

Ton entfernt und die Substanz aus absolutem Alkohol umkristallisiert, indem man eine kaltgesättigte Lösung in Eis stellt. Die Substanz ist in Benzol, Chloroform, Äther leicht löslich, schwerer in Alkohol. In dünnen Schichten sind die Nadeln fast farblos. Schon kaltes Wasser hydrolysiert die Verbindung in die Komponenten.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.

109. Gerhard Grüttner und Erich Krause: Gemischte Bleitetraalkyle vom Typus $(R^1)_3PbR^2$.

I. Mitteilung über organische Bleiverbindungen.

[Aus dem Anorgan. Labor. der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 14. April 1916.)

Obwohl die Fähigkeit des Bleiatoms, im vierwertigen Zustande mit den einwertigen aliphatischen Radikalen gut charakterisierte, beständige Verbindungen zu bilden, sehr früh erkannt worden ist¹⁾, so ist doch unsere Kenntnis von dieser Körperklasse noch sehr lückenhaft.

Insbesondere sind Verbindungen, in denen das Bleiatom mit verschiedenen aliphatischen Radikalen verbunden ist, sogenannte gemischte Bleialkyde, bisher nicht bekannt geworden.

Wir haben die Bearbeitung dieser Körper auf breiterer Grundlage²⁾ begonnen, mit der Absicht, zu optisch-aktiven Bleialkylen zu gelangen. Die Arbeiten erlitten durch die Einziehung mehrerer Mitarbeiter zum Heeresdienst sehr empfindliche Störungen, so daß wir erst jetzt in der Lage sind, über den ersten Teil unserer Untersuchungen, über gemischte Bleitetraalkyle vom Typus $(R^1)_3PbR^2$, zu berichten.

Als beste Methode zur Darstellung dieser Verbindungen erwies sich die Einwirkung von überschüssigem Alkylmagnesiumhalogenid auf Trialkylbleihalogenide, von denen bisher allerdings nur die Trimethyl-, Triäthyl-, Triisopropyl-³⁾ und Tri-*sek.-butyl*⁴⁾-Verbindungen bekannt geworden sind. Die beiden letzten sind aus den als Nebenprodukte bei der elektrolytischen Reduktion von Ketonen an Bleikathoden entstehenden, ungesättigten Bleialkylen in sehr schlechter Ausbeute erhalten worden und müssen als sehr schwer zugänglich bezeichnet werden. Auch die bisher bekannten Verfahren zur Dar-

¹⁾ Beilstein, 3. Aufl., Bd. 1, 1530.

²⁾ Weitere Mitteilungen über gemischte Bleitetraalkyle, gemischte Bleialkylaryle und Bleitetraaryle folgen in Kürze.

³⁾ B. 44, 334 [1911]. ⁴⁾ B. 44, 337 [1911].

stellung von Trimethyl- und Triäthylbleihalogeniden¹⁾ liefern zwar beim Arbeiten mit kleineren Mengen (5—10 g) eine Ausbeute bis zu 80% vom Bleitetraalkyl, sind jedoch zur Darstellung größerer Mengen (100 g), worauf wir unbedingt angewiesen waren, vollkommen ungeeignet, da die Arbeitszeit ganz unverhältnismäßig verlängert und die Ausbeute sehr verschlechtert wird.

Es ist uns gelungen, eine Methode auszuarbeiten, nach der es möglich ist, beliebige Mengen Bleitetraalkyl in kürzester Zeit quantitativ in Trialkylbleihalogenid zu überführen, ohne daß Nebenprodukte auch nur spurenweise entstehen. Sie beruht darauf, daß man zu der Lösung des Bleitetraalkyls in der 5-fachen Menge Äther bei etwa -75° unter lebhaftem Turbinieren eine Lösung des Halogens in Tetrachlor-kohlenstoff oder Benzin langsam zutropfen läßt. In ähnlicher Weise wird man bei der Darstellung der Diarylbleidihalogenide verfahren müssen, da nur das Bleitetraphenyl bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ in Diphenylbleidihalogenid überführt werden kann. Sobald wir die allgemeine Anwendbarkeit dieses Verfahrens geprüft²⁾ haben, werden wir in besonderer Mitteilung darüber berichten.

