

Sdp.<sub>15.5</sub> = 179° (unkorr.). —  $d_4^{20}$  (Vak.) = 1.2917. —  $d_4^{19.8}$  (Vak.) = 1.2919.  
 $n_{D_a}$  = 1.52108. —  $n_D$  = 1.52571. —  $n_{H\beta}$  = 1.53772. —  $n_{H\gamma}$  = 1.54815  
 bei 19.8°.

0.3114 g Sbst.: 0.4660 g CO<sub>2</sub>, 0.2300 g H<sub>2</sub>O. — 0.2043 g Sbst.: 0.1316 g Sn O<sub>2</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>38</sub>Sn<sub>2</sub> (468.3). Ber. C 41.00, H 8.18, Sn 50.82.  
 Gef. » 40.82, » 8.26, » 50.78.

### 235. Erich Krause: Einfache Cadmiumdialkyle.

#### (I. Mitteilung über organische Cadmium-Verbindungen.)

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

(Eingegangen am 30. Oktober 1917.)

Bisher konnte trotz zahlreicher Versuche keine Alkylverbindung des Cadmiums rein dargestellt werden. Auch ist bisher kein Verfahren bekannt, nach dem diese Körper in überhaupt nennenswerter Menge gewonnen werden könnten.

In sehr mühsamer Arbeit erhielt Löhr<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Cadmiummetall mit Jodmethyl wenige Tropfen eines etwa 75-prozentigen Cadmiummethyls, dessen weitere Reinigung ihm nicht gelang. Wanklyn<sup>2)</sup> beobachtete bei der Einwirkung von ätherischem Jodäthyl auf Cadmium bisweilen die Bildung geringer Mengen einer Flüssigkeit, die wahrscheinlich aus unreinem Cadmiumdiäthyl bestand, doch konnte er selbst dieses Ergebnis später nicht wieder erzielen. Merkwürdigerweise haben auch die anderen Methoden, nach denen sonst die Darstellung von Metallalkylen gelingt, beim Cadmium bisher keinen Erfolg gehabt.

Ich war der Ansicht, daß trotzdem keine grundsätzliche Unmöglichkeit, Cadmiumalkyle zu gewinnen, bestehen kann, und daß die bisherigen Mißerfolge zum großen Teil nur mangelhaften Versuchsanordnungen zuzuschreiben sind. Insbesondere schien es mir notwendig, der wahrscheinlichen Empfindlichkeit der Verbindungen gegen Erhitzung Rechnung zu tragen und bei ihrer Darstellung und Isolierung höhere Temperaturen nach Möglichkeit zu vermeiden.

In der Tat gelang die Reindarstellung der Cadmiumalkyle in sehr guter Ausbeute durch Umsetzung von Cadmiumhalogenid mit Alkylmagnesiumhalogenid.

<sup>1)</sup> A. 87, 55.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. (Qu. J. 9, 193; J. 1856, 554.

Trägt man in dessen ätherische Lösung wasserfreies pulverisiertes Cadmiumhalogenid ein, so erfolgt in glatter Reaktion, deren Lebhaftigkeit mit dem Molekulargewicht des angewendeten Cadmiumhalogenids zunimmt, die Bildung von Cadmiumalkylen.

Für die präparative Darstellung ist hier ausnahmsweise<sup>1)</sup> die Verwendung von Cadmiumbromid und Alkylmagnesiumbromid empfehlenswert, weil sich bei Benutzung der Chloride sehr bald Magnesiumchlorid ausscheidet, welches das eingeworfene Cadmiumchlorid umhüllt und die vollständige Umsetzung erschwert. Die Verwendung der Jodide bietet vor der der Bromide gar keinen Vorteil.

