

Reaktionen von Organobleiderivaten mit Schwefelverbindungen. IV

Die Umsetzung von Tetraäthylblei und Tetramethylblei mit Schwefeltrioxid¹⁾

VON ROLF GELIUS und REINER MÜLLER

Inhaltsübersicht

Tetraäthyl- und Tetramethylblei setzen sich mit Schwefeltrioxid in wasserfreien inerten Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Dichloräthan zu Tri- und Dialkylbleialkansulfonaten um. Als Nebenprodukte entstehen Alkylbleisulfate. Einige der dargestellten Organobleisalze wurden der thermischen Spaltung im Wasserdampfstrom unterworfen.

Summary

Tetraethyl and tetramethyl lead in anhydrous solutions of dichloromethane or dichloroethane react with sulfur trioxide to yield tri- and dialkyllead alkanesulfonates, respectively. Alkyllead sulfates are formed as by-products. Some of the synthesized organolead salts have been subjected to thermal cracking by steam distillation.

Kürzlich²⁾ berichteten wir über Versuche zur Entbleiung tetraäthylbleihaltiger Vergaserkraftstoffe mit Schwefeltrioxid. Dabei erwies sich das Schwefeltrioxid als wirksames Entbleiungsmittel. Allerdings war ein erheblicher Reagenzüberschuß erforderlich, um die Organobleiverbindung vollständig zu zerstören, da bevorzugt Sulfonierungsreaktionen mit ungesättigten Kraftstoffbestandteilen abliefen.

Die Reaktionsprodukte des Tetraäthylbleis (TÄB) waren uneinheitlich. In Heptan als Lösungsmittel gelang die Isolierung von Diäthylblei-bis-(äthansulfonat), dem je nach Feuchtigkeitsgehalt des Lösungsmittels und SO₃-Überschuß wechselnde Mengen Äthylbleisulfate und Blei(II)-Salze beigemischt waren. Schwefeltrioxid verhält sich damit im Prinzip ähnlich wie das Schwefeldioxid, das mit niederen Bleitetraalkylen über die Stufe der Trialkylbleisalze zu Dialkylblei-bis-(alkansulfonaten) reagiert (loc. cit. [1]).

¹⁾ III. Mitt. dieser Reihe: R. GELIUS, Z. anorg. allg. Chem. **349**, 22 (1967).

²⁾ R. GELIUS u. R. MÜLLER, Chem. Techn. **18**, 371 (1966).

Die Bildungsweise von Alkylbleisulfonaten aus Bleitetraalkylen und SO_3 ist in der Literatur noch nicht beschrieben. PADBERG³⁾ erhielt bei der Einwirkung von 1,5 Äquivalenten SO_3 auf Tetraäthylblei in Benzol lediglich unreines Bis-(triäthylblei)-sulfat.

Analoge Alkylgermanium- und -zinnalkansulfonate wurden auf abweichendem Wege gewonnen⁴⁾.

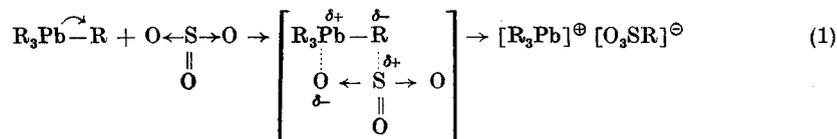
Die Darstellung von Alkylbleialkansulfonaten aus Bleitetraalkylen und Schwefeltrioxid

Als Reaktionsmedium für die Umsetzung von Tetraäthyl- und Tetramethylblei mit Schwefeltrioxid wählten wir wasserfreies Dichlormethan bzw. Dichloräthan. Beide Lösungsmittel sind bei Raumtemperatur gegen SO_3 einige Stunden beständig⁵⁾. Die Reagenslösungen (2–4 Mol/Liter SO_3) wurden jeweils frisch bereitet.

