

**146. Giovanni Semerano und Luigi Riccoboni: Beitrag zur Kenntnis der metallorganischen Verbindungen, I. Mitteil.: Silber-methyl, Silber-äthyl und Silber-*n*-propyl.**

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Kgl. Universität, Padova.]

(Eingegangen am 23. April 1941.)

Obgleich fast ein Jahrhundert seit der Darstellung des Kakodyls<sup>1)</sup>, dessen Entdeckung man als Ausgangspunkt der Entwicklung der Chemie der metallorganischen Verbindungen betrachten muß, vergangen ist und trotz vieler Untersuchungen, die über diese interessanten Stoffe<sup>2)</sup> angestellt worden sind, kann man nicht behaupten, daß ihre Erforschung erschöpft und heute ohne Interesse sei.

Dieses Forschungsgebiet ist im Gegenteil infolge der Beobachtung, daß eine der geeignetsten Bildungsmethoden der sogenannten „freien Radikale“ die thermische<sup>3)</sup> oder photochemische<sup>4)</sup> Zersetzung metallorganischer Verbindungen ist, neuerdings in ein Stadium eingetreten, dessen Entwicklung die allergrößte Bedeutung für die Erklärung des Mechanismus vieler einfacher und grundsätzlicher organischer Reaktionen, wie die Synthese und Umwandlung der Kohlenwasserstoffe, haben wird.

Während die Kenntnisse über den Typus, die Bildungs- und Darstellungsverfahren und das chemische Verhalten des größten Teiles der Verbindungen der gewöhnlichen Metalle als ziemlich ausgedehnte zu betrachten sind, sind Mitteilungen über die silberorganischen Verbindungen nur spärlich und gewöhnlich auf aromatische Derivate beschränkt<sup>5-14)</sup>.

Dies erscheint seltsam, wenn man an die Leichtigkeit der Darstellung der entsprechenden Acetylderivate denkt, ist aber durch die hohe thermische Unbeständigkeit der Silber-aryle und -alphyle erklärbar. Die Unbeständigkeit ist oft der Grund ihrer explosivartigen Zersetzung unter verhältnismäßig milden Bedingungen.

<sup>1)</sup> R. Bunsen, A. **37**, 1 [1841]; **42**, 41 [1842]; **46**, 1 [1843].

<sup>2)</sup> E. Krause u. A. v. Grosse, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen, Verlag Bornträger, Berlin 1937.

<sup>3)</sup> F. Paneth u. Mitarbb., B. **62**, 1335 [1929]; **64**, 2708 [1931]; Journ. chem. Soc. London **1935**, 372.

<sup>4)</sup> A. Terenin, Journ. chem. Physics **2**, 441 [1934]; Acta physicochim. U.R.S.S. **1**, 762 [1935]; Trans. Faraday Soc. **31**, 1483 [1935]; J. W. Thompson u. H. W. Linnett, Proceed. Roy. Soc. London, Ser. A, **156**, 108 [1936]; Trans. Faraday Soc. **33**, 501, 874 [1937]; P. A. Leighton u. R. A. Mortensen, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 448 [1936].

<sup>5)</sup> E. Krause u. A. v. Grosse, l. c., S. 790—793.

<sup>6)</sup> G. Buckton, A. **109**, 225 [1859].

<sup>7)</sup> J. A. Wanklyn u. L. Carius, A. **120**, 70 [1861].

<sup>8)</sup> E. Frankland u. D. F. Duppa, A. **180**, 126 [1864]; Journ. chem. Soc. London **17**, 31 [1864].

<sup>9)</sup> E. Krause u. M. Schmitz, B. **52**, 2159 [1919].

<sup>10)</sup> Fr. Challenger u. C. F. Allpress, Journ. chem. Soc. London **119**, 916 [1921]; Fr. Challenger u. J. F. Wilkinson, Journ. chem. Soc. London **121**, 102 [1922]; Fr. Challenger u. O. V. Richards, Journ. chem. Soc. London **1924**, 405.

<sup>11)</sup> R. Reich, Compt. rend. Acad. Sciences **177**, 322 [1923].

<sup>12)</sup> E. Krause u. B. Wendt, B. **56**, 2064 [1923].

<sup>13)</sup> H. Gilman u. J. E. Kirby, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 156 [1929]; J. H. Gardner u. P. Borgstrom, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3375 [1929].

<sup>14)</sup> H. Gilman u. J. M. Straley, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 821 [1936].

Für einige der praktisch wichtigen Anwendungen von metallorganischen Verbindungen (Chemotherapie, Chemie der Kampfstoffe und der Antiklopfmittel, Darstellung freier organischer Radikale, Bestimmung der „Bindigkeit“ der Elemente), finden sich unter den silberorganischen Verbindungen die geeignetsten Stoffe; dies gerade wegen ihrer thermischen Unbeständigkeit, welche bisher ihrer eingehenderen Erforschung hinderlich war.

Wir wollen hier nur die Anwendungen der Silberverbindungen zur Darstellung von Stoffen des Typus  $R.R^{13}$ ) (welche man als Dimere des freien Radikals  $R$  betrachten kann) und den Einfluß des Lichtes auf ihre Beständigkeit<sup>14)</sup> (welcher wahrscheinlich zu interessanten photographischen Anwendungen führen wird) erwähnen.

