

Isatosulfuryl-indoxyl (Formel VII).

Sulfurylindoxyl- α -indol-indigo (Formel X).

7.3 g Isatin wurden in 100 g Benzol mit 10.7 g Phosphorpentachlorid kurze Zeit erwärmt, bis alles gelöst war. Die warme Lösung wurde in eine solche von 8.5 g Sulfurylindoxyl in 50 g Benzol gegossen. Sofort schied sich eine braune Fällung aus, die sich bei mehrstündigem Stehen noch vermehrte. Dieselbe wurde abfiltriert, zuerst mit Benzol und dann mit Ligroin gewaschen. Ausbeute 15 g. Der Körper wurde darauf in einer Reibschale mit zehnprozentiger Natronlauge verrieben, wobei fast alles in Lösung ging, und die blaue Lösung filtriert. Beim Sättigen des Filtrats mit Kohlensäure entstand eine braune Fällung, die nach einiger Zeit gelblichrot wurde und sich als ziegelroter Niederschlag absetzte. Sie wurde abfiltriert, gewaschen und auf Ton getrocknet. In diesem Zustande wurde die Substanz analysiert. Im Verbrennungsrohr sublimiert der Körper als rotbrauner Beschlag und verbrennt äußerst schwer.

0.1526 g Sbst.: 0.3364 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.1610 g Sbst.: 13.1 ccm N (18°, 762 mm).

C₁₅H₁₀O₃N₃S (298). Ber. C 60.40, H 3.35, N 9.36.

Gef. » 60.01, » 3.78, » 9.35.

Die Substanz schmilzt bei 171—172°, ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton und Pyridin, wenig löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. Auch von Wasser wird die Substanz mit gelbroter Farbe aufgenommen, die auf Zusatz von Natronlauge in violett umschlägt. In wenig Alkohol gelöst und mit konzentrierter Lauge versetzt, wird die Lösung tief dunkelblau. Beim Erwärmen mit Natronlauge oder Sodalösung tritt Spaltung in Sulfurylindoxyl und Isatinsäure ein.

149. Gerhard Grüttner und Erich Krause: Einfache Bleitetraalkyle und ihre Halogen-Substitutionsprodukte.

II. Mitteilung über organische Bleiverbindungen.

[Aus dem Anorganischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 30. Mai 1916.)

Als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchungen über gemischte Bleialkyle¹⁾ brauchten wir sehr erhebliche Mengen von einfachen Bleitetraalkylen und Alkylbleihalogeniden. Erstere sind bisher²⁾ durch

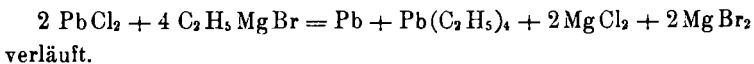
¹⁾ B. 49, 1125 [1916]. — Ein Teil der Kosten dieser beiden Untersuchungen wurde aus den mir von der Leo-Gans-Stiftung gütigst zur Verfügung gestellten Mitteln bestritten. Ich spreche an dieser Stelle für die Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aus.

Grüttner.

²⁾ Beilstein, III. Aufl., Bd. I, 1530.

Einwirkung von Alkyljodiden auf Bleinatrium oder durch Einwirkung von Bleichlorid auf Zinkalkyle erhalten worden. Beide Methoden kommen zur präparativen Darstellung nicht in Betracht, da sie viel zu kostspielig sind oder sehr schlechte Ausbeuten liefern. Von diesen Nachteilen frei ist das von Pfeiffer¹⁾ entdeckte Verfahren, Umsetzung von Bleichlorid mit Äthylmagnesiumbromid, nach dem dieser Triäthylbleichlorid dargestellt hat.

Unsere Hoffnung, in dieser Reaktion eine allgemeine Darstellungsweise für Bleitetraalkyle zu besitzen, hat sich nicht erfüllt. Bekanntlich kann man zur Darstellung auch derjenigen organischen Bleiverbindungen, die sich vom vierwertigen Blei ableiten, direkt vom Plumbochlorid ausgehen, da die Reaktion nach der Gleichung:



Während dieser Vorgang ganz glatt unter der Einwirkung von Methylmagnesiumchlorid zustande kommt, auf diese Weise also reines Bleitetramethyl ganz leicht und billig dargestellt werden kann, machen sich bereits bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Bleichlorid Schwierigkeiten bemerkbar.

Die nach dem Zersetzen der Magnesiumverbindung mit Wasser in üblicher Weise erhaltene Ätherlösung ist nicht, wie beim Bleitetramethyl, farblos, sondern gelbgrün gefärbt und enthält keineswegs reines Bleitetraäthyl. Schon nach kurzem Stehen an der Luft trübt sie sich unter Abscheidung eines weißgelben, C-, H- und Pb-haltigen Niederschlaiges, der mit Säuren Kohlensäure entwickelt und beim Einleiten von überschüssiger Kohlensäure bald wieder in Lösung geht. Allem Anschein nach liegt also ein Äthylbleicarbonat vor. Beim Versuch, den sehr beträchtlichen Abdampfrückstand des Äthers unter etwa 20 mm Druck im Kohlensäurestrom zu destillieren, tritt schon bei etwa 80° Badtemperatur Bleiabscheidung, zunächst im Dampfraum des Kolbens, nach kurzer Zeit auch innerhalb der Flüssigkeit ein. Bei wenig höherer Temperatur geht unter ständiger Gasentwicklung und Bleiabscheidung innerhalb weniger Grade eine fast farblose Flüssigkeit über, die noch immer die Eigenschaften der Ätherlösung, wenn auch in geringerem Maße, zeigt. Steigert man die Badtemperatur über 135°, so erfolgt im Destillationskolben eine gefahrlose Verpuffung unter Ausstoßung einer Wolke von metallischem Blei. Als Rückstand bleibt schließlich eine sehr erhebliche Menge Metall, teilweise als sehr schön ausgebildeter Spiegel im Gewicht von etwa 10 % des Destillates. Bei erneuter Destillation treten genau die

