

# Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

ALFRED WERNER.

XIV. Mitteilung.

## Über Molekülverbindungen der Zinntetrahalogenide und der Zinnalkyle.

Von P. PFEIFFER.

In den früheren Entwicklungen über den Aufbau anorganischer Moleküle wurde die Frage aufgeworfen, ob in gewissen Verbindungen, Atome, deren Sättigungsvermögen — durch die Valenzzahl ausgedrückt — vollständig befriedigt erscheint, sich nicht doch noch am Aufbau komplexerer Moleküle beteiligen können, derart, daß sie zwar nicht weitere Einzelatome zu Ketten vermögen, hingegen mit ebenfalls gesättigt erscheinenden Atomen anderer Moleküle stabile Bindungen eingehen. Das in dieser Frage zusammengefaßte Problem ist von weittragender Bedeutung, weil dessen eindeutige Lösung der Erörterung von Konstitutionsfragen der Molekülverbindungen eine ebenso wichtige Grundlage zu sichern bestimmt ist, als dies die Lehre von der wechselnden Valenz der Grundstoffe für die Konstitutionsfragen der Valenzverbindungen gethan hat.

Es ist bekanntlich MIOLATI und mir gelungen, auf physikalisch-chemischem Wege die obige Frage in entschieden bejahendem Sinne zu beantworten: es schien jedoch von Interesse, auch auf chemischem Wege eine Beantwortung der Frage anzutreten. Diesem Zwecke sollte die im experimentellen Teil mitgeteilte, von Herrn P. PFEIFFER durchgeführte Untersuchung dienen.

Bevor wir auf die theoretische Verwertung der gewonnenen Resultate eintreten, möge kurz der derzeitige Stand der Frage dargelegt werden.

Die Chemie der Metallammoniate lehrt, daß die bei organischen Verbindungen an zahlreichen Beispielen beobachtete Funktionsverschiedenheit gleicher, zu demselben Molekül gehöriger Atome oder Radikale bei anorganischen Verbindungen in ebenso charakteristischer Weise auftritt; dem organischen Molekül  $\text{CH}_2 \cdot \overset{\text{Cl}}{\text{CH}_2} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ )Cl ist z. B.  $\text{Pt} \left( \overset{\text{Cl}}{\text{NH}_3} \right)_3$ )Cl als anorganisches in dieser Beziehung vollständig an die Seite zu stellen.

Wie in den organischen Verbindungen die verschiedene Funktion der gleichen Radikale strukturell durch die verschiedene Bindung derselben — in obigem Beispiel an Kohlenstoff respective an die Ammoniumgruppe — erklärt wird, so werden auch bei den anorganischen Verbindungen die prinzipiell gleichen Erscheinungen auf verschiedene Bindungsart der betreffenden Radikale — in  $\text{Pt} \left( \overset{\text{Cl}}{\text{NH}_3} \right)_3$ )Cl an Platin respectiv an die  $\text{NH}_3$ -Gruppen — zurückgeführt.

Diese Erklärung für die verschiedene Wirkungsweise ist die einzige, die allen Thatsachen gerecht wird und durch bestimmte Strukturformeln einen schematischen Ausdruck für deren Ursache darzustellen erlaubt. Die verschiedene Wirkungsweise der besprochenen, funktionell verschiedenen, materiell gleichen Radikale kommt bekanntlich durch Reaktionsträgheit respective ausserordentlich gesteigerte Reaktionsfähigkeit, besonders in wässriger Lösung, zur Geltung und wird nach den modernen Anschauungen darauf zurückgeführt, daß die reaktionsfähigen Radikale in wässriger Lösung als selbständige Ionen vorhanden sind, die anderen dagegen nicht. Da nun die GröÙe der Leitfähigkeit einer Salzlösung wesentlich bedingt wird durch die Anzahl der in ihr vorhandenen Ionen, so muß man aus der GröÙe der Leitfähigkeit äquimolekularer Lösungen verschiedener Salze auf die Zahl der Ionen schließen können, in die sich dieselben spalten, sobald man die GröÙenordnung der molekularen Leitfähigkeit von Verbindungen mit bestimmter Anzahl von Ionen kennt.

Auf Grund der vorher gegebenen Entwicklungen giebt somit die Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit Aufschluß über die Zahl der nach bestimmter Bindungsart zum Molekül gehörigen Radikale, d. h. sie wird zu einer direkten Konstitutionsbestimmung.

An einer gröÙeren Zahl von Metallammoniaksalzen ist früher

die Größenordnung der mol. elektrolytischen Leitfähigkeit für Verbindungen, die in wässriger Lösung in 5, 4, 3 oder 2 Ionen gespalten sind, festgestellt worden.

Die vergleichende Untersuchung anderer Metallammoniate zeigte dann, daß einzelne derselben sich nicht in die so aufgestellten Klassen einreihen lassen, sondern eine Klasse für sich bilden, insofern für ihre molekularen Leitfähigkeiten so kleine Werte gefunden wurden, daß von erheblicher elektrolytischer Dissoziation schlechtweg nicht mehr gesprochen werden konnte.

Aus diesem Verhalten mußte geschlossen werden, daß diejenigen Radikale, die in den anderen Metallammoniaksalzen als Ionen wirken, in diesen Fällen es nicht thun, d. h., nach der oben entwickelten Abhängigkeit des Auftretens der Radikale als Ionen von ihrer Bindungsart, direkt mit dem Metallatom verbunden sein müssen.

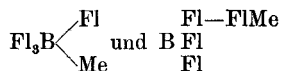
Folgende Verbindungen zeigen dieses Verhalten:  $\text{Pt} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Cl}_2 \end{matrix}$ ,  $\text{Pt} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Cl}_4 \end{matrix}$ ,  $\text{Cr} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{SCN})_3 \\ (\text{OH}_2)_2 \end{matrix}$ , je in zwei isomeren Formen, und  $\text{Co} \begin{matrix} (\text{NO}_2)_3 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{matrix}$ .

