

Die Genauigkeit ist bei dieser Arbeitsweise wesentlich größer als die eingangs aus der Kurve abgeleitete. Das hat seinen Grund darin, daß der eigentliche „Umschlagspunkt“ sich gut zwischen das Sinken und Steigen der Schlieren eingrenzen läßt.

Die Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens sind natürlich begrenzt. Immerhin ist zu vermuten, daß es bei der Untersuchung flüssiger binärer Gemische, seien es nun Lösungen von Salzen oder dergleichen oder binärer Systeme organischer Stoffe, z. B. Lösungsmittel-Gemische, oft mit Vorteil angewendet werden kann, zumal die Genauigkeit gleich der normalen quantitativen Analyse ist.

253. K. A. Kozeschkow: Über die Einwirkung von metallischem Zinn auf Methylenhalogenide.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 11. Juni 1928.)

Es ist bereits eine ganze Reihe von Arbeiten der Einwirkung von metallischem Zinn auf monohalogenierte Radikale gewidmet worden. Schon 1859 hatte Cahours¹⁾ eine Methode zur Darstellung von gemischten metallorganischen Verbindungen mittels Einwirkung von Methyljodid auf Stanniol bekannt gegeben. Nach dieser Methode wurden die Verbindungen vom Typus R_2SnHal_2 und R_3SnHal dargestellt. Später benutzte Grüttner²⁾ mit Erfolg die entsprechenden Bromide und kam zu denselben Ergebnissen.

Was aber die Methylenhalogenide betrifft, so sind hier folgende Untersuchungen zu erwähnen: Sakurai³⁾ und später Thomas⁴⁾ versetzten Methyljodid mit Quecksilber und stellten hierbei $CH_2J.HgJ$, $CH_2(HgJ)_2$ und $CH(HgJ)_3$ dar. Die Einwirkung von Magnesium auf Methyljodid und Methylbromid in Äther-Lösung wurde von Emschwiler⁵⁾ studiert. Er wies hierbei die Bildung von $CH_2(MgJ)_2$ nach. Faillebin⁶⁾ behandelte Aluminium mit Methyljodid und Methylbromid in Äther-Lösung. Als Zwischenprodukt der Reaktion, welches er jedoch nicht isolierte, konstatierte er die Bildung von $CH_2:AlBr$; in diesem ist die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Aluminium bemerkenswert. Thomas⁷⁾ führte dieselbe Reaktion (nur mit Methyljodid) in Abwesenheit von Lösungsmitteln durch, doch wurden von ihm die Reaktionsprodukte nicht ausgeschieden.

Es schien mir von Interesse, die Einwirkung von Zinn auf Methylenhalogenide, zuerst in Abwesenheit von Lösungsmitteln, zu studieren. Man konnte im voraus annehmen, daß die Reaktion, wenigstens beim Methylchlorid und Methylbromid, ziemlich langsam verlaufen würde. Aus diesem Grunde arbeitete ich bei erhöhter Temperatur in zugeschmolzenen Röhren (Sdp. von Methylchlorid 42°, von Methylbromid

1) A. 114, 127 [1859]. 2) B. 50, 1551 [1917].

3) Journ. chem. Soc. London 37, 658 [1880], 39, 485 [1881].

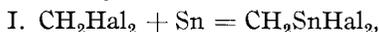
4) Compt. rend. Acad. Sciences 132, 1118 [1901].

5) Compt. rend. Acad. Sciences 185, 665 [1926].

6) Compt. rend. Acad. Sciences 174, 112 [1922].

7) Compt. rend. Acad. Sciences 174, 464 [1922].

