

0.2728 g Sbst. verbrauchten 19.38 ccm Thiosulfatlösung. — 0.3224 g Sbst. verbrauchten 21.45 ccm Thiosulfatlösung.

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, NaCl , $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$. Ber. H_2O_2 11.14. Gef. H_2O_2 12.08, 11.65.

2. Biuret-Wasserstoffsuperoxyd, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}_2$.

D. 1.5 g Biuret wurden in Wasser durch Erwärmen gelöst und 10 g 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt. Nach eintägigem Stehen war die Biuretverbindung fast völlig ausgefallen.

0.1201 g Sbst. verbrauchten 4.49 ccm Thiosulfatlösung. — 0.1455 g Sbst. verbrauchten 6.38 ccm Thiosulfatlösung.

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}_2$. Ber. H_2O_2 6.60. Gef. H_2O_2 6.16, 7.22.

3. Alloxan-Wasserstoffsuperoxyd, $(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4)_{10} + \text{H}_2\text{O}_2$.

D. 5 g Alloxan wurden in 30 ccm Wasser gelöst und 10 g 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt.

0.1859 g Sbst. verbrauchten 2.3 ccm Thiosulfatlösung. — 0.2373 g Sbst. verbrauchten 3.7 ccm Thiosulfatlösung. — 0.0823 g Sbst. verbrauchten 1.2 ccm. — 0.1998 g Sbst. verbrauchten 3.3 ccm.

$(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4)_{10} + \text{H}_2\text{O}_2$. Ber. H_2O_2 2.40. Gef. H_2O_2 2.04, 2.57, 2.40, 2.72.

4. Allantoinsäure-Wasserstoffsuperoxyd, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2$.

D. 2 g Allantoinsäure wurden in 20 ccm Wasser gelöst und 10 g 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt.

0.3413 g Sbst. verbrauchten 74.62 ccm Thiosulfatlösung.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2$. Ber. H_2O_2 36.70. Gef. H_2O_2 36.00.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl: 0.6220 g Sbst. verbrauchten 9.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl , entspr. 20.77 % N. Ber. N 20.13.

162. Gerhard Grüttner und Erich Krause:
Gemischte Bleitetraalkyle vom Typus $(\text{R}^1)_3\text{Pb}(\text{R}^2)$. 3. Mit-
teilung über organische Bleiverbindungen.

[Aus dem Anorg. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 14. Juni 1916.)

Vor einiger Zeit¹⁾ berichteten wir über die Darstellung gemischter Bleitetraalkyle vom Typus $(\text{R}^1)_3\text{PbR}^2$ aus Trialkyl-bleihalogeniden und Alkyl-magnesiumbalogeniden. Da nach unsern letzten Untersuchungen²⁾ auch die Dialkyl-bleidihalogenide leicht zugänglich sind,

¹⁾ B. 49, 1125 [1916].

²⁾ B. 49, 1415 [1916].

haben wir aus diesen mit Hilfe von Alkyl-magnesiumhalogeniden gemischte Bleitetraalkyle des bisher nicht bekannten Typus $(R^1)_2Pb(R^2)_2$ dargestellt.

Während die Trialkyl-bleihalogenide sämtlich in warmem Äther leicht löslich sind und sich deshalb mit Grignards Reagens leicht und vollständig umsetzen, selbst wenn sie in Form derber Krystalle angewendet werden, ist dies bei den Dialkyl-bleidihalogeniden nicht der Fall. Diese sind in Äther so gut wie unlöslich und zeigen, als trocknes Pulver in die Magnesiumverbindung eingetragen, starke Neigung, zu Körnern zusammenzubacken, deren Reaktionsträgheit viestündiges Kochen erforderlich machen würde. Da nun aber die Dihalogen-blei-dialkyle, besonders die Bromide, schon in Berührung mit siedendem Äther unter Abgabe ihrer organischen Bestandteile langsam in Halogenblei¹⁾ übergehen, wird hierbei das Endprodukt in höchst unerwünschter Weise durch einfache Bleitetraalkyle und in den meisten Fällen noch durch die die Aufarbeitung sehr erschwerenden ungesättigten Bleialkyle verunreinigt.

Diese Schwierigkeiten lassen sich vermeiden, wenn man die Dialkyl-bleidihalogenide in besonders reaktionsfähige Form bringt.

Bei der Verwendung von Dimethyl-bleidichlorid oder Bromid wurde das bei ihrer Darstellung direkt ausfallende, äußerst feine Pulver auf der Nutsche unter peinlichster Vermeidung des Trockensaugens mit kaltem Essigester bis zum Verschwinden der Halogenfarbe und dann mit absolutem Äther bis zur Verdrängung des Essigesters gewaschen. Die Masse wurde dann sofort mit absolutem Äther zu einem dünnen Brei angerührt; eine Gebaltsbestimmung des Breies erübrigt sich, weil, wie wir gezeigt haben, die Halogenisierung des Tetramethylbleies quantitativ verläuft. In diesem Zustande läßt sich das Dimethyl-bleidichlorid mehrere Wochen aufbewahren, ohne seine ausgezeichnete Reaktionsfähigkeit einzubüßen, nicht aber das Bromid, das unmittelbar nach seiner Darstellung verbraucht werden muß.

