

stallinischen Pulvers erhalten, das zwischen 187° und 188° nach vorhergehendem Sintern von 183° ab unter Zersetzung schmilzt.

0.1901 g Sbst.: 0.0827 g AgCl.

$C_{20}H_{14}Te, HgCl_2$. Ber. Cl 10.82. Gef. Cl 10.76.

Quecksilberbromid-Doppelsalz. 1.9 g Quecksilberbromid werden in Alkohol gelöst und mit 2 g in Alkohol gelöstem Tellurid versetzt. Aus der heißen Lösung scheidet sich das Doppelsalz in Form eines gelben, kry stallinischen Pulvers aus, das zwischen 178° und 179° unter vorhergehendem Sintern von 176° ab schmilzt.

0.1776 g Sbst.: 0.0901 g AgBr.

$C_{20}H_{14}Te, HgBr_2$. Ber. Br 21.57. Gef. Br 21.59.

Quecksilberjodid-Doppelsalz. 2.5 g Quecksilberjodid werden in Alkohol gelöst und mit 2 g in Alkohol gelöstem Tellurid versetzt. Das Doppelsalz scheidet sich beim Erkalten in Form einer schön gelben, körnigen Masse aus. Es sintert von 148° ab und schmilzt zwischen 152° und 153° unter Zersetzung.

0.1764 g Sbst.: 0.1007 g AgJ.

$C_{20}H_{14}Te, HgJ_2$. Ber. J 30.40. Gef. J 30.86.

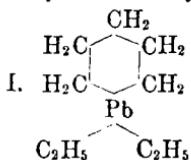
Brüssel, am 18. Oktober 1916.

285: Gerhard Grüttner und Erich Krause: Neue heterocyclische Systeme. III.: Diäthyl-cyclopentamethylen-blei und seine Spaltungsprodukte¹⁾.

[Aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 10. Oktober 1916.)

In mehreren Mitteilungen²⁾ haben wir gezeigt, daß die Elemente Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut als Ringglieder in wahren heterocyclischen Systemen auftreten können. Im Verlauf unserer Untersuchungen über Bleialkyle haben wir uns mit der Frage beschäftigt, ob auch das vierwertige Bleiatom diese Eigenschaft besitzt.

Es ist uns gelungen, durch Einwirkung von Diäthyl-bleidichlorid auf die Magnesiumverbindung des α, ε -Dibrompentans das Diäthyl-cyclopentamethylen-blei (Formel I) rein



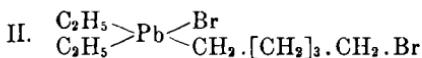
zu erhalten. In dieser Verbindung liegt ein Analoges des Cyclohexans vor, in dem ein Kohlenstoffatom durch vierwertiges Blei ersetzt ist.

¹⁾ Zugleich IV. Mitteilung über organische Bleiverbindungen.

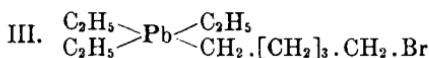
²⁾ B. 48, 1473 [1915]; 49, 437 [1916].

Daß tatsächlich eine Verbindung von dieser Konstitution vorliegt, beweist einmal die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung von Benzol, die einwandfrei zur einfachen Formel $C_9H_{20}Pb$ führte, ferner die sehr interessante Aufspaltung mittels Halogens.

