

### 83. Gerhard Bähr und Günter Zache: Bleitetrabenzyl und o-halogensubstituierte Benzylverbindungen des 4- und „3“-bindigen Bleies

[Aus dem Institut für anorganische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald]

(Eingegangen am 20. Januar 1955)

Erstmalig gelang die Darstellung von Bleitetrabenzyl, das in den Eigenschaften stark von den bisher bekannten Bleitetraalkylen abweicht (luftempfindliche gelbe Prismen!) sowie von o-halogensierte Benzylverbindungen. Vom Blei-tetrakis-*o*-fluorbenzyl zum Blei-tetrakis-*o*-brombenzyl hin nimmt die Beständigkeit zu. Relativ stabiler (infolge von Dimerisierung) sind das rote Blei-tris-*o*-brombenzyl und das orangerote Blei-tris-*o*-chlorbenzyl (im kristallisierten Zustande diamagnetisch). Blei-tris-*o*-fluorbenzyl und Bleitribenzyl (Hexabenzylidiplumban) konnten wegen zu rascher Disproportionierung nicht erhalten werden.

Unter den am Aufbau metallorganischer Verbindungen beteiligten organischen Gruppen nimmt der Benzylrest eine Sonderstellung ein, worauf bereits die noch bestehenden großen Lücken in der Reihe bisher beschriebener Verbindungen vom Typ  $\text{Me}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_m$ <sup>1)</sup> hindeuten. So fehlten z. B. in den mittleren Hauptgruppen des Periodensystems die Benzylverbindungen des erwähnten Typs bei den jeweils elektropositivsten Metallen Tl, Pb, Bi. In vorliegender Untersuchung, die davon ausging, frühere Beobachtungen am Blei-tris-*o*-brombenzyl<sup>2)</sup> zu vertiefen, fanden wir, daß hinsichtlich der Eigenschaften von Bleitetrabenzyl (und von *o*-halogen-substituierten Bleitetrabenzylen) Analogien weder zu bekannten Bleitetraalkylen noch zu den Tetrabenzyverbindungen der dem Blei voraufgehenden Elemente Sn, Ge, Si, C bestehen. Die Eigenart der Bleibenzylverbindungen soll zunächst durch vergleichende Be trachtung der erstmalig dargestellten Typen I–IV mit vierbindigem Blei beleuchtet werden.

#### Typen mit vierbindigem Blei

I: R = H	II: R = F	III: R = Cl	IV: R = Br
 Schmp. 65.5–66.5° höchst oxydabel	Bleitetrabenzyl gelbe Prismen Schmp. 65.5–66.5°	Blei-tetrakis- <i>o</i> -fluorbenzyl gelbe Prismen bzw. Nadeln	Blei-tetrakis- <i>o</i> -chlorbenzyl gelbe Prismen Schmp. 99.5°

→ zunehmende Beständigkeit gegen Sauerstoff

Die Ausnahmestellung von I<sup>3)</sup> kommt sinnfällig in seiner hohen Luftempfindlichkeit<sup>4)</sup> und gelben Farbe zum Ausdruck; der Vergleich mit dem

<sup>1)</sup> Bei partiell benzylierten Verbindungen  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_n \text{Me}^m \text{R}_{m-n}$  (R von Benzyl verschiedener Rest) treten die Besonderheiten weitgehend, wenn nicht völlig, zurück.

<sup>2)</sup> G. Bähr, unveröffentlichte Untersuchung [1945].

<sup>3)</sup> Vergebliche Versuche zur Darstellung: A. Polis, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 721 [1887]; P. Wolff, Dissertat. Rostock, 1913 (bei Michaelis); E. Krause u. O. Schlötig, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1382 [1930].

<sup>4)</sup> Eine kleine, noch ätherfeuchte Probe von I verzischte, an Luft gebracht, nach Selbstzündung unter Ausstoßen eines weißen Rauches!

farblosen, luftbeständigen Zinntetrabenzyl sowie mit dem farblosen, flüssigen Bleitetraphenäthyl,  $\text{Pb}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_4$ <sup>5)</sup>, zeigt, daß die Eigenart von I der Natur der Bindung zwischen Blei und der Benzylgruppe zuzuschreiben ist, man wird fast an ein Alkalimetallbenzyl erinnert. Die Bindung dürfte in merklichem Maße polarisiert sein, sie ist auch in Richtung auf homolytischen Zerfall gelockert, wie der bereits bei etwa 170° in sauerstoff-freier Atmosphäre eintretende Zerfall von I unter Bleiabscheidung zeigt. Wir vermuten ähnliche Verhältnisse auch in der 5. Hauptgruppe und sind um die Darstellung des Wismuttribenzyls bemüht.

Eine weitere Anomalie zeigt I hinsichtlich seines Schmelzpunktes. Abbild. 1 gibt das steile Schmelzpunkts-Abfallen der Element-Tetrabenzyle innerhalb der 4. Hauptgruppe zum Zinntetrabenzyl hin wieder. Hiernach wäre für I flüssiger Aggregatzustand zu erwarten; statt dessen liegt sein Schmelzpunkt (65.5–66.5°) über dem des Zinntetrabenzyls (42–43°). Vielleicht weist auch diese auffallende Gitterverfestigung auf gesteigerte Polarität der Blei-Benzylbindung hin.