Buckton<sup>6)</sup> versuchte als erster die Darstellung silberorganischer Verbindungen; bei der Reaktion zwischen Silberchlorid und Zink-diäthyl beobachtete er die Entwicklung eines Gases und einen aus Silber bestehenden Niederschlag. Ähnliche Ergebnisse erhielten später Wanklyn und Carius<sup>7)</sup> mit Silberjodid und -chlorid.

Elementares Silber und Quecksilber-diäthyl reagieren noch nicht bei 100°; bei 150° entwickelt sich ein Gas, die Zersetzung des Quecksilber-diäthyls ist aber nicht von der Bildung von Silber-äthyl-Verbindungen<sup>8)</sup> begleitet.

Krause und Schmitz<sup>9)</sup> bereiteten im Jahre 1919 eine Reihe von Verbindungen des Typus  $(Ag.Aryl)_2$ ,  $AgNO_3$ , indem sie asymmetrische blei- oder zinnorganische Verbindungen, z. B.  $(C_6H_5)_3Pb(C_2H_5)$ , mit alkoholischer Silbernitratlösung behandelten. Es wurde dabei die interessante Beobachtung gemacht, daß die symmetrischen Verbindungen, wie z. B.  $Pb(C_6H_5)_4$ , weniger reaktionsfähig sind und für diese Reaktion nicht in Betracht kommen.  $(C_6H_5Ag)_2$ ,  $AgNO_3$  ist ein gelber Stoff, hält sich im Dunkeln auch mehrere Stunden, zersetzt sich aber nach wenigen Tagen besonders im Licht.

Dieselbe Verbindung wurde später von Challenger und Mitarbeitern<sup>10)</sup>, welche von Silbernitrat und Triphenyl-wismut ausgingen, dargestellt.

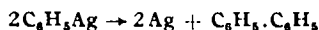
Reines Silber-phenyl,  $C_6H_5Ag$ , wurde fast gleichzeitig von Reich<sup>11)</sup> und von Krause<sup>12)</sup> dargestellt, welche von Phenylmagnesiumbromid und Silberbromid, bzw. -chlorid, ausgingen.

Infolge des Fehlens einer ähnlichen Reaktion des Silberhalogenids mit Alkyl-magnesiumbromid, zogen diese zwei Autoren des weiteren den Schluß, daß die Silber-alkyle weniger beständig als die Silber-aryle seien.

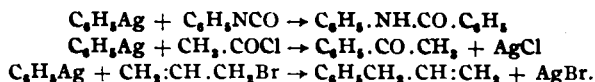
Die Reaktion zwischen  $RMgX$  und  $AgX$  ( $R$  = organisches Radikal,  $X$  = Halogen-Ion) wurde auch häufig zur Darstellung von Verbindungen des Typus  $R.R^{13}$ ) herangezogen; sie beruht, wie Gilman und Kirby festgestellt haben, auf der Zwischenbildung von Verbindungen des Typus  $RAg$ .

Dieselben Autoren haben außerdem bewiesen, daß die silberorganischen Verbindungen mit einigen typischen organischen Gruppen gewisse, den mäßig reaktiven metallorganischen Verbindungen eigentümliche Reaktionen geben, so z. B. die Reaktion mit den Halogeniden saurer Radikale, welche zu Ketonen führt, und jene mit Alkylbromiden, welche zu Kohlenwasserstoffen führt.

Neuerdings haben Gilman und Straley<sup>14)</sup> festgestellt, daß Silber-phenyl auch mit Phenylisocyanat reagiert, wobei sich Benzanilid bildet, ferner auch mit Acetylchlorid und mit Allylbromid, so daß außer der gewöhnlichen Reaktion:



auch die folgenden stattfinden



Die erste dieser drei Reaktionen ist immer von der Bildung des Trimeren des Phenylisocyanats, die letzte von der des Brombenzols begleitet.

Gilman und Straley haben außerdem bewiesen, daß, im Gegensatz zu den Behauptungen von Reich<sup>11)</sup>, das Silber-phenyl sich bereits bei Zimmertemperatur vollständig und in trockenem Zustand sogar explosiv zersetzt. Es ist weniger reaktionsfähig als das Kupfer-phenyl, und thermisch weniger beständig, so daß für diese beiden metallorganischen Verbindungen Reaktivität und thermische Beständigkeit gleichen Schritt halten würden; diese Regel ist jedoch nicht für andere Reihen von metallorganischen Verbindungen allgemein gültig.

Nach diesen beiden Autoren wären die Silber-alkyle nur wenige Minuten bei  $-80^\circ$  und wenige Sekunden bei  $-30^\circ$  beständig; man erhielt diese Verbindungen aus Alkylmagnesiumbromid und Bromsilber. Die Unbeständigkeit der Alkylverbindungen des Kupfers, Silbers und Goldes bei Zimmertemperatur, soll der Grund für die Widerstandsfähigkeit der Spiegel dieser Metalle gegenüber freiem Methyl und Äthyl sein<sup>15)</sup>.

Im Jahre 1935 begann einer von uns (G. S.), im Auftrage von Hrn. Prof. Miolati, die Erforschung der Natur der Metall-alkyl-Bindung in Substanzen des Typus des Blei-tetramethyls hauptsächlich vom chemischen Standpunkt aus, und bewies, daß die in Frage stehenden Verbindungen bei Zimmertemperatur augenblicklich mit Silber-Ionen reagieren, wobei sich dunkelgraues elementares Silber abscheidet.

