

135. B. Aronheim: Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Zinnphenylchlorid.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 17. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit ¹⁾ beschrieb ich die Darstellung einer Reihe von Zinnphenylverbindungen, die in ihrer Zusammensetzung den beiden Typen $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{R}$, R_n und $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{R}$, entsprachen, und ich machte darauf aufmerksam, dass die Zinndiphenylderivate sowohl durch Einwirkung von Natriumamalgam als auch durch Behandlung mit Ammoniakgas in Zinntriphenylabkömmlinge übergeführt werden können. Die durch jene Umwandlungen nahe gelegten Schlussfolgerungen über die Stabilität dieser Verbindungen werden durch die hier zu beschreibende Einwirkung der salpetrigen Säure auf Zinndiphenylchlorid bestätigt. Auch diese Reaction gestattet eine Ueberführung der diphenylirten in die triphenylirten Verbindungen des Zinns und liefert als Hauptprodukt Zinntriphenylchlorür.

Die Ausführung des Versuches geschah in folgender Weise:

7 g Zinndiphenyldichlorid, in der 4 bis 5 fachen Menge Eisessig gelöst, wurden allmählig mit 9.8 g einer 18 procentigen Lösung von salpetrigsaurem Natron versetzt (ein Mol. NaNO_2 auf ein Mol. $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$); der Lösung wurde sodann nach mehrstündigem Stehen in der Kälte so viel Wasser zugefügt, bis auf weiteren Zusatz keine Trübung mehr eintrat. Der hierbei erhaltene, weisse, gallertförmige Niederschlag wurde nach dem Filtriren und Auswaschen mit Wasser noch feucht mit Aether behandelt. Ungelöst blieb nur wenig Zinnphenyloxyd; die Aetherlösung hinterliess nach dem Trocknen mit Chlorcalcium beim freiwilligen Eindunsten in der Kälte 4.4 g prachtvoller, nur schwach gefärbter Krystalle vom Schmelzp. 103° . Dieselben gaben nach einmaligem Umkrystallisiren, wobei der Schmelzp. auf 105° stieg, nicht mehr die Liebermann'sche Reaction auf Nitrosokörper und erwiesen sich als stickstofffrei.

Ihre Analyse ²⁾ ergab folgende Resultate: 0.3089 g Subst. lieferten 0.1221 g $\text{SnO}_2 = 31.09$ pCt. Zinn und 0.1207 g Chlorsilber = 9.66 pCt. Chlor.

Die Formel $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ verlangt 30.69 pCt. Zinn und 9.23 pCt. Chlor. Der Schmelzpunkt des Zinntriphenylchlorids wurde früher von mir zu 106° angegeben.

¹⁾ Liebig's Annalen 194, 145. Auszug aus der Habilitationsschrift zu München.

²⁾ Dieselbe war durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, genaues Neutralisiren mit Salpetersäure und Filtration der siedenden Flüssigkeit in früher beschriebener Weise ausgeführt.

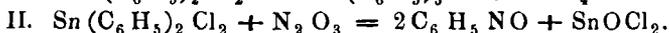
Es blieb demnach kein Zweifel, dass die bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Zinnphenylchlorid erhaltene Verbindung mit dem früher beschriebenen Zinntriphenylchlorid identisch war. Ausser dieser Verbindung mussten indess noch anderweitige Reactionsprodukte entstanden sein, und es schien deren Auffindung für die Erklärung der Reaction erforderlich. Diese Nebenprodukte konnten nur in der ursprünglichen, essigsäuren Lösung gesucht werden, aus welcher durch Wasserzusatz das Zinntriphenylchlorid gefällt war.

Beim Neutralisiren der Essigsäure durch Natriumcarbonat entstand in diesem Filtrate ein reichlicher Niederschlag von Zinnoxid ohne von demselben abzufiltriren, konnte man die organischen Nebenprodukte durch Schütteln mit Aether extrahiren.

Die schwach grün gefärbte Aetherlösung gab die charakteristischen, von Baeyer ¹⁾ beschriebenen Reactionen des Nitrosobenzols; auch zeigte eine Probe der Lösung beim Eindunsten in der Kälte den stechenden, zum Niessen reizenden Geruch dieser Verbindung. An eine Reindarstellung des bisher noch nicht isolirten Nitrosobenzols konnte auch hier nicht gedacht werden, da sich dasselbe bekanntlich mit den Lösungsmitteln verflüchtigt.

