

203. Gerhard Grüttner und Erich Krause,
Maximilian Wiernik¹⁾: Neue heterocyclische Systeme. IV.

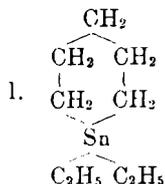
[Aus dem Anorg. Labor. der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 18. September 1917.)

Diäthyl-cyclopentamethylen-zinn, Dimethyl-cyclopentamethylen-zinn und ihre Spaltungsprodukte.

Vor kurzem²⁾ berichteten wir über das Diäthyl-cyclopentamethylen-blei; ein sechsgliedriges heterocyclisches System aus 5 Kohlenstoffatomen und einem Bleiatom. In Fortsetzung unserer Untersuchungen ist es uns gelungen, das entsprechende zinnhaltige Ringsystem darzustellen.

Durch Einwirkung von Diäthyl-zinndibromid, für das wir unten eine vereinfachte Darstellungsweise geben, bezw. Dimethyl-zinndijodid, auf die Magnesiumverbindung des α, ϵ -Dichlorpentans erhält man ohne Schwierigkeit Diäthyl-cyclopentamethylen-zinn bezw. Dimethyl-cyclopentamethylen-zinn (Formel I), Analoga des Cyclohexans,



in denen ein Kohlenstoffatom durch vierwertiges Zinn ersetzt ist. Die Konstitution der Verbindungen ist völlig einwandfrei durch die Aufspaltung mit Halogen und Molekulargewichtsbestimmungen erwiesen.

Diäthyl-cyclopentamethylen-zinn wird bei vorsichtiger Behandlung mit 2 Atomen Brom in der Kälte quantitativ unter einseitiger Ringöffnung in Diäthyl- ϵ -bromamyl-zinnbromid (Formel II) verwandelt,

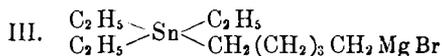


das beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid das an Zinn gebundene Bromatom gegen die Äthylgruppe austauscht unter Bildung von Triäthyl- ϵ -bromamyl-zinn.

¹⁾ Diäthyl-cyclopentamethylen-zinn ist zum ersten Male von Grüttner und Wiernick, B. 48, 1413 [1915] Anm. erhalten worden; die übrigen Untersuchungen sind von Grüttner und Krause.

²⁾ Grüttner und Krause, B. 49, 2666 [1916].

In absolut-ätherischer Lösung reagiert dies leicht mit Magnesium, und zwar bildet sich in einer Ausbeute von etwa 75% der berechneten die einfache Magnesiumverbindung, (ϵ -Triäthylstannyl-*n*-amyl)-magnesiumbromid (Formel III), das mit Wasser in Triäthyl-*n*-amyl-zinn



übergeht. Die restlichen 25% des Ausgangsmaterials gehen durch Wurtzsche Synthese in 1.10-Bis-triäthylstannyl-*n*-decan über, das auch durch Einwirkung von Triäthylzinnbromid auf die Magnesiumverbindung des 1.10-Dibromdecans erhalten wird und trotz seines hohen Siedepunktes (248° unter 15 mm) unzersetzt destillierbar ist.

Dimethyl-cyclopentamethylen-zinn liefert bei vorsichtiger Behandlung mit 2 Atomen Brom in der Kälte als Hauptprodukt das durch einseitige Ringöffnung entstehende Dimethyl- ϵ -bromamyl-zinnbromid, dabei aber auch allem Anschein nach in geringer Menge durch Abspaltung einer Methylgruppe Methyl-cyclopentamethylen-zinnbromid.

Erstere Verbindung verhält sich in ihren Umsetzungen genau wie das entsprechende Äthylderivat. Mit Methylmagnesiumchlorid liefert es Trimethyl- ϵ -bromamyl-zinn, das mit Magnesium ebenso wie die Äthylverbindung reagiert. Durch Umsetzung dieser Magnesiumverbindung mit Trimethylbleibromid erhält man das 1-Trimethylstannyl-5-trimethylplumbyl-*n*-pentan, den ersten Repräsentanten eines ganz neuartigen Typus von metallorganischen Verbindungen, die zwei verschiedene Metalle innerhalb eines Moleküls allseitig an Kohlenstoff gebunden enthalten. Zum Vergleich haben wir durch Einwirkung von Trimethylbleibromid bzw. Triäthylzinnbromid auf die Magnesiumverbindung des α,ϵ -Dichlorpentans das Bis-trimethylplumbyl-*n*-pentan und das Bis-triäthylstannyl-*n*-pentan dargestellt.

