

257. P. Pfeiffer, P. Truskier und P. Disselkamp: Zur Kenntnis organischer Bleiverbindungen.

(Eingegangen am 23. September 1916.)

Veranlaßt durch die letzten Mitteilungen von Grüttner und Krause¹⁾ sollen hier einige, schon vor längerer Zeit dargestellte, organische Bleiverbindungen beschrieben werden.

Pfeiffer und Truskier²⁾ haben seinerzeit eine bequeme Methode zur Darstellung von Triäthylbleichlorid, $(C_2H_5)_3PbCl$, angegeben: Einwirkung von Äthylmagnesiumjodid auf Bleichlorid und Behandeln des gebildeten Bleitetraäthyls mit Chlorwasserstoff. Ganz analog konnten wir die homologen Verbindungen: Tripropylbleichlorid, $(C_3H_7)_3PbCl$ und Tributylbleichlorid³⁾, $(C_4H_9)_3PbCl$, gewinnen, deren Eigenschaften weitgehend denen des Triäthylbleichlorids entsprechen.

Tri-*n*-propylbleichlorid, welches inzwischen von Grüttner und Krause durch Einwirkung von Chlor auf Tetrapropylbleichlorid erhalten wurde, bildet farblose, flache Nadeln vom Schmp. 137° (nach Grüttner und Krause 135°). Es gibt beim Schütteln mit Wasser und feuchtem Silberoxyd eine stark alkalisch reagierende wäßrige Lösung des Tripropylbleihydroxyds, aus der mit Bromwasserstoff, Schwefelsäure und Essigsäure die entsprechenden Salze als weiße, krystallinische Niederschläge ausfallen.

Auch Tri-*n*-butylbleichlorid — flache Nadeln vom Schmp. $109-111^\circ$ — ließ sich mit feuchtem Silberoxyd in die zugehörige Base verwandeln, die wie alle Trialkylbleihydroxyde stark alkalisch reagiert.

Bekanntlich bilden die von Polis⁴⁾ beschriebenen Diphenylbleihalogenide, $(C_6H_5)_2PbX_2$, weiße, unschmelzbare Pulver. Es ist nun sicher von Interesse, daß diese Halogenide durch Einwirkung von Pyridin in die prachtvoll krystallisierten Molekülverbindungen $(C_6H_5)_2PbCl_2, 4 Py$ und $(C_6H_5)_2PbBr_2, 4 Py$ übergehen, denen sich noch das Nitrat, $(C_6H_5)_2Pb(NO_3)_2, 4 Py$ anschließt. Diese Verbindungen entsprechen in ihrer Zusammensetzung vollständig den Zinnverbindungen $(C_6H_5)_2SnX_2, 4 Py$, die ebenfalls ausgezeichnet krystallisieren⁵⁾. Mit Ammoniak geben die Diphenylbleisalze lockere

¹⁾ B. 49, 1125, 1415, 1546 [1916].

²⁾ B. 37, 1125 [1904].

³⁾ Siehe hierzu Grüttner und Krause, B. 49, 1126 Anm. [1916].

⁴⁾ B. 20, 721, 3332 [1887].

⁵⁾ P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 71, 97 [1911].

Additionsprodukte, $(C_6H_5)_3PbX_2, 2 NH_3$, die beim Stehen an der Luft bald ihren gesamten NH_3 -Gehalt verlieren.

1. Tri-*n*-propylbleichlorid, $(C_3H_7)_3PbCl$ (P. Truskier).

Man gibt zu einer Lösung von 20 g *n*-Propyljodid in absolutem Äther 2.7 g Magnesiumband. Sobald sich das Magnesium durch Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst hat, fügt man in kleinen Portionen 2 g Bleichlorid hinzu und erhitzt das Reaktionsgemisch 2 Stunden lang zum Sieden. Dann versetzt man das Ganze mit Wasser, hebt die ätherische Schicht ab, trocknet sie mit Chlorcalcium, kühlt sie gut ab und leitet solange trocknen Chlorwasserstoff ein, bis sich ein Niederschlag abzuscheiden beginnt. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten einen gelblichen Rückstand, der mit Alkohol ausgezogen wird; die alkoholische Lösung enthält das gesuchte Tripropylbleichlorid, welches beim Verdunsten des Alkohols in krystallinischer Form zurückbleibt und durch Krystallisation aus Alkohol oder Ligroin in großen, flachen, farblosen Nadeln erhalten wird.