Bevor auf die Bildungsbedingungen der Bleitetraphenyle eingegangen wird, sollen die I–IV entsprechenden Benzylverbindungen mit „dreibindigem“ Blei gegenübergestellt werden, die ihren Eigenschaften nach (geringe Löslichkeit, hohe Zersetzungstemperatur, Diamagnetismus) wenigstens im kristallisierten Zustand nicht monomer sein dürften.

#### Typen mit „dreibindigem“ Blei

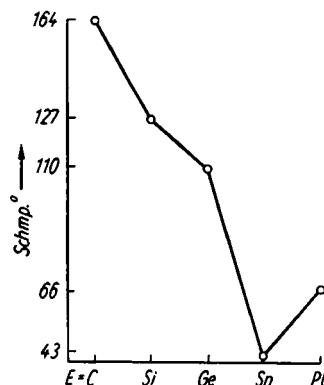
$\left[ \left( \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{R} \right)_3\text{Pb} \right]_{2?}$	V: R = H	VI: R = F	VII: R = Cl	VIII: R = Br
Bleitribenzyl bzw. Hexabenzyl- diplumban	Blei-tris- <i>o</i> -fluor- benzyl bzw. Hexakis-[ <i>o</i> -fluor- benzyl]- diplumban		Blei-tris- <i>o</i> -chlor- benzyl bzw. Hexakis-[ <i>o</i> -chlor- benzyl]- diplumban	Blei-tris- <i>o</i> -brom- benzyl bzw. Hexakis-[ <i>o</i> -brom- benzyl]- diplumban
	nicht bekannt			
		rasche Disproportionierung	orangerote Kristalle	hellrote Tafeln

V bzw. sein Dimeres ist ebensowenig wie die in Orthostellung fluorierte Verbindung VI isoliert worden, während VII und VIII nach unseren Befunden verhältnismäßig stabil sind.

Die im Vergleich zu bisher bekannten Blei-„tri“-alkylen<sup>6)</sup> intensiv farbigen Verbindungen VII und VIII ließen zunächst darin auch im festen Zustand einen deutlich nachweisbaren Anteil an monomerer „Tri“-Form mit Radikal-natur vermuten. Da mangels eines bei unbedenklichen Temperaturen genü-

<sup>5)</sup> E. Krause u. O. Schlöttig, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1382 [1930].

<sup>6)</sup> Z. B. Bleitricyclohexyl, Bleitriphenyl, Bleitri-*o*-xylyl.



Abbild. 1. Schmelzpunkte der Verbindungen  $\text{E}(\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_4$

gend wirksamen Lösungsmittels<sup>7)</sup>) kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen hier noch nicht möglich waren, zogen wir Ergebnisse magnetischer Messungen heran, die aus gleichem Grunde auch nur an kristallisierten Proben vorzunehmen waren. Herr Prof. Dr. W. Klemm hatte die große Freundlichkeit, diese Messungen an seinem Institut durchführen zu lassen. Die Messungen (bei 90°, 195° und 293° absolut.) erweisen VII und VIII als diamagnetisch. Hiernach liegen beide Verbindungen im Gitter nicht monomer vor<sup>8)</sup>, was auch zu der geringen Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln paßt. Die auffallende Lichtabsorption im Sichtbaren muß also andere Ursachen als Radikalnatur haben, indessen erscheint uns ein Deutungsversuch vor genauer Kenntnis der Bindungslängen und -momente verfrüht.

VII und VIII sind übrigens recht empfindlich gegen UV-Bestrahlung: das ungefilterte Licht einer kleinen Projektionsbogenlampe zerstört sie binnen 10–20 Sek., ähnlich wirkt direktes Sonnenlicht; ist Sauerstoff zugegen, so entsteht bei der Photolyse gelbes Bleioxyd · unter Stickstoff bestrahlt, wird Blei abgeschieden. Das ist bei der Darstellung und bei der physikalischen Untersuchung zu beachten<sup>9)</sup>.

### Zur Bildungsweise der Bleibenzyle

Als Darstellungsmethode wandten wir in allen Fällen die von P. Pfeiffer und P. Truskier<sup>10)</sup> in die bleiorganische Chemie eingeführte Umsetzung von Blei(II)-chlorid (das Bromid gibt schlechtere Ausbeuten) mit den entsprechenden Grignard-Verbindungen (am besten den Bromiden) an, mit dem Unterschied, daß das Bleihalogenid in Äther (bzw. Benzol/Äther) suspendiert und die ätherische Lösung der Grignard-Verbindung zugetropft wurde; alle Operationen führten wir unter Kühlung und Ausschluß von Luftsauerstoff sowie von direktem Licht aus. Das von E. Krause<sup>11)</sup> für die Bildung bleiorganischer Verbindungen aus Blei(II)-chlorid und Arylmagnesiumhalogeniden angegebene Schema von Reaktionsfolgen:

- (A)  $\text{PbX}_2 + 2 \text{RMgR} \rightarrow 2 \text{MgX}_2 + \text{PbR}_3$  (rot, ätherlös., sehr sauerstoffempfindlich),
- (B)  $3 \text{PbR}_2 \rightarrow \text{Pb} + (\text{PbR}_3)_2$ ,
- (C)  $2(\text{PbR}_3)_2 \rightarrow \text{Pb} + 3\text{PbR}_4$  (begünstigt durch  $\text{RMgX}$ -Überschuß, höhere Temperatur und (?) feinverteiltes Pb)

bietet auch in unseren Fällen eine brauchbare Diskussionsgrundlage. Die Reaktionsschritte (A) und (B) erfolgen hierbei – erkennbar am Auftreten der charakteristischen Farbänderung und Bleiabscheidung – in jedem Falle.

<sup>7)</sup> Wir sind dabei, als Lösungsmittel eine andere bleiorganische Verbindung mit hinreichend hoher Depressionskonstante ausfindig zu machen. Ebulloskopische Messungen verbietet die Zersetzung der Proben bei höherer Temperatur über längere Zeiten.

<sup>8)</sup> Das ist im Hinblick auf die Raumbeanspruchung des o-Brombenzylrestes beachtlich; ob magnetische Messungen an gelöstem VII und VIII zum gleichen Resultat führen, bleibt noch festzustellen.

<sup>9)</sup> Bleitetrabenzyl ist wesentlich weniger lichtempfindlich; eine Probe zeigte nach 20 Min. langem Bestrahlen mit intensivem Quecksilberlicht (20 cm Lampenabstand) einen gerade noch wahrnehmbaren grauen Anflug.

<sup>10)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **87**, 1126 [1904].

<sup>11)</sup> E. Krause u. M. Schmitz, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 2165 [1919]; E. Krause u. G. Reissaus, ebenda **55**, 888 [1922].

Schritt (C) ist stark abhängig von der Konstitution des jeweiligen organischen Restes<sup>12)</sup>, z. B. wird bei den Verbindungen V und VI diese Stufe so rasch durchlaufen, daß die Zwischenprodukte  $(\text{PbR}_3)_2$  präparativ nicht zu fassen waren; bei VII oder VIII hingegen besteht diese Möglichkeit ohne weiteres, und zwar unter Anwendung genügend großen Bleihalogenid-Überschusses. Hält man umgekehrt das Grignard-Reagens in großem Überschuß, so gelangt man hier unschwer über diese Stufe hinaus, d. h. von VII zu III bzw. von VIII zu IV. Ferner ist die wachsende Sauerstoffempfindlichkeit der Bleitetrabenzyle mit abnehmendem Volumen des orthoständigen Halogens im Benzylrest zu berücksichtigen. Ohne Beachtung der dadurch nötigen Vorsichtsmaßregeln wäre die Isolierung des eigenartigen Bleitetrabenzyls nicht gelungen. Erschwendend war noch die unvermeidliche Beimengung rein organischer Nebenprodukte (vor allem Dibenzyl), die zunächst jede Rein-Kristallisation verhinderte. Wir erreichten die Abtrennung der organischen Begleitstoffe durch Wasserdampfdestillation unter verminderter (Stickstoff-)Druck – Bleitetrabenzyl ist nicht wasserdampfflüchtig.

Die Darstellung von (dimerem) Blei-tris-*o*-chlorbenzyl und Blei-tris-*o*-brombenzyl, die zwar mit geringeren Ausbeuten verlief, war infolge der wesentlich geringeren Löslichkeit und Sauerstoffempfindlichkeit dieser Verbindungen bequemer durchzuführen (s. Versuchsteil).

#### Weitere Versuchsergebnisse und Bemerkungen zur Konstitution

Wie erwähnt, konnten an den Bleibenzylen vom „Tri“-Typ wegen zu geringer Löslichkeit noch keine Aussagen über die Molekulargröße im gelösten Zustande gemacht werden – im kristallisierten Zustande sind sie auf Grund ihres Diamagnetismus wohl als dimer anzusehen. Die Bleibenzylen vom „Tetra“-Typ sind in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, am wenigsten noch in Alkohol – hier sinkt die Löslichkeit mit wachsendem Volumen des orthoständigen Halogens, so daß Blei-tetrakis-*o*-brombenzyl aus Alkohol-Benzolgemisch umkristallisiert werden mußte. Blei-tetrabenzyl zeigte, in Benzol unter Stickstoff gelöst, einfaches Molekulargewicht (gef. 559, 565; ber. 571.7). Von den Tetraverbindungen wurden Blei-tetrakis-*o*-chlorbenzyl und Blei-tetrakis-*o*-brombenzyl auch magnetisch untersucht; wie vorauszusehen, erwiesen sich beide als diamagnetisch. Wie Abbild. 2 zeigt, steigen die Schmelzpunkte der Blei-tetrakis-*o*-halogenbenzyle fast linear mit wachsendem Halogenvolumen (das Jodid ist noch unbekannt) – der Schmelzpunkt des unsubstituierten Bleitetrabenzyls liegt zwar am tiefsten, aber höher als nach linearer Extrapolation zu erwarten.

