

## Über zwei organische Zinnverbindungen.

Von **Otto W. Fischer.**

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie. IX.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1884.)

Vor langer Zeit hat Kuhlmann<sup>1</sup> bei seiner Untersuchung über die Ätherbildung durch Einwirkung von Zinntetrachlorid auf absoluten Alkohol eine salzartige Verbindung erhalten, welche er als eine Verbindung von Äther mit  $\text{SnCl}_4$  ansprach und deren Schmelzpunkt nach seiner Angabe ungefähr bei  $75^\circ$  liegen soll.

Lewy<sup>2</sup>, der sie durch Mengen von wasserfreiem  $\text{SnCl}_4$  mit absolutem Alkohol unter Erkältung auf  $0^\circ$  darstellte und zuerst analysirte, kam zur Formel  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5\text{SnCl}_2$ ,<sup>3</sup> welche er zerlegte in  $2\text{C}_4\text{H}_5\text{O} + 2\text{HO} + 2\text{Sn} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{O} \end{array} \right.$ .<sup>4</sup>

Girard und Chapoteaut<sup>5</sup> bestätigen im Ganzen Lewy's Angaben, schreiben jedoch die Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_5\text{OSnCl}_2\text{HO}$ ,<sup>4</sup> ebenso Robiquet<sup>6</sup>, der Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{SnCl}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$  erhalten haben will.

Da nun diese Angaben keine befriedigende Übereinstimmung zeigen, so schien eine neuerliche Untersuchung der fraglichen Verbindung umso wünschenswerther, als auch neuere Lehr- und Handbücher sich über dieselbe sehr widersprechend äussern.

Um sie zu erhalten, verfährt man am einfachsten folgendermassen: 20 Theile reines wasserfreies Zinntetrachlorid<sup>7</sup> werden

<sup>1</sup> Ann. Ch. Pharm. 33. Bd., 97 und 192.

<sup>2</sup> Journ. f. prakt. Ch. 36. Bd., 146.

<sup>3</sup> In der citirten Quelle steht in Folge eines Druckfehlers  $\text{Cl}_3$ .

<sup>4</sup> Alte Formeln  $\text{C} = 6$ ,  $\text{O} = 8$ ,  $\text{Sn} = 58$ .

<sup>5</sup> Zeitschrift f. Chemie 1867, 454.

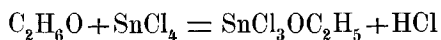
<sup>6</sup> Jahresber. (Giessen) 1854, 560.

<sup>7</sup> Das käufliche wasserfreie  $\text{SnCl}_4$  muss, um es von Schwefelzinn zu befreien, durch mehrmalige Destillation gereinigt werden.

mit 14 Theilen absolutem Alkohol unter Kühlung mit Wasser vereinigt; das Zufügen von  $\text{SnCl}_4$  geschieht partienweise, da die Masse lebhaft reagirt, sich erwärmt und Salzsäure und Chloräthyl entweichen. Beim Erkalten scheiden sich nun bald weisse Krystallblättchen aus, bis schliesslich das Ganze zu einer breiigen Masse geworden; die Krystalle werden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen, auf Thonplatten gestrichen und über Kalk und Schwefelsäure getrocknet. Diese Operationen müssen mit thunlichster Schnelligkeit ausgeführt werden, da der Einfluss der Atmosphäre, weil zersetzend, so viel als möglich vermieden werden muss.

Das so erhaltene Salz stellt glänzend weisse, rhombische Krystallblättchen dar, die sich beim Liegen an der Luft rasch zersetzen und zerfliessen. Es ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich; die Lösung scheidet jedoch beim Kochen oder schon bei längerem Stehen einen weissen gallertartigen Niederschlag von Zinnoxychlorid aus. In Alkohol und Äther ist es leicht löslich und kann aus ersterem gut umkrystallisirt und in grösseren Individuen erhalten werden; durch Alkalien wird es in Alkohol und ein Gemenge von Zinnhydroxyd und Zinnoxychlorid zerlegt. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt nicht, wie Kuhlmann angibt, bei  $75^\circ$ , sondern ist er überhaupt nicht zu bestimmen, da Zersetzung eintritt.<sup>1</sup>

Die Analyse der Verbindung führte zur Formel  $\text{SnCl}_3\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  und wird deren Bildung durch folgende Gleichung:



veranschaulicht.

1. 0·3720 Grm. gaben 0·1765 Grm.  $\text{SnO}_2$
2. 0·3733   "   "   0·1777   "   "
3. 0·3320   "   "   0·4575   "    $\text{AgCl}$

---

<sup>1</sup> Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden mit wiederholt dargestellten Proben beider Darstellungsweisen und mit den mannigfachsten Abänderungen versucht; aber selbst zwei gleichzeitig ausgeführte Bestimmungen derselben Probe ergaben Differenzen bis zu  $90^\circ$  ( $107^\circ - 191^\circ$ ).