Auf diese Weise haben wir zwei Reihen von gemischten Bleitetraalkylen dargestellt, Trimethylbleialkyle und Triäthylbleialkyle. Die Umsetzungen der Magnesiumhalogenalkyle mit den Trialkylbleihalogeniden verliefen außerordentlich glatt und lieferten die gesuchten Verbindungen meist in einer Ausbeute von 90—95% der Theorie, bezogen auf angewandtes Trialkylbleihalogenid.

Sämtliche Körper sind farblose, leicht bewegliche und außerordentlich flüchtige, unter verminderter Druck — die der Trimethylreihe zum Teil auch unter gewöhnlichem Druck — unzersetzt siedende Flüssigkeiten, die in völlig reinem Zustande im Dunkeln auch bei Luftzutritt monatelang unzersetzt haltbar sind. In direktem Tageslicht oder im Sonnenlicht tritt dagegen bald Bildung von weißen oder bräunlichen Niederschlägen ein. Die Abscheidung von Blei haben wir dagegen niemals beobachtet.

Unerlässliche Bedingung zur Erzielung reiner Präparate ist, daß die Magnesiumverbindung in geringem Überschuß vorhanden, das an-

¹⁾ Beilstein, 3. Aufl., Bd. I, 1530; vergl. auch Tafel, B. 44, 336 [1911].

²⁾ Dies scheiterte bisher daran, daß sich die Pfeiffersche Methode (B. 37, 1126 [1904]) zur Darstellung von Tetraäthylblei als nicht allgemein anwendbar erwies. Man kann auf diese Weise zwar leicht Tetramethylblei und in leidlicher Ausbeute auch Tetra-n-propylblei, aber nicht mehr die höheren Homologen erhalten. Statt dieser bilden sich so gut wie ausschließlich ungesättigte Bleialkyle, die auch schon bei der Darstellung von Tetraäthyl- und Tetra-n-propylblei in erheblicher Menge entstehen.

gewandte Trialkylbleihalogenid wirklich frei von Halogenblei ist. Aus diesem Grunde sind die Trialkylbleichloride, die übrigens mit Magnesiumhalogenalkyl schwächer reagieren als die entsprechenden Bromide und Jodide, bei weitem am geeignetsten, da diese längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden können. Frisch dargestellt, sind auch die Bromide noch gut brauchbar. Unter allen Umständen zu vermeiden ist dagegen die Verwendung der Jodide, da diese auch bei vorsichtigster Behandlung fast immer Bleijodid enthalten. Wie wir oben bereits erwähnt haben, entstehen aber bei der Einwirkung von Bleihalogeniden auf Alkylmagnesiumverbindungen in fast allen Fällen mehr oder minder große Mengen von ungesättigten Bleialkylen, die beim Destillieren der gemischten Bleitetraalkyle größtenteils mit übergehen. So erhält man Präparate, die an der Luft nicht beständig sind, sondern nach kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur flockige weiße bis gelbweiße Niederschläge von Alkylbleicarbonaten, im Licht und beim Erwärmen auf dem Wasserbade metallisches Blei abscheiden. Diese Erscheinungen treten, wie wir ausdrücklich betonen, nur bei unreinem Material auf, und es ist sicher, daß die in der Literatur bisweilen geäußerte Ansicht¹⁾, die gesättigten Bleialkylen seien leicht zersetzblich, auf einem Irrtum beruht, der durch die Anwesenheit von ungesättigten Bleiverbindungen verursacht wurde.