¹⁾ B. 37, 1127 [1904].

gleichen Erscheinungen, nur wesentlich schwächer auf, um bei der 3. oder 4. Destillation vollkommen zu verschwinden. Die dann übergehende, farblose Flüssigkeit ist vollkommen luftbeständig, unter 20 mm Druck ganz unzersetzt destillierbar und war reines Bleitetraäthyl.

Ganz analoge Eigenschaften zeigt das durch die Einwirkung von Propylmagnesiumchlorid auf Bleichlorid erhaltene Reaktionsprodukt. Die Gasentwicklung während der Destillation ist aber viel heftiger, so daß zur Erhaltung des Vakuums eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage eingeschaltet werden muß. Die Menge des ausgeschiedenen Bleies betrug etwa 20 % des Destillates.

Diese merkwürdigen Erscheinungen können unmöglich den Bleitetraalkylen zugeschrieben werden, zumal diese, wie wir uns durch zahlreiche Versuche überzeugt haben, Temperaturen bis zu 140° aushalten und auch beim Höhererhitzen zunächst nur Bleioxyd, aber kein metallisches Blei abscheiden. Da sich unsere Beobachtungen in sehr weitgehender Weise mit denen Tafels¹⁾ bei den ungesättigten Blei-alkylen decken, sind wir der Ansicht, daß solche Verbindungen auch bei der Pfeifferschen Reaktion entstehen. Ob diesen die dimolekulare Konstitution eines Bleitrialkyls, dessen Existenz schon Löwig²⁾ vermutete, zugeschrieben werden muß, oder ob sie als Abkömmlinge des zweiwertigen Bleies aufzufassen sind, wird sich erst nach eingehender Untersuchung entscheiden lassen.

Obwohl die Menge der ungesättigten Verbindungen mit steigendem Molekulargewicht des Magnesiumhalogenalkyls zunimmt, ist es doch noch möglich, das Tetrapropylblei rein zu erhalten, indem man durch fortgesetzte Destillation die ungesättigten Verbindungen zerstört. Doch ist das Verfahren umständlich und verlustreich, und schon die Darstellung des Tetraisobutylbleies gelingt so überhaupt nicht mehr. Hier bildet nämlich die ungesättigte Verbindung das Hauptprodukt der Reaktion, und selbst beim Destillieren unter 2 mm Druck nimmt ihre Zersetzung explosionsartigen Charakter an.

Es hat sich also gezeigt, daß die Alkylmagnesiumhalogenide $C > 3$ nicht mehr imstande sind, Plumboverbindungen in Plumbialkyle zu überführen, was um so merkwürdiger ist, als Phenylmagnesiumbromid dies ganz glatt bewirkt.

Diese Schwierigkeit hofften wir zu vermeiden, indem wir direkt von Abkömmlingen des vierwertigen Bleies ausgingen, aber auch dieser Weg erwies sich beim Arbeiten im großen Maßstabe als ungangbar. Die Darstellung erheblicher Mengen Bleitetrachlorid ist

¹⁾ B. 44, 323 [1911].

²⁾ Löwig, A. 88, 318 [1858].

viel zu umständlich und nicht gefahrlos. Man kann dieses zwar durch das leicht erhältliche Ammoniumplumbichlorid ersetzen, doch gehen dabei 50 % der Magnesiumverbindung infolge der Nebenreaktion mit dem Ammoniumchlorid verloren, und außerdem enthält das Reaktionsprodukt neben dem Bleitetraalkyl auch Trialkylbleichloride, wie dies bei der stark chlorierenden Wirkung des Bleiammoniumchlorids zu erwarten ist.

Wenn also auf diesem Wege die Reindarstellung von einfachen Bleitetraalkylen nicht glatt gelungen war, so zeigte sich doch eine Möglichkeit zu ihrer Gewinnung. Nach den Beobachtungen Tafels¹⁾ gehen nämlich die ungesättigten Bleialkylen bei der Einwirkung von Halogenen in Alkylbleihalogenide mit vierwertigem Bleiatom über, und diese können, wie wir kürzlich gezeigt haben, durch alle überhaupt erhältlichen Alkylmagnesiumhalogenide ohne Verluste in Bleitetraalkylen übergeführt werden.

Sobald es nun gelang, auch die Bleitetraalkyle durch Halogene quantitativ in Alkylbleihalogenide zu überführen, so mußte es möglich sein, das durch Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogenid auf Bleichlorid entstehende Gemisch gesättigter und ungesättigter Bleialkylen über die Halogenverbindungen hinweg durch nochmalige Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogenid ohne Verluste in gesättigte, einfache Bleitetraalkylen zu überführen.