Dimethyl- und Diäthyl-cyclopentamethylen-zinn ähneln in ihren Eigenschaften den gewöhnlichen Zinnalkylen. Es sind vollkommen farblose, unter vermindertem Druck unzersetzt siedende Flüssigkeiten von angenehmem Geruch nach Fichtennadelextrakt. Unter Luftabschluß klar bleibend, trüben sie sich bei Luftzutritt und scheiden allmählich einen weißen Niederschlag ab, aber viel langsamer als das Diäthyl-cyclopentamethylen-blei.

Da die gewöhnlichen Zinnalkyle mit primären Alkoholradikalen diese Eigenschaft niemals zeigen, muß die Ursache in einem Spannungszustand des Ringsystems zu suchen sein, worauf auch die leichte Aufspaltung des Ringes durch Brom hinweist. Dies steht in bester Übereinstimmung mit der herrschenden Spannungstheorie, wonach Spannungslosigkeit in Sechsringen nur bei annähernd gleichem Durchmesser der ringbildenden Atome zu erwarten ist. Durch die außer-

gewöhnliche Größe des Zinnatoms werden die Symmetrieverhältnisse gestört, aber nicht so beträchtlich, wie bei Anwesenheit des noch größeren Bleiatoms.

Versuchs-Teil.

Vereinfachte Darstellung von Diäthyl-zinndibromid.

Als Ausgangsmaterial für Diäthylzinnverbindungen wurde bisher ausschließlich das Diäthylzinndijodid benutzt, das durch Einwirkung von Äthyljodid auf Zinn erhalten wird. Wir fanden, daß sich das teure und zum Verschmieren des Reaktionsprodukts neigende Äthyljodid mit Vorteil durch das billige und sehr sauber arbeitende Äthylbromid ersetzen läßt.

119 g gereinigtes, geraspeltcs Zinn (Stanniol ist ganz unzuweckmäßig) wurden mit 300 g (ber. 218 g) technischem Äthylbromid im Rohr auf 175—180° 50 Stunden lang erhitzt. Beim Abblasen entweichen unter starkem Druck viel Kohlenwasserstoffe. Der Rohrinhalt bestand aus einem schwach braun gefärbten Krystallbrei von Diäthylzinndibromid. Durch Erwärmen wurde alles in Lösung gebracht, von Zinnresten abfiltriert, das überschüssige Äthylbromid abdestilliert und der stark abgekühlte Rückstand scharf abgesaugt, abgepreßt und nach einmaligem Anreiben mit wenig eiskaltem Äther¹⁾ aus wenig Äther umkrystallisiert. Das noch einmal umkrystallisierte Produkt war schneeweiß und analysenrein.

Bei systematischem Aufarbeiten der Mutterlaugen erhält man leicht 180—200 g reines Diäthylzinndibromid, außerdem etwa 25 g Triäthylzinnmonobromid, dessen Gewinnung aber nur beim Arbeiten in sehr großem Maßstabe lohnend ist.

Analog läßt sich auch Di-*n*-propyl-zinndibromid direkt darstellen. Die Methode arbeitet so einfach, rasch und billig, daß man die Verwendung der Alkyljodide bei der präparativen Darstellung dieser Dialkylzinnosalze ganz unterlassen sollte.

Diäthyl-cyclopentamethylen-zinn, $(C_2H_5)_2Sn \langle (CH_2)_5 \rangle$.