Bei sorgfältigem Arbeiten gestaltet sich die Isolierung der gemischten Bleialkylen aus dem Reaktionsprodukt außerordentlich einfach. Schon bei der ersten Destillation geben die Verbindungen der Triäthylreihe nahezu ohne Vor- und Nachlauf ganz scharf innerhalb eines halben bis ganzen Grades über. Zur raschen und quantitativen Gewinnung der viel niedriger siedenden Trimethylverbindungen ist bisweilen eine zweimalige Destillation und vor allem eine möglichst vollständige Umwandlung des Halogenalkyls in die Magnesiumverbindung erforderlich. Andernfalls läßt sich dieses später besonders bei der Verwendung der auch sonst recht ungeeigneten Alkyljodide aus dem Reaktionsprodukt nur schwierig herausfraktionieren. Die bei den höher molekularen Halogenalkylen durch die synthetische Wirkung des Magnesiums entstehenden Kohlenwasserstoffe stören in den von uns untersuchten Fällen nicht, da ihre Siedepunkte durchweg niedriger liegen als die der Bleiverbindungen.

Die gemischten Bleitetraalkyle ähneln in ihren Eigenschaften weitgehend den einfachen Bleialkylen. Sie sind unlöslich in Wasser, mischbar mit absolutem Alkohol, fallen dagegen sofort aus, wenn dem Alkohol nur ganz geringe Mengen Wasser zugesetzt werden, und zwar

¹⁾ Vergl. u. a. Pfeiffer, B. 37, 1127 [1904].

um so eher, je niedriger ihr Molekulargewicht ist. So erklärt sich die Angabe der Literatur, daß die Bleialkyle schwer bis unlöslich in Alkohol seien. Auch mit den meisten anderen organischen Lösungsmitteln sind sie unbegrenzt mischbar. Bei sehr tiefen Temperaturen erstarren die Verbindungen zu glasigen, amorphen Massen¹⁾.

Trotz ihrer ziemlich hohen Siedepunkte sind die Verbindungen, soweit sie eine oder mehrere Methylgruppen enthalten, schon bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich flüchtig, selbstverständlich um so leichter, je niedriger ihr Molekulargewicht ist. Auch mit Ätherdämpfen verflüchtigen sich sogar die hochsiedenden in deutlich nachweisbarer Menge. Das Gemisch der Dämpfe mit Luft ist explosiv. Auf Filterpapier verbrennen sie rasch mit leuchtender Flamme unter Entwicklung eines gelben Rauches von Bleioxyd.

Sämtliche Verbindungen reduzieren augenblicklich alkoholische Silbernitratlösungen.

Interessant ist die Umsetzung der gemischten Bleitetraalkyle mit Halogenen. Alle von uns dargestellten Verbindungen mit Ausnahme des Triäthylmethylbleies spalteten hierbei eine der drei vorhandenen Methyl- oder Äthylgruppen ab. Die so entstehenden Verbindungen vom Typus $(CH_3)_2(Alk)PbHal$. stellen ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Darstellung gemischter Bleitetraalkyle der Formen $(CH_3)_2PbAlk$, und $(C_{2H_5})_2Pb(Alk^1)Alk^2$ dar. Das Triäthylmethylblei wird durch Halogene in Triäthylbleihalogenid überführt. Außer mit Halogen kann man die Abspaltung von Alkylgruppen auch mit Quecksilberchlorid und wasserfreiem Wismutbromid bewirken.

Die physikalischen Konstanten zeigen weitgehende Gesetzmäßigkeiten; die Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung von Benzol ergaben einwandfrei, daß durchweg die einfachen Moleküle vorliegen.

Wir halten die Bleialkyle, besonders die flüchtigeren, für sehr gefährliche Gifte; es machten sich wenigstens beim unvorsichtigen Einatmen ihrer Dämpfe schädliche Wirkungen bemerkbar.

Sämtliche von uns dargestellten Verbindungen besaßen einen schwachen, nicht unangenehmen, fruchtartigen Geruch, der bisweilen an Himbeeren erinnerte, wie in der Literatur für das Bleitetramethyl angegeben ist. In manchen Fällen, wie z. B. bei den Isoamylverbindungen, wird dieser jedoch durch den jener Gruppe eigenen verdeckt.

¹⁾ Bleitetramethyl dagegen erstarrt schön krystallinisch und schmilzt scharf bei -27.5° (unkorr.).

Experimentelles.

Trimethylbleialkyle.

Trimethyl-äthyl-blei, $(CH_3)_3Pb.C_2H_5$.