97.5⁰). Befolgt man die im experimentellen Teil beschriebenen Versuchsbedingungen, so erhält man aus Methylenchlorid und Methylenbromid Verbindungen von Typus $\text{CH}_3\text{SnHal}_3$, für deren Entstehung aus Zinn und CH_2Hal_2 man folgende, ziemlich plausible Erklärung geben kann: Gleich anderen, in den oben erwähnten Arbeiten benutzten Metallen, besetzt das Zinn die Stelle zwischen Halogen und Radikal:



und man erhält eine Verbindung analog dem Faillebinschen⁸⁾ Zwischenprodukt CH_2AlBr . Das letztere addiert Jod an der Doppelbindung. Kraus und Greer⁹⁾ beschrieben für $\text{CH}_2\text{:Sn}(\text{CH}_3)_2$ eine ähnliche Vereinigung mit Chlorwasserstoff. Das Halogen geht hierbei an das Zinn, und man erhält das Chlorid $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$.

Bei einigen meiner Versuche beobachtete ich eine Abscheidung von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff, die dem Zerfall der betreffenden Dihaloide CH_2Hal_2 zugeschrieben werden muß. In dieser Weise ist dann wohl die zweite Phase der Reaktion zu erklären:

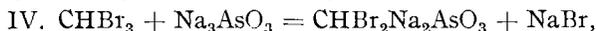


und die Gesamtgleichung nimmt somit folgende Gestalt an:



Tatsächlich erhielt ich als zweites Reaktionsprodukt (neben $\text{CH}_3\text{SnHal}_3$), ein schwarzes Pulver mit allen Eigenschaften der Kohle.

Nach der Gleichung III ist die Bildung gasförmiger Produkte ausgeschlossen. Daß dies wirklich so ist, geht aus folgender Tatsache hervor: Bei dem Öffnen der Röhre ist der Gasdruck so gering, daß sich die erhitzte Capillare kaum aufbläht. Bei Verwendung von Methylenjodid ist die direkte Reaktion zwischen Jod und Zinn schwer zu vermeiden. Als Hauptprodukt erscheint dabei Zinntetrajodid. Bei der Darstellung von Methylenbromid habe ich die Klingersche, von Auger¹⁰⁾ verbesserte Methode auf die Bromverbindungen angewandt. Die Verfasser hatten Jodoform mit einer alkalischen Lösung von Arsenigsäure-anhydrid versetzt und dabei Methylenjodid erhalten. Wahrscheinlich folgt die Reaktion auch beim Methylenbromid den von Auger angegebenen Gleichungen:



Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Methylenbromid.

396 g (2 Mol.) käufliches Arsenigsäure-anhydrid werden in eine Lösung von 672 g Ätzkali in 1 l Wasser eingetragen und mit 253 g (1 Mol.) Bromoform (Kahlbaum) gemischt. Man erhitzt die Reaktionsflüssigkeit auf dem Drahtnetz in einem Kolben, der mit einem dreikugelligen Dephlegmator von Glinsky und mit einem gut wirkenden Kühler in Verbindung steht. Sobald der Kolbeninhalt ins Sieden gerät, reguliert man die Flamme so, daß die Reaktionsprodukte nicht allzu rasch mit dem Wasserdampf abdestillieren. Das Destillat wird im Scheidetrichter getrennt und die untere Schicht mit Calciumchlorid getrocknet. Man erhält ca. 170 g Rohprodukt.

⁸⁾ loc. cit. ⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2573 [1925].

¹⁰⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 1280 [1908].

Es wird nun ohne Dephlegmator nochmals destilliert und der Anteil bis 110° gesondert aufgesammelt. Nach einer wiederholten Destillation mit dem Dephlegmator von Vigoureux (75 cm) bekommt man 85 g eines bei $96-98^{\circ}$ siedenden Produktes. Die hierbei zurückgebliebenen Anteile werden in dieselbe alkalische Lösung von Arsenigsäure-anhydrid übergossen, nochmals mit Wasserdampf abdestilliert und in gleicher Weise weiter verarbeitet. Im ganzen erhält man mittels einer kurzen fraktionierten Destillation ca. 80% Methylenbromid von Sdp. 97.5° (753 mm, Quecksilbersäule im Dampf). $d_4^{20} = 2.4953$, $n_D^{20} = 1.5420$; Mol-Refrakt. für CH_2Br_2 ber. 22.34, gef. 21.94.