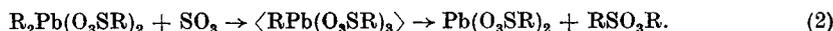
Zur Herstellung der Trialkylbleialkansulfonate tropfte man die berechnete Menge SO_3 -Lösung unter Rühren, Außenkühlung und Feuchtigkeitsausschluß in die vorgelegte Bleialkyl-Lösung ein (Mol-Verhältnis $\text{R}_4\text{Pb}/\text{SO}_3 = 1:1$). Bleialkyl-Lösungen, die wesentlich mehr als 10 Ma.-% R_4Pb enthielten, lieferten wegen der ziemlich starken Erwärmung bei der Sulfonierungsreaktion größere Mengen an Disproportionierungsprodukten [Pb(II)-Salze, siehe unten!].

Bei einem Mol-Verhältnis $\text{R}_4\text{Pb}/\text{SO}_3 < 1$ wurde das Trialkylbleisalz weitersulfoniert, und es entstand Dialkylblei-bis-(alkansulfonat). Die Ausbeuten an den rohen Alkylbleisulfonaten lagen bei 58–86% der Theorie; sie waren bei den Methylverbindungen höher als bei den Äthylderivaten.

Die Sulfonierungsreaktion



ist mit der Einschiebung von 2 Molekeln SO_3 in die R_4Pb -Molekel noch nicht abgeschlossen. Ein Überschuß des energisch wirkenden Schwefeltrioxids kann über die Stufe des instabilen Äthylblei-tris-(äthansulfonats) zur Bildung von Pb(II)-Salzen führen:



Die untersuchten Alkylbleisulfonate vom Typ $\text{R}_3\text{PbO}_3\text{SR}$ und $\text{R}_2\text{Pb}(\text{O}_3\text{SR})_2$ [$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$] sind weiße kristalline Substanzen mit Salzcharakter. Sie zersetzen sich zwischen 140 und 190 °C, ohne zu schmelzen.

³⁾ F. J. PADBERG, Dissertation Techn. Hochschule Aachen, 1965.

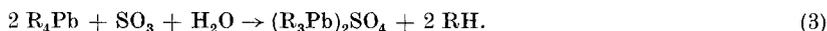
⁴⁾ H. H. ANDERSON, Inorg. Chem. [Washington] **3**, 108 u. 910 (1964).

⁵⁾ E. E. GILBERT, Chem. Reviews **62**, 549 (1962).

In Wasser oder Alkoholen sind sie gut, in unpolaren organischen Lösungsmitteln schwer oder kaum löslich. Die Trialkylbleisulfonate wirken stark schleimhautreizend, besonders das Triäthylbleiäthansulfonat, das sogar auf der unverletzten menschlichen Haut Brennen und Rötungen verursacht.

Alle Rohprodukte der Sulfonierung von Bleitetraalkylen enthielten stets kleine Mengen an Alkylbleisulfaten (gef. 1,5–4% SO₄). Pb(II)-Salze entstanden nicht in nennenswertem Umfang, wenn ein Mol-Verhältnis R₄Pb/SO₃ = 0,5 nicht unterschritten wurde.

Die Sulfatbildung geht auf die Anwesenheit geringer Feuchtigkeitsspuren zurück, die sich trotz aller Sorgfalt nicht vollständig ausschließen ließen:



Ein Versuch, Bis-(triäthylblei)-sulfat aus Tetraäthylblei und der berechneten Menge Schwefelsäure-Monohydrat in Dichlormethan herzustellen, führte in schlechter Ausbeute zu einem uneinheitlich zusammengesetzten Produkt.

Die Disproportionierung einiger Alkylbleisulfonate und -sulfate

Bei unseren Untersuchungen über die Reaktionsprodukte von Bleitetraalkylen mit Schwefeldioxid fanden wir¹⁾, daß sich Trimethylbleimethansulfinat bei der Wasserdampfdestillation überwiegend im Sinne der Gleichung



zersetzt (R = CH₃, X = SO₂CH₃). An Stelle des erwarteten Spaltproduktes Methansulfinsäuremethylester wurde das isomere Dimethylsulfon isoliert, das offenbar in einer radikalischen Umlagerung entstanden war. Insgesamt entsprach der Reaktionsverlauf dem von CALINGAERT und Mitarbeitern⁶⁾ für verschiedene Äthylbleisalze aufgestellten Disproportionierungsschema.