Einmal trocken geworden, können die Verbindungen zu Umsetzungen mit Magnesium-halogenalkylen nicht mehr verwendet werden.

Genau in gleicher Weise kann auch das Diäthyl-bleidichlorid — die Verwendung des Dibromids ist wegen seiner geringen Beständigkeit unzumutbar — in reaktionsfähigem Zustand erhalten werden; doch ist es hier günstiger, das Rohprodukt nach scharfem Absaugen aus Alkohol umzukrystallisieren, die feinen Krystallblättchen mit Äther zu waschen, im Vakuum-Dunkelexsiccator aufzubewahren

¹⁾ Nur das Dimethyl-bleidichlorid ist unter diesen Bedingungen beständig.

und erst unmittelbar vor der Verwendung mit Äther zu einem Brei anzurühren. Über 8 Tage altes Diäthyl-bleidichlorid ist wegen seines geringen Bleichloridgehaltes zu Umsetzungen nicht mehr brauchbar.

Bei Einhaltung dieser Versuchsbedingungen ist die Reaktion der Dichloride mit Magnesiumhalogenalkyl, das zweckmäßig in $1\frac{1}{2}$ –2-facher berechneter Menge angewandt wird, in wenigen Minuten beendet; doch empfiehlt es sich, einige Zeit zum Sieden zu erhitzen.

Die Eigenschaften der gemischten Dialkyl-bleidialkyle sind vollkommen analog denen der kürzlich beschriebenen Trialkyl-bleialkyle. Bemerkenswert ist, daß sogar das hochsiedende Diäthyl-diisoamyl-blei unter 13 mm Druck vollkommen unzersetzt und ohne jede Bleiabscheidung destilliert, wodurch unsere früher¹⁾ geäußerte Ansicht, die häufig beobachtete Zersetzlichkeit der organischen Bleiverbindungen rühre von Verunreinigungen durch ungesättigte Bleialkyle her, eine neue Stütze erhält.

Experimentelles.

Dimethyl-blei-dialkyle.

Dimethyl-diäthyl-blei, $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ kann aus Äthylmagnesiumbromid und Dimethyl-bleidichlorid dargestellt werden, doch ist die Umsetzung zwischen Methylmagnesiumbromid und Diäthyl-bleidichlorid vorzuziehen. Die Verbindung wird deshalb unter den Diäthylbleidialkylen beschrieben werden.

Dimethyl-di-*n*-propyl-blei, $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$.

In 0.4 Mol. *n*-Propylmagnesiumchlorid in absolutem Äther wird 0.1 Mol. Dimethylbleidichlorid, zu einer dünnen Milch mit absolutem Äther verrieben, unter lebhaftem Rühren ohne Kühlung eingegossen. Bei richtig geleiteter Operation dürfen nur ganz unwesentliche Mengen unangegriffen bleiben. Nach 15 Minuten langem Sieden unter ständigem Schütteln wird von etwa unangegriffenem Dichlorid abgegossen und noch 1 Stunde im Wasserbade lebhaft gekocht.

Die nach dem Zersetzen mit Wasser abgehobene und gewaschene Ätherlösung hinterläßt beim Abdestillieren über Chlorcalcium ein vollkommen farbloses Öl. Beim Destillieren²⁾ unter 13 mm Druck geht die Hauptmenge zwischen 75° und 80° über, die beim nochmaligen Destillieren Sdp.₁₃ 77–78° (unkorr.) zeigt. Ausbeute 70 % der Theorie. Farbloses Öl.

¹⁾ l. c.

²⁾ Bei allen über 75° siedenden Verbindungen wurde die Destillation im Wasserstoffstrom ausgeführt.

War die Beschaffenheit des Dimethyl-bleidichlorids derart, daß die Umsetzung nicht so gut wie augenblicklich verläuft, so ist die Aufarbeitung des Rohproduktes zwecklos, weil erst nach mehrmaligem verlustreichen Fraktionieren ein konstanter Siedepunkt zu erzielen ist.

0.4585 g Sbst.: 0.4976 g CO₂, 0.2636 g H₂O. — 0.3540 g Sbst.: 0.3300 g PbSO₄.

C₈H₂₀Pb (323.26). Ber. C 29.70, H 6.24, Pb 64.07.

Gef. » 29.60, » 6.43, » 63.68.

0.2170 g Sbst. in 17.6 g C₆H₆: 0.194° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 323. Gef. 324.

Sdp._{13mm} = 77—78° (unkorr.). — d₄^{24.4°} = 1.6230. — n_D^{23.1°} = 1.5062.

— n_F — n_C = 0.01679.

Dimethyl-di-*i*-butyl-blei, (CH₃)₂Pb(*iso*-C₄H₉)₂.

Genau wie Dimethyl-dipropyl-blei in einer Ausbeute von 70 % der Theorie erhalten. Farbloses Öl.

0.7010 g Sbst.: 0.8782 g CO₂, 0.4366 g H₂O.

