

87. Erich Krause und Otto Schlöttig: Darstellung einer krystallisierbaren organischen Bleiverbindung mit vier verschiedenen Liganden.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 14. Januar 1925.)

Die Frage, ob organische Bleiverbindungen mit 4 verschiedenen Liganden in 2 spiegelbild-isomeren Formen erhalten werden können, schien der Lösung nahe zu sein, als die Darstellung von Bleitetraalkylen mit 4 verschiedenen Radikalen¹⁾ gelungen war. Wider Erwarten besaßen diese Verbindungen jedoch eine so geringe Krystallisationsfähigkeit, daß eine Trennung der optisch aktiven Komponenten, z. B. mit α -Brom-campher- α -sulfonsäure²⁾, unmöglich war. Es lag dies nicht etwa an mangelnder Reinheit der Verbindungen, sondern an ihrer Unsymmetrie selbst, die den Schmelzpunkt und das Krystallisationsvermögen außerordentlich herabsetzt³⁾.

Wir haben nunmehr mit Erfolg versucht, die Krystallisationsfähigkeit durch Einführung der Phenyl- und Cyclohexyl-Gruppe auf eine brauchbare Höhe zu bringen. Für das weitere Arbeiten war deshalb zunächst eine vergleichende Untersuchung der Haftfestigkeit verschiedener aromatischer Gruppen unter sich, gegenüber der Cyclohexyl-Gruppe und gegenüber aliphatischen Gruppen notwendig. Die Ergebnisse sind kurz die folgenden: Bei Anwesenheit von nur aromatischen Radikalen wird umgekehrt wie in der aliphatischen Reihe⁴⁾ die schwerste Gruppe zuerst abgespalten; aliphatische Gruppen haften fester als aromatische; am festesten haftet die Cyclohexyl-Gruppe. So lieferten Triphenyl-*p*-tolyl-, Triphenyl-*p*-xylyl-, Triphenyl- α -naphthyl- und Triphenyl-*p*-phenoxyphenyl-blei mit Brom Triphenyl-bleibromid. Um zu erkennen, ob etwa die Symmetrieverhältnisse auf den Verlauf der Bromierung von Einfluß sind, bromierten wir noch ein Bleiaryl vom Typus $(R_1)_2Pb(R_2)_2$, das Diphenyl-di-*p*-xylyl-blei. Es wurde aber auch hier die schwere Xylyl-Gruppe zuerst abgespalten. Aus Triphenyl-methyl-, Triphenyl-äthyl- und Triphenyl-cyclohexyl-blei bildeten sich das Diphenyl-methyl-, Diphenyl-äthyl- und Diphenyl-cyclohexyl-bleibromid; aus Diphenyl-cyclohexyl-methyl-blei entstand Phenyl-cyclohexyl-methyl-bleibromid. Die große Haftfestigkeit der Cyclohexyl-Gruppe zeigte sich schon früher in der außergewöhnlichen Beständigkeit der Cyclohexyl-blei-Verbindungen⁵⁾. Wie eine sekundäre aliphatische Gruppe⁶⁾ verhält sich also die Cyclohexyl-Gruppe nicht.

Die erkannten Gesetzmäßigkeiten ermöglichten die Darstellung des Phenyl-cyclohexyl-methyl-bleibromids, das in krystallisiertem Zustande erhalten werden konnte. Mit Versuchen zur Spaltung dieser und ähnlicher Verbindungen in die optischen Antipoden sind wir zurzeit beschäftigt und bitten unsere HHrn. Fachgenossen, uns dies Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

¹⁾ G. Grüttner und E. Krause, B. 50, 202 [1917].

²⁾ E. Krause, Inaug.-Dissertat., Berlin 1917, S. 56.

³⁾ *ibid.*, S. 25 und 43; E. Krause, B. 51, 1449 [1918]; E. Krause und M. Schmitz, B. 52, 2150 [1919].

⁴⁾ B. 50, 202 [1917]. ⁵⁾ E. Krause, B. 54, 2060 [1921].

⁶⁾ G. Grüttner und E. Krause, B. 50, 574 [1917].

Beschreibung der Versuche.

