

Die trübe wäßrige Flüssigkeit, die durch das Leinentuch filtriert worden war, schied, besonders an den Wänden des Kolbens, nadelförmige Krystalle aus, welche abfiltriert wurden. Die Krystalle rochen nach Naphthalin und gaben nicht nur die Fichtenspan-, sondern auch die Oxalsäure-Reaktion auf Indol (die Schmelze löste sich im Wasser mit blauer Farbe). Nach dem Lösen der Krystalle in einem Tropfen Alkohol und Verdünnen mit Wasser schied sich langsam eine Substanz in farblosen Nadeln vom Schmp. 75° aus (Scholtz gibt für das Indolizin aus dem Picolid denselben Schmelzpunkt an). Die Ausbeute am Indolizin war bei diesem Versuch nicht höher als einige Prozente der Theorie.

Einwirkung von Brom-aceton auf α, α' -Lutidin und α -Benzylpyridin.

In beiden Fällen wurde die Reaktion bislang nur mit einer Monobrom-aceton-Fraktion ausgeführt, die noch eine Beimischung von Dibrom-aceton enthielt. Deswegen verschiebe ich die ausführliche Beschreibung auf eine nachfolgende Mitteilung, da ich die Versuche mit reinen Präparaten zu wiederholen beabsichtige.

Das erhaltene Dimethyl-indolizin (XX) stellt eine bei $238-240^{\circ}$ siedende Flüssigkeit dar, die nach Naphthalin und Indol riecht, in Schneewasser völlig krystallinisch erstarrt und bei Zimmer-Temperatur wieder flüssig wird. In Wasser löst es sich schwer, mit Alkohol, Äther und Benzol mischt es sich in allen Verhältnissen.

$C_{10}H_{11}N$. Ber. N 9.66. Gef. N 9.83.

Das Dimethyl-indolizin ist an der Luft und am Licht nicht weniger veränderlich, als das Monomethyl-Derivat; wie das letztere, verwandelt es sich dabei in ein dickes schwarzes Harz. Schwache Benzol-Lösungen der Substanz fluorescieren intensiv violett. Das Dimethyl-indolizin gibt eine starke, rote Fichtenspan-Reaktion und mit Oxalsäure eine blaue Schmelze.

Das Methyl-phenyl-indolizin (XXI) wurde als ein Öl erhalten, welches ebenfalls eine rote Fichtenspan-Reaktion gab.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

284. László Zechmeister und Johann Csabay: Über einige Umwandlungen von Diphenyl-bleihalogeniden.

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Pécs, Ungarn.]

(Eingegangen am 5. Mai 1927).

Für Zwecke gewisser Messungen benötigten wir aromatische Bleiverbindungen und kamen so in Berührung mit einem Gebiet, das durch C. Löwig eröffnet, von A. Polis, P. Pfeiffer und Truskier u. a. methodisch bereichert und neuerdings von G. Grüttner, E. Krause und ihren Mitarbeitern mit Erfolg ausgebaut wurde¹⁾.

¹⁾ Die bis Ende 1924 reichende Monographie von G. Calingaert, „The organic compounds of lead“ (Chem. Rev. **2**, Nr. 1 [1925] = Public. Inst. of Technol., Massachusetts, Nr. 130 [1925]) bringt 53 Zitate. — C. Löwig, C. **1852**, 575; A. Polis, B. **20**, 716, 3331 [1887], **21**, 3424 [1888]; P. Pfeiffer und P. Truskier, B. **37**, 1125 [1904], usw. Die Abhandlungen von G. Grüttner und von E. Krause erscheinen in diesen Berichten seit Bd. **49** [1916]; vergl. auch A. **415**, 353 [1918].

Die unten mitgeteilten Versuche betrafen zunächst die Darstellung des, unseres Wissens bisher unbekannten, neutralen Diphenyl-bleicyanids, $(C_6H_5)_2Pb(CN)_2$. Nachdem eine Umsetzung zwischen Diphenyl-bleihalogen und Cyankalium infolge Bildung von basischen Produkten nicht zum Ziele geführt hatte, wurde ein einfaches, wenn auch nur mäßig ergiebiges Verfahren aufgefunden, nämlich die Wechselwirkung zwischen Cyansilber und Diphenyl-bleijodid. In methylalkoholischer Lösung bzw. Suspension verläuft sie innerhalb einiger Minuten.

