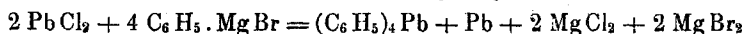


231. Erich Krause: Bleitriaryl, eine Parallele zum Triphenylmethyl; II.: Tricyclohexylblei.

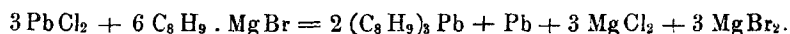
[Aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 30. Juni 1921.)

Vor einiger Zeit zeigten E. Krause und M. Schmitz¹⁾, daß die von Pfeiffer²⁾ beschriebene Reaktion zur Darstellung von Tetraphenylblei aus Blei(II)-chlorid und Phenylmagnesiumbromid:



nicht, wie dies bisweilen³⁾ fälschlich angenommen wurde, als allgemeine Bildungsweise für beliebige Bleitetraaryle gelten kann. So entstand aus Blei(II)-chlorid und *p*-Xylylmagnesiumbromid Tri-*p*-xylylblei nach der Gleichung:



Die Verbindung ist, wenn auch schwach, gefärbt und wurde wegen dieser Besonderheit nicht als Hexaaryl-diplumban formuliert, sondern in Parallele zum Triphenylmethyl gestellt, obgleich die Molekulargewichts-Bestimmungen nahezu auf die verdoppelte Formel hinwiesen.

In Fortsetzung der Untersuchung ist es gelungen, einen hydroaromatischen Körper ähnlicher Art, das Tricyclohexylblei, darzustellen, der in Lösung einfaches Molekulargewicht besitzt und deshalb sicher als Abkömmling von dreiwertigem Blei angesehen werden kann.

Das Tricyclohexylblei entsteht analog dem Tri-*p*-xylylblei aus Cyclohexyl-magnesiumbromid und Blei(II)-chlorid und konnte dank seiner ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit in völlig reinem Zustande gewonnen werden.

Die in festem Zustande citronengelbe Substanz löst sich in Benzol mit noch lebhafter gelber Farbe. Die verdünnte Lösung enthält die einfachen Moleküle $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb}$, während bei stärkerer Konzentration ein Zusammentritt zu größeren Komplexen zu erfolgen scheint. Die benzolischen Lösungen oxydieren sich an der Luft allmählich unter Entfärbung und Ausscheidung weißen Oxyds; das feste, krystallisierte Tricyclohexylblei ist dagegen an der Luft unbegrenzt haltbar.

Tricyclohexylblei addiert, seinem ungesättigten Charakter entsprechend, noch leichter als den Luftsauerstoff Halogene unter

¹⁾ B. 52, 2165 [1919].

²⁾ B. 37, 1126 [1904].

³⁾ Vergl. z. B. J. Schmidt, Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen, Enke, Stuttgart 1905. S. 68 und 70.

Bildung von Tricyclohexyl-bleimonohalogeniden. Hierbei zeigt dieser hydroaromatische Körper ein merkwürdig von allen anderen organischen Bleiverbindungen abweichendes Verhalten. Während diese sonst allgemein¹⁾, besonders aber in der aromatischen Reihe²⁾, unter besonderen Vorsichtsmaßregeln der Einwirkung des Halogens bei tiefen Temperaturen ausgesetzt werden müssen, erfolgt die Addition des Jods an das Tricyclohexylblei in benzolischer Lösung auch bei Zimmertemperatur ohne die geringste Bildung von Nebenprodukten und liefert das Tricyclohexyl-bleimonojodid in theoretischer Ausbeute. Wegen des vollkommen quantitativen Verlaufs dieser Additionsreaktion kann man durch Titration mit benzolischer Jodlösung die Reinheit des Tricyclohexylbleies aufs schärfste prüfen³⁾. Um aus dem Tricyclohexyl-bleijodid durch weitere Einwirkung von Jod eine Cyclohexylgruppe abzuspalten und Dicyclohexyl-bleidijodid zu erhalten, muß man erwärmen, ein Verhalten, das sich bei keiner der bisher bekannten organischen Bleiverbindungen findet. Auch die quantitative Gewinnung des Monobromids gelingt schon bei Eiskühlung.

