

Vakuum (10 mm) unter Hinterlassung eines sehr geringen, erst gegen 160° siedenden Rückstandes (vielleicht des *N*-Methyl-benzo-homomorpholins) sich wie der synthetisch dargestellte *o*-Dimethylaminooallylphenyläther bei 120° verflüchtigt. Der Geruch ist derselbe, das Pikrat scheidet sich in ganz derselben Weise ab und schmilzt bei gleicher Temperatur (166°, Mischprobe).

0.1570 g Sbst.: 0.2879 g CO₂, 0.0642 g H₂O.

C₁₇H₁₈O₈N₄. Ber. C 50.24, H 4.42.

Gef. » 50.01, » 4.54.

Das Platinsalz zeigte eine zwar etwas dunklere Farbe, zerstetze sich aber scharf ebenfalls bei 160° (Mischprobe). Die Konstitution des Benzo-homomorpholins scheint uns demnach sicher gestellt zu sein.

86. Hj. Mandal: Anilino-Bleiverbindungen:

(Eingegangen am 6. Januar 1921.)

Über komplexe Verbindungen von zweiwertigem Blei von der Art der Ammoniak-Metallverbindungen sind eine ganze Reihe Abhandlungen publiziert worden, doch ist die Zahl der sicher bekannten Verbindungen ziemlich klein. Verbindungen von Bleihalogeniden mit Ammoniak wurden schon von Rose¹⁾ und Rammelsberg²⁾ dargestellt; später wurden solche von Ephraim³⁾ untersucht; auch Franklin⁴⁾ hat Ammoniak-Bleiverbindungen dargestellt; Shinn⁵⁾ erhielt Verbindungen mit Äthylamin (nicht analysiert), Röhler⁶⁾ Verbindungen mit Formamid. Verbindungen von Bleinitrat oder Bleihalogenide mit Pyridin wurden untersucht von Goebbels⁷⁾, Classen und Zahorski⁸⁾, Werner und Schmujlow⁹⁾, Pincussohn¹⁰⁾ und Reitzenstein¹¹⁾; die Löslichkeitskurve von Bleinitrat in Pyridin ist von Walton und Judd¹²⁾ bestimmt worden, die von den Bleihalogeniden in Pyridin von Heise¹³⁾. Verbindungen von Bleisalzen mit

¹⁾ Pogg. Ann. **20**, 157 [1830].

²⁾ Pogg. Ann. **48**, 166 [1839].

³⁾ Ph. Ch. **83**, 196 [1913].

⁴⁾ Z. a. Ch. **46**, 1 [1905].

⁵⁾ Journ. Phys. Ch. **11**, 537 [1907]; C. **1908**, I 196.

⁶⁾ Z. El. Ch. **16**, 433 [1910].

⁷⁾ B. **28**, 794 [1895].

⁸⁾ Z. a. Ch. **4**, 109 [1893].

⁹⁾ Z. a. Ch. **15**, 13 [1897].

¹⁰⁾ Z. a. Ch. **14**, 384 [1897].

¹¹⁾ Z. a. Ch. **18**, 289 [1898].

¹²⁾ Am. Soc. **83**, 1036 [1911].

¹³⁾ Journ. Phys. Ch. **16**, 373; C. **1912**, II 486.

Thio-harnstoff sind von Claus¹⁾), sowie von Rosenheim und Meyer²⁾ untersucht worden. Auch eine Verbindung von PbJ, mit Anilin ist von Laszcynski³⁾ dargestellt worden, der sie aber nicht analysierte und für eine »bisher unbekannte Modifikation des Blei-jodids« ansah.

Ich wurde durch die eigentümliche Reaktion zwischen CrCl₃ und Anilin bei welcher sich u. a. ein Anilinsalz⁴⁾ bildet, veranlaßt, das Verhalten von Anilin zu anderen Metallsalzen zu untersuchen. Eine solche Eigentümlichkeit wie beim Chrom wurde aber nicht wiedergefunden. Dagegen wurden u. a. einige Anilino-Bleiverbindungen dargestellt.

Von den untersuchten Bleisalzen löste sich PbF₂ gar nicht in Anilin; von PbSO₄ und Pb₂(PO₄)₃ löste sich soviel, daß in der Lösung Blei mit H₂S nachgewiesen werden konnte. Pb(NO₃)₂ löste sich etwas mehr; nach langem Stehen hatte sich aus der Lösung eine winzige Menge eines weißen Pulvers abgesetzt, die aber nicht genügend war, um eine nähere Untersuchung zu erlauben. PbCl₂, PbBr₂ und PbJ₂ lösten sich leichter, und aus den Lösungen krystallisierten die unten zu beschreibenden Additionsprodukte aus.

