

heiße, alkoholische Lösung der Säure mit wäßriger HCl. Beim Erkalten krystallisiert das HCl-Salz in glänzenden, gelben Nadelchen aus. Mit Wasser tritt sofort Hydrolyse unter Rotfärbung der Substanz ein.

0.0635 g Sbst.: 0.0268 g AgCl.

$C_{17}H_{16}O_4N_2$, HCl. Ber. Cl 10.22. Gef. Cl 10.44.

Das Kaliumsalz der Säure, erhalten durch Lösen der Säure in heißer, wäßriger KOH, bildet eine schwer filtrierbare, dunkelrote, glänzende Masse, aus der sich mit HCl die gewöhnliche Säure zurückbildet.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im September 1916.

256. Svend Möller und Paul Pfeiffer: Diäthylbleiverbindungen.

(Eingegangen am 23. September 1916.)

In den letzten Berichte-Hefen erschienen drei Mitteilungen von G. Grüttner und E. Krause¹⁾ über Alkylbleiverbindungen, die uns dazu zwingen, schon heute über eine im vergangenen Sommersemester durchgeführte Arbeit zu berichten.

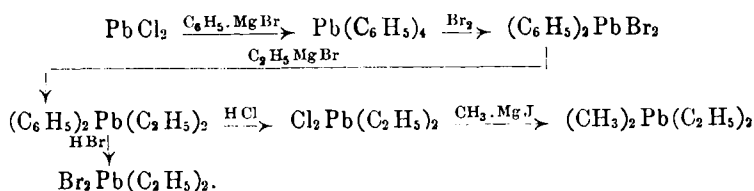
Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, gemischte Bleitetraalkyle darzustellen. Das Ziel wurde auf folgendem Weg erreicht:

Tetraphenylblei, welches nach dem Verfahren von Pfeiffer und Truskier²⁾ leicht aus Bleichlorid und Phenylmagnesiumbromid zugänglich ist, wurde mit Brom in Diphenylbleidibromid übergeführt; dann wurde das Bromid mit Äthylmagnesiumbromid umgesetzt und das entstandene Diphenyldiäthylblei in ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt. Es bildete sich so unter Ersatz der Phenylreste durch Chloratome Diäthylbleidichlorid, welches mit Methylmagnesiumjodid in das gesuchte Dimethyldiäthylblei überging. Als wir auf das Diphenyldiäthylblei statt Chlorwasserstoff Bromwasserstoff oder auch Brom einwirken ließen, entstand Diäthylbleidibromid, welches in seinen Eigenschaften ganz dem Chlorid der Reihe gleicht.

¹⁾ B. 49, 1125, 1415, 1546 [1916]; die betreffenden Hefte sind sehr verspätet nach Zürich gelangt.

²⁾ B. 37, 1126 [1904].

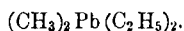
Insgesamt haben wir folgendes Reaktionsbild:



Von den hier erwähnten Diäthylbleiverbindungen sind Diäthylbleichlorid, Diäthylbleibromid und Dimethyldiäthylblei schon von Grüttner und Krause erhalten worden, aber auf einem Wege, der verschieden von dem von uns eingeschlagenen ist.

Bisher noch nicht beschrieben ist das Diphenyldiäthylblei; es bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche sich beim Destillieren teilweise zersetzt.

Auf die Eigenschaften der übrigen Verbindungen brauchen wir hier nicht näher einzugehen; unsere Beobachtungen decken sich, wie z. B. die folgende Gegenüberstellung der beiderseits gefundenen physikalischen Konstanten des Dimethyldiäthylbleis zeigt, durchaus mit denen von Grüttner und Krause.



	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	$n_F - n_C$
Grüttner und Krause .	bei 13 mm: 51° » 18 » : 54°	1.7906	1.5177	0.01785
Möller und Pfeiffer .	» 14 » : 52° — 53°	1.7851	1.5164	0.01832

Nur der Angabe von Grüttner und Krause¹⁾, daß Diäthylbleibromid unter keinen Umständen umkrystallisiert werden darf, können wir nicht beipflichten. Wir erhielten diese Verbindung beim vorsichtigen Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol, wobei allerdings partielle Zersetzung eintrat, in durchsichtigen, glänzenden, gelblichen Prismen, die keinen Schmelzpunkt besitzen.

Experimentelles.

1. Diäthyldiphenylblei, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung trägt man in die Grignard'sche Lösung von 15 g Äthylbromid und 3 g Magnesium in 200 ccm Äther unter kräftigem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach 11 g Diphenylbleibromid ein, welches man bequem

¹⁾ l. c. S. 1427.

durch Einwirkung von Brom auf Tetraphenylblei¹⁾ erhält. Die Reaktion verläuft ruhig, die Bleiabscheidung ist ganz gering. Nach einstündigem Kochen läßt man die Reaktionsmasse erkalten, versetzt sie zunächst mit Eiswasser, dann mit ganz verdünnter Salzsäure und trennt im Scheidetrichter wäßrige und ätherische Schicht von einander. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium entfernt man den Äther durch schwaches Erhitzen und destilliert den Rückstand im Vakuum bei 20 mm.

