

Unsere Versuche, auf diesem und anderen Wegen zu wohl charakterisierten Derivaten zu gelangen, etwa analog wie dies beim Chlorkohlensäureester möglich ist, sind nicht sonderlich erfolgreich gewesen, so daß wir außer den oben mitgeteilten Tatsachen leider keine weiteren Beweise für die Existenz der Chlorsulfinester erbringen konnten.

Es sind von uns dann noch Versuche ausgeführt worden, den Chlorsulfinbenzyl- und -phenylester darzustellen; sie waren erfolglos, weil die Siedepunkte dieser Stoffe auch unter vermindertem Druck so hoch lagen, daß bei der Fraktionierung Zersetzung eintrat.

43. Julius Tafel: Ungesättigte Bleialkyle.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 23. Januar 1911.)

Vor einigen Jahren habe ich mitgeteilt¹⁾, daß sich bei der elektrolytischen Reduktion von Ketonen an Quecksilberelektroden unter Umständen reichliche Mengen von Quecksilberdialkylen bilden, denen eine andere, ihrer Natur nach nicht näher untersuchte, sehr zersetzliche, quecksilberhaltige Substanz beigemischt ist. Ich habe damals erwähnt, daß auch an Bleikathoden ähnliche wasserunlösliche Öle auftreten. Diese bleihaltigen Produkte fallen durch eine intensive, braunrote, bromähnliche Farbe auf; sie sind weit weniger beständig und bilden sich in viel geringerer Menge, als die Quecksilberverbindungen.

Hr. Dr. Georg Renger²⁾ hat vor zwei Jahren auf meine Veranlassung, aber in meiner Abwesenheit diese Produkte einer näheren Untersuchung unterzogen und insbesondere die Bedingungen festgestellt, unter welchen genügende Mengen eines solchen Öls aus Aceton gewonnen werden können. Er hat dann die Methode auf Methyl-äthyl-keton und Diäthyl-keton angewendet³⁾. Aus dem Aceton-Produkt hat Renger durch Einwirkung von Brom in reichlicher Menge Diisopropylblei-dibromid, $(C_3H_7)_2PbBr_2$, erhalten, und er schloß hieraus, daß das Öl in der Hauptsache aus Tetraisopropylblei bestehe.

¹⁾ B. 39, 3626 [1906].

²⁾ Dissertation, Würzburg 1909.

³⁾ Siehe die folgende Abhandlung. Inzwischen (B. 42, 3146 [1909]) habe ich die Bildung eines roten Öles auch am Isoamyl-methyl-keton beobachtet.

⁴⁾ A. 109, 223 [1859] und 112, 226 [1859].

Dieser Schluß erscheint unsicher, weil bisher aus Tetraalkylblei-Verbindungen wohl eine Reihe von Trialkylblei-Verbindungen, aber in keinem Fall eine Dialkylblei-Verbindung gewonnen worden ist. Andererseits blieb durch diesen Schluß die Natur der rotbraunen Verbindungen unberührt, da die Tetraalkylderivate des Bleis farblos sind. Ich hielt es daher für notwendig, die Arbeit auf eine breitere Grundlage zu stellen, und habe dies, vielfach durch Krankheit gehemmt, im vergangenen Semester getan. Ich veröffentliche jetzt die gewonnenen Resultate, trotzdem sie noch keine vollkommene Aufklärung bringen, weil mir eine Fortsetzung der Arbeit in absehbarer Zeit nicht möglich sein wird. Bei den neuen Versuchen hat mich Hr. Wilhelm Schepss als Assistent mit unermüdlichem Eifer unterstützt, wofür ich ihm warmen Dank sage. Den Anteil Rengers werde ich im experimentellen Teil besonders kenntlich machen.

Wir haben zunächst versucht, reines Tetraisopropylblei nach der Methode von Buckton⁴⁾ aus Zinkisopropyl darzustellen, um dasselbe mit dem aus Aceton gewonnenen Öl zu vergleichen. Wir hatten jedoch nicht den gewünschten Erfolg, wohl deshalb, weil das Bleiisopropyl noch wesentlich zersetzlicher ist, als Bleiäthyl. So war ich also auf den Vergleich mit letzterem angewiesen. Es ergab sich, daß bei der Einwirkung von Brom auf Tetraäthylblei neben großen Mengen Triäthylbleimonobromid in der That auch Diäthylbleidibromid gewonnen werden kann, aber doch nur in untergeordneter Menge. Das meiste geht bei der Einwirkung von mehr als 1 Mol. Brom in Bleibromid über. Das Diäthylbleidibromid zeigt ganz analoge Eigenschaften, wie das von Renger aus Aceton gewonnene Isopropylprodukt.

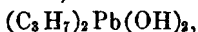
Die Rengersche Annahme, daß sich das von ihm isolierte Bromid nach der Gleichung



aus Tetraalkylblei gebildet habe, ist also wahrscheinlich für einen Teil des Bromids richtig. Aber meine weiteren Befunde lassen keinen Zweifel bestehen, daß ein anderer Teil des Bromids einer anderen Quelle entstammt, nämlich durch Addition von Brom an eine in dem roten Öl enthaltene ungesättigte Bleiverbindung entsteht. Den Beweis hierfür erblicke ich darin, daß dieses Öl gierig Sauerstoff aufnimmt¹⁾, wobei die rote Farbe verschwindet und ein stark basischer Körper auftritt, der beim Neutralisieren mit Bromwasserstoffsäure Diisopropylbleidibromid liefert.

¹⁾ Tetraalkylblei hat diese Eigenschaft nicht; vergl. Frankland und Lawrence, J. pr. 35, 244 [1879].

