

234. Gerhard Grüttner: Hexaalkyl-distannane, ein Beitrag zur Kenntnis der Atomverkettung des Zinns.

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

(Eingegangen am 7. November 1917.)

Bisher sind drei Typen von Zinnalkylen bekannt geworden: SnR_2 , SnR_3 und SnR_4 . Von diesen beansprucht der Typus SnR_3 besonderes Interesse, weil in diesen Verbindungen entweder dreiwertiges Zinn oder die gegenseitige Verkettung zweier Zinnatome, entsprechend der bimolekularen Formel $\text{R}_3\text{Sn}\cdot\text{SnR}_3$, angenommen werden muß.

Da die neueren Molekulargewichtsbestimmungen viele Fälle angeblicher Verkettung von Metallatomen als nicht vorhanden erwiesen haben¹⁾, hielten wir eine genaue Untersuchung der genannten Zinnalkyle für wünschenswert, zumal hierüber nur eine vereinzelt alte Arbeit Ladenburgs²⁾ vorlag.

Dieser erhielt durch Umsetzung von überschüssigem Natriummetall mit unverdünntem Triäthylzinnjodid bei zuletzt 200° eine bei gewöhnlichem Druck zwischen $265\text{--}270^\circ$ unter Zersetzung, unter vermindertem Druck unzersetzt siedende Flüssigkeit, die er auf Grund von Analysen und Dampfdichte-Bestimmung auffaßte als Zinnhexaäthyl, besser Hexaäthyl-distannan, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}\cdot\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, entstanden nach der Gleichung:



Wir änderten die Arbeitsweise Ladenburgs derart ab, daß wir Trialkylzinnbromide, mit etwa der gleichen Menge Äther verdünnt, bei nicht über 120° auf Natriumpulver einwirken ließen. So erhielten wir in glatter Umsetzung und fast quantitativer Ausbeute aus Triäthyl-, Tri-*n*-propyl- und Tri-*i*-butyl-zinnbromid Hexaäthyl-, Hexa-*n*-propyl- und Hexa-*i*-butyl-distannan, ferner aus Diäthyl-*n*-propyl- und Diäthyl-*i*-butyl-zinnbromid *symm.* Tetraäthyl-di-*n*-propyl- und *symm.* Tetraäthyl-di-*i*-butyl-distannan. Ein Versuch zur Darstellung von unsymmetrischem Triäthyl-tri-*n*-propyl-distannan aus Natrium und gleichmolekularen Mengen Triäthyl- und Tri-*n*-propyl-zinnbromid hatte ein so schlechtes Ergebnis, daß von einer weiteren Untersuchung abgesehen wurde.

Die Hexaalkyl-distannane sind völlig farblose, stark lichtbrechende und farbenzerstreuende Flüssigkeiten — nur die Isobutylverbindung ist bei Zimmertemperatur fest — von durchdringendem, sehr

¹⁾ Werner, Neuere Anschauungen . . . III. Aufl., S. 23.

²⁾ A. Spl. 8, 67.

unaugenehmem Geruch, der jedoch von dem der Trialkylzinnhalogenide deutlich verschieden ist. In absolutem Alkohol sind sie viel weniger löslich als die entsprechenden Tetraalkylstannane, dagegen mischbar mit den anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Trotz ihrer hohen Siedepunkte sind sie unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig, überhaupt gegen Temperaturerhöhung ebenso beständig wie die Zinntetraalkyle, oxydieren sich aber im Gegensatz zu diesen an der Luft, wenn auch in reinem Zustande ziemlich langsam, zu Trialkylzinnoxyden. Durch Halogene werden sie schon in der Kälte sofort zu Trialkylzinnhalogeniden aufgespalten, ebenso durch Quecksilberchlorid (-bromid), wobei dieses zu Chlorür (-bromür), bei energischer Behandlung bis zum Metall reduziert wird. Wasserfreies Wismutbromid in absolutem Äther scheint eine Alkylgruppe abzuspalten. Diese Reaktion muß noch eingehend untersucht werden. Gegen Jodmethyl sind die Hexaalkyl-distannane noch bei 120° stundenlang beständig, bei 180° tritt Addition unter Molekülzerfall ein, wobei 1 Mol. Trialkyl-methyl-zinn und 1 Mol. Trialkyl-zinnjodid entsteht.

Die Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung von Benzol, unter Stickstoff ausgeführt, ergab ausnahmslos Werte, die denen für R_3Sn_2 berechneten sehr nahe kamen.