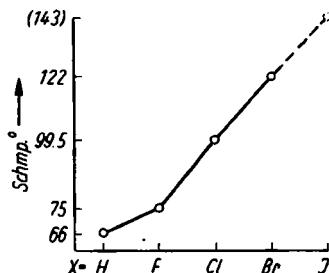


Abbildung 2. Schmelzpunkte der Verbindungen  $\text{Pb}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{X}(\text{o}))_4$

<sup>12)</sup> So findet z. B. auch keine direkte Bildung von Bleitetracyclohexyl oder Bleitetra-*p*-xylyl statt; vergl. hierzu die zahlreichen einschlägigen Arbeiten von E. Krause und Mitarbb. aus den zwanziger Jahren.

Der hohen Luftempfindlichkeit des Bleitetrabenzyls entspricht sein Verhalten zu anderen Oxydationsmitteln: Jod, gelöst in Benzol oder Äther, fällt sofort Blei(II)-jodid, nebenher entsteht stark augenreizendes Benzyljodid. Silbernitrat in Äthanol oxydiert schon in der Kälte, wobei das Silber z.Tl. als Spiegel erscheint, Kaliumpermanganat in Aceton ist unter Abscheidung von

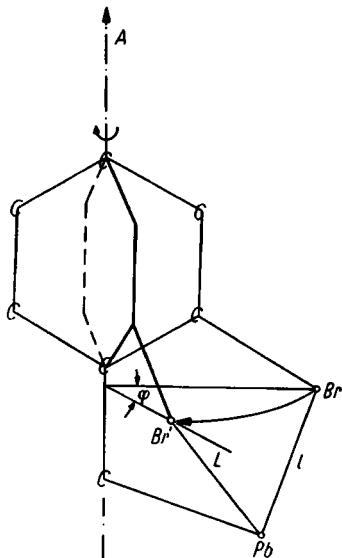
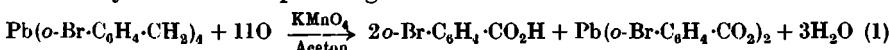


Abbildung. 3. Das Pb-Atom kann aus räumlichen Gründen nur bei *trans*-Lage von Pb und Br in bezug auf die Achse A mit dem Benzolring coplanar sein. Eine mit der Radiensumme ( $r_{Pb} + r_{Br}$ ) verträgliche Mittelpunktsdistanz Pb-Br wird durch Herausdrehen des Benzolrings aus angenommener *cis*-Lage um A und den Winkel  $\varphi$  ( $Br \rightarrow Br'$ ) erreicht<sup>13)</sup>

mit o-ständigen Gruppen von geringerer Elektronenbeweglichkeit, als sie Halogene zeigen (z. B. Alkygruppen), zu untersuchen.

Die Möglichkeit des Heranbringens der vier sperrigen o-Brombenzylgruppen an das Bleiatom erweckte übrigens den Verdacht, daß Isomerisierung stattgefunden habe. Zur Klärung dieser Frage oxydierten wir Blei-tetrakis-o-brombenzyl mit Kaliumpermanganat in Aceton:



<sup>13)</sup> Grob-qualitative Näherung unter Benützung bekannter Atomradien bzw. -abstände bei strukturverwandten Verbindungen. Der „Ausdrehwinkel“ kann bei Blei-o-brombenzyl zu mindestens  $36^\circ$  abgeschätzt werden; damit ist natürlich auch keine freie Drehbarkeit um die Achse A anzunehmen.

<sup>14)</sup> wenn man nicht beträchtliche Valenzwinkelspreizungen gelten läßt.

Mangandioxydhydrat nach etwa 30 Sek. völlig entfärbt. Schwefel in Schwefelkohlenstoff scheidet erst bei dessen Siedetemperatur langsam Bleisulfid ab; Natrium überzieht sich in ätherischer Lösung von Bleitetrabenzyl mit Blei.

Alle mitgeteilten Befunde zeigen deutlich den wachsend stabilisierenden Einfluß von orthoständigem Halogen mit dessen Volumen: bei den „Tri“-Typen gegen weitere Disproportionierung im Sinne von Gl. (C), S. 544, bei beiden Typen gegen oxydierende Einwirkungen.

