

Über organische Bleiverbindungen¹

Von

Richard Danzer

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Februar 1925.)

Die durch die Umsetzung der kurz zuvor entdeckten reaktionsfähigen Grignard'schen Verbindung mit Bleichlorid gegebene, auch heute noch allgemein gebräuchliche Methode zur Darstellung organischer Bleiverbindungen von Pfeiffer und Truskier (Ber. 37, 1126), bei welcher die Reaktion $2\text{PbCl}_2 + 4\text{RMgHal} = \text{Pb} + \text{PbR}_4 + 2\text{MgCl}_2 + 2\text{MgHal}_2$ stattfindet, führt direkt nur bei der Darstellung des Tetramethyl- und Tetraphenylbleies zum Ziel. Bei dem Versuch, die nächst höheren Glieder der Reihen Alk_4Pb und Ar_4Pb darzustellen, ergeben sich mit steigendem Gewicht des Alkyl-, beziehungsweise Arylrestes immer größere Schwierigkeiten, welche durch das Entstehen ungesättigter Bleiverbindungen (solche, in denen das Bleiatom mit weniger als vier Valenzen an Alkyl- oder Arylreste gebunden ist) bedingt sind. Die Existenz letzterer konnte als erster Tafel (Ber. 44, 323) feststellen, der ihre Bildung bei der Elektroreduktion von Ketonen an Bleikathoden bemerkte. Hier beginnen die ausgezeichneten Arbeiten von Gerhard Grüttner und Erich Krause. Sie setzten (Ber. 49, 1126), die von Tafel aus den ungesättigten Bleialkylen beim Behandeln mit Halogen erhaltenen Trialkylbleihalogenide mit Alkylmagnesiumhalogenid um. Dieses Verfahren, das sie zahlreiche Vertreter gemischter gesättigter Bleialkyle (Pb an verschiedene Alkylreste gebunden) gewinnen ließ, übertrugen sie auf die Pfeiffer'sche Reaktion. Die jetzige Methode zur Gewinnung gesättigter Bleialkyle ist demnach die durch die Grüttner-Krause'sche Arbeit erst allgemein anwendbar gemachte Pfeiffer'sche Reaktion (Ber. 49, 1415). Das Verfahren besteht darin, daß das nach Umsetzung von Alkylmagnesiumhalogenid mit Chlorblei erhaltene Reaktionsprodukt bei tiefer Temperatur bromiert und das so gebildete Alkylbleihalogenid nun neuerlich mit Alkylmagnesiumhalogenid umgesetzt wird. Durch die Auffindung der Tatsache, daß Brom einerseits von ungesättigten Bleialkylen addiert wird, andererseits aus allen gesättigten Bleialkylen unter gewissen Bedingungen ein bis zwei Alkylgruppen abspaltet, wurde es möglich, eine große Anzahl Verbindungen nicht nur vom Typus X_4Pb , sondern X_3PbY , X_2PbY_2 , X_2PbYZ usw. darzustellen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Bleiarylen. Auch hier vereiteln die ungesättigten Verbindungen die direkte Gewinnung aus dem Pfeiffer'schen Reaktionsprodukt und gestattet eine Bromierung die restlose Um-

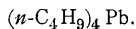
¹ Die vorliegende Arbeit wurde im Jahre 1921 bis 1922 am II. chem. Universitätslaboratorium, Wien, ausgeführt. Durch äußere Umstände bin ich verhindert, die Arbeit fortzusetzen und bringe daher die bisher erhaltenen, zum Teil unvollständigen Ergebnisse zur Veröffentlichung.

wandlung in Arylbleihalogenid, das nach neuerlicher Umsetzung mit Arylmagnesiumhalogenid gesättigte Bleiaryle liefert (Ber. 51, 1293 bis 1303).

Ich wollte im Anschluß an die interessanten Untersuchungsergebnisse der Grüttner-Krause'schen Arbeiten feststellen, ob und in welchem Grade das Bleiatom schwere Radikale, z. B. die Biphenylgruppe $C_{12}H_9$ zu binden imstande sei. Leider mußte dieser Versuch in Ermangelung des schwer zugänglichen Ausgangsmaterials vorzeitig abgebrochen werden.

