

## 207. Erich Krause und Otto Schlöttig: Benzyl- und Phenäthyl-bleiverbindungen.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]  
(Eingegangen am 29. April 1930.)

Unter den organischen Gruppen, die sich mit Metallen zu metallorganischen Verbindungen verknüpfen lassen, nimmt die phenylsubstituierte Methylgruppe, die Benzylgruppe, öfters eine eigentümliche Sonderstellung ein. So ist das Natrium-benzyl im Gegensatz zu den sonst farblosen Natrium-alkylen intensiv granatrot gefärbt und enthält das Natrium mit ionogener Valenz an den Kohlenstoff gebunden<sup>1)</sup>; auch das Lithium-benzyl unterscheidet sich von den sonst farblosen Lithium-alkylen durch seine leuchtend gelbe Färbung<sup>2)</sup>. Im übrigen sind die Benzylverbindungen der Elemente zwar meist nicht gefärbt, fallen jedoch manchmal durch etwas geringere Beständigkeit auf oder sind schwieriger erhältlich; einige wenige scheinen gar keine Besonderheit zu bieten. Hierzu gehören z. B. das Tetra-benzylzinn und die Benzyl-zinnhalogenide<sup>3)</sup>.

Wir stellten uns die Aufgabe, die Benzylverbindungen des dem Zinn benachbarten Bleis näher zu untersuchen, von denen bisher bis auf einige nichts Auffälliges bietende Trialkyl-benzyl-blei-Verbindungen<sup>4)</sup> nur das Tribenzyl-bleichlorid als gelbe Nadeln kurz erwähnt war<sup>5)</sup>.

Es ergab sich die überraschende, in der Chemie der organischen Blei-verbindungen einzig dastehende Tatsache, daß es auch unter den gesättigten, also sich vom vierwertigen Blei ableitenden Benzyl-blei-Verbindungen zahlreiche gefärbte und zum Teil hoch luft-empfindliche Körper gibt, in denen offenbar ein ganz besonderer Molekül-Aufbau vorliegt.

Ehe wir an die Reindarstellung des Tetra- und Tribenzyl-bleis, die nur unter Zuhilfenahme der für höchst luft-empfindliche Stoffe üblichen Versuchs-Anordnungen möglich ist, herangingen, haben wir die Benzyl-Blei-Bindung in einigen Benzyl-bleihalogeniden und in gemischten Benzyl-phenyl-blei-Verbindungen studiert. Letztere gaben uns auch die Möglichkeit, die Haftfestigkeit der Benzylgruppe mit der der Phenylgruppe gegenüber der abspaltenden Wirkung von Halogen zu prüfen; es ergab sich hierbei, daß die Phenylgruppe zuerst dem Angriff des Halogens unterliegt<sup>6)</sup>.

Es entsteht die Frage, ob die merkwürdigen Eigenschaften der Benzyl-blei-Verbindungen durch die starke Belastung der an das Blei gebundenen Methylengruppe schlechtweg hervorgerufen wird, oder ob hierbei, ähnlich wie bei der von W. Schlenk<sup>7)</sup> entdeckten Addition von Alkalimetallen

<sup>1)</sup> W. Schlenk u. J. Holtz, B. 50, 262 [1917]. Über die mutmaßliche Konstitution dieser Verbindung vergl. W. Biltz, Ztschr. angew. Chem. 33, 102, Aufsatzteil S. 313 [1921]; A. Hantzsch, B. 54, 2615 [1921].

<sup>2)</sup> F. Hein u. Mitarbeiter, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 141, 161 [1924].

<sup>3)</sup> Smith u. Kipping, Journ. chem. Soc. London 101, 2553; C. 1918, I 1277.

<sup>4)</sup> Gerhard Grüttner u. Gertrud Grüttner, B. 51, 1293 [1918].

<sup>5)</sup> P. Wolff, Inaug.-Dissertat., Rostock 1913, S. 36. Polis, B. 20, 721 [1887], versuchte vergebens, das Tetrabenzylblei aus Benzylchlorid und Blei-natrium zu erhalten.

