

von Salpetersäure und Schwefelsäure eintritt¹⁾, und vermuthet die Bildung einer Nitroschwefelsäure. Da die Nitrirungen mit dieser Nitroschwefelsäure bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure vor sich gehen, ist es wiederum zweifelhaft, ob die Verschiebung der Isomeren, die Nölting bei der Nitrirung in viel Schwefelsäure des Oefteren beobachtet hat, einer chemischen Verbindung von Salpetersäure und Schwefelsäure oder der Masse des Lösungsmittels zuzuschreiben ist.

Ueber die hier angedeuteten Versuche werde ich in einer demnächst erscheinenden Arbeit ausführlicher berichten. Ich beabsichtige, ausser aromatischen Amininen, auch Kohlenwasserstoffe, überhaupt Typen der wichtigsten aromatischen Körperklassen, der Nitrirung in verschiedenen Lösungsmitteln zu unterziehen.

Darmstadt, den 14. August 1902.

554. P. Pfeiffer: Einwirkung von Jodäthyl auf Kaliumstannit.

(Eingegangen am 15. August 1902.)

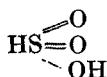
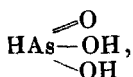
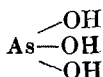
Vor Kurzem hat Hantzsch²⁾ wahrscheinlich gemacht, dass in den Lösungen von Germano-, Stanno- und Blei-Hydroxyd in Alkali nur ein Wasserstoffatom dieser Hydroxyde durch Alkalimetall ersetzt ist, dass dieselben gegenüber starken Basen also den Charakter einbasischer Säuren haben. Gleichzeitig suchte er die Annahme zu begründen, dass die zugehörigen Alkalisalze,



zum Typus der Ameisensäuren Salze gehören, sich also von den

Säuren $\text{HGe}^{\text{IV}}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$, $\text{HSn}^{\text{IV}}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$, $\text{HPb}^{\text{IV}}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$ mit vierwerthigem Metall

ableiten. Entsprechend dieser Ansicht würden demnach obige Hydroxyde zu den tautomeren Substanzen gehören, also in eine gewisse Parallele kommen zur arsenigen und schwefligen Säure, denen man bekanntlich die tautomeren Formeln:



zuschreibt.

¹⁾ Die Erwärmung ist nach meinen Beobachtungen am stärksten, wenn wasserfreie Salpetersäure und wasserfreie Schwefelsäure gemischt werden.

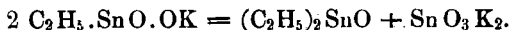
²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. **30**, 289 [1902].

Während nun die beiden letzteren Säuren und ihre Salze nur in einer Form existiren, kennt man Alkylderivate beider Formen, und bemerkenswerther Weise entstehen durch Einwirkung von Jodalkyl auf die Alkalisalze gerade diejenigen Alkylierungsproducte, welche einen Alkylrest an Arsen oder Schwefel gebunden enthalten, sich also von den Säuren $\text{HAsO}(\text{OH})_2$ und $\text{HSO}_2(\text{OH})$ ableiten. In Analogie hierzu könnte man nun auf Grund der Hantzsch'schen Theorie erwarten, aus den Alkali-Germaniten, -Stanniten und -Plumbiten mit Jodalkylen die Verbindungen R. GeO.OH , R. SnO.OH und R. PbO.OH zu erhalten, und deren Bildung würde die Annahme von Tautomerie bei den Hydroxyden von Ge, Sn und Pb durchaus gerechtfertigt erscheinen lassen.

Es liegt nun in der That eine ältere Notiz von G. Meyer¹⁾ vor, der durch Einwirkung von Jodmethyl auf die alkalische Lösung von Stannohydroxyd Monomethylzinnssäure, $\text{CH}_3.\text{SnO.OH}$, erhalten haben will, ähnlich wie er aus Kaliumarsenit und Jodmethyl Methylarsinsäure²⁾ gewann. Jedoch bietet das Meyer'sche Product durchaus keine Garantie für Einheitlichkeit und lässt die angegebene Zinnbestimmung ersichtlich ebenso gut auf SnO_2H_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{SnO}$ oder ein Gemisch aller dieser Körper schliessen. Diese Angabe wurde daher zunächst nachgeprüft; über das gewonnene Resultat wird später berichtet werden³⁾.

Unerwartet verläuft die Einwirkung von Jodäthyl auf Kaliumstannit. Zu einer stark alkalischen Lösung von Stannohydroxyd wird Jodäthyl gegeben und darauf soviel Alkohol, dass eine klare Flüssigkeit entsteht. Erhitzt man Letztere nunmehr einige Stunden am Rückflusskühler (bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt), dampft den Alkohol ab und leitet dann Kohlendioxyd ein, so fällt ein weisses Pulver nieder, welches im Wesentlichen aus Zinndiäthylloxyd, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnO}$, besteht. Statt der erwarteten Aethylzinnssäure ist also Diäthylzinnoxyd entstanden, und zwar in einer Ausbeute von etwa 50 pCt. (bezogen auf Jodäthyl).