Die Zusammensetzung der aus den in der Hitze (Wasserbad-Temperatur oder Siedetemperatur der Lösung) gesättigten Lösungen bei Zimmertemperatur auskrystallisierenden Verbindungen entspricht den Formeln PbCl₂ + 3C₆H₅.NH₂, PbBr₂ + 2C₆H₅.NH₂ resp. PbJ₂ + 1C₆H₅.NH₂; sie liefern ein gutes Beispiel für den Einfluß des Anions auf das Additionsvermögen eines Salzes. Wie alle Bleiverbindungen dieser Art sind sie unbeständig und werden von Wasser, Alkohol, Äther usw. zersetzt. Bei einer Temperatur von 15–16° sind sie an der Luft vollkommen beständig. Das Jodid verlor sogar nichts an Gewicht, als es ein Jahr über Schwefelsäure aufbewahrt wurde; die beiden anderen verloren über Schwefelsäure langsam Anilin (in 4 Monaten etwa 1/3 des gesamten Anilins).

Das Chlorid und das Jodid verloren bei höherer Temperatur alles Anilin, ohne daß ein Zwischenprodukt gefaßt werden konnte. Das Bromid verlor bei Sommertemperatur (etwa 20–22°) einen Teil des Anilins; dann wurde das Gewicht konstant, und die Zusammensetzung des Rückstandes entsprach der Formel 3PbBr₂ + 2C₆H₅.NH₂. Die Existenz dieser Verbindung steht vielleicht mit dem Verhalten der Verbindungen, die PbBr₂, PbJ₂ und Anilin enthalten (s. u.), in Zusammenhang.

¹⁾ A. 179, 182 [1875].

²⁾ B. 27, 2288 [1894].

³⁾ Z. a. Ch. 49, 17 [1906].

⁴⁾ B. 53, 2217 [1920].

Verbindungen, die gleichzeitig mehrere Bleihalogenide enthalten, wurden in der Weise dargestellt, daß eine Mischung der Bleisalze mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Anilin erhitzt wurde. Wenn PbCl_2 und PbJ_2 so behandelt wurden, erhielt ich gewöhnlich nur weiße Krystalle von $\text{PbCl}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_2$; einigermal waren sie mit den gelben Krystallen von $\text{PbJ}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ gemischt; eine Verbindung, die beide Bleihalogenide enthielt, fand sich nie vor. Mit PbCl_2 und PbBr_2 bekam ich die Verbindung $3\text{PbCl}_2 + \text{PbBr}_2 + 12\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$; mit PbBr_2 und PbJ_2 wurden die beiden Verbindungen $3\text{PbBr}_2 + \text{PbJ}_2 + 8\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ und $6\text{PbBr}_2 + \text{PbJ}_2 + 14\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ erhalten. In der Chlor-Brom-Verbindung kommen also $3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ auf je ein Pb , in den Brom-Jod-Verbindungen $2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ auf je ein Pb . Daß das Bromid in der ersten $3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ addiert und das Jodid in der letzten $2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, während sie im reinen Zustande nur 2, resp. $1\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ aufzunehmen vermögen, erinnert an das Verhalten gewisser krystallwasserhaltiger Salze, z. B. an das Kupfersulfat, das ja mit $5\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert, aber mit ZnSO_4 u. a. Vitriolen Mischkrystalle gibt, in welchen $\text{CuSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ als Komponente fungiert. Ich habe zwar bisher nur nach genau den angegebenen stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzte Krystalle bekommen, doch scheint es nicht ganz ausgeschlossen (was die fortgesetzte Untersuchung zeigen wird), daß es sich hier um isomorphe Mischungen handeln könne. Vorläufig bezeichne ich sie, wenn auch mit Vorbehalt, als »Verbindungen«.

Die Verbindungen, die PbBr_2 und PbJ_2 enthalten, verlieren nicht, wie es die übrigen Anilino-Bleiverbindungen tun, alles Anilin beim Behandeln mit Alkohol. Es bleibt vielmehr soviel Anilin zurück, daß auf je 3PbBr_2 2 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ kommen; die Zusammensetzung der so erhaltenen Verbindungen ist also $\text{PbJ}_2 + (\text{PbBr}_2)_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_2$ resp. $\text{PbJ}_2 + 2(\text{PbBr}_2)_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_2$. Ebenso wie die Verbindungen $\text{PbBr}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_2$, resp. $\text{PbJ}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_2$, die für sich nicht dargestellt werden konnten, in den gemischten Verbindungen existenzfähig sind, so wird auch anscheinend die Verbindung $(\text{PbBr}_2)_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_2$ in den gemischten Verbindungen gegen Alkohol beständig, was sie sonst nicht ist. (Daß die Verbindung $\text{PbJ}_2 \cdot (\text{PbBr}_2)_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_2$ als ein Doppelsalz von PbJ_2 und $(\text{PbBr}_2)_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_2$ aufzufassen sei, ist ja aber nur eine Annahme, die sich nicht beweisen läßt.)

