

Reaktionen von Organobleiderivaten mit Schwefelverbindungen. III¹⁾

Die Umsetzung von Tetraäthyl- und Tetramethylblei mit Schwefeldioxid

VON ROLF GELIUS

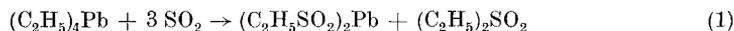
Inhaltsübersicht

Tetraäthylblei reagiert in inerten Lösungsmitteln mit trockenem Schwefeldioxid über die Stufe des Triäthylbleiäthansulfins zu Diäthylblei-bis-(äthansulfinat). Beide Äthylbleisalze disproportionieren bei der Wasserdampfdestillation, langsamer auch beim Aufbewahren, zu Tetraäthylblei, Bleiäthansulfinat und Diäthylsulfon, wie durch spektrophotometrische Konzentrationsbestimmung der farbigen Äthylblei-Dithizon-Komplexe nachgewiesen wird. Die Sulfonierung von Tetramethylblei verläuft zögernder und wird stärker von Oxydationsreaktionen überlagert.

Summary

Solutions of tetraethyl lead absorb dry sulfur dioxide to yield diethyllead bis-ethanesulfinate, with triethyllead ethanesulfinate as an intermediate. The ethyllead salts have been determined by spectrophotometric analysis of their coloured dithizone complexes. When steam-distilled, and slowly on storage, they disproportionate to form tetraethyl lead, lead ethanesulfinate, and diethyl sulfone. The corresponding sulfonation of tetramethyl lead proceeds less rapidly, the reaction products being easily oxidized.

FRANKLAND und LAWRENCE²⁾ erhielten schon 1879 bei der Einwirkung von trockenem Schwefeldioxid auf Tetraäthylblei (TÄB) eine weiße, amorphe feste Masse, aus der sie Diäthylsulfon und das Bleisalz der Äthansulfinsäure isolieren konnten. Entsprechend der Gleichung



sollte dabei das Tetraäthylblei unter vollständigem Verlust seiner Äthylgruppen reagieren.

¹⁾ 2. Mitt.: R. GELIUS u. R. MÜLLER, Chem. Techn. **18**, 371 (1966). Umsetzungen von Schwefeldioxid mit Bleitetraalkylen wurden gleichzeitig und unabhängig auch von F. HUBER u. Mitarbeitern (Technische Hochschule Aachen) untersucht (Privatmitteilung von Herrn Dr. HUBER); vgl. auch Angew. Chem. **77**, 1084 (1965).

²⁾ E. FRANKLAND u. A. LAWRENCE, J. chem. Soc. [London] **1879**, 244.

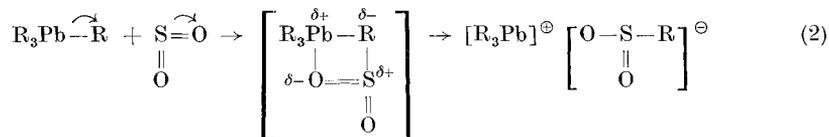
In der Folgezeit wurde die Umsetzung von Schwefeldioxid mit Tetraäthylblei gelegentlich empfohlen, um TÄB aus seinen verdünnten Benzinlösungen abzuscheiden, so für analytische Zwecke³⁾ und für die Entbleiung technisch wichtiger Kohlenwasserstoff-Fractionen⁴⁾.

Feuchtes Schwefeldioxid in ätherischer Lösung (praktisch also schweflige Säure) bildet dagegen mit Tetraäthylblei in fast quantitativer Ausbeute Diäthylbleisulfid⁵⁾.

Allgemeines über die Reaktion von Organometallverbindungen mit Schwefeldioxid

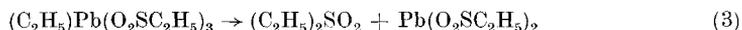
Schwefeldioxid reagiert mit Aluminiumtrialkylen bekanntlich zu den Aluminiumsalzen von Alkansulfinsäuren, wobei alle 3 Al—C-Bindungen leicht in Reaktion treten⁶⁾.

Die Elementarkyle der 4. Hauptgruppe sind wegen ihres gesättigten Bindungszustandes viel mildere Alkylierungsmittel als die Organoaluminiumverbindungen. Ihr Reaktionsvermögen sollte daher mit der Aufnahme einer Molekel SO₂ nach



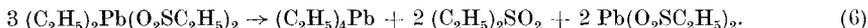
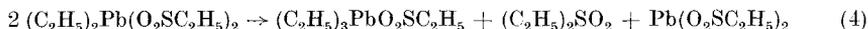
zum Trialkylbleialkansulfinat schon erheblich gemindert und nach Umsetzung mit 2 Molekeln SO₂ erschöpft sein. Als Endprodukt wäre also ein Dialkylblei-bis-(alkansulfinat) zu erwarten, im Falle des Tetraäthylbleis die Verbindung Diäthylblei-bis-(äthansulfinat).