Am einfachsten erklärt man sich meines Erachtens die Bildung dieses Körpers wohl so, dass zunächst normaler Weise äthylzinnsaures Kalium entsteht, dass Letzteres sich aber unter der Einwirkung des Alkalis umsetzt in Diäthylzinnoxyd und zinnsaures Kalium:

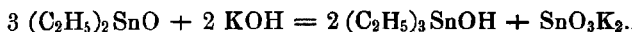


¹⁾ Diese Berichte 16, 1442 [1883].

²⁾ Siehe auch Klinger, Kreutz, Ann. d. Chem. 249, 149 [1888].

³⁾ Es sei hier schon bemerkt, dass sich sowohl $(\text{CH}_3)_2\text{SnO}$ als auch $\text{CH}_3.\text{SnO.OH}$ bilden; durch Einwirkung von Bromwasserstoff können aus ihnen leicht die Bromide rein isolirt werden.

Diese Annahme wird unterstützt durch die von Cahours¹⁾ beobachtete Reaction, nach der Diäthylzinnoxid bei der Destillation mit Alkali Triäthylzinnhydroxyd und zinnsaures Kalium liefert:



Bemerkenswerth bei der neuen Bildungsweise des Diäthylzinnoxids ist noch der leicht erfolgende Uebergang des zweiwerthigen Zinnderivats, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ in ein solches des vierwerthigen Zinns und die Thatsache, dass bei diesem Process sich keine Triäthylverbindungen bilden, welche bei der Darstellung der Diäthylkörper nach der Methode von Cahours²⁾ sehr lästig werden.

Experimentelles.

Zu einer Lösung von 23 g Kali in 150 ccm Wasser fügt man langsam unter stetigem Schütteln eine Auflösung von 15 g Zinnchlorür in 50 ccm Wasser, filtrirt von dem gebildeten, geringfügigen, schwarzen Niederschlag ab, giebt zum Filtrat 10 g Jodäthyl und so viel Alkohol, dass die Jodäthylschicht verschwunden ist, und erhitzt dann die klare Flüssigkeit 6–8 Stunden lang auf dem Wasserbade. Darauf wird der grösste Theil des Alkohols abdestillirt³⁾ und Kohlendioxyd in die noch warme Lösung eingeleitet. Sobald sich ein reichlicher, weisser, pulvriger Niederschlag abgesetzt hat, wird abfiltrirt; aus dem Filtrat können durch nochmaliges Einleiten von Kohlendioxyd in der Wärme neue Mengen des Pulvers gewonnen werden; man setzt dieses Verfahren so lange fort, bis sich eine schleimige, schwer filtrirbare Masse abscheidet. Insgesamt werden so etwa 3 g des weissen Pulvers erhalten; wie aus Folgendem ersichtlich ist, besteht dasselbe zum überwiegenden Theile aus Diäthylzinnoxid.

1. Wird das Pulver in Jodwasserstoffsäure gelöst, die Lösung dann ausgeäthert und der Aetherauszug verdunsten gelassen, so hinterbleibt eine zunächst dunkelgefärbte, krystallinische Masse. Letztere wird zur Reinigung in wenig Methylalkohol aufgenommen und mit Wasser wieder ausgefällt. Nach mehrmaligem Wiederholen dieses Processes erhält man schwach gelblich gefärbte Nadeln, die bei 44–45° schmelzen. Der Schmelzpunkt des Diäthylzinnjodids, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnJ}_2$ (weisse Nadeln), liegt bei 44.5°.

¹⁾ Ann. d. Chem. 114, 355 [1860].

²⁾ In der Lösung befinden sich etwa auf 1 Mol. $\text{Sn}(\text{OH})_2$, 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und 4.2 Mol. KOH.

³⁾ Erwähnt sei, dass beim Abdampfen des Alkohols ein ganz eigenartiger Geruch auftritt.

2. Wird das Pulver mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure erwärmt, so tritt der ausserordentlich charakteristische Geruch der Diäthylzinnhalogenide auf. Zur Darstellung des Diäthylzinnchlorids kann man zwei Wege einschlagen. Entweder wird das Pulver bei gewöhnlicher Temperatur in überschüssiger Salzsäure gelöst und dann die Flüssigkeit ausgeäthert, oder aber das Oxyd mit so wenig concentrirter Salzsäure erwärmt, dass sich geschmolzenes Chlorid absetzt, welches beim Abkühlen bald zu einer krystallinischen, weissen Masse erstarrt. Beide Producte sind identisch und schmelzen bei 74° (nach dem Erstarren der Schmelze gewöhnlich wieder bei 74°); sie lassen sich leicht sublimiren und erscheinen so in Gestalt langer, glänzender, farbloser Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 84° liegt. An der Luft werden diese Nadeln bald matt (nicht aber im Exsiccator), wobei der Schmelzpunkt auf 74° sinkt¹⁾. Lässt man letzteres Product einige Stunden im Exsiccator liegen, so beobachtet man, wie dasselbe etwas zusammenbackt (Wasserabgabe) und dann wiederum bei etwa $72 - 74^{\circ}$ schmilzt.

