

2. Die Stärke der durch Strömen unter Druck in engen Röhren hervorgerufenen elektrischen Erregung einer wenig leitfähigen Flüssigkeit hängt — ceteris paribus — von der Höhe der Leitfähigkeit ab, welche ihrerseits durch Temperatur, Feuchtigkeit und minimale andere Verunreinigungen beeinflusst wird.

3. Die einem flüssigen Isolator (Benzin oder Petroläther) beim Strömen in engen Röhren erteilten elektrischen Ladungen werden bei Leitfähigkeiten bis herab zu 10^{-15} unter den beschriebenen Versuchsbedingungen bei geerdetem Auffangegefäß aus diesem momentan abgeleitet. Die Gründe für diese Erscheinungen wurden festgestellt.

4. Nicht nur Zusätze von Seife, sondern auch solche von Alkohol, Essigsäure usw. erhöhen die Leitfähigkeit und vermindern demnach die elektrische Erregbarkeit der flüssigen Isolatoren.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Charlottenburg ausgeführt.

456. Gerhard Grüttner: Metallverbindungen des Cyclohexans.

[Aus dem Anorganischen Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 30. November 1914.)

Das in mancher Hinsicht abweichende Verhalten der Cyclohexylquecksilber-Verbindungen¹⁾ gegenüber den entsprechenden Phenyl-Verbindungen veranlaßte uns, die hydroaromatischen Verbindungen einiger anderer Metalle zu untersuchen, zumal hierüber noch keinerlei Beobachtungen vorlagen. Wir haben bisher die Cyclohexan-Derivate von Blei, Zinn und Wismut dargestellt. Da die Einberufung zum Heeresdienst den einen Mitarbeiter zur vorläufigen Einstellung der Untersuchungen zwingt, veröffentlichen wir unsere Beobachtungen schon jetzt.

Zur Darstellung verwandten wir durchweg die Einwirkung von Cyclohexylmagnesiumbromid auf die Metallhalogenide²⁾. So konnten in glatter Reaktion und befriedigender Ausbeute die ha-

¹⁾ B. 47, 1651 [1914].

²⁾ Ein Versuch zur Darstellung von Tetracyclohexylsilicium aus Siliciumtetrachlorid, Cyclohexylchlorid und Natrium führte zu keinem positiven Ergebnis.

logenfreen Cyclohexyl-Verbindungen erhalten werden. Diese sind im allgemeinen gegen Luftsauerstoff ebenso beständig wie die Phenyl-derivate, eine Ausnahme macht nur das Tricyclohexyl-wismut. Dieses wird auch in ätherischer Lösung sehr rasch völlig oxydiert, gleicht also den aliphatischen Wismut-Verbindungen.

Blei-Verbindungen.

Das Tetracyclohexyl-blei verhält sich gegen Halogene und Halogenwasserstoffsäuren in mancher Hinsicht abweichend von den aliphatischen und aromatischen Blei-Verbindungen. Mit Halogen entstehen bei mäßiger Einwirkung Dicyclohexyl-bleidihalogenide, die bei weiterer Behandlung mit Halogen unter Abscheidung von Bleihalogenid gespalten werden. In dieser Reaktion gleichen sie also völlig den Bleiarylen. Während aber diese zwar durch Salpetersäure unter Bildung von Diaryl-bleidinitrat, dagegen durch Halogenwasserstoffsäuren nur schwer, aber dann unter völliger Spaltung¹⁾ angegriffen werden, gelingt es durch Einwirkung von Salpetersäure auf Tetracyclohexyl-blei nicht ein Dicyclohexyl-bleidinitrat, dagegen durch Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff in glatter Reaktion die Dicyclohexyl-bleidihalogenide zu erhalten. Die Bleialkyle liefern bei dieser Behandlung Trialkyl-bleimonohalogenide²⁾, deren Analoga in der Cyclohexan-Reihe nicht erhalten werden konnten.

Durch Einwirkung von Cyclohexyl-magnesiumbromid auf Diphenyl-bleidibromid oder durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Dicyclohexyl-bleidihalogenid gelang die Darstellung des Diphenyl-dicyclohexyl-bleis, des ersten gemischten Bleialkyls. Dieses wird durch Halogen (und Halogenwasserstoffsäuren) in Halogenbenzol und Dicyclohexyl-bleidihalogenid gespalten. Hieraus folgt, daß die Bindung des Cyclohexan-Restes an Blei gegen Halogene beständiger ist, als die Bindung des Phenyl-Restes.