Das letztere erscheint demnach als das bromwasserstoffsäure Salz einer bisher unbekanntem Base,



von der wir noch eine Anzahl anderer Salze dargestellt haben. Dieser Salzreihe kommt insofern Interesse zu, als sie sich von den bisher bekannten Alkylbleisalzen prägnant unterscheidet und größere Übereinstimmung mit den gewöhnlichen Bleisalzen zeigt, als die letzteren. So ist auch die entsprechende Base gleich dem Bleihydroxyd in überschüssigem Alkali löslich, während das Trialkylbleihydroxyd aus der alkalischen Lösung seiner Salze abdestilliert werden kann. Die neuen Dialkylbleisalze sind ferner viel weniger flüchtig, als die Trialkylbleisalze.

Neben der ungesättigten Verbindung ist in dem öligen Produkt der Reduktion von Aceton an Bleielektroden Tetraisopropylblei in reichlicher Menge vorhanden, denn die mit Sauerstoff gesättigte und mit verdünnten Säuren von der entstandenen Base befreite Substanz zeigt dem Tetraäthylblei ganz analoge Eigenschaften und liefert insbesondere mit konzentrierter Halogenwasserstoffsäure Triisopropylbleimonohalogenide. Diese sind aber noch weniger beständig, als die entsprechenden Äthylverbindungen, so daß sie sich zum Studium dieser Verbindungsreihe weniger eignen, als die letzteren.

Die einfachste Erklärung für die geschilderten Befunde bietet die Annahme, daß der ungesättigte Bestandteil unseres roten Öles Diisopropylblei¹⁾ sei, und daß dem letzteren die intensive bromähnliche Farbe zukomme.

Ungesättigte Bleialkyle (»Radikale«) haben zweifellos schon Löwig²⁾ und Klippel³⁾ unter den Händen gehabt in einem Produkt, das aus Jodäthyl und Bleinatrium gewonnen war und das sich gegen Sauerstoff ähnlich verhielt, wie unser Öl. Aber ihr Produkt, das ohne Zweifel ebenfalls zum großen Teil aus Tetraäthylblei bestand⁴⁾, war farblos, und andererseits lieferte die durch Oxydation entstandene Base beim Neutralisieren mit Salzsäure Triäthylbleichlorid. Der un-

¹⁾ Entsprechend wäre in den eingangs erwähnten zersetzlichen Quecksilberverbindungen Monoalkylquecksilber zu vermuten.

²⁾ A. 88, 318 [1853] oder J. pr. 60, 304. ³⁾ J. pr. 81, 287 [1860].

⁴⁾ Vergl. Ghira (Atti d. R. Acc. d. Lincei Rdct. [5] 2, II. Sem. [1893], 216). Ghira hat bei der Wiederholung der Versuche von Buckton und Klippel nicht die gleichen Erscheinungen beobachtet, wie diese, hält daher ihre Angaben für irrtümlich und glaubt, daß sie nur unreines Tetraäthylblei in Händen gehabt haben. Die Befunde Klippels bei der Oxydation seines Produktes lassen jedoch meines Erachtens einen solchen Schluß nicht zu. Vielleicht hängt der Verlauf der Reaktion zwischen Bleinatrium und Jodäthyl

gesättigte Bestandteil war also wahrscheinlich, wie die Entdecker auch angenommen haben, Triäthylblei. Eine Andeutung, daß auch Diäthylblei bei dieser Reaktion sich bilde, findet sich in den genannten Arbeiten nicht, und die letzteren würden also der Annahme, daß die Bleialkyle rot gefärbt seien, nicht entgegenstehen.

Trotzdem hege ich gegen diese Annahme Bedenken, und es erscheint mir möglich, daß die roten Produkte der Elektrolyse komplizierter zusammengesetzt sind. Dafür spricht, wenn auch nicht zwingend, daß bei der Oxydation des roten Öles mit Sauerstoff sich neben der metallorganischen Base stets auch Bleioxyd und Bleisuperoxyd bilden. Es möchte also sein, daß die roten Produkte noch bleireicher sind, als die Dialkylverbindungen. Prüfwert erscheint mir die Hypothese, daß es sich um kolloidale Lösungen metallischen Bleis in dem Gemisch von Dialkyl- und Tetraalkylblei handle.

Erste Bedingung für eine völlige Klärung der Sachlage wird eine vollständige Analyse des bleihaltigen Öles sein. Wir haben es aber bisher nicht erreicht, das Öl vollkommen von nicht bleihaltigen Bestandteilen, als welche Aceton und seine Reduktionsprodukte in Betracht kommen, zu befreien. Zu diesem Zwecke, sowie zur Ermöglichung der Analyse der ungemein luftempfindlichen und an sich wenig stabilen Substanz wird eine wesentlich kompliziertere Apparatur notwendig sein, als ich sie bisher angewendet habe.

Experimentelles.

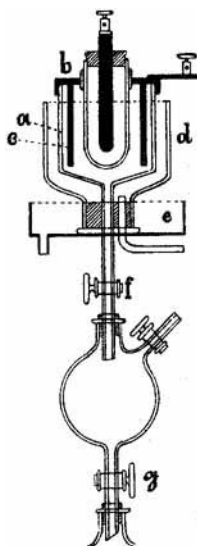
Apparat und Verfahren.

