

extractes mit Wasser eine kleine Menge krystallisirtes Phloroglucin gewinnen, welches den Schmp. 213—215^o und die betreffenden Farbenreactionen mit Eisenchlorid und mit Anilinnitrat und Kaliumnitrit zeigte.

C₆H₆O₃. Ber. C 57.12, H 4.81.
Gef. » 57.06, » 4.74.

Agric.-chem. Laboratorium der Universität Göttingen.

50. P. Pfeiffer und K. Schnurmann: Beitrag zur Darstellung von Alkyl- und Aryl-Zinnverbindungen.

(Eingeg. am 13. Januar 1904: mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Im Folgenden wird eine bequeme Methode angegeben werden, nach der man, ausgehend von den betreffenden Metallhalogeniden, leicht die verschiedenartigsten Alkyl- und Aryl-Metallverbindungen darstellen kann. Lässt man nämlich bei gewöhnlicher oder höchstens Wasserbad-Temperatur Grignard'sches Reagens auf gewisse Metallhalogenide einwirken, so erfolgt, gemäss der allgemeinen Reaktionsgleichung:



Ersatz der Halogenatome durch Alkyl- resp. Aryl-Reste. Bisher wurde diese Reaction auf Zinn- und Antimon-Halogenide angewandt, jedoch werden sicherlich die Salze anderer Metalle, wie z. B. die von Blei¹⁾ und Wismuth analog reagiren. Versuche in dieser Richtung sind im Gang²⁾.

In dieser Mittheilung soll zunächst die Darstellung von Tetra-äthylzinn, Tetraphenylzinn und Tribenzylzinnchlorid beschrieben werden. Die beiden ersteren Körper sind schon vor längerer Zeit³⁾, allerdings nach bei weitem umständlicheren Methoden, erhalten worden. Benzylzinnverbindungen sind neu; sie werden augenblicklich

¹⁾ Wie nach Absendung des Manuscripts gefunden wurde, giebt auch Bleichlorid mit Grignard'schen Reagens leicht Alkylverbindungen.

Pfeiffer.

²⁾ Hr. W. Dilthey bittet mich, um eine vorläufige Mittheilung zu vermeiden, mitzuthellen, dass er durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf Phenylmagnesiumbromid, Monophenyl- und Triphenyl-Siliciumkörper erhalten hat.

³⁾ Collie, Phil. mag. 22, 45 [1886]; Frankland, Soc. 35, 130; Frankland, Ann. d. Chem. 111, 46; Buckton, Ann. d. Chem. 109, 225; 112, 223; Polis, diese Berichte 22, 2917 [1889].

eingehend untersucht. Erwähnt sei ferner, dass bei Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Aethylmagnesiumjodid unter anderem Triäthylantimonchlorid entsteht ($\text{SbCl}_5 + 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ} = \text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2 + 3 \text{MgClJ}$), welches als Jodid in Form langer, farbloser, prismatischer Nadeln von dem in der Literatur angegebenen Schmp. 70.5° isolirt wurde.

Experimentelles.

1. Darstellung von Tetraäthylzinn.

Zur Darstellung des Tetraäthylzinns verfährt man am besten folgendermaassen: 20 g Bromäthyl werden in etwa 80 ccm absolutem Aether gelöst und 4.5 g Magnesiumband zugegeben. Nachdem sich das Magnesium aufgelöst hat, giebt man nach und nach in kleinen Portionen 10 g Zinntetrabromid hinzu und kocht hierauf eine Stunde lang am Rückflusskühler; dann versetzt man nach dem Erkalten die Masse mit Wasser und verdünnter Salzsäure, und trocknet die ätherische Schicht mit Chlorcalcium. Beim Fractioniren derselben erhält man etwa 3.7 g einer bei 175—177° siedenden Flüssigkeit, die nur ganz schwach nach Triäthylzinnbromid riecht (Letzteres hat einen ausserordentlich scharfen, charakteristischen Geruch). Nochmaliges Fractioniren ergibt ein analysenreines Product von Sdp. 175°, welches laut Analyse und seinem sonstigen Verhalten Tetraäthylzinn ist. Die Ausbeute, bezogen auf Zinntetrabromid, beträgt etwa 70 pCt.; Ersatz des Zinntetrabromids durch die bezügliche Menge an Zinntetrachlorid verändert die Ausbeute nicht (gefunden 73 pCt.).

Erheblichere Verminderung der angegebenen Menge von Bromäthyl, welche etwa doppelt so gross ist als die nach der Reaktionsgleichung berechnete, bewirkt, dass neben Tetraäthylzinn reichlichere Mengen der scharf riechenden Triäthylverbindung entstehen, sodass dann häufiges Fractioniren zur Reindarstellung nothwendig ist. Wird in letzterem Falle die ätherische Schicht mit Kaliumcarbonat getrocknet, so gewinnt man beim Fractioniren ein klares Destillat, etwa bei 160—190° siedend, aus welchem sich allmählich schön klare, durchsichtige Krystalle absetzen, vom Schmp. 120°; diese geben mit Jodwasserstoffsäure oder Salzsäure unter gleichzeitiger Kohlensäure-Entwickelung ein charakteristisch nach Triäthylzinnhalogeniden riechendes Oel, bestehen also aus Triäthylzinncarbonat, welches sich durch Einwirkung von K_2CO_3 auf $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnBr}$ gebildet hat und demnach leicht flüchtig ist.

0.2999 g Sbst.: 0.4488 g CO_2 , 0.2331 g H_2O .

Ber. C 41.02, H 8.53.

Gef. » 40.82, » 8.74.