Schwefelwasserstoff wirkt auf die Lösung der Halogen-Verbindungen in Pyridin ein unter Bildung des recht beständigen Dicyclohexylbleisulfids.

Ein Nitrat darzustellen gelang nicht. Aus Tetracyclohexyl-blei mit verdünnter oder konzentrierter Salpetersäure bildete sich stets nur Bleinitrat. Auch die Umsetzung der Halogenide mit alkoholischem Silbernitrat gelang nicht. Es schied sich nämlich schon in der Kälte neben Halogensilber unter vollkommener Zersetzung der Verbindung

¹⁾ Polis, B. 20, 719 [1887]. ²⁾ Bukton, A. 112, 226.

ein rotbrauner, silberhaltiger Niederschlag ab, der beim Kochen langsam in metallisches Silber überging¹⁾. Die gleiche Reaktion zeigten auch das Tetracyclohexyl-blei und das Diphenyl-dicyclohexyl-blei, dagegen nicht das Tetraphenyl-blei. Letzteres reagiert mit alkoholischem Silbernitrat, in der Kälte gar nicht; erst bei längerem Kochen entsteht ein schöner Silberspiegel, während erstere Verbindungen in der Kälte augenblicklich einen flockigen Niederschlag erzeugen, der bei -10° violett-grün, bei 0° gelb, bei Zimmertemperatur braun und in kochender Lösung fast schwarz wird. In der Kälte ist der Niederschlag stundenlang beständig, erst ganz allmählich beginnt eine Abscheidung von metallischem Silber²⁾.

Da sich bei dieser Reaktion keinerlei Oxydation der Cyclohexan-Gruppen nachweisen ließ, erklären wir den merkwürdigen Verlauf durch vorübergehende Bildung eines Cyclohexyl-silbers. Mit weiteren Untersuchungen in dieser Richtung sind wir zurzeit beschäftigt³⁾.

Während die bisher bekannten organischen Bleiverbindungen nur dann gefärbt sind, wenn sie ungesättigten Charakter haben⁴⁾, oder mit einem färbenden Anion verbunden sind, bewirkt die Verkettung des Cyclohexyl-Restes mit dem Bleiatom das Auftreten einer deutlichen Eigenfarbe. Tönung und Tiefe sind von der physikalischen Beschaffenheit der Krystalle abhängig, doch nimmt die Stärke der Färbung deutlich zu mit der Anzahl der Cyclohexyl-Gruppen im Molekül. So sind die aus heißem Benzol erhaltenen Krystalle beim Tetracyclohexyl-blei intensiv kanariengelb, beim Diphenyl-dicyclohexyl-blei schwefelblumen-gelb, während bekanntlich Tetraphenyl-blei in rein weißen Krystallen erhalten wird. Dicyclohexyl-bleidichlorid und -bromid sind blaßgelb, das Jodid orange-gelb gefärbt.

Die Färbungen können keinesfalls auf Verunreinigungen beruhen, denn selbst durch zehnmaliges Umkrystallisieren im Dunkeln unter Verwendung stets frischer Tierkohle konnte keinerlei Abnahme der Farbstärke bemerkt werden. — Besonders auffällig ist die außerordentlich intensive Färbung der Benzol-Lösung des Tetracyclohexyl-

¹⁾ Auch bei den Cyclohexyl-quecksilberhalogeniden beobachteten wir die gleiche Erscheinung.

²⁾ Diese Reaktion ist sehr charakteristisch für Cyclohexylblei-Verbindungen und vorzüglich brauchbar zur Identifizierung der Spaltungsprodukte des Diphenyl-dicyclohexyl-bleis mit Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren.

³⁾ Genau die gleiche Reaktion zeigen Quecksilberalkyle, in denen die beiden Valenzen des Quecksilbers mit verschiedenen organischen Resten verbunden sind. Über derartige Verbindungen werden wir demnächst berichten.

⁴⁾ Tafel, C. 1911, I, 802.

bleis, die viel stärker ist, als eine gleichkonzentrierte Lösung in Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Essigsäureäthylester.