Erst die Aufnahme einer dritten Molekel Schwefeldioxid zum instabilen Äthylblei-tris-(äthansulfinat) und dessen Zerfall zu Diäthylsulfon und Blei(II)-äthansulfinat gemäß



würden dem von FRANKLAND und LAWRENCE angenommenen Reaktionsverlauf entsprechen.

Wie weiter unten gezeigt wird, gehören Diäthylsulfon und Bleiäthansulfinat tatsächlich zu den stabilen Endprodukten der Reaktion. Ihre Entstehung läßt sich aber, ausgehend vom Diäthylblei-bis-(äthansulfinat), auch durch eine Folge von Disproportionierungsreaktionen erklären:



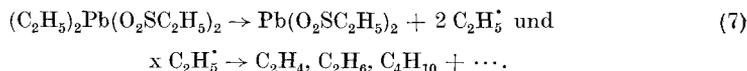
³⁾ F. W. TOMS u. C. P. MONEY, *Analyst* **53**, 328 (1928).

⁴⁾ Socony Mobil Oil Comp., Inc. (Erfinder: A. SHAPIRO u. D. A. H. OLSON) U. S. P. 2969320 vom 3. 2. 1959, ausgeg. 24. 1. 1961.

⁵⁾ R. HEAP, B. C. SAUNDERS u. G. J. STACEY, *J. chem. Soc. [London]* **1951**, 658.

⁶⁾ K. ZIEGLER, F. KRUPP, K. WEYER u. F. LARBIG, *Liebigs Ann. Chem.* **629**, 251 (1960).

Daneben ist natürlich auch ein Direktzerfall des Diäthylbleisalzes nach



in Betracht zu ziehen.

Eine derartige Reaktionsfolge wurde bereits für zahlreiche Äthylbleisalze eindeutig nachgewiesen, so z. B. für Diäthylbleidihalogenide⁷⁾, Diäthylbleidihydroxid und -carbonat⁷⁾ sowie Diäthylbleidiacetat⁸⁾, und zwar sowohl für die trockene wie auch für die Zersetzung im Wasserstoffdampfstrom.

Es sei hier gleich vorweggenommen, daß man beim Verkochen des primären Reaktionsproduktes aus Tetraäthylblei und Schwefeldioxid in der Tat wieder Tetraäthylblei erhält. Das ist ein überzeugender Beweis für den oben erörterten Disproportionierungsmechanismus.

Eigene Versuche zur Umsetzung von Tetraäthylblei mit trockenem Schwefeldioxid

Beim Aufleiten von Schwefeldioxid auf eine gekühlte und gerührte Lösung von Tetraäthylblei in trockenem Hexan oder Heptan schied sich eine weiße, feinteilige Substanz ab.

Das trockene Sulfiniierungsrohprodukt (SRP) war eine weiße bröckelige Masse von schwach lauchartig-niesreizendem Geruch. Aus 100 g TÄB entstanden je nach Sulfiniierungsdauer 120–134 g SRP (entsprechend einer Aufnahme von 1,0–1,7 Mol SO₂/Mol TÄB). Auch wenn man den nicht umgesetzten TÄB-Anteil berücksichtigt (im Filtrat der Ansätze ließ sich stets noch Tetraäthylblei nachweisen!), dürften im ganzen nicht mehr als 2 Mol SO₂ je Mol Tetraäthylblei aufgenommen sein.

Das frische Sulfiniierungsrohprodukt enthielt Pb(II)-Salze nicht in nennenswerter Menge. Nach der spektrophotometrischen Analyse bestand es zu mindestens 90% aus Diäthylblei-bis-(äthansulfinat). Ferner ließen sich noch bis zu 5% ätherlösliche Triäthylbleisalze⁹⁾ sowie ein wasserunlöslicher Anteil nachweisen.

Aus dem SRP konnte in schlechter Ausbeute reines Diäthylblei-bis-(äthansulfinat), Zers. ab 135°C, leicht löslich Wasser, fast unlöslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln, isoliert werden. Es zersetzt sich langsam beim Aufbewahren. Durch Luftsauerstoff wird es ziemlich schnell zum entsprechenden Sulfonat oxydiert.

