

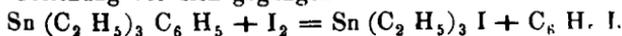
7. A. Ladenburg: Ueber das Zinntriäthylphenyl.

(Eingegangen am 26. Decbr., verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die Analogie des Zinntriäthyljodürs mit einem Alkoholjodür, namentlich sein Verhalten gegen Natrium, welches ich in einer früheren Mittheilung besprochen habe, machten es wahrscheinlich, dass die Wurtz-Fittig'sche Reaction auf dasselbe anwendbar sei. Der Versuch hat dieser Ansicht entsprochen: Lässt man auf ein Gemisch von Brombenzol, Zinntriäthyljodür und trockenem Aether, Natrium einwirken, so ist nach einigen Tagen, ohne dass Temperaturerhöhung bemerkbar wäre, eine grosse Menge von Brom- und Jodnatrium entstanden. Man trennt davon durch Filtriren, wäscht mit Aether und destillirt diesen im Wasserbad ab. Der Rückstand besteht fast ausschliesslich aus Zinntriäthylphenyl, so dass zur Reinigung zwei Destillationen, die zweckmässig in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen werden, genügen.

Das Zinntriäthylphenyl $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5$ ist eine bei 254° unzersetzt siedende farblose Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, deren Dampf bei Gegenwart von Luft theilweise oxydirt wird. Es ist in Aether und absolutem Alkohol leicht, in verdünntem Alkohol schwer und in Wasser nicht löslich. Dasselbe besitzt ein ziemlich starkes Lichtbrechungsvermögen, sein spezifisches Gewicht bei 0° ist 1,2639; es verbrennt mit leuchtender und russender Flamme unter Hinterlassung von metallischem Zinn; alkoholische Silbernitratlösungen werden augenblicklich durch dasselbe reducirt. Rauchende Salpetersäure färbt sich roth und beim Erwärmen entsteht eine sehr lebhaftere Reaction.

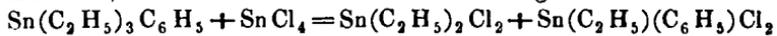
Jod löst sich darin auf, die Farbe verschwindet und es findet Erwärmung statt. Wird auf 1 Molekül $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5$ 1 Molekül Jod angewendet und dieses in kleinen Portionen eingetragen, so destillirt das Product zwischen 180 und 240° . Durch Fractioniren findet man Siedepunkte bei 185 und 230° , ohne dass es gelingt, die entstandenen Körper vollständig von einander zu trennen. Man erreicht dies durch Behandlung mit Kali: das gebildete Zinntriäthyljodür geht dabei in krystallisirendes und sehr hoch siedendes Oxydhydrat über, während das Jodbenzol unverändert bleibt und sich von dem ersteren durch einmalige Destillation trennen lässt. Das letztere wurde durch seinen Geruch, Siedepunkt, sein spezifisches Gewicht und durch das krystallisirende Nitroproduct charakterisirt, während das Zinntriäthyljodhydrat an der Crystallform und durch Ueberführung in das furchtbar riechende, bei 205 bis 208° siedende Chlorid $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ erkannt wurde. Die Zersetzung des Zinntriäthylphenyls war also nach folgender Gleichung vor sich gegangen:



Jodäthyl war bei dieser Reaction nicht entstanden oder wenigstens nicht in nachweislichen Mengen.

Wenn auch einerseits dieses Verhalten des Zinnäthylphenyls ein besonderes Interesse gewährt, insofern es zeigt, dass die Verwandtschaft des Zinn's zu kohlenstoffhaltigen Gruppen in dem Maasse abnimmt, als die Lagerung der Kohlenstoffatome dichter ist, während die des Jods in ähnlichem Verhältniss zunimmt, so schien andererseits durch diese Eigenthümlichkeit jede Aussicht zur Darstellung anderer Zinnphenylverbindungen genommen. Doch bietet sich ein Weg zur Erreichung dieses Ziels in der Einwirkung von Zinnchlorid dar.

Dieser Körper erhitzt sich, wenn er mit dem neuen Zinnradikal gemengt wird, so dass bei Anwendung grösserer Mengen (im Verhältniss der Molekulargewichte) das Zinntriäthylphenyl tropfenweis zu dem Chlorid gebracht werden muss. Man erhitzt dann zweckmässig zum Sieden und lässt erkalten. Die ganze Masse erstarrt; daher die Annahme, dass die Reaction nach der Gleichung:



vor sich gegangen war, und es sich also nur noch um die Trennung der beiden Chloride handeln konnte. Ich habe dazu bis jetzt 2 Wege eingeschlagen; das Fractioniren in einer Wasserstoff-Atmosphäre und die Behandlung mit zur Lösung ungenügenden Mengen verdünnter Salzsäure. Die letzte Methode ist entschieden vorzuziehen, obgleich auch sie zu wünschen übrig lässt. Das Zinnäthylphenylchlorid $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ hinterbleibt als ein Oel, das nur langsam und erst in der Kälte vollständig erstarrt. Zur Reinigung wird es aus Aether umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Es schmilzt bei 45° , verwandelt sich durch Ammoniak in ein Oxyd, das in Aether, Alkohol und Wasser unlöslich, in Säuren aber löslich ist, so dass der Weg zur Darstellung anderer Zinnäthylphenylverbindungen gegeben ist, von denen ich einige in einer ausführlicheren Mittheilung beschreiben werde. Hier will ich noch anführen, dass sich voraussichtlich auch andere Radicale wie Toly, Naphtyl etc. mit dem Zinn auf ähnlichem Wege verbinden lassen und dass sich vielleicht durch Einwirkung von Zinndiäthyljodür und Brombenzol auf Natrium das Zinndiäthylphenyl darstellen lässt, das als Ausgangspunkt zur Gewinnung der Zinndiäthylphenylverbindungen gewählt werden kann.

Mit diesen Verallgemeinerungen der beschriebenen Reaction bin ich augenblicklich beschäftigt.