Da in allen diesen Verbindungen neben den direkt gebundenen Säureresten noch sehr stabil gebundenes Ammoniak vorhanden ist, dessen Bindung in keiner Beziehung stehen kann zu derjenigen der Säureradikale, da diese, ohne daß die Ammoniakmoleküle in Mitleidenschaft gezogen werden, durch andere ersetzt werden können, so ergibt sich, daß diese Ammoniakmoleküle an das Metallatom gekettet sein müssen, d. h. daß die betreffenden Metallatome mit mehr Atomen resp. Atomgruppen in Bindung stehen können, als dies nach der denselben zukommenden Valenzzahl vorauszusehen ist.

Auf folgende Weise erscheint es nun möglich, auch auf Grund rein chemischer Thatsachen die Antwort auf die einleitend gestellte Frage zu erhalten.

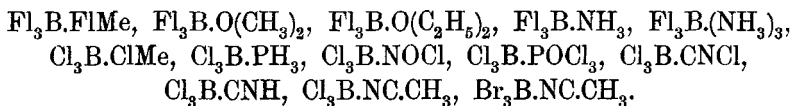
Man vergleicht verschiedene Verbindungen desselben Elements auf ihre Fähigkeit zur Bildung analoger Additionsverbindungen und schließt in jedem einzelnen Fall diejenigen Möglichkeiten der Erklärung der Konstitution der neugebildeten Verbindungen, die mit den Eigenschaften der Additionsverbindungen nicht im Einklang stehen, aus. Da auf Grund des über die Molekülverbindungen der Borverbindungen vorliegenden experimentellen Materials die Konstitutionsbestimmung derselben auf diese Weise durchgeführt werden kann, mögen dieselben zur Illustrierung des Gesagten dienen.

Das Bor zeigt bekanntlich die Fähigkeit, in seinen Halogenverbindungen  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$  u. s. w. additionelle Verbindungen zu geben:  $\text{BF}_3 \cdot \text{FlMe}$  und  $\text{BCl}_3 \cdot \text{ClMe}$ . Die Bildung dieser Verbindungen kann auf der Basis der Valenzlehre auf zwei Arten erklärt werden, nach folgenden Formeln:



Die erste Formulierung setzt Fünfwertigkeit des Bors voraus, und ist, da kein zwingender Grund für die Annahme derselben vorliegt und wohl auch wegen der Konsequenzen, die dieselbe für die Auffassung der Konstitution anderer Doppelhalogenide nach sich ziehen würde, verlassen.

Die zweite Formulierung ist dagegen vielfach im Gebrauch und in ähnlicher Weise werden auch die übrigen Doppelhalogenide aufgefasst. Diese Halogenborverbindungen addieren jedoch nicht nur Metallhalogenide, sondern auch eine ganze Reihe anderer Moleküle, wie aus folgender Übersicht hervorgeht:



Man wird nun wohl zugeben, dass diese Additionsverbindungen nicht in gleicher Weise formuliert werden können wie die Doppelfluoride u. s. w., denn man käme zu Formeln wie:

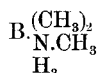


Für die Additionsprodukte mit stickstoffhaltigen Molekülen könnte man in ammoniumähnlichen Formeln Zuflucht suchen und dieselben folgendermaßen formulieren:

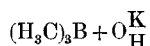


wobei man dann immerhin für die so beständige Sauerstoffverbindung  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$  (bei  $127^\circ$  siedend) und die entsprechende Äthylätherverbindung keine Erklärung hätte. Dass die Bildung der Additionsprodukte stickstoffhaltiger Moleküle jedoch überhaupt nicht

durch ammoniumartige Einlagerung erklärt werden kann, ergibt sich aus der Existenz ähnlicher Verbindungen, bei denen diese Annahme direkt zurückgewiesen werden kann. Dem unzerstört sublimierenden  $\text{Fl}_3\text{B.NH}_3$  entsprechen nämlich die ebenfalls unzerstört flüchtigen Verbindungen  $(\text{CH}_3)_3\text{B.NH}_3$  und  $(\text{H}_5\text{C}_2)_3\text{B.NH}_3$ . Wollte man z. B. Bormethylammoniak folgendermaßen

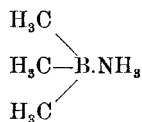


formulieren, so müßte dasselbe bei der Zersetzung Methylamin geben, in Wirklichkeit erhält man jedoch, z. B. bei der Einwirkung von Kalihydroxyd, Ammoniak und die Verbindung

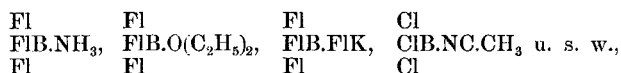


welch letztere somit dem  $\text{Fl}_3\text{B.O}(\text{CH}_3)_2$  an die Seite gestellt werden kann.

Es ist somit direkt nachgewiesen, daß in dem Bortrimethyl und dem Bortriäthylammoniak nur das Bor allein die Bindung des Ammoniaks bedingen kann, d. h. dasselbe muß



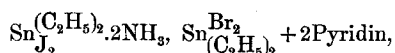
formuliert werden, und dementsprechend folgen für die anderen Additionsprodukte der Borverbindungen die Formeln:



d. h. das nach der Valenzzahl in den Verbindungen  $\text{BR}_3$  gesättigte Boratom kann noch weitere Atomgruppen binden, also mehr als diese Zahl voraussehen läßt.

Eine ähnliche Beweisführung wie für das Bor schien nun auch für das vierwertige Zinn durchführbar zu sein, und es wurden deshalb die Zinntetrahalogenide  $\text{SnX}_4$ , die Zinntrialkylverbindungen  $\text{Sn} \begin{array}{l} \text{X}_2 \\ (\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2 \end{array}$ , die Zinntrialkylverbindungen  $\text{Sn} \begin{array}{l} \text{X} \\ \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \end{array}_3$  und die Zinntetraalkylverbindungen auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Molekülverbindungen untersucht.