Zur Vermeidung von Wiederholungen geben wir hier eine genaue Beschreibung der Darstellungsweise und werden später nur auf etwa nötige Abweichungen hinweisen.

In die Magnesiumverbindung aus 13.5 g Äthylbromid (0.125 Mol.) in 150 g absolutem Äther wurden 28.8 g Trimethylbleichlorid oder 33.2 g Trimethylbleibromid (0.1 Mol.) unter Umschwenken eingetragen. Unter gelinder Reaktion erfolgte rasch Lösung. Gegen Ende des Eintragens trat Schichtenbildung ein. Die Einwirkung wurde durch zweistündiges Erwärmen im Wasserbad vervollständigt, wobei die untere Schicht bisweilen zu einem dicklichen Brei erstarrte. Darauf wurde unter Eiskühlung mit Wasser zersetzt, aber nicht angesäuert. Die abgetrennte Ätherlösung wurde über Chlorcalcium auf etwa $\frac{1}{4}$ abdestilliert und der filtrierte Rückstand unter verminderter Druck mit Fraktionieraufsatzz¹⁾ destilliert. Dieser wurde mit kaltem Wasser, die Vorlagen mit Kohlensäure-Äther-Gemisch gekühlt. Das Thermometer stieg nach Entfernung des Äthers rasch auf 26° und nun destillierte innerhalb der nächsten vier Grade reines Trimethyläthylblei in einer Ausbeute von 85 % der berechneten zum allergrößten Teil beim Sdp. 10–11 mm = 27–28° (unkorr.) über. Im Kolben blieb nur ein geringer Rückstand. Obwohl das Destillat vollkommen einheitlich und analysenrein war, wurde es zur Konstantenbestimmung noch einmal destilliert, wobei die ganze Menge fast ohne Vor- und Nachlauf innerhalb eines halben Grades überging.

Will man die etwas umständliche Destillation unter verminderter Druck vermeiden, so kann man, allerdings auf Kosten der Ausbeute, auch bei Atmosphärendruck arbeiten. Nach einem ziemlich geringen Vorlauf geht dann das Trimethyläthylblei größtenteils beim Sdp. 751 mm = 128–130° (unkorr.) unzersetzt über.

Farbloses, leicht bewegliches und außerordentlich flüchtiges Öl; entflammt sehr leicht und verbrennt unter Ausstoßung von Bleioxyd.

Die Verbrennung muß bei sämtlichen Verbindungen außerordentlich langsam, anfangs im Luftstrom, erst zum Schluß im Sauerstoffstrom ausgeführt werden. Auch bei großer Vorsicht erfolgt bisweilen Verpuffung. Am besten wählt man die Substanz in ein 2 mm weites

¹⁾ Die Verwendung eines Fraktionieraufsatzes ist nur dann erforderlich, wenn es ausdrücklich bemerkt wird.

Röhrchen ein unter Vermeidung einer capillaren Spitze, da sich sonst besonders bei den höher siedenden Verbindungen geringe Mengen der Verbrennung entziehen.

Die Bleibestimmung muß bei den niedriger siedenden Verbindungen nach dem Verfahren von Carius ausgeführt werden, wobei man zweckmäßig nur etwa 68-prozentige Salpetersäure verwendet. Zur Vermeidung des Springens wurden die Rohre erst 12 Stunden aufrechtstehend auf 150° erhitzt, abgeblasen und weitere 12 Stunden in gewöhnlicher Weise auf 200°. Bei den höher siedenden Verbindungen kann das Verfahren von Polis¹⁾ mit gutem Erfolg angewendet werden.

Erst gegen Ende der Untersuchung haben wir eine noch einfachere Methode zur Bleibestimmung gefunden:

Die Substanz wird im Kölbchen in der etwa 10-fachen Menge reinen Tetrachlorkohlenstoffes gelöst und anfangs unter Kühlung mit einem großen Überschuß einer 10-prozentigen Lösung von Brom in Tetrachlorkoblenstoff versetzt.

