

höchste war 110°. Die Substanz scheint im wesentlichen das Nitrit zu sein, wohl mit wechselnden Mengen freier Base verunreinigt. Da eine Reinigung nicht möglich war, wurden die Bestandteile einzeln nachgewiesen. Ein wenig Substanz wurde in absolutem Alkohol gelöst, ein Tropfen Natronlauge zugefügt, der entstehende Niederschlag von Natriumnitrit abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen, in Wasser gelöst und mit Ferrosulfat, Diazoreagenz und Diphenylamin die salpetrige Säure nachgewiesen. Eine zweite Probe wurde mit lauwarmer Sodalösung verrieben. Dabei entstand die freie Base, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt nachgewiesen wurde.

Beim Erwärmen einer Lösung des Nitrits oder längeren Stehen einer verdünnten Lösung tritt teils Zersetzung unter Bildung tiefgrüner Schmierer, teils Hydrolyse und Abscheidung der freien Base ein. Ebenso scheidet sich diese unmittelbar aus, wenn man in größerer Verdünnung und ohne Zusatz von Salzsäure einen Überschuß von Natriumnitrit mit dem Chlorhydrat reagieren läßt.

146. Erich Krause: Fluoride metallorganischer Verbindungen. I.: Trialkylzinnfluoride und Dialkylzinn difluoride.

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

(Eingegangen am 20. Juni 1918.)

Alkyl- und Arylzinnchloride, -bromide und -jodide sind in großer Zahl dargestellt worden, dagegen keine der entsprechenden Fluorverbindungen, wie denn überhaupt über Fluorderivate metallorganischer Verbindungen so gut wie nichts bekannt ist¹⁾. Im Folgenden sollen die Alkylzinnfluoride genauer behandelt werden. Ihre Untersuchung erschien besonders lohnend, da sich zeigte, daß sie in ihren Eigenschaften ganz auffällig von den übrigen Halogenverbindungen abweichen.

Die Trialkylzinnchloride, -bromide und -jodide sind bei Zimmertemperatur flüssig, destillierbar, von sehr starkem Geruch, mit organischen Lösungsmitteln unbegrenzt mischbar, meist so gut wie unlöslich in Wasser; im ganzen verhalten sie sich wie Analoge der tertiären Halogenkohlenwasserstoffe. Ganz anders die Fluoride: diese sind durchweg fest, kristallisiert, geruchlos, besitzen sehr hohe, meist zwischen 200° und 300° liegende Schmelzpunkte, sublimieren

¹⁾ Abgesehen von einer unrichtigen Angabe von Cahours, A. 114, 858.

vor dem Schmelzen; sie sind deutlich löslich in Wasser mit saurer Reaktion, sehr schwer löslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln, wie Benzol und Äther, leichter in Alkoholen und Eisessig.

Ein analoger Gegensatz der Eigenschaften besteht bei den Dialkylverbindungen. Die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen bilden niedrig, meist unter 100°, schmelzende Krystalle, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht, jedoch meist sehr schwer in Wasser und Halogenalkalilösung löslich sind; die Fluoride dagegen schmelzen sehr hoch, sind fast unlöslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in Äthylalkohol, mehr in Methylalkohol und Wasser; die wäßrige Lösung reagiert sauer. Mit neutralem Fluoralkali vereinigen sich die Difluoride zu wasserlöslichen Doppelsalzen.

Aus Obigem geht hervor, daß mit dem Übergang der Alkylzinnchloride, -bromide und -jodide in die Fluorverbindungen eine sprunghafte, durchgreifende Änderung der Eigenschaften verbunden ist. Das Verhalten letzterer ähnelt in manchen Punkten dem von Salzen, während erstere eher das Gepräge von Halogenkohlenwasserstoffen besitzen. Die weitere Verfolgung der interessanten Verhältnisse bei den anderen metallorganischen und metalloorganischen Verbindungen ist beabsichtigt.