Beim Arbeiten mit den sämtlich gegen höhere Temperaturen und z. T. auch gegen Licht empfindlichen Organobleiverbindungen sind die früher⁷⁾ angegebenen Vorsichtsmaßregeln sorgfältig zu beachten. Die mehrfach gemischten Bromide verarbeiteten wir zur Sicherheit stets spätestens nach einigen Tagen, meist sogar noch am Tage der Darstellung weiter. Ganz besonders weisen wir hier noch einmal⁸⁾ auf die Giftigkeit der Verbindungen hin. Zwar sind die Bleiaryle im Gegensatz zu den Alkylverbindungen kaum flüchtig, so daß durch Einatmen der Dämpfe keine Gesundheitsstörungen zu befürchten sind. Im verstäubten Zustande spurenweis in die Nase gelangt, reizen jedoch insbesondere die Halogenide heftig zum Niesen und verursachen Kopfschmerz. Auch dürften Schädigungen zu erwarten sein, wenn Lösungen der Verbindungen in die Haut eindringen.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Bei der Darstellung des als erstes Ausgangsmaterial in größeren Mengen benötigten Tetraphenylbleies zeigte sich aufs neue die außerordentliche Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von den Versuchsbedingungen⁹⁾, die sich beim Arbeiten in großem Maßstabe schwerer genau gleich halten lassen. Wir trugen diesmal stets das Bleichlorid ohne besondere Kühlung unter Umschwenken portionsweise in das Phenylmagnesiumbromid ein und kochten schließlich noch 1 Stde. auf dem Wasserbad. Bleitetraphenyl erhielten wir unter diesen Bedingungen nur, wenn die Magnesiumverbindung zum Schluß tatsächlich¹⁰⁾ noch im Überschuß zugegen war. Bei größerem Überschuß an Blei(2)-chlorid bestand das Reaktionsprodukt in der Hauptsache aus Bleitriphenyl; bei geringerem Überschuß an Bleichlorid — Anwendung berechneter Mengen ohne Berücksichtigung des nicht quantitativen Verlaufs der Grignard-Reaktion (1 Mol. $PbCl_2$:2 Mol. $C_6H_5.MgBr$) — konnten wir mehrmals in guter Ausbeute Triphenylbleichlorid direkt erhalten, was uns sehr erwünscht war, weil wir so die umständliche Bromierung ersparten. Zur Isolierung des Triphenylbleihalogenids kühlten wir die eingegengten benzolischen Auszüge¹¹⁾ ab, wobei alles Bleitetraphenyl und ein Teil des Bleitriphenyls auskristallisierte, und schüttelten die Mutterlauge mit 10-proz. Kalilauge, wobei das in Benzol schwerlösliche Triphenylbleihydroxyd¹²⁾ ausfiel. Dieses wurde abgesaugt, mit Benzol gewaschen und durch Schütteln in benzolisch-ätherischer Suspension im Scheidetrichter mit 15-proz. Bromwasserstoffsäure als Triphenylbleibromid in Lösung ge-

⁷⁾ E. Krause und M. Schmitz, B. 52, 2152 [1919].

⁸⁾ Schon in früheren Arbeiten warnten wir vor der Giftigkeit der Organobleiverbindungen. Trotz der mit Sicherheit vorauszusehenden Giftigkeit des Bleitetraäthyls versuchte die Standard Oil Company, dieses als „anti knock“ Motorenbetriebsstoff zuzusetzen. Über die hierdurch verursachten Vergiftungen vergl. die Zusammenfassung: Z. Ang. 1924, 1023. Es wäre dringend zu wünschen, daß eine etwaige Verwendung von mit Bleialkylen versetztem Benzin in Deutschland nicht gestattet wird.

⁹⁾ E. Krause und G. G. Reißaus, B. 55, 888 [1922].

¹⁰⁾ Es ist zu berücksichtigen, daß sich die Magnesiumverbindung nur in etwa 70% Ausbeute bildet.

¹¹⁾ Aufarbeitung des Reaktionsproduktes zunächst wie beim Triphenylblei, B. 55, 894 [1922].

¹²⁾ G. Grüttner, B. 51, 1298 [1918]; E. Krause und E. Pohland, B. 55, 1288 [1922].

bracht, das nach dem Waschen der Lösung mit Wasser, Trocknen und Einengen rein auskristallisierte. Das Filtrat vom Triphenyl-bleihydroxyd ergab reines Triphenyl-blei und als leichtest löslichen Bestandteil etwas Diphenyl.