Die Masse wird auf dem Wasserbad bis nahe zur Trockne eingedampft, mit wenig absolutem Alkohol einige Zeit gekocht, gut abgekühlt, auf dem Gooch-Tiegel filtriert und mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen. Der Niederschlag ist reines PbBr₂.

0.3215 g Sbst.: 0.2500 g CO₂, 0.1458 g H₂O. — 0.1632 g Sbst.: 0.1748 g PbSO₄.

C₅H₁₄Pb (281.21). Ber. C 21.34, H 5.02, Pb 73.64.
Gef. » 21.21, » 5.08, » 73.17.

0.6321 g Sbst. in 17.6 g C₆H₆ 0.657° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 281. Gef. 279.

Sdp._{11 mm} = 27—28° (unkorr.). — Sdp._{751 mm} = 128—130° (korrig.). — d₄^{20,2°} (vac.) = 1.8893. — n_D^{19°} = 1.5132. — n_F — n_C^{19°} = 0.01936.

Trimethyl-n-propyl-blei, (CH₃)₃Pb-n-C₃H₇.

Aus der Magnesiumverbindung aus 9.8 g n-Propylchlorid (0.125 Mol.) und 28.7 g Trimethylbleichlorid oder 33.2 g Trimethylbleibromid (0.1 Mol.) in einer Ausbeute von 90 % der Theorie erhalten. Die Vorlagen müssen bei der Vakuumdestillation auf mindestens —10° gekühlt werden, sonst erleidet man beträchtliche Verluste. Eigenschaften vollkommen analog dem Trimethyläthylblei.

0.3164 g Sbst.: 0.2819 g CO₂, 0.1598 g H₂O. — 0.2275 g Sbst.: 0.2328 g PbSO₄.

¹⁾ Polis, B. 20, 718 [1887].

$C_6H_{16}Pb$ (295.23). Ber. C 24.39, H 5.46, Pb 70.15.
Gef. » 24.30, » 5.65, » 69.90.

0.2768 g Sbst. in 17.4 g C_6H_6 0.285° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 295. Gef. 285.

$Sdp_{16mm} = 48 - 49^\circ$ (unkorr.). — $Sdp_{755mm} = 151 - 152^\circ$ (korr.). —
 $d_4^{23.5^\circ}$ (vac.) = 1.7595. — $n_D^{21.0^\circ} = 1.5082$. — $n_F - n_C^{21^\circ} = 0.01805$.

Trimethyl-n-butyl-blei, $(CH_3)_3Pb-n-C_4H_9$.

Aus der Magnesiumverbindung aus 17.3 g *n*-Butylbromid (0.125 Mol.) und 28.7 g Trimethylbleibromid (0.1 Mol.) in einer Ausbeute von 80 % der Theorie erhalten. Das bei der ersten Destillation unter 13—14 mm Druck von 60—75° siedende wurde noch einmal fraktioniert, wobei fast alles unter 14 mm scharf von 64.3—65.5° überging. $Sdp_{14mm} = 64.5^\circ$ (unkorr.).

0.4126 g Sbst.: 0.4082 g CO_2 , 0.2205 g H_2O . — 0.1135 g Sbst.: 0.1108 g $PbSO_4$. — 0.5027 g Sbst.: 0.5930 g $PbBr_2$.

$C_7H_{18}Pb$ (309.24). Ber. C 27.16, H 5.87, Pb 66.97.
Gef. » 26.98, » 5.98, » 66.69, 66.62.

0.4106 g Sbst. in 17.6 g C_6H_6 0.382° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 309. Gef. 312.

$Sdp_{14mm} = 64.5^\circ$ (unkorr.). — $d_4^{24^\circ}$ (vac.) = 1.6740. — $n_D^{22.5^\circ} = 1.5035$. — $n_F - n_C^{22.5^\circ} = 0.01705$.

Trimethyl-isobutyl-blei, $(CH_3)_3Pb-iso-C_4H_9$.

Aus der Magnesiumverbindung aus 11.5 g Isobutylchlorid (0.125 Mol.) und 28.7 g Trimethylbleichlorid oder 33.2 g Trimethylbleibromid (0.1 Mol.) in einer Ausbeute von 90 % der Theorie erhalten. Geht schon bei der ersten Destillation scharf innerhalb eines Grades über.