<sup>6)</sup> Die Bindung des Bleis an die Benzylgruppe könnte hiernach den Eindruck besonderer Festigkeit machen; über die Notwendigkeit der Vorsicht bei solcher Beurteilung vergl. E. Krause, B. 63, 999 [1930]. <sup>7)</sup> vergl. z. B. B. 47, 473 [1914].

an doppelte Bindungen, die unmittelbare Nachbarschaft der Phenylgruppe eine entscheidende Rolle spielt.

Es ergab sich, daß das letztere der Fall ist; denn die von uns dargestellten Phenäthyl-blei-Verbindungen zeigten weder Färbung noch Luft-Empfindlichkeit und verhielten sich völlig normal.

Über die Reindarstellung des Tetra- und Tribenzyl-bleis, sowie über Versuche einer konstitutiven Erklärung des abnormen Verhaltens der Benzyl-blei-Verbindungen hoffen wir bald berichten zu können.

### Beschreibung der Versuche.

#### Benzyl-bleiverbindungen.

##### Einwirkung von Blei(II)-chlorid auf ätherisches Benzyl-magnesiumchlorid.

Wegen der Luft-Empfindlichkeit der Benzyl-blei-Verbindungen wurden alle Operationen, auch das Eintragen des Blei(II)-chlorids in die Magnesiumverbindung, unter Ausschluß von Luft bzw. im Stickstoffstrom vorgenommen. Beim Eintragen von  $PbCl_2$  in ätherisches Benzyl-magnesiumchlorid (ohne besondere Kühlung) färbte sich die Flüssigkeit schon beim Zugeben der ersten Messerspitze von Bleichlorid augenblicklich leuchtend rotbraun; die Farbe ging später allmählich unter Abscheidung von schwarzem metallischen Blei in braun und schließlich in gelb über. Nachdem insgesamt die für Bleidibenzyl berechnete Menge Bleichlorid eingetragen war, wurde noch 2 Stdn. gekocht. Hierauf wurden die Magnesiumsalze durch Zutropfen von ausgekochtem Wasser hydratisiert und schließlich soviel Wasser zugegeben, bis deutlich zwei Schichten zu erkennen waren. Die gelb gefärbte Äther-Lösung wurde durch ein vorher angebrachtes Heberohr mittels Stickstoffs in einen mit Stickstoff gefüllten Fraktionierkolben hinübergedrückt, dort mit Chlorcalcium getrocknet und von diesem, wiederum unter Stickstoff, in das für die weitere Verarbeitung dienende Gefäß abgegossen. Die Äther-Lösung, sowie das aus ihr nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende gelbe Öl zersetzt sich an der Luft sofort unter Abscheidung brauner, schmieriger Massen und Verbreitung eines Geruches nach Benzaldehyd und Dibenzyl; ebenso luft-empfindlich sind die aus dem Öl durch Behandlung mit Alkohol erhältlichen gelben Prismen, die sich nur in zugeschmolzenen Glasapparaturen handhaben ließen.

Der Abschluß der Untersuchung dieses Bleibenzyls mußte wegen des Todes eines Mitarbeiters verschoben werden. Wir beschreiben hier deshalb nur die Weiterverarbeitung zu

#### Tribenzyl-bleibromid, $(C_6H_5\cdot CH_2)_3Pb\cdot Br$ .

Dieses erhält man am besten durch gemäßigte Bromierung der Krystalle in Pyridin, ähnlich wie bei der Darstellung von Triphenyl-bleibromid, mit dem Unterschiede, daß während der gesamten Darstellung, auch bei der Reinigung des Rohproduktes durch Umkristallisieren, die Luft ferngehalten werden muß. Der dunkelrote Destillationsrückstand wurde zur Entfernung der Pyridin-Reste mit 10-proz. Bromwasserstoffsäure und Äther durchgeschüttelt. Das Rohprodukt erstarrte nach dem Absaugen des Äthers zu einem Brei von orangeroten Krystallen, die mit Wasser und Alkohol gewaschen wurden. Zur Reinigung wurde das Bromid mit heißem Benzol

übergossen, worin es sich mit tief orangeroter Farbe löste, und in kalten Alkohol filtriert. Hierbei schied sich das Bromid in derben, tief orangegelb gefärbten Nadeln rein ab. Die Krystalle sind leicht löslich in Pyridin, mäßig löslich in Äther und heißem Benzol, wenig löslich in kaltem Benzol, fast unlöslich in selbst heißem Alkohol.