Wir haben uns deshalb zunächst bemüht, die Einwirkung von Halogenen auf Bleitetraalkyle so zu leiten, daß diese quantitativ in Alkylbleihalogenide übergehen.

Von diesen sind bisher nur die Trialkylbleihalogenide leicht zugänglich gewesen. Man erhielt sie durch Einwirkung wäßriger Halogenwasserstoffsäuren meist in der Wärme oder von Halogenen unter „guter Kühlung“²⁾ auf die Bleitetraalkyle. Beide Methoden sind beim Arbeiten in größerem Maßstabe wenig brauchbar, da die Ausbeuten mit steigenden Mengen rasch abnehmen.

Die Darstellung von Dialkylbleidihalogeniden aus Bleitetraalkylen ist bisher überhaupt noch nicht gelungen. Tafel beobachtete zwar die Bildung geringer Mengen Diäthylbleidibromid bei der Bromierung von Bleitetraäthyl, doch kommt dem Verfahren wegen der sehr geringen Ausbeute (etwa 10 % der berechneten) keine präparative Bedeutung zu.

¹⁾ B. 44, 323 [1911].

²⁾ Obwohl jede Temperaturangabe fehlt, ist anzunehmen, daß höchstens mit Eis-Kochsalz gekühlt wurde. B. 44, 336 [1911].

Wir fanden nun, daß man einfache und gemischte Bleitetraalkyle durch die Einwirkung von Chlor oder Brom je nach den Versuchsbedingungen in vollkommen quantitativer Ausbeute in Trialkylbleihalogenide und Dialkylbleidihalogenide überführen kann, so daß nun auch letztere, die sich in ihrem Verhalten grundsätzlich von ersten unterscheiden und deren Analoga in der aromatischen Reihe bisher allein erhalten wurden, ganz leicht zugänglich geworden sind.

Fügt man zu einer 10—20-proz. Lösung des Bleitetraalkyls in Äther, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff oder irgend einem anderen indifferenten Lösungsmittel bei —65 bis —70° Chlor oder Brom, so verschwindet die Farbe des Halogens augenblicklich solange, bis eine Alkylgruppe durch Halogen abgespalten ist. Eine weitere Einwirkung findet bei dieser Temperatur bei geringem Überschuß von Halogen überhaupt nicht, bei größerem nur äußerst langsam statt, so daß es unter allen Umständen möglich ist, die Reaktion nach der ersten Phase zum Stehen zu bringen, sogar wenn weder das Halogen noch das Bleialkyl dem Gewicht nach bekannt sind.

Läßt man das Reaktionsprodukt unter weiterer Zugabe von Halogenen langsam wärmer werden, so beginnt oberhalb —40° die Abspaltung der zweiten Alkylgruppe. Ist einmal alles in Dialkylbleidihalogenid umgewandelt, was bei —20° in wenigen Minuten der Fall ist¹⁾, so erfolgt dann selbst bei Zimmertemperatur keine weitere Einwirkung. Es ist also auch möglich, die bisher so gut wie unzugänglichen Dialkylbleihalogenide in vollkommen quantitativer Ausbeute zu erhalten. Insbesondere sei betont, daß wir in den Reaktionsprodukten Bleihalogenid niemals auch nur in Spuren nachweisen konnten.

Die Dialkylbleidihalogenide sind weiterer Einwirkung von Halogenen gegenüber außerordentlich widerstandsfähig. Dimethylbleidi-chlorid, in 20-proz. Salzsäure aufgeschlämmt und bei Zimmertemperatur mehrere Stunden unter fortgesetztem Einleiten von Chlor turbiniert, zeigte sich nur spurenweis verändert. Bleichlorid war nicht gebildet, dagegen gerade nachweisbare Mengen von Bleitetrachlorid bzw. Methylbleitrichlorid, zwischen welchen zurzeit noch nicht entschieden werden kann.

Der außerordentlich klare und gatte Verlauf der Halogenisierung der Bleitetraalkyle wird es ermöglichen, die immer noch strittige

¹⁾ Bei der Einwirkung von Chlor zeigt sich bisweilen nach Abspaltung der ersten Alkylgruppe ein Reaktionsverzug, nach dessen plötzlicher Auslösung die Flüssigkeit explosionsartig aufkocht. Die Erscheinung ist vollkommen gefahrlos und beeinträchtigt weder Ausbeute noch Reinheit des Präparats.

Konstitution der ungesättigten Bleialkyle endgültig aufzuklären, zumal sich eine ganze Anzahl von ihnen durch Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogenid auf Bleichlorid leicht erhalten lassen.

Vor allem aber läßt sich das oben erwähnte Verfahren mit Vorteil zur Darstellung reiner Bleitetraalkyle verwenden, indem man das durch Einwirkung von Bleichlorid auf Alkylmagnesiumhalogenid erhaltenen, stark durch ungesättigte Verbindungen verunreinigte Rohprodukt ohne weiteres bei -75° mit Chlor oder Brom bebandelt, bis die Farbe des Halogens eben beständig bleibt, und das so erhaltene Produkt, ohne Rücksicht auf seine Zusammensetzung und ohne weitere Reinigung, aufs neue mit Alkylmagnesiumhalogenid umsetzt.