Wie wir bereits mitgeteilt¹⁾ und auch neuerdings an zahllosen Beispielen mit Sicherheit festgestellt haben, wirken Halogene auf einfache und gemischte Bleitetraalkyle in verdünnter Lösung bei -75° immer in der Weise ein, daß zunächst nur eine Alkylgruppe abgespalten wird. Beim Diäthyl-cyclopentamethylen-blei könnte diese Reaktion entweder zur Abspaltung einer Äthylgruppe und Bildung von Äthyl-cyclopentamethylen-bleimonohalogenid oder zur einseitigen Öffnung des Ringes unter Bildung von Diäthyl- ε -halogenamyl-bleihalogenid (Formel II) führen. Es hat sich gezeigt, daß die Einwir-



kung von Halogen auf das cyclische Bleialkyl quantitativ im letzteren Sinne verläuft. Als besonders charakteristisch ist hervorzuheben, daß hierbei eine glatte Addition des Halogens ohne jede Abspaltung eines Halogen-kohlenwasserstoffes stattfindet, wie sie doch sonst bei der Halogenisierung der Bleialkyle immer beobachtet wird. Das genannte Spaltungsprodukt (Formel II) ist analytisch dadurch sicher charakterisiert, daß es ein durch Silbernitrat direkt fällbares, an das Bleiatom gebundenes Halogenatom und ein nicht direkt fällbares, an Kohlenstoff gebundenes Halogenatom enthält. Erstes ist durch Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid glatt gegen die Äthylgruppe austauschbar unter Bildung von Triäthyl- ε -halogenamyl-blei (Formel III).

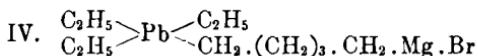


Diese Verbindung gehört zu dem bisher so gut wie unbekannt gebliebenen Typus von metallorganischen Verbindungen, die innerhalb einer Alkylgruppe eine reaktionsfähige Stelle enthalten. Ihr Halogenatom ist natürlich nicht durch Silbernitrat direkt fällbar, aber den gewöhnlichen Umsetzungen der Alkylhalogenide (Jodkalium, Cyankalium, Phenolnatrum u. a.) zugänglich. Es eröffnen sich hierdurch weitgehende Aussichten für die Synthese ganz neuartiger metallhaltiger Verbindungen²⁾.

¹⁾ B. 49, 1128, 1419 [1916].

²⁾ Wir haben mittlerweile noch eine Anzahl anderer metallorganischer Verbindungen hergestellt, die innerhalb einer Alkylgruppe eine reaktionsfähige Stelle enthalten, und bitten unsere Herren Fachgenossen, uns dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

Von besonderer Tragweite dürfte die Beobachtung sein, daß das Triäthyl- ϵ -bromamyl-blei in absolut-ätherischer Lösung mit angeätztem Magnesium-Pulver reagiert. Hierbei entsteht in einer Ausbeute von mindestens 60 % der berechneten die einfache Magnesiumverbindung [ϵ -Triäthylplumbyl-*n*-amyl]-magnesiumbromid (Formel IV), wie sich aus der Umsetzung mit Wasser zweifellos ergab.



Hierbei entstand Triäthyl-*n*-amyl-blei, das wir zum Vergleich auch noch aus Triäthyl-bleibromid und *n*-Amyl-magnesiumbromid dargestellt haben. In ihren Eigenschaften stimmten die Verbindungen vollkommen überein. Diese Totalsynthese eines Spaltungsproduktes des cyclischen Bleialkyls dürfte der vollkommenste Beweis für seine Konstitution sein.

Bei der Einwirkung von Magnesium auf Triäthyl- ϵ -bromamyl-blei entsteht außer der einfachen Magnesiumverbindung wohl durch Wurtz-sche Synthese noch eine zweite, viel höher siedende Verbindung, die allem Anscheine nach 2 Bleiatome im Molekül enthält. Ihre Reinigung ist uns bisher noch nicht gelungen, dagegen haben wir das gleichfalls 2 Bleiatome im Molekül enthaltende α, ϵ -Bis-trimethyl-plumbyl-*n*-pentan dargestellt, worüber wir demnächst im Zusammenhange mit analogen Verbindungen berichten werden.