In die Magnesiumverbindung aus 112 g α, ϵ -Dichlorpentan in 400 cem absolutem Äther wurden 130 g Diäthylzinndibromid (halbe berechnete Menge) unter kräftigem Schütteln portionsweise eingetragen. Unter lebhaftem Auf-sieden des Äthers ging alles in Lösung. Nach beendetem Eintragen wurde $\frac{1}{2}$ Stde. im Wasserbad gekocht, dann der Äther abdestilliert und die zurückgebliebene Salzmasse zur möglichsten Vervollständigung der Reaktion 1 Stde. in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Hierauf wurde der abdestillierte Äther auf die Salzmasse zurückgegeben und vorsichtig mit Wasser zersetzt. Die ohne Ansäuern abgetrennte Ätherschicht wurde mit Wasser gewaschen und

¹⁾ Ligroin ist viel weniger geeignet.

der Äther über Chlorcalcium abdestilliert. Das zurückbleibende, fast farblose Öl wurde unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrom fraktioniert.

Nach geringem Vorlauf stieg das Thermometer rasch auf 98°, und nun destillierte unter 17 mm Druck eine große, einheitliche Fraktion, die bis 104° aufgefangen wurde. Im Kolben verblieb ein hellgelber, dickflüssiger Rückstand, dessen Menge etwa gleich der des Destillates war.

Die Fraktion von 98–104° wurde einer nochmaligen Destillation in Kohlensäure unter 14 mm Druck unterworfen, wobei fast alles scharf beim Sdp.₁₄ 95° (unkorr.) überging. Es war analysenreines Diäthylcyclopentamethylen-zinn. Ausbeute mindestens 25 g.

Diäthyl-cyclopentamethylen-zinn ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl von angenehmem Geruch, der deutlich an Fichtennadel-extrakt erinnert. Bei Luftabschluß monatelang unzersetzt haltbar, trübt es sich im Laufe eines Tages langsam an der Luft und scheidet nach längerem Stehen ein weißes Harz aus.

0.8518 g Sbst.: 1.3458 g CO₂, 0.6010 g H₂O. — 0.3210 g Sbst.: 0.1956 SnO₂.

C₉H₂₀Sn (247.2). Ber. C 43.69, H 8.16, Sn 48.15.

Gef. » 43.10, » 7.90, » 48.02.

0.2318 g Sbst. in 17.6 g C₆H₆: 0.274° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 247. Gef. 245.

Sdp.₁₄ = 95° (unkorr.). — $d_4^{21.2}$ (Vak.) = 1.2681. — $d_4^{19.9}$ (Vak.) = 1.2693.
 — n_{H_α} = 1.50298. — n_D = 1.50673. — n_{H_β} = 1.51586. — n_{H_γ} = 1.52357
 bei 19.9°. — n_{H_α} = 1.49660. — n_D = 1.50026. — n_{H_β} = 1.50931. — n_{H_γ} = 1.51700 bei 33.5°.

Einseitige Ringöffnung mittels Broms:

Diäthyl-ε-bromamyl-zinnbromid, (C₂H₅)₂Sn < $\begin{matrix} (CH_2)_5 Br \\ Br \end{matrix}$.

Eine Lösung von 12.3 g (0.05 Mol.) analysereinem Diäthyl-cyclopentamethylen-zinn in 50 ccm Essigester wurde tropfenweise unter Schütteln und Eiskühlung mit einer eiskalten Lösung von 8.0 g (0.1 Mol.) reinem Brom in 25 ccm Essigester versetzt. Jeder Tropfen Brom wurde fast augenblicklich entfärbt, erheblich schneller, als dies bei der Bromierung von Zinntetraäthyl unter gleichen Versuchsbedingungen der Fall ist. Nachdem alles Brom zugegeben war, wurde der Essigester abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrom fraktioniert, wobei fast ohne Vor- und Nachlauf das analysenreine Diäthyl-ε-bromamyl-zinnbromid unter 16 mm Druck zwischen 189° und 192°, zum allergrößten Teil beim richtigen Sdp.₁₆ 190.5° als farbloses, sehr dickflüssiges Öl überging. Ausbeute fast quantitativ.

Das direkt an Zinn gebundene Brom wurde durch gelindes Erwärmen der in Alkohol gelösten Substanz mit Salpetersäure-haltiger, alkoholischer Silbernitratlösung gefällt; das Gesamtbrom wurde nach der Methode von Carius bestimmt.

