

**233. Gerhard Grüttner und Erich Krause:
Einige gemischte Zinn-tetraalkyle und Trialkyl-zinnhalogenide.**

[Aus dem Anorganischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 7. November 1917.)

Als Ausgangsmaterial für die nachfolgende Mitteilung und für eine eingehende Untersuchung über die Atomrefraktion des Zinns wurden einige bisher unbekannte, gemischte Zinntetraalkyle und Trialkyl-zinnhalogenide benötigt, über die wir hier kurz berichten.

Im Anschluß hieran teilen wir tabellarisch von einigen bereits bekannten organischen Zinnverbindungen die unter einheitlichen Versuchsbedingungen ermittelten spez. Gewichte, Brechungsexponenten und Schmelzpunkte mit, soweit sie in der Literatur noch nicht verzeichnet sind. Bemerkenswert ist, daß wir fast alle einfachen Zinntetraalkyle und Trialkyl-zinnhalogenide zur Krystallisation bringen konnten. Hierdurch wird die Pfeiffersche¹⁾ Zusammenstellung der Schmelzpunkte organischer Zinnverbindungen nahezu vollständig.

Da die analogen Verbindungen stets in gleicher Arbeitsweise dargestellt wurden, wird nur einmal eine allgemein gültige Vorschrift gegeben.

Die gemischten Zinntetraalkyle wurden nach dem Vorgange von Pope und Peachy²⁾ aus Trialkyl-zinnbromiden bezw. Dialkyl-zinndibromiden und Alkylmagnesiumhalogenid erhalten. Von letzterem wurde grundsätzlich die 3-fache berechnete Menge verwendet, nach dem Eintragen des Alkyl-zinnhalogenids zwei Stunden unter Rückfluß gekocht, dann der Äther völlig abdestilliert, der Rückstand eine Stunde im siedenden Wasserbade erwärmt und der Äther auf die erkaltete Masse zurückgegossen. Diese wurde dann mit Wasser zersetzt und wie üblich weiterbehandelt.

Auf diese Weise erhielten wir alle Zinntetraalkyle sogleich ganz scharf siedend und frei von Trialkyl-zinnhalogeniden. Alle zur Konstantenbestimmung benutzten Präparate wurden nach einmaliger Destillation im Vakuum in der 5-fachen Menge absolutem Äther gelöst und $\frac{1}{2}$ Stunde mit trockenem Ammoniak behandelt. Meist blieben die Lösungen völlig klar, in vereinzelt Fällen zeigte sich eine unwägbare Trübung, von der nach 12-stündigem Stehen filtriert wurde. Alsdann wurden die Verbindungen einer erneuten Vakuumdestillation unterworfen und trotz ganz scharfer Siedepunkte je $\frac{1}{5}$ als Vor- bezw. Nachlauf gesondert aufgefangen.

¹⁾ Z. a. Ch. 68, 109 [1910]. ²⁾ C. 1904, I, 353.