Tripropylbleichlorid schmilzt unter Zersetzung bei 137° (nach Grüttner und Krause bei 135°); es ist nur wenig löslich in Wasser, besser löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol; es verbindet sich nicht mit Pyridin.

Schüttelt man das Chlorid in wäßriger Aufschlämmung mit feuchtem Silberoxyd, so entsteht eine wäßrige, ausgesprochen alkalisch reagierende Lösung des Tripropylbleihydroxyds, die aus der Luft Kohlendioxyd anzieht und mit anorganischen wie organischen Säuren die entsprechenden Salze gibt.

0.2095 g Sbst.: 0.2200 g CO_2 , 0.1024 g H_2O . — 0.1806 g Sbst.: 0.1952 g CO_2 , 0.0876 g H_2O . — 0.1776 g Sbst.: 0.0640 g $AgCl$. — 0.1486 g Sbst.: 0.0552 g $AgCl$. — 0.1572 g Sbst.: 0.1282 g $PbSO_4$ — 0.2098 g Sbst.: 0.1728 g $PbSO_4$.

$C_9H_{21}PbCl$. Ber. C 29.08, H 5.65, Pb 55.71, Cl 9.56,
Gef. » 28.64, 29.28, » 5.47, 5.43, » 55.69, 56.25, » 8.91, 9.18.

2. Tri-*n*-propylbleibromid, $(C_3H_7)_3PbBr$ (P. Truskier).

Man versetzt die wäßrige Lösung des Tripropylbleihydroxyds (siehe oben) mit wäßriger HBr . Es fällt sofort ein blendend weißer Niederschlag aus, der nach dem Trocknen auf Ton aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisiert wird. — Farblose, flache, nadelförmige Krystalle, die im Äußeren und in den Löslichkeitsverhältnissen dem Chlorid der Reihe gleichen und bei $81-82^\circ$ zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen.

3. Tripropylbleisulfat, $[(C_3H_7)_3Pb]_2SO_4$ (P. Truskier).

Man gibt zur wäßrigen Lösung des Hydroxyds der Reihe bis zur sauren Reaktion verdünnte Schwefelsäure, filtriert den blendend weißen, krystallinischen

Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn auf Ton. Fast unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, etwas löslich in Wasser. Leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure; die H_2SO_4 -Lösung trübt sich allmählich unter gleichzeitiger Entwicklung zahlreicher kleiner Bläschen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

0.1474 g Subst.: 0.1183 g PbSO_4 . — 0.1500 g Subst.: 0.1185 g PbSO_4 . —
0.1105 g Subst.: 0.0363 g BaSO_4 . — 0.1510 g Subst.: 0.0469 g BaSO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{Pb}_2\text{SO}_4$. Ber. Pb 53.88, S 4.17.
Gef. » 54.81, 53.96, » 4.51, 4.26.

4. Tripropylbleiacetat, $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Pb} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (P. Truskier).

Entsteht in Form eines schneeweißen Niederschlags beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des Hydroxyds der Reihe mit verdünnter Essigsäure. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther: Kleine weiße Kryställchen, aus Ligroin: Feine, farblose Nadeln. Schmp. 116° ; löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol usw.

0.1520 g Subst.: 0.1155 g PbSO_4 — 0.1408 g Subst.: 0.1088 g PbSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Pb}$. Ber. Pb 52.39. Gef. Pb 51.89, 52.77.