Nach obigen Ausführungen ist das Zustandekommen von Verbindungen mit dreiwertigem Blei nicht an den aromatischen Charakter der Gruppen gebunden⁴⁾, vielmehr zeigt sich aufs neue der bestimmende Einfluß des Molekularvolumens⁵⁾ der an das Blei zu bindenden Gruppen auf den Verlauf der Umsetzung: Tetracyclohexylblei entsteht deshalb zunächst nicht, weil 4 Cyclohexylgruppen um 1 Bleiatom zu wenig Platz haben. Eine gute Stütze erhält diese Auffassung außer durch die zitierten früheren Arbeiten dadurch, daß

¹⁾ G. Grüttner und E. Krause, B. 49, 1126 [1916]; 49, 1418 [1916].

²⁾ G. Grüttner, B. 51, 1298 [1918].

³⁾ Zugleich kann man hierdurch beweisen, daß das Tricyclohexylblei nicht durch ein Oxyd, etwa $(C_6H_{11})_3Pb.O.Pb(C_6H_{11})_3$, das von der sauerstoff-freien Verbindung durch Elementaranalyse oder Bleibestimmung kaum unterscheidbar wäre, verunreinigt ist. Denn ein Oxyd wie das oben genannte müßte auf 1 Mol. 2 Mol. Jod verbrauchen und zudem nebenher Cyclohexyljodid liefern, etwa nach der Gleichung: $(C_6H_{11})_3Pb.O.Pb(C_6H_{11})_3 + 2J_2 = (C_6H_{11})_2J.Pb.O.PbJ(C_6H_{11})_2 + 2C_6H_{11}J$, während bei der Addition von Jod an zwei Mol. Tricyclohexylblei nur 1 Mol. Jod verbraucht wird und kein Cyclohexyljodid entsteht: $2(C_6H_{11})_3Pb + J_2 = 2(C_6H_{11})_3PbJ$. Im Verein mit der Analyse des Monojodids ist hiermit ein strenger Beweis für die Zusammensetzung des Tricyclohexylbleies geliefert.

⁴⁾ Demnach müßte auch ein Tricyclohexylmethyl beständig sein. Mit Versuchen zu dessen Darstellung sind wir zurzeit beschäftigt.

⁵⁾ B. 52, 2166 [1919]; über analoge Verhältnisse beim Zinn siehe E. Krause und R. Becker, B. 53, 175 [1920].

sich die Bildung der Tetraverbindung nur schwierig durch längeres Erhitzen von Tricyclohexyl-bleibromid mit einem großen Überschuß von Cyclohexyl-magnesiumbromid erzwingen läßt. Die so erhaltene gesättigte und deshalb auch vollkommen farblose Tetraverbindung ist sehr unbeständig und zersetzt sich in einigen Tagen freiwillig unter Braunfärbung. Endlich spricht noch für den Platzmangel, daß die Tricyclohexylbleihalogenide sämtlich gefärbt sind, und zwar um so stärker, je größer das Atomvolumen des Halogenatoms ist. Dies deutet vielleicht darauf hin, daß das Halogen in zweiter Sphäre gebunden ist.

Der durch diese und die früheren Arbeiten bewiesene Einfluß des Molekularvolumens der um ein Metallatom herumgeordneten Gruppen auf Zustandekommen und Beständigkeit der entsprechenden Verbindungen kann auch bei rein anorganischen Körpern beobachtet werden. So sind z. B. Verbindungen wie P_2Cl_4 , P_2Br_4 , As_2Cl_4 , As_2Br_4 nicht beständig, während dies bei P_2J_4 und As_2J_4 der Fall ist. Umgekehrt können AsJ_5 und PJ_5 nicht erhalten werden. Eine genauere Erörterung dieser Verhältnisse bleibt einer späteren Arbeit vorbehalten.

Dieselbe Substanz, die wir als das Tricyclohexylblei erkannt haben, hat offenbar bereits G. Grüttner¹⁾ in unreinem Zustand in Händen gehabt. Er beschreibt diese Verbindung aber unrichtig als »Tetracyclohexylblei«. Das »Tetracyclohexylblei« von G. Grüttner ist nach unseren Ausführungen nebst der Angabe, daß Monohalogenverbindungen nicht erhältlich seien, aus der Literatur zu streichen.

Versuche.

[Mitbearbeitet von G. G. Reißaus.]

Tricyclohexylblei, $(C_6H_{11})_3Pb$.