3. Physikalische Konstanten einiger bekannter Zinnverbindungen.

Nr.	Mol.-Gew.	Verbindung	Schmp. (unkorr.)	Sdp. ₁₃ (unkorr.)	t	d_4^t (Vak.)	$n_{H\alpha}$	n_D	$n_{H\beta}$	$n_{H\gamma}$ bei 10°
1	235.2	(C ₂ H ₅) ₃ Sn	— 112°	78°	19.7°	1.1988	1.46897	1.47243	1.48099	1.48826
2	249.2	(C ₂ H ₅) ₂ Sn·n·C ₃ H ₇	—	82°	20.6°	1.1640	1.46936	1.47373	1.48108	1.48816
3	291.2	(n·C ₃ H ₇) ₃ Sn	—	116°	20.2°	1.1065	1.47126	1.47448	1.48260	1.48936
4	241.6	(C ₂ H ₅) ₂ Sn Cl	+ 15.5°	94°	50.8°	—	1.45826	1.46144	1.46939	1.47607
5	283.7	(n·C ₃ H ₇) ₂ Sn Cl	— 23.5°	123°	23.3°	1.4288	1.50172	0.50558	1.51510	1.52332
6	325.7	(i·C ₃ H ₇) ₂ Sn Cl	+ 15.0°	142°	43.0°	—	1.49114	—	1.50442	—
7	367.8	(i·C ₃ H ₇) ₃ Sn Cl	+ 30.2°	174°	28.0°	1.2678	1.48754	1.49102	1.49976	1.50707
8	286.0	(C ₂ H ₅) ₂ Sn Br	— 13.5°	97°	35.4°	—	1.48489	1.48774	1.49648	1.50372
9	328.1	(C ₃ H ₇) ₂ Sn Br	— 49°	133°	24.8°	1.1826	1.48235	1.48564	1.49402	1.50098
10	370.1	(i·C ₄ H ₉) ₂ Sn Br	— 26.5°	148°	34.2°	1.1290	1.47714	1.48040	1.48825	1.49496
11	412.2	(i·C ₃ H ₇) ₃ Sn Br	+ 21°	177°	20.0°	1.6539	1.52376	1.52812	1.53900	1.54840
12	291.0	(CH ₃) ₂ Sn J	+ 3.4°	71°	25.2°	1.4263	1.50263	1.50655	1.51620	1.52437
13	333.0	(C ₂ H ₅) ₂ Sn J	— 34.5°	117.5°	20.0°	1.3523	1.50103	1.50460	1.51395	1.52185
14	375.1	(n·C ₃ H ₇) ₂ Sn J	— 53°	141°	41.6°	—	1.49175	1.49540	1.50461	1.51246
15	417.1	(i·C ₄ H ₉) ₂ Sn J	—	151°	20.7°	1.2618	1.49426	1.49783	1.50649	1.51382
16	459.2	(i·C ₃ H ₇) ₃ Sn J	— 22°	182°	28.0°	1.1216	1.56682	1.57238	1.58811	1.60169
17	336.9	(C ₂ H ₅) ₂ Sn Br ₂	—	—	39.0°	1.8255	1.55996	1.56386	1.58145	—
18	402.8	(CH ₃) ₂ Sn J ₂	—	—	17.5°	—	1.55933	1.56486	1.57892	1.59097
19	438.7	Sn Br ₄	—	—	21.0°	1.5960	1.53609	1.54082	1.55311	1.56358
20	251.2	(C ₂ H ₅) ₃ Sn·O·C ₂ H ₅	—	82°	30.4°	1.5960	1.53190	1.53673	1.54884	1.55927
					22.2°	1.4378	1.51784	1.52221	1.53324	1.54284
					26.5°	1.3777	1.51358	1.51768	1.52820	1.53726
					30.7°	—	1.51184	—	—	1.53540
					74°	2.0680	1.5507	1.5557	1.5693	1.5908
					39.3°	2.8582	1.68079	1.69056	1.71680	—
					22.4°	3.3602	1.65891	1.66762	1.69087	1.71227
					37.8°	—	1.64979	1.65850	1.68142	1.70247
					23.3°	1.2394	1.46227	1.46553	1.47382	1.48076

Die Ausbeuten an reinen Zinntetraalkylen beliefen sich auf etwa 85 % der berechneten.

Die gemischten Zinntetraalkyle wurden mit der berechneten Menge Brom in die gemischten Trialkyl-zinnbromide verwandelt, wobei die Abspaltung der Alkylgruppen ausnahmslos nach den von uns aus der Halogenisierung der gemischten Bleialkyle abgeleiteten Gesetzen¹⁾ erfolgte.

Aus diesen geht auch eindeutig hervor, welches Ausgangsmaterial für eine jede Verbindung in Betracht kommt, weshalb bei deren Beschreibung diese Angabe grundsätzlich weggelassen wurde.

Zur Erzielung einheitlicher Produkte wurde es als zweckmäßig befunden, die Einwirkung von Brom bei -40° bis -30° vorzunehmen und erst zum Schluß auf Zimmertemperatur zu erwärmen. Die Ausbeuten an gemischten Trialkyl-zinnbromiden waren dabei so gut wie quantitativ.