Die Trialkylzinnfluoride können in quantitativer Ausbeute durch Behandlung von Lösungen der nach B. 50, 1804 [1917]¹⁾ dargestellten Hydroxyde mit wäßriger Flußsäure gewonnen werden. Hierbei fallen die Fluoride sogleich als dicke, blendend weiße, krystallinische Niederschläge aus, die nach Absaugen, Waschen mit Wasser, Alkohol, Äther und Trocknen im Vakuum analysenrein sind. Will man umkrystallisieren, so verwendet man hierzu am besten heißen Äthylalkohol, aus dem man geruchlose, rein weiße, feine, verfilzte, doppelbrechende Prismen von meist undeutlicher, eigenartig gesplitteter Endbegrenzung erhält, die im polarisierten Licht durch prachtvolles Farbenspiel auffallen und beim Reiben stark elektrisch werden. Die Trialkylzinnfluoride bilden mit Fluorkalium keine Doppelsalze.

¹⁾ Zur Gewinnung der reinen Hydroxyde nach dieser Methode kann man auch die rohen, dihalogenidhaltigen Halogenide unbedenklich benutzen, weil man die in Äther schwer löslichen Dihydroxyde durch Abfiltrieren beseitigen kann. Die so gereinigten Hydroxyde werden mit Vorteil auch zur Darstellung der reinen Chloride, Bromide und Jodide verwandt, da diese sich durch Fraktionieren nur schwierig von den bisweilen bei der Darstellung entstehenden Dihalogeniden trennen lassen.

Viel bequemer gelangt man zu den Trialkylzinnfluoriden durch Umsetzung der alkoholischen Lösungen der übrigen Halogenverbindungen mit überschüssiger wäßriger, neutraler Fluorkaliumlösung. Beim Vermischen der Lösungen bei Zimmertemperatur fällt das Monofluorid augenblicklich als dicker, in überschüssiger Fluorkaliumlösung unlöslicher Niederschlag aus, der genau wie oben gereinigt wird. Als besonderer Vorteil dieser Darstellungsweise ist hervorzuheben, daß auch bei Verwendung von unreinem Ausgangsmaterial mühelos völlig difluoridfreie Präparate erhalten werden, weil sich die Dialkylzindifluoride, wie erwähnt, in überschüssiger Fluoralkalilösung auflösen, während die Monofluoride darin praktisch unlöslich sind.

Zu der Reaktion ist noch zu bemerken, daß die Umsetzung:



umkehrbar ist: beim Behandeln der Trialkylzinnfluoride mit starken Chlor-, Brom- oder Jodalkalilösungen macht sich alsbald der unangenehme Geruch der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen bemerkbar. Die vollständige Rückverwandlung der Fluoride in die übrigen Halogenverbindungen gelingt durch gelindes Erwärmen mit rauchender Halogenwasserstoffsäure.

Es gelang, ein gemischtes Trialkylzinnfluorid, das Diäthyl-*n*-propylzinnfluorid, wohl krystallisiert zu erhalten; was deshalb bemerkenswert ist, weil die gemischten Alkylzinnchloride, -bromide und -jodide beim Abkühlen nur amorph erstarren. Die Verbindung zeigt anfangs starken Krystallisationsverzug und besitzt niedrigeren Schmelzpunkt und höhere Löslichkeiten, als ihr nach dem Kohlenstoffgehalt zukommt. Sie ist ein gutes Beispiel für den Einfluß der Unsymmetrie auf die physikalischen Konstanten¹⁾. Bei den gemischten Trialkylzinnfluoriden liegt einer der seltenen Fälle vor, in denen man bei einfach gebauten Verbindungen an Schmelzpunkt und Löslichkeiten diesen Einfluß quantitativ verfolgen können.

Die Dialkylzindifluoride werden durch Fällen der alkoholischen Lösungen der anderen Halogenverbindungen mit genau berechneten Mengen neutraler Fluoralkalilösung in fast quantitativen Ausbeuten gewonnen. Zum Umkrystallisieren dienen Wasser oder Methylalkohol. Die aus Methylalkohol krystallisierten Präparate wurden bisweilen erst nach längerem Trocknen im Vakuum in der

¹⁾ Diesbezügliche Beobachtungen bei Bleiverbindungen vergl. E. Krause, Beiträge zur Kenntnis der Atomstruktur des Bleies, Inaug.-Dissert., Berlin 1917, S. 25 und 43.