Ausser dem Nitrosobenzol liessen sich anderweitige organische Verbindungen unter den Reactionsprodukten nicht mehr auffinden.

Mit Sicherheit nachgewiesen wurde demnach die Entstehung des Zinntriphenylchlorids, des Nitrosophenols und einer anorganischen Zinnverbindung, welche durch Soda als Zinnoxid gefällt wird; als Produkt einer Nebenreaction bildete sich ausserdem eine geringe Menge von Zinnphenyloxyd. Im Wesentlichen zerfällt daher der Process in zwei, unabhängig von einander verlaufende Reactionen, deren eine zur Entstehung des Zinntriphenylchlorids führt, während das Nitrosobenzol das Produkt der zweiten Reaction ist. Durch folgende Gleichungen lassen sich diese Vorgänge versinnlichen:



Da nun aus 7 g Zinndiphenyldichlorid 4.4 g Zinntriphenylchlorid erhalten werden, und somit 85 pCt. des angewandten Zinnphenylchlorids in diesem Sinne zerfallen, so ist die durch Gleichung I ausgedrückte Reaction als die Hauptreaction zu betrachten. Dieselbe lässt sich aus diesem Grunde auch als zweckmässigste Darstellungsweise des Zinntriphenylchlorids verwerthen.

Vergleicht man indess diese neue Ueberführung der Zinndiphenylverbindungen in Zinntriphenylderivate mit den beiden früher von mir beschriebenen, in gleichem Sinne verlaufende Reactionen, so wird es dadurch unzweifelhaft, dass die Zinntriphenylderivate als die bestän-

¹⁾ Diese Berichte VII, 1638.

digste Verbindungsform des Zinns mit dem Benzolreste anzusehen sind. Dem gegenüber erscheint es befremdlich, dass bei directer Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Quecksilberdiphenyl nur Repräsentanten der Zindiphenylreihe auftreten; vielleicht wird es noch gelingen unter den Nebenprodukten der Darstellung des Zindiphenylchlorids das entsprechende triphenylirte Derivat aufzufinden. Jedenfalls wird auch schon die hier besprochene Darstellungsweise es gestatten, die bisher aus Mangel an Substanz noch nicht näher untersuchte Reihe der Zinntriphenylabkömmlinge näher zu untersuchen. Zum Studium gerade dieser Körpergruppe fordern die nahen Beziehungen auf, durch welche das Oxyhydrat dieser Reihe ($\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{OH}$) mit dem analog constituirten Triphenylcarbinol ($\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{OH}$) verknüpft wird.

München, den 15. März 1879.

136. J. König-Weisberg: Ueber die Einwirkung von Chlorgas auf Barythydrat und Strontianhydrat.

(Eingegangen am 17. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

II. Einwirkung von Chlor auf Strontianhydrat mit verschiedenem Wassergehalte.

1) Strontiankrystalle wurden bei gelindem Feuer so weit entwässert, dass der erhaltene Rückstand die Zusammensetzung SrO 70.22; SrCO_3 15.22; H_2O 14.56 pCt. hatte, woraus sich die Formel $\text{SrO}_2\text{H}_2 + 0.19\text{H}_2\text{O}$ berechnet. Als das erhaltene Produkt der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt wurde, erfolgte eine Gewichtszunahme von nur 0.68 pCt. Weitere Einwirkung des Gases vermochte keine Gewichtsvermehrung hervorzurufen.

Wir sehen also, dass auch hier trockenes Stontiumhydroxyd SrO_2H_2 von trockenem Chlorgase nicht afficirt wird.

2) Strontiankrystalle wurden so weit entwässert, dass der Rückstand die Zusammensetzung $\text{SrO}_2\text{H}_2 +$ etwa $5\text{H}_2\text{O}$ hatte. Dasselbe wurde der Einwirkung des Chlorgases unterworfen, jedoch nur kürzere Zeit; nach etwa einer halben Stunde wurde das Ueberleiten des Gases unterbrochen. Es erfolgte eine Gewichtszunahme von 19.56 pCt.

100 Th. des erhaltenen Produktes sollen hiernach enthalten 16.36 pCt. Chlor.

Die Bestimmung des activen Chlors ergab 5.74 pCt.; das wirksame Chlor beträgt also 35.08 pCt. von der Gesamtmenge des aufgenommenen Chlors.

Die Bestimmung des als unterchlorige Säure und Chlormetall vorhandenen Chlors ergab 14.99 pCt.