

wichtiger ist der Umstand, daß besonders die niedrig siedenden Anteile des ätherischen Öles, wenn sie sich in größerer Menge im Kautschuk vorfinden, Schwierigkeiten bei der Vulkanisation hervorrufen. Diese bei der Vulkanisation des Guayule-Kautschuks auftretenden Schwierigkeiten waren es, welche der Einführung des Guayule-Kautschuks in die Technik die größten Hindernisse bereitet haben. Diese Hindernisse, deren Ursachen bisher nicht klar erkannt worden sind, wurden überwunden, als im Alkaliverfahren eine Darstellungsmethode aufgefunden worden war, bei der das Pflanzenmaterial längere Zeit mit Wasser bezw. wäßrigen Lösungen erhitzt wird.

Bei diesem Erhitzen mit Wasser werden die mit Wasserdampf leicht flüchtigen Bestandteile aus dem Guayule-Kautschuk entfernt und können bei der Vulkanisation nicht mehr störend wirken. Zurzeit werden für die Herstellung von Guayule-Kautschuk noch alte Bestände der wild wachsenden Pflanze benutzt. In absehbarer Zeit wird man aber auf verhältnismäßig junges, aus Samen gezogenes Pflanzenmaterial angewiesen sein. Man wird dann noch mehr als jetzt darauf bedacht sein müssen, vor oder während der Abscheidung des Kautschuks das ätherische Öl zu entfernen; denn es ist mit Sicherheit vorauszusetzen, daß bei jungem Pflanzenmaterial das Verhältnis der vorhandenen Menge Kautschuk zur vorhandenen Menge ätherischen Öles ein bedeutend ungünstigeres ist, als bei älteren Pflanzen.

### 299. Bruno Emmert und Wilhelm Eller: Über metallorganische Esterverbindungen: I. Über Jod-zinn-esterverbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

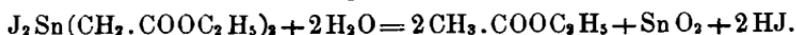
(Eingegangen am 19. Juli 1911.)

Die Untersuchung metallorganischer Verbindungen ist, abgesehen von denjenigen des Quecksilbers, fast ausschließlich bei Alkyl- und Arylverbindungen stehen geblieben. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, andere Gruppen, speziell Esterreste, an Metallatome zu binden. Derartige Körper schienen interessant einmal in Hinblick auf eventuell künftig auszuführende Synthesen, nach Art der Grignardschen, dann aber auch durch ihr chemisches Verhalten, das in wesentlichen Punkten von allen anderen Organometallverbindungen abweicht.

Leicht zugänglich sind nach unserer Erfahrung die Esterverbindungen des Zinns. So vereinigen sich z. B. bei längerem Erwärmen

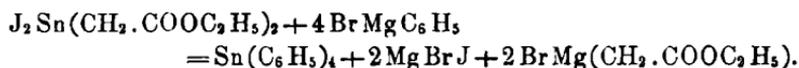
Zinn und Jodessigester zu der gut charakterisierten Verbindung  $J_2Sn(CH_2.COOC_2H_5)_2$  Dijod-zinn-diessigester. Zur Einleitung der Reaktion ist die Anwesenheit geringer Jodmengen erforderlich. Worauf diese Wirkung des Jods beruht, konnte nicht festgestellt werden; jedenfalls vermag Zinntetrajodid, ein ständiges Nebenprodukt der Reaktion, die Vereinigung von Zinn und Jodessigester nicht auszulösen.