Wärme über Pentoxyd gewichtskonstant, doch schien nach dem Befund die Annahme einer Additionsverbindung nicht wahrscheinlich.

Die Dialkylzinnfluoride bilden ein knirschendes Krystallpulver von feinen, dünnen, meist undeutlich begrenzten, doppeltbrechenden Blättchen. Die Krystalle zeigen zum Unterschied von den Trialkylzinnfluoriden in polarisiertem Licht nur wenig Farben, werden beim Reiben nicht merklich elektrisch und verfilzen sich nicht.

Die Dialkylzinnfluoride bilden mit neutralem Fluorkalium wasserlösliche Doppelsalze, von denen die gut definierte Verbindung $(C_2H_5)_2SnF_2 \cdot 2KF$ isoliert wurde, die als Kaliumsalz einer Dialkylzinnfluorwasserstoffsäure, $H_2[(C_2H_5)_2SnF_4]$, aufgefaßt werden kann¹⁾.

Aus obigen Ausführungen geht unter anderem hervor, daß die Alkylzinnfluoride, besonders die Trialkylverbindungen, außerordentlich rasch und leicht in besonderer Reinheit erhalten werden können. Dies ist um so wertvoller, als sie als Ausgangsmaterial für die Darstellung gemischter Zinntetraalkyle verwendbar sind. Sie reagieren mit Alkylmagnesiumsalzen sehr lebhaft, nur muß man zur Erzielung vollkommener Umsetzung durch kräftiges Schütteln Zusammenballen und Umkleidung der Fluoride mit ausgeschiedenen Magnesiumsalzen vermeiden. Merkwürdigerweise tritt bei der Reaktion anfangs stets der Geruch der flüchtigen Trialkylzinnhalogenide auf, ein Beweis, daß während der Reaktion ein teilweiser Austausch der Halogenatome stattfindet. Einen ähnlichen Fall, die teilweise Bildung von Diäthylthallbromid aus Äthylmagnesiumbromid und Thallchlorid, beobachteten Meyer und Bertheim²⁾; ich selbst³⁾ erhielt aus Äthylmagnesiumbromid und Aluminiumchlorid Diäthylaluminiumbromid neben -chlorid.

Endlich kann man die Schwerlöslichkeit der Trialkylzinnfluoride ausnutzen, um Zinntetraalkyle von Trialkylzinnhalogeniden zu befreien, wozu bisher ausschließlich das Verfahren von Pfeiffer⁴⁾, Einleiten von Ammoniak in die absolut-ätherische Lösung der Verbindung, diente. Man schüttelt hierzu die rohe, eingeengte Ätherlösung der Zinntetraalkyle mit neutraler wäßriger Fluorkaliumlösung unter Zusatz von Alkohol. Die Methode besitzt den Vorzug, daß sich das Fluorid auch bei größeren Mengen rasch absaugen läßt und nebenbei direkt präparativ verwendet werden kann.

¹⁾ Die Untersuchung der Doppelsalze wird nur als vorläufig betrachtet. Diese werden später ausführlicher untersucht werden.

²⁾ B. 37, 2053 [1904].

³⁾ Unveröffentlichte Untersuchung.

⁴⁾ Z. a. Ch. 17, 97.

Versuche.

Trimethylzinnfluorid, $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$.

24.4 g (0.1 Mol.) Trimethylzinnbromid werden mit 40 ccm Alkohol verdünnt und die Mischung in eine Lösung von 8.7 g (0.15 Mol.) neutralem Kaliumfluorid in 40 ccm Wasser unter Umrühren eingegossen. Das sofort als schneeweiß, feinkrystallinischer, dicker Brei ausfallende Fluorid ist nach Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther analysenrein. Dieses sowie sämtliche folgende Präparate wurden jedoch grundsätzlich vor Ausführung der Analysen und Bestimmung der Konstanten umkrystallisiert.

