Beiträge zur Chemie des Schwefels 79¹

Die Umsetzung von Bleitetraäthyl mit Dichlordisulfan

H. D. LUTZ

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln
(Z. Naturforsch. **20 b**, 1011 [1965]; eingegangen am 3. August 1965)

Kürzlich berichtete GELIUS³ über die Umsetzung von Bleitetraäthyl mit Thionylchlorid zur Darstellung von Bleitriäthylchlorid und Äthansulfanylchlorid. Bei unseren Versuchen zur Herstellung von Bleipolysulfiden^{2, 4} wurde auch die Reaktion von Bleitetraäthyl mit Dichlordisulfan untersucht, über die hier ergänzend berichtet werden soll.

Bei der Umsetzung von Bleitetraäthyl mit Dichlordisulfan in inerten Lösungsmitteln wurde Bleitriäthylchlorid mit einer Ausbeute von über 90% erhalten. Wie Versuche mit einem Überschuß von Bleitetraäthyl zeigten, reagieren beide Chloratome des Dichlordisulfans entsprechend der Gleichung $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \frac{1}{2} \text{S}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} + \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_5$ mit dem Bleialkyl. Das

nach der angegebenen Gleichung sich bildende *Diäthyl-disulfan* konnte nach dem Abziehen des Lösungsmittels aus der Mutterlauge isoliert werden. Eine weitergehende Chlorierung des Bleitetraäthyls unter Bildung von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ oder PbCl_2 wurde nicht beobachtet.

Darstellung von Bleitriäthylchlorid

Zu einer Lösung von 16,2 g (0,05 Mol) Bleitetraäthyl in 150 ml Petroläther läßt man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 6,7 g Dichlordisulfan tropfen und erwärmt das Reaktionsgemisch auf 30–40 °C, bis das Bleitriäthylchlorid auszufallen beginnt. Nach dem Stehen über Nacht werden die gebildeten weißen Nadeln abgenutscht, mit wenig Petroläther gewaschen und im Exikkator getrocknet.

Das schon sehr reine, schwefelfreie Produkt kann aus Äther oder Benzol, jeweils unter Zusatz von Petroläther, umkristallisiert werden. Aus Benzol-Petroläther erhält man statt Nadeln blättchenförmige Kristalle, die sich in der Kälte allmählich in Nadelbüschel verwandeln. Neben den in der Literatur genannten Lösungsmitteln ist Bleitriäthylchlorid auch in Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

¹ 78. Mitt.: F. FEHÉR, R. KREUTZ u. FR.-R. MINZ, Z. Naturforsch., im Druck.

² H. D. LUTZ, Teil der Dissertation, Köln 1962.

³ R. GELIUS, Z. anorg. allg. Chem. **334**, 72 [1964].

⁴ 74. Mitt.: H. D. LUTZ, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Mitteilungen über Organometallkomplexe¹

Über 8-Hydroxychinolin-Komplexe von Organogermanium-Verbindungen

F. HUBER und R. KAISER

Institut für Anorg. Chemie und Elektrochemie der TH Aachen
(Z. Naturforsch. **20 b**, 1011–1012 [1965]; eingeg. am 23. August 1965)

Kürzlich konnten wir über die Darstellung einer neuen Verbindungsklasse von Organobleichelat-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{R}_2\text{PbX}(\text{ox})$ (X = Anion; ox = Oxinat) berichten. Inzwischen haben wir gefunden, daß entsprechende Verbindungen mit Organozinn-Verbindungen² ebenfalls leicht darstellbar sind; sie weisen interessante Strukturprobleme auf, da sowohl Verbindungen mit der Koordinationszahl 6 (KZ 6) als auch solche mit der KZ 5 isoliert werden können.

Die Darstellung von entsprechenden Verbindungen des Germaniums und von Diorganogermaniumdioxinaten erwies sich als viel schwieriger. Einerseits erfordert die große Hydrolyseempfindlichkeit der Ausgangsprodukte R_2GeX_2 den sorgfältigen Ausschluß von Feuchtigkeit und andererseits sind sowohl die Dioxinate $\text{R}_2\text{Ge}(\text{ox})_2$ als auch die gemischten Oxinate $\text{R}_2\text{GeX}(\text{ox})$ thermisch instabiler als die vergleichbaren Verbindungen der schwereren Elemente der IV b-Gruppe.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{ox})_2$ erhielten wir als wir in die vereinigten Lösungen von 2 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$ in 14 ml abs. Äthanol und 2,2 g 8-Hydroxychinolin (Hox) in 20 ml abs. Äthanol einen sehr langsamen (wichtig, da sonst NH_4ox ausfällt) Strom trockenen NH_3 -Gases einleiteten, nach 1 Stde. den Niederschlag (NH_4Cl) absaugten, aus dem Filtrat mit Petroläther das restliche NH_4Cl ausfällten und nach Filtration das Lösungsmittel vorsichtig im Vakuum verdampften. Der gelbe Rückstand wurde zur Entfernung von evtl. noch vorhandenem $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$ und Hox mit wenig Äthanol kurz aufgeschlämmt, durchgeknetet und filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum stark eingeeengt; dabei entstanden 2,1 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{ox})_2$ (60,7% d. Th.), das in Äthanol und Benzol löslich ist (Ge gef. 14,64%; ber. 14,11%; N gef. 5,50%; ber. 5,44%); Zersetzung $> 140^\circ\text{C}$.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeCl}(\text{ox})$ konnten wir in Form gelber Kristalle gewinnen, als wir 4 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$ zu einer auf -50° gekühlten Lösung von 2 g 8-Hydroxychinolin (Mol-Verhältnis ca. 1 : 1) in 25 ml abs. Äthanol gaben und die gelbe Lösung 2 Stdn. auf -78° abkühlten. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden bei -78° abgesaugt und, um Zersetzungsreaktionen zu vermeiden, ohne weitere Reinigung im Vakuum in der Kälte getrocknet. Ausbeute 1,5 g = 27,5% d. Th. (Ge gef. 18,49%, ber. 17,90%; Cl gef. 9,12%, ber. 8,73%); Zersetzung $> 34^\circ\text{C}$.

¹ 1. Mitt.: F. HUBER u. M. ENDERS, Z. Naturforsch. **20 b**, 601 [1965].

² F. HUBER u. R. KAISER, unveröffentlicht.