Während die so erhaltene Verbindung ihrer Struktur nach durchaus den Dialkylzinnjodiden entspricht, unterscheidet sie sich von dieser Körperklasse in wesentlichen Reaktionen. Ein wichtiges Charakteristikum der genannten Metallalkyle ist die Bildung eines Oxydes  $R_2SnO$  bei der Einwirkung von Alkalien. Aus diesem Oxyd konnten von Frankland<sup>1)</sup> und von Cahours<sup>2)</sup> durch Umsetzung mit Säuren Salze in großer Zahl erhalten werden. Im Gegensatz hierzu wird die Esterverbindung durch Kalilauge, Ammoniak, feuchtes Silberoxyd, ja schon durch Wasser vollständig zersetzt, und zwar nach dem Schema:



Ein Oxyd der Esterverbindung ließ sich auf keine Weise erhalten. Damit war auch die analoge Darstellungsmethode zugehöriger Salze unmöglich. Als einziger Weg zur Ersetzung des Jods durch Nitrat- und Sulfatgruppen erschien deshalb die Einwirkung der entsprechenden Silbersalze auf das Dijodid des Metallesters in absolut-alkoholischer Lösung. Jedoch konnten hierbei nicht die erwarteten Salze isoliert werden, sondern Gemische, welche die gesuchten Substanzen wohl enthielten, infolge ihrer großen Zersetzlichkeit aber nicht in die einzelnen Komponenten zu trennen waren.

Durch Einwirkung Grignardscher Jodmagnesiumalkyle auf Jodzinnessigester hofften wir das Jod des Esters durch Alkyle ersetzen zu können<sup>3)</sup>. Überraschenderweise wurden aber stets alle vier Gruppen am Zinnatom durch den neu eingeführten Alkylrest ersetzt. Aus Jodzinnessigester und Phenylmagnesiumbromid entstand z. B. in einer Ausbeute von über 70% Zinn-tetraphenyl, vermutlich nach der Gleichung:



Desgleichen ergab die Einwirkung von Jodmagnesiumäthyl stets als beinahe ausschließliches Reaktionsprodukt Zinn-tetraäthyl; und zwar wurden diese Resultate auch erzielt bei Anwendung tiefer Temperaturen ( $-15^\circ$ ) und mannigfaltiger Variation der Mengenverhält-

<sup>1)</sup> A. 85, 329.    <sup>2)</sup> A. 114, 354.

<sup>3)</sup> Vergl. Pfeiffer und Schnurmann, B. 37, 319 [1904].

nisse. Auffallend erscheint, daß bei dieser Alkylierung nicht auch andere Produkte, wie Zinnalkyljodide, in irgend erheblicher Menge auftraten.

In gleicher Weise wie Jodessigester wirkt *o*-Jodbenzoesäureäthylester auf Zinn ein unter Bildung von Dijod-zinn-di-*o*-benzoesäureäthylester,  $J_2Sn(C_6H_4.COOC_2H_5)_2$ . Die Eigenschaften dieser Verbindung sind denjenigen der Essigester Verbindung ähnlich. Durch Wasser wird sie in derselben Weise zersetzt.

### Experimentelles.

#### Dijod-zinn-diessigester.

100 g Jodessigester, 28 g Stanniol und ein Körnchen Jod wurden unter Feuchtigkeitsabschluß 6—10 Stunden auf 60—70° erwärmt. Hierbei verwandelte sich der Kolbeninhalt in einen gelben Kuchen gut ausgebildeter Krystallnadeln. Es wurde mit nicht zu wenig siedendem Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und von wenig unverändertem Zinn abfiltriert. Beim Vermischen mit dem gleichen Volumen absoluten Äthers fällt der Jodzinnessigester in hellgelben Krystallen aus. Nach dem Absaugen wird die Substanz mit absolutem Äther durchgeschüttelt. und wieder abgenutscht. Um die letzten Spuren adhären den Jodessigesters zu entfernen, muß man die Substanz noch zwei- bis dreimal in der beschriebenen Weise behandeln. Alle Operationen sind unter möglichstem Abschluß der Luftfeuchtigkeit auszuführen. Ausbeute bis zu 84% der theoretisch möglichen Menge.

Der so erhaltene Jodzinnessigester bildet farb- und geruchlose Nadeln vom Schmp. 101.5° (korr.). Er löst sich sehr leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol und Toluol, ziemlich leicht in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Ligroin, sehr schwer in Äther.