Aus heißem Alkohol krystallisiert Trimethylzinnfluorid in rein weißen, kurzen, dicken, rechtwinklig begrenzten Prismen. Löslichkeiten siehe weiter unten. Die wäßrige Lösung rötet Lackmus.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes wurde zur Vermeidung des Sublimierens bei dieser und allen folgenden Verbindungen in kurzen, zugeschmolzenen Jenaer Röhrchen, die ganz in die Badflüssigkeit tauchten, vorgenommen.

Trimethylzinnfluorid ist das höchst schmelzende Trialkylzinnfluorid; als einziges zersetzt es sich vor dem Schmelzen. Beim Erhitzen in Druckröhrchen bleibt es bis 360° (unkorr.) unverändert, beginnt dann sich braun zu färben und sinkt gegen 375° (unkorr.) unter Schwarzfärbung zusammen.

100 g Methylalkohol lösen bei 31.3° 2.45 g Sbst. — 100 g Äthylalkohol lösen bei 31.3° 1.08 g Sbst. — 100 g Wasser lösen bei 31.3° 0.846 g Sbst. — 100 g Benzol lösen bei 31.3° 0.05 g Sbst.

Vor der Analyse wurde bei 36° über Phosphorpentoxyd bei 15 mm getrocknet.

0.5202 g Sbst.: 0.3703 g CO_2 ¹⁾. — 0.2169 g Sbst.: 0.1547 g CO_2 . — 0.7267 g Sbst.: 0.1531 g CaF_2 .

$\text{C}_3\text{H}_9\text{SnF}$ (183.1). Ber. C 19.66, F 10.38.

Gef. » 19.41, 19.45, » 10.25.

Triäthylzinnfluorid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnF}$, genau analog der Methylverbindung dargestellt, krystallisiert aus Äthylalkohol oder Eisessig

¹⁾ Bei der Verbrennung wurden die flüchtigen Fluoride unter Verzicht auf die Wasserstoffbestimmung durch eine in das kalt gehaltene Ende des Verbrennungsrohres eingebrachte 10 cm lange Schicht von feuchter Glaswolle zurückgehalten und die Gase durch ein langes Chlorcalciumrohr wieder getrocknet. Zur Fluorbestimmung wurde in heißem Methylalkohol unter Zusatz von wäßrigem Ammoniak gelöst, mit Chlorcalcium versetzt und unter zeitweiligem Ersatz des Ammoniaks 30 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Hierauf wurde mit Essigsäure schwach angesäuert, filtriert, mit viel essigsäurehaltigem Alkohol ausgewaschen und in gewohnter Weise zur Wägung gebracht.

in reinweißen, langen, durchsichtigen, glasglänzenden, geriffelt erscheinenden Prismen, die an den Enden undeutlich begrenzt sind. Starke Doppelbrechung und Farbenzerstreuung. Im offenen Röhrchen erhitzt, beginnt es oberhalb 180° zu sublimieren; beim Erhitzen im geschlossenen Rohr schmilzt es bei 294.5° (unkorr.), 302° (korr.) scharf zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit. Zieht man jetzt das Röhrchen zur Hälfte aus der Badflüssigkeit heraus, so entwickeln sich in der Flüssigkeit Dampfblasen, und der kühlere Teil des Röhrchens bedeckt sich mit langen, zu Büscheln vereinigten Spießeln des Fluorids.

Die wäßrige Lösung des Fluorids färbt Lackmus weinrot.

100 g Methylalkohol lösen bei 32.3° 4.39 g Sbst. — 100 g Äthylalkohol lösen bei 32.3° 2.20 g Sbst. — 100 g Wasser lösen bei 32.3° 0.182 g Sbst. 10.0 g Benzol lösen bei 32.3° 0.034 g Sbst

0.3021 g Sbst.: 0.3535 g CO_2 . — 0.1886 g Sbst.: 0.1254 g SnO_2 . — 0.8522 g Sbst.: 0.1484 g CaF_2 , 0.2548 g CaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{SnF}$ (225.1). Ber. C 31.99, Sn 52.86, F 8.44.