Als allgemeines Ergebnis dieser Untersuchung ist zunächst hervorzuheben, daß die Fähigkeit zur Bildung von Anlagerungsverbindungen um so geringer erscheint, je mehr wir uns den reinen Zinnalkylverbindungen nähern. Diese Abnahme der Additionsfähigkeit offenbart sich am deutlichsten in der immer geringer werdenden Mannigfaltigkeit der sich anlagernden Moleküle, in der Weise, daß die Zinntetrahalogenide des Zinns die verschiedensten Moleküle anlagern können, wie Metallhalogenide, KCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u. s. w., Wasser  $\text{OH}_2$ , Äther  $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Sulfide  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , Nitride  $\text{NH}_3$ ,  $\text{RNH}_2$ , Pyridin, Nitrile u. s. w., bei den Zinndialkylverbindungen sich die Anlagerungsfähigkeit auf Ammoniak und substituierte Ammoniake beschränkt, z. B.:



bei den Trialkylzinnverbindungen sich nur noch auf wenige stickstoffhaltige Moleküle wie Ammoniak, Anilin erstreckt und bei den Zinntetraalkylverbindungen überhaupt aufhört.

Die aufgeführten Beispiele geben eine schöne Demonstration für den qualitativ verschiedenen Wert, den dasselbe Elementaratom besitzt, je nach der schon mit ihm verbundenen Radikale.

Das wichtigste Resultat der Untersuchung ist jedoch der Nachweis, daß, wenn überhaupt Additionsverbindungen entstehen, die Zahl der angelagerten Moleküle unabhängig erscheint von der Anzahl der vorhandenen Halogenatome, womit die Zurückführung der Bildungsursache der Molekülverbindungen auf die Bindefähigkeit der Halogenatome sehr unwahrscheinlich gemacht wird, trotzdem es bis jetzt nicht gelungen ist, Additionsverbindungen der Zinntetraalkyle darzustellen und so den gesuchten Beweis in voller Schärfe durchzuführen.

In der überwiegenden Anzahl der bekannten und neu dargestellten Molekülverbindungen der Derivate des vierwertigen Zinns ist die Zahl der angelagerten Moleküle gleich zwei, speziell bei allen denjenigen Molekülverbindungen, bei denen Einlagerungen, wie sie bei den Hydraten und Metallammoniaksalzen oft konstatiert werden, ausgeschlossen erscheinen. Es ist deshalb wohl der Schluss gestattet, daß die Bildung dieser Additionsverbindungen nur durch die Annahme erklärt werden kann, daß das Zinn in den Verbindungen, in denen es als vierwertiges Element wirkt, noch weitere stabile Atombindungen eingehen kann, d. h. daß das vierwertige

Zinn mehr Radikale zu binden vermag als seine Valenzzahl voraussehen läßt. Im Folgenden berichtet Herr P. PFEIFFER über seine Untersuchung.

## Experimenteller Teil.

### I. Zinndiäthylsalze und ihre Additionsverbindungen.

#### I. Darstellung und Verhalten der Zinndiäthylsalze.

Als Ausgangsprodukt für sämtliche dargestellten Zinndiäthylverbindungen diene das Zinndiäthyljodid, das im wesentlichen nach den Angaben CAHOUR's<sup>1</sup> dargestellt wurde. Je 30 g Jodäthyl und 12 g Zinnfolie werden in einer Bombenröhre 20 Stunden lang auf etwa 150° erhitzt. Das entstandene, teils feste, teils flüssige Produkt wird mit Äther aufgenommen, und aus der filtrierten, ätherischen Lösung zunächst in einem Fraktionierkolben der Äther verjagt. Die rückständige, dunkelgefärbte Masse wird darauf im Vakuum überdestilliert, wobei sich ein hellgelb gefärbtes Destillat bildet, das bald erstarrt. Der so gebildete Krystallkuchen wird abgesaugt und auf der Thonplatte von noch anhaftender Mutterlauge getrennt; er stellt rohes, krystallisiertes Zinndiäthyljodid dar, das noch stark nach Zinntriäthyljodid riecht. Aus dem Filtrat kann, da es bald wieder erstarrt, noch mehr Zinndiäthyljodid gewonnen werden. Die schliesslich zurückbleibende, äußerst unangenehm riechende Flüssigkeit besteht hauptsächlich aus Zinntriäthyljodid und wird auf dasselbe verarbeitet.

Das so erhaltene rohe Zinndiäthyljodid nach den Angaben CAHOUR's durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol zu reinigen und geruchlos zu machen, gelingt nur sehr schwierig, viel leichter führt folgender Weg zum Ziel. Das rohe Produkt wird in möglichst wenig Methylalkohol gelöst, mit einigen Tropfen Wasser wieder ausgefällt und (nach dem Absaugen) auf der Thonplatte abgepresst. Wiederholt man diese Operation zwei bis dreimal, so erhält man ein vollkommen geruchloses und rein weißes Jodid mit den von CAHOUR angegebenen Eigenschaften. Sein Schmelzpunkt liegt bei 44°. Bei längerem Stehen färbt sich die Substanz unter geringer Zersetzung allmählich gelb.

<sup>1</sup> *Ann.* 114, 354; 122, 48.

Da das Molekulargewicht des Jodids noch nicht bekannt war, so wurde dasselbe zunächst bestimmt und zwar nach der BECKMANN'schen Siedemethode in absolutem Äther.