Befeuchtet man aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefälltes Tetracyclohexyl-blei, das wegen der Kleinheit der Krystalle nur blaßgelb ist, mit einigen Tropfen warmen Benzols, so nimmt die Masse sofort die intensiv kanariengelbe Farbe der Lösung an. Wir beabsichtigen, diese Erscheinung noch genauer zu untersuchen.

Die halogenfreien Cyclohexyl-blei-Verbindungen sind lichtempfindlich.

In den Löslichkeiten zeigt das Tetracyclohexyl-blei nur geringe Unterschiede vom Tetraphenyl-blei, während das Diphenyl-dicyclohexyl-blei viel leichter löslich ist. Gegen hohe Temperaturen sind die Cyclohexan-Verbindungen viel empfindlicher als die Phenyl-Derivate. Keine einzige ist unzersetzt schmelzbar oder beim Schmelzpunkt unzersetzt haltbar.

Experimentelles.

Tetracyclohexyl-blei.

Zu 23 g Cyclohexyl-magnesiumbromid in 100 g Äther wurden 10 g staubfein pulverisiertes, sorgfältig getrocknetes Bleichlorid in Portionen von 2 g zugegeben (Zugabe von mehr Bleichlorid verbessert die Ausbeute nicht). Die Reaktion verlief ruhig. In der Flüssigkeit traten verschiedene, rasch wieder verschwindende Färbungen auf, die wohl von der Ausscheidung des fein pulverigen Bleis herrührten. Nach 6-stündigem Kochen wurde mit Wasser und wenig Salzsäure zersetzt, der nach völligem Vertreiben des Äthers bei 50° bleibende Rückstand filtriert, mit absolutem Alkohol angerieben, scharf abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute: 8 g analysenreines Produkt. (Berechnet auf angewandtes $C_6H_{11}Br$: 16.4 g; auf $PbCl_2$: 9.7 g.)

Kanariengelbe, flimmernde Blättchen aus heißem Benzol¹⁾.

¹⁾ Nach Absendung des Manuskriptes sind die im hiesigen mineralogischen Institut von Hrn. Prof. Tannhäuser ausgeführten Krystallbestimmungen eingetroffen: Tetracyclohexyl-blei aus heißem Benzol: Hexagonale, optisch positive, meist parallel zur Basis ausgebildete Krystalle mit scharfer, sechsseitiger Begrenzung. Doppelbrechung und Brechungsvermögen mäßig. — Dicyclohexyl-bleichlorid: Winzige, nicht sicher bestimmbare Nadelchen aus heißem Chloroform, die orientiert auslöschten; Doppelbrechung beträchtlich, Brechungsvermögen hoch. — Bromid wie das Chlorid, nur Brechungsvermögen höher. — Diphenyl-dicyclohexyl-blei: aus heißem Benzol hexagonale, scharf begrenzte, positive Blättchen. Doppelbrechung und Brechungsvermögen kräftig. Aus kalten Lösungen beim Abdunsten leistenförmig. — Hrn. Prof. Tannhäuser spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

Aus Äther beim Abdunsten seidenglänzende, verfilzte Nadeln. Reizt stark zum Niesen. Färbt sich am Licht braun, die Färbung geht im Dunkeln nicht zurück. Verpufft schwach beim raschen Erhitzen im Capillarrohr bei etwa 225°, bisweilen unter orangeroter Feuererscheinung. Bei langsamem Erhitzen von 200° an langsame Zersetzung unter Bleiabscheidung.

0.2434 g Sbst.: 0.4745 g CO₂, 0.1800 g H₂O. — 0.1225 g Sbst.: 0.0682 g PbSO₄.

(C₆H₁₁)₄Pb (539). Ber. C 53.39, H 8.21, Pb 38.39.
Gef. » 53.17, » 8.28, » 38.03.

Löslichkeiten t = 22.5°.

100 g lösten mg	Tetraphenyl- blei	Tetracyclohexyl- blei	Diphenyl-dicyclo- hexyl-blei
absoluter Alkohol	20	10	324
Benzol	1145	1068	2298
Kohlenstofftetrachlorid	303	244	845
Essigsäureäthylester	123	30	231

Chlorid. Man kann das Chlorid in quantitativer Ausbeute erhalten durch Zugeben der berechneten Menge Chlor in Tetrachlorkohlenstoff zu der Lösung des Tetracyclohexyl-bleis in Chloroform bei 0°. Doch ist das Verfahren unbequem. Am besten stellt man das Chlorid dar durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf eine Suspension des Tetracyclohexyl-bleis in Chloroform bei +5–10°.