Gef. » 31.91, » 52.40, » 8.47, 8.35.

Tri-*n*-propylzinnfluorid, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SnF}$, krystallisiert aus heißem Äthylalkohol ähnlich dem Triäthylzinnfluorid in an den Enden splitterig abgebrochen erscheinenden, doppeltbrechenden und farbenzerstreuenden, flachen Prismen; beim Verdunsten alkoholischer Lösungen erhält man es in Form zentimeterlanger, seidig glänzender, zu Sternen vereinigter, bisweilen bambusartig verästelter, geriffelt erscheinender, feiner Nadeln. Beim Erhitzen im geschlossenen Röhrchen schmilzt es bei 268° (unkorr.), 275° (korr.) zu klarer, farbloser Flüssigkeit. Nach dem Erkalten zeigen sich im oberen Teil des Röhrchens lange, strahlig angeordnete Nadeln.

100 g Methylalkohol lösen bei 31.3° 4.26 g Sbst. — 100 g Äthylalkohol lösen bei 31.3° 2.73 g Sbst. — 100 g Wasser lösen bei 31.3° 0.020 g Sbst. — 100 g Benzol lösen bei 31.3° 0.118 g Sbst.

0.2120 g Sbst.: 0.3135 g CO_2 . — 0.4095 g Sbst.: 0.2305 g SnO_2 . — 0.3112 g Sbst.: 0.0448 g CaF_2 .

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{SnF}$ (267.17). Ber. C 40.42, Sn 44.54, F 7.11.

Gef. » 40.33, » 44.36, » 7.00.

Triisobutylzinnfluorid, $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnF}$, bildet haarscharf begrenzte, nicht geriffelte, doppeltbrechende und farbenzerstreuende, feine, lange Prismen. Beim Reiben wird es stark elektrisch. Schmilzt im Druckröhrchen bei 240° (unkorr.), 244° (korr.) zu klarer, farbloser Flüssigkeit. Der Dampf über der geschmolzenen Substanz verdichtet sich beim Abkühlen wieder zu den langen Prismen.

100 g Methylalkohol lösen bei 31.6° 0.614 g Sbst. — 100 g Äthylalkohol lösen bei 31.6° 0.414 g Sbst. — 100 g Wasser lösen bei 31.6° 0.012 g Sbst. — 100 g Benzol lösen bei 31.6° 0.100 g Sbst.

0.1222 g Sbst.: 0.2105 g CO₂. — 0.9886 g Sbst.: 0.2154 g CaSO₄.

C₁₂H₂₇SnF (309.22). Ber. C 46.98, F 6.14.

Gef. » 46.57, » 6.08.

Triisoamylzinnfluorid¹⁾, (i-C₅H₁₁)₃SnF, krystallisiert in feinen, langen, undeutlich begrenzten, geriffelt erscheinenden, verästelten, doppeltbrechenden und farbenzerstreuenden Nadelchen, die beim Reiben sehr stark elektrisch werden und sich zu einem seidenglänzenden Filz ineinanderfügen. Schmelzpunkt im Druckröhrchen 281° (unkorr.), 288° (korr.).

100 g Methylalkohol lösen bei 31.3° 1.22 g Sbst. — 100 g Äthylalkohol lösen bei 31.3° 1.03 g Sbst. — 100 g Wasser lösen bei 31.3° 0.003 g Sbst. — 100 g Benzol lösen bei 31.3° 0.967 g Sbst.

0.4105 g Sbst.: 0.7700 g CO₂. — 0.3187 g Sbst.: 0.1354 g SnO₂. — 0.8903 g Sbst.: 0.1626 g CaSO₄.

C₁₅H₃₃SnF (351.26). Ber. C 51.24, Sn 33.88, F 5.41.

Gef. » 51.16, » 33.48, » 5.10.

Diäthyl-*n*-propyl-zinnfluorid, (C₂H₅)₂(*n*-C₃H₇)SnF.

