäumen.



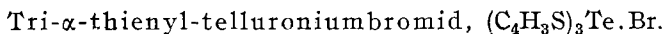
fällt beim Zutropfen ätherischer Jod-Lösung zur ätherischen Dithienyl-tellur-Lösung sofort als rotbraunes, mikrokristallines Pulver aus. Aus heißem Benzol krystallisiert es in prächtig glitzernden, dunkelviolettroten (permanganat-farbenen), doppelbrechenden, anscheinend hexagonalen Prismen. Petroläther fällt aus der Mutterlauge fast nichts mehr. Schmp. 125° (unkorr.), 126.5° (korr.); die dunkle Schmelze schäumt gegen 190° auf.

0.1431 g Sbst.: 0.1216 g AgJ (analog dem Bromid mit Lauge zersetzt).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{J}_2\text{S}_2\text{Te}$ (547.53). Ber. J 46.36. Gef. J 45.93.

Vergleicht man in der nebenstehenden Übersicht die Schmelzpunkte der Di- α -thienyl-tellur-dihalogenide mit denen der entsprechenden Phenylverbindungen, so zeigt sich, daß der Schmelzpunkt des Jodids aus der Reihe herausfällt. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß das Jodid einer stereoisomeren Reihe angehört. Allerdings sind die Stereoisomerien bei den organischen Tellurverbindungen bis jetzt nur bei den Methylverbindungen beobachtet worden⁷⁾.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeX}_2$	$(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_2\text{TeX}_2$
X = Cl 161	189.5
X = Br 203.5	195
X = J 238	126.5



In die Magnesiumverbindung aus 1.7 g α -Brom-thiophen in 50 ccm absol. Äther wurden 2.2 g Di- α -thienyl-tellurdibromid ein-

⁷⁾ Vernon, Journ. chem. Soc. London **117**, 86, 889 [1920], **119**, 105, 687 [1921].

getragen. Es erfolgte gelinde Reaktion unter Aufsieden des Äthers. Nach 2-stdg. Kochen wurden 15 ccm Wasser zugegeben. Die wäßrige und ätherische Schicht enthielten praktisch nichts gelöst; der graue Schlamm wurde abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Das in ihm befindliche Reaktionsprodukt erwies sich als äußerst schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Als Extraktionsmittel wurde schließlich viel Methanol verwendet, aus dem sich beim Eindunsten das Tri- α -thienyl-telluroniumbromid in farblosen, doppelbrechenden, mikroskopisch kleinen Rhomboedern abschied, die bei raschem Erhitzen bei 244.5° (unkorr.), 253° (korr.) unt. Zers. zu tiefbrauner Flüssigkeit schmolzen.

0.1621 g Sbst.: 0.2406 g BaSO₄.

C₁₂H₉S₃BrTe (456.67). Ber. S 21.06. Gef. S 20.39.

Die nicht zu verdünnte methylalkoholische Lösung gibt mit Jodkalium in wäßrigem Methanol eine weiße, fein krystalline Fällung des Jodids, das aus heißem Methylalkohol in farblosen, glitzernden Stäbchen mit scheinbar schwalbenschwanz-förmiger Endbegrenzung krystallisiert.

Die bekannten, beim Arbeiten mit Tellurverbindungen auftretenden, unangenehmen Begleit-Erscheinungen ließen sich bei der Untersuchung der eben beschriebenen Körper trotz großer Vorsicht nicht vermeiden, und der Atem des Experimentators besaß anhaltend penetranten Knoblauch-Geruch.

Triphenyl- α -thienyl-zinn, (C₆H₅)₃Sn.C₄H₃S.

Aus α -Thienyl-magnesiumjodid (10 g α -Jod-thiophen, 1.5 g Mg, 75 ccm absol. Äther) und 10 g (50% d. ber. Menge) Triphenyl-zinnbromid⁸⁾. Die nicht sehr lebhafte Reaktion wurde durch 2-stdg. Kochen unter Rückfluß vervollständigt. Alsdann wurden 20 ccm Eiswasser und 10 ccm 5-proz. Salzsäure zugefügt und der Äther abgeblasen. Das im Wasser suspendierte graue Krystallpulver wurde abgesaugt, im Dampfschrank getrocknet und mit Benzol unter Zusatz von Tierkohle aufgekocht. Aus dem mit der gleichen Menge Alkohol versetzten Filtrat krystallisierte das reine Triphenyl- α -thienyl-zinn in rein weißen, doppelbrechenden, verfilzten, langen, vierseitigen Prismen. Ausbeute fast quantitativ.

0.1798 g Sbst.: 0.0989 g BaSO₄ (nach Carius).

C₂₂H₁₈SSn (432.90). Ber. S 7.41. Gef. S 7.55.