4. 0·2835 Grm. gaben 0·3906 Grm. AgCl  
 5. 0·2509 „ „ 0·1467 „ CO<sub>2</sub> und 0·0947 Grm. H<sub>2</sub>O  
 6. 0·2298 „ „ 0·1325 „ „ „ 0·0847 „ „

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Berechnet für <u>SnCl<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O</u>
Sn...	37·32	37·43	—	—	—	—	37·40%
Cl...	—	—	34·09	34·09	—	—	33·75
C...	—	—	—	—	15·94	15·72	15·21
H...	—	—	—	—	4·19	4·09	3·48

Für die Formeln von Lewy, Girard und Chapoteaut und Robiquet berechnet sich:

	Lewy	Girard u. Chapoteaut, Robiquet <sup>1</sup>
Sn.....	36·32	33·67
Cl.....	32·74	40·35
C.....	14·82	13·67
H.....	3·71	3·42.

Die Verbindung enthält nicht, wie Kuhlmann meint, Äther, oder, wie Lewy glaubt, Chloräthyl. Ein Theil des Salzes wurde mit etwa dem 20-fachen Gewichte Wasser destillirt und die ersten Tropfen getrennt aufgefangen. Im Destillate war nicht eine Spur Äther oder Chloräthyl, wohl aber Alkohol, der mit der Jodoformreaction nachgewiesen wurde, und sehr geringe Spuren von Salzsäure enthalten.

Die Krystalle durch Trocknen bei 100° vom Krystallalkohol zu befreien, gelang nicht, da schon bei halbstündigem Trocknen Bräunung und theilweise Sublimation eintritt.

- 0·3761 Grm. verloren bei halbstündigem Trocknen 0·0325 Grm.
- 0·2536 „ „ „ einständigem „ 0·0386 „  
 was einem Verluste von 8·64%, beziehentlich 13·47% entspricht,  
 während sich für 1 Molekül Krystallalkohol 14·5% berechnet.

Allein auch schon bei mehrtägigem Stehen im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure tritt partielle Zersetzung ein, wie aus folgenden Chlorbestimmungen hervorgeht:

- 0·3385 Grm. zwei Tage im Vacuum gaben 0·4700 Grm. AgCl.
- 0·2536 „ „ „ „ „ „ 0·3466 „ „

I.	II.	Berechnet
34·35%	34·64%	33·75%

<sup>1</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch. Supplementsband I, 1867, pag. 164.

Obige Bestimmungen machen es mehr als wahrscheinlich, dass Kuhlmann's Salz keine bloss additionelle Verbindung von Äthylalkohol, Äther oder Chloräthyl mit einer Zinnverbindung ist, sondern als ein Zinnchlorid aufgefasst werden muss, in dem ein Chlor durch die Äthoxygruppe ersetzt ist und das ein Molekül Krystallalkohol aufgenommen hat.

Es wurde nun versucht, ob unter sonst gleichen Umständen aber beim Kochen nicht weitere Ätherification eintritt.

Mit Anwendung derselben Mengenverhältnisse wurde anfänglich zwar wieder gekühlt, dann aber eine halbe Stunde lang auf den: Wasserbade vor dem Rückflusskühler gekocht. Hiebei wird Salzsäure, Äther und Chloräthyl gebildet. Bei stärkerem Erhitzen über freiem Feuer ist die Ätherentwicklung eine lebhaftere, die Flüssigkeit wird jedoch bald dunkel gefärbt und zersetzt sich.

Die beim Erkalten erhaltene Krystallmasse wurde wie früher behandelt und zeigte sich vollkommen identisch mit der oben beschriebenen. Nur scheint in diesem Falle die Ausbeute eine etwas günstigere zu sein.

1.	0·5009	Grm.	gaben	0·2419	Grm.	SnO <sub>2</sub>
2.	0·3205	"	"	0·1532	"	"
3.	0·4817	"	"	0·6643	"	AgCl
4.	0·5167	"	"	0·7127	"	"
5.	0·2672	"	"	4·1533	"	CO <sub>2</sub> und 0·0899 Grm. H <sub>2</sub> O
6.	0·2500	"	"	0·1423	"	" " 0·0828 " "

						Berechnet für	
						SnCl <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Sn...	37·99	37·60	—	—	—	—	37·40%
Cl...	—	—	34·11	34·10	—	—	33·75
C...	—	—	—	—	15·64	15·52	15·21
H...	—	—	—	.	3·73	3·68	3·48.