5 g Tetracyclohexyl-blei wurden in 200 g heißem Chloroform gelöst, die Lösung möglichst rasch unter Umrühren auf etwa +5° abgekühlt und eine halbe Stunde lang ein kräftiger Strom trockner Salzsäure eingeleitet. Trägt man Sorge, daß die Temperatur nicht über 10° steigt, so geht die Umwandlung in Dicyclohexyl-bleidichlorid quantitativ ohne jede Bildung von Bleichlorid vonstatten. Sodann wurde das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur auf etwa 50 ccm verdunstet, der Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Chloroform gewaschen und im Vakuum über Ätzkali getrocknet. Bei etwaiger Anwesenheit von Spuren Bleichlorid wird aus Chloroform umkrystallisiert. Ausbeute 4 g. Fast quantitativ.

Blaßgelbe weiche Nadeln. Färben sich beim raschen Erhitzen im Capillarrohr von 150° an rotbraun, scheiden von 180° an Blei ab.

0.4755 g Sbst.: 0.5606 g CO₂, 0.2166 g H₂O. — 0.2420 g Sbst.: 0.1644 g PbSO₄. — 0.2717 g Sbst.: 0.1696 g AgCl (nach Carius).

(C₆H₁₁)₂PbCl₂ (444.2). Ber. C 32.42, H 4.99, Pb 46.62, Cl 15.96.
Gef. » 32.13, » 5.09, » 46.41, » 15.44.

Bromid. Aus Tetracyclohexyl-blei mittels Broms.

2 g Tetracyclohexyl-blei wurden in 300 g heißem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, die möglichst rasch unter Umrühren auf etwa +5° abgekühlte Lösung mit der 1.1-fachen berechneten Menge Brom in 50 g Tetrachlorkohlenstoff

versetzt und 5 Minuten kräftig gerührt. Die Krystalle werden abgesaugt und mit kaltem Tetrachlorkohlenstoff gewaschen, bis dieser farblos abläuft. Umkrystallisieren am besten aus Chloroform, ist aber bei angegebener Darstellungsweise unnötig. Ausbeute 2 g. Ber. 2.3 g.

Blaßgelbe Nadeln. Färben sich beim raschen Erhitzen im Capillarrohr bei 100° orange, beim weiteren Erhitzen geht die Farbe zurück, ist bei 160° fast weiß, wird dann wieder langsam dunkler. Bei 225° plötzliche Bleiabscheidung.

0.40 08 g Sbst.: 0.3932 g CO₂, 0.1514 g H₂O. — 0.3860 g Sbst.: 0.2184 g Pb SO₄. — 0.1146 g Sbst.: 0.0796 g AgBr (nach Carius).

(C₆H₁₁)₂PbBr₂ (533.1). Ber. C 27.01, H 4.16, Pb 38.85, Br 29.98.

Gef. » 26.76, » 4.22, » 38.65, » 29.56.

Bromid aus Tetracyclohexyl-blei mit Bromwasserstoff.

1 g Tetracyclohexyl-blei wurden in 200 g Benzol gelöst und in die Lösung bei + 10° zwei Stunden trockner Bromwasserstoff eingeleitet, die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit Benzol gewaschen und im Vakuum über Ätzkali getrocknet. Ausbeute 1 g.

Das Bromid stimmte in jeder Hinsicht mit dem oben beschriebenen überein.

0.4266 g Sbst.: 0.2417 g PbSO₄. — 0.2177 g Sbst.: 0.1522 g AgBr (nach Carius).

Gef. Pb 38.70, Br 29.75.

Löslichkeiten t = 21°.

