

Schmp. 180°. Der Stoff ist in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigester leicht löslich und unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther.

0.1036 g Sbst.: 0.2689 g CO₂, 0.0518 g H₂O. — 0.1061 g Sbst.: 6.6 ccm N (21°, 762 mm).

C₁₂H₁₁O₂N. Ber. C 71.64, H 5.47, N 6.97.

Gef. » 70.71, » 5.60, » 7.11.

Der Körper besitzt keine sauren, wohl aber basische Eigenschaften. Sein salzsaures Salz erhält man, wenn man ihn mit alkoholischer Salzsäure schwach erwärmt. Das Salz krystallisiert beim Erkalten in feinen Nadeln vom Schmp. 117° aus. Es läßt sich aus reinen Lösungsmitteln nicht umkrystallisieren, ohne die Salzsäure wieder abzuspalten.

1-Acetyl-2-methylamino-4-phenyl- α -pyron (Formel XI).

Der Versuch mit Natracetessigester wurde in der gleichen Weise wie beim Malonester durchgeführt. Das Gemisch erwärmte sich bis zum Sieden des Alkohols und wurde dann noch drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt, das beim Erkalten auskrystallisierte, wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisiert. Es bildet rhombische Blättchen vom Schmp. 161°. Der Körper ist löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigester und unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Er hat weder saure noch basische Eigenschaften.

0.1165 g Sbst.: 0.2937 g CO₂, 0.0580 g H₂O. — 0.1039 g Sbst.: 5.4 ccm N (21°, 762 mm).

C₁₄H₁₃O₃N. Ber. C 69.13, H 5.35, N 5.76.

Gef. » 68.75, » 5.57, » 5.94.

Es gelang uns nicht, die Acetylgruppe abzuspalten und den Stoff in 2-Methylamino-4-phenyl- α -pyron zu verwandeln.

86. Gerhard Grüttner und Erich Krause: Bleitetraalkyle mit sekundären Alkohol-Radikalen und ihr Verhalten gegen Halogen.

(VII. Mitteilung über organische Bleiverbindungen.)

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

(Eingegangen am 24. Februar 1917.)

Halogen-Substitutionsprodukte von Bleialkylen mit sekundären Alkoholradikalen isolierte Tafel¹⁾ aus dem bei der Reduktion von Ketonen an Bleikathoden entstehenden Gemisch gesättigter und ungesättigter Bleialkyle. Dieses auf halogenfreie, sekundäre Verbindungen

¹⁾ B. 44, 334 [1911].

zu verarbeiten, erschien aussichtslos, und auch ein Versuch, Tetra-*sek.*-propyl-blei durch Umsetzung von Bleichlorid mit Di-*sek.*-propyl-zink darzustellen, führte merkwürdigerweise nur zur Bildung von Tri-*sek.*-propyl-bleichlorid.

Im Verfolg unserer systematischen Untersuchungen über Blei-alkyle stellten wir auch einige mit sekundären Alkoholradikalen dar und fanden ihre Eigenschaften so abweichend, daß wir eine nähere Untersuchung für nötig erachteten.

Bleitetraalkyle mit ein oder zwei sekundären Radikalen können ohne Schwierigkeit durch Umsetzung von Alkyl-blei-mono- bzw. -dihalogeniden mit sekundären Alkylmagnesiumhalogeniden¹⁾ erhalten werden. Auch die Darstellung des Tetra-*sek.*-propyl-bleies gelang durch Umsetzung von Bleichlorid mit *sek.*-Propyl-magnesiumchlorid.

Die Ausbeuten betrugen in den allermeisten Fällen 90 % der berechneten, nur bei den niedrig siedenden Verbindungen waren sie etwas geringer. Zur Reinigung der Rohprodukte genügte, wenn nichts anderes angegeben ist, einmalige Destillation, wobei fast stets so gut wie alles innerhalb eines halben bis ganzen Grades überging.

Die Bleitetraalkyle mit sekundären Alkoholradikalen sind farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten von schwachem, wenig charakteristischem Geruch; sie unterscheiden sich dadurch von den Verbindungen mit nur primären Radikalen, daß sie auch in ganz reinem Zustande nicht völlig luftbeständig sind. An der Luft scheiden sie nach kurzer Zeit weiße bis gelbe Flocken ab, die sich nach dem Filtrieren immer wieder erneuern, bis die Verbindung vollkommen zersetzt ist. Die Bindung des Bleiatoms an sekundäre Kohlenwasserstoff-Radikale ist also unbeständig.