Diese Arbeitsweise bleibt nicht auf die Gewinnung des Cyanids beschränkt, vielmehr diene sie uns auch zur raschen, fast quantitativen Überführung von Diphenyl-bleijodid in das Bromid oder Chlorid, sowie von Bromid in das Chlorid, was gelegentlich präparativ von Nutzen sein wird.

Das erwähnte Verhalten der Diphenyl-bleihalogenide gegenüber Cyankalium regte auch an, die Einwirkung von heißem, alkoholischem Kali auf dieselben zu untersuchen. Aus den drei Halogenverbindungen erhielten wir schöne Krystalle von Diphenyl-bleioxyd, das von Polis durch Fällen von Diphenyl-bleinitrat mit warmer wäßriger Natronlauge bereitet und als weiße, (wohl amorphe) pulverige Substanz beschrieben wurde²⁾. Arbeitet man mit dem Jodid in Methylalkohol, so wird merkwürdigerweise kein Oxyd, sondern eine basische Jodverbindung von etwas schwankender Zusammensetzung abgeschieden, die gleichfalls hübsch krystallinisch ist.

Für die Förderung unserer Arbeiten danken wir dem Ungar. Naturwissenschaftlichen Landesfonds erneut.

Beschreibung der Versuche.

Diphenyl-bleibromid, $(C_6H_5)_2PbBr_2$, aus dem Jodid.

Eine Auflösung von 3.0 g Jodid in 200 ccm Holzgeist wurde mit einer methylalkoholischen Suspension des Doppelten der berechneten Menge an Bromsilber (3.7 g) vermischt³⁾. Beim Schütteln setzt der Halogen-Austausch rasch ein und wird durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen auf dem Wasserbade vervollständigt. Man gießt dann die noch heiße Flüssigkeit ohne Verzug auf eine Nutsche, saugt ab und wäscht 2-mal mit je 10 ccm heißem Methylalkohol. Beim Abkühlen krystallisierte das reine Diphenyl-bleibromid größtenteils aus und wurde mit einer kleineren Fraktion vereinigt, die wir durch starkes Einengen der Mutterlauge abgeschieden und aus Holzgeist umkrystallisiert hatten. Ausbeute 2.4 g = 95 % der Theorie.

Farblose, glänzende Nadeln. Bereits von Polis beschrieben⁴⁾. Mäßig löslich in heißem Benzol, Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Chloroform und in kaltem Holzgeist. Gibt die Farbenreaktion mit Salpeter-Schwefelsäure nach K. A. Hofmann und V. Wölfl⁵⁾.

0.2175 g Stbst.: 0.1572 g AgBr. — 0.2076 g Stbst.: 0.1208 g $PbSO_4$.

$C_{12}H_{10}Br_2Pb$. Ber. Br 30.67, Pb 39.76. Gef. Br 30.76, Pb 39.75.

²⁾ B. 20, 3332 [1887].

³⁾ Das Silberhaloid wird frisch gefällt, nitrat-frei gewaschen und durch wiederholtes Anschütteln mit Holzgeist entwässert.

⁴⁾ B. 20, 716 [1887]. ⁵⁾ B. 40, 2429 [1907].

Diphenyl-bleichlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbCl}_2$, aus dem Jodid und Bromid.

Die Anwendung obigen Verfahrens ergab z. B.:

Aus 3.0 g Jodid in 200 ccm Methylalkohol: 2.0 g reines Chlorid = 95 % d. Th. —
Aus 5.2 g Bromid in 500 ccm Methylalkohol: 4.0 g reines Chlorid = 92 % d. Th.

Glänzende, farblose Prismen, beim raschen Auskrystallisieren Nadeln. Zers.-Pkt. ca. 284—286° (korr.). Schwerer löslich als die Bromverbindung. Von Polis aus Tetraphenyl-blei erhalten⁶⁾.