Methylenbromid und Zinn.

7.93 g ($1/15$ Atom) käufliche Zinnspäne, mit absol. Äther gereinigt und dann getrocknet, werden in eine dickwandige Röhre eingetragen und darin mit 18 g ($1/10$ Mol. + 0.6 g) nach der erwähnten Methode dargestelltem Methylenbromid gemischt. Die Röhre wird zugeschmolzen und im Bombenofen auf $180-190^{\circ}$ erhitzt. Nach 10 Stdn. bemerkt man im Robr die Bildung einer schwarzen Masse. Nach 30 Stdn. sind an den Röhrenwandungen gut ausgebildete Krystalle sichtbar, neben der ebenfalls krystallinischen Hauptmasse, die durch Kohle schwarz gefärbt ist. Die Röhre wird noch 20 Stdn. auf $215-220^{\circ}$ erhitzt und dann geöffnet. Hierbei wird fast kein Dampfdruck beobachtet. Um einen Verlust an den Produkten beim Übergießen zu vermeiden, wird die Röhre direkt mit einem Rückflußkühler verbunden (der Rand der Röhre wird zu diesem Zweck sauber abgeschnitten und mit einer Feile glatt geschliffen). Die Röhre wird zu $1/3$ mit Petroläther gefüllt und in einen Porzellanbecher mit Wasser gestellt. Man erwärmt den Petroläther einige Zeit bis zum Sieden und filtriert dann die Lösung. Das Filtrat ist vollständig farblos. Es raucht ein wenig und besitzt den Geruch der Monomethyl-zinntrihalogenide. Man gießt nunmehr in die Röhre eine zweite Portion Petroläther hinein und wiederholt die Operation, bis die feste Kohlenstoffsubstanz von der löslichen zinnorganischen Verbindung völlig befreit ist. Auf dem Filter bleibt dann ein schwarzes Pulver mit allen Eigenschaften der Kohle. Schüttelt man es mit harzlösenden Flüssigkeiten (Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff) durch, so bleibt das Lösungsmittel fast farblos (Aceton färbt sich schwach). Das petrolätherische Filtrat wird durch vorsichtiges Erwärmen bis auf ein minimales Volumen eingeeengt. Nach dem Erkalten erstarrt die ganze Masse zu weißen Nadeln vom Schmp. 51° . Beim Umkrystallisieren aus Petroläther erreicht der Schmelzpunkt den endgültigen Wert 53° .

Die Substanz besteht aus Zinn, Kohlenstoff, Wasserstoff und Brom. Die Halogenbestimmung wurde folgendermaßen ausgeführt: Die Substanz wurde in Wasser gelöst, mit einem Überschuß von Ätznatron versetzt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Salpetersäure angesäuert und nach Volhard titriert:

0.0896 g Sbst.: 7.18 ccm $1/10$ -n. AgNO_3 . — 0.1058 g Sbst.: 8.49 ccm $1/10$ -n. AgNO_3 .
 CH_3SnBr_3 . Ber. Br 64.20. Gef. Br 64.04, 64.13.

Die Zinn-Bestimmung geschah wie folgt: Substanzmengen von ca. 0.2 g wurden in zwei Quarz-Reagensgläser (15 cm Länge, 2 cm Durchmesser), die einander parallel in Ausschnitten einer dicken Asbestplatte (16 cm Breite, 10 cm Länge) in etwas schräger Richtung befestigt waren, eingefüllt. Diese Platte wurde mittels zweier Muffen senkrecht an das Stativ geklemmt. Dann wurde rauchende Salpetersäure (1 Vol.) mit rauchender