Trianilino-bleichlorid, $\text{PbCl}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_3$.

Zur Darstellung wird PbCl_2 auf dem Wasserbade mit Anilin erwärmt: die Mischung wird dann und wann geschüttelt. Nach etwa

¹⁾ Retgers, Ph. Ch. 15, 571 [1894].

1 Stde. wird filtriert. Da die Additionsverbindung ohne Impfen schwierig auskristallisiert (es hat einmal Wochen gedauert), nimmt man zweckmäßig einige Tropfen der Lösung auf einem Uhrglase, reibt mit dem Glasstabe und läßt stehen; nach 24 Stdn. hat man so gewöhnlich Krystalle bekommen, mit welchen die Hauptlösung geimpft wird. Nach 2 Tagen ist die Kristallisation beendigt. Die erhaltenen Krystalle werden scharf abgesaugt und bei nicht zu hoher Zimmer-temperatur ($15-16^{\circ}$) getrocknet, am besten unter Lichtabschluß.

0.1813 g Sbst.: 0.0989 g PbSO_4 . — 0.2678 g Sbst.: 0.1408 g AgCl . — 0.2303 g Sbst. verlor bei 80° 0.1153 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2$.

$\text{PbCl}_2\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2$. Ber. Pb 37.17, Cl 12.72, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2$ 50.11.
Gef. » 37.27, • 13.01, » 50.07.

Das Salz kristallisiert in rein weißen, verfilzten Nadeln. Von Wasser wird es unter Abscheidung von Anilin zersetzt, ebenso wird beim Behandeln mit Alkohol, Äther oder Schwefelkohlenstoff alles Anilin herausgelöst. Bei $20-22^{\circ}$ verliert es Anilin, besonders wenn belichtet wird; in zwei Tagen hatte ein Präparat so alles Anilin verloren. Unter Anilin zerfällt es erst beim Erhitzen auf $83-85^{\circ}$ in Anilin und PbCl_2 . Spez. Gew. 1.93 bei 18° .

Dianilino-bleibromid, $\text{PbBr}_2\text{(C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2)_2$.

Wird dem Chlorid entsprechend dargestellt; die Lösung zeigt nicht so große Neigung zur Übersättigung, weshalb ein Impfen derselben unnötig ist. Die erhaltenen Krystalle haben die oben angegebene Zusammensetzung.

0.3000 g Sbst.: 0.1658 g PbSO_4 . — 0.2902 g Sbst.: 0.1964 g AgBr . — 0.2478 g Sbst. verlor bei 100° 0.0826 g Anilin.

$\text{PbBr}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Ber. Pb 37.45, Br 28.89, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2$ 33.66.
Gef. » 37.76, » 28.80, » 33.33.

Das Salz kristallisiert in rein weißen, verfilzten Nadeln. Gegen Wasser und andere Lösungsmittel verhält es sich wie die Chlorverbindung. Das spez. Gew. ist bei 17° 2.47.

Bei einer Temperatur von $20-22^{\circ}$ verlor das Salz während einiger Tage an Gewicht, schließlich aber wurde dieses konstant. Analysen des Rückstandes zeigten, daß dieser in eine

Verbindung $(\text{PbBr}_2)_2\text{(C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2)_2$

übergegangen war.

0.4869 g Sbst. verlor bei 80° 0.0700 g Anilin, der Rückstand lieferte 0.3440 g PbSO_4 .

$\text{Pb}_3\text{Br}_6\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Ber. Pb 48.28, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2$ 14.46.
Gef. » 48.27, » 14.38.

Diese Zusammensetzung wird beim Aufbewahren der Verbindung nicht verändert, Proben von verschiedenen Darstellungen zeigten dieselbe Zusammensetzung. Die Farbe war in eigebl übergegangen; diese gelbe Farbe zeigt, daß es sich nicht um ein Gemisch von PbBr_2 mit unzersetzen PbBr_2 , $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_2$ handelt. Wenn die Verbindung mit Alkohol behandelt wird, verliert sie alles Anilin.

Anilino-bleijodid, PbJ_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$.

Aus in der Hitze mit PbJ_2 gesättigtem Anilin krystallisiert in der Kälte diese Verbindung. Sie stellt gelbe, stark glänzende Nadeln dar. Spez. Gew. bei 18° 3.80. Das Anilin ist beträchtlich fester gebunden als in den vorhergehenden Verbindungen, es wird erst bei ca. 50° langsam abgegeben.