Bromiert man dagegen nur unter Eiskühlung, so entstehen immer geringe Mengen von Dialkyl-zinndibromiden. Wenn deren Siedepunkte, was fast stets der Fall ist, höher oder ebenso hoch liegen wie die der Trialkyl-zinnbromide, gelingt ihre Entfernung auch durch sorgfältigstes Fraktionieren nicht.

Zur Darstellung der gemischten Trialkyl-zinnchloride wurden die entsprechenden reinen Bromide in der 5-fachen Menge Äther zweimal mit dem halben Volumen 33-proz. Lauge geschüttelt und die so entstandene ätherische Lösung der Hydroxyde in gleicher Weise mit verdünnter Salzsäure behandelt.

Die Anwendung von feuchtem Silberoxyd bietet gar keine Vorteile und sollte grundsätzlich auf die Darstellung der Methylverbindungen beschränkt bleiben, deren Hydroxyde in 33-proz. Lauge so leicht löslich sind, daß sie nur unter großen Verlusten in den Äther gehen.

1) Neue Zinntetraalkyle.

Triäthyl-isobutyl-zinn, $(C_2H_5)_3Sn-i-C_4H_9$.

Sdp.₁₇ = 96.5° (unkorr.). — $d_4^{20.3}$ (Vak.) = 1.1390. — $n_{H_a} = 1.46977$. — $n_D = 1.47304$. — $n_{H_\beta} = 1.48132$. — $n_{H_\gamma} = 1.48826$ bei 20.3° .

0.4756 g Subst.: 0.7920 g CO_2 , 0.3953 g H_2O .

$C_{10}H_{21}Sn$ (263.2). Ber. C 45.59, H 9.19, Sn 45.21.

Gef. » 45.42, » 9.30, » — .

¹⁾ B. 50, 202 [1917].

Dimethyl-di-isobutyl-zinn, $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$.

Sdp._{16.5} = 85° (unkorr.). — $d_4^{20.1}$ (Vak.) = 1.1179. — n_{H_α} = 1.46037.
— n_{D} = 1.46354. — n_{H_β} = 1.47165. — n_{H_γ} = 1.47851 bei 20.1°.

0.3428 g Subst.: 0.1964 g SnO_2 . Gef. Sn 45.15.

Triäthyl-isoamyl-zinn, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}-i\text{-C}_5\text{H}_{11}$.

Sdp._{18.5} = 111° (unkorr.). — $d_4^{20.1}$ (Vak.) = 1.1203. — n_{H_α} = 1.46917. —
 n_{D} = 1.47243. — n_{H_β} = 1.48050. — n_{H_γ} = 1.48739 bei 20.1°.

0.2472 g Subst.: 0.4310 g CO_2 , 0.2125 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{Sn}$ (277.2). Ber. C 47.62, H 9.46, Sn 42.93.
Gef. » 47.54, » 9.62. » — .

Tri-*n*-propyl-äthyl-zinn, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Sn}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$.

Sdp._{23.5} = 117.5° (unkorr.). — $d_4^{21.8}$ (Vak.) = 1.1225. — n_{H_α} = 1.47053.
 n_{D} = 1.47374. — n_{H_β} = 1.48197. — n_{H_γ} = 1.48890 bei 21.8°.

0.5378 g Subst.: 0.2920 g SnO_2 . Gef. Sn 42.80.

Diäthyl-di-isobutyl-zinn, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$.

Sdp.₁₃ = 108.2° (unkorr.). — $d_4^{20.4}$ (Vak.) = 1.1030. — n_{H_α} = 1.47036. —
 n_{D} = 1.47361. — n_{H_β} = 1.48167. — n_{H_γ} = 1.48846 bei 20.4°.

0.3264 g Subst.: 0.5905 g CO_2 , 0.2858 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Sn}$ (291.2). Ber. C 49.45, H 9.69, Sn 40.87.
Gef. » 49.34, » 9.80, » — .

Tri-*n*-propyl-isobutyl-zinn, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Sn}-i\text{-C}_4\text{H}_9$.