Die Luftempfindlichkeit der ungesättigten Bleialkyle macht es notwendig, den Kathodenraum während der Elektrolyse gegen die

in hohem Maße von geringen Beimengungen der Legierung ab. Daß Löwig wie Klippel über die Natur ihres Produktes nicht ganz klar waren, scheint mir allerdings sicher. Sie erhielten beide durch Oxydation an der Luft Triäthylbleicarbonat. Klippel hebt aber die schlechte Ausbeute bei diesem Verfahren besonders hervor und schiebt sie auf die Flüchtigkeit des Produktes. Beide Forscher haben die anderen Trialkylbleisalze über das Nitrat weg dargestellt, und das letztere erhielten sie durch Behandeln des Ausgangsmaterials mit Silbernitrat, wobei sich Silber abscheidet. Wir haben uns aber überzeugt, daß Silbernitrat auch auf reines Tetraäthylblei unter Abscheidung von Silber und Bildung von Triäthylbleinitrat einwirkt. Es ist also zu vermuten, daß die Hauptmenge des Löwig-Klippelschen Nitrats aus Tetraäthylblei gebildet war. Gleiches gilt für das Triäthylbleijodid, das Klippel durch Einwirkung von Jod auf sein Öl erhielt und ebenfalls zur Darstellung der Base verwendete. Denn auch Jod wirkt, wie wir uns überzeugt haben, auf Tetraäthylblei sehr energisch unter Verdrängung einer Äthylgruppe ein.

Atmosphäre abzuschließen ¹⁾, andererseits war es wünschenswert, die Vorgänge an der Kathode beobachten zu können. Ich habe dies durch den nebenstehend skizzierten Apparat erreicht, welcher zugleich eine Kühlung des Kathodenraumes und das Ablassen des gebildeten und am Boden angesammelten Öls ohne Unterbrechung der Elektrolyse gestattet.

Der Kathodenraum besteht aus einem Glasgefäß *a* von 75 mm Durchmesser mit trichterförmigem Boden. Der Trichterhals ist mit einem Hahn versehen. Auf dieses Gefäß ist ein ringförmiger Bleideckel (*b*) mit übergreifendem Rand aufgepaßt, in welchen durch Gummi isoliert als Anodenraum eine Porzellanzelle mit halbkugeligem Boden (30 mm Durchmesser) eingesetzt ist. Außerdem hat der Deckel Öffnungen für ein Thermometer und ein Gaszuleitungsrohr, durch welches während der Elektrolyse ein langsamer Kohlensäurestrom auf den Boden des Kathodenraumes geleitet wurde. Dadurch gelang es, den Luftzutritt zum Kathodenraum völlig zu verhindern, trotzdem der Bleideckel nicht aufgeklüftet war und also jederzeit abgenommen werden konnte. Als Kathoden waren an dem Deckel 6 Bleistreifen (*c*) von 10 mm Breite und 2.5 mm Dicke gleichmäßig verteilt angelötet, welche am unteren Ende keilförmig zugespitzt waren. Sie wurden vor Beginn des Versuchs mit Salpetersäure angeätzt und mit Wasser abgespült. Sie werden bei den Versuchen allmählich aufgelöst, bleiben dabei blank und zeigen die kristallinische Struktur. Als Anode diente ein Bleizylinder von 10 mm Dicke. Er wurde bei diesen Versuchen auffallend stark angegriffen, was ohne Zweifel mit dem Eintreten von organischer Substanz in den Anodenraum zusammenhängt. Die Anodenflüssigkeit war 20-prozentige Schwefelsäure.



Die Optima der Temperatur und der Säurekonzentration im Kathodenraum für die Ausbeute an rotem Öl hat Renger (s. oben) durch eine Reihe von Versuchen im offenen Apparat zu 45° und 20% festgestellt. Wir haben daher den Kathodenraum mit 200 ccm einer Lösung von 60 g Aceton ²⁾ in 20-prozentiger Schwefelsäure beschickt und, wenn nötig, während der Elektrolyse mit dieser Mischung nachgefüllt. Die Stromstärke war 4 Amp. bei ca. 80 qcm Kathodenfläche. Die Temperatur hielten wir durch zeitweilige Wasserkühlung auf 45–50°. Das Kühlsystem bestand aus einem Glas-

¹⁾ Renger (s. oben) hat im offenen Apparat gearbeitet. Da sich bei der Elektrolyse ständig Wasserstoff entwickelt, ist auch dabei ein Erfolg nicht ausgeschlossen, ein großer Teil der ungesättigten Verbindung wird aber dann schon im Kathodenraum oxydiert.

²⁾ Bei den höheren Ketonen müssen alkoholhaltige Lösungen verwendet werden.

mantel *d*, in welchen von unten Wasser eintrat und aus einem Sammelgefäß (*e*) aus Weißblech.

Kurz nach Stromschluß überziehen sich die Kathoden mit rotem Öl, welches während der Elektrolyse zumeist von Wasserstoffbläschen verdeckt ist, aber sichtbar wird, wenn für kurze Zeit der Strom unterbrochen wird. Ein Teil des Öls wird in jedem Fall von den Gasblasen an die Oberfläche getragen und bei Luftzutritt dort verändert. Wenn durch einen Kohlensäurestrom die Flüssigkeit in steter Bewegung gehalten wird, geht nur ganz wenig Öl an die Oberfläche, die Hauptmenge läuft an den Bleistreifen herab, tropft allmählich von denselben ab und sammelt sich am Boden an, allerdings vermischt mit einem weißen Niederschlag, der wohl zumeist aus Bleisulfat besteht. Die Menge des Öls betrug pro Stunde 0.5—1 g. Wir haben den Apparat mehrmals tagelang im Betrieb gehalten. In diesem Fall krystallisierten beim Erkalten der Kathodenflüssigkeit große Mengen Pinakonhydrat aus.

Reinigung des Reaktionsprodukts.