Auf der Suche nach einer Erklärung für die vorübergehende Bildung eines gelblichen Niederschlages bei dieser Reaktion wurde festgestellt, daß man bei  $-80^\circ$  den gelben Niederschlag ohne Spur einer durch Silberabscheidung verursachten Schwärzung erhalten kann, und daß er lange Zeit unverändert haltbar ist. Bei steigender Temperatur wird der Niederschlag immer dunkler bis er vollständig grau wird; nach Zersetzung des Niederschlages kann man aus der Lösung eine ungefähr  $\frac{1}{2}$  Mol pro verwendetem Gramm-Atom Blei entsprechende Menge Gas erhalten.

Es wurde angenommen, daß es sich um eine Silber-alkyl-Verbindung handeln könnte und daß diese, gerade infolge ihrer geringen thermischen Beständigkeit, für die Darstellung freier Radikale bei tiefen Temperaturen in Frage käme.

Verschiedene Gründe standen damals einer eingehenderen Erforschung dieser interessanten Reaktion entgegen. Erst jetzt, nachdem es möglich gewesen ist, die Frage wieder aufzunehmen, und das entwickelte Gasgemisch erschöpfend zu analysieren, veröffentlichen wir nachfolgende, uns wichtig erscheinende Ergebnisse.

#### Beschreibung der Versuche.

Die ersten Versuche beschränkten sich auf eine vorläufige Untersuchung der Reaktion zwischen Silbernitrat und Blei-tetramethyl in Äthylalkohol-, Benzol- und Pyridin-Lösung.

<sup>15)</sup> F. A. Paneth u. M. Loleit, Journ. chem. Soc. London 1935, 366.

Das Blei-tetramethyl wurde aus Methylmagnesiumbromid und Bleichlorid dargestellt<sup>14)</sup> und durch fraktioniertes Destillieren gereinigt.

1) Etwa 0.7 g Silbernitrat, in wenigen ccm 92-proz. Alkohol gelöst, wurden zu einer Lösung von 0.2089 g Blei-tetramethyl in 10 ccm Alkohol hinzugefügt. Man erhielt augenblicklich einen dunkelgrauen Niederschlag, welcher filtriert, zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen und bei 150° getrocknet 0.0859 g wog; in Salpetersäure gelöst und mit Alkalijodid gefällt, gab er eine dem Gewicht des als Silber betrachteten Niederschlags entsprechende Menge Silberjodid. Verhältnis zwischen der Anzahl der gefällten Gramm-Atome Silber und der verwendeten Mole Blei-tetramethyl: 1.02.

2) 0.1638 g Blei-tetramethyl wurden direkt zu einer Lösung von ungefähr 0.5 g Silbernitrat in 25 ccm Alkohol hinzugefügt. Um die eingetropfte organische Verbindung bildete sich ein gelber Niederschlag, welcher rasch schwarz wurde und sich auf dem Boden des Reaktionsgefäßes ansammelte. Nach Abfiltrieren des Niederschlags, Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 100° blieben 0.0683 g des dunklen Stoffs zurück, welcher durch langes Erhitzen bei 100° und auch durch Waschen mit siedendem Wasser keine wesentliche Gewichtsabnahme erlitt. Die Umwandlung in Silberjodid zeigte, daß elementares Silber vorlag; Verhältnis: gefälltes Ag/angewendetes  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4 = 1.04$ .

3) Ungefähr 2 g Silbernitrat wurden viele Tage hindurch mit einer Lösung von 0.2840 g Blei-tetramethyl in 100 ccm Benzol geschüttelt. Das Benzol war durch lange Behandlung mit metallischem Natrium und mit Silbernitrat gereinigt worden. Die Reaktion begann nach ungefähr 24 Stdn. sichtbar zu werden; die Flüssigkeit nahm eine stets dunkler werdende grüne Farbe an, bis sich ein reichlicher Niederschlag bildete, welcher nach 10 Tagen filtriert, mit Alkohol und dann mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung des übersättigten Silbernitrats gewaschen und bei 160° getrocknet wurde; es blieben 0.1784 g Niederschlag zurück. Verhältnis: gefälltes Ag/angewendetes  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4 = 1.56$ .

4) 1.9720 g Blei-tetramethyl in 50 ccm Benzol wurden mit ungefähr 5 g Silbernitrat behandelt. Es bildeten sich augenblicklich 0.9380 g eines dunkelgrauen Niederschlags, welcher keine Gewichtsabnahme durch Waschen mit Ammoniak erlitt. Der Niederschlag wurde nach 2 Tagen abfiltriert. Verhältnis: gefälltes Ag/angewendetes  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4 = 1.18$ .

5) 0.6414 g Blei-tetramethyl wurden zu einer Lösung von ungefähr 1.4 g Silbernitrat in reinem und trockenem Pyridin hinzugefügt. Nach 10 Tagen konnte man noch nicht feststellen, ob eine Reaktion zwischen den gelösten Substanzen eingetreten war. Nach vielen Monaten konnte man die Fällung des gesamten Silbers als elementares Silber feststellen.

6) 10 ccm einer  $n_{10}$ -Silbernitrat-Lösung in Äthylalkohol wurden bei - 80° mit einer alkohol. Lösung von 0.133 g Blei-tetramethyl behandelt. Es bildete sich sofort ein gelber, flockiger, bei dieser Temperatur mehrere Stunden beständiger Niederschlag. Er wurde bei Erwärmen der Flüssigkeit immer grauer und nahm endlich die Farbe des bei Zimmertemperatur erhaltenen Niederschlags an. Aus der Flüssigkeit wurden etwa 10 ccm eines hauptsächlich aus Äthan bestehenden Gases ausgezogen.