100 g lösten mg	Benzol	Kohlenstoff-tetrachlorid	Mischung gleicher	
			Chloroform	Raumteile Alkohol und Pyridin
(C ₆ H ₁₁) ₂ PbCl ₂ . . .	16	4	83	2904
(C ₆ H ₁₁) ₂ PbBr ₂ . . .	14	4	78	2560

Jodid. 5 g Tetracyclohexyl-blei wurden in 400 g Benzol gelöst und die Lösung bei 40° mit der 1.1-fachen berechneten Menge von Jod in 50 g Benzol versetzt und in flacher Schale bei gewöhnlicher Temperatur auf etwa 100 ccm abgedunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und mit Benzol gewaschen, bis dieses farblos abläuft. Bei vorschriftsmäßiger Arbeit ist die Substanz analysenrein und enthält keine Spur Bleijodid. Ausbeute: 6 g.

Orangefarbene, weiche Nadeln. Sintern im Capillarrohr schon bei 100° unter Farbenvertiefung und vollkommener Zersetzung zusammen.

0.5082 g Sbst.: 0.4254 g CO₂, 0.1628 g H₂O. — 0.3602 g Sbst.: 0.1738 g PbSO₄. — 0.0952 g Sbst.: 0.0710 g AgI (nach Carius).

(C₆H₁₁)₂PbI₂ (627.1). Ber. C 22.96, H 3.53, Pt 33.03, I 40.48.

Gef. » 22.83, » 3.59, » 32.96, » 40.31.

Das Jodid ist in heißem absolutem Alkohol schwer, in heißem Benzol leichter löslich. Die Lösungen trüben sich nach kurzem

Kochen unter Abscheidung von Bleijodid, doch kann das Jodid bei raschem Arbeiten aus Benzol unzersetzt umkrystallisiert werden, wenn man der Lösung eine Spur Jod zusetzt.

Sulfid. 3 g Chlorid (oder entsprechende Menge Bromid, aber nicht Jodid, weil dies bereits nach kurzem Aufbewahren Spuren von Bleijodid enthält) wurden in 100 g Pyridin gelöst und in die Lösung bei -10° einige Minuten ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Dabei darf kein Niederschlag entstehen. Dann wurde unter ständigem Einleiten mit dem doppelten Volumen Alkohol von -10° gefällt, sofort abgesaugt, mit eiskaltem Alkohol gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute nur 1.5 g, da viel in der Lösung bleibt.

Ganz schwach gelbliches Pulver. Aus verdünntem Pyridin rasch umkrystallisiert, mikroskopische Blättchen. Sehr leicht löslich in Pyridin, wenig in Äther, kaum in Alkohol. Schwärzt sich beim raschen Erhitzen im Capillarrohr schon wenig oberhalb 100° ohne zu schmelzen.

Zur Bleibestimmung wurde im Rohr mit Salpetersäure unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure 12 Stunden auf 240° erhitzt, zur Schwefelbestimmung ebenso unter Zusatz von 0.2 g Bleinitrat.

0.4602 g Sbst.: 0.5966 g CO_2 , 0.2272 g H_2O . — 0.3028 g Sbst.: 0.2248 g PbSO_4 für Pb. — 0.3331 g Sbst.: 0.2469 g PbSO_4 für S.

$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PbS}$ (405.4). Ber. C 35.52, H 5.47, Pb 51.09, S 7.91.

Gef. » 35.36, » 5.52, » 50.63, » 7.84.

Diphenyl-dicyclohexyl-blei.

Zu 11.5 g Cyclohexyl-magnesiumbromid in 50 g Äther wurden 8 g Diphenyl-bleidibromid in 4 Portionen zugegeben (berechnet 31 g, doch verbessert erhöhter Zusatz die Ausbeute nicht, sondern beeinträchtigt die Reinheit des Produktes). Reaktion mäßig. Es war keinerlei Bleiabscheidung zu beobachten. Nach einständigem Kochen wurde mit einprozentiger Salzsäure zersetzt, der Äther zuletzt bei 50° völlig abgeblasen, und der abfiltrierte, mit kaltem Alkohol gewaschene Rückstand aus gleichen Teilen Benzol und Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 6.5 g.

Blaßgelbe Nadeln färbten sich am Licht bräunlich, im Dunklen ging die Farbe zurück. Schmolzen beim Einbringen in ein auf 175° vorgewärmtes Bad und raschem Höhererhitzen zwischen 178° und 180° (unkorr.), zu einer gelblichen, klaren Flüssigkeit, die nach wenigen Sekunden Blei abschied.