Zur Isolierung der Cadmiumalkyle kann natürlich das Reaktionsprodukt nicht mit Wasser behandelt werden. Es ist vielmehr erforderlich, diese durch direkte Destillation zu bewirken, die wegen der Empfindlichkeit der Cadmiumalkyle gegen hohe Temperaturen zur Erzielung guter Ausbeuten im Hochvakuum vorgenommen werden muß; nur beim Cadmiumdimethyl genügt das Vakuum der Wasserstrahlpumpe.

Die völlige Reinigung der aus dem Reaktionsprodukt herabdestillierten Cadmiumalkyle gelingt leicht durch einmaliges Fraktionieren unter vermindertem Druck, da außer den durch die synthetische Wirkung des Magnesiums sich bildenden Kohlenwasserstoffen, deren Siedepunkte weit unter denen der Cadmiumverbindungen liegen, bei den Reaktionen keinerlei Nebenprodukte entstehen.

Ich habe nach dem angegebenen Verfahren die Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl-, *n*-Butyl-, *iso*-Butyl- und *iso*-Amylverbindung dargestellt und besonderen Wert auf die genaue Bestimmung der physikalischen Konstanten gelegt, die ich zur Ermittlung der Atomrefraktion des Cadmiums verwenden wollte.

Bemerkenswert hoch liegen die Siedepunkte der Cadmiumalkyle, nämlich über denen der entsprechenden Quecksilberalkyle. Durch Association dürfte diese Anomalie nicht veranlaßt werden; die Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung von Benzol zeigen, daß die einfachen Moleküle vorliegen, und auch die Dampfdichte der Methylverbindung ist normal.

Die reinen Cadmiumalkyle sind völlig farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, die größtenteils bei starkem Abkühlen gut krystallinisch erstarren. Sie besitzen sehr unangenehmen, dumpfen Geruch, der nach einiger Zeit metallischen Geschmack auf der Zunge erregt. Die niedrig molekularen Verbindungen, besonders die Methyl-

---

<sup>1)</sup> Über gegenseitige Beobachtungen vergl. Grüttner und Krause, B. 49, 2670 [1916].

verbindung, sind bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich flüchtig; ihre Dämpfe reizen die Schleimbäute heftig. Sämtliche Cadmiumalkyle verflüchtigen sich mit Ätherdämpfen, das Cadmiumdimethyl so beträchtlich, daß die vollständige Trennung trotz der weit auseinanderliegenden Siedepunkte nur unter merklichen Verlusten durch Fraktionieren an der Kolonne gelingt. Dies Verhalten wird möglicherweise dadurch veranlaßt, daß das Cadmiumdimethyl analog dem Zinkdimethyl<sup>1)</sup> ein Ätherat bildet, das bei der Destillation allmählich zerfällt.

In zugeschmolzenen, mit reinstem Stickstoff gefüllten Röhrchen unter Lichtabschluß sind die Cadmiumalkyle monatelang völlig unzersetzt haltbar. Bei spurenweisem Zutritt von Luft und Feuchtigkeit färben sie sich, besonders rasch am Licht, stahlblau und scheiden bald schwarze Niederschläge aus. Bei der Methylverbindung wurden meist nur weiße Ausscheidungen beobachtet.

Auf ein Uhrglas ausgegossen, oxydieren sich die Cadmiumalkyle lebhaft, aber ohne Feuererscheinung unter Ausstoßung eines anfangs weißen, später braunen Rauches. Mit den Verbindungen getränktes Filtrierpapier verkohlt und beginnt schließlich zu glimmen. Unter besonders günstigen Umständen vermögen die Verbindungen bisweilen zu entflammen, so entzündeten sie sich mehrmals unter Zischen beim Abtropfen aus einer Pipette. Merkwürdigerweise verhält sich das Cadmiumdimethyl in der Oxydierbarkeit von allen anderen Cadmiumalkylen abweichend. Es raucht wenig an der Luft und überzieht sich nur mit weißen Krusten des Methylats.

Ganz auffällig ist das Verhalten der Cadmiumalkyle gegen Wasser, indem sie beim Eingießen zunächst unverändert in schweren Tropfen untersinken. Erst beim Umschütteln findet langsame Zersetzung statt unter eigenartig knisterndem Geräusch, das sich stundenlang fortsetzt.