Ganz dasselbe Verhalten zeigte eine zum Vergleich nach den Angaben von Cahours dargestellte Probe von Diäthylzinnchlorid²⁾, sodass an der Identität beider Körper nicht zu zweifeln ist³⁾. Dem reinen Diäthylzinnchlorid kommt demnach der Schmp. 84° ⁴⁾ zu, und entsteht aus demselben das bei 74° schmelzende Product nach Obigem unter Aufnahme von Wasser.

Aus 0.7 g des weissen Pulvers konnten insgesamt 0.76 g Chlorid gewonnen werden, was einer Ausbeute von 77 pCt. entspricht und zeigt, unter Berücksichtigung der grossen Flüchtigkeit des Chlorids, dass die erstere Substanz der Hauptsache nach aus Diäthylzinnchlorid besteht.

3. Das nach 2. gewonnene Chlorid giebt mit Pyridin ein charakteristisches Additionsproduct in Form durchsichtiger, glänzender, grosser Prismen, die an der Luft bald zerfallen und den richtigen Schmelzpunkt von etwa 130° zeigen⁵⁾. Die Ausbeute betrug aus 0.5 g rohen (nicht sublimirten) Chlorid etwa 0.61 g, also 75 pCt. der berechneten Menge.

1) Werden die sublimirten Nadeln aus gewöhnlichem Aether umkrystallisirt, so sinkt der Schmelzpunkt ebenfalls auf 74° .

2) Auch bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse herrscht vollständige Uebereinstimmung.

3) Ann. d. Chem. 114, 356 [1860].

4) s. a. Ladenburg, Ann. d. Chem. Spl. 8, 70 [1872].

5) Werner und Pfeiffer, Zeitschr. für anorgan. Chem. 17, 93 [1898].

4. Eine Chlorbestimmung des Chlorids (ausgeführt nach den Angaben Ladenburg's) ergab Folgendes:

0.1294 g Sbst.: 0.1504 g AgCl.

Sn(C₂H₅)₂Cl₂. Ber. Cl 28.65. Gef. Cl 28.73.

Nach den Angaben von Cahours ist Dimethylzinnoxyd in Kalilauge unlöslich; das ist in der That bei dem getrockneten Product der Fall. Versetzt man aber die wässrige Lösung eines Diäthylzinnsalzes mit Kalilauge, so fällt zunächst ein weisser Niederschlag aus, der sich aber nunmehr im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht auflöst. Ein derartiges Verhalten ist bekanntlich für manche Metallhydrate charakteristisch.

Augenblicklich wird die Einwirkung von Jodalkylen auf Kaliumplumbit und Kaliumantimonit näher studirt.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im August 1902.

555. Franz Sachs und Alfred Röhmer: Ueber Triketone. II. Methylphenyltriketon (Phenyltriketobutan).

[Mittheilung aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen von Hrn. F. Sachs in der Sitzung vom 23. Juni 1902.)

Vor einem Jahre beschrieben Franz Sachs und H. Barschall¹⁾ das erste und einfachste Triketon der aliphatischen Reihe, nachdem schon seit längerer Zeit das Diphenyltriketon²⁾ bekannt war. Das Triketopentan wurde auf folgendem Wege erhalten. Acetylaceton wurde mit Nitrosodimethylanilin in alkoholisch-alkalischer Lösung condensirt und die erhaltene Verbindung mit Mineralsäuren gespalten. Auf diesem Wege gelingt es, wie früher in einer Reihe von Arbeiten gezeigt wurde, die Methylengruppe durch die Ketogruppe zu ersetzen.

Wir haben nun jetzt das noch fehlende Zwischenglied, das gemischt aliphatisch-aromatische Triketon, nach demselben Verfahren dargestellt, indem wir von Benzoylaceton ausgingen. Wir erhielten zunächst daraus durch Combination mit Nitrosodimethylanilin das *p*-Dimethylamidoanil des Methylphenyltriketons, CH₃.CO.C [:N.C₆H₄.N(CH₃)₂].CO.C₆H₅, und alsdann durch Spaltung mit Mineralsäuren das neue Triketon, CH₃.CO.CO.CO.C₆H₅, selbst. Dieses ist in seinen Eigenschaften der Dimethylverbindung im Ganzen sehr ähnlich, unterscheidet sich aber in einigen Punkten von ihm, so vor

¹⁾ Diese Berichte 34, 3047 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 23, 3379 [1890].