Sdp.₁₈ = 128° (unkorr.). — $d_4^{24.1}$ (Vak.) = 1.0841. — n_{H_α} = 1.46929. —
 n_{D} = 1.47245. — n_{H_β} = 1.48042. — n_{H_γ} = 1.48711 bei 24.1°.

n_{H_α} = 1.45489. — n_{H_β} = 1.46587 bei 59°.

0.1633 g Subst.: 0.0813 g SnO_2 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{Sn}$ (305.2). Ber. Sn 38.99. Gef. Sn 39.23.

Diäthyl-di-isoamyl-zinn, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_2$.

Sdp._{13.5} = 131° (unkorr.). — $d_4^{19.0}$ (Vak.) = 1.0725. — n_{H_α} = 1.46957.
— n_{D} = 1.47268. — n_{H_β} = 1.48040. — n_{H_γ} = 1.48694 bei 19.0°.

0.2685 g Subst.: 0.1265 g SnO_2 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{Sn}$ (319.3). Ber. Sn 37.27. Gef. Sn 37.13.

Tri-isobutyl-äthyl-zinn, $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$.

Sdp.₁₆ = 125° (unkorr.). — $d_4^{21.0}$ (Vak.) = 1.0779. — n_{H_α} = 1.47053. —
 n_{D} = 1.47371. — n_{H_β} = 1.48167. — n_{H_γ} = 1.48830 bei 21.0°.

0.1836 g Sbst.: 0.3513 g CO₂, 0.1696 H₂O.

C₁₄H₃₂Sn (319.3). Ber. C 52.62, H 10.10, Sn 37.27.

Gef. » 52.18, » 10.34, » — .

Äthyl-*n*-propyl-di-isoamyl-zinn, $(\text{C}_2\text{H}_5)(n\text{-C}_3\text{H}_7)\text{Sn}(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_2$.

Sdp.₁₇ = 141–142° (unkorr.). — $d_4^{21.9}$ (Vak.) = 1.0654. — n_{H_α} = 1.46902.
 — n_{D} = 1.47214. — n_{H_β} = 1.47996. — n_{H_γ} = 1.48652 bei 21.9°.

0.3102 g Sbst.: 0.1390 g SnO₂.

C₁₅H₃₄Sn (333.3). Ber. Sn 35.70. Gef. Sn 35.31.

Tetra-isobutyl-zinn, $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$.

Feine, zentrisch gruppierte Nadeln.

Schmp. —13° (unkorr.). — Sdp._{16.5} = 143° (unkorr.). — $d_4^{23.0}$ (Vak.) =
 1.0540. — n_{H_α} = 1.47112. — n_{D} = 1.47423. — n_{H_β} = 1.48206. — n_{H_γ} =
 1.48863 bei 23.0°. — n_{H_α} = 1.45650. — n_{D} = 1.45950. — n_{H_β} = 1.46716.
 — n_{H_γ} = 1.47356 bei 60°.

0.2347 g Sbst.: 0.1016 g SnO₂.

C₁₆H₃₆Sn (347.3). Ber. Sn 34.27. Gef. Sn 34.12.

Tri-isobutyl-isoamyl-zinn, $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}\cdot i\text{-C}_5\text{H}_{11}$.

Sdp._{16.5} = 152.9° (unkorr.). — $d_4^{26.8}$ (Vak.) = 1.0356. — n_{H_α} = 1.46851.
 — n_{D} = 1.47174. — n_{H_β} = 1.47984. — n_{H_γ} = 1.48575 bei 26.8°.

0.1952 g Sbst.: 0.0814 g SnO₂.

C₁₇H₃₈Sn (361.3). Ber. Sn 32.94. Gef. Sn 32.86.

2) Neue Trialkyl-zinnhalogenide.

Diäthyl-*n*-propyl-zinnchlorid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(n\text{-C}_3\text{H}_7)\text{SnCl}$.

Sdp.₁₇ = 108° (unkorr.). — $d_4^{15.7}$ (Vak.) = 1.3848. — n_{H_α} = 1.50207. —
 — n_{D} = 1.50580. — n_{H_β} = 1.51524. — n_{H_γ} = 1.52322 bei 15.7°. — n_{H_α} =
 1.49400. — n_{D} = 1.49771. — n_{H_β} = 1.50700 bei 30.9°.

