

hyd von diesem durch Abdampfen im Vakuum usw. befreit waren, so zeigte die wieder auf 50 ccm aufgefüllte Flüssigkeit das praktisch unveränderte Drehungsvermögen von + 2.80°. An der so behandelten Lösung wurde gleichzeitig festgestellt, daß auch gärfähiger Zucker nicht gebildet worden war. Denn die von Formaldehyd befreite Lösung geriet weder mit ober- noch untergäriger Hefe in Gärung, während eine Kontrolle unter Zusatz von Maltose zeigte, daß der gärungswidrige Formaldehyd völlig entfernt war. Eine mit Spuren Diastase wirklich verzuckerte 1-prozentige Stärkelösung wird von Hefe in kräftige Gärung versetzt.

30. Gerhard Grüttner und Erich Krause:

Die Haftfestigkeit der Alkylgruppen am Bleiatom gegenüber der abspaltenden Wirkung von Halogen: Darstellung gemischter Bleialkyde mit 3 und 4 verschiedenen Radikalen.

[V. Mitteilung über organische Bleiverbindungen.]

[Aus dem Anorgan. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 21. November 1916.)

In früheren Mitteilungen¹⁾ berichteten wir über gemischte Bleitetraalkyde mit 2 verschiedenen organischen Radikalen. Wir haben nunmehr die Einwirkung von Halogen auf diese Verbindungen untersucht, um festzustellen, unter welchen Bedingungen die Reaktion zu Alkylbleihalogeniden mit 2 verschiedenen organischen Radikalen führt, die als Ausgangsmaterial für die Darstellung von gemischten Bleitetraalkylen mit 3 und 4 verschiedenen Gruppen dienen sollten.

Wir haben uns bei unseren Untersuchungen zunächst auf die Bleialkyde mit primären, normalen und iso-Radikalen beschränkt. Über solche mit sekundären und ihr Verhalten gegen Halogene werden wir in einer späteren Mitteilung berichten.

Da sich in allen von uns untersuchten Fällen Chlor, Brom und Jod gleich verhielten, beschränken wir uns im Folgenden grundsätzlich auf die Beschreibung nur einer Reaktion.

Es erwies sich als unzweckmäßig, die bei der Behandlung von gemischten Bleitetraalkylen mit Brom bei —75° entstandenen gemischten Trialkylbleibromide zwecks Feststellung ihres einheitlichen Charakters durch analytische Ermittlung ihrer Zusammensetzung in reinem Zustande zu isolieren, weil sie im Gegensatz zu den einfachen

¹⁾ B. 49, 1125, 1415, 1546 [1916].

Trialkylbleihalogeniden nur ein geringes Krystallisationsvermögen oder sehr niedrig liegende Schmelzpunkte besitzen und sich zum Teil bei gewöhnlicher Temperatur auch in Lösung unter Lichtabschluß im Laufe mehrerer Tage in stabilere Verbindungen umlagern. Deshalb haben wir sie stets sogleich mit Alkylmagnesiumhalogenid in die sehr beständigen Bleitetraalkyle verwandelt, die durch ihre Siedepunkte und physikalischen Konstanten ausgezeichnet charakterisiert sind.

Wir haben hierbei als Endprodukt niemals ein Gemisch zweier Bleialkyle, sondern immer nur ein einziges erhalten, das meist schon bei der ersten Destillation ganz scharf innerhalb eines halben Grades analysenrein überging. Hieraus folgt mit Sicherheit, daß auch das gemischte Trialkylbleihalogenid einheitlich gewesen ist.

Aus dem eindeutigen Verlauf der Einwirkung der Halogene auf gemischte Bleitetraalkyle ergibt sich, daß die Abspaltung der Alkylgruppen mit sehr verschieden großen Geschwindigkeiten vor sich gehen muß.

Infolge dieser Unterschiede verläuft auch die Abspaltung der Alkylgruppen nach ganz bestimmten Gesetzen, und zwar wird stets die leichteste zuerst abgespalten, wofern also eine Methylgruppe vorhanden ist, stets diese, anderenfalls eine vorhandene Äthylgruppe und so fort. Wir haben in etwa 30 untersuchten Fällen niemals eine Ausnahme von dieser Gesetzmäßigkeit beobachtet und glauben sie deshalb als allgemeingültig betrachten zu können.