Demgemäß wird sie auch durch Halogene außerordentlich leicht aufgespalten. Während Brom bei -75° aus Bleitetraalkylen mit primären Alkoholradikalen zunächst nur eine einzige Alkylgruppe abspaltet, entsteht aus Tetra-*sek.*-propyl-blei unter den gleichen Bedingungen stets fast ausschließlich Di-*sek.*-propyl-bleidibromid²⁾. Auch das Diäthyl-di-*sek.*-propyl-blei spaltet dabei die beiden sekundären Pro-

¹⁾ Diese müssen aus der etwa 4-fachen berechneten Menge Alkylhalogenid dargestellt werden, weil viel Kohlenwasserstoffe als Nebenprodukte entstehen.

²⁾ In diesem Verhalten gleicht es den Bleitetraarylen, die bei analoger Behandlung auch im wesentlichen Diarylbleidihalogenide, in geringer Ausbeute aber auch die bisher unbekannten Triarylbleihalogenide liefern, von denen wir das Triphenylbleibromid rein dargestellt haben. Es bildet äußerst leicht lösliche, palmzweigartige Krystalle, die bei 163° sintern und bei 166° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen.

pylgruppen gleichzeitig ab und liefert fast ausschließlich Diäthyl-blei-dibromid.

Sehr kompliziert verläuft die Bromierung der Bleitetraalkyle mit nur einem sekundären Radikal. Selbst wenn nur die zur Bildung von Monobromid berechnete Menge Brom angewendet wird, entsteht immer eine erhebliche Menge Dibromid. Es wird dabei die sekundäre und eine der primären Gruppen gleichzeitig abgespalten. Auch das in beträchtlicher Menge entstehende Trialkylbleimonobromid ist nicht einheitlich, so daß es zur Darstellung weiterer Bleialkyle meist nicht benutzt werden kann. Gesetzmäßigkeiten für die Abspaltung der sekundären Gruppen haben wir bisher nicht feststellen können.

Die Besonderheit der Bindung des Bleies an ein sekundäres Radikal kommt auch in einer optischen Anomalie zum Ausdruck, über die wir demnächst im Zusammenhang berichten werden.

Experimentelles.

Tetra-*sek.*-propyl-blei, $\text{Pb}(\text{sek. C}_3\text{H}_7)_4$.

In die Magnesiumverbindung aus 40 g *sek.*-Propylchlorid¹⁾ in 400 ccm absolutem Äther wurden 100 g Bleichlorid (großer Überschuß) unter Umschütteln langsam eingetragen. Unter lebhafter Reaktion und Bleiabscheidung färbte sich die Ätherlösung erst tiefbraun und dann allmählich grün. Nach 10-stündigem Kochen wurde die immer noch grüne Ätherlösung mit Wasser zersetzt, abgetrennt, der Äther über Chlorcalcium abdestilliert und der dunkelgelb gefärbte, ölige Rückstand in Wasserstoff unter 14 mm Druck destilliert.

Schon bei der ersten Destillation ging die ganze Flüssigkeit, anfangs unter schwacher, von der Zersetzung ungesättigter Verbindungen herrührender Dampfentwicklung, einen geringen, bleioxydfarbenen Rückstand hinterlassend, vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 120° und 120.5° (unkorr.) über.

Das noch blaßgelb gefärbte und etwas trübe Destillat wurde filtriert und nochmals unter gleichen Bedingungen destilliert, wobei die gleichen Erscheinungen, aber in sehr viel schwächerem Maße beobachtet wurden. Das Destillat war jetzt vollkommen klar und farblos. Eine nochmalige Destillation änderte die physikalischen Konstanten nicht. — Ausbeute an Reinprodukt etwa 20 g.

Das reine Tetra-*sek.*-propyl-blei erstarrt beim Abkühlen strahlenförmig zu gut ausgebildeten Krystallen, die scharf bei -53.5° (korr.) schmelzen.

Sdp. 14 mm = 120.0° (unkorr.). — Sdp. 27 mm = 133.8°. — $d_4^{12.0 \text{ vac.}}$ = 1.4578. — $n_{\text{H}\alpha}$ = 1.52102. — n_{D} = 1.52600. — $n_{\text{H}\beta}$ = 1.53938. — $n_{\text{H}\gamma}$ = 1.5110 bei 12.0°.

0.2434 g Sbst.: 0.3368 g CO₂, 0.1693 g H₂O. — 0.2340 g Sbst.: 0.1866 g PbSO₄.