**a) Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung des angewandten absoluten Äthers.**

Substanz	Menge des Lösungsmittels	Menge der angewandten Substanz	Beobachtete Erhöhung	Molekul. Erhöhung
Diphenylamin	14.67	0.4772	0.401	20.8
„	14.67	0.8896	0.747	20.7
„	14.67	1.2268	1.025	20.7

Mittel: 20.73

**b) Molekulargewichtsbestimmung des Zinndiäthyljodids.**

Lösungsmittel	Menge des Lösungsmittels	Menge der gelösten Substanz	Beobachtete Erhöhung	Gefund. Molekulargewicht
Äther C = 20.7	17.02	0.4739	0.125	460
	17.02	0.7779	0.211	448
	17.02	1.0483	0.286	444
	17.02	1.3227	0.360	447

Mittel: 450

Berechnet für  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ : 430

Nach dieser Bestimmung kommt dem Zinndiäthyljodid also die einfache Formel zu.

Die übrigen Zinndiäthylsalze werden am leichtesten aus dem Jodid über das Oxyd erhalten. Zur Darstellung des letzteren wurde Zinndiäthyljodid in wässrigem Alkohol gelöst und Ammoniak zugesetzt, worauf das Oxyd als weißer, amorpher Niederschlag ausfiel. Er wurde nach den Angaben CAHOUS durch Auswaschen mit heißem Wasser und heißem Alkohol gereinigt. Beim Lösen desselben in Jodwasserstoffsäure erhält man das ursprüngliche Jodid zurück, daneben aber auch einen Körper vom ungefähren Schmelzpunkt 130°, der in Methylalkohol sehr schwer, in Äther leicht löslich ist und wahrscheinlich ein Oxyjodid darstellt.



In Salzsäure und Bromwasserstoffsäure löst sich Zinndiäthyl-oxyd in der Kälte langsam, rascher dagegen in der Wärme. Da das sich bildende Chlorid resp. Bromid mit Wasserdämpfen äußerst leicht flüchtig ist, erwärmt man das Oxyd am besten am Rückfluskkühler mit der bezüglichen Säure, wobei sich der größte Teil des entstandenen Salzes als ein schweres Öl abscheidet, welches beim Erkalten vollständig zu einem Aggregat von Prismen erstarrt. Das beste Umkrystallisationsmittel für beide Salze ist Ligroin, in welchem sie in der Wärme leicht, in der Kälte bedeutend schwerer löslich sind.

Zinndiäthylchlorid krystallisiert aus Ligroin in seideglänzenden, bis 3 cm langen Nadeln, die gegen 84—85° schmelzen; die geschmolzene Masse erstarrt beim langsamen Abkühlen zu einem Aggregat durchsichtiger Prismen. Beim Verdunsten einer kalten Ligroinlösung erhält man neben den Nadeln noch blättchenförmige Krystalle, die um einige Grade tiefer schmelzen, sich jedoch beim Schmelzen resp. Auskrystallisieren aus einer heißen Ligroinlösung vollständig in die erstere Modifikation umwandeln. An der Luft (nicht dagegen im Exsiccator) werden die Nadeln resp. Prismen bald matt und zerfallen zu einem weissen Pulver, womit gleichzeitig eine erhebliche Schmelzpunkterniedrigung (bis um 10°) verbunden ist.<sup>1</sup> Nach dem Erstarren stellt sich wiederum der ursprüngliche Schmelzpunkt ein.

Das Zinndiäthylbromid schmilzt bei 63° (in der Litteratur finden sich keine Angaben), zeigt also einen Schmelzpunkt, der fast genau in der Mitte zwischen dem des Chlorids und Jodids liegt. Ein ähnliches Verhältnis besteht übrigens zwischen den Siedepunkten der drei Salze. Jodid: S = 245°, Bromid: S = 232—333°, Chlorid: S = 220°. Eigentümlicherweise jedoch besitzt das Salz mit dem höchsten Schmelzpunkt den niedrigsten Siedepunkt. Aus Ligroin krystallisiert das Bromid in Prismen oder großen Tafeln von quadratischer Umgrenzung, die zunächst durchsichtig klar sind, aber bald trüb werden; daneben erhält man auch oft seideglänzende Nadeln.

Auf analoge Weise wie die Halogenide, nämlich durch Lösen des Oxyds in verdünnter Schwefelsäure, erhält man das Sulfat; es krystallisiert beim freiwilligen Verdunsten seiner wässrigen Lösung

---

<sup>1</sup> Zur Beobachtung der Erniedrigung muß man sehr rasch erhitzen, oder besser das Schmelzpunktröhrchen in schon ungefähr 70° heiße Schwefelsäure eintauchen.

in schönen, großen quadratischen Krystallen. Zum Unterschiede von den vorhergehenden Salzen schmilzt Zinndiäthylsulfat beim Erhitzen nicht, verflüchtigt sich auch, wie zu erwarten war, nicht mit Wasserdämpfen. Ein interessantes Ergebnis hatte die Molekulargewichtsbestimmung des Salzes in Wasser nach der BECKMANN'schen Gefrierpunktmethode. Es kam ganz reines, zu Leitfähigkeitsbestimmungen destilliertes Wasser zur Anwendung.

Menge des Wassers	Menge der gelösten Substanz	Gefundene Erniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht
24.988	0.1037	0.0425	185
24.988	0.2118	0.0840	191
22.701	0.090	0.040	187

Berechnet für  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{SO}_4$ : 273. Berechnet für  $\frac{1}{2}(\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2) \cdot \text{SO}_4$ : 136.5.

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, ist das Sulfat in wässriger Lösung zu einem großen Teile in die Ionen  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und  $\text{SO}_4$  dissoziiert. Von Herrn Dr. MIOLATI beim Jodid und Chlorid ausgeführte Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben ein analoges Resultat.