7) Polarographische Untersuchungen haben gezeigt, daß alkohol. Blei-tetramethyl-Lösungen keinerlei an der Quecksilbertropf-Kathode reduzierbare Substanzen enthalten; mit beinahe gleichmolekularen Mengen Silbernitrat behandelte Blei-tetramethyl-Lösungen (Abwesenheit von  $\text{Ag}^+$ -Ionen in der Lösung) enthalten dagegen ein einwertiges Kation, welches ein dem gewöhnlichen Blei-Ion nahekommendes Abscheidungs-potential besitzt.

Aus diesen einleitenden Versuchen ergibt sich, daß die Reaktion zwischen Silbernitrat und Blei-tetramethyl in alkohol. Lösung in sehr einfacher Weise vor sich geht, und daß der bei tiefer Temperatur und mit einem Überschuß

<sup>14)</sup> E. Krause u. A. v. Grosse, l. c., S. 33 u. 389.

an Silbernitrat erhaltene Niederschlag durch Zersetzung ein Atom Silber und ungefähr  $\frac{1}{2}$  Mol. Äthan pro Mol. angewendete metallorganische Verbindung ergibt.

Zur Aufklärung des Mechanismus dieser interessanten Reaktion wurden zunächst genaue Analysen des unter verschiedenen Versuchsbedingungen erhaltenen Gases, dann Analysen der Zersetzungsrückstände der gelben Niederschläge nach ihrer Abtrennung aus der Lösung vorgenommen.

So wurde z. B. in einem Versuch das durch Zersetzung des in Äthylalkohol aufgeschwemmten gelben Niederschlags entwickelte Gas analysiert; es bestand aus: Äthan 93.9%, Kohlendioxyd 1.3%, Kohlenoxyd 4.8%. Die als Äthan angesehene Fraktion erfüllt bei der Verbrennung mit Sauerstoff eine 2.47 des eigenen Volumens entsprechende Zusammenziehung und gab 2.00 Volumina Kohlendioxyd (Verhältnis =  $2.47/2.00 = 1.24$ ; berechnet für Äthan: 1.25). Der Dampfdruck des gesamten verflüssigten Gases entsprach ziemlich genau dem des Äthans.

Bei einem anderen Versuch wurden bei  $-80^{\circ}$  1.6245 g Blei-tetramethyl in Äthylalkohol. Lösung mit einer alkohol. Silbernitratlösung behandelt, welche Silbernitrat in ungefähr der doppelten Menge als für die Reaktion nötig ist, enthielt. Durch langsames Erwärmen des Reaktionsgefäßes und Zersetzung des erhaltenen gelben Niederschlags konnte man im Vak. 68.7 ccm (bei  $18.5^{\circ}$ ) reines Äthan erhalten. Nach Entfernung des Gases wurde der Alkohol aus dem Reaktionsgefäß im Vak. abdestilliert und der Rückstand wiederholt mit wasserfreiem Äther und Wasser ausgezogen, gewogen, in Salpetersäure gelöst und mit  $n/20$ -Kaliumrhodanid titriert. Aus den Mengen an Gas und gefälltem elementarem Silber ging hervor, daß das Verhältnis zwischen den gefällten Gramm-Atomen Silber und den entwickelten Molen Äthan ungefähr 2, jenes zwischen gefälltem Silber und angewendetem Blei-tetramethyl etwa 1 war.

Außer diesen Analysen des durch Zersetzung des in der Flüssigkeit aufgeschwemmten gelben Niederschlags entwickelten Gases, wurden auch einige Analysen des Gases ausgeführt, welches man durch Zersetzung des möglichst von der alkohol. Lösung abgetrennten Niederschlags erhielt.

Diese Trennung wurde zuerst durch Filtrieren des Reaktionsgemisches bei tiefer Temperatur versucht. Sie gelang jedoch nur teilweise, da der Niederschlag entweder gänzlich durch das Filter ging oder dieses verstopfte; auch wenn man den Niederschlag mehrere Stunden und bei Temperaturen bis zu  $-50^{\circ}$  in Berührung mit der Lösung ließ, um dann das Korn zu vergrößern — was auch tatsächlich geschah —, gelang die Filtrierung nicht. Nach vielen vergeblichen Versuchen konnten wir jedoch bei einem Versuch, bei welchem Silbernitrat und Blei-tetramethyl im Verhältnis 1.6:1 vorlagen, eine kleine kompakte, durch beginnende Zersetzung leicht geschwärzte Scheibe erhalten, deren Gewicht unbekannt war, da ein Teil des Niederschlags durch den Filter gegangen war. Dieses Scheibchen begann gegen  $-35^{\circ}$  rasch Gas zu entwickeln und zersetzte sich bei Zimmertemperatur vollständig in elementares Silber und Äthan, welches nur geringe Mengen Kohlendioxyd und Kohlenoxyd enthielt. Genauer: auf  $2.4 \times 10^{-3}$  Gramm-Atome gefälltes Silber wurden bei  $17^{\circ}$  20.5 ccm eines Gases folgender Zusammensetzung erhalten: Äthan 93.5%, Kohlendioxyd 6.3%, Kohlenoxyd 0.2%. Das Verhältnis zwischen der Volumenzusammenziehung des Gas-Sauerstoff-Gemisches durch die Explosion und dem gebildeten Kohlendioxyd war 1.27 (ber. für Äthan: 1.25).