Br (an Sn gebunden): 0.3505 g Sbst.: 0.1604 g AgBr. — Br (nach Carius): 0.4208 g Sbst.: 0.3867 g AgBr.

$C_9H_{20}SnBr_2$ (407.0).

Ber. Br (an Sn gebd.) 19.64, Br (nach Carius) 39.27.

Gef. » » 19.47, » » 39.11.

Sdp.₁₆ = 190.5° (unkorr.). — $d_4^{20.0}$ (Vak.) = 1.7113. — $d_4^{25.3}$ (Vak.) = 1.7071. — n_{H_α} = 1.54270. — n_D = 1.54707. — n_{H_β} = 1.55768. — n_{H_γ} = 1.56675 bei 20.3°. — n_{H_α} = 1.53596. — n_D = 1.54018. — n_{H_β} = 1.55076 bei 35.6°.

Triäthyl- ϵ -bromamyl-zinn, $(C_2H_5)_3Sn.(CH_2)_5Br$.

In die Magnesiumverbindung aus 25 g Äthylbromid in 100 ccm absolutem Äther wurden 15 g Diäthyl- ϵ -bromamyl-zinnbromid, mit der doppelten Menge absoluten Äthers verdünnt, eingegossen. Die Reaktion wurde durch 5 Minuten langes Kochen auf dem Wasserbad vervollständigt. Dann wurde mit Wasser zersetzt, die abgetrennte Ätherlösung über Chlorcalcium abdestilliert und der farblose Rückstand unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrom destilliert, wobei fast alles scharf beim richtigen Sdp.₁₅ 155.5° (unkorr.) überging. Ausbeute fast quantitativ. Farbloses, dünnflüssiges, völlig luftbeständiges, fast geruchloses Öl. Das Produkt war völlig frei von direkt an Zinn gebundenem Halogen.

0.3245 g Sbst.: 0.4389 g CO₂, 0.2091 g H₂O. — 0.1238 g Sbst.: 0.0649 g AgBr.

$C_{11}H_{25}SnBr$ (356.1). Ber. C 37.07, H 7.08, Sn 33.42, Br 22.44.

Gef. » 36.89, » 7.21, » — » 22.31.

Sdp.₁₅ = 155.5° (unkorr.). — $d_4^{22.6}$ (Vak.) = 1.3699. — d_4^{20} (Vak.) = 1.3723. — n_{H_α} = 1.50204. — n_D = 1.50563. — n_{H_β} = 1.51457. — n_{H_γ} = 1.52213 bei 19.1°. — n_{H_α} = 1.49542. — n_D = 1.49897. — n_{H_β} = 1.50788. — n_{H_γ} = 1.51513 bei 35.0°.

Einwirkung von Magnesium auf Triäthyl- ϵ -bromamyl-zinn.

1.5 g Magnesiumpulver wurde mit 0.5 g Äthylbromid in 10 ccm absolutem Äther angeätzt. Dann wurde der Äther abgegossen, das Pulver mehrmals mit absolutem Äther dekantiert und sofort mit einer Lösung von 10 g Triäthyl- ϵ -bromamyl-zinn in 40 ccm absolutem Äther übergossen. Es begann sofort eine lebhafte Reaktion, die durch zwei-

stündiges Kochen vervollständigt wurde. Hierauf wurde die Ätherlösung vom überschüssigen Magnesium abgegossen, mit Wasser zersetzt, die abgehobene Ätherlösung über Chlorcalcium abdestilliert und das hinterbliebene farblose Öl unter vermindertem Druck im Kohlen säurestrom fraktioniert. Das Thermometer stieg sofort auf 100°, und nun destillierten unter 15 mm Druck bis 111° 6 g analysenreines Triäthyl-*n*-amyl-zinn und bis 116° noch einige Tropfen Nachlauf. Hierauf hörte die Destillation fast völlig auf. Die Badtemperatur wurde nun bis auf 260° gesteigert, wobei das Thermometer rasch auf 247° stieg und bis 249°, größtenteils beim richtigen Sdp.₁₅ 248° (unkorr.), 2 g eines farblosen, geruchlosen Öles destillierten, das sich als analysenreines 1.10-Bis-triäthylstannyl-*n*-decan erwies. Im Kolben verblieb fast kein Rückstand.