Von Zinndiäthylsalzen neu dargestellt wurde ein Phosphat, dem nach der Analyse die Formel  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{PO}_4\text{H}$  zukommt. Man löst das Oxyd in verdünnter Phosphorsäure, dampft die Lösung teilweise ein, filtriert und läßt auskrystallisieren. Man erhält so weiße, ziemlich große Nadeln. Beim Erhitzen geben sie unter Ausblähen Wasser ab. Ein bemerkenswertes Verhalten zeigen sie gegen Wasser; sie lösen sich zunächst vollständig klar in demselben auf; die Lösung trübt sich jedoch bald, und es scheidet sich ein weißes, phosphorsäurehaltiges Pulver aus.

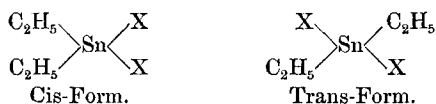
Analyse: 0.2120 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0.082 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.1373 g  $\text{CO}_2$ .

Berechnet für $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{PO}_4\text{H}$ :	Gefunden:
H 4.1 %	4.3 %
C 17.6 „	17.7 „

Zur allgemeinen Charakterisierung der Zinndiäthylsalze möge noch ihr Verhalten gegen Ammoniumcarbonat, Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff erwähnt werden. Auf Zusatz von Ammon-

karbonat erhält man einen weissen Niederschlag, offenbar das Zinndiäthylkarbonat darstellend, der sich im Überschufs des Fällungsmittels auflöst, um auf Zusatz von Säuren wieder auszufallen. Beim Versuch, den Körper zu isolieren, verliert er rasch einen Teil seiner Kohlensäure. Mit Schwefelammonium erhält man ebenfalls einen weissen Niederschlag, der sich gleich nach Entstehung klar im Überschufs von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  auflöst, nach einiger Zeit jedoch seine vollständige Löslichkeit verliert. Aus der Schwefelammoniumlösung läßt sich mittels Salzsäure wieder der ursprüngliche Körper ausfällen, der sich nach diesen Reaktionen unzweifelhaft als Zinndiäthylsulfid erweist. Man sollte nun erwarten, mit Schwefelwasserstoff einen mit dem obigen identischen Niederschlag zu bekommen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Man erhält der Hauptsache nach ein schweres Öl, dessen Natur noch nicht erforscht wurde.

Bevor zur Beschreibung der Additionsprodukte übergegangen wird, möge noch kurz ein Versuch erwähnt werden, der angestellt wurde, um stereoisomere Zinnsalze zu erhalten. Nach der Anschauung des einen von uns sollte eine Verbindung  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}_2$  in zwei Formen auftreten, indem bei Annahme einer Verteilung der 4 Gruppen um das Zinnatom in einer Ebene, eine Cis- und eine Transkonfiguration möglich wäre:



Da nun das Zinndiäthylsulfat aus stereochemischen Gründen nur in der Cis-Form auftreten kann, und ferner die gewöhnlichen Zinndiäthylhalogenide die Trans-Verbindungen sein müssen — weil überhaupt Trans-Formen allgemein die beständigeren sind — so sollte man erwarten, aus dem Sulfat durch Umsatz mit Baryumjodid ein zu dem bekannten isomeres Jodid zu erhalten; wie jedoch das Experiment zeigte, ist das so erhaltene Jodid in Bezug auf äusseren Habitus und Schmelzpunkt mit dem längst bekannten vollständig identisch.

## II. Additionsprodukte der Zinndiäthylsalze.

Die Additionsfähigkeit der Zinndiäthylsalze erwies sich als sehr beschränkt, indem sich nur Ammoniak und dessen Substitutionsprodukte anzulagern vermögen, von letzteren allerdings

sowohl primäre, wie sekundäre und tertiäre Basen. Genauer untersucht wurden die Ammoniak-, Pyridin- und Anilinadditionsverbindungen. Das im Laufe der Untersuchung verwandte Pyridin wurde vorher mit geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet und dann fraktioniert. Benutzt wurde die zwischen 114—115° übergehende Hauptfraktion.

1. Dichlorodiäthyl-dipyridinzinn,<sup>1</sup>  $\text{SnCl}_2 \cdot \frac{(\text{C}_2\text{H}_5)_2}{(\text{NC}_5\text{H}_5)_2}$ .

Dieser Körper bildet sich beim Zusammengeben der Komponenten unter starker Wärmeentwicklung. Beim Umkrystallisieren aus Pyridin (worin er sich in der Wärme leicht, in der Kälte schwerer löst) erhält man ihn bei langsamer Abkühlung in fast centimetergroßen, vollständig durchsichtigen Prismen, die gegen 130° schmelzen, beim Erkalten jedoch nur unvollständig wieder erstarren. Aus seiner Lösung in heißem, absolutem Alkohol krystallisiert er beim Erkalten unverändert aus; ein ähnliches Verhalten zeigt er gegen Ligroin. Von seinem Grundkörper, dem Zinndiäthylchlorid, unterscheidet er sich scharf durch seine Schwerlöslichkeit in Äther; auch von Benzol wird er nur schwierig aufgenommen. Beim Liegen an der Luft verliert er allmählich Pyridin. Um ihn vor Zersetzung zu schützen, bewahrt man ihn am besten in einer Pyridinatmosphäre auf. Das letztere gilt auch von den beiden folgenden Additionsprodukten.

Analyse I: 0.1541 g Substanz ergaben 0.0705 g H<sub>2</sub>O und 0.2370 g CO<sub>2</sub>.  
 II: 0.1678 g „ „ 0.0765 g H<sub>2</sub>O und 0.2536 g CO<sub>2</sub>

Berechnet für	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ :	Gefunden:	
		I.	II.
H	4.9 %	5.1	5.1 %
C	41.5 „	41.9	41.2 „

2. Dibromodiäthyl-dipyridinzinn,  $\text{SnBr}_2 \cdot \frac{(\text{C}_2\text{H}_5)_2}{(\text{NC}_5\text{H}_5)_2}$ .

Übergießt man Zinndiäthylbromid mit Pyridin, so vereinigen sich beide Körper unter starker Wärmeentwicklung. Das erhaltene Additionsprodukt wurde analog dem vorigen Körper aus Pyridin umkrystallisiert. Es erscheint in Prismen, die sich häufig zu rhombischen Tafeln vereinigen und unter vorhergehendem Erweichen bei

<sup>1</sup> Das Prinzip der Nomenklatur siehe A. WERNER, *Z. anorg. Chem.* **14**, 21.