Wir geben im Folgenden zunächst eine zur präparativen Darstellung größerer Mengen von Tetramethyl-, Tetraäthyl- und Tetra-*n*-propylblei geeignete Methode. Gleichzeitig haben wir die physikalischen Konstanten dieser Verbindungen unter gleichbleibenden Bedingungen bestimmt, weil die Angaben der Literatur, soweit sie vorhanden sind, wegen ihrer verschiedenartigen Herkunft für systematische Untersuchungen, wie wir sie beabsichtigen, nicht brauchbar waren.

Im Anschluß daran beschreiben wir die quantitative Überführung der Bleitetraalkyle in ihre Mono- und Dihalogensubstitutionsprodukte.

Experimentelles.

Tetramethylblei, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

Zur Darstellung dieses Präparats ist die Methode von Pfeiffer²⁾ besonders geeignet, weil dabei gar keine ungesättigten Verbindungen entstehen. Aus 300 g Methylmagnesiumchlorid und 500 g Bleichlorid erhält man leicht 150—160 g reines Bleitetramethyl. Zur Umwandlung in die Halogenverbindungen ist die wegen der Leichtflüchtigkeit ziemlich verlustreiche Isolierung nicht nötig, zumal die Ätherlösung nach dem Zersetzen mit Wasser keinerlei Nebenprodukte enthält. Den Siedepunkt fanden wir übereinstimmend mit den Angaben der Literatur zu 110° , dagegen die Dichte etwas geringer. Dies kann keinesfalls auf einer Verunreinigung beruhen, weil eine sehr sorgfältig ausgeführte Schmelzpunktsbestimmung mit großer Substanzmenge (25 g) die vollkommene Einheitlichkeit des Präparats ergab. Schmp. -27.5° .

$$d_4^{20^{\circ}}(\text{vac.}) = 1.9951. - n_D^{20^{\circ}} = 1.5128. - n_F - n_C^{20^{\circ}} = 0.01881.$$

Tetraäthylblei, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

Aus dem Umsetzungspunkt von Äthylmagnesiumbromid und Bleichlorid läßt sich nach dem Zersetzen mit Wasser, Abtrennen und Abdestillieren des Äthers das Tetraäthylblei durch Destillation unter

²⁾ l. c.

vermindertem Druck isolieren. Bei 18—20 mm geht unter starker Bleiabscheidung und ständiger Gasentwicklung zwischen 75° und 95° eine noch schwach gelbgrün gefärbte, anfangs klare, sich aber bald trübende Flüssigkeit über, die bei nochmaliger Destillation unter 13—14 mm Druck ganz scharf bei 83° (unkorr.) als vollkommen farblose Flüssigkeit übergeht. Bisweilen scheidet auch diese Flüssigkeit nach längerem Stehen geringe Mengen eines weißen Niederschlages ab, weshalb unmittelbar vor der Bestimmung der physikalischen Konstanten eine nochmalige Destillation erfolgte. Ausbeute aus 300 g Äthylmagnesiumbromid und 300 g Bleichlorid 85 g reines Bleitetraäthyl, während 10 g metallisches Blei ausgeschieden waren.

Viel eleganter und rascher gelangt man zu ganz reinem Bleitetraäthyl, wenn man die Ätherlösungen nach dem Zersetzen mit Wasser ohne weiteres in der später beschriebenen Weise zum Triäthylbleimonobromid bromiert und dieses aufs neue mit Äthylmagnesiumbromid umsetzt. Das so erhaltene Produkt ist völlig frei von ungesättigten Bleiverbindungen und zersetzt sich beim Destillieren nicht.

$$d_4^{180} (\text{vac.}) = 1.6591. - n_D^{180} = 1.5218. - n_F - n_C^{180} = 0.01750.$$

Tetra-*n*-propylblei, $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$.

Zur Darstellung dieser bisher nicht bekannten Verbindung trägt man in die Magnesiumverbindung aus 100 g *n*-Propylchlorid in 500 g absolutem Äther unter Kühlen und kräftigem Schütteln 200 g Bleichlorid nach und nach ein. Unter Abscheidung von metallischem Blei erfolgt eine ziemlich lebhafte Reaktion, die man durch mehrstündigtes Erwärmen im Wasserbade vervollständigt. Die nach dem Zersetzen mit Wasser abgetrennte Ätherlösung wird verdampft, der zurückbleibende, sehr erhebliche Rückstand in der etwa 5-fachen Menge Essigester gelöst und in der später beschriebenen Weise bei —75° mit Halogen behandelt, bis die Halogenfarbe beständig bleibt. Das Reaktionsprodukt wird aufs neue mit 50 g Propylmagnesiumchlorid umgesetzt. Das nach dem Zersetzen mit Wasser und Verdampfen der abgehobenen Ätherschicht zurückbleibende, farblose Öl wird unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrom destilliert. Nachdem unter 13 mm Druck gegen 60° ein unerheblicher Vorlauf übergegangen war, stieg das Thermometer rasch auf 123°, und nun destillierte bis 127° vollkommen farbloses Tetrapropylblei ohne die geringste Zersetzung und Gasentwicklung zum allergrößten Teile schon beim richtigen Sdp. 13 mm 126° (unkorr.) über. Ausbeute mindestens 50 g.

0.2213 g Sbst.: 0.3052 g CO_2 , 0.1550 g H_2O . — 0.7612 g Sbst.: 0.7330 g PbBr_2 .

$C_{12}H_{28}Pb$ (379.33). Ber. C 37.96, H 7.44, Pb 54.60.
Gef. » 37.61, » 7.84, » 54.35.