Bei der Wasserdampfdestillation von Frisch-SRP ging Tetraäthylblei in einer Ausbeute von 74% über, berechnet auf die Gl. (5) und (6)¹⁰⁾. Die

⁷⁾ G. CALINGAERT, H. SHAPIRO, F. J. DYKSTRA u. L. HESS, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3902 (1948).

⁸⁾ JU. A. ALEXANDROW u. T. I. MOKEJEWA, Trudy po Chimii i Chim. Technolog. [Arb. Chem. u. chem. Technolog.] **4**, 365 (1961); Chem. Abstr. **56**, 493 (1962).

⁹⁾ Nicht vollständig sulfinierte SRP-Proben enthielten 20–33% Ätherlösliches.

¹⁰⁾ Alle Ausbeuteangaben für die Umsetzungen des Sulfiniierungsrohproduktes beziehen sich, wenn nicht anders vermerkt, stets auf ein SRP mit 90% Diäthylblei-bis-(äthansulfinat) und 5% Triäthylbleiäthansulfinat.

Bildung von Tetraäthylblei bei der Thermolyse des Sulfinerungsproduktes spricht eindeutig gegen die von FRANKLAND und LAWRENCE angenommene Bruttoreaktion.

Die übrigen Disproportionierungsprodukte des Diäthylblei-bis-(äthansulfins) — Bleiäthansulfinat und Diäthylsulfon — erhielt man, wenn man die Mutterlauge der Wasserdampfdestillation einengte. Zunächst kristallisierte Bleiäthansulfinat. Seine Abscheidung ließ sich durch Äthanol-Zusatz vervollständigen. Diäthylsulfon konnte durch Ätherextraktion aus dem Abdampfrückstand bleifrei gewonnen werden.

Bei weniger rigorosen Versuchsbedingungen gelang es uns, die Teilreaktionen (4) und (5) auch getrennt zu verfolgen:

So waren in verschiedenen Alt-SRP-Proben (Alter 16—18 Monate) spektrophotometrisch nur noch 1,2—2,5% Diäthylblei-bis-(äthansulfinat) nachweisbar, dafür aber 39—43% Triäthylbleiäthansulfinat. Das Produkt war vom ausgeschiedenen Tetraäthylblei schmierig geworden und von glänzenden Kristallblättchen des Diäthylsulfons durchsetzt. Die Disproportionierungsreaktion (4) muß also mit wesentlich größerer Geschwindigkeit ablaufen als die Teilreaktion (5). Eine ähnliche Beobachtung machten ALEXANDROW und MOKEJEWA⁸⁾ auch bei der Thermolyse des Diäthylbleidiacetats.

Das wasserunlösliche Anteil im Frisch-SRP schwankte je nach Größe des Ansatzes und Sulfinerungsdauer zwischen 2 und 6% und bestand zu mehr als 96% aus Bleisulfat. Er dürfte aus Sulfat- und Pb-Ionen entstanden sein, die sich durch Oxydation und Hydrolyse der Alkylbleisulfinate bildeten.

Auch die Direktoxydation des Bleiäthansulfins ist in Betracht zu ziehen, denn dieses Salz ging beim 24stündigen Rückflußkochen seiner wässrigen Lösung unter Einleiten von Sauerstoff zu 38% der Theorie in Bleiäthansulfonat und zu 23% in $PbSO_4$ über. Bleiäthansulfonat war übrigens auch stets in den letzten Fraktionen enthalten, die beim Eindampfen der SRP-Lösungen nach Abdestillieren des Tetraäthylbleis anfielen.

Die glatte Weiteroxydation von Organometallsulfins zu Sulfonaten und Sulfaten wurde von FRANKLAND und LAWRENCE¹¹⁾ auch bei der Sulfinerung von Tetraäthylzinn festgestellt.

Setzte man Tetraäthylblei mit der äquivalenten Menge Schwefeldioxid in ätherischer Lösung bei Temperaturen $\leq 0^\circ C$ um, so schied sich das gewünschte Reaktionsprodukt — Triäthylbleiäthansulfinat — nur in kleiner Menge (2,5—8 g je 100 g TÄB) aus und war zudem meist mit etwas Diäthylbleisalz verunreinigt. Das ätherische Filtrat enthielt stets unverändertes TÄB und lieferte bei der Aufarbeitung einen trüben Sirup, der mit allen gebräuchlichen Kunstgriffen nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Papierchromatographisch und spektrophotometrisch ließen sich in ihm nur Triäthylbleisalze nachweisen.