Aus Modellbetrachtungen läßt sich schließen, daß das Bleiatom um so besser räumlich abgeschirmt wird, je größer das orthoständige Halogenatom im Benzylrest ist, weiterhin, daß das Bleiatom nur bei *trans*-Lage Blei-Halogen in bezug auf die Achse A (vergl. Abbild. 3) mit dem Benzolring coplanar sein kann, wenn das Halogen Cl oder Br ist<sup>14)</sup>. Zufolge der räumlichen, für die Ausbildung eines Koordinationsringes günstigen Stellung von Blei und Halogen zueinander ist, zumindest bei großvolumigem Halogen, an eine Wechselwirkung zwischen beiden Atomen zu denken (lockere Halogenbrückenbindung). Durch den vom Fluor zum Brom hin wachsenden +E-Effekt des Halogens ist aber auch mit zunehmender Veränderung des elektronischen Zustandes der Benzylgruppe zu rechnen, wodurch die Beschaffenheit der Bindung Blei-Benzylrest beeinflußt wird. Zur Prüfung dessen beabsichtigen wir, entsprechende Verbindungen

Die Säure, die wir zu 89,2 % der nach (1) berechneten Menge erhielten, war *o*-Brom-benzoësäure.

Bei Einwirkung von Jod in Äther auf Blei-tetrakis-*o*-brombenzyl entsteht sogleich Blei(II)-jodid neben stark augenreizendem *o*-Brom-benzyljodid. Diese Umsetzung verläuft weitestgehend nach



wir konnten (nach Umkristallisieren aus Wasser) 86,5 % des nach (2) zu erwartenden Bleijodids isolieren.

Unser Dank gilt Hrn. Prof. Dr. W. Klemm für die Durchführung der magnetischen Messungen an seinem Institut, Hrn. H. Biebling für die Ausführung von Analysen sowie dem Zentralamt für Forschung und Technik der DDR für die Bereitstellung von Mitteln.

### Beschreibung der Versuche

Die Darstellung sämtlicher Bleibenzyle erfolgte durch Umsetzung der Grignard-Verbindungen entsprechender *o*-Halogenbenzylbromide<sup>15,16</sup>) mit sorgfältig getrocknetem, feinst gepulvertem Blei(II)-chlorid unter Stickstoff und Ausschluß direkten Lichtes.

1. Blei-tris-*o*-brombenzyl (Hexakis-[*o*-brom-benzyl]-diplumban) (VIII): Eine Grignard-Lösung aus 30 g *o*-Brombenzylbromid<sup>17</sup>) und 3,3 g Magnesium in 150 ccm Äther wird innerhalb von 10 Min. zu einer Suspension von 50 g Blei(II)-chlorid (Mol.-Verhältnis  $\text{PbCl}_2 : \text{o-Br-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Br} \sim 3 : 2$ ) in einer Mischung aus 50 ccm Äther und 50 ccm thiophenfreiem Benzol unter kräftigem Rühren und äußerer Eis/Wasser-Kühlung zugeropft: zuerst intensive Gelbfärbung der Lösung, die über Orange in tiefes Schwarzrot übergeht. Nach Entfernung der Kühlung wird noch 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt; hierbei bildet sich meist ein leichter Bleisäum an der Kolbenwandung. Anschließend kocht man 5 Min. auf dem Wasserbad; dabei wird die Lösung schlagartig farblos bis hellgelb, der Bodenschlamm grünschwarz. Nun werden unter gutem Rühren und Eis-Kühlung vorsichtig 100 ccm kaltes, frisch ausgekochtes dest. Wasser zugetropft, bis die anfangs trübe Ätherlösung plötzlich klar wird. Man destilliert Äther und Benzol i. Vak. (Kapillare mit Stickstoff speisen) ab, bis Wasser überzugehen beginnt. In raschem Arbeitsgange wird jetzt ohne besondere Vorsichtsmaßregeln der graugrüne Bodenschlamm vom Wasser abgesaugt, mehrmals sorgfältig mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen. Den i. Vak. getrockneten, pulverigen Rückstand verarbeitet man möglichst bald wie folgt weiter: Das trockene Pulver wird in einem Kolben unter kräftigem Umschwenken rasch mit ca. 50 ccm Brombenzol aufgekocht, die siedend heiße, rote Lösung so schnell wie möglich durch ein Filter unter Stickstoff in etwa 500 ccm luftfreies Methanol gesaugt. Man wiederholt die Operation mit weiteren Portionen Brombenzol, bis dieses sich nicht mehr kräftig rot färbt. Im Methanol fällt das Blei-tris-*o*-brombenzyl sofort feinkristallin, an Mennige erinnernd, aus. Nach 10 Min. wird vom rasch sich absetzenden Bodenkörper dekantiert, dieser mehrfach mit Methanol aufgeschlämmt, absetzen gelassen, wieder dekantiert, bis keine, evtl. gelblich-weißen Trübungen (durch geringfügige Oxydation verursacht) mehr wahrzunehmen sind (Lupe!). Die Verbindung wird auf einer Jenaer G3-Fritte abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Ausb. etwa 4 g (14 % d.Th., bez. auf *o*-Brombenzylbromid).

<sup>15)</sup> Die Chloride eignen sich wegen leichter Bildung schwerlöslicher Magnesiumchlorid-Ätherate weniger gut, wo ihre Anwendung nicht zu umgehen ist, muß der Ansatz möglichst rasch verarbeitet werden.