Unterwirft man das durch die Einwirkung von Chlor auf Diäthyl-cyclopentamethylen-blei primär erhaltene Diäthyl- ϵ -chloramyl-bleichlorid (Formel II) der weiteren Einwirkung von Chlor bei niedrigen Temperaturen, so wird eine der beiden Äthylgruppen durch Chlor ersetzt, während die substituierte Amylgruppe am Bleiatom bleibt. Dies steht in vollkommener Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen¹⁾, daß bei der Einwirkung von Halogenen auf gemischte Bleitetraalkyle stets die leichteste Alkylgruppe zuerst abgespalten wird²⁾.

Das so erhaltene, schön krystallisierende Äthyl- ϵ -chloramyl-bleidichlorid ist analytisch sicher charakterisiert durch das Vorhandensein zweier direkt fällbarer und eines nicht direkt fällbaren Chloratoms.

Durch energische Einwirkung von Halogen spaltet sich das Diäthyl-cyclopentamethylen-blei in Bleihalogenid, Äthylhalogenid und Dihalogenpentan, wodurch bewiesen wird, daß die Pentamethylengruppe unverändert in ihm enthalten gewesen ist.

¹⁾ B. 49, 1128 [1916].

²⁾ Wir werden für diese Reaktion in kürzester Zeit umfangreiche experimentelle Belege bringen.

Das Diäthyl-cyclopentamethylen-blei ähnelt in seinen Eigenschaften zum Teil den gewöhnlichen Bleitetraalkylen. Es ist eine vollkommen farblose, unter verminderterem Druck im Wasserstoffstrom ganz unzersetzt siedende, klare Flüssigkeit von angenehmem, an Cyclohexanon erinnerndem Geruch. Bei Abschluß von Sauerstoff hält es sich monatelang vollkommen klar und farblos. Während aber, wie wir noch einmal ausdrücklich betonen, alle bisher von uns beschriebenen Bleitetraalkyle in reinem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur gegen Luft-Sauerstoff vollkommen beständig sind, trübt sich das cyclische Bleialkyl auch im Zustande vollkommenster Reinheit allmählich an der Luft, aber nicht so rasch, daß es notwendig wäre, bei der Bestimmung der Konstanten besondere Vorsichtsmaßregeln anzuwenden. Nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung eines zähen, braunen Harzes. Nach einigen Wochen ist die gesamte Substanz in dieses umgewandelt. Hieraus geht hervor, daß die Unbeständigkeit nicht durch geringe Verunreinigungen verursacht wird, sondern als charakteristische Eigenschaft der Verbindung selbst betrachtet werden muß¹⁾.

Es fragt sich nun, wie dieses abnorme Verhalten der Verbindung gegen Sauerstoff zu erklären ist. Da die gewöhnlichen Bleitetraalkyle diese Eigenschaft nicht zeigen, glauben wir, in der gleichzeitigen Bindung zweier Valenzen des Bleiatoms an ein und dasselbe Kohlenwasserstoffradikal, mit anderen Worten in der ringförmigen Struktur, die Ursache suchen zu müssen, zumal die durch Ringöffnung entstandenen Abkömmlinge sich in nichts mehr von denen der gewöhnlichen Bleitetraalkyle unterscheiden. Insbesondere ist das Triäthyl- ϵ -bromamyl-blei ganz unempfindlich gegen Luft-Sauerstoff. Im Diäthyl-cyclopentamethylen-blei liegt also ein sechsgliedriges Ringsystem mit anomalen Eigenschaften vor, die auf eine erhebliche Spannung des Ringes hindeuten, mit der auch die sehr leichte Ringöffnung durch Halogen im Einklang steht. Einen Widerspruch mit der herrschenden Theorie des fast spannungslosen Kohlenstoffsechsringes braucht man hierin nicht zu erblicken, da durch die außergewöhnliche Schwere des Bleiatoms die Symmetrieverhältnisse des Ringsystems weitgehend gestört sind. Positive Schlüsse werden sich allerdings erst nach Darstellung weiterer bleihaltiger Ringsysteme ziehen lassen.