Trimethylbleimethansulfonat verhielt sich abweichend. Nach 18stündiger Wasserdampfdestillation waren in unklarer Reaktion nur etwa 12% der Verbindung zerfallen, berechnet auf die gefundene Menge an Pb(II)-Salzen. Weder Tetramethylblei noch das mutmaßliche Spaltprodukt Methansulfonsäuremethylester konnten nachgewiesen werden. Dieses Verhalten ist jedoch nicht typisch für die Disproportionierung von Trimethylbleisalzen starker Säuren, denn Bis-(trimethylblei)-sulfat gab bei gleicher Behandlung 41% der Theorie (CH₃)₄Pb und 77% PbSO₄, berechnet auf einen Formelumsatz nach Gl. (4).

Diäthylbleisulfat zerfiel bei 32stündiger Wasserdampfdestillation zu 96% ausschließlich nach



ebenso wie dies für Diäthylbleidihydroxid gefunden worden war (loc. cit. [6]).

⁶⁾ G. CALINGAERT, H. SHAPIRO, F. J. DYKSTRA u. L. HESS, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3902 (1948).

Infrarotspektren

Die Infrarotspektren einiger der dargestellten Alkylbleisulfonate und -sulfate wurden im Bereich 400—1600 cm^{-1} in Nujol-Suspension aufgenommen. Einzelheiten werden an anderer Stelle⁷⁾ mitgeteilt.

Beschreibung der Versuche

Dichlormethan und Dichloräthan wurden nach Literaturangaben gereinigt und getrocknet. In die auf 0°C abgekühlten Lösungsmittel destillierten wir im N_2 -Strom aus 30—60proz. Oleum die gewünschte Menge Schwefeltrioxid ein. Bezüglich der Reinheit der verwendeten Bleitetraalkyle vgl. man ⁸⁾.

Zur Bleibestimmung mineralisierten wir feste Alkylbleiderivate mit einem Salpetersäure—Schwefelsäure-Gemisch⁹⁾, flüssige mit einer Lösung von 30 Vol.-% Brom in CCl_4 . Die Abrauch- bzw. Abdampfrückstände wurden in 0,01 n-Chelaplex-Lösung aufgenommen und der Reagenzüberschuß mit 0,01 n $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ gegen Xylenorange zurücktitriert.

Für die Schwefelbestimmung in den Alkylbleisulfonaten war ein Natriumperoxid-Aufschluß in der WURZSCHMITT-Bombe erforderlich¹⁰⁾. Gebildetes Sulfat wurde in Gegenwart von ÄDTA als BaSO_4 gefällt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Bleitetraalkylen mit Schwefeltrioxid. 0,05—0,1 Mol Bleitetraalkyl wurden in 100—200 ml Dichlormethan bzw. Dichloräthan gelöst und die Lösung in einen 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenröhrchen gebracht. Unter kräftigem Rühren und Feuchtigkeitsausschluß tropfte man hierzu im Verlauf von 60—120 Minuten die frisch hergestellte Schwefeltrioxid-Lösung (2—4 Mol/Liter SO_3 in Dichlormethan bzw. Dichloräthan). Die Temperatur des Reaktionsgemisches wurde durch Außenkühlung zwischen 0 und +5°C gehalten.

Im allgemeinen trübte sich die Lösung sofort nach Beginn des Eintropfens. Die grauweißen Reaktionsprodukte schieden sich teils fest, teils ölig-schmierig aus und setzten sich vorzugsweise an den Kolbenwänden ab. Anschließend rührte man noch 30 Minuten bei 0°C sowie 2 Stunden bei Raumtemperatur. Wenn sich die Reaktionsprodukte verfestigt hatten, wurde abgesaugt, mit dem betreffenden Lösungsmittel gewaschen und über Silikagel im Vakuum getrocknet.

Umsetzung von Tetraäthylblei mit Schwefeltrioxid im Mol-Verhältnis 1:2. 24,8 g (15,0 ml = 0,077 Mol) Tetraäthylblei in 200 ml Dichlormethan und 0,155 Mol Schwefeltrioxid in 41 ml Dichlormethan gaben nach zweitägigem Stehen 23,2 g schmutzig-weißes rohes Diäthylblei-bis-(äthansulfonat), das 45,2% Pb und 4,1% SO_4 enthielt. Rohausbeute 62,6% der Theorie¹¹⁾.