0.4216 g Sbst. in 17.6 g C_6H_6 : 0.320° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 379. Gef. 382.
 $d_4^{20^\circ}$ (vac.) = 1.4419. $n_D^{20^\circ}$ = 1.5094. $n_F - n_C^{20^\circ}$ = 0.01566.

Man kann das Tetra-*n*-propylblei auch aus dem Umsetzungsprodukt vom Propylmagnesiumchlorid und Bleichlorid direkt darstellen, indem man den nach dem Abheben und Abdestillieren des Äthers verbleibenden, stark gelbgrün gefärbten Rückstand im Kohlensäurestrom unter verminderter Druck destilliert, wobei es erforderlich ist, zur Verflüssigung der massenhaft entweichenden Gase eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage vorzuschalten. Bei der ersten Destillation ging die Hauptmenge der Substanz unter 11—12 mm Druck schon bei 117° über. Die auffällige Erniedrigung des Siedepunktes dürfte davon herrühren, daß die durch Zersetzung der ungesättigten Bleiverbindungen ununterbrochen entwickelten Kohlenwasserstoffe die Flüssigkeit schon unterhalb ihres eigentlichen Siedepunktes mit übertreiben.

Das Destillat muß erneut fraktioniert werden, bis es völlig ohne Zersetzung unter 13 mm Druck von 124—127° übergeht. Die Ausbeuten sind nach diesem Verfahren etwas geringer.

Trimethylbleichlorid, $(CH_3)_3PbCl$.

In einem hohen 3-l-Becherglas werden 500 g Essigester durch Einwerfen von fester Kohlensäure abgekühlt und noch soviel feste Kohlensäure zugegeben, bis der Boden des Glases mehrere Zentimeter hoch bedeckt ist. Darauf läßt man 100 g Bleitetramethyl vorsichtig zufließen.

Unter lebhaftem Turbinieren wird ein langsamer Chlorstrom (etwa 2 Blasen in der Sekunde) durch ein weites Rohr eingeleitet, bis eben freies Chlor in der Lösung vorhanden ist, was man bei einiger Übung schon an dem Farbenwechsel erkennen kann.

Während der ganzen Operation, die unter lebhaftem Schäumen der Flüssigkeit verläuft, darf der Rührer unter keinen Umständen angehalten werden, da sonst bei dem Versuch, ihn wieder in Betrieb zu setzen, fast der gesamte Inhalt des Glases durch die stromweis entweichende Kohlensäure herausgeschleudert wird. Sobald die Flüssigkeit sich über —60° erwärmt, muß aufs neue feste Kohlensäure eingeworfen werden. Nach Beendigung des Einleitens läßt man die Flüssigkeit unter ständigem Rühren Zimmertemperatur annehmen, erwärmt dann im Wasserbad auf etwa 50° und filtriert von mechanischen Verunreinigungen und durch unvorsichtiges Chlorieren etwa entstandem Dimethylbleidichlorid ab.

Aus der nötigenfalls im Vakuum eingeengten Lösung krystallisiert das Trimethylbleichlorid in sehr schön ausgebildeten, bisweilen zentimeterlangen, dicken Nadeln, die nach Anreiben mit Äther analysenrein sind.

0.1045 g Sbst.: 0.0495 g AgCl.

C_3H_9PbCl (287.6). Ber. Cl 12.33. Gef. Cl 11.72.

Werden die Mutterlaugen aufgearbeitet, so ist die Ausbeute quantitativ. Besonders weisen wir darauf hin, daß Bleichlorid auch nicht spurenweis entsteht.

Beim Arbeiten in kleinerem Maßstabe ist es zweckmäßig, mit einer gewogenen Menge verflüssigten oder in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Chlors zu arbeiten.

Trimethylbleichlorid ist das beständigste und schwer löslichste aller Trialkylbleihalogenide. In Petroleumäther fast ganz unlöslich, in Äther sogar in der Wärme sehr schwer löslich, leichter in Essigester, spielend in Alkohol. Den Angaben der alten Literatur, die wir im wesentlichen bestätigen können, haben wir hinzuzufügen, daß die Verbindung beim Erhitzen im Röhrchen bei 187° langsam, rascher bei 195° unzersetzt sublimiert.

Dimethylbleidichlorid, $(CH_3)_2PbCl_2$.

Eine Lösung von 100 g Bleitetramethyl in 750 ccm Essigester wird in der vorbeschriebenen Weise bis zum Monochlorid chloriert. Sobald die Chlorfarbe in der Flüssigkeit deutlich sichtbar geworden ist, stellt man das Einwerfen von fester Kohlensäure ein, setzt jedoch das Rühren und Einleiten von Chlor fort. Hierbei fällt allmählich das Dimethylbleidichlorid als weißer, feinpulveriger Niederschlag aus. Wenn die Temperatur auf —10° gestiegen ist, stellt man Rührer und Chlorstrom ab und umgibt das Becherglas mit einer Kältemischung, weil sonst die Einwirkung besonders beim Verarbeiten größerer Mengen (200 g) leicht zu lebhaft wird. Nach halbstündigem Stehen dekantiert man die chlorhaltige Flüssigkeit, in der keine Bleiverbindung mehr enthalten ist, möglichst vollständig vom Niederschlag ab und wäscht durch Dekantieren mit Essigester. Das abgesaugte und mit Äther gewaschene Salz ist analysenrein. Ausbeute quantitativ.