Der Versuch, ein bisher unbekanntes Bleialkyl, das Tetra-normalbutylblei darzustellen, führte voll zum Ziel. Auf Zusatz von nur wenig Bleichlorid zu *n*-Butylmagnesiumchlorid färbt sich diese tiefbraun, das Bleichlorid geht in Lösung, während sich metallisches Blei auscheidet. Nach eintägigem Stehen ist die Ätherlösung noch immer braun gefärbt, nach zweitägigem Stehen hingegen gelbgrün. Nun verändert die Lösung ihre Farbe nicht mehr. Der nach Zersetzung der Rohätherlösung mit Wasser, nach Abtrennung und durch Abdampfen des Äthers erhaltene Rückstand, eine gelbgrüne ölige Flüssigkeit, wurde näher untersucht. Beim Destillieren unter 10 mm Druck zersetzt er sich schon bei 100° Badtemperatur unter Gasentwicklung und Abscheidung von metallischem Blei. (Bleiabscheidung findet beim Erhitzen des gesättigten Bleialkyles niemals statt.) Blei-gehaltsbestimmungen und eine Verbrennung ergaben Werte (Pb $52 \cdot 73\%$, C $38 \cdot 48\%$, H $7 \cdot 37\%$), die zwischen denen liegen, welche sich für Tetrabutylblei und Tributylblei berechnen. Die ungesättigten Verbindungen bilden, wie aus dieser Analyse hervorgeht, hier das Hauptprodukt. Die Molekulargewichtsbestimmungen weisen darauf hin, daß in Benzollösung das Diplumban $(C_4H_9)_3Pb-Pb(C_4H_9)_3$ vorliegt. Eine Gewinnung des Tetra-*n*-butylbleies aus dem Rohprodukt wird durch den erwähnten Mehrgehalt an ungesättigtem Butylblei vereitelt. Ohne Schwierigkeiten erhielt ich die Tetraverbindung durch Umsetzung des nach der Grüttner'schen Bromierungsvorschrift erhaltenen Tri-*n*-butylbleibromids mit *n*-Butylmagnesiumchlorid. Nach dem Zersetzen mit Wasser erhielt ich eine vollkommen klare, farblose Ätherlösung, die nach dem Abdestillieren des Äthers einen farblosen Rückstand hinterließ, der sich unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrom destillieren ließ und dabei scharf, ohne nennenswerten Vor- und Nachlauf innerhalb eines Grades überdestillierte. Nach nochmaliger Destillation war die Substanz analyserrein. Als Rückstand blieben im Destillationskolben geringe Mengen eines gelben Beschlages, der in der Hauptsache aus Bleioxyd besteht.

Tetra-*n*-butylblei.



Darstellung: In die Mg-Verbindung aus 20 g *n*-Butylchlorid¹ in 100 g Äther¹ werden 32 g feinst gepulvertes $PbCl_2$ (ber. 30%)

¹ Die Grignard'sche Reaktion ist durch Zusatz eines Körnchens Jod leicht in Gang zu setzen, verläuft dann bei Zimmertemperatur heftig genug; erst zu dem Schluß wird auf dem Wasserbad erwärmt, um alles Magnesium in Lösung zu bringen.

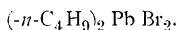
in kleinen Portionen unter Kühlen und starkem Schwenken in Intervallen von einer Minute eingetragen. Die Ätherlösung färbt sich tiefbraun und scheidet nach kurzer Zeit metallisches Blei aus. Hierauf läßt man unter gutem Verschuß zwei Tage stehen, wobei öfters gut durchgeschüttelt wird. Das nach zweitägigem Stehen nunmehr grün gefärbte Reaktionsprodukt wird mit Wasser zersetzt, die ätherische Schicht abgehoben und in einem durch Azeton-Kohlensäureschneegemisch gekühlten Kolben durch Einwerfen von fester Kohlensäure auf -80° abgekühlt und ätherische Bromlösung bis zum Verschwinden der grünen Farbe zufließen gelassen. Die Temperatur wird während der Bromierung stets zwischen -75° und -85° gehalten. Die über Chlorcalcium getrocknete farblose Ätherlösung wird nun mit einem Überschuß der aus dem Bromverbrauch berechneten Mindestmenge *n*-Butylmagnesiumchlorid umgesetzt. Nun wird das Reaktionsprodukt abermals mit Wasser zersetzt und die jetzt vollkommen farblose klare Ätherlösung abgetrennt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene farblose Rückstand wird im CO_2 -Strom unter vermindertem Druck destilliert. Siedepunkt 156°C . bei 10 mm . Ausbeute 7 g reines Tetra-*n*-butylblei. Farblose ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch, unlöslich in Wasser, mischbar mit Äther, Alkohol, Ligroin und Benzol. Auf die Haut gebracht, ruft sie heftige Entzündungen hervor.¹