¹⁾ Nicht Jodid, da dies ganz unbrauchbar ist.

$C_{12}H_{28}Pb$ (379.32). Ber. C 37.96, H 7.44, Pb 54.60.
Gef. » 37.74, » 7.78, » 54.47.

0.2318 g Subst. in 17.6 g C_6H_6 : 0.175° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 379. Gef. 384.

Bromierung von Tetra-*sek.*-propyl-blei bei -75° .

Eine durch Einwerfen von fester Kohlensäure auf -75° abgekühlte Lösung von 10 g Tetra-*sek.*-propyl-blei in 200 g Äther wurde tropfenweise mit einer -30° kalten ätherischen Bromlösung versetzt. Jeder Tropfen erzeugte an der Einfallstelle sofort einen weißen Niederschlag von Di-*sek.*-propyl-bleidibromid, und die Bromfarbe blieb erst dann beständig, als die gesamte Substanz in dieses überführt war. Nach dem Erwärmen auf -20° wurde der Niederschlag scharf abgesaugt, mit -20° kaltem Äther gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Er erwies sich als analysenreines Di-*sek.*-propyl-bleidibromid. Ausbeute quantitativ. Die Angaben Tafels über diese Verbindung konnten wir in jeder Hinsicht bestätigen.

Tetra-*sek.*-propyl-blei wird also im Gegensatz zu allen primären Bleialkylen selbst bei -75° durch Brom sofort in Di-*sek.*-propyl-bleidibromid verwandelt. Es ist demnach nicht möglich, wie dies Tafel¹⁾ versucht hat, gesättigte und ungesättigte sekundäre Bleitetraalkyle durch den Verlauf der Bromierung zu unterscheiden, während uns dies bei primären Bleitetraalkylen durchaus möglich zu sein scheint.

Wir haben durch Umsetzung des Di-*sek.*-propyl-bleidibromids mit *sek.*-Propyl-magnesiumchlorid ebenfalls das Tetra-*sek.*-propyl-blei dargestellt, doch bot diese Methode vor der oben beschriebenen keine Vorteile. Infolge der außerordentlichen Zersetzlichkeit des Di-*sek.*-propyl-bleidibromids hat man nämlich keine Sicherheit, die Bildung ungesättigter Bleialkyle zu vermeiden.

Trimethyl-*sek.*-propyl-blei, $(CH_3)_3Pb.sek.-C_3H_7$.

Aus 0.2 Mol. Trimethylbleibromid und 0.4 Mol. *sek.*-Propylmagnesiumchlorid²⁾.

0.6468 g Subst.: 0.5751 g CO_2 , 0.3238 g H_2O .

$C_6H_{16}Pb$ (295.23). Ber. C 24.39, H 5.46, Pb 70.15.
Gef. » 24.25, » 5.60, » —.

$Sdp_{60\text{ mm}} = 75^\circ$ (unkorr.). — $Sdp_{75\text{ mm}} = 80^\circ$ (unkorr.). — $d_4^{20.0} \text{ vac.} = 1.7403$. — $n_{H_\alpha} = 1.5042$. — $n_D = 1.5095$. — $n_{H_\beta} = 1.5223$. — $n_{H_\gamma} = 1.5335$ bei 20.0° .

¹⁾ l. c.

²⁾ Wegen aller Einzelheiten der Darstellung verweisen wir auf unsere früheren Mitteilungen.

Dimethyl-äthyl-*sek.*-propyl-blei, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Pb}.\text{sek.}-\text{C}_3\text{H}_7$.

Aus 0.2 Mol. Dimethyl-äthyl-bleibromid und 0.4 Mol. *sek.*-Propylmagnesiumbromid. Bei dieser und den beiden folgenden Verbindungen war zweimaliges Fraktionieren des Rohproduktes erforderlich.

0.2578 g Sbst.: 0.2524 g PbSO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{Pb}$ (309.24). Ber. C 27.16, H 5.87, Pb 66.97.

Gef. » —, » —, » 66.88.

$\text{Sdp.}_{15\text{ mm}} = 61.2^\circ$ (unkorr.). — $d_4^{20.6} \text{ vac.} = 1.6968$. — $n_{\text{D}} = 1.50812$.
— $n_{\text{D}} = 1.51327$. — $n_{\text{H}\beta} = 1.52614$. — $n_{\text{H}\gamma} = 1.53731$ bei 20.6° . — $n_{\text{D}}^{21.3} = 1.5129$. — $n_{\text{F}} - n_{\text{C}} = 0.01801$ nach Abbé.