Mit den meisten indifferenten organischen Lösungsmitteln sind die Cadmiumalkyle unbegrenzt mischbar; die Lösungen überziehen sich an der Luft rasch mit weißen Häuten.

Die reinen Cadmiumalkyle können im indifferenten Gasstrom ohne Zersetzung bis gegen 150° erhitzt werden. Bei wenig höherer Temperatur beginnt langsam der Zerfall unter Gasentwicklung und Ausscheidung von schwarzem, metallischem Cadmium; gegen 180° erfolgt lebhaftere Verpuffung. Die Wärmetönung ist hierbei so bedeutend, daß ein Teil des gebildeten Cadmiums zu glänzenden Kugeln zusammenschmilzt; ein anderer Teil setzt sich als schöner Spiegel im Dampfraume an die Wände des Gefäßes an.

<sup>1)</sup> Frankland, A. 111, 62.

Die Atomrefraktion des Cadmiums, abgeleitet aus den einfachen Cadmiumdialkylen.

Aus den im Versuchs-Teil angegebenen Konstanten berechnet ich nach der  $n^2$ -Formel die spezifischen und Molekular-Refraktionen bzw. -Dispersionen der Cadmiumalkyle und bestimmte durch Subtraktion der Eisenlohrschen Äquivalente für Kohlenstoff und Wasserstoff die Atomrefraktionen bzw. Atomdispersionen des Cadmiums in den einzelnen Verbindungen. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Verbindung	$\Sigma R_{H\alpha}$	$\Sigma R_D$	$\Sigma A_{\gamma-\alpha}$	$\Sigma A_{\beta-\alpha}$	$MR_{H\alpha}$	$MR_D$	$MA_{\gamma-\alpha}$	$MA_{\beta-\alpha}$
$(CH_3)_2 Cd$	16.70	16.88	1.01	0.62	23.78	24.04	1.44	0.89
$(C_2 H_5)_2 Cd$	19.57	19.75	1.06	0.66	33.36	33.68	1.81	1.12
$(n-C_3 H_7)_2 Cd$	21.55	21.72	0.94	0.64	42.78	43.12	2.06	1.26
$(n-C_4 H_9)_2 Cd$	22.95	23.11	1.01	0.65	51.97	52.35	2.28	1.41
$(iso-C_4 H_9)_2 Cd$	22.99	23.16	1.03	0.64	52.08	52.46	2.33	1.44
$(iso-C_5 H_{11})_2 Cd$	24.07	24.25	0.99	0.61	61.27	61.71	2.52	1.55

Verbindung	$A R_{H\alpha}$	$A R_D$	$A A_{\gamma-\alpha}$	$A A_{\beta-\alpha}$
$(CH_3)_2 Cd$	12.40	12.61	1.15	0.70
$(C_2 H_5)_2 Cd$	12.78	13.00	1.30	0.79
$(n-C_3 H_7)_2 Cd$	13.00	13.21	1.32	0.80
$(n-C_4 H_9)_2 Cd$	13.01	13.21	1.32	0.81
$(iso-C_4 H_9)_2 Cd$	13.10	13.32	1.37	0.84
$(iso-C_5 H_{11})_2 Cd$	13.11	13.33	1.33	0.80