¹⁾ Neben diesem abnormen Verhalten gegen Luft-Sauerstoff geht eine optische Anomalie einher, über die wir später im Zusammenhang berichten werden.

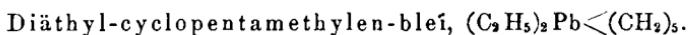
Experimentelles.

Da bei scheinbar geringfügigen Abweichungen von der unten angegebenen Vorschrift die Ausbeute und Reinheit des Präparates außerordentlich verschlechtert wird, ist ihre genaue Befolgung unerlässlich; insbesondere ist auf folgende Einzelheiten zu achten:

Die Magnesiumverbindung des α, ϵ -Dibrom-pentans darf weder unangegriffenes Ausgangsmaterial noch Reste von metallischem Magnesium enthalten, da im ersten Falle das Fraktionieren des Rohproduktes erschwert, im letzteren Falle ein erheblicher Teil des zugesetzten Diäthyl-bleidichlorids zu einem ungesättigten Bleialkyl reduziert wird. Das Rohprodukt ist dann grün gefärbt und erleidet bei der Destillation weitgehende Zersetzung. Die gleiche Erscheinung beobachtet man, wenn das Diäthyl-bleidichlorid nicht frei von Bleichlorid ist oder nicht in besonders reaktionsfähigem Zustand¹⁾ angewendet wird.

Entgegen der in der Literatur²⁾ bisweilen geäußerten Ansicht läßt sich das Dibrompentan mit ausgezeichnetem Erfolge durch α, ϵ -Dichlor-pentan ersetzen, da auch dieses mit angeätztem Magnesium stürmisch reagiert.

Auch in vielen anderen Fällen, z. B. beim α, ϵ -Dichlor-hexan, ϵ -Chloramyl-phenyl-äther, haben wir beobachtet, daß das den Alkylchloriden bei der Verwendung zur Grignardschen Reaktion unbegreiflicherweise noch immer entgegengebrachte Mißtrauen ganz unbegründet ist.



In die Magnesiumverbindung aus 100 g α, ϵ -Dibrompentan (oder 65 g α, ϵ -Dichlorpentan) in 500 ccm absolutem Äther, die sich in einem Dreihalskolben unter trockenem Stickstoff befand und mit einer Kältemischung auf 0° gehalten wurde, wurden 50 g aus Alkohol krystallisiertes Diäthyl-bleidichlorid³⁾, das durch Anschütteln mit 300 ccm absolutem Äther in reaktionsfähige Form gebracht war, in mehreren Portionen unter lebhaftem Turbinieren eingetragen. Bei richtig verlaufender Operation geht alles in wenigen Sekunden restlos in Lösung. Nach Beendigung des Eintragens wurde die Flüssigkeit, die keine weißen, unangegriffenen Teilchen des Dichlorids zeigte, $\frac{1}{4}$ Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf wurde mit Wasser zersetzt, die ohne Ansäuern abgetrennte, farblose Ätherschicht zweimal mit Wasser gewaschen und der Äther über Chlorcalcium abdestilliert.

¹⁾ B. 49, 1547 [1916]. ²⁾ B. 38, 963 [1905]. ³⁾ B. 49, 1426 [1916].

Das zurückbleibende, farblose Öl wurde unter verminderter Druck im Wasserstoffstrom fraktioniert.

Nach wenig Vorlauf stieg das Thermometer rasch auf 107°, und man destillierte unter 13 mm Druck eine große, einheitliche Fraktion bis 117°, dann noch wenig bis 135° über: hier wurde die Destillation abgebrochen. Die Menge des von 100—130° übergegangenen betrug etwa 10 ccm. Im Kolben verblieb etwa die gleiche Menge eines klaren, schwach gelben, dickflüssigen Rückstandes, der die bei der Reaktion entstehenden höhermolekularen Produkte enthielt. Bemerkenswert ist, daß, trotzdem das Bad bis auf 185° gesteigert wurde, keinerlei Bleiabscheidung oder Dampfentwicklung erfolgte.