Triäthyl-*n*-amyl-zinn, $(C_2H_5)_3Sn-n-C_5H_{11}$:

0.3884 g Sbst.: 0.6758 g CO₂, 0.3336 g H₂O. — 0.1855 g Sbst.: 0.1002 g SnO₂.

C₁₁H₂₆Sn (277.2). Ber. C 47.62, H 9.45, Sn 42.93.
Gef. » 47.45, » 9.61, » 42.57.

Sdp.₁₅ = 110° (unkorr.). — $d_4^{20.0}$ (Vak.) = 1.1258. — $n_{H\alpha}$ = 1.47070. — n_D = 1.47400. — $n_{H\beta}$ = 1.48216. — $n_{H\gamma}$ = 1.48904 bei 20.0°. — $n_{H\alpha}$ = 1.46211. — n_D = 1.46518. — $n_{H\beta}$ = 1.47335. — $n_{H\gamma}$ = 1.48004 bei 39.8°.

1.10-Bis-triäthylstannyl-*n*-decan, $(C_2H_5)_3Sn.(CH_2)_{10}.Sn(C_2H_5)_3$:

0.1025 g Sbst.: 0.1793 g CO₂, 0.0844 g H₂O. — 0.1504 g Sbst.: 0.0820 g SnO₂.

C₂₂H₅₀Sn₂ (552.4). Ber. C 47.79, H 9.12, Sn 43.09.
Gef. » 47.71, » 9.21, » 42.97.

Sdp.₁₅ = 248° (unkorr.). — $d_4^{20.7}$ (Vak.) = 1.1887. — $n_{H\alpha}$ = 1.49480. — n_D = 1.49835. — $n_{H\beta}$ = 1.50687. — $n_{H\gamma}$ = 1.51421 bei 20.7°. — $n_{H\alpha}$ = 1.48357. — n_D = 1.48692. — $n_{H\beta}$ = 1.49538. — $n_{H\gamma}$ = 1.50266 bei 49.2°.

Diäthyl-*n*-amyl-zinnbromid, $(C_2H_5)_2Sn \begin{matrix} n-C_5H_{11} \\ \text{Br} \end{matrix}$:

Durch Bromieren von Triäthyl-*n*-amyl-zinn mit der berechneten Menge reinem Brom in Essigester und Fraktionieren des Rohproduktes unter vermindertem Druck in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Farbloses, etwas dickliches Öl von unangenehmem Geruch.

0.2105 g Sbst.: 0.1198 g AgBr.

C₉H₂₁SnBr (328.1). Ber. Br 24.36. Gef. Br 24.22.

$\text{Sdp}_{.15} = 135^\circ$ (unkorr.). — $d_4^{22.3}$ (Vak.) = 1.4365. — $n_{H_\alpha} = 1.50484$. —
 $n_{D_1} = 1.50866$. — $n_{H_\beta} = 1.51825$. — $n_{H_\gamma} = 1.52657$ bei 22.3° .

Dimethyl-cyclopentamethylen-zinn, $(\text{CH}_3)_2\text{Sn} < (\text{CH}_2)_5$.

In die Magnesiumverbindung¹⁾ aus 140 g α, ϵ -Dichlorpentan in 500 ccm absolutem Äther wurden 200 g Dimethyl-zinndijodid (halbe berechnete Menge), gelöst in 100 ccm absolutem Äther, unter Eiskühlung und Schwenken eingetragen. Die sehr lebhafte Reaktion wurde durch halbstündiges Kochen der Ätherlösung, Abdestillieren des Äthers und einstündiges Erhitzen der hinterbliebenen Salzmasse in einem siedenden Wasserbad vervollständigt. Hierauf wurde der abdestillierte Äther auf die Salzmasse zurückgegossen, mit Wasser zersetzt, die abgehobene Ätherlösung mit Wasser gewaschen und der Äther über Chlorcalcium abdestilliert. Das zurückgebliebene, fast farblose Öl wurde unter vermindertem Druck fraktioniert, wobei die Vorlagen zur Vermeidung von Verlusten mit Eis gekühlt wurden.