Für den gegebenen Prozentsatz von Äthan wären demnach  $7.9 \times 10^{-4}$  Mole dieses Gases entwickelt worden, d. h. 33% (35%, wenn man auch das Kohlendioxyd und Kohlenoxyd in Rechnung setzt und sie als sekundäre Verbrennungsprodukte der anfänglich gebildeten freien Methylradikale ansieht), bezogen auf die Gramm-Atome des abgeschiedenen elementaren Silbers.

Der Niederschlag des Silber-methyls war aber, wie gesagt, nach dem Filtrieren bereits teilweise zersetzt, so daß man annehmen kann, daß die Zersetzung des Niederschlags ungefähr eine  $\frac{1}{2}$  Mol. Äthan pro Atom Silber erzeugt hat. Die Zusammensetzung des Niederschlages, wenn man nur das Verhältnis zwischen Silber und Kohlenstoff in Betracht zieht, würde hiernach der Formel  $\text{AgCH}_3$  entsprechen.

Die Abtrennung des gelben Niederschlages aus der Lösung, die man nicht durch Filtrieren erreichen konnte, wurde durch energisches und rasches Zentrifugieren bei tiefer Temperatur erreicht. Wenn auch diese Trennung niemals vollständig war, da die Dauer der Zentrifugierung nicht mehr als 1 Min. betragen durfte, wenn man nicht Gefahr laufen wollte, den gelben Niederschlag teilweise zu zersetzen, so war sie doch jedesmal zufriedenstellend, wenn man Sorge trug, das Korn des gelben Niederschlags zu vergrößern; dies wurde erreicht, indem man den Niederschlag einige Stunden bei einer etwas über der Bildungstemperatur, aber unter der Zersetzungstemperatur gelegenen Temperatur stehen ließ.

So wurden z. B. in einem Versuche  $9.95 \times 10^{-3}$  Mole Silbernitrat bei  $-75^\circ$  mit 1.336 g Blei-tetramethyl, zusammen in 110 ccm Methylalkohol gelöst, behandelt; Verhältnis:  $\text{Ag}^+/\text{Pb}(\text{CH}_3)_4 = 2:1$ . Das Reaktionsgemisch wurde lange Zeit bei der angegebenen Temperatur gehalten, um den Niederschlag absitzen zu lassen und sein Korn zu vergrößern. Dann wurde der größte Teil der obenstehenden klaren Flüssigkeit abgehoben und der zurückbleibende, durch die Lösung leicht feuchte Niederschlag abzentrifugiert, nachdem er zuerst auf die Temperatur des schmelzenden Methylalkohols abgekühlt wurde. Durch Zersetzung des Niederschlags erhielt man 58.0 ccm (bei  $14^\circ$ ) eines ausschließlich aus Äthan bestehenden Gases; der Rückstand bestand aus 0.568 g  $\text{AgNO}_3$  (= 0.361 g Ag) und 0.524 g freiem Silber (Verhältnis der Gramm-Atome gefällten elementaren Silbers zu den angewendeten Molen Bleitetramethyl: 0.97). Ein unter denselben Bedingungen ausgeführter Versuch bestätigte in zufriedenstellender Weise diese Ergebnisse.

Der Niederschlag enthielt also außer dem Silber-methyl auch Silbernitrat. Die Anzahl der gebildeten Mole Äthan entsprach genau der Hälfte des angewendeten Blei-tetramethyls (berechnete ccm Äthan: 58.1). Das Verhältnis zwischen Silbernitrat und freiem Silber im Rückstande betrug 0.69; der Niederschlag hatte also annähernd die Zusammensetzung:  $2\text{AgNO}_3, 3\text{AgCH}_3$ .

Dieses Verhältnis zwischen den Mengen Silbernitrat und elementarem Silber im Zersetzungsrückstand des zentrifugierten Niederschlags entspricht nicht der Zusammensetzung der analogen Aryl-Verbindung von Krause und Schmitz<sup>9)</sup>.

Man bestimmte deshalb, ob und wie sich dieses Verhältnis bei Änderung der relativen Mengen Silbernitrat und Blei-tetramethyl im Reaktionsgemische u. U. verändert.

Zu diesem Zwecke gab man in eine Reihe von Zentrifugengläsern ein bestimmtes Volumen einer ungefähren  $n_{10}$ -methylalkohol. Silbernitrat-Lösung und fügte nach Abkühlung auf  $-80^{\circ}$  verschiedene Volumina einer ebenfalls abgekühlten  $m_{10}$ -methylalkohol. Blei-tetramethyl-Lösung hinzu. Nach Umrühren und ungefähr 1-stdg. Stehenlassen bei  $-80^{\circ}$  nahm man eine rasche und energische Zentrifugierung vor, welche in einigen Fällen vollständig, in anderen unvollständig war; danach dekantierte man die oberhalb des am Boden des Glases angesammelten Niederschlags befindliche Flüssigkeit ab, ließ langsam die Temperatur steigen und zersetzte in dieser Weise den Niederschlag. Man beobachtete so, daß die bei Anwesenheit eines Silbernitrat-Überschusses erhaltenen Niederschläge heller aber viel beständiger als jene mit einem Blei-tetramethyl-Überschuß erhaltenen sind.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der nachfolgenden Tafel wiedergegeben.