Die Fraktionen von 100—130° aus 4 der obigen Ansätze wurden vereinigt und zusammen einer zweiten Destillation unter 13 mm Druck in Wasserstoff unterworfen, wobei zwischen 109° und 114° schon fast reines Diäthyl-cyclopentamethylen-blei größtenteils zwischen 110° und 112° überging. Im Kolben verblieb noch ein geringer Rückstand.

Die erneute Destillation der Fraktion 109—114° lieferte 40 g analysenreines Diäthyl-cyclopentamethylen-blei vom Sdp._{13 mm} 111° (unkorr.).

Diäthyl-cyclopentamethylen-blei ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl von angenehmem, ketonartigem Geruch, der entfernt an Lindenblüten erinnert. unlöslich in Wasser, schwer löslich in 96-prozentigem Alkohol, dagegen mischbar mit absolutem Alkohol und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Es reduziert neutrale Silbernitratlösung in der Kälte. Auf Filterpapier angezündet, brennt es lebhaft unter Ausstoßung einer Wolke von Bleioxyd. Bei Luftabschluß ist es monatelang unverändert haltbar, oxydiert sich jedoch an der Luft langsam zu einem braunen Harz.

0.2468 g Sbst.: 0.2912 g CO₂, 0.1337 g H₂O. — 0.5936 g Sbst.: 0.7036 g CO₂, 0.3232 g H₂O. — 0.6341 g Sbst.: 0.5706 g PbSO₄.

C₉H₂₀Pb (335.26). Ber. C 32.21, H 6.01, Pb 61.77.
Gef. " 32.18, 32.33, " 6.06, 6.11, " 61.47.

0.6274 g Sbst. in 17.6 g C₆H₆: 0.545° Gefrierpunktserniedrigung.

1.4075 g Sbst. in 17.6 g C₆H₆: 1.205° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 335. Gef. 334, 338.

Sdp._{13.5 mm} = 111° (unkorr.). — d₄²⁰ (vac.) = 1.6866. — n_D²⁰ = 1.5484. — n_F — n_C = 0.01770.

Einseitige Ringöffnung mittels Broms:

Diäthyl-*ε*-bromamyl-bleibromid, (C₂H₅)₂Pb_{*Br*}[CH₂]₅.Br.

Eine ätherische Lösung von analysenreinem Diäthyl-cyclopentamethylen-blei wurde durch Einwerfen von fester Kohlensäure auf 75°

abgekühlt und unter Röhren mit einer kalten ätherischen Lösung von reinem Brom versetzt, bis die Bromfarbe einige Minuten beständig blieb. Dieser Punkt war sehr scharf zu erkennen. Es wurden genau 2 Atome Brom aufgenommen. Nach dem Erwärmen auf Zimmer-temperatur wurde die Lösung durch Schütteln mit Chlorcalcium getrocknet und filtriert. Sie hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers bei gewöhnlicher Temperatur das Diäthyl- ϵ -bromamyl-bleibromid als farbloses, dickflüssiges Öl, das nach zweistündigem Stehen unter 0.5 mm Druck bei 40° über Phosphorpentoxyd gewichtskonstant und analysenrein war. Ausbeute quantitativ.

Zur Bestimmung des an Blei gebundenen Broms wurde die Substanz in schwach salpetersäurehaltigem Alkohol gelöst und mit alkoholischer Silber-nitratlösung 5 Minuten auf dem Wasserbade auf 60° erwärmt. Das Gesamt-Brom wurde nach der Methode von Carius bestimmt.

0.4626 g Sbst.: 0.3659 g CO₂, 0.1754 g H₂O. — 0.6212 g Sbst.: 0.3770 g PbSO₄.