Nach Entfernung des Pentans stieg das Thermometer auf 61° , und nun destillierte unter 16 mm Druck bis 67° fast reines Dimethyl-cyclopentamethylen-zinn größtenteils schon beim richtigen $\text{Sdp}_{.16}$ 64° (unkorr.) über. Im Kolben verblieb ein schwachgelber, dickflüssiger Rückstand, dessen Menge etwa gleich der des Destillates war.

Die nochmalige Destillation des von 61 — 67° Übergegangenen ergab 26 g analysenreines Dimethyl-cyclopentamethylen-zinn vom $\text{Sdp}_{.16}$ 64° (unkorr.).

Dimethyl-cyclopentamethylen-zinn ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von terpenartigem, an Fichtennadelextrakt erinnerndem Geruch. Bei Luftabschluß ist es monatelang unzersetzt haltbar, trübt sich jedoch an der Luft langsam und scheidet nach längerem Stehen einen weißen Niederschlag aus.

0.4205 g Sbst.: 0.5905 g CO_2 , 0.2800 g H_2O . — 0.2548 g Sbst.: 0.1749 g SnO_2 .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{Sn}$ (219.1). Ber. C 38.33, H 7.36, Sn 54.31.

Gef. » 38.30, » 7.45, » 54.10.

0.1926 g Sbst. in 17.6 g C_6H_6 : 0.258° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 219. Gef. 216.

$\text{Sdp}_{.16} = 64^\circ$ (unkorr.). — $\text{Sdp}_{.19} = 66^\circ$ (unkorr.). — $\text{Sdp}_{.15} = 63^\circ$ (unkorr.). — $d_4^{25.5}$ (Vak.) = 1.3334. — $d_4^{23.1}$ (Vak.) = 1.3357. — $n_{H_\alpha} = 1.49861$. — $n_{D_1} = 1.50242$. — $n_{H_\beta} = 1.51184$. — $n_{H_\gamma} = 1.51993$ bei 23.1° .

¹⁾ Diese muß durch mehrstündiges Kochen mit überschüssigem Magnesiumpulver vollkommen von unangegriffenem Dichlorpentan befreit werden, da letzteres wegen des fast gleichen Siedepunktes nur sehr schwer durch Destillation von dem Dimethyl-cyclopentamethylen-zinn getrennt werden kann.

Einwirkung von Brom auf Dimethyl-cyclopentamethylenzinn:

Dimethyl- ϵ -bromamyl-zinnbromid, $(\text{CH}_3)_2\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{(CH}_2)_5\text{Br} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$.

Eine eisgekühlte Lösung von 22 g (0.1 Mol.) Dimethyl-cyclopentamethylenzinn in 75 ccm Essigester wurde tropfenweise unter Umschwenken mit einer eiskalten Lösung von 16 g (0.2 Mol.) reinem Brom in 40 ccm Essigester versetzt. Die Bromfarbe verschwand fast augenblicklich. Nach Beendigung des Eintragens wurde der Essigester abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrom fraktioniert.

Zuerst gingen bei 15 mm Druck gegen 150° 4 g eines Vorlaufes über, dessen völlige Reinigung zwar wegen der zu geringen Substanzmenge nicht möglich war, der jedoch nach der Elementaranalyse jedenfalls in der Hauptsache aus Methyl-cyclopentamethylenzinnbromid bestand. Hierauf stieg das Thermometer rasch auf 167.5° und nun destillierten 27 g analysenreines Dimethyl- ϵ -bromamyl-zinnbromid innerhalb eines Grades über.

Farbloses, luftbeständiges, etwas dickliches Öl von stechendem, unangenehmem Geruch.

Bestimmung von direkt fällbarem Brom und Gesamtbrom genau wie beim Diäthyl- ϵ -bromamyl-zinnbromid.

Br (an Sn gebunden): 0.1003 g Sbst.: 0.0495 g AgBr.

Br (nach Carius): 0.0945 g Sbst.: 0.0934 g AgBr.

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{SnBr}_2$ (379.0). Ber. Br (an Sn gebunden) 21.09, Br (nach Carius) 42.18.

Gef. » (» » » 21.00, » (» » ») 42.06.