140° schmelzen, und zwar, wie die dabei stattfindende Gasentwicklung anzeigt, unter Zersetzung. In seinen Löslichkeitsverhältnissen und seiner Beständigkeit ist es das vollkommene Analogon des Chlorokörpers.

Analyse: 0.1356 g Substanz ergaben 0.1680 g CO<sub>2</sub> und 0.0520 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für	Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (N(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ):	Gefunden:
C	34.1 %	33.8 %
H	4.1 „	4.2 „

3. Dijododiäthylidipyridinzinn,  $\text{SnJ}_2 \begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ | \\ (\text{NC}_5\text{H}_5)_2 \end{matrix}$ .

Die Darstellung dieses Körpers erfolgt genau nach der bei den vorhergehenden Verbindungen angegebenen Methode. Umkrystallisiert wurde wiederum aus Pyridin. Er bildet weisse, prismatische Krystalle, die gegen 117° schmelzen, sich leicht in Alkohol lösen, schwerer jedoch in Benzol und Ligroin. Von den analogen Dichloro- und Dibromokörpern unterscheidet er sich namentlich durch seine viel gröfsere Unbeständigkeit. Auch in sorgfältig verschlossenen Gefäfsen aufbewahrte Krystalle färben sich allmählich, wahrscheinlich unter Jodabscheidung, gelb.

Analyse: 0.1922 g Substanz ergaben 0.2040 g CO<sub>2</sub> und 0.0562 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für	Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> J <sub>2</sub> (NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> :	Gefunden:
C	28.7 %	28.9 %
H	3.4 „	3.2 „

4. Additionsprodukte von Anilin an Zinndiäthylchlorid und -jodid.

Während Zinntetrachlorid und Zinntriäthyljodid nach den vorliegenden Angaben mit Anilin Additionsprodukte von einheitlicher Zusammensetzung geben, ist dies, wie die unten angegebenen Analysen zeigen, beim Zinndiäthylchlorid nicht der Fall. Es scheint, dafs sich, je nachdem die Lösung des Additionsproduktes in Anilin längere Zeit erwärmt wird, oder der auskrystallisierte Körper mehr oder weniger lang mit Anilin in Berührung bleibt, verschiedenartige Gleichgewichtszustände zwischen Anilin, Zinndiäthylchlorid und den Additionsprodukten herausbilden. Einzelne Analysen differieren um mehr als 10% im Kohlenstoffgehalt.

Analyse I: 0.1201 g Substanz ergaben 0.0648 g H<sub>2</sub>O und 0.1782 g CO<sub>2</sub>.  
 II: 0.1440 g „ „ 0.0703 g H<sub>2</sub>O und 0.2234 g CO<sub>2</sub>.  
 III: 0.1500 g „ „ 0.0647 g H<sub>2</sub>O und 0.1662 g CO<sub>2</sub>.  
 IV: 0.1580 g „ „ 0.0711 g H<sub>2</sub>O und 0.1734 g CO<sub>2</sub>.  
 V: 0.0976 g „ „ 0.0498 g H<sub>2</sub>O und 0.1220 g CO<sub>2</sub>.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	40.5	41.8	30.2	29.9	34.1 %
H	6.0	5.4	4.8	5.0	5.7 „

Berechnet für

	Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> :	Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> :
C	35.3 %	44.3 %
H	5.0 „	5.5 „

I. und II., außerdem III. und IV. sind je Proben gleicher Darstellung; in V. blieben die ausgeschiedenen Krystalle einige Tage lang in Berührung mit der Mutterlauge.

Ganz analoge Resultate wurden erhalten, als statt Zinndiäthylchlorid das zugehörige Jodid angewandt wurde. Mehrere Verbrennungen der erhaltenen Molekülverbindung ergaben für Kohlenstoff Werte, welche zwischen den für die Körper (SnJ<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> und SnJ<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> berechneten lagen.

### 5. Dichlorodiäthyl diamminzinn, $\text{SnCl}_2 \begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{matrix}$

Zwecks Darstellung dieses Additionsproduktes löst man Zinndiäthylchlorid in absolutem Äther und leitet einen durch Natronkalk scharf getrockneten Ammoniakstrom ein. Es scheidet sich dann bald ein amorphes, weißes Pulver aus, welches auf eine Thonplatte abgepresst und in einem Natronkalkexsiccator in einer Ammoniakatmosphäre aufbewahrt wird. Der so erhaltene Körper ist in Alkohol, Äther, Benzol, überhaupt in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Durch Wasser, rascher durch Kalilauge, wird er zersetzt. Beim Erhitzen findet ebenfalls Zersetzung statt, ohne daß die Substanz vorher schmilzt.

Analyse: Die Analyse wurde derart ausgeführt, daß die Verbindung mit Kalilauge zersetzt, und das sich entwickelnde Ammoniakgas in eine bestimmte Menge  $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure geleitet wurde. Der Überschuss an Salzsäure wurde mit  $\frac{1}{10}$ -norm. Alkali zurücktitriert. Als Indikator diente Methylorange. 0.1497 g Substanz neutralisierten 10.35 cem  $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure.