10 g Triäthyl-*n*-propyl-zinn wurden mit 50 ccm Chloroform verdünnt und mit einer Lösung von 2.1 ccm Brom in 25 ccm Chloroform unter Eiskühlung zum Monobromid bromiert. Die Chloroformlösung wurde alsdann mit überschüssiger starker Fluorkaliumlösung im Scheidetrichter kräftig durchgeschüttelt, wobei sie eine ölige, dickflüssige Beschaffenheit annahm, und dann rasch filtriert. Im Filtrat begann langsam die Krystallisation des Diäthyl-*n*-propyl-zinnfluorids, die nach Zugabe von etwas Äther schnell zu Ende verlief. Das Produkt wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Doppeltbrechende, dünne, verfilzte Stäbchen beim Abkühlen, spießige, zentimeterlange Nadeln beim Verdunsten alkoholischer Lösungen. Schmelzpunkt im Druckröhrchen 266° (unkorr.), 271° (korr.) zu klarer, farbloser Flüssigkeit.

100 g Methylalkohol lösen bei 31.0° 6.93 g Sbst. — 100 g Äthylalkohol lösen bei 31.0° 3.78 g Sbst. — 100 g Wasser lösen bei 31.0° 0.12 g Sbst. — 100 g Benzol lösen bei 31.0° 0.05 g Sbst.

0.3188 g Sbst.: 0.4096 g CO₂. — 0.6820 g Sbst.: 0.1074 g CaF₂.

C₇H₁₇SnF (239.1). Ber. C 35.13, F 7.95.

Gef. » 35.04, » 7.66.

¹⁾ Eigenschaften und Konstanten des als Ausgangsmaterial benötigten, bisher nicht bekannten Tetraamylzinn am Schluß der Mitteilung.

Dimethylzinndifluorid, $(\text{CH}_3)_2\text{SnF}_2$.

Darstellung durch Fällen einer Lösung von 40.3 g (0.1 Mol.) Dimethylzinndijodid in 50 ccm warmem Alkohol mit 11.6 g neutralem Kaliumfluorid in 25 ccm Wasser. Schneeweiße, feine, glitzernde Blättchen. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt es sich oberhalb 360° .

100 g Methylalkohol lösen bei 30.7° 0.33 g Sbst. — 100 g Äthylalkohol lösen bei 30.7° 0.081 g Sbst. — 100 g Wasser lösen bei 30.7° 4.66 g Sbst. 0.8523 g Sbst.: 0.3988 g CO_2 . — 0.4408 g Sbst.: 0.3171 g CaSO_4 .

$\text{C}_2\text{H}_6\text{SnF}_2$ (187.05). Ber. C 12.83, F 20.32.

Gef. » 12.76, » 20.08.

Diäthylzinndifluorid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnF}_2$, analog der Methylverbindung durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Diäthylzinndibromid mit der berechneten Menge wäßriger, neutraler Fluorkaliumlösung dargestellt, krystallisiert aus heißem Wasser in zu Sternen vereinigten Büscheln dicker, kurzer, geriffelt erscheinender Nadeln von undeutlicher, an den Enden gesplitteter Begrenzung. Die Krystalle zeigen in polarisiertem Licht Doppelbrechung bei nur sehr geringer Farbenzerstreuung. Die wäßrige Lösung rötet Lackmus, verändert jedoch Kongo nicht. Diäthylzinndifluorid löst sich auffallend leicht in heißem Methylalkohol und krystallisiert daraus bald in quadratischen, treppenförmig angeordneten Platten, bald in langgestreckt rhombischen Tafeln mit abgeschnittenen Spitzen. Die Krystalle enthalten nicht konstante Mengen Lösungsmittel und schmelzen im Druckröhrchen unscharf gegen 229° (unkorr.) zu schaumigen Massen. Nach einstündigem Erwärmen auf 110° im Vakuum über Phosphorpentoxyd ist alles Lösungsmittel verloren. Beim Erhitzen im Druckröhrchen sintert das Produkt nunmehr gegen 240° unter Mattfärbung des Glases und schmilzt dann je nach der Dauer des Erhitzens bei $287\text{--}290^\circ$ (unkorr.) zu einer gelblichen, Gasblasen entwickelnden Flüssigkeit.