Zur Trennung von dem weißen Niederschlag wird das Öl zweckmäßig mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, in welcher sich der erstere glatt auflöst. Wir haben dann mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Um all diese Operationen unter Luftabschluß vornehmen zu können, haben wir ein System von 3 in einander gesteckten Tropftrichtern mit kurz abgeschnittenem Hals benutzt, von denen jeder oben noch ein Hahnrohr trug (s. Figur). Der oberste dieser Trichter wurde mit 10-prozentiger Lauge beschickt und mit dem Hahnrohr des Kathodenraums luftdicht verbunden. Dann wurde bei geöffnetem Hahn *g* von unten her durch die Kalilauge ein kräftiger Wasserstoffstrom gestrieben und nachdem die Luft verdrängt war unter fortgesetztem Durchleiten von Wasserstoff das angesammelte Öl in die Lauge einfließen gelassen, wobei es durch den Gasstrom in der Flüssigkeit verteilt wurde und der Niederschlag sofort verschwand. Dann wurden die Hähne geschlossen und nachdem der zweite, mit Wasser beschickte Tropftrichter in gleicher Weise mit Wasserstoff luftfrei gemacht war, das Öl in denselben abgelassen. Der dritte Tropftrichter war von vornherein mit geglühtem Natriumsulfat beschickt und wurde ebenso behandelt. Die Filtration endlich geschah in einem geeigneten Gefäß im Kohlensäurestrom durch ein Papierfilter.

Eigenschaften des Reaktionsproduktes.

Das gereinigte Produkt ist ein ziemlich dickflüssiges Öl von der ungefähren Farbe des Broms und wie dieses nur in ganz dünnen Schichten durchsichtig. In offenen Gefäßen läßt es sich schlecht umgießen oder filtrieren, weil es an den Gefäßwänden haften bleibt. Diese Erscheinung wird aber nur durch die Wirkung des Luftsauerstoffs hervorgerufen und ist nicht zu bemerken, wenn unter Luftabschluß operiert wird.

Das Öl riecht höchst unangenehm und weit intensiver als reines Bleitetraäthyl. Es ist auch unter Luftabschluß und bei gewöhnlicher

Temperatur nicht sehr beständig, zersetzt sich vielmehr im Dunkeln langsam, rascher im Licht unter Abscheidung von grauem schwammigem Blei und Entbindung eines Gases. Dabei verschwindet die braune Farbe allmählich. Bei einer im zerstreuten Tageslicht im verschlossenen Glasgefäß aufbewahrten Probe war dies in 8 Tagen vollkommen erreicht. Als dann mit Äther aufgenommen und vom Blei filtriert wurde, hinterließ dieser ein goldgelbes Öl, das seinem ganzen Verhalten nach in der Hauptsache aus Tetraisopropylblei bestand.

Bei raschem Erhitzen zersetzte sich das rote Öl gegen 150° unter Ausstoßen einer Wolke fein verteilten Bleis; aber bei dem Versuch, es im Vakuum zu destillieren, trat schon bei 85° Badtemperatur langsam Zersetzung ein (Renger).

In Wasser ist das Öl unlöslich, in Alkohol und Aceton löst es sich ziemlich schwer; dagegen ist es in Amylalkohol, Äther, Essigester, Petroläther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff in jedem Verhältnis mischbar.

An freier Luft überzieht sich das Öl sehr rasch mit einer gelbbraunen, stark alkalisch reagierenden Haut. Entzündet verbrennt es mit schwach leuchtender, blau geränderter Flamme ruhig ab. Mit Halogenen reagiert es unter starker Wärmeentwicklung, die sich bis zur Feuererscheinung und Explosion steigern kann.

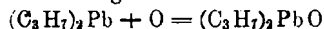
Gegen Laugen ist das Öl indifferent. Mit konzentrierter Salzsäure an der Luft verrieben, wird es rasch in eine gelbe Salzmasse verwandelt.

Derivate des Diisopropylbleioxyds.

Gewinnung der Base durch Oxydation und ihre Umwandlung ins Bromid.

Wenn man das rote Öl, mit einem indifferenten Lösungsmittel verdünnt, mit Sauerstoff schüttelt, so nimmt es denselben zuerst gierig, dann immer langsamer auf, und die rote Farbe macht allmählich einer hellgelben Platz. Die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme scheint in hohem Maße von der Temperatur abzuhängen.

Die Gesamtmenge des absorbierten Sauerstoffs haben wir bei einem Versuch in amylnalkoholischer Lösung in dem Apparat bestimmt, welchen Hr. Prof. Manchot bei seinen Gasabsorptionsversuchen verwendet und den er uns in dankenswerter Weise zur Verfügung stellte. Wir fanden bei 0° pro g Öl eine Absorption von 7.8 ccm (korr.). Das würde unter der Annahme, daß der Sauerstoff nach der Gleichung:



verbraucht werde, einem Gehalt des Öls an Dialkylblei von etwa 20% entsprechen.

Während der Sauerstoffaufnahme trübt sich die Flüssigkeit, und bei längerem Stehen scheidet sich ein schleimiger, schlecht filtrierender Niederschlag ab, dessen Farbe von der Reaktionstemperatur abhängt, bei 0° etwa gleich der des Bleioxyds, bei Zimmertemperatur aber hellbraun ist. Seine Menge betrug bei einer Reihe von Versuchen übereinstimmend ca. 10% des angewendeten Öls. Der Niederschlag hat keine konstante Zusammensetzung, enthält nur wenig organische Substanz (in einem Fall 3.5% Kohlenstoff, 1.1% Wasserstoff), entwickelt mit Salzsäure sofort Chlor und besteht wahrscheinlich in der Hauptsache aus einem Gemenge von Bleioxyd und Bleisuperoxyd mit wenig metallorganischem Oxyd, dem er eine kräftige alkalische Reaktion verdankt. Ein Teil des vom Öl aufgenommenen Sauerstoffs ist also jedenfalls nicht zur Bildung von organischem Oxyd verbraucht worden, so daß die oben erwähnte Gehaltsberechnung unsicher ist.