0.3292 g Sbst.: 0.3275 g CO_2 , 0.1766 g H_2O . — 0.1251 g Sbst.: 0.1222 g $PbSO_4$. — 0.2010 g Sbst.: 0.2384 g $PbBr_2$.

$C_7H_{18}Pb$ (309.24). Ber. C 27.16, H 5.87, Pb 66.97.
Gef. » 27.13, » 6.00, » 66.73, 66.94.

0.3735 g Sbst. in 17.6 g C_6H_6 0.342° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 309. Gef. 316.

$Sdp_{15mm} = 58 - 59^\circ$ (unkorr.). — $Sdp_{769mm} = 165 - 166^\circ$ (korr.). —
 $d_4^{23.5^\circ}$ (vac.) = 1.6684. — $n_D^{21.2^\circ} = 1.5021$. — $n_F - n_C^{21.2^\circ} = 0.01675$.

Trimethyl-isoamyl-blei, $(CH_3)_3Pb-iso-C_5H_{11}$.

Aus der Magnesiumverbindung aus 13.3 g Isoamylchlorid oder 18.9 g Isoamylbromid (0.125 Mol.) und 28.7 g Trimethylbleichlorid oder 33.2 g Trimethylbleibromid in einer Ausbeute von 80 % der

Theorie erhalten. Fraktionieraufsatz zweckmäßig, um das im Vorlauf enthaltene Diisoamyl gut abtrennen zu können. Das unter 12—13 mm Druck von 68—75° siedende wurde noch einmal destilliert, wobei fast alles unter 12 mm von 69—71° überging, möglicherweise noch mit geringen Mengen eines Kohlenwasserstoffes verunreinigt.

0.2412 g Sbst.: 0.2638 g CO₂, 0.1386 g H₂O. — 0.2010 g Sbst.: 0.1868 g PbSO₄.

C₈H₂₀Pb (323.26). Ber. C 29.70, H 6.24, Pb 64.07.
Gef. » 29.83, » 6.34, » 63.48.

0.7231 g Sbst. in 17.6 g C₆H₆ 0.645° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 323. Gef. 325.

Sdp._{18mm} = 70° (unkorr.). — d₄^{21.4°} (vac.) = 1.5241 — n_D^{20.3°} = 1.4926.
— n_F — n_C^{20.3°} = 0.01553.

Triäthylbleialkyle.

Triäthylmethylblei, (C₂H₅)₃Pb.CH₃.

Aus der Magnesiumverbindung aus 6.3 g Methylchlorid (0.125 Mol.) und 33.0 g Triäthylbleichlorid oder 37.4 g Triäthylbleibromid (1 Mol.) in einer Ausbeute von 90 % der Theorie erhalten. Sämtliche Verbindungen der Triäthylreihe wurden bereits bei einmaliger Destillation ohne Verwendung eines Fraktionieraufsatzes rein und innerhalb eines halben Grades übergehend erhalten. Bei den über 90° siedenden wurde die Destillation im Kohlensäurestrom ausgeführt.

Zur Bleibestimmung¹⁾ wurde bei dieser und den übrigen hochsiedenden Verbindungen die Substanz mit 10 ccm eiskalter rauchender Schwefelsäure von 10 % Anhydrid übergossen, wobei entweder klare Lösung ohne erkennbare Einwirkung oder gelinde Reaktion unter Abscheidung eines weißen Niederschlages eintrat. Darauf wurde anfangs unter guter Kühlung eine konzentrierte wäßrige Permanganatlösung zugetropft, bis die Permanganatfarbe auch in der Wärme einige Minuten beständig blieb und fast bis zur Trockne abgeraucht. Das Bleisulfat wurde in bekannter Weise zur Wägung gebracht.

0.5479 g Sbst.: 0.5440 g CO₂, 0.2897 g H₂O. — 0.2306 g Sbst.: 0.2256 g PbSO₄. — 0.2472 g Sbst.: 0.2900 g PbBr₂.