Brom (an Pb gebunden): 0.7009 g Sbst.: 0.2669 g AgBr. — Brom (nach Carius): 1.5716 g Sbst.: 1.1672 g AgBr.



Ber. C 21.81, H 4.07, Pb 41.83, Br (an Pb gebd.) 16.14, Br (n. Carius) 32.29. Gef. » 21.59, » 4.24, » 41.46, » (» » ») 16.20, » (» » ») 31.59.

Triäthyl- ϵ -bromamyl-blei, (C₂H₅)₃Pb.[CH₂]₅.Br.

In 0.3 Mol Äthylmagnesiumbromid in absolutem Äther wurde eine absolut-ätherische Lösung von 0.1 Mol. Diäthyl- ϵ -bromamyl-bleibromid unter Umschütteln eingegossen. Die Umsetzung verlief momentan unter lebhaftem Aufsieden des Äthers. Nach fünf Minuten langem Kochen wurde mit Wasser zersetzt, die abgetrennte Ätherlösung mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium abdestilliert, der klare, farblose Rückstand unter verminderter Druck im Wasserdampfstrom destilliert, wobei fast alles schon ganz scharf beim richtigen Sdp.13 mm 166.8° überging. Ausbeute fast quantitativ. Farbloses, dünnflüssiges Öl von Bleialkyl-Geruch, vollkommen luftbeständig. Bemerkenswert ist, daß diese Verbindung auch bei ihrem verhältnismäßig hohen Siedepunkt keinerlei Neigung zur Abspaltung von Bleibromid zeigt. Man könnte hieraus den Schluß ziehen, daß nach Öffnung des Ringes das endständige Kohlenstoffatom sich nicht mehr in unmittelbarer Nähe des Bleiatoms befindet, was mit unserer eingangs geäußerten Ansicht, daß das Ringsystem des Diäthyl-cyclopentamethylen-bleies nicht spannungslos sei, in Einklang steht.

0.2282 g Sbst.: 0.2486 g CO₂, 0.1200 g H₂O. — 0.3856 g Sbst.: 0.2630 g PbSO₄. — 0.4946 g Sbst.: 0.2024 g AgBr (nach Carius).

C₁₁H₂₅PbBr (444.22). Ber. C 29.72, H 5.67, Pb 46.62, Br 17.99.

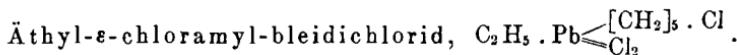
Gef. » 29.71, » 5.88, » 46.59, » 17.42.

0.4522 g Sbst. in 17.6 g C₆H₆: 0.296° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 444. Gef. 443.

Sdp._{13 mm} = 166.8° (unkorr.). — d₄²⁰ (vac.) = 1.6851. — n_D²⁰ = 1.5374. —
n_F — n_C = 0.01663.

Aufspaltung des Diäthyl-cyclopentamethylen-bleies mit überschüssigem Chlor bei niedriger Temperatur:



Eine Lösung von 10 g Diäthyl-cyclopentamethylen-blei in 200 g Essigester wurde durch Einwerfen von fester Kohlensäure auf —75° abgekühlt und unter ständigem Röhren ein langsamer Chlorstrom eingeleitet. Anfangs verschwand die Chlorfarbe unter lebhafter Reaktion augenblicklich, während sich das Diäthyl- ϵ -chloramyl-bleichlorid als schweres Öl abschied. Bei weiterem Einleiten von Chlor wurde dieses allmählich in ein weißes Krystallpulver verwandelt, das nach Erwärmung auf Zimmertemperatur scharf abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert wurde. Hierbei schied sich das Dichlorid in schön ausgebildeten, stark doppeltbrechenden, lanzettförmigen Nadeln aus, die mit Äther, in dem sie fast unlöslich sind, gewaschen und über Pentoxyd getrocknet wurden. Die Krystalle wie auch das Rohprodukt waren frei von jeder Spur Bleichlorid.