Die Hauptmenge des Triphenyl-bleibromids gewannen wir durch gemäßigte Bromierung von Tetraphenyl- oder Triphenyl-blei¹³⁾ mit Hilfe des Brom-Additionsproduktes des Pyridins¹⁴⁾. Diese zuerst für die Darstellung von Triphenyl-zinnchlorid¹⁵⁾ angewandte Methode benutzten wir auch bei der Bromierung der empfindlichen gemischten Bleiaryle. Es zeigte sich, daß die Bromierung statt bei -50° auch noch bei -15° gelingt, wenn auf gutes Rühren und langsames Eintragen der ebenfalls auf -15° abgekühlten Lösung von Brom in Pyridin geachtet wird. Von wesentlichem Einfluß ist ferner der Reinheitsgrad des Pyridins. Sog. technisches „Reinpyridin“ lieferte, obwohl völlig farblos und nochmals destilliert, beim Bromieren braunrote Harze, die sich aus den Aryl-bleibromiden sehr schwer entfernen ließen. Für unseren Zweck geeignetes Pyridin gewannen wir dadurch, daß wir 1 kg des technischen Produktes mit 5–6 ccm Brom versetzten und bei Zimmertemperatur 5 Stdn. stehen ließen. Nach dem Überdestillieren — der unscharfe Siedepunkt stört nicht — war das Pyridin tadellos brauchbar. Pyridin „gereinigt“ von Kahlbaum konnte meist direkt verwendet werden.

Zur Isolierung des in Pyridin bromierten Bleiaryls wurde das Pyridin bei 15 mm Druck abdestilliert und in einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Vorlage wiedergewonnen; auch der größte Teil des entstandenen Bromaryls wird zweckmäßig entfernt, weil dieses später die Krystallisation stört. Der Rückstand wurde noch warm in Benzol aufgenommen, mit dem gleichen Volumen Äther versetzt und durch kräftiges Schütteln mit 10-proz. Bromwasserstoffsäure von Resten bräunlicher Pyridinbasen vollständig befreit. Durch den Zusatz von Äther wird der Übergang der Basen in die saure Schicht beschleunigt. Nach dem Waschen mit Wasser wurde in bekannter Weise aufgearbeitet.

Wir fanden noch ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Triphenyl-bleichlorid, das allerdings nur beim Arbeiten in kleinerem Maßstabe gute Ausbeuten liefert und auf die Darstellung gemischter Arylbleichloride wegen der Empfindlichkeit gegen höhere Temperaturen nicht übertragen werden kann. Hiernach mischt man Bleitetraphenyl mit der 4-fachen Gewichtsmenge von feingepulvertem, trockenem Ammoniumchlorid recht innig und erhitzt das Gemisch 12 Stdn. im Ölbad auf 170 bis 180° . Aus dem Reaktionsprodukt wird das überschüssige Ammoniumchlorid mit Wasser herausgelöst und der abgesaugte Rückstand mit heißem Alkohol ausgezogen, worin das unangegriffene Bleitetraphenyl und etwa entstandenes Diphenyl-bleidichlorid unlöslich sind. Ausbeute bei Ansätzen mit 5 g Bleitetraphenyl etwa 75 %.

Für die Darstellung der zwei- und dreifach gemischten Bleiaryle und -alkylaryle gelten die früher angegebenen allgemeinen Regeln. Hier sei noch erwähnt, daß ein Gehalt der verwendeten Magnesiumverbindungen an nicht umgesetztem Bromaryl störend ist, weil dieses die Krystalli-

¹³⁾ Ein Gehalt des Tetraphenyl-bleies an Triphenyl-blei muß bei Berechnung der Brommenge natürlich beachtet werden.

¹⁴⁾ G. Grüttnner, l. c.; weitere Literatur: B. 56, 1801 [1923], 57, 533 [1924]. Ann.

¹⁵⁾ B. 51, 912 [1918].

sation der Bleiverbindungen hindert. Man verwendet deshalb das Magnesium in der doppelten berechneten Menge, damit es noch gegen Schluß der Reaktion dem Bromaryl mit großer Oberfläche zur Verfügung steht, und kocht noch mehrere Stunden nach dem Aufhören der sichtbaren Einwirkung.