0.2460 g Sbst.: 0.2950 g CO₂, 0.1504 g H₂O. — 0.4542 g Sbst.: 0.2673 g
 SnO₂. — 0.6276 g Sbst.: 0.3506 g AgCl.

C₇H₁₇SnCl (255.6). Ber. C 32.86, H 6.71, Sn 46.56, Cl 13.87.

Gef. » 32.70, » 6.84, » 46.38, » 13.82.

Diäthyl-isoamyl-zinnchlorid, $(C_2H_5)_2(i-C_5H_{11})SnCl$.

Sdp.₁₃ = 125.5—126.5° (unkorr.). — $d_4^{19.9}$ (Vak.) = 1.2994. — n_{H_α} = 1.49443. — n_D = 1.49805. — n_{H_β} = 1.50687. — n_{H_γ} = 1.51443 bei 19.9°.

0.4153 g Sbst.: 0.5771 g CO₂, 0.2798 g H₂O.

C₉H₂₁SnCl (283.7). Ber. C 38.07, H 7.47, Sn 41.96, Cl 12.50.

Gef. » 37.90, » 7.54, » —, » —.

Diäthyl-*n*-propyl-zinnbromid, $(C_2H_5)_2(n-C_3H_7)SnBr$.

Sdp.₁₆ = 112.2° (unkorr.). — $d_4^{21.0}$ (Vak.) = 1.5910. — n_{H_α} = 51759. — n_D = 1.52177. — n_{H_β} = 1.53232. — n_{H_γ} = 1.54129 bei 21.0°.

0.2562 g Sbst.: 0.1604 g AgBr.

C₇H₁₇SnBr (300.0). Ber. Br 26.63. Gef. Br 26.64.

Diäthyl-isobutyl-zinnbromid, $(C_2H_5)_2(i-C_4H_9)SnBr$.

Sdp.₁₇ = 122° (unkorr.). — d_4^{20} (Vak.) = 1.5108. — n_{H_α} = 0.51194. — n_D = 1.51586. — n_{H_β} = 1.52609. — n_{H_γ} = 1.53464 bei 20.0°.

0.2682 g Sbst.: 0.1598 g AgBr.

C₈H₁₉SnBr (314.0). Ber. Br 25.44. Gef. Br 25.36.

Diäthyl-isoamyl-zinnbromid, $(C_2H_5)_2(i-C_5H_{11})SnBr$.

Sdp.₁₇ = 137.5° (unkorr.). — d_4^{17} (Vak.) = 1.4881. — n_{H_α} = 1.51251. — n_D = 1.51651. — n_{H_β} = 1.52653. — n_{H_γ} = 1.53503 bei 17.0°.

0.2276 g Sbst.: 0.1044 g SnO₂.

C₉H₂₁SnBr (328.1). Ber. Sn 36.27. Gef. Sn 36.15.

Äthyl-di-isobutyl-zinnbromid, $(C_2H_5)(i-C_4H_9)_2SnBr$.

Sdp.₁₃ = 130.6° (unkorr.). — $d_4^{19.5}$ (Vak.) = 1.4085. — n_{H_α} = 1.50452. — n_D = 1.50837. — n_{H_β} = 1.51799. — n_{H_γ} = 1.52607 bei 19.5°.

0.4157 g Sbst.: 0.2274 g AgBr.

C₁₀H₂₃SnBr (342.1). Ber. Br 23.36. Gef. Br 23.28.

Äthyl-di-isoamyl-zinnbromid, $(C_2H_5)(i-C_5H_{11})_2SnBr$.

Sdp.₁₆ = 154—155° (unkorr.). — d_4^{20} (Vak.) = 1.3650. — n_{H_α} = 1.50263. n_D = 1.50631. — n_{H_β} = 1.51562. — n_{H_γ} = 1.52347 bei 20.0°.

0.3572 g Sbst.: 0.1803 g AgBr.

C₁₂H₂₇SnBr (370.1). Ber. Br 21.59. Gef. Br 21.48.