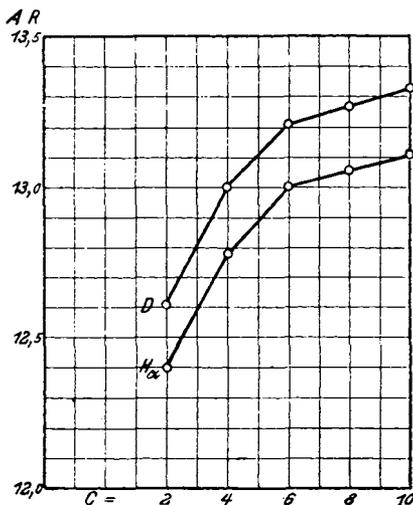
Wie man sieht, findet ein gesetzmäßiges Ansteigen der Werte für die Atomrefraktion und Atomdispersion des Cadmiums mit wachsendem Molekulargewicht der Verbindungen statt, wie es durch das Kurvenbild auf S. 1817 veranschaulicht wird. Die Beobachtungen bestätigen ausgezeichnet die kürzlich an der Atomrefraktion des Bleies<sup>1)</sup> festgelegte und letztlich beim Silicium<sup>2)</sup> bestätigt gefundene Tatsache, daß die Atomrefraktion und Atomdispersion eines Elementes keine Konstante ist, sondern mit der Schwere und mit sonstigen Eigenschaften der mit dem Atom verbundenen Gruppen streng gesetzmäßig wechselt.

<sup>1)</sup> E. Krause, Inaug.-Diss., Berlin 1917, S. 29 ff.

<sup>2)</sup> G. Grüttner und E. Krause, B. 50, 1561 [1917].

Will man trotzdem, wie es bisher wohl stets üblich gewesen ist, Durchschnittswerte für jene Konstanten aufstellen, so erhält man:

$AR_{H\alpha}$	$AR_D$	$AJ_{\gamma-\alpha}$	$A\Delta_{\beta-\alpha}$
12.90	13.11	1.30	0.79



Bei Nichtberücksichtigung der außergewöhnlich niedrigen Werte, die sich aus den Konstanten der Methyl- und Äthylverbindung errechnen, gelangt man zu folgenden Mittelwerten für die Atomrefraktion und Atomdispersion des Cadmiums:

$AR_{H\alpha}$	$AR_D$	$AJ_{\gamma-\alpha}$	$A\Delta_{\beta-\alpha}$
13.06	13.27	1.34	0.81

Im Vergleich zu seinen Nachbarn im periodischen System besitzt das Cadmium eine auffallend hohe Atomrefraktion (Quecksilber hat im Quecksilberdiäthyl die Atomrefraktion  $AR_{H\alpha} = 12.81$ , Zink im Zinkdiäthyl  $AR_{H\alpha} = 8.29$ ). Sicherlich steht diese Tatsache mit den gleichfalls überraschend hohen Siedepunkten in Zusammenhang.

#### Versuchs-Teil.

##### Cadmiumdimethyl, $(CH_3)_2Cd$ .

In die Magnesiumverbindung aus 29 g (1.2 Mol.) Magnesium und der zur Lösung erforderlichen Menge Methylbromid unter 350 ccm absolutem Äther wurden 136 g (0.5 Mol.) fein zerriebenes, wasserfreies Cadmiumbromid unter kräftigem Schütteln in kleinen Anteilen ohne Kühlung eingetragen. Unter lebhaftem Aufsieden des Äthers erfolgte

rasch Lösung. Nach beendetem Eintragen wurde der größte Teil des Äthers durch Abdestillieren im trocknen Stickstoffstrom unter Verwendung eines Fraktionieraufsatzes bei einer Badtemperatur von nicht über 80° entfernt.

Der Rückstand wurde unter Stickstoff bei 13 mm Druck der Destillation<sup>1)</sup> aus einem Ölbad unterworfen und das übergehende Gemenge von Cadmiumdimethyl und Äther in einer weiten, mit flüssiger Luft oder Kohlensäure-Äther-Gemisch gekühlten Vorlage verdichtet. Die Badtemperatur wurde anfangs zur Vermeidung des Schäumens auf Zimmertemperatur gehalten und dann im Laufe einer Stunde sehr langsam bis auf 120° gesteigert.