Triäthylbleiäthansulfinat ist ein leicht stäubendes weißes Pulver von sehr stark niesreizender Wirkung (Zers. ab $130^\circ C$), das in Wasser und polaren organischen Lösungsmitteln gut löslich ist.

¹¹⁾ E. FRANKLAND u. A. LAWRENCE, J. chem. Soc. [London] 1879, 130.

Alle Versuche zur Herstellung von Triäthylbleiäthansulfinat durch doppelte Umsetzung aus Triäthylbleiacetat und Natriumäthansulfinat blieben erfolglos.

Daß die Weitersulfonierung des Triäthylbleisulfinats zum Diäthylbleisalz mit wesentlich verminderter Geschwindigkeit verläuft, konnte man auch folgendermaßen zeigen: aus einem TÄB-SO₂-Ansatz im Mol-Verhältnis 1:2 fiel zunächst ein Niederschlag aus etwa 60% Tri- und 40% Diäthylbleiäthansulfinat aus. Das Filtrat roch noch stark nach Schwefeldioxid. Beim Einengen der Lösung und Stehenlassen schieden sich weitere Mengen unreinen Diäthylblei-bis-(äthansulfinats) ab. Der klarfiltrierte Sirup war jedoch frei von der Diäthylblei-Verbindung.

Zur quantitativen Analyse von Triäthylbleiäthansulfinat-Diäthylblei-bis-(äthansulfinat)-Gemischen

Die quantitative Analyse der Äthylbleisulfinate nahmen wir durch spektrophotometrische Konzentrationsbestimmung ihrer farbigen Dithizon-Komplexe vor. Nach HENDERSON und SNYDER¹²⁾ besitzt das kanariengelbe Triäthylbleidithizonat ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 435 nm, das orangefarbene Diäthylbleidithizonat ein solches bei 487 nm (in Chloroform-Lösung). Anwesendes Blei(II)-Salz wurde mit AeDTA maskiert¹³⁾.

Im Spektralcolorimeter SPEKOL des VEB Carl Zeiss Jena ergaben sich für Schichtdicken von 1 cm bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$ folgende spezifischen Extinktionswerte (je μg organisch gebundenen Bleis):

Äthylblei-Dithizon-Komplex	Extinktion bei Wellenlänge	
	435 nm	487 nm
(C ₂ H ₅) ₃ Pb ⁺	0,0053	0,0023 ₅
(C ₂ H ₅) ₂ Pb ⁺⁺	0,0052	0,0134

Durch Umformen erhielt man hieraus die Beziehung

$$x = 228 E_{435} - 88,4 E_{487}$$

$$y = -40 E_{435} + 90 E_{487}$$

wobei x und y die Mengen an Tri- bzw. Diäthylbleisalz in μg organisch gebundenen Bleis bedeuten und E_{435} bzw. E_{487} die bei 435 bzw. 487 nm gemessenen Extinktionen sind.

Zu den Eichmessungen wurde nur frisch hergestelltes Triäthylbleichlorid bzw. Diäthylbleidichlorid verwendet. Diäthylbleidichlorid-Präparate, die älter als eine Woche waren, wiesen bereits merkliche Verunreinigungen an Bleichlorid auf.

Das LAMBERT-BEERSche Gesetz wurde im Konzentrationsbereich 0–100 $\mu\text{g Pb}_{\text{org}}$ erfüllt. Die Fehlergrenze der Bestimmung lag bei etwa $\pm 5\%$ der eingesetzten Gesamtbleimenge.

¹²⁾ S. R. HENDERSON u. L. J. SNYDER, *Analytic. Chem.* **33**, 1172 (1961).

¹³⁾ R. BARBIERI, G. TAGLIAVINI u. U. BELLUCCO, *Ricerca sci.* **30**, 1963 (1960).

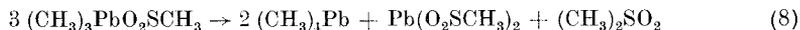
Die Umsetzung von trockenem Schwefeldioxid mit Tetramethylblei

Tetramethylblei (TMB) reagierte mit Schwefeldioxid langsamer als die analoge Äthylverbindung. Die Sulfinierung war hier daher stärker von Oxydationsvorgängen überlagert. Aus 100 g TMB bildeten sich — je nach Sulfinierungsdauer — 112–135 g Sulfinierungsrohprodukt in Form eines schweren, rasch erstarrenden Öls. Das entspricht einer Aufnahme von 0,5–1,45 Mol SO₂ je Mol Tetramethylblei, ohne Berücksichtigung eines etwaigen Gewichtszuwachses durch Oxydation.