Tafel 1.  
Zusammensetzung des Silber-methylniederschlags.

Vers. Nr.	Verhältnis $\frac{\text{AgNO}_3}{\text{Pb}(\text{CH}_3)_4}$ in der Lösung	Verhältnis $\frac{\text{AgNO}_3}{\text{Ag}}$ im Niederschlag	Vers. Nr.	Verhältnis $\frac{\text{AgNO}_3}{\text{Pb}(\text{CH}_3)_4}$ in der Lösung	Verhältnis $\frac{\text{AgNO}_3}{\text{Ag}}$ im Niederschlag
1	17.2	1.00	8	1.08	0.46
2	8.6	1.00	9	0.86	0.37
3	5.7	0.99	10	0.43	0.32
4	4.3	1.01	11	0.29	0.07
5	3.44	0.96	12	0.22	0
6	1.72	0.74	13	0.17	0
7	1.23	0.56			

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die Zusammensetzung des gelben Niederschlages in deutlicher Weise von dem Verhältnis zwischen dem angewendeten Silbernitrat und dem Blei-tetramethyl abhängt. Bei Anwendung eines Überschusses an Silbernitrat enthält der gelbe Stoff außer  $\text{AgCH}_3$  auch Silbernitrat in genau gleichmolekularer Menge; dieses Verhältnis bleibt auch bei bemerkenswerter Abänderung des Silberüberschusses erhalten, so daß man das Vorkommen einer Verbindung  $\text{AgCH}_3, \text{AgNO}_3$  als ziemlich sicher betrachten kann.

Bei einem Überschuß von Blei-tetramethyl ergibt sich eine quantitative Abscheidung allen in Lösung befindlichen Silbers aber nur als  $\text{AgCH}_3$ ; der Niederschlag, welcher gelber aber, wie gesagt, weniger beständig als der vorherbeschriebene ist, enthält gar kein Silbernitrat, ist also die reine Verbindung  $\text{AgCH}_3$ .

Die unvollständige Trennung des Niederschlages durch Zentrifugieren gestattet keine genauen Angaben über das Verhältnis zwischen dem gebildeten  $\text{AgCH}_3$  (das heißt dem gefundenen elementaren Silber) und der Menge des angewendeten Silbernitrats und Blei-tetramethyls.

Nach den Versuchen mit Blei-tetramethyl wurden die Untersuchungen auf die entsprechenden Äthyl- und *n*-Propylverbindungen ausgedehnt.

Das verwendete Blei-tetraäthyl war ein durch fraktionierte Destillation im Vak. bei tiefer Temperatur gereinigtes Präparat von Fraenkel und Landau. Das Blei-tetra-*n*-propyl wurde aus *n*-Propyl-magnesiumbromid und Bleichlorid dargestellt und durch fraktionierte Destillation im Vak. gereinigt.

Als man bei  $-80^{\circ}$  eine äthylalkohol. Blei-tetraäthyl-Lösung zu einer alkohol. Silbernitrat-Lösung hinzufügte, färbte sich die Flüssigkeit zuerst braun, wurde dann trübe und gab endlich einen flockigen, rotbraunen Niederschlag, welcher, bis auf die Farbe, an den mit Blei-tetramethyl erhaltenen erinnerte.

Ließ man die Temperatur der Flüssigkeit steigen, so wurde die Farbe des Niederschlages immer dunkler, bis sie sich nicht mehr wesentlich von jener des in den oben beschriebenen Versuchen erhaltenen elementaren Silbers unterschied.

Aus der Lösung konnte man auch diesmal ein Gas erhalten, welches zuerst durch Dampfdruckmessungen an der durch Kondensierung mit flüssiger Luft erhaltenen Flüssigkeit und dann durch Analyse sich als ein Gemisch und nicht einfach als Butan erwies, während man nach den beim Silber-methyl erhaltenen Ergebnissen nur Butan erwarten sollte.

Bei einem ersten Versuche wurden zu 20 ccm einer  $n/_{20}$ -Silbernitrat-Lösung 10 ccm einer  $m/_{10}$ -Blei-tetraäthyl-Lösung hinzugefügt; aus dem in Alkohol aufgeschwemmten Niederschlag erhielt man  $1.05 \times 10^{-3}$  Gramm-Atome elementares Silber und 9.4 ccm eines Gases folgender Zusammensetzung: Kohlendioxyd 1.7%; ungesättigte Kohlenwasserstoffe 13.5%; gesättigte Kohlenwasserstoffe 84.8%.

Aus einem Volumen der aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehenden Fraktion bildeten sich bei Verbrennung mit Sauerstoff 2.9 Volumina Kohlendioxyd. Die mittlere Zahl der Kohlenstoffatome in dem Molekül dieser Kohlenwasserstoffe nähert sich daher ziemlich jener des Propan.

Infolge dieses eigentümlichen und unerwarteten Ergebnisses und da wir feststellten, daß es möglich war, das Gas durch Verflüssigung und darauffolgende teilweise Verdampfung bei  $-75^{\circ}$  in Fraktionen von verschiedener Flüchtigkeit zu zerlegen, haben wir die Darstellung größerer Mengen Gas und eine wirksame Fraktionierung und Analyse der erhaltenen Fraktionen für zweckmäßig gehalten.