Zur Entfernung beigemengter Äthylbleisulfate wurde in wasserfreiem Methanol gelöst und mit trockenem Äther gefällt (starke Substanzverluste): weißes feinkristallines Pulver vom Zers.-P. 172—174°C¹²⁾, leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in Methanol.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_6\text{PbS}_2$ (483,6) ber.: C 19,87; H 4,17; Pb 42,85; S 13,26;
gef.: C 20,03; H 4,23; Pb 42,72; S 12,93.

⁷⁾ U. STAHLBERG, R. GELIUS u. R. MÜLLER, in Vorbereitung.

⁸⁾ R. GELIUS, Z. anorg. allg. Chem. **334**, 72 (1964).

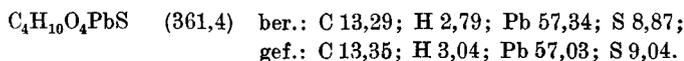
⁹⁾ H. GILMAN u. J. ROBINSON, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1714 (1928).

¹⁰⁾ R. GELIUS u. K. R. PREUSSNER, Chem. Techn. **15**, 290 (1963).

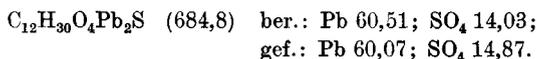
¹¹⁾ Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf die jeweils eingesetzten Bleitetraalkyle.

¹²⁾ Temperaturanstieg etwa 3 Grad/min. Die Zersetzungstemperatur hing stark von der Geschwindigkeit des Erwärmens ab.

Aus einem Ansatz von 33,0 g (0,102 Mol) Tetraäthylblei in 200 ml feuchtem Dichlormethan (Wassergehalt höchstens 0,1 Vol.-%) und 0,205 Mol Schwefeltrioxid in 90 ml Dichlormethan erhielt man 22,8 g einer grauweißen, leicht schmierigen Substanz (SO_4 gef. 23,2). Nach dreimaligem Extrahieren mit je 400 ml wasserfreiem Methanol verblieben 13,2 g (35,8% d. Th.) Diäthylbleisulfat, weißes lockeres Pulver, Zers. gegen 190°C unter schwacher Verpuffung. Die Verbindung kristallisiert aus wäßrigem Methanol in farblosen, sechseckigen Blättchen, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln.



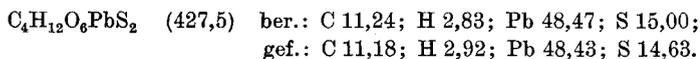
Umsetzung von Tetraäthylblei mit Schwefeltrioxid im Mol-Verhältnis 1:1. 24,8 g (0,077 Mol) Tetraäthylblei in 200 ml Dichlormethan und 0,078 Mol Schwefeltrioxid in 21 ml Dichlormethan gaben nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum 18,0 g (58% d. Th.) öliges, schwach gelbliches unreines Triäthylbleiäthansulfonat von unerträglich schleimhautreizender Wirkung. Die Verbindung kristallisierte auch nach wochenlangem Stehen, Anreiben mit verschiedenen Lösungsmitteln und Tiefkühlung auf -180°C nicht. Als Nebenprodukt 4,1 g (15,6% d. Th.) Bis-(triäthylblei)-sulfat, das wahrscheinlich noch mit etwas Diäthylbleisulfat verunreinigt war:



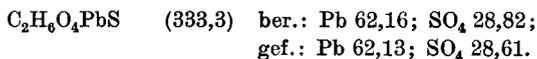
Thermische Spaltung von Diäthylbleisulfat. 7,23 g (0,02 Mol) Diäthylbleisulfat wurden mit 400 ml Wasser in einer Wasserbestimmungsapparatur nach der Xylolmethode 32 Stunden kräftig gekocht. Aus dem Reaktionsgemisch isolierte man 5,81 g (95,8% d. Th., ber. auf Gl. (5)) Bleisulfat, Pb ber. 68,32, gef. 68,01. Tetraäthylblei war nicht entstanden.