Beim Erhitzen im Röhrchen beginnt die Substanz, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, gegen  $130^{\circ}$  sich unter Zersetzung zu entfärbten; gegen  $150^{\circ}$  tritt unter teilweisem Schmelzen unter Abscheidung von Bleibromid vollständige Entfärbung ein; gegen  $180^{\circ}$  färbt sich die Masse unter Bildung von metallischem Blei schwarz.

Als krystallisierte Substanz in trocknem Zustande ist das Tribenzylbleibromid gegen Luft und Licht einigermaßen beständig und färbt sich erst nach längerer Einwirkung braun. Die Lösungen sind im Gegensatz hierzu stark luft-empfindlich. Auch das Licht wirkt schnell ein, und sie zersetzen sich rasch, besonders im direkten Sonnenlicht, unter Entfärbung, Abscheidung von Bleibromid und Bildung von Dibenzyl.

0.2360 g Sbst.: 0.1260 g  $\text{PbSO}_4$ . — 0.3490 g Sbst.: 0.1185 g  $\text{AgBr}$  (nach Carius).  
 $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{PbBr}$  (560.29). Ber. Pb 36.98, Br 14.26. Gef. Pb 36.48, Br 14.45.

#### Darstellung des Tribenzyl-bleibromids auf anderem Wege, sowie analoger Zinnverbindungen (nach Versuchen von Erich Krause und Erich Pohland).

Das Tribenzyl-bleibromid kann auch analog der von P. Wolff (l. c.) für die Gewinnung des Chlorids angewandten Methode gewonnen werden. Hierzu wurde das Einwirkungsprodukt von Bleibromid auf Benzylmagnesiumbromid benutzt und die nach dem Zugeben von Wasser abgehobene Rohäther-Lösung über verd. (ca. 2-proz.) Bromwasserstoff-säure 24 Stdn. stehen gelassen, wobei sich das Bromid in orangegelben Prismen abschied, die mit dem oben beschriebenen Präparat identisch waren. Ein gleiches Produkt wurde, allerdings in schlechterer Ausbeute, auch bei der Einwirkung von ätherischer Brom-Lösung auf die Rohäther-Lösung bei  $-80^{\circ}$  erhalten.

0.2546 g Sbst.: 0.4119 g  $\text{CO}_2$ , 0.0821 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1741 g Sbst.: 0.0595 g  $\text{AgBr}$ .  
 $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{PbBr}$  (560.29). Ber. C 44.98, H 3.78, Br 14.26. Gef. C 44.12, H 3.61, Br 14.54.

Bezüglich des Tribenzyl-bleichlorids, das wir nach den Angaben von P. Wolff (l. c.) darstellten, fanden wir dessen Beobachtungen bestätigt.

Zum Vergleich mit der analogen Bleiverbindung stellten wir das Tribenzyl-zinnchlorid dar und fanden es übereinstimmend mit Smith und Kipping (l. c.) farblos. Wir benutzten das Chlorid zur Darstellung von dem noch unbekannten

#### Tribenzyl-zinnfluorid, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_3\text{Sn}\cdot\text{F}$ .

Dieses kann sowohl auf dem Wege über das Hydroxyd mit Flußsäure, wie auch einfach durch Schütteln der ätherischen Lösung mit einer wäßrigen Lösung von neutralem Fluorkalium dargestellt werden. Das Fluorid kry stallisiert aus heißem Alkohol in reinweißen, feinen Nadeln, die sich gern zu Büscheln vereinigen, die den Flugsamen vom Löwenzahn ähneln. Die Substanz schmilzt unzersetzt bei  $242^{\circ}$  (unkorr.) zu klarer Flüssigkeit. In

seiner Schwerlöslichkeit und Beständigkeit schließt sich das Tribenzyl-zinnfluorid den übrigen Trialkyl-zinnfluoriden an<sup>8).</sup>

0.1423 g Sbst.: 0.3182 g CO<sub>2</sub>, 0.0676 g H<sub>2</sub>O. — 0.1852 g Sbst.: 0.0178 g CaF<sub>2</sub>.  
C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>SnF (410.87). Ber. C 61.33, H 5.15, F 4.62. Gef. C 60.98, H 5.32, F 4.68.