Die Einzelbeschreibung des verwendeten Apparates und des angewendeten Verfahrens wird in einer anderen, nächstens zu veröffentlichen Arbeit erfolgen. Es sollen hier nur die wichtigsten, die Zusammensetzung und das Verhalten des rotbraunen Niederschlages betreffenden Beobachtungen erwähnt werden.

Bei einem ersten Versuch mit 100 ccm einer ungefähr  $n/_{10}$ -äthylalkohol. Silbernitrat-Lösung und 2.46 g Blei-tetraäthyl erhielten wir 90.15 ccm eines Gases, welches, von kleinen Mengen Kohlendioxyd und Kohlenoxyd abgesehen, folgende Zusammensetzung besaß: Äthylen 10%; Äthan 53%; Butan 37%.

Aus diesen Werten geht hervor, daß, auf Grund von an anderer Stelle entwickelten Betrachtungen, das Verhältnis zwischen den Mol. des entwickelten Gases und den Mol. des angewendeten Blei-tetraäthyls 0.45 : 1



war; das heißt, genau wie bei der Methylverbindung, ungefähr  $\frac{1}{2}$  Mol. Gas pro Mol. metallorganischer Verbindung.

Ein weiterer Versuch hat diese Ergebnisse bezüglich der Zusammensetzung des Gases und des Verhältnisses zwischen der Mol.-Anzahl des entwickelten Gases und des verwendeten Blei-tetraäthyls (0.49 : 1) bestätigt.

Es wurde außerdem eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um das bei verschiedenen Mengenverhältnissen von  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  abgeschiedene elementare Silber zu bestimmen.

Dies geschah, indem man bei Zimmertemperatur zu einer ungefähr  $n/_{10}$ -äthylalkohol. Silbernitrat-Lösung eine Lösung von etwa 3.0 g Blei-tetraäthyl in 100 ccm Äthylalkohol hinzufügte.

Die Ergebnisse, die jenen mit Silbermethyl gefundenen analog sind, sind in Tafel 2 angeführt.

Tafel 2.

Versuch Nr.	ccm der $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ - Lösung	ccm der $\text{AgNO}_3$ - Lösung	Verhältnis $\text{AgNO}_3$ $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ im Reaktions- gemisch	Stehen- lassen vor Filtrieren  Std.n.	Abgeschiedenes elementares Silber		
					gefunden	ber. für eine gleichmol. Reaktion	Diffe- renzen %
1	30	10	3.0	1	0.1064	0.1072	—0.7
2	30	15	2.0	1	0.1550	0.1608	—3.6
3	10	20	0.5	1	0.1020	0.1008	+1.9
4	10	50	0.2	1	0.1054	0.1008	+4.7
5	10	50	0.2	40	0.1038	0.1008	+3.6

Aus dieser Tafel geht hervor, daß auch bei Änderung des Verhältnisses  $\text{AgNO}_3/\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  sich immer ein Atom Silber pro Mol. Bleitetraäthyl abscheidet; genauer: mit einem Silbernitrat-Überschuß scheidet sich eine dem angewendeten Blei-tetraäthyl entsprechende Menge Silber ab, mit einem Blei-tetraäthyl-Überschuß scheidet sich das ganze angewendete Silber ab.

Ein der Äthylverbindung analoges Verhalten zeigt auch die *n*-Propyl-Verbindung.

Bei Anwesenheit eines Blei-tetra-*n*-propyl-Überschusses findet man im Niederschlag das ganze angewendete Silber in Form von elementarem Silber; mit einem Silbernitrat-Überschuß scheidet sich ungefähr eine dem angewendeten Blei-tetra-*n*-propyl entsprechende Menge Silber ab (gefälltes  $\text{Ag}$ /angewendetes  $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_7)_4 = 1.08$ ).

Der Silber-propyl-Niederschlag besitzt eine noch dunklere Farbe als die entsprechende Äthylverbindung und beginnt sich bei noch tieferen Temperaturen (ungefähr  $-60^\circ$ ) deutlich zu zersetzen.

Das entwickelte Gas besteht ausschließlich aus Propan und Propylen; es findet also auch in diesem Falle eine Dismutierung des durch Zersetzung gebildeten freien Radikals statt:

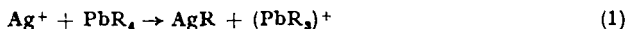


Die Mol.-Zahl des entwickelten Propanes ist aber entschieden niedriger als die Hälfte der angewendeten Mol.  $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$ ; dies führt zu dem Schluß,

daß durch Zerfall des Propyls sich auch Hexan bildet. Seine Abtrennung aus der Reaktionsflüssigkeit wurde jedoch nicht ausgeführt.

### Besprechung der Ergebnisse.

Aus den Ergebnissen der beschriebenen Versuche geht hervor, daß die Reaktion zwischen Silbernitrat und Blei-tetraalkyl bei tiefen Temperaturen und mit einem Überschuß der metallorganischen Verbindung im wesentlichen in folgender Weise stattfindet:

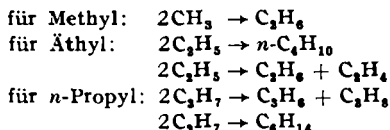


Wenn man das Verhältnis zwischen den Mengen des in Lösung befindlichen Silbernitrates und der metallorganischen Verbindung fortschreitend zugunsten eines Silbernitrat-Überschusses abändert, wechselt allmählich die Zusammensetzung des Niederschlages, bis sie einer Verbindung  $\text{AgR}$ ,  $\text{AgNO}_3$  entspricht; diese Zusammensetzung wird dann beibehalten, wie groß auch der Überschuß an Silbernitrat sei.