Unvollständig mit Schwefeldioxid umgesetzte Tetramethylblei-Ansätze bestanden fast vollständig aus Trimethylbleimethansulfinat, welches man ihnen durch Auskochen mit Aceton entziehen konnte. Bei erschöpfender Sulfinierung sank sein Anteil auf 15–20% des SRP. Im Rest waren neben Trimethylbleisulfonat und -sulfat noch Dimethylbleisalze enthalten (orangerote Färbung mit Dithizon).

Trimethylbleimethansulfinat (Fp. 122–124 °C Zers.) wird durch Luftsauerstoff leicht zum Sulfonat oxydiert. Während es unter Luftabschluß bei Raumtemperatur stabil zu sein scheint, tritt beim Schmelzen Disproportionierung im Sinne von Gl. (8) ein.

Wir haben diese Zersetzungsreaktion auch quantitativ verfolgt und dazu Trimethylbleimethansulfinat erschöpfend mit Wasserdampf destilliert. Von den nach



zu erwartenden Reaktionsprodukten konnten 74% der Theorie Tetramethylblei, 61% Bleimethansulfinat und 50% Dimethylsulfon gefaßt werden. Damit wurde ein weiterer Beweis erbracht, daß das von CALINGAERT und Mitarbeitern aufgestellte Disproportionierungsschema auch für die Alkylbleisulfinate zutrifft.

Um den maximalen Sulfinierungsgrad des Tetramethylbleis festzulegen, setzten wir dieses mit ätherischer Schwefeldioxid-Lösung in unterschiedlichen Mol-Verhältnissen um. Während mit 1 Mol Schwefeldioxid analysenreines Trimethylbleimethansulfinat in fast quantitativer Ausbeute erhalten wurde, bestanden die Umsetzungsprodukte bei höheren (CH₃)₄Pb/SO₂-Verhältnissen aus nicht trennbaren Gemischen von Tri- und Dimethylbleisalzen.

Infrarotspektren

Übersichts-IR-Spektren von Bleimethansulfinat, Bleiäthansulfinat, Trimethylbleimethansulfinat und Diäthylblei-bis-(äthansulfinat) wurden im Bereich 400–3600/cm in KBr gepreßt aufgenommen.

Bei den beiden Alkylbleisulfonaten kann man die fortschreitende Oxydation zum Sulfonat an Hand der Spektren verfolgen (Ausbildung der starken, $\nu_{\text{as}} \text{SO}_3$ zuzuordnenden Sulfonat-Bande bei 1200/cm). Das Trimethylbleisalz

zeigt eine starke Bande bei 495/cm, die auf ein planar gebautes Trimethylblei-Kation hindeutet¹⁴).

Einzelheiten über die IR-Spektren einiger analoger Methylbleisulfinate, -sulfonate und -sulfate werden an anderer Stelle mitgeteilt.

Beschreibung der Versuche

Schwefeldioxid aus einer Stahlflasche wurde unter Durchleiten durch mehrere Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure getrocknet. Zu den verwendeten Analysemethoden vergleiche man¹⁵). Für die Schwefelbestimmung in Organobleiverbindungen war ein Aufschluß mit Natriumperoxid in der WURZSCHMITT-Bombe erforderlich¹⁶).

Rohes Triäthylbleichlorid¹⁷) reinigte man durch Aufnehmen in trockenem Äther und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum (Cl ber. 10,75; gef. 10,70).

Diäthylbleidichlorid wurde durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine 5proz. Lösung von Tetraäthylblei in Benzol bei 60–70 °C hergestellt und das Rohprodukt durch Waschen mit Benzol von Triäthylbleisalz sowie durch Aufnehmen in kaltem, absolutem Äthanol von beigemengtem Bleichlorid befreit. Weitere Aufarbeitung des Extraktes wie vorstehend (Cl ber. 21,09; gef. 21,19).

Spektrophotometrische Analyse der Alkylbleisulfinate: Man gab 20 ml Pufferlösung und 50 ml bidest. Wasser in einen 500-ml-Scheidetrichter, fügte aus einer Mikropipette 0–100 µg Pb_{org.} in Form einer wässrigen Lösung der Äthylbleisalze hinzu und versetzte anschließend mit 20 ml Dithizon-Chloroform-Lösung. Nach 2 Minuten Schütteln wurde genau 10 Minuten im Dunklen aufbewahrt und sofort danach in der 1-cm-Küvette des Spektralcolorimeters SPEKOL photometriert. Von den gemessenen Extinktionen (Mittelwerte von jeweils zwei verschiedenen Küvettenfüllungen) kam als Blindwert die Extinktion einer bleifreien Vergleichsprobe in Abzug.