Einige weitere¹⁶⁾ zweifach gemischte Blei-aryle und -alkyl-aryle.

Triphenyl-methyl-blei, $(C_6H_5)_3Pb.CH_3$.

Darstellung aus $(C_6H_5)_3Pb.Br$ und überschüssigem $CH_3.MgBr$ oder $CH_3.MgCl$ analog dem früher beschriebenen $(C_6H_5)_3Pb.C_2H_5$ ¹⁶⁾. Krystallisiert leichter als dieses. Aus Benzin erhält man kleine, schuppenförmig übereinandergelagerte rhomboedrische Krystalle. Spielend löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Äther, mäßig löslich in Benzin, wenig löslich in kaltem 94-proz. Alkohol. Schmp. 60° (unkorr.) zu klarer, farbloser Flüssigkeit, bei 220° Trübung, bei 260° Schwarzfärbung unter Abscheidung von metallischem Blei.

0.3656 g. Sbst.: 0.6759 g CO_2 , 0.1335 g H_2O .

$C_{19}H_{18}Pb$ (453.34). Ber. C 50.29, H 4.00. Gef. C 50.42, H 4.09.

Alkoholische Silbernitrat-Lösung fällt aus der alkoholischen Lösung sofort wie aus Triphenyl-äthyl-blei leuchtend gelbes Silberphenyl-Silbernitrat¹⁶⁾.

Triphenyl-*p*-phenoxyphenyl-blei, $(C_6H_5)_3Pb.(p-C_6H_4.OC_6H_5)$.

Aus $(C_6H_5)_3Pb.Br$ und der Magnesiumverbindung des *p*-Brom-diphenyl-äthers¹⁷⁾. Krystallisiert in mikroskopischen, zu seiegelartigen, als weiße Flocken in der Lösung schwimmenden Krystallagglomeraten vereinten Kryställchen, die bei 127° (unkorr.) schmelzen. Bei 220° beginnt sich die Schmelze zu bräunen und zersetzt sich bei 260° vollständig unter Schwarzfärbung. Ziemlich löslich in Benzol und Chloroform, mäßig löslich in Äther und Benzin, ziemlich schwer löslich auch in heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem. Verhält sich gegen Silbernitrat wie Triphenyl-*p*-xylyl-blei¹⁸⁾.

0.3324 g Sbst.: 0.7305 g CO_2 , 0.1244 g H_2O .

$C_{30}H_{24}OPb$ (607.39). Ber. C 60.87, H 4.09. Gef. C 59.96, H 4.18.

Diphenyl-di-*p*-xylyl blei, $(C_6H_5)_2Pb[C_6H_4(CH_3)_2]_2$.

Zur Darstellung wurde in Äther aufgeschlämmtes¹⁹⁾ Diphenyl-blei-dibromid in überschüssiges *p*-Xylyl-magnesiumbromid eingetragen. Das Diphenyl-bleidibromid²⁰⁾ muß unbedingt ganz frei von Blei(2)-bromid sein, weil sonst Tri-*p*-xylyl-blei entsteht, das aus dem Präparat schwer zu entfernen ist. Das zuerst flüssige, rohe Diphenyl-di-*p*-xylyl-blei erstarrte bald zu einem Krystallbrei, der nach Abpressen auf Ton aus absol. Alkohol umkrystallisiert wurde. Farblose, glänzende, prismatische, derbe Stäbchen mit quadratischer Endbegrenzung, die offenbar dem tetragonalen System angehören. Schmp. 94° (unkorr.), bei etwa 250° Zersetzung unter Bleiabscheidung. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, ziemlich leicht in heißem absol. Alkohol, schwerer in kaltem. Fällt bei zu raschem Abkühlen der alkohol. Lösung leicht ölig aus.

0.3035 g Sbst.: 0.6502 g CO_2 , 0.1225 g H_2O .

$C_{28}H_{28}Pb$ (571.42). Ber. C 58.80, H 4.94. Gef. C 58.43, H 4.51.

¹⁶⁾ E. Krause und M. Schmitz, B. 57, 2155 [1919].

¹⁷⁾ Aus *p*-Dibrom-benzol, Phenol und Ätzkali mit Kupferbronze nach Ullmann.