Um festzustellen, wie die Abspaltung der zweiten Alkylgruppe verläuft, haben wir Dimethyl-äthyl-bleichlorid, Diäthyl-isoamyl-bleichlorid, Methyl-n-propyl-isoamyl-bleichlorid, Diäthyl-isobutyl-bleibromid, Äthyl-propyl-isobutyl-bleibromid und Äthyl-di-isoamyl-bleibromid der weiteren Einwirkung von Halogen in der früher von uns beschriebenen Weise unterworfen. Hierbei entstand in quantitativer Ausbeute reines Methyl-äthyl-bleidichlorid, Äthyl-isoamyl-bleidichlorid, n-Propyl-isoamyl-bleidichlorid, Äthyl-isobutyl-bleidibromid, n-Propyl-isobutyl-bleidibromid und Di-isoamyl-bleidibromid. Sämtliche Verbindungen konnten, dank ihrer ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit, analysenrein erhalten und außerdem durch Umsetzung mit Alkylmagnesiumhalogeniden zweifelsfrei identifiziert werden. Hierdurch ist nicht nur erwiesen, daß die Abspaltung der zweiten Alkylgruppe nach genau denselben Gesetzen erfolgt, wie die der ersten, sondern es sind auch die gemischten Dialkyl-bleidihalogenide leicht zugänglich geworden.

Die Ergebnisse der Einwirkung von Halogen auf gemischte Bleialkyle lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Aus jedem gemischten Bleitetraalkyl mit primären organischen Radikalen entsteht nur ein einziges Trialkyl-bleihalogenid.

2. Die Abspaltbarkeit der Alkylgruppen ist **nur** abhängig von ihrer Natur, und zwar wird die leichteste Alkylgruppe zuerst abgespalten. Die Haftfestigkeit der Alkylgruppen am Bleiatom gegenüber der abspaltenden Wirkung von Halogen nimmt also zu mit ihrem Molekulargewicht.

Mit Kenntnis dieser Regel ist es möglich, jedes beliebige gemischte Trialkyl-bleihalogenid oder Dialkyl-bleidihalogenid darzustellen. Aus diesem kann durch Umsetzung mit Alkylmagnesiumhalogenid in der früher beschriebenen Weise¹⁾ jedes beliebige gemischte Bleitetraalkyl mit 3 oder 4 verschiedenen organischen Radikalen erhalten werden.

Wir beschreiben im Nachfolgenden einige dieser Verbindungen, soweit wir ihre Darstellung zur Aufklärung der oben beschriebenen Einwirkung von Halogen und zur Untersuchung ihrer optischen Konstanten für nötig erachteten.

Die genannten Verbindungen bilden sich aus den gemischten Trialkyl-bleihalogeniden so gut wie quantitativ und können leicht in ausgezeichneter Ausbeute und Reinheit erhalten werden. Schon bei der ersten Destillation unter verminderter Druck im Wasserstoffstrom gehen sie ganz scharf²⁾ innerhalb eines halben bis ganzen Grades über. Wie die früher beschriebenen Blei-tetraalkyle sind sie vollkommen farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten von süßlichem, nicht unangenehmem Geruch. Ausnahmslos sind sie gegen Luft und zerstreutes Tageslicht beständig und verändern sich auch bei mehrmonatigem Aufbewahren nicht oder nur ganz langsam.

Selbstverständlich können alle gemischten Bleialkyle mit 3 oder 4 verschiedenen Radikalen auf mehreren verschiedenen Wegen dargestellt werden. Hierbei gelangten wir stets zu dem gleichen Endprodukt.

Die vier Valenzen des Bleiatoms sind also unter sich gleichwertig und wahrscheinlich nach dem Tetraeder-Schema angeordnet. Um letzteres sicherzustellen, haben wir uns besonders bemüht, die bei etwaiger ebener Anordnung der Valenzen zu erwar-

¹⁾ B. 49, 1125 [1916].