<sup>16)</sup> Hierbei tritt unter normalen Grignardierungsbedingungen nur das Seitenkettenhalogen in Reaktion; vergl. J. Meisenheimer, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 720 [1928].

<sup>17)</sup> Dargestellt nach J. Kenner u. J. Wilson, J. chem. Soc. [London] 1927, 1110; Sdp.<sub>4</sub> 97 ± 1°; Sdp.<sub>12</sub> 124 ± 1°.

Orangerotes Pulver, unter dem Mikroskop quadratische, rote Plättchen. Bei langsamer Abkühlung der Brombenzollösung erzielt man merklich größere und demzufolge tiefer rote Kristalle. Statt Brombenzol ist (weniger gut) Xylool zum Umkristallisieren geeignet – die Lösungen zersetzen sich bei höherer Temperatur und Luftzutritt bald.

Kohlenstoff und Wasserstoff wurden im Halbmikroverfahren, das Brom nach Grote-Krekeler (Halbmikro), das Blei nach Aufschluß mit  $H_2SO_4/H_2O_2$  als  $PbSO_4$ , auch aus dem Rückstand sorgfältig geleiteter Verbrennung, bestimmt:

$C_{21}H_{18}Br_3Pb$ (717.3)	Ber. C 35.16 H 2.53 Br 33.42	Pb 28.89
	Gef. C 35.20 H 2.52 Br 33.61, 33.21 Pb 28.71, 28.65	

2. Blei-tris-*o*-chlorbenzyl (Hexakis-[*o*-chlor-benzyl]-diplumban) (VII): Die Darstellung dieser Verbindung war vollkommen analog der von VIII, unter Verwendung der partiellen Grignard-Verbindung aus *o*-Chlorbenzylbromid<sup>18)</sup>. Ausb. durchschnittlich 22% d.Th., bezogen auf *o*-Chlorbenzylbromid. Im Aussehen gleicht VII weitgehend VIII; unter dem Mikroskop orangefarbige Kristallaggregate. In der Kälte in den gebräuchl. Lösungsmitteln nicht löslich.

$C_{21}H_{18}Cl_3Pb$ (583.9)	Ber. C 43.19 H 3.11 Cl 18.22	Pb 35.48
	Gef. C 43.21 H 3.11 Cl 18.18, 18.20 <sup>19)</sup> Pb 35.32, 35.20	

Die Verbindungen VII und VIII zersetzen sich unter Stickstoff oberhalb 170° (Schwarzfärbung) ohne zu schmelzen. Aufbewahrung unter Stickstoff und im Dunkeln ist angezeigt.

#### Magnetische Messung (Institut W. Klemm)

Gemessen wurden die Grammsuszeptibilitäten, die Temperaturen sind absolute.  
(Die  $\chi$ -Werte sind mit 10<sup>4</sup> multipliziert)

Substanz	90°	195°	293°	$\chi_{\text{Mol}}$ gef.	$\chi_{\text{Mol}}$ ber.
Blei-tris- <i>o</i> -brom-benzyl ....	-0.40	-0.40	-0.41	-588	-614

3. Bleitetrabenzyl(I): Aus 64 g Benzylchlorid und 14 g Magnesium stellt man in 300–400 ccm Äther eine Grignard-Lösung her und läßt sie unter guter äußerer Eiskühlung und kräftigem Rühren in eine Suspension von 32 g Blei(II)-chlorid in ca. 100 ccm Äther einfließen (Mol.-Verhältnis  $PbCl_2:C_6H_5-CH_2Cl \sim 1:4.4$ ). Hierauf wird noch 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt, dann kurz aufgekocht. Nach raschem Abkühlen wird unverzüglich (sonst erstarrt die Lösung) unter guter Kühlung und Röhren langsam mit etwa 200 ccm Wasser zersetzt. Nach volliger Zersetzung ist die tiefgelbe Ätherlösung klar, während sich ein klebriger Schlamm in der wäßr. Schicht und an der Kolbenwandung findet. Die Ätherlösung wird rasch in einen stickstoffgefüllten 2-l-Kolben dekantiert, der Rückstand noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, so daß die Äthermenge jetzt 1 l beträgt. Hierzu gibt man 500 ccm ausgekochtes Wasser und destilliert den Äther bei Unterdruck ab (Kapillare mit Stickstoff speisen). Nach Entfernung der Hauptmenge des Äthers schwimmt auf dem Wasser ein gelbes Öl, nun wird die Temperatur des Wasserbades langsam gesteigert, bis bei nicht mehr als 20 Torr etwa 200 ccm Wasser überdestilliert sind. Bei dieser Vak.-Wasserdampfdestillation wird der größte Teil der organischen Nebenprodukte (Benzaldehyd, Toluol, Dibenzyl usw.) entfernt, während das nicht mit Wasserdämpfen flüchtige Bleitetrabenzyl sich als schweres gelbes Öl am Kolbenboden absetzt. Dieses Rohprodukt kristallisiert im Laufe eines Tages unter dem Wasser (Kühlung wirkt dabei beschleunigend), die erstarrte gelbe Masse wird herausgenommen, mit Methanol abgespült, in siedendem Methanol schnell gelöst, die Lösung unter Stickstoff durch Papier gesaugt. Aus der methanolischen Lösung kristallisiert Bleitetrabenzyl in Form großer, gelber Kristallaggregate oder schöner, glänzend-gelber Prismen aus –