Das Filtrat von dem Superoxyd enthaltenden Niederschlag reagiert stark alkalisch¹⁾. Es enthält die Hauptmenge des gebildeten metallorganischen Oxyds neben unverändertem Tetraisopropylblei. Um beide zu trennen, haben wir unter kräftigem Schütteln mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure oder mit verdünnter Essigsäure versetzt, bis die alkalische Reaktion verschwunden war. Nach dem Verbrauch an Salzsäure hätten in einem Falle ca. 25% des Öls aus Diisopropylblei bestanden, aber diese Berechnung ist nicht ganz sicher, weil das Tetraisopropylblei auch schon von sehr verdünnter Salzsäure angegriffen zu werden scheint. Wir haben daher bei späteren Versuchen Essigsäure (in geringem Überschuß) verwendet, mit der sich wiederum eine scharfe Titration nicht durchführen ließ. Um das gebildete Salz aus dem indifferenten Lösungsmittel zu entfernen, mußten wir dieses wiederholt mit Wasser durchschütteln. Wird die wäßrige Lösung mit überschüssigem Bromkalium versetzt, so fällt (meist sofort) das Diisopropylbleibromid in charakteristischen Nadeln aus.

Bei einem Versuch, in welchem 4.2 g Öl in 40 g Essigester bei Zimmertemperatur 24 Stunden mit Sauerstoff geschüttelt und die Base mit Essigsäure²⁾ neutralisiert worden war, wurden 1.4 g Bromid erhalten. Dieses haben wir, um einen Anhaltspunkt für seine Einheitlichkeit und somit für die Menge der vorhanden gewesenen Base zu gewinnen, ohne weitere Reinigung im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

¹⁾ An der Luft oder rascher beim Einleiten von Kohlensäure trüben sich diese Lösungen und scheiden ein Carbonat ab, welches beim Erhitzen verpufft. Es gelingt aber nicht, durch Einleiten von Kohlensäure die Base vollständig aus der Lösung abzuscheiden.

²⁾ Die verbrauchte Säuremenge ließ unter der Annahme, daß 1 Mol. Dialkylblei 1 Mol. Essigsäure entspreche, auf einen Dialkylblei-Gehalt des Öls von etwa 28% schließen.

0.3415 g Sbst.: 0.1967 g CO₂, 0.1014 g H₂O. — 0.1584 g Sbst.: 0.1056 g PbSO₄. — 0.2007 g Sbst.: 0.1594 g AgBr. — 0.1649 g Sbst.: 0.1323 g AgBr. — 0.3571 g Sbst.: 0.2886 g AgBr.

C₆H₁₄Br₂Pb. Ber. C 15.90, H 3.09, Pb 45.70, Br 35.32.

Gef. » 15.71, » 3.32, » 45.53, » 33.80, 34.14, 34.39.

Das Salz bestand also aus fast reinem Diisopropyl-bleidibromid, und die erreichte Ausbeute deutet darauf, daß im roten Öl zum mindesten 21.5 % Diisopropylblei enthalten waren.

Bei einigen anderen, ebenfalls in Essigesterlösung ausgeführten Versuchen haben wir die oxydierten und von der Base befreiten Lösungen im Vakuum bei 40° destilliert. Es hinterblieb ein schwach gelb gefärbtes Öl, aus welchem sich beim Stehen wenig Krystalle abschieden. Das Öl zeigte alle Eigenschaften der Tetraalkylbleiverbindungen und wurde beim Verreiben mit starker Salzsäure unter Blasenbildung und Entwicklung eines mit schwach leuchtender Flamme brennenden Kohlenwasserstoffs in einen fast farblosen Krystallbrei ungewapdelt. Er wurde nach Zugabe von Wasser abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum auf Ton getrocknet. 2.8 g des Ölrückstands lieferten in einem Fall 2.4 g schwach gelbes Salz, das, in 9 Tln. kochendem Methylalkohol gelöst, nach Zugabe von 18 Tln. heißen Wassers beim Erkalten auskrystallisierte (2 g). Beim Trocknen im Vakuum ging die gelbe Farbe in hellbraun über. Nach der Analyse lag in der Hauptsache Triisopropyl-bleimonochlorid (s. unten) vor.

0.5526 g Sbst.: 0.5284 g CO₂, 0.2516 g H₂O. — 0.2946 g Sbst.: 0.1091 g AgCl.

C₉H₂₁PbCl. Ber. C 29.07, H 5.65, Cl 9.54.

Gef. » 26.08, » 5.09, » 9.16.

Diisopropyl-bleidibromid, Gewinnung durch Bromierung.

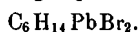
Brom wird von den Lösungen des roten Öls zuerst sofort, später etwas langsamer unter allmählicher Umwandlung der tief braunroten Farbe in lichtiges Gelb gebunden. Aber auch bei vorsichtigem Bromzusatz läßt sich die Reaktion nicht so leiten, daß ausschließlich Addition von Brom an die vorhandene ungesättigte Bleialkylverbindung stattfindet. Es wird vielmehr stets etwas und zwar je nach den Bedingungen mehr oder weniger Tetraisopropylblei angegriffen und wie es scheint in der Hauptsache in Bromblei übergeführt¹⁾. Zweifellos

¹⁾ Sicher verläuft die Addition wesentlich rascher als die Substitution; der Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten ist aber doch nicht groß genug, daß eine Titration der ungesättigten Verbindung mit Brom ausführbar wäre.

bildet sich auch etwas Triisopropylblei-monobromid; es ist uns aber nicht gelungen, das sehr unbeständige Salz aus dem Gemenge mit Diisopropyl-bleidibromid und Bleibromid in reiner Form zu gewinnen.