Löslichkeiten siehe beim Tetracyclohexyl-blei.

0.2668 g Sbst.: 0.5308 g CO_2 , 0.1544 g H_2O . — 0.1348 g Sbst.: 0.0775 g PbSO_4 .

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ (527.3). Ber. C 54.62, H 6.11, Pb 89.29.

Gef. » 54.26, » 6.47, » 89.27.

Genau in gleicher Weise und in gleicher Ausbeute konnte Diphenyl-dicyclohexyl-blei aus 11.5 g Phenyl-magnesiumbromid in 50 g Äther und 8 g Dicyclohexyl-bleidibromid erhalten werden, das durch Analyse und den charakteristischen Niederschlag mit alkoholischem Silbernitrat erkannt wurde.

0.2938 g Sbst.: 0.5848 g CO₂, 0.1710 g H₂O.

Gef. C 54.28, H 6.51.

Wir haben die Umsetzungsprodukte des Diphenyl-dicyclohexyl-bleis mit Brom, Jod, Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff genau analog denen des Tetracyclohexyl-bleis dargestellt. Hierbei entstanden in allen Fällen Dicyclohexyl-bleidihalogenide, die durch Analyse, Löslichkeit, Farbe und charakteristische Reaktion mit alkoholischem Silbernitrat als völlig übereinstimmend mit den oben beschriebenen Verbindungen erkannt wurden. Diphenyl-bleidihalogenide bildeten sich niemals. Obwohl also letztere im allgemeinen die beständigeren Verbindungen sind, ist doch der Cyclohexyl-Rest widerstandsfähiger gegen die absplattende Wirkung des Halogens.

Auf die Angabe des sehr umfangreichen analytischen Materials und der Löslichkeiten verzichten wir, da sie nichts Neues bieten.

Wismut-Verbindungen.

Aus 23 g Cyclohexyl-magnesiumbromid in 100 g Äther und 18 g Wismutbromid konnte beim Arbeiten in einer Kohlen-säureatmosphäre eine in schönen Nadeln krystallisierende, halogenfreie Wismutverbindung erhalten werden, die besonders in Lösung durch den Luftsauerstoff rasch oxydiert wurde, Silbernitratlösung reduzierte und allem Anschein nach Tricyclohexyl-wismut darstellt. Die genaue Untersuchung müssen wir uns für später vorbehalten.

Zinn-Verbindungen.

(Bearbeitet von Martin Ditmar.)

Das Tetracyclohexyl-zinn unterscheidet sich in seiner Beständigkeit nicht wesentlich von der entsprechenden Phenylverbindung. Seine Löslichkeit in Alkohol und Benzol ist jedoch erheblich größer. Ebenso wirkt es auf alkoholische Silbernitratlösung rascher reduzierend als das Zinn-tetraphenyl, doch ist der Unterschied lange nicht so auffällig, wie bei den Bleiverbindungen.

Brom und Jod¹⁾ im Überschuß wirken auf Tetracyclohexyl-zinn ein unter Bildung der Dihalogenverbindungen. Eine Monohalogen-

¹⁾ Unterschied von Tetraphenylzinn. Dies wird von Jod nicht angegriffen. B. 22, 2918 [1889].

verbindung auf diese Weise herzustellen, gelang bis jetzt nicht. Dagegen scheint sich Tricyclohexyl-zinnmonochlorid zu bilden bei der Einwirkung der berechneten Menge Zinntetrachlorid auf Tetracyclohexyl-zinn, doch ist das Produkt stets durch erhebliche Mengen Dichlorid verunreinigt.

Tetracyclohexyl-zinn.

Zu 28 g Cyclohexyl-magnesiumbromid in 150 ccm absolutem Äther wurden 5 g Zinntetrachlorid tropfenweise zugegeben. Die unter heftigem Zischen vor sich gehende Reaktion wurde durch Eiskühlung gemäßigt, nach ihrem Verlauf wurde noch eine Stunde erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde mit Wasser und Schwefelsäure zersetzt, und der Äther durch einen Luftstrom zuletzt bei 60° völlig vertrieben. Der abfiltrierte, getrocknete Niederschlag mit Benzol in der Wärme behandelt, filtriert und das Benzol bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Es krystallisierten 4 g (ber. 6.5 g) weiße, mikroskopische Körnchen vom Schmp. 248° (unkorr.) die keine Doppelbrechung zeigten. Sehr leicht löslich in kaltem Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Geruch schwach terpenartig.