Das Tribenzyl-zinnhydroxyd fällt beim Schütteln der ätherischen Lösung des Chlorids mit starker Kalilauge als weißer, in Äther wenig löslicher Niederschlag aus; es krystallisiert aus Alkohol in kurzen, an den Enden gesplitteten erscheinenden, farblosen Prismen und ist völlig beständig.

### Gemischte Phenyl-benzyl-bleiverbindungen.

Triphenyl-benzyl-blei, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Pb.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Darstellung in üblicher Weise durch Umsetzung von Triphenyl-bleibromid mit Benzyl-magnesiumchlorid (1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-fache ber. Menge; unnötiger Überschuß stört die Aufarbeitung). Die Verbindung findet sich nach dem Zugeben des Wassers im Äther gelöst. Zum Umkrystallisieren eignet sich 96-proz. Alkohol, der auch in der Hitze nur mäßig löst. Farblose, derbe, wasserklare, rechteckige Platten von bisweilen mehreren Millimetern Kantenlänge; zeigen Doppelbrechung und Farbenzerstreung. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform. Schmilzt bei 93° (unkorr.) nach kurzem Sintern zu klarer Schmelze, die sich von etwa 190° an zu trüben beginnt und bei 205—210° unter Abscheidung von metallischem Blei völlig zersetzt.

0.3200 g Sbst.: 0.6580 g CO<sub>2</sub>, 0.1210 g H<sub>2</sub>O. — 0.3115 g Sbst.: 0.1760 g PbSO<sub>4</sub><sup>9)</sup>.  
C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>Pb (529.3). Ber. C 56.67, H 4.19, Pb 39.14. Gef. C 56.08, H 4.23, Pb 38.60.

Beim Versetzen der alkohol. Lösung des Triphenyl-benzyl-bleis mit alkohol. Silbernitrat-Lösung bei Zimmer-Temperatur bildet sich sofort ein leuchtend gelber Niederschlag von Silberphenyl-Silbernitrat.

Bei der gemäßigten Bromierung des Triphenyl-benzyl-bleis in Pyridin bei —50° wird eine Phenylgruppe abgespalten, und man erhält

Diphenyl-benzyl-bleibromid, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>)Pb.Br.

Diese Verbindung ist bemerkenswert wegen ihrer Eigenfarbe. Gelbe, glänzende, doppelbrechende und farben-zerstreuende, zu Büscheln vereinigte, prismatische Nadeln mit meist giebel-artiger Endbegrenzung aus heißem Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther. Schmelz- und Zersetzungspunkt liegen sehr nahe beieinander; die Substanz beginnt bei 133—134° (unkorr.) unter Braunfärbung zu sintern und schmilzt bei 143° unter Abscheidung von Bleibromid zusammen.

0.1470 g Sbst.: 0.0820 g PbSO<sub>4</sub>. — 0.3440 g Sbst.: 0.11160 g AgBr (nach Carius).  
C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>PbBr (532.26). Ber. Pb 38.93, Br 15.01. Gef. Pb 38.11, Br 14.35.

<sup>8)</sup> E. Krause, B. 51, 1447 [1918].

<sup>9)</sup> Die starke Kohle-Abscheidung beim direkten Abrauchen dieser Verbindungen mit Schwefelsäure lässt sich sehr verringern, wenn man die Substanz im Tiegel zuerst mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt und nach dem Verjagen des Chloroforms einige Zeit erhitzt. Hierbei destillieren die Arylbromide unzersetzt ab, und das zurückbleibende ziemlich reine Bleibromid ergibt beim Abrauchen mit Schwefelsäure leicht rein weißes Bleisulfat.