Analysen des lufttrocknen Salzes: 0.3246 g Sbst.: 0.2760 g AgJ . — 0.3467 g Sbst.: 0.1904 g PbSO_4 . — 0.2975 g Sbst. verlor bei 100° 0.0496 g Anilin.

$\text{PbJ}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$. Ber. Pb 37.39, J 45.81, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ 16.80.
Gef. \rightarrow 37.52, \rightarrow 45.96, 16.67.

Verliert beim Behandeln mit Wasser langsam, mit Alkohol oder Äther schnell alles Anilin.

Gemischte Verbindungen.

$(\text{PbCl}_2)_8$, PbBr_2 , $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_{12}$.

Eine Mischung von PbCl_2 und PbBr_2 wurde auf dem Wasserbade mit Anilin behandelt. Aus der filtrierten Lösung krystallisierte eine Verbindung von der angegebenen Zusammensetzung in feinen, rein weißen Nadeln mit starkem Glanz.

0.5368 g Sbst. verlor bei 100° 0.2591 g Anilin und lieferte dann 0.2803 g PbSO_4 . — 0.8538 g Sbst.: 0.4568 g Halogensilber.

$\text{Pb}_4\text{Cl}_6\text{Br}_2\text{C}_{72}\text{H}_{84}\text{N}_{12}$. Ber. Pb 35.75, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ 48.18.

Gef. \rightarrow 35.68, \rightarrow 48.27.

Ber. Ag-Hal 53.29, Br 6.89, Cl 9.18.

Gef. \rightarrow 53.50, \rightarrow 6.96, \rightarrow 9.09.

(Aus den gef. Werten für Pb und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ wurde die Diff. zu 100% , also $\text{Cl} + \text{Br}$, gleich 16.05% erhalten; durch Kombination mit der gef. Silberhalogenidmenge wurde dann Br und Cl berechnet).

$(\text{PbBr}_2)_6$, PbJ_2 , $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_{14}$.

Anilin wurde mit PbBr_2 und PbJ_2 bei Wasserbad-Temperatur gesättigt. Nach 24 Stdn. war die Verbindung in ziemlich kompakten Nadeln auskrystallisiert. Das Aussehen des Salzes ist ganz von dem der feinen Nadeln des Bromides verschieden. Farbe fast weiß mit einem Stich ins gelbe.

0.7181 g Sbst. verlor bei 100° 0.2352 g Anilin. — 0.5792 g Sbst. verlor 0.1896 g Anilin und lieferte dann 0.3105 g PbSO₄. — 0.9849 g Sbst.: 0.6781 g Halogensilber.

Pb₇Br₁₂J₂C₆H₅N₄. Ber. Pb 36.56, C₆H₅.NH₂ 32.86.

Gef. • 36.63, » 32.75, 32.73.

Ber. Ag-Hal. 68.65, Br 24.18, J 6.40.

Gef. » 68.85, » 24.42¹⁾, » 6.20¹⁾.

Geht beim Behandeln mit Alkohol in eine hellgelbe Verbindung über, welche die Zusammensetzung

PbJ₂, (PbBr₂)₆, (C₆H₅.NH₂)₄

hat.

0.5062 g Sbst. verlor 0.0623 g Anilin; lieferte dann 0.3558 g PbSO₄.

Pb₇Br₁₂J₂C₆H₅N₄. Ber. Pb 47.78, C₆H₅.NH₂ 12.26.

Gef. » 48.02, » 12.31.

(PbBr₂)₆, PbJ₂, (C₆H₅.NH₂)₄.

Wurde erhalten, als Anilin bei Siedetemperatur mit PbBr₂ und PbJ₂ gesättigt wurde. Im Aussehen der bei Wasserbad-Temperatur erhaltenen Verbindung sehr ähnlich.

0.6457 g Sbst.: 0.2081 g Anilin und 0.3389 g PbSO₄. — 0.8091 g Sbst.: 0.5616 g Halogensilber.

Pb₄Br₆J₂C₆H₅N₈. Ber. Pb 35.92, C₆H₅.NH₂ 32.29.

Gef. » 35.86, » 32.23.

Ber. Ag-Hal. 69.20, Br 20.78, J 11.00.

Gef. 69.41, » 20.75, » 11.16.

Geht beim Behandeln mit Alkohol in eine gelbe Verbindung

PbJ₂, (PbBr₂)₆, (C₆H₅.NH₂)₄

über.

0.8703 g Sbst.: 0.0941 g Anilin und 0.6035 g PbSO₄.

Pb₄Br₆J₂C₆H₅N₂. Ber. Pb 47.49, C₆H₅.NH₂ 10.65.

Gef. » 47.87, » 10.81.

Upsala, Universitätslaboratorium, Januar 1920.

¹⁾ Ber. wie bei der Br-Cl-Verbindung.