0·1625 g Substanz ergaben	0·1112 g PbSO_4 ;
0·2125 g	0·3410 g CO_2 , 0·1524 g H_2O ;
0·2487 g	0·1709 g PbSO_4 ;
0·1999 g	0·3221 g CO_2 , 0·1436 g H_2O .
Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Pb}$:	47·57 ₀ Pb; 44·10 ₀ C; 8·33 ₀ H;
gef.	46·75 43·78 8·02
	46·93 43·96 8·04
0·4254 g in 17·65 g Benzol:	Gefrierpunktserniedrigung 0·285°
0·6649 g 17·65 g	0·440°

Molekulargewicht

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Pb}$:	435·5
gef.	431·3
	436·7

Di-*n*-butylbleidibromid.



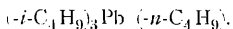
Die nach der beschriebenen Umsetzung zwischen *n*-Butylmagnesiumchlorid und Bleichlorid erhaltene gelbgrüne Ätherlösung

¹ Ich hatte während dieser Arbeit andauernd unter einer schmerzhaften Entzündung der Gesichtshaut zu leiden. Über schwere Erkrankungen (beziehungsweise Todesfälle) bei Arbeitern, welche mit dem in Amerika in der Automobilindustrie verwendeten Tetraäthylblei zu tun hatten, wird berichtet (Oil Age Nr. 5, p. 40, Mai 1924; Autotechnik, XIII. Jahrg., Nr. 13, p. 10.

oder Tetra-*n*-butylblei in Äther gelöst, wird bei Temperaturen unter -75° in der beschriebenen Weise bis zum deutlichen Bestehen bleiben der Bromfarbe bromiert, dann nochmals die gleiche Menge Brom (in Äther gelöst) hinzuzufießen gelassen und durch Stehenlassen auf Zimmertemperatur gebracht. Aus der durch wenig überschüssige Brom gelb gefärbten Ätherlösung krystallisieren feine, gelblich-weiße Nadeln, deren Menge beim Verdunsten des Äthers noch zunimmt. Dieselben werden abgesaugt, mit Äther gründlich gewaschen und aus Essigester umkrystallisiert. Feine, nur ganz schwach gelb gefärbte Nadeln, löslich in warmem Essigester, Äther, Alkohol und Benzol. Bei längerem Stehen zersetzt sich die Verbindung unter Bildung von Bleibromid.

0·1674 g	Substanz ergaben:	0·1049 g	Pb SO ₄ ;
0·1759 g		0·1364 g	Ag Br;
0·1790 g		0·1129 g	Pb SO ₄ ;
0·1718 g		0·1349 g	Ag Br.
	Ber. für C ₈ H ₁₈ Pb Br ₂ :	42·900%	Pb; 33·230% Br;
	gef.	42·82	33·00
		43·09	33·42

Triisobutylnormalbutylblei.



Durch Umsetzung von *n*-Butylmagnesiumchlorid mit Triisobutylbleibromid. Farblose, ölige Flüssigkeit, die unter 10 *mm* Druck bei 145 bis 146° C. siedet. Eigenschaften (Geruch, Mischbarkeit etc. wie beim Tetra-*n*-butylblei.

0·1646 g	Substanz ergaben	0·1137 g	Pb SO ₄ ;
0·1682 g		0·2746 g	CO ₂ , 0·1214 g H ₂ O.
	Ber. für C ₁₆ H ₃₆ Pb:	47·570%	Pb; 44·100% C; 8·330% H;
	gef.	47·20	44·54 8·08

Herrn Prof. Dr. Adolf Franke, dem damaligen Leiter des II. chem. Univ. Institutes, der mir die Möglichkeit bot, vorstehende Arbeit in seinem Institute auszuführen, mir die Mittel desselben in bereitwilligster Weise zur Verfügung stellte und mich durch seinen Rat unterstützte, fühle ich mich dafür zu großem Dank verpflichtet!