²⁾ Eine Ausnahme machen nur einige Verbindungen mit zwei Methylgruppen dann, wenn eine Alkylgruppe $C < 3$ eingeführt wird. Die bei der Darstellung der Grignardschen Verbindung als Nebenprodukte entstehenden Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkte von denen dieser sehr flüchtigen Bleialkyle nicht sehr verschieden sind, machen es nötig, mehrmals, eventuell mit Aufsatz, zu fraktionieren.

tende *cis-trans*-Isomerie der Verbindungen $(R_1)_2Pb(R_2)_2$ aufzufinden, konnten jedoch weder bei den gemischten Bleitetraalkylen dieses Typus noch bei den Dialkyl-bleidihalogeniden die Bildung zweier verschiedener Verbindungen beobachten. Es ist somit wahrscheinlich, daß die gemischten Bleitetraalkyle mit vier verschiedenen Radikalen in optisch-aktiver Form auftreten können.

Experimentelles.

I. Gemischte Bleitetraalkyle mit drei verschiedenen organischen Radikalen.

Dimethyl-äthyl-propyl-blei, $(CH_3)_2Pb(C_2H_5)(n-C_3H_7)$.

56 g Trimethyläthylblei (0.2 Mol.) wurden in 400 ccm Äther, der durch Einwerfen von fester Kohlensäure auf -75° abgekühlt war, einfließen gelassen und eine abgekühlte Lösung von 11 ccm reinem Brom in Äther unter Turbinieren solange langsam zugegeben, bis die Bromfarbe mehrere Minuten deutlich beständig war. Nachdem die Lösung Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde sie zur Vertreibung der gelösten Kohlensäure 5 Minuten lang zum lebhaften Sieden erhitzt und nach dem Erkalten unfiltriert 12 Stunden über gekörntem Chlorcalcium bei Lichtabschluß getrocknet. Es ist durchaus unzweckmäßig, das gemischte Bromid wesentlich länger aufzubewahren, da nach mehreren Tagen eine geringe Zersetzung zu bemerken ist.

Die filtrierte Lösung wurde darauf in eine Lösung von 0.4 Mol. Propylmagnesiumchlorid in 200 ccm absolutem Äther unter Umschwenken eingegossen, wobei lebhafte Einwirkung unter Aufsieden des Äthers erfolgte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, mit Wasser zersetzt, die abgetrennte Ätherlösung mit 20-prozentiger Kalilauge, Wasser, 10-prozentiger Schwefelsäure, wiederum mit Wasser ausgeschüttelt, über Chlorcalcium der Äther abdestilliert und der Rückstand unter verminderter Druck im Wasserstoffstrom destilliert. Bei 15 mm Druck stieg das Thermometer rasch auf 65° , und nun destillierte innerhalb eines halben Grades analysenreines Dimethyl-äthyl-propyl-blei über. Ausbeute 90% der Theorie.

0.3612 g Sbst.: 0.3577 g CO_2 , 0.1912 g H_2O . — 0.4931 g Sbst.: 0.4800 g $PbSO_4$.

$C_7H_{18}Pb$ (309.24). Ber. C 27.16, H 5.87, Pb 66.97.

Gef. » 27.01, » 5.92, » 66.49.

$Sdp_{15} = 65^\circ$ (unkorr.): $d_v^{23} = 1.6943$; $n_D^{21.8} = 1.5110$; $n_F - n_C = 0.01687$.

Dimethyl-äthyl-isobutyl-blei, $(CH_3)_2Pb(C_2H_5)(i-C_4H_9)$.

In vollkommen analoger Weise aus Dimethyläthylbleibromid und Isobutylmagnesiumchlorid in einer Ausbeute von 75% der Theorie erhalten. Zweimaliges Fraktionieren war erforderlich.

0.4699 g Sbst.: 0.5080 g CO_2 , 0.2735 g H_2O . — 0.6274 g Sbst.: 0.5830 g $PbSO_4$.

$C_8H_{20}Pb$ (323.26). Ber. C 29.70, H 6.24, Pb 64.06.
Gef. » 29.48, » 6.51, » 68.48.