<sup>18)</sup> Dargestellt aus *o*-Chlortoluol durch Bromieren bei 125–130° mittels bromdampfbeladenen Luftstromes im Quecksilberlicht; Sdp.<sub>11</sub> 102 ± 1°. Umhalogenierung ist hier nicht zu befürchten; vergl. F. Asinger, J. prakt. Chem. (N.F.) 152, 1 [1939].

<sup>19)</sup> Die Cl-Bestimmung nach Grote-Krekeler verlief hier erst nach Zusatz von Kaliumhydrogensulfat quantitativ.

hält man die Konzentration zu hoch, so erhält man es in öliger Form. Die Kristalle werden unter Stickstoff abgesaugt, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. etwa 30 g (41% d. Th., bez. auf Benzylchlorid). Die Schmelzpunktsbestimmung erfolgte in unter Stickstoff abgeschmolzenen Fischer-Küvetten im Mikroheiztisch Boetius: 65.5–86.5° (korrig.); die erstarrte Probe zeigt nach erneutem Schmelzen den gleichen Wert. Bleitetrabenzyl ist höchst lufempfindlich, gut löslich in organischen Lösungsmitteln, ausgenommen kaltem Alkohol. Aufbewahrung unter Stickstoff im Dunkeln (vergl. auch das auf S. 542/543 Gesagte).

$C_{28}H_{28}Pb$ (571.7)	Ber. C 58.82	H 4.94	Pb 36.24
	Gef. C 58.91, 58.89	H 4.92, 4.98	Pb 36.10, 36.21
	Mol.-Gew. 559, 565	(kryoskop. i. Benzol) <sup>20)</sup>	

4. Blei-tetrakis-*o*-fluorbenzyl (II): Darstellung völlig analog der von I. Das *o*-Fluorbenzylbromid erhielten wir durch Bromieren von nach G. Schiemann<sup>21)</sup> hergestelltem *o*-Fluortoluol mittels eines bromdampfbeladenen Luftstroms bei 110–130° im Quecksilberlicht. Ausb. 45–50% d. Th., bez. auf *o*-Fluortoluol; Sdp.<sub>12</sub> 81 ± 1°. Ein Grignard-Ansatz aus 23.5 g *o*-Fluorbenzylbromid und 3.5 g Magnesium wird mit 8 g Blei(II)-chlorid umgesetzt (Mol.-Verhältnis  $PbCl_2$ : *o*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Br = 1:4.3). Wie bei 3. hat sich auch hier Benzolzusatz wegen Entstehung schwer entfernbaren Nebenprodukte als nachteilig erwiesen, man arbeitet nur in Äther. Nach den gleichen Operationen wie bei 3. erhält man II in Form gelber Nadeln oder Kristallaggregate aus Methanol. Ausb. 6 g (30% d. Th., bez. auf *o*-Fluorbenzylbromid). Schmp. 74–75° (korrig.).

$C_{28}H_{24}F_4Pb$ (643.7)	Ber. C 52.25	H 3.76	Pb 32.22
	Gef. C 52.27, 52.25	H 3.59, 3.59 <sup>22)</sup>	Pb 32.01, 31.98

5. Blei-tetrakis-*o*-chlorbenzyl (III): Darstellung analog der von I mit folgenden Unterschieden: Die Grignard-Lösung aus 25.5 g *o*-Chlorbenzylbromid und 3.5 g Magnesium wurde mit einer Suspension von 8 g Blei(II)-chlorid in einer Mischung aus je 50 ccm Äther und Benzol umgesetzt (Mol.-Verhältnis  $PbCl_2$ : *o*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Br = 1:4.3). Vor der Zersetzung mit Wasser wird 15 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt (Disproportionierung erfolgt schwieriger!). Ausb. 7 g (33% d. Th., bez. auf *o*-Chlorbenzylbromid). Gelbe Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 99.5° (korrig.).

$C_{28}H_{24}Cl_4Pb$ (709.5)	Ber. C 47.40	H 3.41	Cl 19.99	Pb 29.21
	Gef. C 47.41, 47.37	H 3.39, 3.40	Cl 19.96	Pb 29.05, 29.01

6. Blei-tetrakis-*o*-brombenzyl(IV): Darst. analog der von III. Ein Grignard-Ansatz aus 31 g *o*-Brombenzylbromid und 3.5 g Magnesium wird mit 8 g Blei(II)-chlorid umgesetzt (Mol.-Verhältnis  $PbCl_2$ : *o*-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Br ~ 1:4.3). Vor Zersetzung mit Wasser muß 1/2–1 Stde. unter Rückfluß gekocht werden (hier besonders erschwerte Disproportionierung). Das Rohprodukt wird zur Reinigung in wenig warmem Benzol gelöst, die Lösung filtriert, auf das 3fache Volumen mit warmem Methanol verdünnt. Nach dem Abkühlen kristallisieren gelbe Prismen vom Schmp. 122° (korrig.). Ausb. 5 g (18% d. Th., bez. auf *o*-Brombenzylbromid).