Berechnet für	Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :	Gefunden:
N	9.9 %	9.65 %

6. Dijododiäthyl diamminzinn,  $\text{SnJ}_2 \begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{matrix}$ .

Dieses Anlagerungsprodukt, ganz analog dem Chlorokörper dargestellt, ist auch in seinen Eigenschaften das vollkommene Analogon des letzteren. Wie alle organischen Jodverbindungen des Zinn färbt es sich bei längerem Stehen unter geringer Zersetzung gelb. Erwähnenswert wäre noch seine (wie auch des Chlorkörpers) Löslichkeit in den verschiedenartigsten Aminen, wie Anilin, Pyridin u. s. w. Mit Dipropylamin findet unter Gasentwicklung Bildung einer neuen Verbindung, wahrscheinlich eines Dipropylaminadditionsproduktes statt, welches im Überschufs der Base nur äußerst schwer löslich ist.

Analyse. Dieselbe wurde wie die des vorigen Körpers ausgeführt. Angewandt wurden zwischen 0.3 und 0.4 g Substanz. Während sich für obige Formel 6.0 % N berechnet, fand ich in zwei Substanzproben verschiedener Darstellung 5.5 und 5.6 % N. Eine Verbindung mit nur 1 Mol.  $\text{NH}_3$  würde 3.1 % verlangen.

Das Dibromodiäthylamminzinn entspricht in seinen Eigenschaften durchaus dem Chloro- und Jodokörper, wurde jedoch nicht analysiert.

## II. Versuche mit Zinntriäthyljodid, Zinntetraäthyl, Zinntetraphenyl und Bleitetraphenyl zur Darstellung von Additionsprodukten.

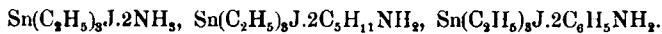
Zinntriäthyljodid und Zinntetraäthyl wurden nach den Angaben LADENBURG's<sup>1</sup> dargestellt. Zu 100 g pulverisiertem Zinnnatrium (Gehalt 14 % Na) giebt man in einem mit Rückflusskühler versehenem Kolben 80 g Jodäthyl und erwärmt das Gemisch schwach. Es tritt dann eine äußerst heftige Reaktion ein, so daß der Kolben mit Wasser gekühlt werden muß. Nach Beendigung derselben erwärmt man solange auf 150°, bis nur noch schwaches Sieden stattfindet, läßt erkalten und destilliert den Kolbeninhalt ab. Man erhält so ein Gemisch von Jodäthyl, Zinntriäthyljodid und Zinntetraäthyl. Durch fraktionierte Destillation gelingt es leicht, zunächst das Jodäthyl von den beiden übrigen Verbindungen abzuscheiden. Auch die Trennung des Zinntriäthyljodids vom Zinntetraäthyl läßt sich gut durchführen, da ihre Siedepunkte ziemlich weit auseinander liegen (ersteres siedet bei 231°, letzteres bei 181°). Doch enthält das so dargestellte Zinntetraäthyl, namentlich bei der Verarbeitung kleinerer Mengen, immer noch etwas Zinntriäthyljodid beigemischt,

<sup>1</sup> A. Spl. 8, 77.

was an dem scharfen Geruch desselben zu erkennen ist und daran, daß eine Probe, mit einem Tropfen Anilin versetzt, noch eine weiße Trübung, resp. einen Niederschlag erzeugt. Die vollständige Trennung gelingt leicht durch Lösen in absolutem Äther und Durchleiten eines trockenen Stromes Ammoniak. Es bildet sich so in Äther unlösliches  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}\cdot 2\text{NH}_3$ , welches abfiltriert wird. Durch Destillation der klaren, ätherischen Lösung erhält man dann vollkommen geruchloses, höchstens etwas ätherartig riechendes Zinnteträthyl, das auch mit Anilin keine Spur einer Trübung zeigt.

Rohes Zinntriäthyljodid bildet sich auch als Nebenprodukt bei der Darstellung des Zinndiäthyljodids (siehe vorigen Abschnitt) und kann durch fraktionierte Destillation vollständig gereinigt werden.

Die so erhaltenen beiden Körper, Zinntriäthyljodid und Zinnteträthyl, sollten nun als Ausgangsmaterial zur Bereitung von Molekülverbindungen dienen. Man kennt bisher folgende drei, hierher gehörende Verbindungen, welche alle Zinntriäthyljodid als Grundkörper enthalten:



Die Darstellung der letzteren wurde zunächst wiederholt, da CAHOUS dieselbe aus Alkohol umkrystallisiert hatte, und man so nicht sicher war, ob in der That nicht mehr als zwei Moleküle Anilin angelagert werden. Denn es war a priori nicht unmöglich, daß ein zunächst gebildetes höheres Additionsprodukt unter dem Einfluß der dissoziierenden Kraft des Alkohols einen Teil seines Anilins abgegeben hatte. Zinntriäthyljodid und Anilin vereinigen sich unter starker Wärmeentwicklung. Ein Teil des so erhaltenen Produktes wurde aus Alkohol, in dem es äußerst leicht löslich ist, ein anderer Teil aus Anilin umkrystallisiert. Die gebildeten Krystalle bestanden in beiden Fällen aus glänzenden, weißen Blättchen und zeigten denselben Schmelzpunkt von  $58^\circ$ . Beim Erkalten erstarrten die geschmolzenen Massen und schmolzen dann beim Erwärmen wieder bei derselben Temperatur. Geht schon aus diesen Thatsachen hervor, daß das von CAHOUS dargestellte Produkt in der That den Maximalgehalt an Anilin aufweist, indem es identisch ist mit dem aus Anilin, dem einen der eventuellen Spaltungstücke, umkrystallisierten Körper, so wird diese Schlußfolgerung noch durch eine Stickstoffbestimmung des letzteren bestätigt.

Analyse. Die Stickstoffbestimmung wurde nach KJELDAHL ausgeführt; indem die Substanz mit 20 ccm konz. Schwefelsäure unter Zusatz von 1 g ent-

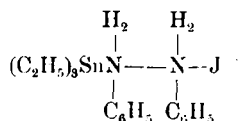


wässertem Kupfersulfat und 10 g Kaliumsulfat versetzt, mit Kalilauge das gebildete Ammoniak frei gemacht, und letzteres in  $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure aufgefangen wurde.