Die Reindarstellung von Trimethyl-*sek.*-butyl-blei aus Trimethylbleibromid und *sek.*-Butylmagnesiumbromid gelang nicht, weil sich das Bleialkyl nicht von dem gleichzeitig entstehenden Di-*sek.*-butyl trennen ließ, doch kann die nach zweimaligem Destillieren erhaltene Fraktion vom $\text{Sdp.}_{13} 56-61^\circ$, die noch geringe Mengen Kohlenwasserstoffe enthält, zur Darstellung des Dimethyl-*sek.*-butyl-*i*-amyl-bleies (vergl. dieses) verwendet werden.

Dimethyl-äthyl-*sek.*-butyl-blei, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Pb}.\text{sek.}-\text{C}_4\text{H}_9$.

Aus 0.2 Mol. Dimethyl-äthyl-bleibromid und 0.5 Mol. *sek.*-Butylmagnesiumbromid.

0.1950 g Sbst.: 0.2127 g CO_2 , 0.1120 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Pb}$ (323.26). Ber. C 29.70, H 6.24, Pb 64.07.

Gef. » 29.75, » 6.43, » —.

$\text{Sdp.}_{14\text{ mm}} = 75^\circ$ (unkorr.). — $d_4^{21} \text{ vac.} = 1.6322$. — $n_{\text{D}}^{21.0} = 1.5140$. — $n_{\text{F}} - n_{\text{C}} = 0.01711$.

Dimethyl-äthyl-*sek.*-amyl-blei, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Pb}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{C}_3\text{H}_7$.

Aus 0.2 Mol. Dimethyl-äthyl-bleibromid und 0.5 Mol. Amyl-2-magnesiumbromid.

0.5458 g Sbst.: 1.6377 g CO_2 , 0.3241 g H_2O . — 0.3849 g Sbst.: 0.3451 g PbSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{Pb}$ (337.28). Ber. C 32.02, H 6.58, Pb 61.40.

Gef. » 31.87, » 6.65, » 61.25.

$\text{Sdp.}_{15\text{ mm}} = 90^\circ$ (unkorr.). — $d_4^{20.0} \text{ vac.} = 1.5669$. — $n_{\text{D}} = 1.50676$.
— $n_{\text{D}} = 1.51139$. — $n_{\text{H}\beta} = 1.52341$. — $n_{\text{H}\gamma} = 1.53401$ bei 20.0° .

Triäthyl-*sek.*-propyl-blei, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb}.\text{sek.}-\text{C}_3\text{H}_7$.

Aus 0.2 Mol. Triäthylbleibromid und 0.4 Mol. *sek.*-Propylmagnesiumchlorid.

0.4182 g Sbst.: 0.4895 g CO₂, 0.2500 g H₂O. — 0.5145 g Sbst.: 0.4620 g PbSO₄.

C₉H₂₂Pb (337.28). Ber. C 32.02, H 6.58, Pb 61.40.

Gef. » 31.92, » 6.69, » 61.34.

Sdp._{13 mm} = 90° (unkorr.). — $d_4^{20.0}$ vac. = 1.5812. — $n_{H\alpha}$ = 1.5131. — n_D = 1.5181. — $n_F - n_C$ = 0.01773. — $n_G - n_C$ = 0.02884 bei 20.0°.

Triäthyl-*sek.*-butyl-blei, (C₂H₅)₃Pb.*sek.*-C₄H₉.

Aus 0.2 Mol. Triäthylbleibromid und 0.4 Mol. *sek.*-Butylmagnesiumbromid.

0.1805 g Sbst.: 0.1562 g PbSO₄.

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

Gef. » — , » — , » 59.11.

Sdp._{13 mm} = 103° (unkorr.). — $d_4^{15.0}$ vac. = 1.5360. — n_D^{20} = 1.5195. — $n_F - n_C$ = 0.01703 nach Abbé. — $n_{H\alpha}$ = 1.51600. — n_{J1} = 1.52088. — $n_{H\beta}$ = 1.53310. — $n_{H\gamma}$ = 1.54390 bei 15.0°.

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

Aus 0.2 Mol. Diäthyl-*n*-propyl-bleibromid und 0.4 Mol. *sek.*-Propylmagnesiumchlorid.

0.2473 g Sbst.: 0.3088 g CO₂, 0.1590 g H₂O.

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

Gef. » 34.06, » 7.19, » — .