0.9891 g Sbst.: 0.9124 g AgCl. — 0.6560 g Sbst.: 0.6000 g AgCl.

$C_2H_6PbCl_2$ (308.0). Ber. Cl 23.03. Gef. Cl 22.77, 22.63.

10 g Wasser von 28.2° lösen 0.022 g Sbst. — 10 g Alkohol von 28.2° lösen 0.021 g Sbst.

Die Löslichkeit in Wasser nimmt bei steigender Temperatur rascher zu als die in Alkohol.

Dimethylbleidichlorid ist so gut wie unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in Pyridin, Anilin und Di-

methylanilin; leicht löslich ist es mit stark saurer Reaktion in warmem Wasser, woraus es in schönen, glasharten Krystallkörnern erhalten wird. Das aus Essigester ausgefällte Präparat bildet ein staubfeines Pulver ohne erkennbare Krystallstruktur, welches stark zum Niesen reizt und metallischen Geschmack erregt.

Dimethylbleidichlorid ist das bei weitem beständigste aller Dialkylbleidihalogenide. Es kann mehrere Minuten mit Wasser gekocht werden, ohne daß Bleichlorid nachweisbar ist. Auch bei 100-stündiger Berührung mit Wasser oder Alkohol von 28° war kein Bleichlorid nachweisbar, dagegen ist es wenig, aber doch deutlich lichtempfindlich, so daß eine 14 Tage hindurch belichtete Probe nachweisbare Mengen Bleichlorid enthielt. In braunen Flaschen hält es sich monatelang unverändert. Beim Erhitzen im Röhrchen sintert es, wohl infolge Abgabe seiner organischen Bestandteile, bei etwa 155° vorübergehend kaum merkbar und verändert sich dann bis 230° nicht weiter.

Sein Oxyd hat ausgesprochen amphoteren Charakter. Es löst sich in schwachen Säuren (Essigsäure) ebenso wie in Ammoniak und Kalilauge. Das Sulfid ist löslich in Salzsäure und Schwefelammonium, unlöslich in Essigsäure, das Chromat löslich in Essigsäure.

Da die Salze des Dimethylbleioxyds weitgehende Ähnlichkeit mit den von Tafel¹⁾ beschriebenen des Diisopropylbleioxyds zeigen, beschränken wir uns auf ganz kurze Angaben.

Dimethylbleisulfid (Ber. S 11.91, Gef. S 11.58) fällt als rein weißer Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die kalte, essigsäure, neutrale oder schwach ammoniakalische Lösung des Dimethylbleichlorids in gut absitzenden Flocken aus. Unter der Lösung färbt es sich rasch gelb und im Laufe einiger Stunden völlig schwarz, ebenso beim Erwärmen der Lösung und beim trocknen Erhitzen. Seine Lösung in Schwefelalkali läßt nach kurzem Erwärmen ebenfalls Bleisulfid fallen.

Jodid (Ber. J 51.70, Gef. J 51.44). Beim Zusammengießen verdünnter Lösungen von Dimethylbleidichlorid und Jodkalium fällt das Jodid in gelben, flimmernden Krystallblättchen aus, die unter dem Mikroskop sehr regelmäßige, sechseitige Begrenzung zeigen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur geht es rasch in Bleijodid über und ist deshalb zu Umsetzungen wenig brauchbar.

Das neutrale Chromat fällt als gelber Niederschlag beim Zusammengießen einer Lösung von Dimethylbleioxyd und einer solchen von Chromsäureanhydrid aus. Doch ist auch unter diesen Bedingungen seine Zusammensetzung nicht immer konstant.

¹⁾ Tafel, B. 44, 329 [1911].

Trimethylbleibromid, $(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$.

In der bei der Darstellung des Trimethylbleichlorids beschriebenen Weise läßt man zu einer ätherischen Lösung von Tetramethylblei — man kann die bei der Darstellung des Bleitetramethyls nach dem Zersetzen der Magnesiumverbindung mit Wasser erhaltene Ätherlösung ohne weiteres benutzen — bei -70° solange eine ätherische Bromlösung fließen, bis die Bromfarbe kurze Zeit deutlich beständig bleibt. Nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur wird die vom etwaigen Niederschlag abgegossene Ätherlösung abdestilliert und die vereinigten Rückstände aus Essigester umkristallisiert.

Dicke, schneeweisse Prismen aus Essigester, prachtvoll ausgebildete, feine Nadeln aus Äther. Sintern beim Erhitzen im Röhrchen bei 131° wenig und laufen scharf bei 133° (unkorr.) unter lebhaftem Aufschäumen zu einer farblosen, trüben Flüssigkeit zusammen, die sich bis 200° nicht weiter verändert.

0.8718 g Sbst.: 0.4880 g AgBr.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{PbBr}$ (332.1). Ber. Br 24.03. Gef. Br 24.38.

Da das in oben beschriebener Weise hergestellte Trimethylbleibromid unter allen Umständen frei von jeder Spur Dimethylbleidibromid und Bleibromid ist, kann zu weiteren Umsetzungen unbedenklich das Rohprodukt direkt verwendet werden. Man bromiert dann zweckmäßig in Benznlösung. Da es hierin vollkommen unlöslich ist, wird das Abdampfen des Lösungsmittels überflüssig.

Dimethylbleidibromid, $(\text{CH}_3)_2\text{PbBr}_2$.