Um zu versuchen, ob nicht vielleicht auf andere Weise mehr Chlor durch die Äthoxygruppe ersetzt werden könne, wurde die auf 10 Grm. Zinntetrachlorid berechnete Menge Natrium (3·5 Grm.) in absolutem Alkohol gelöst und mit der Lösung des SnCl<sub>4</sub> in überschüssigem Alkohol vereinigt. Es entstand sofort eine weisse Fällung, die, aus Chlornatrium und etwas Zinnoxid bestehend, abfiltrirt wurde; das Filtrat wurde über Schwefelsäure im Vacuum verdunsten gelassen, wobei es immer dicker und dicker wurde

und endlich eingetrocknet, eine schwach gelbliche, amorphe Masse, die sowohl in Wasser, als Alkohol und Äther unlöslich ist, hinterliess.

Zur Analyse wurden circa 2 Grm. fein zerrieben, mit absolutem Alkohol übergossen und einige Zeit stehen gelassen, dann abfiltrirt, der Alkohol durch absoluten Äther verdrängt und schliesslich bis zum constanten Gewicht über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz ist dann immer noch etwas chlorhältig ( $1\cdot25\%$ ).

1.  $0\cdot2306$  Grm. gaben  $0\cdot1630$  Grm.  $\text{SnO}_2$
2.  $0\cdot4001$  " "  $0\cdot2828$  " "
3.  $0\cdot4583$  " "  $0\cdot1708$  "  $\text{CO}_2$  und  $0\cdot1220$  Grm.  $\text{H}_2\text{O}$
4.  $0\cdot2647$  " "  $0\cdot1014$  " " "  $0\cdot0786$  " "

Es war also nicht die erwartete Verbindung entstanden; die Analyse passt am besten zur Formel  $\text{SnOC}_2\text{H}_5(\text{OH})_3$ .

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $\text{SnOC}_2\text{H}_5(\text{OH})_3$
Sn.....	55·60	55·60	—	—	55·14
C.....	—	—	10·16	10·45	11·21
H.....	—	—	2·96	2·29	3·73.

Etwas besser stimmen die Resultate, wenn das Chlor auf  $\text{SnCl}_4$  berechnet, von der gewogenen Substanzmenge in Abzug gebracht wird. Es ergibt sich dann:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $\text{SnOC}_2\text{H}_5(\text{OH})_3$
Sn.....	56·8	56·8	—	—	55·14
C.....	—	—	10·40	10·68	11·21
H.....	—	—	3·02	3·38	3·73.

Es scheint der Verbindung noch  $\text{SnO}_2$  beigemischt zu sein daher der Zinngehalt erhöht, die Werthe für C und H aber herabgedrückt erscheinen.

Um die Substanz gänzlich chlorfrei zu erhalten, habe ich sie mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction, dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Eine Zinnbestimmung ( $66\cdot53\%$ ) lehrte jedoch, dass hierbei Zersetzung eingetreten war.

Die mit Natriumalkoholat erhaltene Substanz steht demnach zu Kuhlmann's Verbindung in ähnlichem Verhältniss, wie das normale Zinnhydroxyd zum Zinntetrachlorid.

Zinntetrachlorid	Zinnhydroxyd	Kuhlmann's Verbindung	Verbindung aus Natriumalkoholat
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{Sn} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{Sn} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \\ \text{Sn} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \\ \text{Sn} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$

Um hiefür weitere Bestätigung zu erhalten, habe ich in die Lösung von Kuhlmann's Salz in Wasser sehr vorsichtig Kalilauge bis zur neutralen Reaction eingetragen. Der entstandene Niederschlag, abfiltrirt und gut gewaschen, enthielt aber nicht die Spur organischer Substanz, war also nicht die Verbindung  $\text{Sn}(\text{OH})_3\text{OC}_2\text{H}_5$ , und stellte sich als Zinnhydroxyd heraus, während im Filtrate Alkohol und Salzsäure nachgewiesen werden konnten.

Etwas besseren Erfolg hatte der Versuch, aus der Verbindung  $\text{SnOC}_2\text{H}_5(\text{OH})_3$  durch Lösen in concentrirter Salzsäure Kuhlmann's Salz darzustellen. Die Lösung erfolgte in der Kälte, da beim Erwärmen Zersetzung eintritt. Aber erst nach wochenlangem Stehen im Exsiccator erhält man sehr kleine Krystalle, die kohlenstoffhaltig sind, und die grösste Ähnlichkeit mit Kuhlmann's Salz haben. Von einer Analyse musste der geringen Menge wegen abgesehen werden.