5. Tri-*n*-butylbleichlorid, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PbCl}$ (P. Truskier).

Man fügt zur ätherischen Lösung von Butylmagnesiumjodid, hergestellt aus 20 g Butyljodid und 2.6 g Magnesium, in kleinen Portionen 8.6 g Bleichlorid, erwärmt das Reaktionsgemisch 1—2 Stdn. lang auf dem Wasserbad, gibt vorsichtig Wasser hinzu, hebt die ätherische Schicht ab, trocknet sie mit Chlorcalcium und leitet unter Kühlung Chlorwasserstoff ein, bis sich ein weißer Niederschlag abzusetzen beginnt. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein gelblich-weißes Pulver, welches aus Ligroin umkrystallisiert wird. Farblose, flache Nadeln, die bei 109 — 111° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie Tripropylbleichlorid.

Zur Darstellung einer Lösung des Hydroxyds der Reihe löst man das Chlorid in wenig Alkohol, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit feuchtem Silberoxyd. Die Lösung des Hydroxyds reagiert ausgesprochen alkalisch und zieht CO_2 aus der Luft an.

0.1245 g Subst.: 0.1582 g CO_2 , 0.0712 g H_2O . — 0.2033 g Subst.: 0.2549 g CO_2 , 0.1200 g H_2O . — 0.1920 g Subst.: 0.0672 g AgCl — 0.1782 g Subst.: 0.0598 g AgCl . — 0.1353 g Subst.: 0.0988 g PbSO_4 . — 0.1311 g Subst.: 0.0956 g PbSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{PbCl}$. Ber. C 34.83, H 6.54, Pb 50.04, Cl 8.59,
Gef. » 34.66, 34.20, » 6.40, 6.60, » 49.87, 49.79, » 8.65, 8.30.

Die Lösung des Hydroxyds der Reihe gibt mit HBr einen schneeweißen Niederschlag des entsprechenden Bromids, der aus Äther oder Ligroin umkrystallisiert werden kann.

6. Diphenylbleichlorid-Pyridin, $(C_6H_5)_2PbCl_2, 4Py$
(P. Disselkamp).

Darstellung des Diphenylbleichlorids nach Polis, B. **20**, 3332 [1887]. Man löst das Chlorid in heißem Pyridin und läßt die Lösung langsam erkalten. Stark lichtbrechende, farblose, durchsichtige Krystalle von rhombischem Habitus, welche neben Pyridin getrocknet werden. An der Luft verlieren sie unter Pyridin-Abgabe schnell ihren Glanz. Im verschlossenen Gefäß lassen sie sich monatelang ohne Veränderung aufbewahren. Beim Erhitzen weitgehende Zersetzung; ein Schmelzpunkt existiert nicht. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol usw.

0.1001 g Sbst.: 0.0386 g AgCl. — 0.1581 g Sbst.: 0.0618 g AgCl.

Ber. Cl 9.49. Gef. Cl 9.54, 9.67.

7. Diphenylbleibromid-Pyridin, $(C_6H_5)_2PbBr_2, 4Py$
(P. Disselkamp).

Darstellung des Diphenylbleibromids aus dem nach Pfeiffer und Truskier¹⁾ leicht zugänglichen Tetraphenylblei durch Einwirkung von Brom (Polis, B. **20**, 721 [1887]). Das Pyridinadditionsprodukt krystallisiert beim Erkalten der heißen Pyridinlösung des Bromids in schönen farblosen Krystallen von rhombischem Habitus, welche starkes Lichtbrechungsvermögen zeigen. In einer Pyridin-Atmosphäre unverändert haltbar; verliert an der Luft und neben $CaCl_2$ schnell seinen Glanz und zerfällt dann unter Pyridinabgabe zu einem weißen Pulver.

0.1143 g Sbst.: 0.0510 g AgBr. — 0.1238 g Sbst.: 0.0562 g AgBr.