Sdp.₁₂ = 74° (unkorr.): $d_4^{20.7}$ vac. = 1.6234; $n_{H_\alpha} = 1.50327$. — $n_D = 1.50783$.
— $n_{H_\beta} = 1.51982$. — $n_{H_\gamma} = 1.53010$ bei 20.7°.

Methyl-diäthyl-propyl-blei, $(C_2H_5)_2Pb(CH_3)(n-C_3H_7)$.

0.2 Mol. Triäthylpropylblei wurden bei -75° mit reinem Brom in Diäthylpropylbleibromid verwandelt und dieses mit 0.4 Mol. Methylmagnesiumchlorid umgesetzt. Das in beschriebener Weise isolierte Rohprodukt ging schon bei der ersten Destillation ganz scharf innerhalb eines viertel Grades über. Ausbeute 95 % der Theorie.

0.4268 g Sbst.: 0.4605 g CO_2 , 0.2472 g H_2O . — 0.6110 g Sbst.: 0.5688 g $PbSO_4$.

$C_8H_{20}Pb$ (323.26). Ber. C 29.70, H 6.24, Pb 64.06.
Gef. » 29.43, » 6.48, » 63.59.

Sdp.₁₅ = 80.8° (unkorr.): $d_4^{22.5}$ vac. = 1.6399; daraus $d_4^{22.1}$ vac. = 1.6403.
 $n_{H_\alpha} = 1.50925$. — $n_D = 1.51412$. — $n_{H_\beta} = 1.52638$. — $n_{H_\gamma} = 1.53710$
bei 22.1°.

Dimethyl-äthyl-isoamyl-blei, $(CH_3)_2Pb(C_2H_5)(i-C_5H_{11})$.

Genau wie Dimethyläthylpropylblei aus Dimethyläthylbleibromid und Isoamylmagnesiumchlorid erhalten. Zweimaliges Fraktionieren war erforderlich. Ausbeute 70 % der Theorie.

0.3590 g Sbst.: 0.4314 g CO_2 , 0.2148 g H_2O .

$C_9H_{22}Pb$ (337.28). Ber. C 32.02, H 6.58, Pb 61.40.
Gef. » 32.77, » 6.70, » — .

Sdp.₁₄ = 92° (unkorr.). — $d_4^{21.7}$ vac. = 1.5579. — $n_{H_\alpha} = 1.50079$. —
 $n_D = 1.50524$. — $n_{H_\beta} = 1.51662$. — $n_{H_\gamma} = 1.52647$ bei 21.7°.

Methyl-diäthyl-isobutyl-blei, $(C_2H_5)_2Pb(CH_3)(i-C_4H_9)$.

0.2 Mol. Triäthylisobutyl-blei wurden bei -75° mit reinem Brom in Diäthylisobutyl-bleibromid verwandelt und dieses mit 0.4 Mol. Methylmagnesiumchlorid umgesetzt. Das in beschriebener Weise isolierte Rohprodukt ging schon bei der ersten Destillation ganz scharf innerhalb eines viertel Grades über. Ausbeute 95 % der Theorie.

0.2188 g Sbst.: 0.2562 g CO_2 , 0.1302 g H_2O . — 0.1830 g Sbst.: 0.1634 g $PbSO_4$.

$C_9H_{22}Pb$ (337.28). Ber. C 32.02, H 6.58, Pb 61.40.
Gef. » 31.93, » 6.66, » 60.99.

Sdp.₁₃ = 87.0° (unkorr.). — $d_4^{20.8}$ vac. = 1.5805; daraus d_4^{20} vac. =
1.5812. — $n_D^{19.5} = 1.5120$. — $n_F - n_C = 0.01664$.

Methyl-diäthyl-isoamyl-blei, $(C_2H_5)_2Pb(CH_3)(i-C_5H_{11})$.

0.2 Mol. Triäthylisoamylblei wurden bei -75° mit reinem Brom in Diäthylisoamylbleibromid verwandelt und dieses mit 0.4 Mol. Methylmagnesiumchlorid umgesetzt. Ausbeute 90% der Theorie.