Aus dem Jodid: 0.1672 g Sbst.: 0.1109 g AgCl. — 0.1798 g Sbst.: 0.1255 g PbSO_4 . — Aus dem Bromid: 0.2464 g Sbst.: 0.1623 g AgCl. — 0.1906 g Sbst.: 0.1334 g PbSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Pb}$. Ber. Cl 16.41, Pb 47.94. Gef. Cl 16.40, 16.29, Pb 47.69, 47.82.

Diphenyl-bleicyanid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{CN})_2$.

Zu einer heißen Lösung von 3.0 g Diphenyl-bleijodid in 250 ccm wasserfreiem Holzgeist wurde das Doppelte der theoretischen Menge einer frisch bereiteten, dicken, methylalkoholischen Cyansilber-Suspension gefügt und nachdem 1 Min. geschüttelt worden, durch eine große Nutsche rasch abgesaugt. Über Nacht schieden sich glänzende, dicke, sechseckige, beiderseits zugespitzte Prismen ab. Die Ausbeute (0.7 g = 35 % d. Th.) zu steigern, gelang uns nicht, da stets viel Substanz im Niederschlage verbleibt und sich unter dem Mikroskop verrät⁷⁾. Auch aus Diphenyl-bleibromid konnte Cyanid gewonnen werden, z. B. 0.40 g aus einer Lösung von 1.2 g Bromid in 200 ccm absol. Methylalkohol. (Ausbeute 42 % d. Th.)

Da sich der Körper nicht auflösen und unverändert umkrystallisieren ließ, ist er im Vakuum getrocknet und analysiert worden. — Aus dem Jodid: 0.1648 g Sbst.: 9.45 ccm N (16.5°, 746 mm). — 0.1552 g Sbst.: 9.60 ccm N (21.5°, 739 mm). — 0.0964 g Sbst.: 0.0705 g PbSO_4 . — 0.1048 g Sbst.: 0.0768 g PbSO_4 . — Aus dem Bromid: 0.1194 g Sbst.: 7.40 ccm N (17.5°, 738 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Pb}$. Ber. N 6.78, Pb 50.13. Gef. N 6.63, 6.97, 7.07, Pb 49.96, 50.07.

Diphenyl-bleicyanid besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt und zersetzt sich gegen 245—255°. Es ist sehr schwer bis unlöslich in niederen Alkoholen, Benzol, Chloroform usw. Wird von heißem Pyridin unter Veränderung aufgenommen.

Gegen Wasser ist der Körper widerstandsfähig: ein Präparat, das mehrere Stunden mit Wasser im Bombenrohr auf 160° erhitzt wurde, verblieb schön krystallisiert und wies einen unveränderten Stickstoff-Gehalt auf (gef. N 6.86).

Bei der Einwirkung von Salpetersäure tritt NO_3 an die Stelle von CN ein: 0.50 g Cyanid wurden mit 50 ccm Methylalkohol und der berechneten Menge verd. Salpetersäure versetzt. Nachdem beim Kochen Lösung eingetreten und Blausäure entwichen war, wurde die auf 15 ccm konzentrierte Flüssigkeit abgekühlt. Es erschienen flache Tafeln, die sich als identisch mit Diphenyl-bleinitrat, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, erwiesen⁸⁾. Aus Methylalkohol umkrystallisiert und getrocknet: 0.40 g = 68 % der Theorie.

0.1695 g Sbst. (im Vak. bei 90° getrockn.): 8.52 ccm N (19°, 737 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{Pb}$. Ber. N 5.77. Gef. N 5.70.

⁶⁾ B. 20, 3332 [1887].

⁷⁾ Auch in der Mutterlauge verbleibt etwas Substanz, die beim Einengen krystallisiert, aber verändert, nämlich stickstoff-ärmer, geworden ist. Manche Analysen-Zahlen deuten auf das basische Cyanid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{CN})(\text{OH})$ von Polis hin (gef. N 3.78, für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ONPb}$ ber. N 3.46); vergl. B. 20, 3334 [1887].

⁸⁾ Polis, B. 20, 720 [1887].