Das Diäthylidiphenylblei bildet eine farblose, sehr stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich nur teilweise unzersetzt destillieren läßt. Ausbeute mindestens 5 g.

$$d_4^{20} = 1.6435; n_D^{18} = 1.5939; n_F^{18} - n_C^{18} = 0.02333.$$

0.2081 g Sbst.: 0.3467 g CO₂, 0.0851 g H₂O. — 0.2957 g Sbst.: 0.2122 g PbSO₄.

C₁₆H₂₀Pb. Ber. C 45.79, H 4.81, Pb 49.40.

Gef. » 45.44, » 4.58, » 49.02.

2. Diäthylbleidichlorid, (C₂H₅)₂PbCl₂.

Leitet man in die trockne, ätherische Lösung von Diäthylidiphenylblei (aus 8 g Äthylbromid, 1.5 g Magnesium und 5 g Diphenylbleibromid) einen Strom von trockenem Chlorwasserstoff ein, so entsteht nach etwa 1—2 Minuten eine leichte, weißliche Fällung, die abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wird.

Das reine Diäthylbleichlorid bildet verfilzte, weißliche, bis sehr schwach gelbliche Nadeln, deren Löslichkeitsverhältnisse ganz den Angaben von Grüttner und Krause über ihre Bleiverbindung gleicher Zusammensetzung entsprechen. In Pyridin löst sich die Verbindung bei schwachem Erwärmen zunächst klar auf; nach einiger Zeit tritt Zersetzung unter Bildung eines weißen Niederschlags ein.

Das ätherische Filtrat der weißlichen Fällung (siehe weiter oben) gibt einen krystallinischen Rückstand (Menge etwa 0.25 g), der einen Chlorgehalt von 11.41 % besitzt. Wahrscheinlich liegt hier Triäthylbleichlorid vor, dessen Chlorgehalt 11.09 % beträgt. Die Entstehung dieses Nebenprodukts ist wohl darauf zurückzuführen, daß dem angewandten Diphenylbleibromid

¹⁾ Wenn man bei der Darstellung des Tetraphenylbleis die ätherische Lösung des Phenylmagnesiumbromids mit Bleichlorid behandelt, so bekommt man oft neben einem schwarzen Niederschlag (Pb) eine bromrote Lösung; diese Lösung verliert beim Kochen die rote Farbe und wird fast farblos. Vielleicht bildet sich primär rotes Diphenylblei, welches dann beim Kochen der ätherischen Lösung in Tetraphenylblei übergeht (siehe hierzu Tafel, B. 44, 324 [1911]).

etwas Bleibromid beigemischt war; dieses gibt bekanntlich mit Äthylmagnesiumbromid Tetraäthylblei, welches mit HCl in Triäthylbleichlorid übergeht.

0.1630 g Sbst.: 0.1390 g AgCl. — 0.1287 g Sbst.: 0.1162 g PbSO₄.

(C₂H₅)₂PbCl₂. Ber. Cl 21.09, Pb 61.60.

Gef. » 21.09, » 61.69.

3. Diäthylbleidibromid, (C₂H₅)₂PbBr₂.

Zur Darstellung dieser Verbindung leitet man in die ätherische Lösung von Diäthyl-diphenylblei trocknen Bromwasserstoff ein oder gibt tropfenweise eine Lösung von Brom in Chloroform hinzu. Es entsteht ein gelblicher Niederschlag, der unter vorsichtigem Erwärmen aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wird; hierbei tritt partielle Zersetzung ein.

Das reine Bromid bildet schöne, durchsichtige, glänzende, gelbliche Prismen, die sich ziemlich schnell zersetzen. Beim Liegen an der Luft werden die Krystalle in einigen Tagen ganz weiß; sie zeigen dann einen Bromgehalt von 36.5 %; die Art der Umwandlung wird noch untersucht. In Pyridin lösen sich die gelblichen Krystalle bei schwachem Erwärmen zunächst klar auf; nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung, und es setzt sich ein weißer Niederschlag ab.

0.2524 g Sbst.: 0.2220 g AgBr. — 0.2002 g Sbst.: 0.1414 g PbSO₄.

(C₂H₅)₂PbBr₂. Ber. Br 37.60, Pb 48.71.

Gef. » 37.43, » 48.25.

4. Dimethyldiäthylblei, (CH₃)₂Pb(C₂H₅)₂.

Man gibt zu einer Lösung von 7.5 g Methyljodid in 100 ccm abs. Äther 1 g Magnesium. Sobald sich das Magnesium aufgelöst hat, fügt man bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen Portionen 6.7 g Diäthylbleichlorid hinzu, erwärmt das Reaktionsgemisch 2 Stdn. lang auf dem Wasserbad, läßt es erkalten und versetzt es mit Eiswasser. Die abgehobene, mit Wasser gewaschene, dann mit Chlorkalcium getrocknete ätherische Schicht wird im Vakuum unter guter Kühlung der Vorlage destilliert.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 14 mm Druck bei 52–53° siedet. $d_4^{20} = 1.7851$; $n_D^{20} = 1.5164$; $n_F^{20} - n_C^{20} = 0.01832$.

0.2097 g Sbst.: 0.2145 g PbSO₄.

(CH₃)₂Pb(C₂H₅)₂ = C₆H₁₆Pb. Ber. Pb 70.15. Gef. Pb 69.88.

Die Verbindung war chlorfrei.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Remagen a. Rh., im September 1916.