0.2533 g Sbst.: 0.3152 g CO_2 , 0.1572 g H_2O . — 0.2540 g Sbst.: 0.2181 g $PbSO_4$.

$C_{10}H_{24}Pb$ (351.29). Ber. C 34.16, H 6.89, Pb 58.95.

Gef. » 33.94, » 6.97, » 58.66.

$Sdp_{15-5} = 106^\circ$ (unkorr.). — $d_4^{21.5}$ vac. = 1.5218; daraus $d_4^{20.8^\circ}$ vac. = 1.5225. — $n_{H_\alpha} = 1.50336$. — $n_D = 1.50783$. — $n_{H_\beta} = 1.51921$. — $n_{H_\gamma} = 1.52934$ bei 20.8° .

Dimethyl-propyl-isoamyl-blei, $(CH_3)_2Pb(n-C_3H_7)(i-C_5H_{11})$.

0.2 Mol. Trimethylpropylblei wurden bei -75° mit reinem Brom in Dimethylpropylbleibromid verwandelt und dieses mit 0.6 Mol. Amylmagnesiumchlorid umgesetzt. Zweimaliges Fraktionieren war erforderlich. Ausbeute 70% der Theorie.

0.5053 g Sbst.: 0.4344 g $PbSO_4$.

$C_{10}H_{24}Pb$ (351.29). Ber. Pb 58.95. Gef. Pb 58.73.

$Sdp_{15} = 105^\circ$ (unkorr.). — d_4^{22} vac. = 1.5028. — $n_{H_\alpha} = 1.49773$. — $n_D = 1.50201$. — $n_{H_\beta} = 1.51313$. — $n_{H_\gamma} = 1.52251$ bei 22° .

Diäthyl-propyl-*n*-butyl-blei, $(C_2H_5)_2Pb(n-C_3H_7)(n-C_4H_9)$.

Das als Ausgangsmaterial dienende Triäthyl-*n*-butylblei wurde (s. früher) aus Triäthylbleibromid und *n*-Butylmagnesiumbromid dargestellt.

Schon bei der ersten Destillation des Rohproduktes ging alles innerhalb eines viertel Grades über. Ausbeute 95% der Theorie.

0.1213 g Sbst.: 0.1524 g CO_2 , 0.0754 g H_2O . — 0.1448 g Sbst.: 0.1250 g $PbSO_4$.

$C_{10}H_{24}Pb$ (351.29). Ber. C 34.16, H 6.89, Pb 58.95.

Gef. » 34.25, » 6.96, » 58.98.

$Sdp_{13} = 108^\circ$ (unkorr.). — $d_4^{20.8}$ vac. = 1.5285. — $n_D^{20.8} = 1.5120$. — $n_F - n_C = 0.01639$.

0.2 Mol. Diäthyl-*n*-butylbleibromid aus Triäthyl-*n*-butylblei wurden mit 0.3 Mol. Propylmagnesiumchlorid umgesetzt. Schon bei der ersten Destillation ging fast alles innerhalb eines viertel Grades über. Ausbeute 90% der Theorie.

0.7100 g Sbst.: 0.9385 g CO_2 , 0.4600 g H_2O . — 0.8466 g Sbst.: 0.7002 g $PbSO_4$.

$C_{11}H_{26}Pb$ (365.31). Ber. C 36.13, H 7.18, Pb 56.69.

Gef. » 35.90, » 7.26, » 56.50.

Sdp. = 116° (unkorr.). — d_4^{23} vac. = 1.4789. — $n_D^{21.4}$ = 1.5100. — $n_F - n_C$ = 0.1547.

Diäthyl-propyl-isobutyl-blei, $(C_2H_5)_2Pb(n\text{-}C_3H_7)(i\text{-}C_4H_9)$.

Durch Umsetzung des Bromierungsproduktes von Triäthylisobutyl-blei mit Propylmagnesiumchlorid genau analog der vorigen Verbindung in einer Ausbeute von 90% der Theorie erhalten.

0.3350 g Sbst.: 0.4410 g CO_2 , 0.2178 g H_2O . — 0.3446 g Sbst.: 0.2846 g $PbSO_4$.

$C_{11}H_{26}Pb$ (365.31). Ber. C 36.13, H 7.18, Pb 56.69.