Bei der Umsetzung des Präparates mit Phenyl-magnesiumbromid wurde reines Triphenyl-benzyl-blei zurückerhalten; wäre die Bromierung nicht einheitlich verlaufen, so hätte sich ein Gehalt an Triphenyl-bleibromid hierbei durch die Bildung des leicht erkennbaren, schwer löslichen Tetraphenylbleis bemerkbar machen müssen.

### Diphenyl-dibenzyl-blei, $(C_6H_5)_2Pb(CH_2.C_6H_5)_2$ ,

verrät seinen Gehalt an Benzylgruppen wie die vorige Verbindung durch seine gelbe Eigenfarbe. Die Darstellung erfolgte durch Eintragen von in Äther aufgeschlämmtem Diphenyl-bleidibromid in überschüssiges ätherisches Benzyl-magnesiumchlorid. Hierbei färbte sich der Äther unter lebhaftem Aufsieden gelb. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. gelinden Kochen am Rückflußkühler wurde Wasser zugegeben und die Äther-Schicht, die die gesamte Ausbeute enthält, in bekannter Weise aufgearbeitet. Hierbei ist es jedoch notwendig, Zutritt der Luft möglichst zu vermeiden, weil das Diphenyl-dibenzyl-blei, besonders in Lösung, ziemlich luft-empfindlich ist und sich z. B. beim Abdunsten seiner Lösungen an der Luft unter Abscheidung von braunen, schmierigen Massen und Verbreitung eines Geruches nach Benzaldehyd fast völlig zersetzt. Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, fast unlöslich in kaltem, ziemlich schwer auch in heißem Alkohol. Zum Umkrystallisieren eignet sich Benzol, das heiß gut, kalt nur mäßig löst und die Substanz in feinen, gelben, vielfach durcheinander schießenden, spitzen Nadeln krystallisiert ließ. Beim Erhitzen im Röhrchen färbte sich die Bleiverbindung gegen  $127^\circ$  (unkorr.) braun, sinterte bei  $135^\circ$  stark und war bei etwa  $200^\circ$  unter Abscheidung von metallischem Blei völlig zersetzt.

0.2587 g Sbst.: 0.5450 g CO<sub>2</sub>, 0.0890 g H<sub>2</sub>O.

$C_{28}H_{34}Pb$  (543.39). Ber. C 57.42, H 4.45. Gef. C 57.46, H 3.85.

### Phenäethyl-bleiverbindungen.

Das als Ausgangsmaterial dienende Phenäethylbromid ( $\beta$ -Phenyl-äthylbromid,  $C_6H_5.CH_2.CH_2.Br$ ) ließ sich nach den Angaben von G. Schroeter<sup>10)</sup> durch 8-stdg. Erhitzen von je 90 g  $\beta$ -Phenyl-äthylalkohol mit 120 ccm bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure im Volhard-Rohr auf  $100^\circ$  leicht in guter Ausbeute gewinnen. Sdp.<sub>18</sub> 94—95.5°.

Als Produkt der Einwirkung von Blei(II)-chlorid auf die Magnesiumverbindung des Phenäethylbromids wurde, ähnlich wie bei der Einwirkung von Blei(II)-chlorid auf die höheren aliphatischen Magnesiumverbindungen, ein größtenteils Bleitrialkyl enthaltendes, gelbes Öl erhalten. Aus ihm stellten wir durch Einwirkung von Brom das Triphenäethyl-bleibromid und aus letzterem durch Umsetzung mit Phenäethyl-magnesiumbromid das Tetraphenäethylblei dar.

### Triphenäethyl-bleibromid, $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_3Pb.Br$ .

Das rohe Triphenäethylblei wurde in Äther gelöst, die Lösung durch Einwerfen von fester Kohlensäure auf etwa  $-80^\circ$  abgekühlt und unter Röhren mit oben offenem Wittschen Rührer mit ebenfalls durch feste Kohlensäure abgekühlter, ätherischer Brom-Lösung bis zur eben bleibenden Gelbfärbung versetzt<sup>11)</sup>.