Sdp._{17 mm} = 107° (unkorr.). — $d_4^{22.1}$ vac. = 1.5336. — $n_{H\alpha}$ = 1.51047. — n_D = 1.51524. — $n_{H\beta}$ = 1.52766. — $n_{H\gamma}$ = 1.53842 bei 22.1°.

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

Aus 0.2 Mol. Diäthylbleidichlorid und 0.8 Mol. *sek.*-Propylmagnesiumchlorid.

0.5304 g Sbst.: 0.4570 g PbSO₄.

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

Gef. » — , » — , » 58.86.

Sdp._{14 mm} = 95.5° (unkorr.). — $d_4^{15.9}$ vac. = 1.5358. — $n_{H\alpha}$ = 1.51375. — n_D = 1.51870. — $n_{H\beta}$ = 1.53129. — $n_{H\gamma}$ = 1.54245 bei 15.9°.

Diäthyl-*n*-propyl-*sek.*-butyl-blei, (C₂H₅)₂(*n*-C₃H₇)Pb.*sek.*-C₄H₉.

Aus 0.2 Mol. Diäthyl-*n*-propyl-bleibromid und 0.5 Mol. *sek.*-Butylmagnesiumbromid.

0.3875 g Sbst.: 0.3198 g PbSO₄.

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

Gef. » — , » — , » 56.38.

Sdp._{14.5 mm} = 115.5° (unkorr.). — $d_4^{20.1}$ vac. = 1.4962. — n_{H_α} = 1.51235.
— n_D = 1.51698. — n_{H_β} = 1.52896. — n_{H_γ} = 1.53939 bei 20.1°.

Triäthyl-*sek.*-amyl-blei, $(C_2H_5)_3Pb \cdot CH(CH_3) \cdot C_3H_7$.

Aus 0.2 Mol. Triäthylbleibromid und 0.5 Mol. Amyl-2-magnesiumbromid.

0.3437 g Sbst.: 0.4528 g CO₂, 0.2240 g H₂O.

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

Gef. » 35.93, » 7.29, » — .

Sdp._{17 mm} = 121.0° (unkorr.). — $d_4^{21.0}$ vac. = 1.4906. — n_{H_α} = 1.51065.
— n_D = 1.51537. — n_{H_β} = 1.52717. — n_{H_γ} = 1.53712 bei 21.0°.

Dimethyl-*sek.*-butyl-*i*-amyl-blei, $(CH_3)_2Pb(sek.-C_4H_9)(i-C_5H_{11})$.

Eine der wenigen Verbindungen, die sich aus dem Bromierungsprodukt eines sekundären Bleialkyls und Alkylmagnesiumchlorid rein erhalten läßt.

0.2 Mol. Trimethyl-*sek.*-butyl-blei (Sdp.₁₃ 56—61°) wurden bei —75° in ätherischer Lösung bis zum Beständigbleiben der Bromfarbe bromiert, die vom Niederschlag abfiltrierte Lösung über Chlorcalcium getrocknet und mit 0.4 Mol. Isoamylmagnesiumchlorid umgesetzt. Zweimaliges Fraktionieren des Rohproduktes war erforderlich. Ausbeute mäßig.

0.4296 g Sbst.: 0.3550 g PbSO₄.

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

Gef. » — , » — , » 56.45.

Sdp._{14 mm} = 111.5—112.5° (unkorr.). — $d_4^{22.0}$ vac. = 1.4709. — n_{H_α} = 1.50125. — n_D = 1.50571. — n_{H_β} = 1.51686. — n_{H_γ} = 1.52675 bei 22.0°.

Diäthyl-*n*-propyl-*sek.*-amyl-blei, $(C_2H_5)_2(n-C_3H_7)Pb \cdot CH(CH_3) \cdot C_3H_7$.

Aus 0.2 Mol. Diäthyl-*n*-propyl-bleibromid und 0.5 Mol. Amyl-2-magnesiumbromid.

0.1738 g Sbst.: 0.2405 g CO₂, 0.1192 g H₂O.

C₁₂H₂₆Pb (379.32). Ber. C 37.96, H 7.44, N 54.61.

Gef. » 37.74, » 7.67, » — .

Sdp._{12 mm} = 121° (unkorr.). — $d_4^{19.4}$ vac. = 1.4554. — n_{H_α} = 1.50948.
— n_D = 1.51393. — n_{H_β} = 1.52551. — n_{H_γ} = 1.53571 bei 19.4.