Das völlig farblose Destillat, das außer dem Cadmiumalkyl nur Äther enthielt, wurde durch vorsichtiges Abdestillieren im Stickstoffstrom an einem Fraktionieraufsatz vom Äther fast völlig befreit und der Rückstand bei Atmosphärendruck in Stickstoff aus einem Ölbad an der Kolonne fraktioniert. Nach langsamer Destillation eines geringen, aus einem Gemenge von Cadmiumdimethyl und immer noch hartnäckig festgehaltenem Äther bestehenden Vorlaufs erreichte das Thermometer bald 105.2°, und nun destillierten ohne jede Zersetzung bis 105.6° 60 g analysenreines Cadmiumdimethyl über. Im Kolben verblieb kein Rückstand.

Ausbeute 85 % der Theorie; die 15 % Verlust entstehen fast ausschließlich durch Verflüchtigung mit den Ätherdämpfen, wovon man sich durch Zusatz benzolischer Jodlösung zu dem abdestillierten Äther und den Vorläufen leicht überzeugen kann.

Schwere, farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit von heftigem, dumpfem Geruch. Bewirkt Augentränen ähnlich wie Benzylchlorid. Oxydiert sich an der Luft fast ohne Rauchen rasch zu weißen Krusten. Entzündet sich niemals freiwillig. Verbrennt, angezündet, blitzartig mit rötlich-weißem Licht zu braunem Rauch. Sinkt, in Wasser gegossen, in schweren Tropfen unter und wird dann unter rubiger Methan-Entwicklung und Abscheidung von Cadmiumhydroxyd zersetzt. In zugeschmolzenen, braunen Röhrchen ausgezeichnet haltbar.

Beim Abkühlen erstarrt Cadmiumdimethyl zu kurzen Krystallnadeln, die scharf bei -4.5° (unkorr.) schmelzen; besonders schön krystallisiert als blendend weißer, lockerer Schnee sternförmig ver-

<sup>1)</sup> Da die Cadmiumalkyle Gummi heftig angreifen und dadurch verunreinigt werden, müssen Gummistopfen bei den Apparaten vermieden oder so angeordnet werden, daß die Dämpfe der Cadmiumalkyle nicht damit in Berührung kommen können.

ästelter Stäbchen wurde es beim Destillieren unter vermindertem Druck in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage erhalten.

Zur Cadmiumbestimmung wurde bei allen Cadmiumdialkylen die Substanz in ein 4 mm weites, mit Kohlensäure gefülltes und mit Glasstopfen versehenes Röhrchen eingewogen. Dieses wurde in einer Platinschale unter absolutem Alkohol geöffnet und entleert. Das Cadmiumalkyl sank hierbei unverändert an den Boden der Schale. Beim Umrühren erfolgte klare Lösung. Zu dieser wurden vorsichtig 20 ccm 10-prozentige Schwefelsäure zugefügt, wobei unter ruhiger Gasentwicklung ein weißer Niederschlag entstand. Nach dem Verdampfen des Alkohols und Abkühlen wurde noch mit 20 ccm verdünnter Salpetersäure versetzt und nach dem Eindampfen und Abrauchen das Cadmium in gewohnter Weise als Sulfat zur Wägung gebracht.

Die Verbrennungen wurden anfangs im Stickstoffstrom, erst nach erfolgter Zersetzung der Substanz im Luft- bzw. Sauerstoffstrom ausgeführt.

Um zur Bestimmung der physikalischen Konstanten sowie für die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen die Cadmiumalkyle stets unzersetzt und handlich zur Verfügung zu haben, wurde folgendes sehr einfache Verfahren eingeschlagen.