Pufferlösung: Eine Mischung aus 10 g Ammoncitrat, 4 g Kaliumcyanid, 24 g Natriumsulfid (wasserfrei), 10 g Chelaplex III und 160 ml bidest. Wasser wurde mit reinster, konz. NH₃-Lösung auf 1 Liter verdünnt. Die Dithizon-Chloroform-Lösung war etwa 100 µmolar und nach Literaturangaben¹⁸) gereinigt worden.

Papierchromatographie auf Schleicher & Schüll Nr. 2043b nach der absteigenden Methode. Laufmittel Butanol–3n HCl, Entwicklung mit Natriumrhodizonat nach zwei-stündiger UV-Bestrahlung der Chromatogramme.

Sulfinierung von Tetraäthylblei. 50,0 g (0,155 Mol) Tetraäthylblei wurden in 200 ml Heptan gelöst und unter Rühren, Feuchtigkeitsausschluß und Außenkühlung 8 Stunden ein kräftiger Schwefeldioxid-Strom auf¹⁹) die Mischung aufgeleitet. Die Lösung trübte sich bald unter Gelbfärbung milchig; dann schied sich in zunehmender Menge ein weißer Körper ab. Schließlich wurde das Reaktionsgemisch quarkartig. Nach Stehen über Nacht Absaugen des festen Reaktionsproduktes von der farblos gewordenen Lösung,

¹⁴) R. OKAWARA u. H. SATO, J. inorg. nuclear Chem. **16**, 204 (1961).

¹⁵) R. GELIUS, Z. anorg. allg. Chem. **334**, 72 (1964).

¹⁶) R. GELIUS u. K. R. PREUSSNER, Chem. Techn. **15**, 290 (1963).

¹⁷) G. CALINGAERT, F. J. DYKSTRA u. H. SHAPIRO, J. Amer. chem. Soc. **67**, 190 (1945).

¹⁸) G. IWANTSCHIEFF, Das Dithizon und seine Verwendung in der Mikro- und Spurenanalyse. Weinheim/Bergstr. 1958, S. 60.

¹⁹) Beim Einleiten des Schwefeldioxids in die Lösung traten erhebliche Verluste an Tetraäthylblei auf.

Waschen mit Heptan und Trocknen im Vakuum über Silikagel/Paraffin. Ausbeute an trockenem SRP 61,1 g.

In anderen, meist größeren Ansätzen (mit 0,5 bzw. 1 Mol TÄB) erreichten die SRP-Ausbeuten — bezogen auf 100 g Tetraäthylblei — 128, 132, 120, 125 und 134 g, bei unvollständiger Sulfinierung (0,25 Mol TÄB) aber nur 101 g.

Spektrophotometrische Untersuchung von Sulfinierungsrohprodukt. Aus Frisch-SRP (Alter 7 Tage) wurde mit bidest. Wasser eine etwa 10⁻²proz. Stammlösung bereitet und hiervon je 0,5—2 ml zur Analyse entnommen. Analysenbeispiel:

Substanzmenge	E ₄₃₅	E ₄₈₇
54,4 µg	0,124	0,303
90,5 µg	0,206	0,509

(entspr. 90,0% Diäthylblei-bis-(äthansulfinat) und 4,6% Triäthylbleisulfinat).

Verschiedene Proben Alt-SRP (Alter 18 Monate) enthielten im Durchschnitt 40,8% Triäthylbleiäthansulfinat neben 1,9% der Diäthylblei-Verbindung.

Ätherische Extraktion von Sulfinierungsrohprodukt. 10,0 g Frisch-SRP hinterließen nach 8stündiger Extraktion mit Äther im SOXHLET-Apparat 9,55 g weißes, lockeres, fast geruchloses Pulver. Extraktionsverlust 4,5%, entspr. dem auch spektrophotometrisch ermittelten Anteil an Triäthylbleisalz.

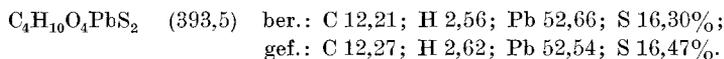
Alt-SRP-Proben (Alter 16—18 Monate) gaben Extraktionsverluste von 61,6—64%; im ätherischen Extrakt Abscheidung farbloser Prismen von Diäthylsulfon. Im Rückstand spektrophotometrisch nur noch <0,3% Triäthylbleiäthansulfinat nachweisbar.