2. Darstellung von Tetraphenylzinn.

20 g Brombenzol werden mit absolutem Aether versetzt, 3 g Magnesiumband hinzugegeben und, sobald sich Letzteres (beim Kochen) aufgelöst hat, tropfenweise bei gewöhnlicher Temperatur 5 g Zinntetrachlorid zugefügt. Man kocht dann etwa zwei Stunden lang am Rückflusskühler, oder lässt etwa einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, zerlegt die entstandene Masse mit Wasser und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Der in grosser Menge abgeschiedene, weisse, pulvrige, in Aether schwer lösliche Körper, wird abfiltrirt und auf der Thonplatte getrocknet. Er schmilzt bei etwa 192° und besteht der Hauptsache nach aus dem gesuchten Tetraphenylzinn. Ausbeute an Rohproduct 6.7 g = 81 pCt. der theoretischen Menge, bezogen auf Zinntetrachlorid. Durch Umkrystallisiren aus Pyridin erhält man reines Tetraphenylzinn in farblosen, glänzenden, prismatischen Nadeln vom Schmp. 220° , dessen Eigenschaften mit denen des Polis'schen Körpers (Schmp. 225°) übereinstimmen. Die Ausbeute an vollständig reinem Product betrug 57 pCt.

Aus der beim Versetzen des Reactionsproductes mit Wasser gebildeten ätherischen Schicht lässt sich noch etwas $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ isoliren; ausserdem ist darin noch in geringer Menge ein niedrig schmelzender Körper vorhanden, der aber noch nicht näher untersucht wurde. Wird an Stelle von Zinntetrachlorid Zinntetrabromid genommen, so verläuft die Reaction durchaus analog.

0.2100 g Sbst.: 0.0747 g SnO_2 (Zersetzen der Substanz mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr).

Ber. Sn 27.65. Gef. Sn 28.0.

3. Darstellung von Tribenzylzinnchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_3\text{SnCl}$.

Die besten Ausbeuten an diesem Körper erhält man auf folgende Weise: Aus 20 g Benzylchlorid und 3 g Magnesium wird eine ätherische Lösung von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Mg} \cdot \text{Cl}$ hergestellt, dieselbe dann mit Eis abgekühlt und tropfenweise Zinntetrachlorid zugegeben. Das Gemisch lässt man dann etwa einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, versetzt mit Wasser und verdünnter Salzsäure und trocknet die ätherische Schicht mit Chlorcalcium. Nach dem Abdestilliren des Aethers erstarrt die restirende Flüssigkeit bald zu einem weissen Krystallkuchen, der abgesaugt wird. Das abgesaugte Oel kann dadurch, dass man die bis 150° flüchtigen (geringfügigen) Bestandtheile desselben abdestillirt, leicht durch Abkühlen mit Eis wieder zum Erstarren gebracht und so die Ausbeute an dem gewünschten Körper noch vergrössert werden. Im ganzen erhält man etwa 5 g festes Rohproduct¹⁾,

¹⁾ Wird Zinntetrachlorid bei gewöhnlicher Temperatur zugegeben und vor dem Zufügen von Wasser das Gemenge längere Zeit gekocht, so entstehen reichliche Mengen von Bibenzyl.

welches aus hochsiedendem Ligroin, worin es in der Wärme gut, in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisiert wird, unter Beobachtung der Vorsicht, dass nicht über Wasserbadtemperatur erhitzt wird, da sonst partielle Zersetzung eintritt. Es bilden sich so durchaus einheitliche, glänzende, weisse Nadeln, die unter vorübergehendem Erweichen bei etwa 127—130° schmelzen und laut Analyse aus Tribenzylzinnchlorid bestehen. An analysenreinem Product wurden etwa 2 g gewonnen.

Das Tribenzylzinnchlorid ist nicht unzersetzt destillierbar; es ist sehr leicht löslich in Pyridin, Aceton, Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, schwer in leicht siedendem Ligroin und absolutem Alkohol und unlöslich in Wasser. Kocht man das Chlorid in wässriger Aufschlammung mit Ammoniak oder Soda, so bildet sich unter Chlorverlust ein aus Ligroin gut krystallisirender Körper, der wohl $(C_6H_5.CH_2)_3Sn.OH$ ist.

Analyse: Der Chlorgehalt wurde nach dem Zersetzen der Substanz mit Soda titrimetrisch bestimmt.

0.1859 g Sbst.: 0.3991 g CO_2 , 0.0680 g H_2O . — 0.2676 g Sbst.: 0.5760 g CO_2 , 0.1198 g H_2O . — 0.1727 g Sbst.: 4.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Ag NO_3 . — 0.1431 g Sbst.: 3.3 ccm $\frac{1}{10}$ Ag NO_3 .

Ber. C 59.02, H 4.92, Cl 8.31.

Gef. » 58.55, 58.70, » 4.06, 4.98, » 8.22. 8.18.

Zürich, Chem. Univ.-Labor., im Januar 1904.

51. Martin Freund: Ueber Indolfarbstoffe:

[Mittheilung aus dem chemischen Labor. des phys. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 20. Januar 1904.)

Im vorletzten Heft der Berichte haben Renz und Loew¹⁾ eine Anzahl von Verbindungen beschrieben, welche durch Condensation von Aldehyden (1 Mol.) mit Methylketol (2 Mol.) entstehen. Ich möchte darauf hinweisen, dass einige der daselbst erwähnten Substanzen schon früher von mir in Gemeinschaft mit G. Lebach²⁾ erhalten worden sind. Letzterer hat die Versuche unterdessen mit einer Reihe anderer Aldehyde fortgesetzt und die Resultate zu einer Promotionsarbeit zusammengestellt. Da Hr. Lebach aber das Examen erst im Sommer

¹⁾ Diese Berichte 36, 4326 [1903].

²⁾ Diese Berichte 36, 308 [1903].