Beiderseitig capillar ausgezogene, einseitig zugeschmolzene, mit Stickstoff gefüllte, braune Präparate Röhrchen, deren Größe so gewählt war, daß die in ihnen enthaltene Flüssigkeitsmenge zu einer Bestimmung gerade ausreichte, wurden mit der offenen Seite nach unten in die Einsätze der bei der Destillation benutzten Brühlschen Vorlage gestellt, diese nach beendeter Destillation rasch evakuiert und sofort wieder mit Stickstoff gefüllt. Hierbei füllen sich die Röhrchen, ohne daß das Präparat mit Luft in Berührung kommt, mit den Cadmiumalkylen. Bei Benutzung des Inhalts werden beide Spitzen abgebrochen. Besonders bequem ist das Verfahren, wenn die Destillation unter vermindertem Druck vorgenommen wird, da hierbei der ganze Vorgang im Verlauf der Destillation von selbst verläuft.

0.4205 g Sbst.: 0.2584 g CO<sub>2</sub>, 0.1699 g H<sub>2</sub>O. — 0.3088 g Sbst.: 0.4517 g CdSO<sub>4</sub>.

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>Cd (142.45). Ber. C 16.85, H 4.25, Cd 78.91.

Gef. » 16.76, » 4.52, » 78.87.

0.2006 g Sbst. in 17.6 g C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: 0.398° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 142. Gef. 146.

Schmp. = -4.5° (korr., Quecksilberthermometer). — Sdp.<sub>758</sub> = 105.5° (unkorr.). — d<sub>4</sub><sup>17.3</sup> (Vak.) = 1.9852; daraus d<sub>4</sub><sup>17.9</sup> = 1.9846. — n<sub>D,20</sub> = 1.57766. — n<sub>D</sub> = 1.58488. — n<sub>Hβ</sub> = 1.60381. — n<sub>Hγ</sub> = 1.62053 bei 17.9°.

Cadmiumdiäthyl, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cd.

In die Magnesiumverbindung aus 131 g (1.2 Mol.) Äthylbromid wurden 136 g (0.5 Mol.) wasserfreies, fein zerriebenes Cadmiumbromid.

genau wie bei der Methylverbindung eingetragen. Hierauf wurde der größte Teil des Äthers aus einem nicht über 80° heißen Wasserbade im Stickstoffstrom abdestilliert. Die im Kolben zurückbleibende, feste, poröse, graue Masse wurde unter 1 mm Druck unter Kühlung der Vorlagen mit flüssiger Luft destilliert. Die Temperatur des Ölbadess wurde im Laufe von einer Stunde von 20° bis auf 120° gesteigert. Darauf wurde die Destillation abgebrochen.

Aus dem völlig farblosen und klaren Destillat wurde der Äther vorsichtig im Stickstoffstrom abdestilliert und der Rückstand unter 19.5 mm Druck in Stickstoff destilliert, wobei alles vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 64.0° analysenrein überging. Im Kolben verblieb kein Rückstand. Ausbeute 90 % der Theorie.

Farbloses Öl von sehr unangenehmem Geruch. Färbt sich bei langsamem Luftzutritt stahlblau und scheidet später schwarze Niederschläge aus. In zugeschmolzenen, mit Stickstoff gefüllten Röhrchen völlig unzersetzt haltbar. Verpufft beim Erhitzen auf 180°. Stößt an der Luft erst weiße, dann rasch unter lebhaftem Zucken braune Wolken aus. Entzündet sich bisweilen beim Austropfen aus einer Öffnung mit fauchendem Geräusch und rotgelbem Licht. Wird von Wasser langsamer als Cadmiumdimethyl unter eigenartigem, sich stundenlang fortsetzendem, knisterndem Geräusch zersetzt.

0.4612 g Sbst.: 0.4750 g CO<sub>2</sub>, 0.2472 g H<sub>2</sub>O. — 0.6585g Sbst.: 0.8025 g CdSO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>Cd (170.48). Ber. C 28.16, H 5.91, Cd 65.93.

Gef. » 28.09, » 6.00, » 65.71.

0.5808 g Sbst. in 17.6 g C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: 0.801° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 170. Gef. 210.