Ber. Br 19.12. Gef. Br 18.99, 19.32.

8. Diphenylbleinitrat-Pyridin, $(C_6H_5)_2Pb(NO_3)_2, 4Py$
(P. Disselkamp).

Diphenylbleinitrat aus Tetraphenylblei und kochender konzentrierter HNO_3 : Polis, B. **20**, 720 [1887]. Das Additionsprodukt krystallisiert beim Erkalten einer heißen Pyridinlösung des Nitrats in farblosen, durchsichtigen Krystallen von rhombischem Habitus, die neben Pyridin aufbewahrt werden müssen. Zerfällt an der Luft zu einem weißen Pulver. Neben $CaCl_2$ werden 2 Mol. Pyridin abgegeben.

0.2078 g Sbst. verloren neben $CaCl_2$ 0.0417 g Pyridin. — 0.5836 g Sbst. verloren neben $CaCl_2$ 0.1150 g Pyridin.

Ber. 2Py 19.73. Gef. 2Py 20.07, 19.88.

¹⁾ B. **37**, 1126 [1904].

0.1019 g des verwitterten Prod.: 8.0 ccm N (22°, 720 mm). — 0.1410 g des verwitterten Prod.: 11.5 ccm N (22°, 719 mm).

$(C_6H_5)_2Pb(NO_3)_2, 2Py$. Ber. N 8.71. Gef. N 8.61, 8.93.

9. Diphenylbleibromid-Ammoniak, $(C_6H_5)_2PbBr_2, 2NH_3$.

Man leitet in einem U-Röhrchen über Diphenylbleibromid trocknes Ammoniak; es werden genau 2 Mol. NH_3 aufgenommen, die beim Durchleiten von Luft allmählich wieder abgegeben werden.

0.6544 g Sbst. nahmen bei gewöhnlicher Temperatur 0.0450 g NH_3 auf.
Ber. NH_3 6.53. Gef. NH_3 6.88.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

Remagen a. Rh., im September 1916.

258. Emil Abderhalden und Ernst Wybert: Synthese von Polypeptiden, an deren Aufbau die Aminosäuren Glycin, Alanin, Leucin und Cystin beteiligt sind.

[Aus dem Physiologischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 24. August 1916.)

Emil Fischer ging bei der Vereinigung von Aminosäuren von dem Plan aus, Verbindungen herzustellen, die einen Einblick in die Struktur und Konfiguration von aus Eiweiß gewinnbaren Abbaustufen, an deren Aufbau mehr als eine Aminosäure beteiligt ist, gewähren sollten. Der eingeschlagene Weg der Verknüpfung der Aminosäuren, wie sie in den Polypeptiden durchgeführt ist, erwies sich als ein richtiger. Einmal zeigte es sich, daß bestimmte Fermentarten viele dieser Verbindungen in ihre Bausteine aufzulösen vermögen, und ferner gelang es in einer ganzen Anzahl von Fällen, aus dem Gemisch der Abbaustufen, das bei der teilweisen Spaltung von Proteinen entsteht, Polypeptide zu isolieren, d. h. Verbindungen, die Aminosäuren säureamidartig verknüpft enthalten und in allen Eigenschaften restlos mit aus den gleichen Bausteinen aufgebauten, synthetisch dargestellten Polypeptiden übereinstimmen.

Die Zahl der bis jetzt durch Abbau aus Proteinen gewonnenen Polypeptide ist noch sehr gering. Ihre Isolierung gelingt nur sehr schwer, weil die einzelnen Polypeptide unter sich vielfach ähnliche Eigenschaften besitzen und vor allem sich gegenseitig in diesen ganz wesentlich beeinflussen. Es gibt nun unter den Aminosäuren, die am Aufbau der Eiweißstoffe beteiligt sind, solche mit besonders charakteristischen Eigenschaften. Andre sind dadurch ausgezeichnet, daß sie