Wegen des erheblichen theoretischen Interesses, das die einwandfreie Feststellung der Konstitution dieser Zinnalkyle bietet, haben wir alle ihre Eigenschaften sorgfältig geprüft und sind zu folgender Kritik gekommen:

Eine Formel R_3Sn mit dreiwertigem Zinn muß als ganz unzweckmäßig verworfen werden, weil bisher bei keiner Zinnverbindung auch nur die geringsten Anzeichen für diese Wertigkeitsstufe beobachtet worden sind.

Die Annahme von vierwertigem Zinn mit einer freien Bindung, entsprechend der Formel $R_3Sn \dots$, würde die »Trialkylstannyle« in Parallele zu den Triarylmethylen setzen, was jedoch unzulässig ist. Mit der Existenz der Triarylmethyle in monomolekularem Zustande geht ja stets Hand in Hand die Nichtexistenz oder wenigstens eine große Unbeständigkeit der entsprechenden Tetraarylmethane. Beständigen, monomolekularen Trialkylstannylen müßten schwer erhaltliche und unbeständige Tetraalkylstannane entsprechen. Gerade diese gehören aber zu den leichtest darstellbaren und beständigsten Metallalkylen.

Zudem müßten Trialkylstannyle stark gefärbt und äußerst empfindlich gegen Luftsauerstoff sein, ihre Siedepunkte müßten niedriger liegen als die der entsprechenden Tetraalkylstannane. Die beschriebenen Verbindungen sind jedoch farblos, mäßig empfindlich gegen

Sauerstoff und sieden rund 90° höher als die zugehörigen Zinntetraalkyle. Diese Tatsachen, verbunden mit den ganz eindeutigen Ergebnissen der Bestimmung der Dampfdichte und Gefrierpunkterniedrigung, lassen als allein zweckentsprechende Konstitution nur die bimolekulare Formel unter Annahme einer Sn-Sn-Bindung bestehen.

Die durch Einwirkung von Natrium auf Trialkylzinnhalogenide erhaltenen Zinnalkyle sind also wahre Hexaalkyl-distannane. Ihren Eigenschaften entspricht allein die Formel $R_3Sn \cdot SnR_3$. Danach besitzt das Zinn, ebenso wie das Silicium, die Fähigkeit zur kettenförmigen Verbindung seiner Atome¹⁾. Die Sn-Sn-Bindung, der übrigens eine optische Anomalie — starke Exaltation der Refraktion und Dispersion — zukommt, ist sehr beständig gegen hohe Temperaturen, dagegen unbeständig gegen Oxydationsmittel²⁾.

Versuche.

Hexaäthyl-distannan, $(C_2H_5)_3Sn-Sn(C_2H_5)_3$.

Die angegebene Darstellungsweise wurde für sämtliche Hexaalkyl-distannane benutzt.

5 g Natriumpulver (ber. 4.6 g) unter 50 ccm über Chlorcalcium getrocknetem Äther³⁾ wurden mit 57.2 g (0.2 Mol.) Triäthylzinnbromid im Druckrohr 10 Stdn. bei zuletzt 120° geschüttelt⁴⁾.

Meist beginnt schon bei Zimmertemperatur die Einwirkung nach wenigen Sekunden, doch empfiehlt es sich, zur Sicherheit stets längere Zeit über den Schmelzpunkt des Natriums zu erhitzen, da unangegriffenes Ausgangsmaterial die Ausbeute an Reinprodukt sehr verschlechtert. Zwei Versuche, bei denen 10 Stdn. bei 50° bzw. 4 Stdn. bei zuletzt 100° geschüttelt worden war, lieferten nahezu kein Hexaäthyl-distannan.

¹⁾ Diese Fähigkeit des Zinnatoms in Zweifel ziehen zu wollen, etwa durch die Behauptung, die an sich instabilen Trialkylstannyle stabilisiereten sich durch Absättigung von Nebenvalenzen unter Polymerisation, erscheint uns ganz unlogisch. Das Nächstliegende und Natürliche ist doch wohl die Stabilisierung durch gegenseitige Verkettung der beiden freien Hauptvalenzen des Zinns.

²⁾ Reduktionsmittel greifen die Sn-Sn-Bindung nur sehr schwer an; dann erfolgt jedoch komplizierte Reaktion, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

³⁾ Über Natrium getrockneter Äther verzögert den Beginn der Umsetzung.

⁴⁾ Die Temperatur wurde in 4 Stdn. langsam bis 120° gesteigert und dort erhalten.