0.3912 g Sbst.: 0.2533 g CO<sub>2</sub>, 0.0920 g H<sub>2</sub>O. — 0.2325 g Sbst.: 0.1483 g CO<sub>2</sub>, 0.0525 g H<sub>2</sub>O. — 0.5039 g Sbst.: 0.1374 g SnO<sub>2</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>J<sub>2</sub>Sn. Ber. C 17.55, H 2.58, Sn 21.76.  
Gef. » 17.66, 17.40, » 2.53, 2.63, » 21.49.

Eine vollständige Zerlegung des Jodzinnessigesters in Essigester, Metazinnssäure und Jodwasserstoff wurde mittels Baryt folgendermaßen ausgeführt: Der wäßrigen Aufschlammung der Zinnverbindung (20 g) wurde etwas mehr als die zur Bindung der Jodwasserstoffsäure nötige Menge Baryt (11.8 g) zugesetzt, der dabei frei werdende Essigester wurde abdestilliert, durch Ausäthern im Destillat isoliert und durch den Siedepunkt identifiziert. Die Metazinnssäure konnte in dem Destillationsrückstande bestimmt werden. Da der Baryt einen Teil des Essigesters verseift hatte, wurde hier auch Essigsäure nachgewiesen.

Die Ausbeuten an Essigester, Essigsäure und Metazinnsäure waren derart, daß auf eine quantitative Zersetzung im Sinne der früher angeführten Gleichung mit Sicherheit geschlossen werden konnte.

Umsetzung des Dijod-zinn-essigesters mit Phenylmagnesiumbromid und Äthylmagnesiumbromid.

Von den zahlreichen, in dieser Richtung ausgeführten Versuchen seien nur zwei näher beschrieben. Eine Grignardsche Lösung von 4 Mol  $\text{BrMgC}_6\text{H}_5$  in Äther wurde nach vorherigem Abkühlen auf  $-15^\circ$  auf 1 Mol Jodzinnessigester gegossen, wobei ein Ansteigen der Temperatur vermieden wurde. Nach  $\frac{1}{4}$  Stunde wurde das stark grün fluoreszierende Reaktionsprodukt auf Eis gegeben und mit wenig Salzsäure versetzt. Sodann wurde viel Chloroform zugefügt, die trübe Chloroform-Äther-Schicht abgelassen, der Äther möglichst wegfraktioniert, die jetzt fast klar gewordene Lösung heiß filtriert, mit Chlorcalcium kurz getrocknet und zur Krystallisation eingedampft. Wir erhielten in mehr als 70% Ausbeute Zinntetraphenyl, welches durch Schmelzpunkt und Verbrennung identifiziert wurde.

Die der vorigen analog geleitete Reaktion zwischen Jodzinnessigester und Äthylmagnesiumbromid ergab nach der Zersetzung mit Eis und Salzsäure eine klare Lösung, die ausgeäthert wurde. Nach Abdampfen des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl vom Sdp.  $176-182^\circ$ , das nach zweimaligem Rektifizieren den genauen Siedepunkt des Zinntetraäthyls  $181^\circ$  zeigte.

Dijod-zinn-di-o-benzoesäureäthylester.

5 g o-Jodbenzoesäureäthylester, 1.2 g Stanniol und etwas Jod wurden im Bombenrohr 5 Tage auf  $150^\circ$  erhitzt. Nach dieser Zeit hatte sich eine dunkelgrüne, zähe Masse gebildet, die beim Behandeln mit absolutem Äther sofort krystallinisch erstarrte. Der Ester bildete schwach graugelb gefärbte, mikroskopische Nadeln, welche sich über  $300^\circ$ , ohne zu schmelzen, zersetzten. Er ist in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, so daß eine weitere Reinigung unmöglich erschien.

0.2253 g Sbst.: 0.2727 g  $\text{CO}_2$ , 0.0557 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{J}_2\text{Sn}$ . Ber. C 33.01, H 2.77.

Gef. » 32.20, » 2.70.