50 g Alt-SRP (Alter 16 Monate) wurden auf der Maschine wiederholt mit 50-ml-Portionen Hexan ausgeschüttelt. Der vereinigte Extrakt enthielt 0,82 g TÄB, entsprechend einem Tetraäthylblei-Gehalt von 1,6%.

Thermische Spaltung von Sulfinierungsrohprodukt. 20,0 g Frisch-SRP (Alter 7 Tage) wurden mit 500 ml Wasser in einer Wasserbestimmungsapparatur nach der Xylolmethode 10 Stunden kräftig gekocht. In der Vorlage 3,60 g farbloses Tetraäthylblei, Pb ber. 64,06, gef. 63,48, 63,41; n_D²⁰ 1,5191, Literatur-n_D²⁰ 1,5198. Ausbeute 74,1%, bezogen auf die Gl. (5) und (6).

War die Wärmebehandlung weniger langdauernd und energisch, blieb ein Teil der Alkylbleisulfinate — besonders das Triäthylbleiäthansulfinat — unzersetzt und erschwerte die Abtrennung der übrigen Disproportionierungsprodukte.

200 g Frisch-SRP (Alter 14 Tage) übergießt man mit 500 ml siedendem Wasser, kochte kurz auf und filtrierte heiß ab. Mit dem Rückstand wurde diese Operation noch zweimal wiederholt. Aus den vereinigten Filtraten 26,0 g Bleiäthansulfinat in weißen glänzenden, borsäureähnlichen Kristallschuppen von schwach lauchartigem Geruch²⁰⁾. Nach Umkristallisieren aus Wasser geruchlos.



Das gesamte wässrige Filtrat wurde auf freier Flamme auf 200 ml eingengt. Im Destillat 25,4 g Tetraäthylblei (n_D²⁰ 1,5176), aus dem milchig-trüben Destillationsrückstand weitere 31,5 g Bleiäthansulfinat. Beim stufenweisen Einengen der Mutterlauge auf 50 ml (Destillationsrückstand erstarrte beim Abkühlen!) erhielt man nochmals 7,4 g TÄB

²⁰⁾ Vermutlich von Äthanthiosulfonsäureäthylester, entstanden durch Hydrolyse der Alkylbleiäthansulfinate und Disproportionierung der freien Äthansulfinsäure.

sowie zwei Kristallfraktionen uneinheitlicher Zusammensetzung (Pb gef. 10–40%). Hieraus durch Aufnehmen in heißem Wasser und Ausfällen mit Äthanol noch 7,9 g Bleiäthansulfinat. Gesamtausbeute also 32,8 g Tetraäthylblei (67,5% d. Th.) und 65,4 g Bleiäthansulfinat (60,6%). Analyse des SRP-Löserückstandes nach Auskochen mit Wasser: Pb 67,6; S 10,4 (PbSO₄ ber. Pb 68,32; S 10,47).

Diäthylsulfon war aus dem festen Kristallkuchen, der sich beim weitgehenden Einengen der SRP-Mutterlaugen gebildet hatte, in weißen, glänzenden Blättchen erhältlich (Aufnehmen in Äther, Ausschütteln der Organobleisalze mit 2 n NaOH, Einengen des Ätherextrakts): Fp. 73,5°C, S ber. 26,24, gef. 26,20. Direkte Vakuumsublimation von Frisch-SRP lieferte unreines Diäthylsulfon (Fp. 66–67°C, Pb-Gehalt 0,85% von mitgerissenem TÄB) in kleiner Menge. Es verdankte seine Entstehung offensichtlich der thermischen Zersetzung von Diäthylblei-bis-(äthansulfinat).

Isolierung von Bleiäthansulfonat. 400 g SRP (Alter 20 Tage) wurden wie vorstehend aufgearbeitet und alle Bleiäthansulfinat-Fraktionen verworfen. Man brachte die letzte Mutterlauge im Vakuum auf dem Wasserbad zur Trockene und extrahierte den krümelig-weißen Rückstand mit 600 ml heißem absolutem Äthanol. Beim Abkühlen 9,6 g Bleiäthansulfonat in farblosen Nadelchen; aus dem Filtrat durch Ausfällen mit Äther weitere 13,4 g der Verbindung. Umkristallisation aus absolutem Äthanol.

$C_4H_{10}O_6PbS_2$ (425,5) ber.: C 11,38; H 2,37; Pb 48,70; S 15,07%;
gef.: C 11,36; H 2,36; Pb 48,65; S 15,37%.