$\text{Sdp}_{14.5} = 168^\circ$ (unkorr.). — d_4^{25} (Vak.) = 1.8385. — $n_{\text{H}\alpha} = 1.54548$. — $n_{\text{D}} = 1.54983$. — $n_{\text{H}\beta} = 1.56085$. — $n_{\text{H}\gamma} = 1.57019$ bei 24.0° . — $n_{\text{H}\alpha} = 1.54234$. — $n_{\text{D}} = 1.54665$. — $n_{\text{H}\beta} = 1.55764$. — $n_{\text{H}\gamma} = 1.56692$ bei 32.0° .

Trimethyl- ϵ -bromamyl-zinn, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn} \cdot (\text{CH}_2)_5\text{Br}$.

Genau analog dem Triäthyl- ϵ -bromamyl-zinn aus Dimethyl- ϵ -bromamyl-zinnbromid und überschüssigem Methylmagnesiumchlorid erhalten. Ausbeute fast quantitativ. Farbloses, dünnflüssiges, luftbeständiges Öl von reinem, nicht unangenehmem Zinnalkylgeruch.

0.1662 g Sbst.: 0.1854 g CO_2 , 0.0925 g H_2O . — 0.2107 g Sbst.: 0.1008 g SnO_2 . — 0.1126 g Sbst.: 0.0672 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{SnBr}$ (314.1). Ber. C 30.57, H 6.10, Sn 37.89, Br 25.45.

Gef. » 30.42, » 6.23, » 37.70, » 25.40.

$\text{Sdp}_{18} = 124^\circ$ (unkorr.). — $d_4^{23.4}$ (Vak.) = 1.4659. — $n_{\text{H}\alpha} = 1.49604$. — $n_{\text{D}} = 1.49976$. — $n_{\text{H}\beta} = 1.50895$. — $n_{\text{H}\gamma} = 1.51677$ bei 23.4° .

1-Trimethylstannyl-5-trimethylplumbyl-*n*-pentan,
 $(\text{CH}_3)_3\text{Sn} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{Pb}(\text{CH}_3)_3$.

In die genau wie beim Triäthyl- ϵ -bromamyl-zinn dargestellte Magnesiumverbindung aus 9.2 g Trimethyl- ϵ -bromamyl-zinn in 50 ccm absolutem Äther wurden 9.8 g Trimethyl-bleibromid unter Schütteln eingetragen. Unter ganz gelinder Reaktion ging alles in Lösung. Nach Beendigung des Eintragens wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und dann mit Wasser zersetzt. Die abgehobene Ätherlösung wurde zur Entfernung des überschüssigen Trimethylbleibromids zweimal abwechselnd mit 20-prozentiger Kalilauge und 10-prozentiger Schwefelsäure, wobei das ausgeschiedene Trimethylbleisulfat abfiltriert wurde, ausgeschüttelt, zum Schluß mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium abdestilliert.

Es blieb ein farbloses Öl zurück, das unter 17.5 mm Druck fraktioniert wurde. Nachdem gegen 70° ein geringer Vorlauf übergegangen war, stieg das Thermometer auf 160° , und nun destillierten (4 g höher siedenden Rückstand hinterlassend, der jedenfalls das durch die synthetische Wirkung des Magnesiums entstandene 1.10-Bis-trimethylstannyl-*n*-decan enthielt), bis 164° 7 g schon fast reines 1-Trimethylstannyl-5-trimethylplumbyl-*n*-pentan, die bei nochmaliger Destillation 4.5 g scharf bei 162° (unkorr.) siedendes Reiprodukt ergaben. Farbloses, dickflüssiges Öl.

0.4235 g Sbst.: 0.4180 g CO_2 , 0.2256 g H_2O . — 0.3721 g Sbst.: 0.1149 g SnO_2 , 0.2293 g PbSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{SnPb}$ (486.3). Ber. C 27.14, H 5.80, Sn 24.47, Pb 42.59.
 Gef. » 26.92, » 5.96, » 24.33, » 42.10.

0.1835 g Sbst.: in 17.6 g C_6H_6 : 0.109° Gefrierpunktserniedrigung.
 Mol.-Gew. Ber. 486. Gef. 488.