Beim Erhitzen im Röhrchen trübten sich die Krystalle und verloren gegen 120° rasch ihre organischen Bestandteile. Das Gleiche erfolgte nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur. Die Krystalle waren frei von Krystallalkohol; eine Probe, die 10 Minuten beim Siedepunkt des Methylalkohols im Vakuum über Phosphor-pentoxyd erhitzt wurde, erlitt keinerlei Gewichtsverlust.

Das direkt an Blei gebundene Chlor wurde durch 5 Minuten langes Erwärmen der wäßrig-alkoholischen salpetersauren Lösung der Substanz auf 60° auf dem Wasserbade gefällt; das Gesamt-Brom wurde nach der Methode von Carius bestimmt. Zur Bleibestimmung wurde die Substanz im Trockenschrank ½ Stunde auf 150° erhitzt, wobei sie in Bleichlorid überging; nach Abrauchen mit Schwefelsäure wurde das Blci als Sulfat zur Wägung gebracht. In einer anderen Portion wurde das Blei nach Carius bestimmt.

0.1570 g Sbst.: 0.1165 g CO₂, 0.0500 g H₂O. — An Blei gebundenes Chlor: 0.3527 g Sbst.: 0.2445 g Ag Cl. — Chlor nach Carius: 0.1020 g Sbst.: 0.1035 g Ag Cl. — 0.0995 g Sbst.: 0.0720 g PbSO₄. — 0.2496 g Sbst.: 0.1816 g PbSO₄ (nach Carius).

C₇H₁₅Cl₃Pb (412.6). Ber. C 20.36, H 3.67, Cl (an Pb gebd.) 17.19,
Gef. » 20.23, » 3.56, » (» » ») 17.15,

Ber. Cl (nach Carius) 25.78, Pb 50.19.

Gef. » (» ») 25.10, » 49.43, 49.70.

Einwirkung von Magnesium auf Triäthyl- ϵ -bromamyl-blei.

1 g Magnesiumpulver wurde mit 5 ccm Äther und 0.5 g Äthylbromid übergossen und eine Viertelstunde lang gekocht. Darauf wurde der Äther abgegossen, das Pulver 3-mal mit absolutem Äther dekantiert und sofort mit 10 g Triäthyl- ϵ -bromamyl-blei in 30 ccm absolutem Äther übergossen. Es setzte eine lebhafte Reaktion ein, nach deren Beendigung noch 2 Stunden gekocht wurde. Die klare, fast farblose Ätherlösung wurde sorgfältig abdekantiert und vorsichtig mit Wasser zersetzt. Aus der wäßrigen Schicht wurden 2.26 g Magnesiumpyrophosphat erhalten, entsprechend 0.49 g Magnesium (ber. 0.54 g, wenn alles Ausgangsmaterial in die einfache Magnesiumverbindung übergeführt worden wäre).

Die Ätherlösung wurde über Chlorcalcium abdestilliert und der farblose, ölige Rückstand unter verminderterem Druck destilliert. Unter 15 mm Druck gingen, 2 g hochsiedenden Rückstand hinterlassend, zwischen 115° und 130° 4.5 g schon fast reines Triäthyl-*n*-amyl-blei über, die bei nochmaliger Destillation 3.6 g von 120—122° siedendes Reinprodukt ergaben, das in jeder Hinsicht mit dem unten beschriebenen Triäthyl-*n*-amyl-blei identisch war. Wir zweifeln nicht, daß sich beim Verarbeiten großer Mengen die Ausbeuten noch steigern lassen werden.

Farbloses Öl von schwachem, unangenehmem Geruch.

0.1905 g Sbst.: 0.2523 g CO₂, 0.1234 g H₂O. — 0.6101 g Sbst.: 0.5023 g PbSO₄.

C₁₁H₂₆Pb (365.31). Ber. C 36.13, H 7.18, Pb 56.69.