Isolierung von Diäthylblei-bis-(äthansulfinat). 20,0 g Frisch-SRP (Alter 7 Tage) wurden zur Entfernung von Triäthylbleisulfinat 5 Stunden im SOXHLET-Apparat mit Äther extrahiert und der Rückstand mit 200 ml absolutem Methanol 1 Stunde auf der Maschine geschüttelt. In das Filtrat unter Rühren langsames Eintropfen von 200 ml trockenem Äther, Stehenlassen über Nacht (Kühlschrank), Absaugen und Trocknen über Silikagel bei Zimmertemperatur: 4,0 g lockeres weißes Diäthylblei-bis-(äthansulfinat), Zers. 135°C unter Abscheidung von Flüssigkeitströpfchen.

$C_8H_{20}O_4PbS_2$ (451,6) ber.: C 21,26; H 4,46; Pb 45,84; S 14,19%;
gef.: C 21,40; H 4,28; Pb 45,49; S 14,00%.

Oxydation von Bleiäthansulfinat. 11,8 g (30 mMol) feinstgepulvertes Bleiäthansulfinat kochte man in 200 ml Wasser 24 Stunden unter Einleiten eines Sauerstoff-Stromes kräftig unter Rückfluß. Aus dem Reaktionsgemisch 2,1 g Bleisulfat (23,1% der Theorie), aus dem Filtrat nach Aufarbeiten 4,8 g Bleiäthansulfonat (37,6%), Pb ber. 48,70, gef. 48,77, 48,62.

Umsetzung von Tetraäthylblei mit Schwefeldioxid im Mol-Verhältnis 1:1. Die Lösung von 161,7 g (0,5 Mol) Tetraäthylblei in 400 ml trockenem Äther versetzte man in 45 Minuten bei 0°C (Rühren, Außenkühlung) mit 98,5 ml einer 0,61 molaren Schwefeldioxid-Lösung in absolutem Äther (38,5 g SO₂ = 0,6 Mol). Anschließend noch 2 Stunden Rühren bei 0°C, Absaugen des geringen Niederschlages und Trocknen über Silikagel bei Zimmertemperatur: 3,95 g weißes, feinpulveriges Triäthylbleiäthansulfinat, Zers. ab 130°C (weißes Sublimat). Pb ber. 53,47, gef. 53,58; 53,63. Spektrophotometrisch waren in der Substanz >98% Triäthylbleisulfinat nachweisbar.

Aus dem Filtrat nach Einengen im Vakuum bei 30°C milchiges Öl. Aufnehmen in 400 ml Benzol-Hexan-Gemisch (1 + 3) und fraktionierte Kristallisation bei –60°C lieferten weitere 8,8 g Triäthylbleiäthansulfinat, das letzte Lösungsmittelreste selbst nach mehrstündiger Trocknung im Hochvakuum hartnäckig festhielt (Pb gef. 52,70; 52,88).

chromatographie zeigten, daß die Zusammensetzung der Gemische trotz des hohen SO_2 -Überschusses im Ansatz III ähnlich war wie bei Ansatz II.

Thermische Spaltung von Trimethylbleimethansulfinat. 15,0 g (45,3 mMol) Trimethylbleimethansulfinat wurden mit 500 ml Wasser in einer Wasserbestimmungsapparatur nach der Xylolmethode 30 Stunden gekocht. In der Vorlage 5,97 g farbloses Tetramethylblei, Pb ber. 77,51, gef. 77,00; n_D^{20} 1,5118, Literatur- n_D^{20} 1,5120. In der wässrigen Phase 0,51 g Bleisulfat, Pb ber. 68,32, gef. 68,17. Aus dem Filtrat nach Abdampfen zur Trockene und Vakuumsublimation bei 80 °C 0,715 g Dimethylsulfon, Fp. 107–108 °C (Misch-Fp. mit authentischer Vergleichsprobe nicht erniedrigt).

Der Sublimationsrückstand wurde in heißem Wasser gelöst und das Filtrat mit Äthanol gefällt. Nach zweitägigem Stehen (Kühlschrank) 3,38 g Bleimethansulfinat in kleinen, glitzernden Blättchen (Pb ber. 56,71, gef. 56,83, 56,67).

Gesamtausbeute an Disproportionierungsprodukten, ber. auf Gl. (8): 74,0% d. Th. Tetramethylblei, 61,3% Bleimethansulfinat und 50,4% Dimethylsulfon.

Herrn Dr. GLUCH danke ich für IR-Spektren, dem VEB Chemiefaserwerk Premnitz für die Überlassung von Tetraäthyl- und Tetramethylblei.

Dresden, Institut für Brenn-, Kraft- und Schmierstoffe der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Mai 1966.