Schwefelsäure (1 Vol.) unter Abkühlung gemischt und in ein Tropfglas eingegossen. Die abgewogene Menge Substanz erfordert ca. 25—30 Tropfen dieses Säure-Gemisches. Nach der Säure-Zugabe tritt Erhitzung, Verharzen und Entweichen von Stickstoffoxyden ein. Die Länge und die geneigte Lage der Reagensgläser verhindern das Verspritzen der Substanz, was bei der gewöhnlichen Arbeitsmethode in Tiegeln nach Krause und Becker¹¹⁾ bisweilen schwer zu vermeiden ist. Nach Beendigung dieser ersten Reaktionsstufe erhitzt man das Reagensglas in der Hand mit freier Flamme (zuerst sehr vorsichtig). Am Ende der Analyse (nach dem Entweichen der Schwefelsäure-Dämpfe) werden die Reagensgläser gründlich bis zur Gewichtskonstanz auf dem Gebläse geglüht. Die ganze Analyse erfordert (abgesehen vom Wägen) ca. 1—1½ Stdn. Bedient man sich der Krause-Beckerschen Methode, so verbraucht man viel Zeit für das Erwärmen im Luftbade und das allmähliche Abdampfen der Schwefelsäure. Als Exiccator benutzt man mit Vorteil eine hohe, mit eingeschliffenem Deckelstopfen versehene Flasche. Am Boden befindet sich eine Calciumchlorid-Schicht, die dicht mit einer Asbestplatte bedeckt ist.

0.2708 g Sbst.: 0.1102 g SnO₂. — 0.2969 g Sbst.: 0.1204 g SnO₂.

CH₃SnBr₃. Ber. Sn 31.78. Gef. Sn 32.07, 31.96.

Es bildet sich also bei der Einwirkung von Methylenbromid auf Zinn Methylzinntribromid. Nach Pfeiffer¹²⁾, der diese Substanz zum erstenmal aus Methylstannonsäure erhalten hat, besitzt sie den Schmp. 53°. Nach den Literatur-Angaben siedet Methylzinntribromid ohne Zersetzung bei gewöhnlichem Druck, doch ist kein genauer Siedepunkt angegeben. Ich habe eine Destillation des auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Methylzinntribromids durchgeführt (es wurde aus Methylstannonsäure nach Meyer-Pfeiffer und aus Methylenbromid nach der obenerwähnten Methode dargestellt). Beide Substanzproben siedeten übereinstimmend bei 210—211° (746 mm, Quecksilbersäule im Dampf). Bei der Destillation zersetzt sich ein Teil der im Kolben verbliebenen Substanz, doch weicht das Destillationsprodukt in seinem Schmelzpunkt nicht von 53° ab. Die Ausbeute betrug 90% d. Th. (entspr. Gleichung III). Die neue Methode kann mithin neben der Meyer-Pfeifferschen zur Darstellung von Methylzinnbromid, und folglich auch von Methylstannonsäure, aber mit viel besseren Ausbeuten, dienen. Die Umwandlung von Methylzinntribromid in die Methylstannonsäure verläuft quantitativ.

Nimmt man, im Vergleich mit dem vorigen Versuch, einen Überschuß von Methylenbromid, nämlich 5 g Zinn auf 19.5 g Methylenbromid, und erhitzt etwas länger in denselben Temperatur-Grenzen, so beobachtet man beim Öffnen der Röhre einen Druck. Es entweichen beträchtliche Mengen von Bromwasserstoff. Bei Verarbeitung des Röhreninhaltes konstatiert man auf dem Filter Kohle und im Petroläther-Filtrat 14 g einer Substanz vom Schmp. 29—30°.

0.2833 g Sbst.: 25.68 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃. — 0.2881 g Sbst.: 26.15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.

SnBr₄. Ber. Br 72.87. Gef. Br 72.45, 72.54.

Die Brom-Bestimmungen gaben etwas zu niedrige Werte, bedingt durch die leichte Veränderlichkeit des Körpers an der Luft.

Die Bildung von Zinntetrabromid ist wohl eine Folge der Einwirkung von überschüssigem Bromwasserstoff auf das Methylzinntribromid.