C₁₀H₂₄Pb (351.29). Ber. C 34.16, H 6.89, Pb 58.95.

Gef. » 34.17, » 6.97, » —.

Sdp._{13mm} = 95.5—96° (unkorr.). — d₄^{20.6°} = 1.5042. — n_D^{20.4°} = 1.5023.

— n_F — n_C = 0.01585.

Dimethyl-di-*i*-amyl-blei, (CH₃)₂Pb(*iso*-C₅H₁₁)₂.

Genau wie Dimethyl-dipropyl-blei in einer Ausbeute von 75 % der Theorie erhalten. Farbloses Öl.

0.4979 g Sbst.: 0.6880 g CO₂, 0.3469 g H₂O.

C₁₂H₂₈Pb (379.32). Ber. C 37.96, H 7.44, Pb 54.60.

Gef. » 37.69, » 7.80, » —.

Sdp._{13mm} = 122—123° (unkorr.). — d₄^{20.0°} = 1.4302. — n_D^{20°} = 1.5005. —

n_F — n_C = 0.01485.

Diäthyl-blei-dialkyle.

Diäthyl-dimethyl-blei, (C₂H₅)₂Pb(CH₃)₂.

In 0.3 Mol. Methylmagnesiumchlorid in absolutem Äther wird 0.1 Mol. aus Alkohol krystallisiertes Diäthyl-bleidichlorid, mit absolutem Äther zu einem dünnen Brei aufgeschlämmt, langsam unter sehr kräftigem Schütteln eingetragen. Unter lebhafter Reaktion, die man nicht durch Kühlen mäßigt, erfolgt rasch Lösung. Man gibt erst dann mehr Dichlorid zu, wenn alles umgesetzt ist. Nach Beendigung des Eintragens wird 2 Stunden im Wasserbade gekocht und mit Wasser zersetzt. Die abgehobene und mit Wasser gewaschene Äther-

lösung hinterläßt beim Abdestillieren über Chlorcalcium das Diäthyl-dimethyl-blei als farbloses Öl, das schon bei der ersten Destillation unter vermindertem Druck größtenteils beim richtigen Sdp._{18mm} 54° (unkorr.) übergeht. Ausbeute 75 % der Theorie.

0.3798 g Sbst.: 0.3375 g CO₂, 0.1902 g H₂O. — 0.1151 g Sbst.: 0.1180 g PbSO₄.

C₆H₁₆ (295.23). Ber. C 24.39, H 5.46, Pb 70.15.

Gef. » 24.24, » 5.60, » 70.03.

Sdp._{13mm} = 51° (unkorr.). — $d_4^{20} = 1.7906$. — $n_D^{20} = 1.5177$. — $n_F - n_C = 0.01785$.

Diäthyl-di-*n*-propyl-blei, (C₂H₅)₂Pb(*n*-C₃H₇)₂.

Genau wie Diäthyl-dimethyl-blei in einer Ausbeute von 85 % der Theorie erhalten. Farbloses Öl.

0.2047 g Sbst.: 0.2550 g CO₂, 0.1308 g H₂O. — 0.1882 g Sbst.: 0.1628 g PbSO₄.

C₁₀H₂₄Pb (351.29). Ber. C 34.16, H 6.89, Pb 58.95.

Gef. » 33.97, » 7.15, » 59.09.

0.3942 g Sbst. in 17.4 g C₆H₆: 0.325° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 351. Gef. 356.

Sdp._{13mm} = 105° (unkorr.). — $d_4^{25} = 1.5285$. — $n_D^{25} = 1.5127$. — $n_F - n_C = 0.01654$.

Diäthyl-di-*i*-butyl-blei, (C₂H₅)₂Pb(*iso*-C₄H₉)₂.

Genau wie Diäthyl-dimethyl-blei in einer Ausbeute von 90 % der Theorie erhalten. Farbloses Öl.

0.1179 g Sbst.: 0.1622 g CO₂, 0.0785 g H₂O. — 0.1157 g Sbst.: 0.0925 g PbSO₄.

C₁₂H₂₈Pb (379.32). Ber. C 37.96, H 7.44, Pb 54.60.

Gef. » 37.52, » 7.45, » 54.61.

Sdp._{13mm} = 124° (unkorr.). — $d_4^{22.00} = 1.4455$. — $n_D^{22.00} = 1.5081$. — $n_F - n_C = 0.01564$.

Diäthyl-di-*i*-amyl-blei, (C₂H₅)₂Pb(*iso*-C₅H₁₁)₂.

Genau wie Diäthyl-dimethyl-blei in einer Ausbeute von 95 % der Theorie erhalten. Farbloses Öl.

0.2929 g Sbst.: 0.4420 g CO₂, 0.2100 g H₂O.

C₁₄H₃₂Pb (407.36). Ber. C 41.24, H 7.92, Pb 50.84.

Gef. » 41.16, » 8.02, » —.

Sdp._{13mm} = 142°. — $d_4^{20} = 1.3757$. — $n_D^{20} = 1.5041$. — $n_F - n_C = 0.01473$.