Schmp. 201.5° (unkorr.), 206° (korr.); die Schmelze verändert sich, abgesehen von einer schwachen Gelbfärbung oberhalb 320°, bis 360° noch nicht⁹⁾. Die Verbindung ist leicht löslich in siedendem Benzol, mäßig in kaltem, wenig löslich in Äther, schwer löslich in siedendem, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Bei der Bromierung des Triphenyl- α -thienyl-zinns in Pyridin bei -48° nach der von Krause (l. c.) angegebenen Darstellungsmethode für Triaryl-zinnmonohalogenide wird die Thienylgruppe abgespalten, und es bildet sich Triphenyl-zinnbromid. Eine Prüfung auf Spuren Schwefel nach Carius verlief negativ.

⁸⁾ E. Krause, B. 51, 912 [1918].

⁹⁾ Verhalten des Tetra- α -thienyl-zinns beim Erhitzen: Bei 290° gelb, bei 310° dunkelgelb, bei 340° völlige Zersetzung unter Braunfärbung und Aufschäumen.

Triphenyl- α -thienyl-blei, $(C_6H_5)_3Pb \cdot C_4H_3S$.

Darstellung und Isolierung analog der Zinnverbindung. Mengenverhältnisse: 10 g α -Jod-thiophen, 1,5 g Magnesium, 100 ccm Äther, 12,5 g Triphenyl-bleibromid (50% d. ber. Menge). In der Krystallform, wie in den Löslichkeiten ähnelt das Triphenyl- α -thienyl-blei sehr weitgehend der Zinnverbindung. Schmp. $203,5^0$ (unkorr.), 208^0 (korr.). Die klare Schmelze trübt sich gegen 235^0 , wird bei 245^0 gelb, dann braun und zersetzt sich bei 305^0 vollständig unter Aufschäumen.

Zur Analyse wurde im Schießrohr mit rauchender Salpetersäure zersetzt. Da das Filtrat vom $PbSO_4$ weder Pb^{++} noch SO_4^{--} enthielt, entsprach das Verhältnis Pb : S dem von der Formel geforderten.

0,3129 g Sbst.: 0,1804 g $PbSO_4$.

$C_{22}H_{18}SPb$ (521,41). Ber. S 6,15, Pb 39,74. Gef. S 6,10, Pb 39,39.

Die Einwirkung von Brom auf das Triphenyl- α -thienyl-blei bei Kühlung mit Kohlendioxyd-Schnee in Pyridin ergab nur Triphenyl-bleibromid.

Verhalten gegen Silbernitrat: Eine etwa 30^0 warme, gesättigte Lösung von Triphenyl-thienyl-blei in absol. Alkohol, in der sich noch reichlich Bodenkörper befand, färbte sich auf Zusatz einer kleinen Menge alkoholischer Silbernitrat-Lösung sofort gelb. Beim Schütteln bildete sich ein intensiv gelber Niederschlag, der sich allmählich vermehrte, als zur Erhöhung der Löslichkeit der Bleiverbindung eine kleine Menge Benzol zugegeben wurde. Bei noch weiterem Schütteln wurde der gelbe Niederschlag weiß; er ähnelte jetzt im Aussehen dem Chlorsilber. Er verschwand nicht bei Zugabe des 6-fachen Volumens Alkohol, ging jedoch beim Zusatz von überschüssiger Silbernitrat-Lösung in der Kälte rasch in Lösung. Die kaum getrübbte, völlig farblose Flüssigkeit gab erst bei längerem Erhitzen auf 60^0 eine schmutzig gelbe Trübung. Die bei den Reaktionen sich bildenden Organosilberverbindungen werden noch genauer untersucht werden.

Die Untersuchung über die Thienylverbindungen der Elemente wird fortgesetzt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Bewilligung von Mitteln unseren besten Dank aus.

269. P. Brigl und R. Schinle: Kohlenhydrate, VIII.¹⁾: Zur Kenntnis der 1,2-Derivate der Glucose.

[Aus d. Landesversuchsanstalt für landwirtschaftl. Chemie, Landwirtschaftl. Hochschule, Hohenheim.]

(Eingegangen am 11. Mai 1929.)

Vor einer Reihe von Jahren beschrieb der eine von uns (P. Brigl)²⁾ eine dreifach acetylierte Chlor-glucose (I), die in der 2-Stellung eine freie Hydroxylgruppe besaß. Die Substanz ließ sich durch Einwirkung von trockenem Ammoniak in das Triacetat eines Glucose-anhydrids (II)

¹⁰⁾ Verhalten des Tetra- α -thienylbleis beim Erhitzen: Schmelze trübt sich bei 220^0 , wird bei 230 — 240^0 braun und schäumt bei 280^0 .

¹⁾ VII. Mitteil.: B. **62**, 99 [1929].

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. **122**, 245 [1922].