In die Magnesiumverbindung aus 163 g (1 Mol.) Cyclohexylbromid in 400 ccm absol. Äther wurden 125 g ($1/2$ Mol. — 10%) fein zerriebenes, trocknes Bleichlorid in kleinen Anteilen unter fortwährendem Umschwenken eingetragen. Das eingeworfene Bleichlorid reagierte jedesmal unter gelindem Aufsieden des Äthers²⁾. Die Flüssigkeit färbte sich tief rotbraun, ohne in wesentlicher Menge metallisches Blei abzuschcheiden. Nach beendetem Eintragen wurde 4 Stdn. (kürzeres Kochen verschlechtert die Ausbeute) im Wasser-

¹⁾ B. 47, 3260 [1914].

²⁾ Da der Ätherdampf hierbei in sehr erwünschter Weise die Luft fernhält, ist es nicht notwendig, die Operationen im indifferenten Gasstrom auszuführen.

bade sehr lebhaft gekocht, wobei die rotbraune Farbe in ein helleres Gelbbraun übergang und sich reichliche Mengen dunklen Bleischlammes ausschieden. Nunmehr wurde das Reaktionsprodukt unter Umschütteln auf Eis gegossen, Ammoniumchloridlösung zugegeben und dann aller Äther unter Vermeidung unnötig langen Erwärmens im Wasserbad abdestilliert. Nach dem Erkalten wurde auf einer geräumigen Nutsche filtriert, der Rückstand gut mit Wasser, zum Schluß zweimal mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 unter Lichtabschluß getrocknet. Das dunkelgraue Produkt wurde fein gepulvert, mit der 10 fachen Menge heißen Benzols übergossen, 1 Min. unter Rückfluß gekocht und durch ein großes Faltenfilter filtriert. Beim Abkühlen krystallisierte das Tricyclohexylblei in reichlicher Menge aus und war nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heißem Benzol analysenrein. Nochmaliges Aufkochen der Mutterlauge mit dem Rückstande lieferte weitere Mengen der Verbindung. Gesamtausbeute etwa 50% der berechneten.

Tricyclohexylblei krystallisiert in sehr gut ausgebildeten, lebhaft gelb gefärbten, dünnen, sechseckigen Täfelchen, die beim Erhitzen im Röhrchen bei 195° sich unter Schwärzung zersetzen. Tricyclohexylblei ist sehr lichtempfindlich: die feste Substanz färbt sich am Lichte rasch braun, während sich die gelbe, benzolische Lösung im zerstreuten Tageslicht sehr bald unter Bildung eines weißen Niederschlages entfärbt. Im direkten Sonnenlicht entstehen braune Niederschläge. Auch im Dunkeln sind benzolische Lösungen nicht beständig. Als feste Substanz unter völligem Lichtabschluß kann dagegen Tricyclohexylblei jahrelang auch an der Luft aufbewahrt werden. Eine Oxydation tritt hierbei keinesfalls ein. Die Benzol Lösung von Tricyclohexylblei reduziert alkoholische Silbernitrat Lösung augenblicklich in der Kälte zu tief schwarzem Silber. Schwefelammonium wirkt in der Kälte nicht ein, beim Kochen tritt nach einiger Zeit ganz plötzlich Bildung von Schwefelblei ein.

Löslichkeits-Bestimmungen: Es lösen 100 g: Äthylalkohol 0.076, Benzol 2.28, Chloroform 1.27 g bei 30° .

Molekulargewichts-Bestimmungen
(geordnet nach steigenden Konzentrationen).

g Sbst.	g Benzol	Gefrierpunkts- erniedrigung	Molekulargewicht
0.0185	21.25	0.010°	444
0.0640	35.83	0.020°	455
0.0660	34.75	0.020°	484
0.0880	42.26	0.022°	483
0.0570	22.45	0.022°	589
0.0710	20.40	0.029°	612
0.1115	20.40	0.040°	697

0.2515 g Sbst.: 0.4322 g CO₂, 0.1660 g H₂O. — 0.1316 g Sbst.: 0.2251 g CO₂¹⁾. — 0.1195 g Sbst.: 0.0790 g PbSO₄.

C₁₈H₂₃Pb (456.55). Ber. C 47.33, H 7.29, Pb 45.38.
Gef. » 46.86, 46.65, » 7.38, » 45.16.