Gef. » 35.90, » 7.11, » 56.42.

Sdp.₁₃ = 110° (unkorr.). — d_4^{20} vac. = 1.4890. — n_{H_α} = 1.50751. — n_D = 1.51195. — n_{H_β} = 1.52353. — n_{H_γ} = 1.53359 bei 20.0°.

Diäthyl-propyl-iso-amyl-blei, $(C_2H_5)_2Pb(n\text{-}C_3H_7)(i\text{-}C_5H_{11})$.

Auf die beschriebene Weise aus 0.2 Mol. Diäthylpropylbleibromid und 0.4 Mol. Isoamyl-magnesiumchlorid in einer Ausbeute von 95% der Theorie erhalten.

0.6237 g Sbst.: 0.8697 g CO_2 , 0.4297 g H_2O .

$C_{12}H_{28}Pb$ (379.32). Ber. C 37.96, H 7.44, Pb 54.61.

Gef. » 38.03, » 7.73, » —

Sdp.₁₅ = 127.5° (unkorr.). — $d_4^{22.4}$ vac. = 1.4389; daraus $d_4^{22.1}$ = 1.4392. — n_{H_α} = 1.50217. — n_D = 1.50655. — n_{H_β} = 1.51758. — n_{H_γ} = 1.52721 bei 22.1°.

Diäthyl-isobutyl-isoamyl-blei, $(C_2H_5)_2Pb(i\text{-}C_4H_9)(i\text{-}C_5H_{11})$.

Analog dem Diäthyl-propyl-iso-butylblei aus 0.2 Mol. Diäthylisobutylbleibromid und 0.4 Mol. Isoamylmagnesiumchlorid in einer Ausbeute von 90% der Theorie erhalten.

0.3992 g Sbst.: 0.3687 g $PbBr_2$.

$C_{13}H_{30}Pb$ (393.34). Ber. Pb 52.65. Gef. Pb 52.13.

Sdp.₁₄ = 131° (unkorr.). — $d_4^{21.5}$ vac. = 1.3980. — $n_D^{19.3}$ = 1.5053.

Äthyl-propyl-iso-amyl-blei, $(i\text{-}C_5H_{11})_2Pb(C_2H_5)(n\text{-}C_3H_7)$.

Aus dem Bromierungsprodukt von Diäthyldiisoamylblei (0.2 Mol.) und Propylmagnesiumchlorid (0.3 Mol.) in einer Ausbeute von 95% der Theorie erhalten.

0.4106 g Sbst.: 0.3540 g $PbBr_2$.

$C_{15}H_{24}Pb$ (421.37). Ber. Pb 49.15. Gef. Pb 48.66.

Sdp.₁₃ = 145.5° (unkorr.). — d_4^{20} vac. = 1.3552. — $n_D^{18.8}$ = 1.5039. — $n_F - n_C$ = 0.01524.

II. Gemischte Bleitetraalkyle mit 4 verschiedenen
organischen Radikalen.

Methyl-äthyl-*n*-propyl-*n*-butyl-blei.

0.2 Mol. Dimethyl-äthyl-propyl-blei wurden bei -75° mit reinem Brom in beschriebener Weise in Methyl-äthyl-propyl-bleibromid verwandelt und dieses mit 0.3 Mol. *n*-Butylmagnesiumbromid umgesetzt. Schon bei der ersten Destillation des Rohproduktes ging fast alles innerhalb eines halben Grades über. Ausbeute 90 % der Theorie.

0.1116 g Sbst.: 0.1392 g CO₂, 0.0694 g H₂O. — 0.3277 g Sbst.: 0.2821 g Pb SO₄.

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

Gef. » 34.02, » 6.96, » 58.80.

Sdp.₁₃ = 103.0° (unkorr.). — d₄^{23.5} vac. = 1.5068. — n_D^{22.4} = 1.5072. — n_F — n_O = 0.01607.

Methyl-äthyl-*n*-propyl-isoamyl-blei.