Die erkalteten Rohre zeigten nur ganz geringen Druck. Die Flüssigkeit wurde mitsamt einer unfiltrierbaren, grauen Suspension von dem gut absitzenden graublauen Rückstand abgegossen, dieser zweimal mit je 50 ccm Äther ausgezogen und die vereinigten Ätherlösungen mit 20 ccm 90-prozentigem Alkohol versetzt, wobei die Suspension unter Farbenumschlag als weißes Krystallpulver zu Boden sank. Die klare, gelbe Lösung wurde durch ein Faltenfilter abgegossen und der Rückstand zweimal mit 20 ccm Äther gewaschen. Bei raschem Arbeiten ist Luftausschluß hierbei nicht erforderlich, da die Handgriffe nur wenige Minuten Zeit erfordern.

Die vereinigten Ätherlösungen wurden unter Stickstoff abdestilliert, bis der Rückstand infolge des zugesetzten wäßrigen Alkohols Schichtenbildung zeigte, Alkohol und Wasser im Vakuum unter Stickstoff entfernt und das zurückbleibende, klare Öl unter gleichen Bedingungen destilliert. Bei 23 mm Druck stieg das Thermometer sofort auf 161°, und nun destillierte analysenreines Hexaäthylstannan innerhalb eines Grades völlig farblos und unzersetzt über. Im Kolben blieb nur ein winziger, gallertartiger Rückstand. Ausbeute 90 % der berechneten.

Die Bildung von Tetraäthylstannan¹⁾ oder anderen Nebenprodukten wurde nicht beobachtet.

Sdp.₃₃ = 161—162° (unkorr.). — $d_4^{17.8}$ (Vak.) = 1.3795. — d_4^{20} (Vak.) = 1.3774. — $n_{H\alpha}$ = 1.53224. — n_D = 1.53738. — $n_{H\beta}$ = 1.55065. — $n_{H\gamma}$ = 1.56210 bei 17.8°.

0.4352 g Sbst.: 0.5542 g CO₂, 0.2878 g H₂O. — 0.2684 g Sbst.: 0.1963 g SnO₂.

C₁₂H₃₀Sn₂ (412.2). Ber. C 34.93, H 7.34, Sn 57.73.
Gef. » 34.73, » 7.40, » 57.64.

0.5802 g Sbst. in 17.6 g C₆H₆: 0.383° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 412. Gef. 439.

Hexa-*n*-propyl-distannan, (*n*-C₃H₇)₃Sn-Sn(*n*-C₃H₇)₃.

Aus 5 g Natriumpulver und 65.6 g Tri-*n*-propyl-zinnbromid (0.2 Mol.) in 50 g Äther genau wie die vorige Verbindung in einer Ausbeute von 88 % der berechneten erhalten. Nebenprodukte wurden nicht beobachtet.

Sdp.₁₅ = 143.6° (unkorr.). — $d_4^{19.5}$ (Vak.) = 1.2436. — $n_{H\alpha}$ = 1.52122. — n_D = 1.52583. — $n_{H\beta}$ = 1.53773. — $n_{H\gamma}$ = 1.54806 bei 19.5°.

¹⁾ Ladenburg, l. c.

0.7532 g Sbst.: 1.2000 g CO₂, 0.5856 g H₂O. — 0.2254 g Sbst.: 0.1368 g Sn O₂.

C₁₈H₄₂Sn₂ (496.3). Ber. C 43.52, H 8.52, Sn 47.96.
Gef. » 43.43, » 8.70, » 47.82.

0.2342 g Sbst. in 17.6 g C₆H₆: 0.135⁰ Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 496. Gef. 501.

Hexa-isobutyl-distannan, (*i*-C₄H₉)₃Sn-Sn(*i*-C₄H₉)₃.

Aus 3.8 g Natriumpulver und 55.5 g Triisobutyl-zinnbromid (0.15 Mol.) in 50 g Äther genau wie vorher beschrieben dargestellt. Wurde unter 3.5 mm destilliert. Ausbeute 93 % der berechneten. Erstarrt rasch zu schneeweißen, strahligen Krystallen, leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol.

Sdp._{3.5} = 179⁰ (unkorr.). — Schmp. 43.8⁰ (unkorr.). — d₄⁵⁹ (Vak.) = 1.1330. — n_{H_α} = 1.49706. — n_D = 1.50128. — n_{H_β} = 1.51191. — n_{H_γ} = 1.52120 bei 59⁰.

0.2762 g Sbst.: 0.5013 g CO₂, 0.2374 g H₂O. — 0.3508 g Sbst.: 0.1818 g Sn O₂.

C₂₄H₅₄Sn₂ (580.4). Ber. C 49.62, H 9.38, Sn 41.00.
Gef. » 49.50, » 9.62, » 40.84.