$\text{Sdp}_{17.5} = 162^\circ$ (unkorr.). — $d_4^{23.2}(\text{Vak.}) = 1.6482$. — $n_{\text{H}\alpha} = 1.51822$. —
 $n_{\text{H}\beta} = 1.52282$. — $n_{\text{H}\gamma} = 1.53452$. — $n_{\text{H}} = 1.54473$ bei 23.2° .

1.5-Bis-trimethylplumbyl-*n*-pentan, $(\text{CH}_3)_3\text{Pb} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{Pb}(\text{CH}_3)_3$.

In die Magnesiumverbindung aus 15 g α, ϵ -Dichlorpentan in 150 ccm absolutem Äther wurden 50 g Trimethyl-bleibromid eingetragen. Die Reaktion wurde durch einstündiges Erwärmen im Wasserbade vervollständigt. Dann wurde ohne Ansäuern mit Wasser zersetzt, die abgehobene, farblose Ätherschicht zur Entfernung des überschüssigen Trimethylbleibromids mehrmals abwechselnd mit 20-prozentiger Kalilauge und verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende, farblose Öl unter vermindertem Druck fraktioniert. Nach wenig Vorlauf stieg das Thermometer rasch

auf 162°, und nun destillierte ohne jede Zersetzung unter 14 mm Druck eine große Fraktion bis 168° über. Im Kolben verblieb ein geringer Rückstand. Das von 162–168° Übergegangene wurde nochmals unter 14 mm Druck fraktioniert, wobei fast alles beim richtigen Sdp.₁₄ = 166.5° überging. Ausbeute 7 g.

$$d_4^{23.5}(\text{Vak.}) = 1.9448. \quad - \quad n_D^{23.5} = 1.5571. \quad - \quad n_F - n_C = 0.01940.$$

0.3710 g Sbst.: 0.3100 g CO₂, 0.1658 g H₂O. — 0.2123 g Sbst.: 0.2236 g PbSO₄.

$$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{Pb}_2 \text{ (574.4)}. \quad \text{Ber. C } 22.98, \text{ H } 4.91, \text{ Pb } 72.11. \\ \text{Gef. } \bullet 22.79, \text{ } \blacktriangleright 5.00, \text{ } \blacktriangleright 71.95.$$

0.6132 g Sbst. in 17.56 g C₆H₆: 0.312° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 574. Gef. 571.

1.5-Bis-triäthylstannyl-*n*-pentan, (C₂H₅)₃Sn.(CH₂)₅.Sn(C₂H₅)₃.

In die Magnesiumverbindung aus 15 g α, ϵ -Dichlorpentan in 150 ccn absolutem Äther wurden 50 g Triäthylzinnbromid eingegossen. Es erfolgte eine sehr gelinde Reaktion, die durch dreistündiges Erwärmen vervollständigt wurde. Darauf wurde mit Wasser zersetzt, die Ätherlösung abgehoben und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde unter 14 mm Druck fraktioniert. Zunächst ging zwischen 90° und 120° unangegriffenes Triäthylzinnbromid über, dann stieg das Thermometer rasch auf 200°, und nun destillierte schon fast reines 1.5-Bis-triäthylstannyl-*n*-pentan größtenteils zwischen 204° und 206° über. Bei einer nochmaligen Destillation unter 14.5 mm siedete fast alles konstant bei 205.5°. Ausbeute 12 g.

Sdp._{14.5} = 205.5°. — $d_4^{20}(\text{Vak.}) = 1.2654. \quad - \quad n_D^{20} = 1.5053. \quad - \quad n_F - n_C = 0.01312.$

0.3576 g Sbst.: 0.5520 g CO₂, 0.2700 g H₂O.

$$\text{C}_{17}\text{H}_{40}\text{Sn}_2 \text{ (482.3)}. \quad \text{Ber. C } 42.29, \text{ H } 8.36. \\ \text{Gef. } \bullet 42.10, \text{ } \blacktriangleright 8.45.$$

0.4770 g Sbst. in 17.54 g C₆H₆: 0.289° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 482. Gef. 480.