Das aus Methylalkohol krystallisierte und im Vakuum in der Wärme getrocknete Diäthylzinndifluorid zeigte folgende Löslichkeitszahlen:

100 g Methylalkohol lösen bei 30.8° 2.64 g Sbst. — 100 g Äthylalkohol lösen bei 30.8° 0.45 g Sbst. — 100 g Wasser lösen bei 30.8° 2.03 g Sbst. — 100 g Benzol lösen bei 30.8° 0.047 g Sbst.

Das zur Löslichkeitsbestimmung benutzte Präparat zeigte die Analysenzahlen:

0.5188 g Sbst.: 0.4219 g CO_2 . — 0.6115 g Sbst.: 0.4273 g SnO_2 . — 0.7857 g Sbst.: 0.2930 g CaF_2 .

Das aus Wasser krystallisierte, im Vakuum bei 60° getrocknete Produkt ergab bei der Analyse:

0.3306 g Sbst.: 0.2623 g CO_2 . — 0.5868 g Sbst.: 0.2077 g CaF_2 .

$C_4H_{10}SnF_2$ (215.1). Ber. C 22.32, Sn 55.32, F 17.67.
Gef. > 22.18, 21.64, > 55.07, > 18.14, 17.22.

Fluorkalium-Doppelsalz: 0.1 Mol. Diäthylzinndifluorid wurde mit warmer neutraler Fluorkaliumlösung behandelt, bis klare Lösung erfolgte. Es waren hierzu fast genau 0.2 Mol. Kaliumfluorid erforderlich. Hierauf wurde noch die 5-fache Menge Kaliumfluorid zugegeben und die Lösung bis zur beginnenden Krystallabscheidung eingedampft. Beim Abkühlen krystallisierte eine erhebliche Menge von knirschenden, derben, eisähnlich durchscheinenden Krystallblättchen, die nach Absaugen, mehrmaligem Anreiben mit wenig Wasser und Trocknen bei 100° im Vakuum die Zusammensetzung $(C_2H_5)_2SnF_2 \cdot 2KF$ besaßen.

0.7635 g Sbst.: 0.4023 g CO_2 . — 0.6217 g Sbst.: 0.2860 g CaF_2 .

$C_4H_{10}SnF_4K_2$ (331.28). Ber. C 14.49, F 22.94.

Gef. > 14.37, > 22.38.

Di-*n*-propylzinn difluorid, $(n-C_3H_7)_2SnF_2$, krystallisiert aus Methylalkohol beim Verdunsten in rosettenähnlich gruppierten Krystallblättchen, die im Druckröhrchen bei 200° sintern und bei 204—205° (unkorr.) zu klarer Flüssigkeit schmelzen. Beim teilweisen Herausziehen des Röhrchens aus der Badflüssigkeit sublimieren haarfeine Nadelchen nach den kälteren Stellen.

100 g Methylalkohol lösen bei 32° 1.91 g Sbst. — 100 g Äthylalkohol lösen bei 32° 0.93 g Sbst. — 100 g Wasser lösen bei 32° 0.22 g Sbst.

Vor der Analyse wurde 1 Stunde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 110° getrocknet.

0.5115 g Sbst.: 0.5533 g CO_2 .

$C_6H_{14}SnF_2$ (243.1). Ber. C 29.62. Gef. C 29.50.

Als Beispiel für die Bildung von Zinntetraalkylen aus Trialkylzinnfluoriden und Alkylmagnesiumsalzen wurde das

Triäthyl-*n*-propylzinn, $(C_2H_5)_3Sn(n-C_3H_7)$,

dargestellt, um die gefundenen Konstanten mit den von Grüttner und Krause¹⁾ ermittelten zu vergleichen. In 0.2 Mol. Propylmagnesiumchlorid in 300 ccm Äther wurde 0.1 Mol. Triäthylzinnfluorid in kleinen Anteilen unter sehr kräftigem Schütteln eingetragen. Jede Portion ging unter lebhaftem Aufsieden des Äthers rasch in Lösung. Die Lösung besaß nach beendetem Eintragen schwachen Geruch nach Triäthylzinnchlorid, der erst nach halbstündigem Kochen verschwunden war. Hierauf wurde der Äther völlig abdestilliert und der zurückbleibende Salzkuchen noch einige Zeit im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Zurückgeben des Äthers wurde mit Wasser zer setzt und das ganz halogenfreie Produkt wie üblich aufgearbeitet.