Aus dem Bromierungsprodukt von Diäthyl-propyl-isoamyl-blei (0.2 Mol.) und Methylmagnesiumchlorid (0.4 Mol.) in einer Ausbeute von 85 % der Theorie erhalten.

0.1232 g Sbst.: 0.1634 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

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

Gef. » 36.17, » 7.38, » —

Sdp.₁₅ = 115° (unkorr.). — d₄²¹ vac. = 1.4792. — n_{H_α} = 1.50189. — n_D = 1.50636. — n_{H_β} = 1.51747. — n_{H_γ} = 1.52720 bei 21.0°.

Äthyl-*n*-propyl-*n*-butyl-isoamyl-blei.

Aus dem Bromierungsprodukt von Methyl-äthyl-*n*-propyl-*n*-butyl-blei (0.2 Mol.) und Isoamylmagnesiumchlorid (0.4 Mol.) in einer Ausbeute von 75 % der Theorie erhalten.

0.7102 g Sbst.: 0.0722 g CO₂, 0.5147 g H₂O. — 0.9212 g Sbst.: 0.8255 g PbBr₂.

C₁₄H₃₉Pb (407.36). Ber. C 41.24, H 7.92, Pb 50.84.

Gef. » 41.17, » 8.11, » 50.58.

Sdp.₁₄ = 144° (unkorr.). — d₄^{23.3} vac. = 1.3699. — n_D^{21.5} = 1.5028. — n_F — n_O = 0.01473.

III. Gemischte Dialkyl-bleidihalogenide.

Methyl-äthyl-bleidichlorid, Cl₂Pb(CH₃)₂C₂H₅.

20 g Trimethyl-äthyl-blei wurden in 100 ccm Essigester gelöst und in beschriebener Weise¹⁾ bei -75° zum Monochlorid und dann ohne weitere

¹⁾ B. 49, 1415 [1916].

Kühlung zum Dichlorid chloriert. Hierbei fiel das Methyl-äthyl-bleidichlorid als feines Krystallpulver aus, das nach dem Absaugen und Waschen mit Essigester und Äther analysenrein war. Ausbeute quantitativ.

0.4147 g Sbst.: 0.3678 g AgCl.

$C_3H_8PbCl_2$ (322.08). Ber. Cl 22.02. Gef. Cl 21.94.

Das Dichlorid löst sich mäßig leicht in warmem Wasser und Alkohol und krystallisiert daraus beim Abkühlen in haarfeinen Nadelchen, doch sind die Krystalle längst nicht so gut ausgebildet wie die des Dimethyl- und Diäthyl-bleidichlorids. In Pyridin und Dimethylanilin löst es sich außerordentlich leicht unter starker Erhitzung. Ein Pyridin-Additionsprodukt¹⁾ krystallisierte aus Pyridin und auch aus Alkohol in wunderbar ausgebildeten, bisweilen zentimeterlangen Nadeln, die aber schon nach eintägigem Stehen nachweisbare Mengen Bleichlorid enthielten. Nach längerer Zeit verliert es die Kohlenwasserstoffradikale vollkommen und geht in das Pyridin-Additionsprodukt des Bleichlorids über.

Das Methyl-äthyl-bleidichlorid zeigte folgende Reaktionen: In wässriger Lösung reagiert es schwach sauer, löst sich schwer in Ammoniak, leicht in Kalilauge. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus neutralen, schwach alkalischen oder schwach essigsauren Lösungen das rein weiße Sulfid, löslich in Salzsäure und überschüssigem Schwefelammonium. Mit Jodkaliumlösung entsteht ein kanariengelbes Jodid, unlöslich in Essigsäure, leicht löslich in Salzsäure. Mit Kaliumchromat fällt schön gelbes Chromat, leicht löslich in Essigsäure (Unterschied vom Bleichromat).

Äthyl-isoamyl-bleidichlorid, $Cl_2:Pb(C_2H_5)(i-C_5H_{11})$.