0.1887 g Sbst.: 0.4400 g CO₂, 0.1620 g H₂O. — 0.3408 g Sbst.: 0.1151 g SnO₂.

(C₆H₁₁)₄Sn (451.35). Ber. C 63.81, H 9.83, Sn 26.37.

Gef. » 63.59, » 9.69, » 26.02.

Tricyclohexyl-zinnmonochlorid.

1.5 g Tetracyclohexyl-zinn wurden mit 0.87 g Zinntetrachlorid in 30 ccm Benzol erwärmt. Nach 2 Stunden war die Lösung durch teilweise Verharzung rot gefärbt. Es hatte sich ein Niederschlag gebildet, der abfiltriert und zweimal aus Benzol umkrystallisiert wurde. Weiße Nadeln, Schmp. 264° (unkorr.).

Die Analysenwerte stimmten noch nicht scharf, da die Substanz schwer von geringen Mengen gebildeten Dichlorids zu befreien ist.

Dicyclohexyl-zinndibromid.

Zu 3 g Tetracyclohexyl-zinn wurden 1.34 g Brom in 50 g Schwefelkohlenstoff zugegeben. Die Flüssigkeit wurde sofort unter Erwärmen fast völlig entfärbt. Nach 48-stündigem Stehen wurde der Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, das zurückbleibende ölige Produkt im Vakuum auf 70° erhitzt und der so vom gebildeten Cyclohexylbromid befreite Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Zentimeterlange derbe Nadeln, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 58° (unkorr.) schmolzen.

0.2128 g Sbst.: 0.2490 g CO₂, 0.1001 g H₂O. — 0.2080 g Sbst.: 0.0699 g SnO₂.

(C₆H₁₁)₂SnBr₂ (445.02). Ber. C 32.30, H 4.98, Sn 26.74.
Gef. » 31.99, » 5.28, » 26.49.

Dicyclohexyl-zinndijodid.

Jod im Überschuß in Benzol mit Zinn-tetracyclohexan auf 110° erhitzt, bildete das Dijodid. Dieses gibt sehr leicht Jod ab und konnte noch nicht völlig rein erhalten werden. Es krystallisierte aus Benzol in roten zu Warzen vereinigten Nadeln, die bei 145° zu einer roten Flüssigkeit schmolzen und sich in Alkohol farblos, in Petroläther mit roter Farbe lösten. Die Analyse ergab zu niedrige Werte für Jod und entsprechend zu hohe für Zinn, Kohlenstoff und Wasserstoff, da es nicht möglich war, die Substanz ohne Jodverlust zu trocknen. Doch weisen die gefundenen Werte C 28.1 (ber. 6.7), H 5.0 (4.11), I 44.2 (47.1), Sn 23.4 (ber. 22.1) auf die Formel (C₆H₁₁)₂SnI₂.

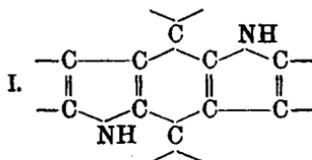
467. Hans Fischer: Bemerkung zu der Abhandlung von O. Piloty, W. Krannich und H. Will, Zur Konstitution des Blutfarbstoffs:

Dipyrrolyl-methen-Derivate mit Farbstoff-Struktur. III¹⁾.

[Aus dem physiol. Institut der Universität München.]

(Eingegangen am 16. November 1914.)

Synthetische Versuche über die Konstitution des Blut- und Gallenfarbstoffs sind sowohl von Piloty und seinen Mitarbeitern wie mir und meinen Mitarbeitern veröffentlicht worden. Bis Beginn 1914 vertrat Piloty²⁾ folgenden Standpunkt: »Bei den Betrachtungen über die Konstitution des Blutfarbstoffs und seiner Verwandten kam der eine von uns zu dem Resultat, daß in diesen Farbstoffen ein dem Anthracen analoges aus Pyrrolderivaten aufgebautes Gerüst anzunehmen sei und zwar von folgender Form (I.«:



¹⁾ B. 47, 2531 [1914].

²⁾ O. Piloty und K. Wilke, B. 46, 1597 [1913].