In der beim Trimethylbleichlorid beschriebenen Weise werden 50 g Bleitetramethyl in 500 ccm Essigester zum Monobromid bromiert. Dann fügt man ohne weitere Kühlung, aber unter ständigem Rühren noch einmal die gleiche Menge Brom in Essigester zu und läßt das Gemisch Zimmertemperatur annehmen. Hierbei fällt alles Dimethylbleidibromid als feines, weißes Krystallpulver aus. Ein geringer Überschuß von Brom schadet nichts. Das abgesaugte und mit Äther angewiebene und gewaschene Produkt ist analysenrein und insbesondere frei von jeder Spur Bleibromid. Ausbeute quantitativ.

0.3525 g Sbst.: 0.3318 g AgBr.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{PbBr}_2$ (396.99). Ber. Br 40.26. Gef. Br 40.06.

Umkristallisieren ist überflüssig und zwecklos, da die Substanz schon in Berührung mit nur 50° warmen Lösungsmitteln unter ständiger Äthan-Abspaltung zerfällt. Trocken und unter Lichtabschluß aufbewahrt, ist es dagegen bei Zimmertemperatur einige Tage beständig, verliert aber beim Erhitzen im Röhrchen rasch seine organischen Bestandteile. Seine Eigenschaften sind analog denen des Dimethylbleidichlorids.

Triäthylbleichlorid, $(C_2H_5)_3PbCl$.

Die Verbindung ist durch Chlorieren von Bleitetraäthyl in Essigester bei -70° genau wie beim Trimethylbleichlorid beschrieben, in quantitativer Ausbeute erhältlich. Wegen seiner großen Löslichkeit in Essigester ist es zweckmäßig, diesen unter verminderter Druck bei nicht über 30° vollkommen zu entfernen.

Das in reinweißen, bleichloridfreien, krystallinischen Krusten zurückbleibende Rohprodukt schießt aus viel warmem Äther in zentimeterlangen, glasglänzenden Nadeln an. Zur Weiterverarbeitung genügt es, das Rohprodukt mit Petroläther anzureiben.

0.8439 g Sbst.: 0.3560 g AgCl. — 0.6130 g Sbst.: 0.2593 g AgCl.
 $C_6H_{15}PbCl$ (329.68). Ber. Cl 10.75. Gef. Cl 10.44, 10.45.

Beim Erhitzen im Röhrchen färbt sich die Substanz bei 120° braun, dann wieder heller und läuft bei 172° (unkorr.) unter Aufschäumen zu einer weißen Masse zusammen. Der letzte Punkt ist abhängig von der Dauer des Erhitzens und erhöht sich bisweilen auf 180° .

Diäthylbleidichlorid, $(C_2H_5)_2PbCl_2$.

Durch Chlorieren von Bleitetraäthyl in der beim Dimethylbleidichlorid beschriebenen Weise in quantitativer Ausbeute und frei von Bleichlorid erhältlich.

Ziemlich leicht löslich in lauwarmem Wasser, aus dem es beim Abdunsten in zentimeterlangen, flachen, lanzettförmigen, bisweilen zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisiert. Sehr gut eignet sich auch heißer Alkohol zum Umkristallisieren, aus dem es beim Abkühlen in perlmutterglänzenden Blättchen, beim Abdunsten gleichfalls in schönen Nadeln erhalten wird. So gut wie unlöslich in kaltem Äther, Petroleumäther und Essigester. Färbt sich in Röhrchen zwischen 207° und 220° , je nach der Dauer des Erhitzens, plötzlich schwarz.

0.7785 g Sbst.: 0.6555 g AgCl. — 0.1129 g Sbst.: 0.0945 g AgCl.
 $C_4H_{10}PbCl_2$ (336.1). Ber. Cl 21.10. Gef. Cl 20.83, 20.71.

Die Salze des Diäthylbleioxyds gleichen vollkommen denen des Dimethylbleioxyds. Zu bemerken ist nur, daß das Jodid nicht gelb, sondern farblos ist.

Triäthylbleibromid, $(C_2H_5)_3PbBr$.

Wird durch Bromieren der Roh-Ätherlösung vom Bleitetraäthyl bei -70° mit ätherischer Bromlösung, bis die Bromfarbe beständig bleibt, in quantitativer Ausbeute erhalten. Die von mechanischen Verunreinigungen abfiltrierte Ätherlösung wird im Vakuum verdunstet, wobei die Substanz in schönen, zentimeterlangen Nadeln auskrystallisiert, die nach dem Anreiben und Waschen mit Petroleumäther bisweilen noch blaßgrünlich, aber analysenrein sind. Vom Umkristallisi-

sieren aus warmen Lösungsmitteln ist dringend abzuraten, da das Präparat dabei nur durch Bleibromid verunreinigt wird.

Ganz rein weiß und besonders schön ausgebildet erhält man die Krystalle durch Lösen in Äther, Versetzen mit der gleichen Menge Benzin (Sdp. 60—70°) und Abdunsten des Äthers im Vakuum. Schmilzt bei 103—104° [unkorr.] zu einer trüben Flüssigkeit. Obwohl die Verbindung unter Zersetzung schmilzt, ist der Schmelzpunkt doch sehr charakteristisch und wurde bei allen Präparaten übereinstimmend gefunden.

0.4435 g Sbst.: 0.2210 g AgBr.