<sup>10)</sup> B. 51, 1599 [1918].

<sup>11)</sup> vergl. G. Grützner u. E. Krause, B. 49, 1419 [1916].

Das bei der Bromierung entstandene Triphenäethyl-bleibromid fand sich teils in Äther gelöst, teils war es, da in Äther nur wenig löslich, niedergefallen. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol krystallisiert, der heiß gut, kalt wenig löste. Die Verbindung krystallisierte daraus in farblosen, kleinen, stark glänzenden, doppelbrechenden und farben-zerstreuenden Prismen. Die Krystalle sowie ihre Lösung waren vollkommen luft-beständig. Das Bromid schmolz bei  $91-92^{\circ}$  (unkorr.) nach kurzem Sintern zu schon schwach getrübter Schmelze. Die Zersetzung nahm beim Weitererhitzen unter schwacher Braungelbfärbung schnell ihren Fortgang und war gegen  $135^{\circ}$  vollständig.

$0.3410\text{ g Sbst.: }0.1720\text{ g PbSO}_4$ . —  $0.2420\text{ g Sbst.: }0.0785\text{ g AgBr}$  (nach Carius).  
 $C_{24}H_{17}PbBr$  (602.34). Ber. Pb 34.40, Br 13.27. Gef. Pb 34.46, Br 13.80.

### Tetraphenäethylblei, $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_4Pb$ .

Das Triphenäethyl-bleibromid reagierte mit ätherischem Phenäethyl-magnesiumbromid unter gelindem Aufsieden des Äthers. Nach dem Eintragen wurde noch kurze Zeit gekocht und dann in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach dem Verjagen des Äthers blieb als Rückstand ein praktisch farbloses, dickflüssiges Öl. Aus ihm schieden sich nach längerem Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd Krystalle ab. Sie erwiesen sich als  $\alpha$ ,  $\delta$ -Diphenyl-butan, das die Grignard-Verbindung infolge der synthetisierenden Wirkung des Magnesiums eingeschleppt hatte. Der Kohlenwasserstoff wurde nach Möglichkeit durch Ausfrieren, z. T. unter Zusatz von Petroläther, worin das Diphenyl-butan unlöslich ist, entfernt, was jedoch nicht ganz vollständig gelang. Die Eigenschaften und Entstehung ließen jedoch keinen Zweifel, daß das gesuchte Tetraphenäethylblei tatsächlich vorlag.

Für uns war das wichtigste die Feststellung, daß die Verbindung farblos, sowie luft-beständig ist. Im übrigen bildete sie ein nicht unzersetzt destillierbares und auch nicht krystallisierendes Öl, das mit allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von wasser-haltigem Alkohol mischbar war. Die absolut-alkoholische Lösung reduzierte in neutraler und selbst schwach salpetersaurer Lösung, wie ein Bleitetraalkyl, Silbernitrat augenblicklich zu schwarzem metallischen Silber.

### Triphenyl-phenäethyl-blei, $(C_6H_5)_3Pb\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ ,

ließ sich durch Einwirkung von Triphenyl-bleibromid auf ätherisches Phenäethyl-magnesiumbromid in üblicher Weise glatt gewinnen. Da das Phenäethyl-magnesiumbromid in ziemlich schlechter Ausbeute entsteht, mußte es in der doppelten berechneten Menge angewendet werden. Die gesuchte Verbindung befand sich im Äther gelöst und war nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol analysenrein: reinweiße, glänzende, doppelbrechende und schön farben-zerstreuende, derbe Krystalle mit großer Neigung zu Verwachsungen, öfters wetzstein-artige Gebilde; leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in heißem, fast gar nicht löslich in kaltem Alkohol; schmilzt bei  $116-117^{\circ}$  (unkorr.) zu klarer Flüssigkeit, die sich von etwa  $180^{\circ}$  an trübt und bei  $205-210^{\circ}$  unter vollständiger Zersetzung metallisches Blei abschied.