Bringt man Cyanid-Krystalle bei Gegenwart von heißem Methylalkohol durch Zusatz von etwas konz. Salzsäure in Lösung, so schießen aus der erkalteten Flüssigkeit Nadeln von Diphenyl-bleichlorid hervor.

0.1092 g Sbst. (N-frei): 0.0735 g AgCl. — $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$. Ber. Cl 16.41. Gef. Cl 16.65.

Diphenyl-bleioxyd, $(C_6H_5)_2PbO$ ⁹⁾.

In eine heiße Lösung von 6.15 g Diphenyl-bleijodid in 300 ccm wasserfreiem Äthylalkohol wurden 20 ccm 10-proz. absolut-alkoholischer Kalilauge einfließen gelassen, worauf beim Erkalten farblose, durchsichtige, viereckige, dicke Prismen erschienen. Das nach einigen Stunden abgesaugte, mit Weingeist verriebene und damit ausgewaschene Krystallpulver wurde mit Wasser alkali- und jodid-frei gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 3.5 g, also 93% der Theorie.

Diphenyl-bleioxyd, das auch aus dem Bromid und Chlorid in ähnlicher Weise erhalten wird, besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt (zersetzt sich gegen 250°), ist unlöslich in Wasser und in den meisten organischen Solvenzien. Es löst sich zwar in Pyridin, war aber daraus nicht krystallinisch abzuscheiden. Besitzt ausgesprochen basischen Charakter: es wird von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure bei Gegenwart von Holzgeist gelöst, unter Bildung von Diphenyl-bleihalogenid bzw. Diphenyl-bleinitrat.

Die analysierten Oxyd-Präparate waren frei von Krystall-Alkohol, Äthoxyl und Halogen. — 0.2092 g Sbst.: 0.2909 g CO_2 , 0.0581 g H_2O . — 0.2741 g Sbst.: 0.2192 g $PbSO_4$.

$C_{12}H_{10}OPb$. Ber. C 38.17, H 2.67, Pb 54.92. Gef. C 37.92, H 3.10, Pb 54.63.

Zur Kontrolle diente noch die Bestimmung der zum Lösen erforderlichen Säure-Menge. Das in Alkohol suspendierte Oxyd wurde durch Zusatz von gemessener Salzsäure und Erwärmen in Lösung gebracht. Nach starkem Verdünnen mit Wasser und Abfiltrieren von auskrystallisiertem Diphenyl-bleichlorid, ließ sich die Säure mit hinreichender Genauigkeit zurücktitrieren:

0.2873 g Sbst. (aus Jodid), 0.3002 g Sbst. (aus Bromid) und 0.3415 g Sbst. (aus Chlorid) verbrauchten 7.48, 7.70 und 9.25 ccm 0.2-n. HCl, statt ber. 7.61, 7.96 und 9.05 ccm.

Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf Diphenyl-bleijodid.

Eine Lösung von 3.0 g Jodid in 300 ccm heißem, wasser-freiem Holzgeist wurde zu einer 1–10-proz. absolut-methylalkoholischen Kalilauge gefügt (2.4 Mole auf 1 Jodid). Beim Abkühlen erschienen klare, kurze, zum Teil schräg abgeschnittene Prismen, die mit Methylalkohol, dann mit Wasser bis zur Jod- und Alkali-Freiheit der Waschflüssigkeit behandelt und im Vakuum getrocknet wurden (1.6–1.8 g).

Weißes, glänzendes Krystallpulver, das an der Luft matter wird und dann vergilbt. Auch bei 230° wird es gelb, gegen 280° ist es vollkommen zersetzt. Unlöslich in den meisten Solvenzien. Ist ausgesprochen basisch und löst sich in Salpeter- und Salzsäure bei Gegenwart von Methylalkohol.