$C_6H_{15}PbBr$ (374.1). Ber. Br 21.36. Gef. Br 21.21.

Diäthylbleidibromid, $(C_2H_5)_2PbBr_2$,

wurde bereits von Tafel (l. c.), allerdings in sehr schlechter Ausbeute, erhalten. Es kann vollkommen analog dem Dimethylbleidibromid in quantitativer Ausbeute und frei von Bleibromid erhalten werden. Nach dem Absaugen und gründlichen Waschen mit Äther ist das Produkt zu Umsetzungen ausgezeichnet brauchbar. Unter keinen Umständen darf es umkristallisiert werden, da hierbei fast alles in Bleibromid verwandelt wird. Auch beim Stehen unter Äther bei Zimmertemperatur verliert es seine organischen Bestandteile.

0.1900 g Sbst.: 0.1668 g AgBr.

$C_4H_{10}PbBr_2$ (425.0). Ber. Br 37.79. Gef. Br 37.36.

Tri-*n*-propylbleichlorid, $(C_3H_7)_3PbCl$,

wird genau analog der Trimethylverbindung erhalten. Bei Verwendung der Roh-Ätherlösung des Tetrapropylbleies scheiden sich beim Einwerfen von fester Kohlensäure nicht unerhebliche Mengen eines weißen Niederschlages ab, die offenbar von dem Gehalt an ungesättigten Verbindungen herrühren, aber für die Umsetzung bedeutungslos sind.

Schöne, stark doppeltbrechende, rechtwinklig begrenzte Stäbchen aus Benzin. Spielend löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Wird beim Erhitzen in Röhrchen bei 123—125° gelb und läuft nach kurzem Sintern bei 135° (unkorr.) zu einer trüben Flüssigkeit zusammen.

0.6288 g Sbst.: 0.2406 g AgCl.

$C_9H_{21}PbCl$ (371.73). Ber. Cl 9.54. Gef. Cl 9.47.

Di-*n*-propylbleidichlorid, $(C_3H_7)_2PbCl_2$.

Genau analog dem Dimethylbleidichlorid in quantitativer Ausbeute erhältlich. Schwer löslich in kaltem Essigester, Äther, Benzin, leichter in heißem Alkohol, aus dem es in prachtvoll ausgebildeten, ganz regelmäßig begrenzten, vierseitigen Blättchen krystallisiert, die beim Erhitzen im Röhrchen bei etwa 228° plötzlich schwarz werden.

0.4628 g Sbst.: 0.3590 g Ag Cl.

$C_6H_{14}PbCl_2$ (364.13). Ber. Cl 19.48. Gef. Cl 19.19.

Die Verbindung ist viel unbeständiger als die anderen Dialkyl-bleichdiloride. Schon bei längerer Berührung mit Wasser oder Alkohol von 30° spaltet sie langsam Bleichlorid ab.

150. F. Mylius und C. Hüttnner: Schnellmethode zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas.

[Vorgetr. in der Sitzung vom 14. Februar von F. Mylius; Mitteilung aus der Physik.-techn. Reichsanstalt.]
(Eingegangen am 24. Mai 1916.)

Übersicht.:

Einleitung. Der Apparat. Ausführung der Verbrennung. Berechnung der Luftzufuhr. Auslaugen und Titrieren. Korrekturen. Jodeosin-Äther. Motivierung der Versuchsanordnung. Anwendungen und Belege. Mikrochemische Reaktionen. Hauptergebnis.

Der Schwefel wird trotz seines geringen Betrages im Leuchtgas als eine lästige Verunreinigung betrachtet, welche zu mannigfachen Störungen Veranlassung gibt. Er ist zumeist als Schwefelkohlenstoff, in geringerem Maße auch als Äthylsulfid, Mercaptan, Senföl, Thiophen und dergleichen Verbindungen vorhanden. Zur direkten Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs hat sich Hofmanns Triäthylphosphin am besten bewährt. Für die Beurteilung des Leuchtgases in der Praxis genügt fast immer die Bestimmung des Gesamtschwefels, welchen man entweder als Schwefelwasserstoff mißt oder besser durch Oxydation in Schwefelsäure überführt und als Bariumsulfat zur Wägung bringt, wenn man nicht eine Titration vorzieht. Gewöhnlich wird die Verbrennung des Gases bei Zutritt von Luft in offener Flamme nach der Drehschmidtschen Methode in dem von Hempel angegebenen Apparat¹⁾ bei Mitwirkung von Bromwasser vorgenommen, seltener wohl nach Valentin und Tieftrunk²⁾ in einem mit Platin-schwamm als Kontaktsubstanz gefüllten Rohr, wobei eine nachträgliche Oxydation der Verbrennungsgase kaum nötig ist. Beide Arten der Bestimmung nehmen wenigstens 50 l Gas und einen vielstündigen Zeitaufwand in Anspruch, so daß die Methoden schwerfällig und kostbar sind. Auch die weniger gebräuchliche Verbrennung eines geringeren Gasvolumens mit Hilfe von glühendem Asbest oder dergl. im schwer schmelzbaren Glasrohr³⁾ verlangt eine mehrstündige Arbeitszeit.

¹⁾ W. Hempel, Gasometrische Methoden.

²⁾ Vergl. Cl. Winkler, Anl. zur chem. Unters. der Industriegase.

³⁾ S. Fresenius, Anl. zur quant. Analyse (VI. Aufl.), II, 84.