$C_{28}H_{24}Br_4Pb$ (887.3)	Ber. C 37.90	H 2.72	Br 36.02	Pb 23.36
	Gef. C 37.94, 37.87	H 2.73, 2.72	Br 35.98	Pb 23.32, 23.28

Abbau von IV mit Jod: Eine Lösung von 907.6 mg IV in Äther wurde solange mit äther. Jodlösung versetzt, bis die Jodfarbe bestehen blieb. Das entstehende *o*-Brombenzyljodid machte sich durch seine stark augenreizende Wirkung bemerkbar, während Blei(II)-jodid als gelber Niederschlag ausfiel; es wurde abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 408.1 mg reines PbJ<sub>2</sub> (86.5% d. Th.).

<sup>20)</sup> Die Ausführung der Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen erfolgte unter Beachtung der gleichen Vorsichtsmaßregeln wie im Falle der aluminiumorganischen Innerkomplexe. Vergl. G. Bähr u. G. E. Müller, *Chem. Ber.* 88, 251 [1955].

<sup>21)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1798 [1929].

<sup>22)</sup> Die wenig genauen H-Werte sind durch den störenden Fluorgehalt der Substanz verursacht.

Abbau von IV mit Kaliumpermanganat in Aceton: In die Lösung von 618.7 mg IV in 100 ccm Aceton wurden 2.2 g  $\text{KMnO}_4$  hineinextrahiert. In der Siedehitze ging die Oxydation rasch vor sich. Man gab 50 ccm kaltgesättigte währ. Natriumcarbonatlösung zu und destillierte bis zur Trockne. Der Rückstand wurde mit verd. Perchlorsäure angesäuert und zweimal ausgeäthert. Nach dem Eindunsten der mit entwässertem Natriumsulfat getrockneten Lösung kristallisierte man den Rückstand aus wenig Wasser um und erhielt 498.5 mg *o*-Brom-benzoësäure vom Schmp. 149.5° (89.2% der nach Gl. (1) zu erwartenden Menge).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$  (201.0) Ber. C 41.82 H 2.51 Br 39.75 Gef. C 41.56 H 2.55 Br 39.72

Magnetische Messung (Institut W. Klemm)

(Die  $\chi$ -Werte sind mit  $10^6$  multipliziert, die Temperaturen absolute)

Substanz	90°	195°	293°	$\chi_{\text{Mol}}$ gef.	$\chi_{\text{Mol}}$ ber.
Blei-tetrakis- <i>o</i> -chlorbenzyl ...	-0.46	-0.46	-0.49	-347	-356

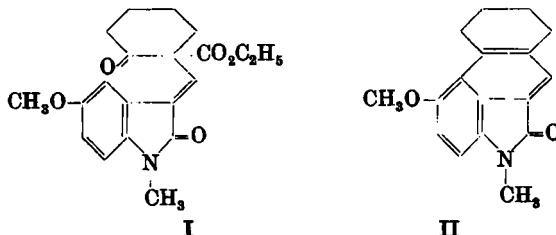
84. Hans Plieninger und Tadashi Suehiro: Indolderivate, II. Mitteil.<sup>1)</sup>: Cyclisierungen in der Indolreihe

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 22. Januar 1955)

Es wird gezeigt, daß Skatylketone, die in der 5-Stellung des Indolringes eine Oxyfunktion tragen (IX und X), sich mit Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Bromwasserstoff-Eisessig in eine tetracyclische Verbindung XIII überführen lassen.

Vor kurzem<sup>2)</sup> konnte nachgewiesen werden, daß das Oxindolketon I mit Schwefelsäure leicht in ein Naphthostyrilderivat II übergeht.



Ähnliche Cyclisierungsversuche in der Indolreihe<sup>3)</sup> waren bisher erfolglos. Eine Arbeit von J. A. Barltrop und D. A. H. Taylor<sup>4)</sup>, in der über Kondensationsversuche in der Indolreihe mit dem gleichen Ziel berichtet wird, veranlaßt uns, unsere Versuche mit 5-oxysubstituierten Indolderivaten bekannt zu geben.

Indol-carbonsäuren-(2) sind für derartige Umsetzungen besonders geeignet, da die reaktive 2-Stellung blockiert ist und die Verbindungen gut kristallisieren.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: Chem. Ber. 87, 228 [1954].

<sup>2)</sup> H. Plieninger u. E. Castro, Chem. Ber. 87, 1760 [1954].

<sup>3)</sup> H. Plieninger, Chem. Ber. 86, 404 [1953].

<sup>4)</sup> J. chem. Soc. [London] 1954, 3399.