Um das Dibromid zu gewinnen, bromiert man am besten in Äther-(Renger) oder Essigesterlösung unter guter Kühlung, bis das Brom etwas langsamer verschwindet, verdunstet das Lösungsmittel und trennt das Dibromid vom Bromblei durch Lösen in heißem Alkohol oder besser Essigester. Zur Analyse wurde das Salz mehrmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet.

0.2094 g Sbst.: 0.1224 g CO₂, 0.0562 g H₂O. — 0.3054 g Sbst.: 0.1698 g CO₂, 0.0758 g H₂O. — 0.2068 g Sbst.: 0.1388 g PbSO₄. — 0.3560 g Sbst.: 0.2385 g PbSO₄. — 0.1236 g Sbst.: 0.1030 g AgBr. — 0.3852 g Sbst.: 0.3239 g AgBr.



Ber. C 15.90, H 3.09, Pb 45.70, Br 35.32.

Gef. » 15.94, 15.16, » 3.00, 2.78, » 45.84, 45.75, » 35.46, 35.78.

Das Diisopropyl-bleidibromid (Renger) ist frisch bereitet eine verfilzte Masse seidenglänzender Nadeln von der Farbe der Rohseide. Es riecht unangenehm, aber schwach metallisch. Schon bei Zimmertemperatur im Dunkeln zersetzt es sich ziemlich rasch, so daß es nach wenigen Tagen in Alkohol nicht mehr klar löslich ist, sondern Bleibromid zurückläßt. Bei längerem Aufbewahren verliert es die organischen Bestandteile vollständig. Im Licht wird es weiß, später, insbesondere im direkten Sonnenlicht, grau. Bei langsamem Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen zersetzt es sich allmählich unter Graufärbung, bei raschem Erhitzen dagegen plötzlich unter Ausstoßung einer dichten Wolke feinverteilten Bleis. Das Salz löst sich leicht in heißem Alkohol und Essigester, viel schwerer in kaltem Alkohol, Essigester und in Äther, nur ganz wenig in Wasser und Tetrachlorkohlenstoff.

Diisopropyl-bleidichlorid.

Das Salz kann gewonnen werden durch Neutralisieren der durch Oxydation des roten Öls gewonnenen Base mit Salzsäure, ferner aus dem Bromid durch Umsetzen mit Silbernitrat und Fällen der Nitratlösung mit Chlornatrium. Renger erhielt es endlich aus dem roten Öl durch Einleiten trocknen Chlors in die gut gekühlte Chloroformlösung bis zur Entfärbung. Dabei schied sich Chlorblei ab, während das Dichlorid gelöst blieb. Das Chloroform wurde im Vakuum verdampft, der Rückstand mehrmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet.

0.1860 g Sbst.: 0.1542 g PbSO₄. — 0.1807 g Sbst.: 0.1507 g PbSO₄. — 0.2860 g Sbst.: 0.2256 g AgCl.

$C_6H_{14}PbCl_2$. Ber. Pb 56.87, Cl 19.51.
Gef. » 56.62, 56.96, » 19.50.

Das Diisopropyl-bleidichlorid bildet lange, meist hellgelb gefärbte Nadeln von schwachem, aber unangenehmem Geruch. Beim Aufbewahren und beim Erhitzen verhält es sich ähnlich dem Dibromid. Es löst sich in Wasser recht schwer, aber doch wesentlich leichter als das letztere. Von siedendem Alkohol wird es leicht, von kaltem viel schwerer aufgenommen.

Die gesättigte, wäßrige Lösung des Dichlorids gibt mit Bromkalium nach wenigen Sekunden die charakteristischen Nadeln des Dibromids, mit Jodkalium einen im ersten Moment braunen, aber sehr rasch rein gelb werdenden Niederschlag, mit Schwefelsäure langsam eine weiße Trübung, mit Schwefelwasserstoff sofort eine im ersten Moment fast rein weiße, langsam dunkler werdende Fällung des Sulfids. Kaliumchromat fällt sofort Chromat.

Diisopropyl-bleinitrat.

Wird das Dibromid mit etwas weniger als der berechneten Menge Silbernitrat in wäßriger Lösung geschüttelt, so wird die Lösung sehr rasch bromfrei und enthält nun das Diisopropylbleinitrat, welches analog dem Bleinitrat in Wasser leicht löslich ist und bei raschem Verdunsten der Lösung als krystallinische Masse zurückbleibt. Bei langsamem Verdunsten trübte sich die Flüssigkeit.

Die wäßrige Nitratlösung gibt alle oben für die Lösung des Dichlorids aufgeführten Reaktionen und liefert außerdem, wenn sie nicht allzu verdünnt ist, mit Chlornatrium nach kurzer Zeit einen krystallinischen Niederschlag von Dichlorid.

Diisopropyl-bleichromat.

Das Chromat kann erhalten werden durch Fällen der aus dem roten Öl über das Oxyd weg bereiteten Lösung des Dichlorids mit Kaliumchromat. Es ist aber dann meist mit Bleichromat verunreinigt. So erhielten wir bei einer Probe folgende Zahlen:

0.1517 g Sbst.: 0.0772 g CO_2 , 0.0435 g H_2O .

$C_6H_{14}PbCrO_4$. Ber. C 17.60, H 3.42.
Gef. » 13.88, » 3.21.

Wenn wir statt der salzsauren die essigsäure Lösung der Base verwendeten, fanden wir in dem Niederschlag überraschenderweise einen viel höheren Kohlenstoffgehalt, als er sich für das Diisopropylbleichromat berechnet. Das Produkt ist dem letzteren sehr ähnlich, läßt sich aber leichter filtrieren und verpufft beim Erhitzen heftiger. Zweifellos ist es in der Hauptsache ein Doppelsalz der Chromsäure und Essigsäure.