Aus Diäthyl-isoamyl-bleichlorid durch weiteres Chlorieren in der beschriebenen Weise in quantitativer Ausbeute erhalten. Das sehr feinpulverige Rohprodukt wurde aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert. Beim Abkühlen und Einengen im Vakuum krystallisierten atlasglänzende Blättchen von undeutlicher Krystallform, fast unlöslich in Äther, Essigester, Benzin, kaum löslich in Wasser. Beim Erhitzen werden die perlmutterglänzenden Krystalle gegen 128° je nach der Dauer des Erhitzens unter Abgabe ihrer organischen Bestandteile plötzlich matt. In ihren Reaktionen ähneln sie weitgehend dem Methyl-äthyl-bleidichlorid.

I. 0.2312 g Sbst.: 0.1739 g AgCl. Nach 3-tägigem Stehen: II. 0.8916 g Sbst.: 0.6875 g AgCl.

$C_7H_{16}PbCl_2$ (378.15). Ber. Cl 18.75. Gef. I. Cl 18.61, II. 19.07.

¹⁾ Erst nach Absendung des Manuskriptes ersahen wir aus den Mitteilungen Pfeiffers und seiner Schüler (B. 49, 2441, 2445 [1916]), daß diese bereits Pyridin-Additionsprodukte der Alkyl- und Arylbleihalogenide bearbeitet haben. Wir werden deshalb die Untersuchungen in dieser Richtung nicht fortsetzen.

Propyl-isoamyl-bleidichlorid, $\text{Cl}_2\text{:Pb}(n\text{-C}_3\text{H}_7)(i\text{-C}_3\text{H}_{11})$.

Aus Methyl-*n*-propyl-isoamyl-bleichlorid durch weiteres Chlorieren in der beschriebenen Weise in quantitativer Ausbeute erhalten. Läßt sich ausgezeichnet aus heißem Alkohol umkristallisieren, in dem es sehr leicht löslich ist. Beim Abkühlen krystallisieren wunderbare, atlasglänzende, verfilzte Blättchen, so gut wie unlöslich in Äther, Benzin, Essigester und Wasser. Beim Erhitzen im Röhrchen verliert es ohne sichtbare Veränderung seine organischen Bestandteile; beim Erhitzen auf dem Spatel verbrennt es mit leuchtender Flamme unter Entwicklung eines weißen Rauches. In seinen Reaktionen gleicht es weitgehend dem Methyl-äthyl-bleidichlorid. Das Sulfid löst sich nur schwer in wässrigem, aber leicht in alkoholischem Schwefelammonium.

0.4422 g Sbst.: 0.3070 g Ag Cl.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{PbCl}_2$ (392.16). Ber. Cl 18.08. Gef. Cl 17.99.

Äthyl-isobutyl-bleidibromid, $\text{Br}_2\text{:Pb}(i\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)$.

Aus Diäthyl-isobutyl-bleibromid durch weitere Einwirkung von Brom als schneeweißes, feines Pulver erhalten, das nach Waschen mit Äther analysenrein und völlig frei von Bleibromid ist. Kleine Mengen können aus lauwarmem Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, umkristallisiert werden, doch geht dabei ein beträchtlicher Teil durch Bildung von Bleibromid verloren. Kleine, zugespitzte, wetzsteinartige Blättchen.

0.9024 g Sbst.: 0.7490 g Ag Br.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{PbBr}_2$ (453.05). Ber. Br 35.28. Gef. Br 35.32.

***n*-Propyl-isobutyl-bleidibromid, $\text{Br}_2\text{:Pb}(n\text{-C}_3\text{H}_7)(i\text{-C}_4\text{H}_9)$.**

Durch Bromieren von Äthyl-propyl-isobutyl-bleibromid in Äther erhalten. Da die Substanz in Äther ziemlich löslich ist, wird die Hauptmenge schon bei der Darstellung in schönen, atlasglänzenden, verfilzten Blättchen erhalten. Das Dibromid ist bemerkenswert beständig, es läßt sich ohne Zersetzung über Nacht aufbewahren und bei raschem Arbeiten auch unzersetzt aus warmem Alkohol, in dem es sehr leicht löslich ist, umkristallisieren, wobei es in zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten wird. Das Sulfid ist blaßgelb.

0.7712 g Sbst.: 0.6183 g Ag Br.

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{PbBr}_2$ (466.97). Ber. Br 34.23. Gef. Br 34.12.