Schmp. = — 21° (korr., Quecksilberthermometer). — Sdp.<sub>19.5</sub> = 64.0° (unkorr.) —  $d_4^{21.7}$  (Vak.) = 1.6531; daraus  $d_4^{18.1}$  (Vak.) = 1.6564. —  $n_{H_\alpha}$  = 1.56152. —  $n_D$  = 1.56798. —  $n_{H_\beta}$  = 1.58447. —  $n_{H_\gamma}$  = 1.59887 bei 18.1°.

#### Cadmium-di-*n*-propyl, (*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Cd.

Völlig analog dem Cadmiumdiäthyl aus der Magnesiumverbindung aus 116 g (1.5 Mol.) Propylchlorid und 136 g (0.5 Mol.) Cadmiumbromid in einer Ausbeute von 85 % der berechneten erhalten.

Eigenschaften völlig analog der Äthylverbindung.

0.1826 g Sbst.: 0.2416 g CO<sub>2</sub>, 0.1195 g H<sub>2</sub>O. — 0.4067 g Sbst.: 0.4228 g CdSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>Cd (198.51). Ber. C 36.27, H 7.11, Cd 56.62.

Gef. » 36.09, » 7.32, » 56.05.

0.1232 g Sbst. in 17.6 g C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: 0.172° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 199. Gef. 208.

Schmp. =  $-83^{\circ}$  (unkorr., Pentan-Thermometer). — Sdp.<sub>21.5</sub> =  $84^{\circ}$  (unkorr.). —  $d_4^{19.4}$  (Vak.) = 1.4184; daraus  $d_4^{17.6}$  (Vak.) = 1.4201. —  $n_{H_{\alpha}}$  = 1.52412. —  $n_D$  = 1.52906. —  $n_{H_{\beta}}$  = 1.54267. —  $n_{H_{\gamma}}$  = 1.55452 bei  $17.6^{\circ}$ .

Cadmium-di-*n*-butyl, (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Cd.

Darstellung bis zur ersten Hochvakuum-Destillation völlig analog der Äthylverbindung aus der Magnesiumverbindung aus 103 g (0.75 Mol.) *n*-Butylbromid und 68 g (0.25 Mol.) Cadmiumbromid. Der Äther wurde bereits bei der ersten Destillation völlig entfernt, indem drei hintereinanderliegende Vorlagen verwendet wurden, von denen die erste durch eine Kältemischung auf  $-20^{\circ}$  gehalten, die beiden folgenden mit flüssiger Luft gekühlt wurden. In der ersten Vorlage verdichtet sich bereits praktisch reines Cadmium-di-*n*-butyl, während der gesamte Äther in die anderen Vorlagen geht. Zur Konstantenbestimmung wurde die Substanz noch einmal unter 1.2 mm Druck destilliert, wobei je  $\frac{1}{5}$  als Vor- und Nachlauf beseitigt wurden.

Die vollkommene Einheitlichkeit der Substanzen wurde bei dieser und den folgenden Verbindungen nach der Konstantenbestimmung noch durch eine Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe geprüft, wobei stets die gesamte Substanz, meist sogar einschließlich der zur Sicherheit abgetrennten Vor- und Nachläufe innerhalb eines viertel bis halben Grades übergang, allerdings bisweilen geringe Zersetzung beobachtet wurde. Gesamtausbeute 70 % der Theorie.

Eigenschaften vollkommen analog der Äthyl- und Propylverbindung. Bemerkenswert ist, daß mit wachsendem Molekulargewicht der Verbindungen keine wesentliche Abnahme des Oxydationsbestrebens an der Luft festzustellen ist.

Erstarrt beim Abkühlen zu weißen, knirschenden Krystallen, die bei  $-48^{\circ}$  (unkorr.) schmelzen.

0.2575 g Sbst.: 0.3996 g CO<sub>2</sub>, 0.1887 g H<sub>2</sub>O. — 0.3150 g Sbst.: 0.2891 g CdSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Cd (226.54). Ber. C 42.38, H 8.01, Cd 49.62.  
Gef. » 42.32, » 8.20, » 49.48.