Titration von Tricyclohexylblei mit benzolischer Jodlösung: 0.6103 g Sbst. verbrauchten 11.75 ccm Jodlösung (0.7222 g Jod in 50 ccm), entspr. 0.1697 g Jod, während sich 0.1700 g Jod berechnen. — 0.1090 g Sbst. verbrauchten 4.6 ccm Jodlösung (0.3330 g Jod in 50 ccm), entspr. 0.0306 g Jod (ber. 0.0303 g). — 0.1715 g Sbst. verbrauchten 7.25 ccm Jodlösung (0.3330 g Jod in 50 ccm), entspr. 0.0483 g Jod (ber. 0.0477 g).

Tricyclohexyl-bleijodid, (C₆H₁₁)₃Pb.J.

Zur Darstellung größerer Mengen von Tricyclohexyl-bleijodid verfährt man wegen der Schwerlöslichkeit des Tricyclohexylbleis am besten wie folgt: 10 g Tricyclohexylblei werden in 300 ccm heißem Benzol größtenteils gelöst. Zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung fügt man unter Umschwenken benzolische Jodlösung, deren Farbe sofort verschwindet. Nach Zugabe von $\frac{1}{2}$ der berechneten Menge Jodlösung erwärmt man zur Lösung des unangegriffen am Boden befindlichen Tricyclohexylbleies kurze Zeit im Wasserbad, kühlt wieder ab und fährt dann mit dem Jodzusatz fort. Nach Zugabe des zweiten Drittels wird wieder erwärmt und abgekühlt. Bei richtiger Ausführung der Operation bleibt die Jodfarbe beständig, wenn genau 2.8 g Jod (ber. Menge) zugegeben sind.

Nach Einengen im Vakuum bis auf 30 ccm gießt man in 130 ccm heißen 94-proz. Alkohol. Bei langsamem Abkühlen krystallisiert das Jodid in zentimeterlangen, glasglänzenden, goldgelben, rhombisch begrenzten, dicken Prismen von rechteckigem Querschnitt, die durch starke Spaltbarkeit in der Längsrichtung auffallen. Schmp. 91.7° (unkorr.) zu klarer Flüssigkeit, die sich beim Weitererhitzen gegen 125° unter Abscheidung von Bleijodid zersetzt. Der Zersetzungspunkt ist wie bei allen ähnlichen Verbindungen naturgemäß abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens. Tricyclohexyl-bleijodid ist spielend löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol. Bei Lichtabschluß ist das Jodid monatelang unzersetzt haltbar.

0.0590 g Sbst. in 25.60 g Benzol: 0.022⁰ Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 583. Gef. 534.

0.6578 g Sbst.: 0.2605 g AgJ. — 0.1245 g Sbst.: 0.0510 g AgJ²⁾.

C₁₈H₃₃PbJ (583.47). Ber. J 21.75. Gef. J 21.32, 22.14.

¹⁾ Im feuchten Sauerstoffstrom.

²⁾ Bestimmt durch direkte Fällung des Jods aus der in heißem Alkohol gelösten Substanz mit alkoholischer, mit einigen Tropfen 68-proz. Salpetersäure angesäuertes Silbernitrat-Lösung.

Tricyclohexyl-bleihydroxyd, $(C_6H_{11})_3Pb.OH$, erhält man beim Schütteln einer benzolischen Lösung von Tricyclohexyl-bleijodid mit 30-proz. Kalilauge als weißes, amorphes Pulver, das sich aus keinem Lösungsmittel krystallisiert erhalten läßt. Es wurde daher auf eine Analyse verzichtet.

Durch Schütteln von Tricyclohexyl-bleihydroxyd mit verd. Salzsäure erhält man das Tricyclohexyl-bleichlorid, $(C_6H_{11})_3Pb.Cl$, das aus heißem Alkohol in ganz schwach gelblichen, haarfeinen Nadelchen krystallisiert, die sich beim Erhitzen im Röhrchen, ohne vorher zu schmelzen, gegen 236° (unkorr.) unter Schwarzfärbung zersetzen.

0.0315 g Sbst.: 0.0090 g AgCl.

$C_{18}H_{33}PbCl$ (492.01). Ber. Cl 7.21. Gef. Cl 7.07.