Das reine Diisopropyl-bleichromat haben wir aus Nitratlösung, welche aus mehrmals aus Essigester umkrystallisiertem Dibromid hergestellt war, durch Kaliumchromat gefällt und als äußerst feinen, schwer filtrierenden Niederschlag erhalten. Er wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

0.2426 g Sbst.: 0.1517 g CO₂, 0.0640 g H₂O. — 0.2032 g Sbst.: 0.1306 g CO₂, 0.0587 g H₂O.

C₆H₁₄PbCrO₄. Ber. C 17.60, H 3.42.
Gef. » 17.06, 17.53, » 2.95, 3.23.

Das Diisopropyl-bleichromat ist etwas heller gelb, als ein unter analogen Bedingungen gefälltes Bleichromat, und es löst sich frisch gefällt, leichter als dieses in Essigsäure. Auch in einem großen Überschuß von Kaliumchromat löst es sich in geringer Menge auf. Das Salz ist bei Zimmertemperatur nur kurze Zeit beständig und färbt sich insbesondere im Licht sehr rasch oberflächlich braun. Von den mitgeteilten Analysen ist die erste mit einem 12 Stunden alten, braun gewordenen, die zweite mit einem 2 Stunden alten, noch gelben Präparat ausgeführt. Beim Erhitzen verpufft das Chromat ziemlich gelinde, ohne Feuererscheinung. Dagegen trat bei dem Versuch, das Salz zum Zweck der Bestimmung von Blei und Chrom mit konzentrierter Salzsäure zu zersetzen, Verpuffung unter Feuererscheinung ein.

Derivate des Triisopropyl-bleoxyds.

Triisopropyl-bleichlorid.

Renger hat dieses Salz aus dem roten Öl sowohl durch Chlorierung, als durch Behandeln mit alkoholischem Silbernitrat und Umwandeln des entstehenden Nitrats in das Chlorid als hellgelbe Kry stallmasse gewonnen. Die Ausbeute war in beiden Fällen sehr gering¹⁾.

Die Gewinnung des Salzes aus dem von den ungesättigten Bestandteilen getrennten Tetraisopropylblei ist oben (»Gewinnung der Base usw.«) beschrieben. Um das Präparat von wahrscheinlich beigemengtem Diisopropyl-bleidichlorid zu befreien, haben wir es mit überschüssiger Natronlauge verrieben, wobei eine hellgelbe, stark alkalisch reagierende, noch chlorhaltige Masse gebildet wurde, die sich gut filtrieren und mit Wasser waschen ließ. Sie wurde noch feucht

¹⁾ Renger hat eine Analyse (ziemlich gut stimmende Blei- und Chlorbestimmung) ausgeführt. Da es sich nicht mehr eruieren läßt, nach welcher der beiden Methoden die analysierte Substanz dargestellt war, verzichte ich auf die Wiedergabe der Analyse.

mit Salzsäure verrieben und dadurch das Hydroxyd wieder in das Chlorid zurückverwandelt. Das Diisopropyl-bleihydroxyd geht dabei in das alkalische Filtrat. Das Chlorid wurde so rasch als möglich getrocknet.

0.0966 g Sbst.: 0.0966 g CO₂, 0.0508 g H₂O.

C₉H₂₁PbCl. Ber. C 29.07, H 5.65.

Gef. » 27.27, » 5.88.

Das Triisopropyl-bleimonochlorid hat einen starken, unangenehmen, zu Tränen reizenden Geruch und ist mit Wasserdämpfen weit flüchtiger, als das Dichlorid. In Alkohol, Äther, Essigester ist es weit leichter, in Wasser anscheinend schwerer löslich, als das letztere. Die Lösungen sind wenig beständig, die heiße, alkoholische trübt sich zusehends unter Abscheidung von Chlorblei. Aber auch das trockne Salz war, auf die beschriebene Weise hergestellt, nur kurze Zeit beständig und färbte sich rasch braun. Es scheint aber der Grad der Unbeständigkeit von geringen Beimengungen stark abzuhängen.

Ein Präparat, das wir durch Einwirkung von Chlorblei auf Zinkisopropyl und Behandlung der Reaktionsmasse mit verdünnter Salzsäure erhalten haben¹⁾, war weit beständiger, übrigens fast farblos und von viel größerem Krystallisationsvermögen, dagegen zeigten die beiden Proben, in Schmelzpunktsröhrchen am gleichen Thermometer erhitzt, vollkommen übereinstimmendes Verhalten (zwischen 170° und 190° Graufärbung und Sintern); es besteht also wohl kein genügender Grund, an ihrer Identität zu zweifeln.

Triisopropyl-bleimonojodid (Renger).

Eine alkoholische Suspension des roten Öls wurde unter Kühlung mit alkoholischer Jodlösung versetzt, bis Lösung eingetreten war. Der Alkohol wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur verdunstet, der Rückstand wieder mit Alkohol ausgezogen und der Auszug vorsichtig mit Wasser versetzt. Es krystallisierten hellgelbe Nadeln in sehr geringer Menge, welche rasch zwischen Papier getrocknet wurden.

¹⁾ (Vergl. Buckton, A. 109, 222 [1859]). Wir beabsichtigten, so Tetraisopropylblei zu bereiten. Dieses wurde aber durch die Salzsäure, trotzdem sie sehr verdünnt angewendet wurde, zerstört. Wir haben das Produkt mit Äther aufgenommen, diesen verdunstet und den Rückstand aus Petroläther umkrystallisiert.