0.1105 g Sbst. in 17.6 g C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: 0.136° Gefrierpunktserniedrigung.  
Mol.-Gew. Ber. 227. Gef. 235.

Schmp. =  $-48^{\circ}$  (unkorr., Pentan-Thermometer). — Sdp.<sub>12.5</sub> =  $103.5^{\circ}$  (unkorr.) unter geringer Zersetzung. —  $d_4^{19.7}$  (Vak.) = 1.3054; daraus  $d_4^{19.5}$  (Vak.) = 1.3056. —  $n_{H_{\alpha}}$  = 1.51100. —  $n_D$  = 1.51546. —  $n_{H_{\beta}}$  = 1.52762. —  $n_{H_{\gamma}}$  = 1.53793 bei  $19.5^{\circ}$ .

Cadmium-di-isobutyl,  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cd}$ .

Vollkommen analog dem Cadmium-di-*n*-butyl erhalten, nur muß wegen des niedrigeren Siedepunkts bei der ersten Destillation unter 1 mm Druck die Vorlage auf  $-35^\circ$  gehalten werden. Die Substanz läßt sich im Gegensatz zur *n*-Butylverbindung bei 20 mm Druck unter Stickstoff ganz unzersetzt destillieren. Ausbeute 75 % der Theorie.

0.3629 g Sbst.: 0.3334 g  $\text{CdSO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cd}$  (226.54). Ber. C 42.38, H 8.01, Cd 49.62.

Gef. » — , » — , » 49.53.

0.4478 g Sbst. in 17.66 g  $\text{C}_6\text{H}_6$ :  $0.517^\circ$  Gefrierpunktserniedrigung,

Mol.-Gew. Ber. 227. Gef. 250.

Schmp. =  $-37^\circ$  (unkorr., Pentan-Thermometer). —  $\text{Sdp}_{20} = 90.5^\circ$  (unkorr.). —  $\text{Sdp}_{75} = 94.3^\circ$  (unkorr.). —  $d_4^{20.0}$  (Vak.) = 1.2674; daraus  $d_4^{18.0}$  (Vak.) = 1.2693. —  $n_{\text{H}_\alpha} = 1.49528$ . —  $n_{\text{D}} = 1.49966$ . —  $n_{\text{H}_\beta} = 1.51160$ . —  $n_{\text{H}_\gamma} = 1.52173$  bei  $18.0^\circ$ .

Cadmium-di-isoamyl,  $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_2\text{Cd}$ .

Vollkommen analog dem Cadmium-di-*n*-butyl aus der Magnesiumverbindung aus 200 g (1.3 Mol.) Isoamylbromid und 82 g (0.3 Mol.) Cadmiumbromid erhalten. Siedet unter 1.2 mm Druck bei einer Badtemperatur von  $122^\circ$  gegen  $85^\circ$ . Ausbeute 55 % der Theorie.

0.1683 g Sbst.: 0.2903 g  $\text{CO}_2$ , 0.1333 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2534 g Sbst.: 0.2073 g  $\text{CdSO}_4$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cd}$  (254.58). Ber. C 47.14, H 8.71, Cd 44.15.

Gef. » 47.04, » 8.86, » 44.11.

Schmp. gegen  $-115^\circ$  (unkorr.). —  $\text{Sdp}_{15} = 121.5^\circ$  (unkorr.) unter geringer Zersetzung. —  $d_4^{21.8}$  (Vak.) = 1.2184; daraus  $d_4^{19.0}$  (Vak.) = 1.2210. —  $n_{\text{H}_\alpha} = 1.49967$ . —  $n_{\text{D}} = 1.50389$ . —  $n_{\text{H}_\beta} = 1.51470$ . —  $n_{\text{H}_\gamma} = 1.52412$  bei  $19.0^\circ$ . —  $n_{\text{H}_\alpha} = 1.49505$ . —  $n_{\text{D}} = 1.49907$  bei  $30.6^\circ$ .