Umsetzung von Tetramethylblei mit Schwefeltrioxid im Mol-Verhältnis 1:2. 20,0 g (10,0 ml = 0,075 Mol) Tetramethylblei in 100 ml Dichlormethan und 0,15 Mol Schwefeltrioxid in 40 ml Dichlormethan gaben in stark exothermer Reaktion 24,8 g grauweißes rohes Dimethylblei-bis-(methansulfonat) (Ausbeute 77,6% d. Th.) mit 47,1% Pb und 3,8% SO_4 . Pb(II)-Salze waren nicht nachweisbar. Reinigung wie beim analogen Diäthylbleisalz.

Dimethylblei-bis-(methansulfonat) ist ein weißes Pulver, Zers.-P. $165-168^\circ\text{C}$ unter Abscheidung von Flüssigkeitströpfchen im kälteren Teil des Schmelzpunktsröhrchens. Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in Wasser (etwa 10 g/100 ml), schwer in Methanol, fast unlöslich in Äther.



Ein weiterer Ansatz von 20,0 g (0,075 Mol) Tetramethylblei in 100 ml feuchtem Dichloräthan wurde mit 0,15 Mol SO_3 -Dichloräthan-Lösung wie oben umgesetzt und das leicht schmierige Rohprodukt (Ausbeute 55% d. Th.) bei 50°C mit warmem Methanol behandelt (dabei teilweise Zersetzung unter Bildung von Pb^{++}). Nach Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und Ausfällen mit Methanol weißes, mikrokristallines Dimethylbleisulfat, gut löslich in Wasser, unlöslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln.



Umsetzung von Tetramethylblei mit Schwefeltrioxid im Mol-Verhältnis 1:1. 30,0 g (0,11 Mol) Tetramethylblei in 150 ml Dichloräthan und 0,11 Mol Schwefeltrioxid in 48 ml Dichloräthan lieferten nach anfänglicher Eintrübung eine völlig klare Reaktionslösung, die erst nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum ein gelbliches, schnell erstarrendes Öl von Trimethylbleimethansulfonat hinterließ. Das Rohprodukt (33,5 g = 85,9% d. Th.) hatte 60,8% Pb und war noch mit 1,52% SO₄ verunreinigt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthylacetat weißes Kristallpulver, Zers.-P. 137–140 °C unter Abscheidung von Flüssigkeitströpfchen. Gut löslich in Äthanol und Aceton, schwer in Äther.

C₄H₁₂O₃PbS (347,4) ber.: C 13,83; H 3,48; Pb 59,64;
gef.: C 14,04; H 3,72; Pb 59,41.

Thermische Spaltung von Trimethylbleimethansulfonat. 5,63 g (16,2 mMol) Trimethylbleimethansulfonat wurden mit 200 ml Wasser in einer Wasserbestimmungsapparatur nach der Xylolmethode 18 Stunden gekocht. Danach in der wäßrigen Phase 0,08 g Bleisulfat und 0,62 g Bleimethansulfonat. 78,8% des Einsatzproduktes waren unverändert geblieben. Tetramethylblei konnte nicht nachgewiesen werden.

Thermische Spaltung von Bis-(trimethylblei)-sulfat. 12,00 g (0,02 Mol) Bis-(trimethylblei)-sulfat⁷⁾ in 300 ml Wasser gaben bei der vorstehend beschriebenen Wasserdampfdestillation nach 18 Stunden in der wäßrigen Phase 3,10 g Bleisulfat (76,8% d. Th.) und in der Vorlage 2,94 g Tetramethylblei, Pb ber. 77,51, gef. 77,23, n_D²⁰ = 1,5122 Literatur-n_D²⁰ = 1,5120 (41,3% d. Th.). Die Ausbeuten sind auf einen Formelumsatz nach Gl. (4) bezogen.

Dresden, Institut für Organisch-Technische Chemie der Technischen Universität, Arbeitsgruppe „Brenn-, Kraft- und Schmierstoffe“.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. September 1966.