C₇H₁₈Pb (309.24). Ber. C 27.16, H 5.87, Pb 66.97.
Gef. » 27.08, » 5.92, » 66.83, 66.21.

0.4412 g Sbst. in 17.4 g C₆H₆ 0.424° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 309. Gef. 305.

¹⁾ Vergl. Polis, B. 20, 718 [1887].

$Sdp_{16\text{ mm}} = 70\text{--}70.5^\circ$ (unkorr.). — $d_4^{23.2^\circ}$ (vac.) = 1.7124. — $n_D^{24.3^\circ} = 1.5158$. — $n_F - n_C^{24.3^\circ} = 0.01826$.

Triäthyl-*n*-propyl-blei, $(C_2H_5)_3Pb \cdot n \cdot C_3H_7$.

Aus der Magnesiumverbindung aus 9.8 g Propylchlorid (0.125 Mol.) und 33 g Triäthylbleichlorid oder 37.4 g Triäthylbleibromid (1 Mol.) in einer Ausbeute von 95 % der Theorie erhalten.

0.3243 g Sbst.: 0.3794 g CO_2 , 0.1936 g H_2O . — 0.1723 g Sbst.: 0.1538 g $PbSO_4$.

$C_9H_{22}Pb$ (337.28). Ber. C 32.02, H 6.58, Pb 61.40.
Gef. • 31.91, » 6.68, » 60.98.

0.5235 g Sbst. in 17.4 g C_6H_6 : 0.452° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 337, Gef. 339.

$Sdp_{12-13\text{ mm}} = 97^\circ$. — $Sdp_{16\text{ mm}} = 99.5^\circ$. — $d_4^{22.5} = 1.5948$. — $n_D^{19.7} = 1.5175$. — $n_F - n_C^{19.7} = 0.01719$.

Triäthyl-isobutyl-blei, $(C_2H_5)_3Pb \cdot iso \cdot C_4H_9$.

Aus der Magnesiumverbindung aus 11.5 g Isobutylchlorid (0.125 Mol.) und 33 g Triäthylbleichlorid (1 Mol.) in einer Ausbeute von 92 % der Theorie erhalten.

0.2412 g Sbst.: 0.3015 g CO_2 , 0.1498 g H_2O . — 0.1317 g Sbst.: 0.1131 g $PbSO_4$. — 0.6036 g Sbst.: 0.6298 g $PbBr_2$.

$C_{10}H_{24}Pb$ (351.29). Ber. C 34.16, H 6.89, Pb 58.95.
Gef. • 34.09, » 6.95, » 58.66, 58.89.

0.5205 g Sbst. in 17.4 g C_6H_6 : 0.427° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 351. Gef. 357.

$Sdp_{16\text{ mm}} = 108.2^\circ$. — $d_4^{22.6^\circ}$ (vac.) = 1.5302. — $n_D^{21.5^\circ} = 1.5120$. — $n_F - n_C^{21.5^\circ} = 0.01686$.

Triäthyl-isoamyl-blei, $(C_2H_5)_3Pb \cdot iso \cdot C_5H_{11}$.

Aus der Magnesiumverbindung aus 18.9 g Isoamylbromid oder 13.3 g Isoamylchlorid (0.125 Mol.) und 33 g Triäthylbleichlorid (1 Mol.) in einer Ausbeute von 94 % der Theorie erhalten.

0.1846 g Sbst.: 0.2440 g CO_2 , 0.1196 g H_2O . — 0.2105 g Sbst.: 0.1745 g $PbSO_4$. — 0.2734 g Sbst.: 0.2736 g $PbBr_2$.

$C_{11}H_{26}Pb$ (365.31). Ber. C 36.13, H 7.18, Pb 56.69.
Gef. » 36.05, » 7.25, » 56.63, 56.74.

0.7622 g Sbst. in 17.4 g C_6H_6 : 0.614° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 365. Gef. 364.

$Sdp_{13\text{ mm}} = 114.5^\circ$. — $d_4^{21.8^\circ}$ (vac.) = 1.5055. — $n_D^{21^\circ} = 1.5118$. — $n_F - n_C^{21^\circ} = 0.01680$.