0.0878 g Sbst.: 0.0950 g CO₂, 0.0458 g H₂O. — 0.1101 g Sbst.: 0.0876 g PbSO₄.

C₉H₂₁PbCl. Ber. C 29.07, H 5.65, Pb 54.45.

Gef. » 29.51, » 5.84, » 54.34.

0.1556 g Sbst.: 0.1024 g PbSO_4 . — 0.0696 g Sbst.: 0.0350 g AgJ .

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{PbJ}$. Ber. Pb 44.71, J 27.43.

Gef. » 44.94, » 27.18.

Das Triisopropylbleijodid riecht unangenehm metallisch und zerfällt sehr rasch unter Bildung von Jodblei. In Alkohol, Äther und Chloroform löst es sich leicht.

Das Salz ist zweifellos aus dem im roten Öl enthaltenen Tetra-isopropylblei unter Abspaltung von Isopropyljodid entstanden. Das gleichzeitig aus Diisopropylblei gebildete Dijodid ist vermutlich noch unbeständiger als das Monojodid und konnte nicht gefaßt werden.

Bromierung des Blei-tetraäthyls.

Wird Brom zu der Lösung von Bleiäthyl in Äther oder Essigester mit Brom gegeben, so verschwindet es zuerst augenblicklich, und bis zu etwa 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Bleiäthyl geht die Entfärbung sehr rasch fort; dann verlangsamt sie sich allmählich, ohne daß eine bestimmte Grenze zu finden wäre. Wir haben die Bromierung einmal mit 2, das andere Mal mit 4 Atomen Brom durchgeführt, und zwar wurde das Brom, in Essigester gelöst, unter guter Kühlung zur Bleiäthyllösung zutropfen gelassen.

Mit 2 Atomen Brom bildeten sich aus 5 g Bleiäthyl etwa 0.5 g Bleibromid, welche, vermutlich mit etwas Diäthylbleidibromid vermischt, ungelöst blieben, als der Verdampfungsrückstand der Reaktionsflüssigkeit mit kaltem Essigester ausgezogen wurde. Der Essigester-Auszug hinterließ beim Verdunsten Triäthyl-bleimonobromid.

0.1115 g Sbst.: 0.0902 g PbSO_4 . — 0.1555 g Sbst.: 0.0797 g AgBr . — 0.1629 g Sbst.: 0.0832 g AgBr .

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{PbBr}$. Ber. Pb 55.35, Br 21.39.

Gef. » 55.25, » 21.81, 21.73.

Das Salz krystallisiert aus Essigester in farblosen, fächerartig zusammengelegten, großen Nadeln, sehr schön auch aus warmem Petroläther, wobei aber teilweise Zersetzung eintritt, so daß sich das Präparat nachher nicht mehr klar in Essigester löst. In Alkohol, Äther und Essigester ist das Salz sehr leicht löslich. Es hat einen unangenehmen, die Augen reizenden, Kopfschmerz erzeugenden Geruch, wie er in der Literatur auch für das Chlorid beschrieben ist.

Bei der Bromierung von 5 g Bleiäthyl mit 4 Atomen Brom schied sich direkt ein weißer Niederschlag ab. Als das Ganze verdunstet und der Rückstand mit kochendem Essigester ausgezogen wurde, blieben 3 g Bromblei zurück, und aus der Lösung krystallisierten beim Erkalten 0.6 g weiße, seidengänzende Nadeln von Diäthylbleidibromid

aus, während Triäthylbleimonobromid in Lösung blieb. Das Dibromid wurde aus heißem Essigester umkrystallisiert.

0.1384 g Sbst.: 0.1229 g AgBr.

$C_4H_{10}PbBr_2$. Ber. Br 37.65. Gef. Br 37.79.

Das Salz zeigt ganz analoge Eigenschaften, wie das oben beschriebene Isopropylderivat. Es riecht schwächer und löst sich in Essigester weit schwerer, als das Monobromid.

44. Georg Renger: Bleialkylverbindungen aus Methyläthylketon und Diäthylketon.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 23. Januar 1911.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tafel habe ich die von mir für Aceton¹⁾ ausgearbeitete Methode der Darstellung von Bleialkylen durch Elektrolyse mit Bleikathoden auf Methyläthylketon und Diäthylketon angewendet. Ersteres kann wie Aceton, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, reduziert werden. Bei letzterem ist ein Alkohol-Zusatz notwendig. Ich habe ein Gemisch von 20 g Keton, 100 ccm 20-proz. Schwefelsäure und 20 g Alkohol verwendet. Die Erscheinungen bei der Elektrolyse sind im wesentlichen die gleichen, wie beim Aceton. Insbesondere stimmen die entstehenden bleihaltigen Öle in Farbe und allgemeinem Verhalten mit dem aus Aceton gewonnenen roten Öl überein. Ich habe sie zur Charakterisierung bromiert und chloriert und habe dabei die folgenden Salze isolieren können, welche jedoch noch zersetzlicher und daher noch schwieriger zu behandeln waren, als die Isopropylverbindungen.

Tri-*sek.*-butyl-bleimonochlorid.

Die Chloroformlösung des roten Öls aus Methyläthylketon wurde unter guter Kühlung bis zur Entfärbung mit Chlor behandelt, das Chloroform im Vakuum verdunstet, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und der alkoholische Auszug mit Wasser versetzt. Dabei fielen hellgelbe Nadeln aus.

0.1170 g Sbst.: 0.0853 g $PbSO_4$. — 0.1000 g Sbst.: 0.0356 g AgCl.

$C_{12}H_{27}PbCl$. Ber. Pb 50.06, Cl 8.58.

Gef. » 49.79, » 8.80.

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.