¹⁾ B. 50, 1803 [1917].

$\text{Sdp.}_{13} = 82^\circ$ (unkorr.). — $d_4^{16.6}$ (Vak.) = 1.1710. — $n_{\text{H}\alpha} = 1.47065$. — $n_{\text{D}} = 1.47410$. — $n_{\text{H}\beta} = 1.48249$. — $n_{\text{H}\gamma} = 1.48965$ bei 17.5° . — Daraus durch Umrechnung: $d_4^{20.6}$ (Vak.) = 1.1673. — $n_{\text{H}\alpha} = 1.46929$. — $n_{\text{D}} = 1.47274$. — $n_{\text{H}\beta} = 1.48113$. — $n_{\text{H}\gamma} = 1.48820$ bei 20.6° .

Von Grüttner und Krause (l. c.) wurden folgende Konstanten der Verbindung angegeben:

$d_4^{20.6}$ (Vak.) = 1.1680¹⁾. — $n_{\text{H}\alpha} = 1.46936$. — $n_{\text{D}} = 1.47273$. — $n_{\text{H}\beta} = 1.48108$. — $n_{\text{H}\gamma} = 1.48816$ bei 20.6° .

Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend.

Tetra-isoamyl-zinn, $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{Sn}$.

Das, abgesehen von einer kleinen Änderung²⁾, in üblicher Weise aus Zinntetrachlorid und überschüssigem Isoamylmagnesiumchlorid erhaltene rohe Tetraamylzinn wurde von dem Gehalt an Isoamylzinnhalogeniden durch Behandlung mit wäßriger, neutraler Fluorkaliumlösung unter Zusatz von Alkohol befreit und durch Vakuumdestillation vollends gereinigt.

$\text{Sdp.}_{24} = 188^\circ$ (unkorr.). — $d_4^{19.6}$ (Vak.) = 1.0353. — $n_{\text{H}\alpha} = 1.46946$. — $n_{\text{D}} = 1.47242$. — $n_{\text{H}\beta} = 1.47989$. — $n_{\text{H}\gamma} = 1.48607$ bei 16.0° . — $n_{\text{H}\alpha} = 1.46282$. — $n_{\text{D}} = 1.46597$. — $n_{\text{H}\beta} = 1.47327$. — $n_{\text{H}\gamma} = 1.47965$ bei 30.9° . — Daraus: $n_{\text{H}\alpha} = 1.46786$. — $n_{\text{D}} = 1.47086$. — $n_{\text{H}\beta} = 1.47829$. — $n_{\text{H}\gamma} = 1.48452^*$ bei 19.6° .

0.3149 g Sbst.: 0.6867 g CO_2 , 0.3146 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{Sn}$ (403.35). Ber. C 59.50, H 11.00.

Gef. > 59.47, > 11.18.

¹⁾ In der Tabelle B. 50, 1803 [1917] ist ein Versehen unterlaufen. Bei Nr. 2 in Spalte d_4^t (Vak.) muß es heißen 1.1680 statt 1.1640.

²⁾ Ich fand es allgemein bei der Darstellung der Zinntetraalkyle unvorteilhaft, das Zinntetrachlorid direkt in die Magnesiumverbindung einzutragen, weil dies häufig, besonders beim Arbeiten in größerem Maßstabe, mit großer Belästigung verbunden ist. Viel bequemer ist es, das Stannichlorid erst in die doppelte Menge Äther unter Kühlung einzutropfen und das kristallinische, nicht rauchende Ätherat, mit absolutem Äther aufgeschlämmt, in die Magnesiumverbindung einzutragen, wobei nur eine sehr gelinde Reaktion erfolgt.