¹¹⁾ B. 53, 173 [1920].

¹²⁾ B. 36, 1059 [1903]; siehe auch G. Meyer, B. 16, 1443 [1883].

Methylenchlorid und Zinn.

5.95 g ($\frac{1}{20}$ Atom) Zinnspäne (gereinigt wie oben erwähnt) werden im zugeschmolzenen Rohr mit 6.38 g ($\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{20}$ Mol.) Methylenchlorid (Kahlbaum) 120 Stdn. erhitzt, und zwar 80 Stdn. auf 185–190° und 40 Stdn. auf 215–220°. Trotz dieser langen Dauer des Erhitzens tritt die Hauptmenge des Zinns nicht in Reaktion. Der Inhalt des Rohrs besteht, neben dem unverändert gebliebenen Zinn, aus einer kleinen Menge Kohle; im Petroläther-Auszug kann man etwas Substanz, die an der Luft raucht, konstatieren. Sie schmilzt bei 42–43°. Nach Pfeiffer¹³⁾ ist der Schmelzpunkt des Methylzinntrichlorids aus Methylstannonsäure 43°.

Die analog wie beim Methylzinntribromid durchgeführte Halogen-Bestimmung ergab:
0.1114 g Sbst.: 13.86 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃. — 0.1223 g Sbst.: 15.18 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.
CH₃SnCl₃. Ber. Cl 44.32. Gef. Cl 44.12, 44.01.

Beim Öffnen des Rohrs entwich eine kleine Menge Chlorwasserstoff.

Methylenjodid und Zinn.

4.76 g ($\frac{1}{25}$ Atom) gereinigte Zinnspäne und 16.08 g ($\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{25}$ Mol.) im Vakuum frisch destilliertes Methylenjodid (Kahlbaum) wurden in ein Rohr eingeschmolzen und 26 Stdn. auf 170–180° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde mit Petroläther versetzt. Er bestand aus einer geringen Menge Zinn und Kohle, die auf dem Filter blieben. Das Filtrat war rötlich gefärbt. Es enthielt etwas freies Jod und ungefähr 12.5 g einer Substanz, die, aus Benzol umgelöst, gut ausgebildete, rote Krystalle von Schmp. 143° darstellte.

Halogen-Bestimmung nach Volhard: 0.1911 g Sbst.: 12.19 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃. — 0.2007 g Sbst.: 12.83 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.

SnJ₄. Ber. J 81.14. Gef. J 80.96, 81.04.

Hier ist also Zinntetrajodid das Hauptprodukt der Reaktion.

Es ist möglich, daß die Reaktion zwischen anderen Dihalogeniden und Zinn ebenso verlaufen wird. Meinen Beobachtungen nach reagiert das Zinn mit den Methylenhalogeniden nicht nur in Abwesenheit von Lösungsmitteln, sondern auch in verschiedenen hochsiedenden Äthern bei deren Siedetemperatur. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Moskau, 5. Juni 1928.

254. Hans Rathsburg: Cerialze für die quantitative Analyse: Bestimmung von Antimon neben Arsen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Rhein.-Westfäl. Sprengstoff-A.-G., Abt. Nürnberg.]
(Eingegangen am 23. Juni 1928.)

Vor einigen Jahren (1922) fanden wir, daß Cerialze mit Tetrazol-Derivaten schon bei Zimmer-Temperatur unter Gasentwicklung reagieren, ähnlich ihrem Verhalten gegenüber Aziden¹⁾. Zur Untersuchung gelangten damals Amino-tetrazol, Diazoamino-tetrazol, Azo-tetrazol-Salze, Hydrazo-tetrazol, Tetrazyl-hydrazin; einige davon lassen sich gasvolumetrisch bestimmen, worüber wir später berichten werden. Diese Reaktionen ver-

¹³⁾ B. 36, 3028 [1903]. ¹⁾ Sommer und Pincas, B. 48, 1963 [1915].