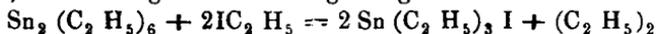


### 8. A. Ladenburg: Ueber einige Reactionen des Stanntriäthyls.

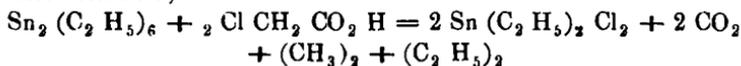
(Schluss zu der Abhdlg. in dies. Ber. III., S. 647; verl. von Hrn. Wichelhaus.)

3. Bringt man zu einer alkoholischen Sublimatlösung einige Tropfen Zinntriäthyl, so fällt sofort flockiges Quecksilberchlorür aus, das bei weiterem Zusatz der Zinnverbindung zu Quecksilber reduziert wird. Stanntetraäthyl zeigt diese Reaction nicht.

4. Jodäthyl ist in der Kälte ohne Einwirkung auf Stanntriäthyl. Werden die beiden Körper im zugeschmolzenen Rohr gegen 220° erhitzt, so erkennt man leicht, dass Zersetzung stattgefunden hat, indem eine Flüssigkeit von weit grösserem Lichtbrechungsvermögen entstanden ist. Beim Oeffnen des Rohrs entweicht ein mit schwach leuchtender Flamme brennbares Gas und der Rückstand besitzt den Geruch, den Siedepunkt und sonstige Eigenschaften des Zinntriäthyljodürs, so dass folgende Zersetzung stattgefunden hat:



5. Wird Zinntriäthyl mit Chloressigsäure schwach erwärmt, so entsteht eine lebhafte Reaction, die von einer starken Gasentwicklung begleitet ist, und zwar entweicht neben Kohlensäure ein mit schwach leuchtender Flamme brennbarer Kohlenwasserstoff. Die rückständige Flüssigkeit färbt sich und wird zuletzt tief braun. Bei der Destillation geht hauptsächlich bei 220° ein sofort krystallisirender Körper über, der durch wässriges Ammoniak einen in Aether, Alkohol und Wasser unlöslichen Niederschlag liefert, welcher Niederschlag aber in warmer verdünnter Salzsäure löslich ist und daraus in schönen Tafeln krystallisirt, die nach dem Trocknen bei 84°,5 schmelzen, also reines Stanntriäthylchlorid sind. Vergeblich habe ich versucht, eine nicht flüchtige Säure nachzuweisen, weshalb ich die Reaction in folgender Weise formulire;



Eine nähere Betrachtung dieser Gleichung zeigt, dass auch Zinntetraäthyl in ähnlicher Weise zerlegt werden muss, was der Versuch bestätigt hat; auch hier beginnt die Reaction bei geringer Temperaturerhöhung, Ströme von Gas entweichen. Der Rückstand besteht fast ausschliesslich aus Stanntriäthylchlorid.

℄ Chloressigäther wird von Stanntriäthyl erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 250° zersetzt. Beim Oeffnen entweichen kohlenstoffhaltige Gase und der Rückstand enthält grosse Mengen schon am Geruch erkennbaren Stanntriäthylchlorid's. Wird derselbe mit Kali gekocht, so scheidet sich beim Erkalten krystallisirtes Zinntriäthyl-oxhydrat aus. Im Filtrat war keine Bernsteinsäure nachweisbar. Das Zinntriäthyl-oxhydrat wurde aus Aether umkrystallisirt und durch seinen Schmelzpunkt (66°) und Siedepunkt (271°) und die Ueber-

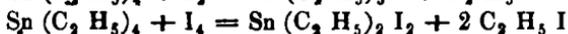
führung in Stanntriäthylchlorid charakterisirt. In einem Versuche waren aus 8 Grm. Zinntriäthyl 6 Grm. Oxyd entstanden.

Zinnteträthyl zersetzt den Chloressigäther erst gegen  $300^{\circ}$ , dabei entsteht Stanndiäthyl- und Stanntriäthylchlorid.

Aus diesen und aus schon früher mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass das Stanntriäthyl in vielen Fällen sich dem Natrium analog verhält und dass die Bindung zwischen den beiden Zinnatomen namentlich durch Halogene leicht gelöst wird. Der entgegengesetzte Fall, die Bildung eines Moleküls mit 2 direkt verbundenen Zinnatomen aus Molekülen die nur 1 Atom Zinn enthalten durch Einwirkung eines Halogens scheint mir sehr unwahrscheinlich, während Frankland\*) eine solche Reaction beschrieben hat. Derselbe hat nämlich bei der Zersetzung des Zinndiäthylmethyls neben Jodmethyl eine Flüssigkeit erhalten, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$  entspricht, so dass die folgende Gleichung ein Bild der Reaction geben würde:



wonach der oben als unwahrscheinlich bezeichnete Fall wirklich eingetreten wäre. Gegen eine solche Umsetzungen spricht übrigens, ausser den von mir gefundenen und oben angeführten Thatsachen das Verhalten des Zinnteträthyls gegen Jod, welches durch folgende Gleichungen ausgedrückt wird:



Da sich das Zinntetramethyl, wie ich früher gezeigt habe\*\*), ebenso verhält, so ist die Annahme der Gleichwerthigkeit von Aethyl- und Methylgruppen in den Zinnverbindungen berechtigt. Dann müsste aber bei dem Frankland'schen Versuch, da kein Jodäthyl entstanden war, zunächst  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{I}$  und dann  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$  aufgetreten sein. Da Frankland das Reactionproduct nicht destillirte, überhaupt keine Garantie hatte, ein chemisches Individuum unter Händen zu haben, so war die Ansicht nicht unzulässig, die von Frankland analysirte Substanz sei ein Gemenge von Zinndiäthylmethyljodür und Zinndiäthyljodid gewesen, womit die angegebenen Verbrennungen sehr gut, die Zinn- und Jodbestimmungen dagegen gar nicht stimmen.

Ich habe deshalb Franklands Versuche wiederholt, aber leider mit ungünstigem Erfolg, obgleich ich mich streng an die Vorschriften hielt. Das Product der Einwirkung von Zinkmethyl auf Zinndiäthyl-

\*) Ann. Ch. Ph. CXI. 44.

\*\*) Ann. Ch. Ph. Suppl. VIII. Dort ist nur die Ueberführung von  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  in  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{I}$  nachgewiesen; ich habe jetzt grössere Mengen von  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$  aus  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  dargestellt.

jodid hatte keinen constanten Siedepunkt, so dass ich nur eine geringe Menge einer gegen  $145^{\circ}$  siedenden Flüssigkeit erhielt, die bei der Einwirkung von Jod, im molekularen Verhältniss neben Jodmethyl eine zwischen  $204$  und  $208^{\circ}$  siedende Flüssigkeit gab, welche  $41,2\%$  Jod enthielt, während die Formel  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{I}$   $40\%$  und die Formel  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$   $41,9\%$  verlangt. Leider war die mir zu Gebot stehende Menge zu weiterer Reinigung zu gering, so dass ich aus meinen Versuchen keinerlei Schlüsse ziehen kann. Auch konnte ich kaum hoffen, durch Wiederholung bessere Resultate zu erlangen da auch Morgunoff\*) schon früher auf ähnliche Schwierigkeiten gestossen ist. Ich glaube aber durch die in der vorhergehenden Notiz beschriebene Methode zur Darstellung von Zinnverbindungen mit gemischten Radicalen ein Mittel zur Darstellung des Stanndiäthylidimethyls in grösseren Mengen zu besitzen und denke später auf diese Frage nochmals zurückzukommen. Hier will ich noch erwähnen, dass auch Löwig\*\*) und Cahours\*\*\*) Körper von der Formel  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$  beschreiben, deren Eigenschaften weder untereinander, noch mit denen der Frankland'schen Verbindung harmoniren, und dass ich schon früher gezeigt habe†), dass nach Cahours Methode die Verbindung  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$  nicht entsteht, so dass man vielleicht bald diesen Körper aus der Reihe der existirenden streichen kann, ohne dass man, Strecker's Vorschlag folgend ††), nöthig hätte, dafür ein Oxyjodid einzuführen.

### 9. V. v. Richter: Ueber die Einwirkung des Cyankalium's auf Bromnitrobenzol.

(Eingegangen am 27. Decbr; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In der Absicht, einige Uebergänge von den Benzolderivaten mit zwei Gruppen zu den Toluolderivaten festzustellen, wählte ich die drei isomeren Bromnitrobenzole  $\text{C}_6\text{H}_4$   $\left. \begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{NO}_2 \end{array} \right\}$  um das Brom durch Carboxyl zu ersetzen, und so die entsprechenden drei Nitrobenzoesäuren zu erhalten. Ich nahm zunächst das Bromnitrobenzol, welches aus dem Dinitrobenzol vermittelst des sogenannten Paranitranilin erhalten wird; es war nach den bestehenden Untersuchungen zu erwarten, dass aus demselben das dritte Nitrophenol und vielleicht auch die dritte Nitrobenzoesäure zu erhalten wären. Kohlensäure und Natrium

\*) Zeitsch. Ch. 1867. 369.

\*) Ann. Ch. Pharm. LXXXIV. 308.

\*\*\*) ibid. CXIV. 354.

†) Diese Berichte 1870, 353.

††) Ann. Ch. Pharm. CV. 306.