¹⁸⁾ B. 57, 2163 [1919]. ¹⁹⁾ zwecks glatterer Umsetzung, vergl. B. 49, 1547 [1916].

²⁰⁾ dargestellt nach Pólis, B. 20, 3332 [1887].

Bromierung der zweifach-gemischten Blei-aryle und Blei-alkyl-aryle.

Triphenyl-*p*-tolyl-, Triphenyl-*p*-xylyl-, Triphenyl- α -naphthyl- und Triphenyl-*p*-phenoxyphenyl-blei lieferten bei der Bromierung Triphenyl-bleibromid, das außer durch Analyse und Schmelzpunkt dadurch identifiziert wurde, daß es mit Phenyl-magnesiumbromid Bleitetra-phenyl ergab. Diphenyl-di-*p*-xylyl-blei ergab bei der Bromierung

Diphenyl-*p*-xylyl-bleibromid, $(C_6H_5)_2Pb[C_6H_3(CH_3)_2^{2-5}]_2.Br$.

Das Rohprodukt bildete ein Öl, das nach Zusatz von Alkohol und längerem Stehen im Vakuum-Exsiccator zu einem Krystallbrei erstarrte, der abgesaugt und mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen wurde. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten etwa 80-proz. Alkohol, da die übrigen Lösungsmittel zu leicht lösen. Wetzsteinartige, büschelförmig gruppierte Krystallblättchen mit unscharfer Endbegrenzung, die bei 90° (unkorr.) zu vollkommen klarer Flüssigkeit schmelzen. Von 200° an tritt zunehmende Trübung unter Abscheidung von Bleibromid ein.

0.2942 g Sbst.: 0.0985 g AgBr (nach Carius).

$C_{20}H_{18}PbBr$ (546.27). Ber. Br 14.63. Gef. Br 14.25.

Außer durch die Analyse wurde das Diphenyl-*p*-xylyl-bleibromid noch durch die Umsetzung mit überschüssigem Phenyl-magnesiumbromid identifiziert. Hierbei entstand ausschließlich Triphenyl-*p*-xylyl-blei, das mit dem aus Triphenyl-bleibromid und *p*-Xylyl-magnesiumbromid früher²¹⁾ dargestellten Präparat identisch war.

Diphenyl-cyclohexyl-bleibromid, $(C_6H_5)_2Pb(C_6H_{11})_2.Br$

wurde bei der Bromierung von Triphenyl-cyclohexyl-blei erhalten. Zum Umkrystallisieren des Rohproduktes eignet sich Alkohol oder Benzin. Aus letzterem krystallisiert es in feinen, sternförmig gruppierten, prismatischen Nadeln, die bei 135° (unkorr.) zu klarer, gelblicher Schmelze zusammensinken, die sich gleich darauf trübt und bei 160° lebhaft zersetzt. Allgemein etwas schwerer löslich als die vorige Verbindung.

0.2620 g Sbst.: 0.0940 g AgBr (nach Carius).

$C_{18}H_{21}PbBr$ (524.29). Ber. Br 15.24. Gef. Br 15.27.

Die Umsetzung mit Phenyl-magnesiumbromid lieferte Triphenyl-cyclohexyl-blei vom Schmp. 119—120° (unkorr.) zurück. Der Zersetzungspunkt lag gegenüber dem früher (l. c.) beobachteten etwas höher, bei ungefähr 215°.

Diphenyl-methyl-bleibromid, $(C_6H_5)_2Pb(CH_3)_2.Br$.

Wurde durch Bromieren von Triphenyl-methyl-blei erhalten. Das zuerst erhaltene Öl wurde nach dem Erstarren auf Ton abgepreßt und aus einem Gemisch von Benzin und absol. Alkohol umkrystallisiert. Farblose, glänzende, flache, gestreifte Nadeln, die wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. Schmilzt bei 118° (unkorr.) zu trüber Flüssigkeit, vollständige Zersetzung unter Aufschäumen bei 124°.

0.3581 g Sbst.: 0.1488 g AgBr (nach Carius).

$C_{18}H_{19}PbBr$ (456.32). Ber. Br 17.51. Gef. Br 17.68.