Gef. » 36.12, » 7.25, » 56.24.

0.2636 g Sbst. in 17.6 g C₆H₆: 0.212° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 365. Gef. 360.

Sdp._{15mm} = 121° (unkorr.) — d₄²⁰ (vac.) = 1.4815. — n_D²⁰ = 1.5095. —

$$n_F - n_C = 0.01604.$$

Triäthyl-*n*-amyl-blei, (C₂H₅)₃Pb-*n*-C₈H₁₁.

Das *n*-Amylbromid wurde aus Propylmagnesiumchlorid über *n*-Butylalkohol, *n*-Butyl-magnesiumbromid und *n*-Amylalkohol dargestellt, wobei sich zur Verlängerung der Kette das Einleiten von gasförmigem Formaldehyd als besonders zweckmäßig erwies. Aus 200 g Propylchlorid wurden 20 g analysenreines *n*-Amylbromid erhalten. Die neuere Darstellung aus α, ϵ -Dibrom-pentan ist viel kostspieliger, ohne erheblich bessere Ausbeuten zu liefern.

In die Magnesiumverbindung aus 20 g *n*-Amylbromid in 200 ccm absolutem Äther wurden 25 g Triäthyl-bleibromid unter Schütteln eingetragen, die unter lebhafter Reaktion sofort in Lösung gingen.

Gegen Ende des Eintragens trat Schichtenbildung ein. Nach einständigem Erwärmen im Wasserbad wurde unter Eiskühlung mit Wasser zersetzt, die Schichten ohne Ansäuern getrennt, der Äther über Chlorcalcium abdestilliert und das zurückbleibende, fast farblose Öl unter 15 mm Druck im Wasserstoffstrom fraktioniert. Nach etwas Vorlauf stieg das Thermometer rasch auf 120°, und man destillierte bis 122° reines Triäthyl-n-amyl-blei, das bei nochmaliger Destillation fast vollständig beim richtigen Sdp._{15mm} 121° als völlig farbloses Öl überging.

0.3341 g Sbst.: 0.4406 g CO₂, 0.2168 g H₂O. — 0.3038 g Sbst.: 0.2501 g PbSO₄.

C₁₁H₂₆Pb (365.31). Ber. C 36.13, H 7.18, Pb 56.69.

Gef. » 35.97, » 7.26, » 56.24. —

Sdp._{15mm} = 121° (unkorr.). — d₄²⁰ (vac.) = 1.4823. — n_D²⁰ = 1.5097. —
n_F — n_C = 0.01608.

286. H. Stoltzenberg: Die Farbstoffe der Melasse und Entzuckerungsschlempe (II.).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1916.)

Nach der Gewinnung des Farbstoffes C₂₀H₂₄N₂O₉ und einer hygroskopischen Säure aus der Bleiessigfällung des alkoholunlöslichen Teiles von Melasseschlempe war ein brauner Sirup von sehr bitterem, adstringierendem Geschmack hinterblieben¹⁾. Nachdem die benzoxylierbaren Substanzen aus ihm entfernt waren, gelang die Gewinnung des bitteren Stoffes in Gestalt einer braun gefärbten, lackartigen, tief schmelzenden Säure von der Zusammensetzung C₂₄H₄₀N₂O₁₅ in beträchtlicher Menge, deren eigenartige Löslichkeits- und Konsistenzverhältnisse die Melasse zu einem geschätzten Bindemittel für Stiefelwichshersteller, Former und Keramiker machen dürften.

Reinigung des Sirups durch Benzoxylieren.

70 g des bitter schmeckenden Sirups wurden in 400 ccm Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt und unter guter Kühlung nach und nach mit 30 g Benzoylchlorid geschüttelt. Von der lehmgelben, harzigen Masse, die sich oben abschied, wurde abfiltriert (Faltenfilter), das dunkelbraune Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und der braune,

¹⁾ B. 49, 2021 [1916].