Tricyclohexyl-bleibromid, $(C_6H_{11})_3Pb.Br$, kann wie das Chlorid aus dem Hydroxyd mit Bromwasserstoffsäure gewonnen werden. Bequemer erhält man die Verbindung durch direktes Bromieren von Tricyclohexylblei in Chloroform-Lösung mit der berechneten Menge chloroformischer Bromlösung bei -10° . Das Bromid krystallisiert aus heißem Alkohol in strohgelben, feinen Nadeln, die sich gegen 210° unter Schwarzfärbung zersetzen. Der Zersetzungspunkt ist stark abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens.

0.1440 g Sbst.: 0.0495 g AgBr.

$C_{18}H_{33}PbBr$ (536.47). Ber. Br 14.90. Gef. Br 14.63.

Dicyclohexyl-bleidijodid, $(C_6H_{11})_2PbJ_2$.

Versetzt man eine Benzol-Lösung von Tricyclohexyl-bleijodid bei Zimmertemperatur mit benzolischer Jodlösung, so findet zunächst keine Einwirkung statt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad beginnt plötzlich die Entfärbung des Jods. Um die sehr leicht eintretende Zersetzung des Dicyclohexyl-bleidijodids zu Bleijodid zu vermeiden, muß man einige Sekunden nach Beginn der Reaktion rasch mit Eis kühlen und mit der doppelten Menge kalten Alkohols versetzen. Das Dijodid krystallisiert dann in haarfeinen, dünnen, doppeltbrechenden, blaßgelben, bisweilen moosartig zu Büscheln vereinigten Nadeln, die sich gegen 98° (unkorr.) schwarz färben. Das Dijodid ist sehr schwer löslich in Benzol und Äther, fast unlöslich in Alkohol. Die Verbindung ist wenig haltbar und zersetzt sich auch im Dunkeln nach einiger Zeit unter Bildung von Bleijodid.

Dicyclohexyl-bleidibromid, $(C_6H_{11})_2PbBr_2$, erhält man in quantitativer Ausbeute und frei von Bleibromid durch Bromieren von Tricyclohexylblei in Chloroform unter Kühlung mit einer Kälte-

mischung. Hierbei scheidet sich das Dibromid in hellgelben, feinen Nadelchen ab, die nach dem Absaugen und Waschen mit Chloroform und Alkohol analysenrein sind. Zersetzungspunkt etwa 142° unter Schwarzfärbung. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie beim Dijodid.

0.3760 g Sbst.: 0.2695 g AgBr (nach Carius).

$C_{12}H_{22}PbBr_2$ (533.28). Ber. Br 29.98. Gef. Br 30.50.

Tetracyclohexyl-blei, $(C_6H_{11})_4Pb$.

In die Magnesiumverbindung aus 5.5 g Cyclohexylbromid in 50 ccm absol. Äther wurden 1.4 g Tricyclohexyl-bleibromid ($\frac{1}{10}$ der berechneten Menge) auf einmal eingetragen. Es erfolgte keine sichtbare Einwirkung, und ein eingetauchtes Thermometer zeigte nur eine Temperaturerhöhung von etwa 1° an.

Nunmehr wurde in einem nicht mehr als 45° warmen Wasserbade 3 Stdn. gekocht und über Nacht stehen gelassen. Nach nochmaligem 2-stündigen Kochen wurde dieselbe Menge Cyclohexylmagnesiumbromid zugefügt und bei 45° Wasserbad-Temperatur der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde 7 Min. im siedenden Wasserbade erhitzt, nach dem Abkühlen der Äther auf die Masse zurückgegeben und mit Eis zersetzt. Hierauf wurde der Äther bei gelinder Wärme wieder verjagt und das Produkt nach Zugabe von wenig Ammoniumchlorid abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Aus dem heißen benzolischen Auszug krystallisierten beim Erkalten farblose, rechteckige Täfelchen, die sich beim Erhitzen im Röhrchen bei 130° gelb und bei 160° schwarz färbten. Tetracyclohexyl-blei ist leicht löslich in heißem Benzol, schwer löslich in kaltem, fast unlöslich in Alkohol. Es zersetzt sich im Laufe einer Woche unter Braunfärbung.

0.1555 g Sbst.: 0.3040 g CO_2 , 0.1125 g H_2O .

$C_{24}H_{44}Pb$ (539.67). Ber. C 53.39, H 8.22.

Gef. » 53.33, » 8.10.