Daß nicht Diphenyl-bleioxyd vorliegt, zeigt schon der bedeutende Jod-Gehalt der Krystalle, sowie die Bestimmung des ionisierten Jods in der Mutterlauge, nach abgelaufener Umsetzung. Abgespalten wurde nämlich rund $\frac{3}{4}$ des Gesamtjods. Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes entsprach bei verschiedenen Versuchen annähernd der Doppelformel $1 (C_6H_5)_2PbJ_2 + 3 - 3\frac{1}{2} (C_6H_5)_2PbO$, ohne daß eine befriedigende Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten erzielt werden

⁹⁾ vergl. Polis, B. 20, 3332 [1887].

könnte; z. B. gef.: C 32.84, H 4.17, J 12.94, Pb 46.25, methoxyl-frei. Die Säure-Zahl steht mit der angegebenen Formulierung in Einklang, denn 0.2454 g Sbst. verbrauchten 4.39 ccm 0.2-n. HCl, statt ber. 4.21 ccm, für 1 Jodid + 3 Oxyd. Die Verbindung ist also nicht identisch mit dem basischen Cyanid von Polis¹⁰).

Sublimationsversuche.

Schließlich seien einige Beobachtungen verzeichnet, über das Verhalten der erwähnten Bleiverbindungen beim Erhitzen unter 15–20 mm Druck.

Tetraphenyl-blei (z. B. 3.0 g) destillierte a) im Fraktionierkölbchen bei einer Außen-Temperatur von 240° unverändert, fast quantitativ in farblosen, zentimeterlangen Nadeln; b) bei etwas energischerem Erhitzen im Vakuum-Sublimationsapparat nach R. Kempf (Luft-Temperatur ca. 270°) erhielten wir hingegen — neben metallischem Blei und etwas unverändertem Ausgangsmaterial — in guter Ausbeute Diphenyl (glänzende Blättchen, Schmp. 69.5°). Diphenyl-bleioxyd lieferte die nämlichen Sublimat und einen Rückstand von Bleioxyd. Aus der im vorigen Abschnitt beschriebenen basischen Jodverbindung entwich nach a) Tetraphenyl-blei (z. B. 35 Gew.-Proz.), nach b) Diphenyl, unter Hinterlassung eines grauen, jodhaltigen Rückstandes. Diphenyl-bleibromid ging nach beiden Arbeitsweisen größtenteils unverändert über.

Diphenyl: 0.0803 g Sbst. (aus Tetraphenyl-blei), 0.0831 g Sbst. (aus Diphenyl-bleioxyd), 0.0818 g Sbst. (aus der basischen J-Verb.): 0.2760, 0.2849, 0.2795 g CO₂, 0.0480, 0.0491, 0.0493 g H₂O.

C₁₂H₁₀. Ber. C 93.46, H 6.54. Gef. C 93.74, 93.50, 93.18, H 6.69, 6.61, 6.74.

285. Franz Faltis und Josef Pirsch: Über Allen-tetracarbonsäure-ester.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Universitäts-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 27. Mai 1927.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns (Faltis) gemeinsam mit C. Ruiz de Roxas¹⁾ über einige Umsetzungen des γ -Brom- α, γ -dicarboxylglutaconsäure-esters berichtet. Das Ziel der Untersuchung, das damals nicht erreicht wurde, war die Darstellung von Allen-tetracarbonsäure-ester durch Bromwasserstoff-Abspaltung. Eine Methode, die in durchsichtiger Weise und mit guter Ausbeute zu Estern führt, die von Allen-carbonsäuren sich ableiten, gibt es bekanntlich noch nicht. Die erwähnte Substanz empfahl sich deshalb als Ausgangsmaterial, da das Brom-Atom durch die Nachbarschaft der drei elektronegativen Gruppen besonders beweglich ist, andererseits die Bildung der Acetylen- statt der Allen-Konfiguration, die bei derartigen Versuchen sich oft störend geltend gemacht hat, hier ausgeschlossen ist.

Durch Anwendung von Silberoxyd gelang es uns überraschend leicht, in einer Phase den Allen-tetracarbonsäure-diäthylester zu erhalten, wenn auch die erfolgreiche Aufarbeitung des Reaktionsproduktes anfangs Schwierigkeiten bot und die Ausbeute nur ca. 30% beträgt. Doch hoffen wir, dieselbe noch steigern zu können:

¹⁰) B. 20, 3334 [1887].

¹⁾ Monatsh. Chem. 42, 459 [1921].