0.2445 g Sbst. in 17.6 g Benzol: 0.124⁰ Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 580. Gef. 571.

Symm. Tetraäthyl-di-*n*-propyl-distannan,
(C₂H₅)₂(*n*-C₃H₇)Sn-Sn(C₂H₅)₂(*n*-C₃H₇).

Aus 5.0 g Natriumpulver und 69 g Diäthyl-propyl-zinnbromid in 50 g Äther. Ausbeute 88 % der berechneten.

Sdp.₁₅ = 165.8⁰ (unkorr.). — d₄^{16.5} (Vak.) = 1.3346. — d₃²⁰ (Vak.) = 1.3313. — n_{H_α} = 1.53042. — n_D = 1.53541. — n_{H_β} = 1.54822. — n_{H_γ} = 1.55945 bei 15.3⁰. — n_{H_α} = 1.52430. — n_D = 1.52926. — n_{H_β} = 1.54210 bei 29.0⁰.

0.2760 g Sbst.: 0.3845 g CO₂, 0.1958 g H₂O. — 0.5498 g Sbst.: 0.3762 g Sn O₂.

C₁₄H₃₄Sn₂ (440.3). Ber. C 38.16, H 7.79, Sn 54.05.
Gef. » 38.00, » 7.94, » 53.92.

0.3356 g Sbst. in 17.6 g C₆H₆: 0.230⁰ Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 440. Gef. 422.

Symm. Tetraäthyl-di-isobutyl-distannan,
(C₂H₅)₂(*i*-C₄H₉)Sn-Sn(C₂H₅)₂(*i*-C₄H₉).

Aus 5.0 g Natriumpulver und 62.8 g Diäthyl-isobutyl-zinnbromid (0.2 Mol.) in 50 g Äther. Ausbeute 92 % der berechneten.

$\text{Sdp.}_{15.5} = 179^{\circ}$ (unkorr.). — d_4^{20} (Vak.) = 1.2917. — $d_4^{19.8}$ (Vak.) = 1.2919.
 $n_{D_a} = 1.52108$. — $n_D = 1.52571$. — $n_{H\beta} = 1.53772$. — $n_{H\gamma} = 1.54815$
 bei 19.8° .

0.3114 g Sbst.: 0.4660 g CO_2 , 0.2300 g H_2O . — 0.2043 g Sbst.: 0.1316 g SnO_2 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{Sn}_2$ (468.3). Ber. C 41.00, H 8.18, Sn 50.82.
 Gef. » 40.82, » 8.26, » 50.78.

235. Erich Krause: Einfache Cadmiumdialkyle.

(I. Mitteilung über organische Cadmium-Verbindungen.)

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1917.)

Bisher konnte trotz zahlreicher Versuche keine Alkylverbindung des Cadmiums rein dargestellt werden. Auch ist bisher kein Verfahren bekannt, nach dem diese Körper in überhaupt nennenswerter Menge gewonnen werden könnten.

In sehr mühsamer Arbeit erhielt Löhr¹⁾ durch Erhitzen von Cadmiummetall mit Jodmethyl wenige Tropfen eines etwa 75-prozentigen Cadmiummethyls, dessen weitere Reinigung ihm nicht gelang. Wanklyn²⁾ beobachtete bei der Einwirkung von ätherischem Jodäthyl auf Cadmium bisweilen die Bildung geringer Mengen einer Flüssigkeit, die wahrscheinlich aus unreinem Cadmiumdiäthyl bestand, doch konnte er selbst dieses Ergebnis später nicht wieder erzielen. Merkwürdigerweise haben auch die anderen Methoden, nach denen sonst die Darstellung von Metallalkylen gelingt, beim Cadmium bisher keinen Erfolg gehabt.

Ich war der Ansicht, daß trotzdem keine grundsätzliche Unmöglichkeit, Cadmiumalkyle zu gewinnen, bestehen kann, und daß die bisherigen Mißerfolge zum großen Teil nur mangelhaften Versuchsanordnungen zuzuschreiben sind. Insbesondere schien es mir notwendig, der wahrscheinlichen Empfindlichkeit der Verbindungen gegen Erhitzung Rechnung zu tragen und bei ihrer Darstellung und Isolierung höhere Temperaturen nach Möglichkeit zu vermeiden.

In der Tat gelang die Reindarstellung der Cadmiumalkyle in sehr guter Ausbeute durch Umsetzung von Cadmiumhalogenid mit Alkylmagnesiumhalogenid.

¹⁾ A. 87, 55.

²⁾ Chem. Soc. (Qu. J. 9, 193; J. 1856, 554.