Die Umsetzung mit Phenyl-magnesiumbromid lieferte Triphenyl-methyl-blei zurück. Auch nur ein geringer Gehalt des gemischten Bromids an Triphenyl-bleibromid hätte sich durch die Bildung des in Äther schwerlöslichen und leicht erkennbaren Bleitetra-phenyls bemerkbar machen müssen.

²¹⁾ B. 52, 2153 [1919].

Diphenyl-äthyl-bleibromid, $(C_6H_5)_2Pb(C_2H_5).Br$.

Dargestellt durch Bromieren von Triphenyl-äthyl-blei. Aufarbeitung wie bei der Methylverbindung. Farblose, glänzende, gestreifte, flache, prismatische Nadeln mit oft unscharfer Endbegrenzung. Schmilzt bei 119° (unkorr.) zu trüber Flüssigkeit, die sich bei $130-135^{\circ}$ unter Gasentwicklung zersetzt. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Äther, schwer löslich in kaltem absol. Alkohol, viel leichter in heißem, sehr schwer löslich auch in warmem Benzin.

0.2992 g Sbst.: 0.1189 g AgBr (nach Carius).

$C_{14}H_{18}PbBr$ (470.24). Ber. Br 16.99. Gef. Br 16.91.

Bei der Umsetzung mit Phenyl-magnesiumbromid wurde Triphenyl-äthyl-blei zurückerhalten. Das zuerst durch Gehalt an etwas Brom-benzol flüssige Produkt wurde nach mehrmaligem Umfällen aus Alkohol in schneeweißen, rhombischen, dicken Prismen erhalten, die bei 45° schmolzen²²⁾. Bei 215° begann die Schmelze sich zu trüben und schied bei 240° Blei ab.

Dreifach-gemischtes Blei-alkyl-aryl:

Diphenyl-cyclohexyl-methyl-blei, $(C_6H_5)_2Pb(C_6H_{11})(CH_3)$.

Aus reinem Diphenyl-cyclohexyl-bleibromid und überschüssigem Methyl-magnesiumbromid. Dieser Weg ist der von uns ebenfalls ausgeführten Darstellung aus Diphenyl-methyl-bleibromid und Cyclohexyl-magnesiumbromid vorzuziehen, weil aus dem Methyl-magnesiumbromid nur gasförmige Nebenprodukte entstehen, während sonst Dicyclohexyl, Cyclohexylbromid usw. eingeschleppt werden.

Das Diphenyl-cyclohexyl-methyl-blei ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Es wurde durch Umfällen aus Alkohol, in dem es bei gewöhnlicher Temperatur mäßig löslich ist, gereinigt. Farbloses, dickes Öl, mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln außer wasserhaltigem Alkohol.

0.3803 g Sbst.: 0.6820 g CO_2 , 0.1872 g H_2O .

$C_{16}H_{24}Pb$ (459.39). Ber. C 49.63, H 5.25. Gef. C 48.89, H 5.51.

Bromierung des Diphenyl-cyclohexyl-bleies:

Phenyl-cyclohexyl-methyl-bleibromid, $(C_6H_5)(C_6H_{11})Pb(CH_3).Br$.

Diese Substanz muß wegen ihrer Licht- und Temperatur-Empfindlichkeit besonders vorsichtig behandelt werden. Nach dem vollständigen Verjagen des Äthers im Vakuum-Dunkelexsiccator erhielten wir das Rohprodukt als Krystallbrei, der mit wenig eiskaltem Benzin angerieben und abgesaugt wurde. Das nun schon sehr reine Präparat wurde aus Benzin unter Vermeidung einer Temperatursteigerung von über 70° umkrystallisiert. Kleine, derbe, sternförmig gruppierte, doppelbrechende und farbenzerstreuende Prismen. Schmp. $93-94^{\circ}$ (unkorr.) unter gleichzeitiger vollständiger Zersetzung.

0.3115 g Sbst.: 0.1263 g AgBr (nach Carius). — 0.3265 g Sbst.: 0.2107 g $PbSO_4$.

$C_{12}H_{18}PbBr$ (462.27). Ber. Br 17.29, Pb 44.83. Gef. Br 17.26, Pb 44.09.

²²⁾ Der früher etwas niedriger, zu 42° (unkorr.) angegebene Schmelzpunkt scheint durch spurenweise Verunreinigungen veranlaßt worden zu sein.