Bei höheren Temperaturen ist die Reaktion (1) von der Zersetzung des Silberalkyls  $\text{AgR}$  begleitet:



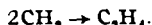
Die in dieser Weise gebildeten Alkyle erleiden dann Dimerisierungen oder Disproportionierungen, welche man mit den folgenden Gleichungen darstellen kann:



Eine der zweiten des Äthyls und der ersten des Propyls analoge Disproportionierungsreaktion wurde bei hohen Temperaturen von anderen Autoren<sup>17)</sup> auch für das Methyl festgestellt:



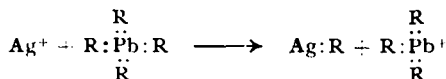
ihr folgt die Dimerisierung des Methylens zu Äthylen:



Bei den tiefen Zersetzungstemperaturen der Silber-alkyle findet diese Reaktion nicht statt.

Elektronisch ausgedrückt, kann die erste dieser Reaktionen folgendermaßen beschrieben werden:

Das  $\text{Ag}^+$ -Ion oxydiert das nullwertige, aber an vier Alkyle gebundene Blei der Blei-tetraalkyle zu einwertigem, mit kovalenter Bindung an drei Alkyle gebundenem Blei, wobei es sich zu elementarem Silber reduziert, welches sich mit einem Alkyl verbindet:



<sup>17)</sup> A. Wunsch, Dissertat. Königsberg i. Pr. 1933; J. P. Cunningham, Dissertat. Princeton 1937; J. P. Cunningham u. H. S. Taylor, Journ. chem. Physics **6**, 359 [1938]; J. H. Simons, R. W. McNamee u. C. D. Hurd, Journ. physik. Chem. **36**, 939 [1932].

Die Reaktion ist also von zwei Umwandlungen, von unpolarer in polare Bindung und umgekehrt, begleitet.

Sie unterscheidet sich von der analogen, zur Bildung von Silber-arylen führenden Reaktion<sup>6)</sup>, weil in diesem Falle auch die symmetrischen Blei- und Zinnverbindungen sich aktiv erweisen.

Der vorgeschlagene Mechanismus erklärt auch, warum die Reaktion, die in alkohol. Lösung augenblicklich erfolgt, so daß sie an ionische Reaktionen erinnert<sup>5)</sup>, sehr langsam in jenen Lösungsmitteln stattfindet, in welchen das Silbernitrat schwach elektrolytisch dissoziiert, oder das Silber unter Form komplexer Ionen anwesend ist (Benzol, bzw. Pyridin).

Die Werte des Verhältnisses  $\text{Ag}_{\text{gef.}}/\text{PbR}_{\text{angew.}} > 1$ , welche man im Falle des Benzols findet, kann man dadurch erklären, daß, wenn die Zersetzungsreaktion sehr langsam ist, die freien Alkyle, welche bekanntlich stark reduzierend wirken, außer die vorher beschriebenen Umwandlungen zu erleiden, auch die für die Fällung verwendeten überschüssigen Silber-Ionen reduzieren können.

Diese Erklärung ist durch folgende Tatsache bestätigt: Während bei rascher Zersetzung bei Zimmertemperatur und in Äthylalkohol das oben genannte Verhältnis wenig von 1 abweicht, ist es bei langsamer Zersetzung der niedergeschlagenen Silberalkyle bedeutend höher; das entwickelte Gas enthält außerdem immer Kohlendioxyd.

Aus den für dieses Verhältnis beobachteten Werten geht als ziemlich unwahrscheinlich hervor, daß den Arylverbindungen<sup>6)</sup> (in welchen das Silber eine höhere „Bindigkeit“ als 1 besitzt) analoge Alkylverbindungen vorkommen.

Betreffs der Beständigkeit der Silberalkyle muß man mit Gilman und Straley<sup>14)</sup> anerkennen, daß sie thermisch weniger beständig sind als die entsprechenden Arylverbindungen; sie sind auch viel unbeständiger als andere Metallalkyle, z. B. Bleialkyle, welche wegen ihrer verhältnismäßig geringen thermischen Beständigkeit als bequeme Quellen freier Alkyle verwendet werden.

In anderen Arbeiten werden wir die Möglichkeit besprechen, die Silberalkyle zur Darstellung dieser Radikale bei viel tieferen als den bisher gebrauchten Temperaturen zu verwenden und die Vorteile, die man so erhalten kann, diskutieren.

Die geringere Beständigkeit der Silberalkyle gegenüber den Silberarylen erklärt die Tatsache, daß in der Reaktion zwischen Silbernitrat und Bleitriphenyl-äthyl sich Silberphenyl und nicht Silberäthyl bildet.

Diese Unbeständigkeit ist auch die Ursache, daß wir das Korn des erhaltenen Niederschlages nicht genügend vergrößern und das Silberalkyl deshalb nicht filtrieren konnten.

Trotz der geringeren thermischen Beständigkeit scheint es jedoch nicht, daß sich die Silberalkyle im trocknen Zustande mit lebhafter Explosion, wie die Silberaryle, zersetzen.

Die thermische Beständigkeit der Silberalkyle nimmt außerdem bei den untersuchten Verbindungen regelmäßig mit dem Steigen des Gewichtes des betreffenden Radikals ab.