$0.3405\text{ g Sbst.: }0.7200\text{ g CO}_2$ ,  $0.1410\text{ g H}_2O$ . —  $0.4260\text{ g Sbst.: }0.2350\text{ g PbSO}_4$ .  
 $C_{24}H_{17}Pb$  (543.39). Ber. C 57.42, H 4.45. Pb 38.13. Gef. C 57.67, H 4.63, Pb 37.69.

Die alkoholische Lösung der Substanz gab mit alkohol. Silbernitrat-Lösung sofort gelbes Silberphenyl-Silbernitrat. Bei der gemäßigen Bromierung des Triphenyl-phenäthyl-bleis in Pyridin wurde eine Phenylgruppe abgespalten, und es bildete sich

Diphenyl-phenäthyl-bleibromid,  $(C_6H_5)_2(C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)Pb\cdot Br$ , das aus Alkohol in reinweißen, glänzenden, derben Krystallen erhalten wurde. Die Substanz war äußerst leicht löslich in Benzol und Äther; Alkohol löste auch in der Kälte beträchtlich. Beim Erhitzen im Röhrchen sinterte die Verbindung bei etwa 110° und schmolz gegen 119° unt. Zers.

0.2370 g Sbst.: 0.1290 g  $PbSO_4$ .

$C_{20}H_{15}PbBr$  (546.27). Ber. Pb 37.92. Gef. Pb 37.19.

Bei der Umsetzung des Diphenyl-phenäthyl-bleibromids mit Phenylmagnesiumbromid wurde das Triphenyl-phenäthyl-blei zurückerhalten.

Die Untersuchung wurde uns durch freundliche Bewilligung von Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft erleichtert.

## 208. Erik Hägglund, Torsten Johnson und Helmut Urban: Über den Einfluß von Sulfit- und Bisulfit-Lösungen auf Zucker-Arten bei höherer Temperatur (III. Mitteil.).

(Eingegangen am 23. April 1930.)

In den voraufgegangenen Arbeiten<sup>1)</sup> haben wir nachgewiesen, daß einfache Zucker-Arten außerordentlich leicht mit sauren Bisulfit-Lösungen in der Hitze reagieren, wobei aus Aldosen die entsprechenden Aldonsäuren entstehen, während aus Ketosen (Fructose) relativ beständige Sulfonsäuren gebildet werden. Im ersteren Falle formulierten wir die Reaktion folgendermaßen:  $2HSO_3^- + 2C_6H_{12}O_6 \rightarrow S_2O_3^{''-} + 2C_6H_{12}O_7 + H_2O$ .

Die Richtigkeit dieser Formulierung haben wir auch wiederholt bestätigen können.

Es blieb aber noch die Frage offen, ob diese Oxydations-Reaktion über Bisulfit-Verbindungen des Zuckers verläuft, eine Möglichkeit, die wir bereits früher<sup>2)</sup> in Erwägung gezogen hatten. Daß Sulfonsäuren unter den gegebenen Bedingungen entstehen, hatten wir, wie bereits erwähnt, bei Fructose festgestellt. In der Reaktionsmischung konnten wir bei der Verarbeitung von Aldosen (Glucose) nur geringe Mengen schwefelhaltiger organischer Verbindungen auffinden. Die Beständigkeit intermediär gebildeter Glucose-sulfonsäuren müßte demnach unter den gewählten Versuchs-Bedingungen sehr gering sein.

Während wir mit der Aufklärung dieser Frage beschäftigt waren, haben Marusawa, Naito und Uchida<sup>3)</sup> eine Arbeit veröffentlicht, deren Ergebnisse im wesentlichen nur auf titrimetrische Bestimmungen gestützt werden. Sie bestätigen unsere Resultate, allerdings in einer Weise, die uns nicht überzeugend erscheint, nämlich, daß aus Glucose Gluconsäure gemäß der oben angeführten Gleichung gebildet wird. Die Autoren nehmen an, daß die Bildung der Gluconsäure über die Bisulfit-Verbindung in folgender

<sup>1)</sup> B. 62, 437, 2046 [1929].

<sup>2)</sup> B. 62, 90 [1929].

<sup>3)</sup> Memoirs Ryojun College Engineer. 1, 351 [1929].