Die von 0.1822 g entwickelte Ammoniakmenge gebrauchte zur Neutralisation 6.95 cem  $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure.

Berechnet für $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$ :	Gefunden:
N 5.4 %	5.3 %

In betreff dieses Anilinadditionsproduktes ist besonders seine aus dem obigen hervorgehende, relativ grofse Beständigkeit wichtig, die auffällig wäre, wenn ihm die ältere Formel:



mit einer Stickstoffkette zukäme. Auch die grofse Löslichkeit in Alkohol spricht gegen eine ammoniumähnliche Formulierung.

Ich versuchte nun, zum Vergleiche mit den Pyridinadditionsverbindungen der Zinndiäthylsalze, auch an Zinntriäthyljodid Pyridin anzulagern. Alle in dieser Richtung angestellten Versuche waren jedoch erfolglos. Die beiden Komponenten mischten sich beim Zusammengeben, jedoch ohne merkbare Wärmetönung; auch die Abkühlung auf  $0^\circ$  hatte keine Bildung eines festen Körpers zur Folge. Dagegen gelingt es leicht andere Amine, wie Piperidin und Dipropylamin an das Jodid zu addieren; doch boten die erhaltenen Substanzen zu wenig Interesse und wurden deshalb nicht analysiert.

Vollständig negativ verliefen die Versuche mit Zinnteträthyl. Dieser Körper scheint überhaupt keine Additionsverbindungen mehr zu bilden. Ich habe die verschiedenartigsten Oxyde, Sulfide und Nitride auf denselben einwirken lassen, ohne dafs jedoch das geringste Anzeichen von Vereinigung zu bemerken gewesen wäre. Dieses eigentümliche Verhalten des Zinnteträthyls kann, wie oben erwähnt, sehr gut zur Trennung desselben von Zinntriäthyljodid benutzt werden, indem letzteres mit Ammoniak sofort einen weifsen Niederschlag erzeugt.

Nun wäre es aber, wie aus der Einleitung hervorgeht, für die endgültige Entscheidung in betreff der Konstitution der Molekülverbindungen äufserst wichtig gewesen, Additionsprodukte von solchen Zinnverbindungen zu erhalten, welche keine abdissoziierbaren, negativen Reste mehr enthalten; ich versuchte daher mit Zinntetraphenyl, in welchem die fast indifferenten Alkylgruppen des Zinnteträthyls durch die negativeren Phenylradikale ersetzt sind, zum

Ziele zu gelangen, und stellte dasselbe zu diesem Zwecke nach den Angaben von POLIS<sup>1</sup> dar.

200 g Brombenzol wurden mit 170 g Zinnnatrium (25 % Na, 75 % Sn) und etwas Essigester am Rückflusskühler langsam erwärmt und dann 30 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Das so erhaltene, dunkelgefärbte Produkt wurde mit Benzol ausgekocht. Beim Erkalten desselben setzte sich das rohe Zinntetraphenyl als gelb bis braun gefärbte Masse ab. Die Reinigung des Produktes ist nach den Angaben von POLIS sehr umständlich. Dieser Forscher krystallisierte unter Zusatz von Tierkohle etwa 10—12 mal aus heifsem Benzol und dann noch aus Äther und Chloroform um. Wesentlich einfacher gestaltet sich die Sache durch Ersatz des Benzols durch Pyridin, in welchem Zinntetraphenyl in der Wärme leicht, in der Kälte dagegen sehr schwer löslich ist. Schon nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisieren, ohne Zusatz von Tierkohle, erhält man ein durchaus farbloses, in Nadeln krystallisiertes Präparat von dem angegebenen Schmelzpunkt. Sehr schön krystallisiert es auch aus Dipropylamin und zwar in Form von vollständig durchsichtigen Prismen. Überhaupt zeigte es sich, daß Zinntetraphenyl in den verschiedenartigsten organischen Basen und Sulfiden leicht löslich ist. Es scheidet sich jedoch beim Erkalten aus, ohne Lösungsmittel addiert zu haben.

Speziell für Dipropylamin und Piperidin wurde der Beweis hierfür folgendermaßen geliefert. Eine gewogene Menge des auskrystallisierten Produktes wurde mit ungefähr 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -normaler Salzsäure versetzt, darauf  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, und die Salzsäure mit  $\frac{1}{10}$ -normaler Kalilauge zurücktitriert. Es ergab sich folgendes:

### 1. Zinntetraphenyl, umkrystallisiert aus Dipropylamin.

a) 0.2806 g Substanz wurden mit 20.15 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure versetzt. Beim Zurücktitrieren gebraucht 19.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge.

Gefunden: 0.27 % N.

b) 0.1302 g Substanz wurden mit 20.05 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure versetzt. Neutralisation nach Zusatz von 19.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge.

Gefunden: 0.16 % N.

### 2. Zinntetraphenyl, umkrystallisiert aus Piperidin.

0.2043 g Substanz wurden mit 17.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure versetzt. Neutralisation nach Zusatz von 16.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge.

Gefunden: 0.2 % N.

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 2916.

Der gefundene Stickstoffgehalt ist demnach so gering, daß er nur von mechanisch eingeschlossener Base herrühren kann.

Nachdem ich so auch mit Zinntetraphenyl keinen Erfolg gehabt hatte, hoffte ich mit Bleitetraphenyl bessere Resultate zu erzielen und zwar auf Grund der Angabe, daß einige Bleidiphenylsalze ( $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) mit 2 Molekülen Wasser krystallisieren, eine Eigentümlichkeit, die den analogen Zinnsalzen durchaus fehlt. Ich glaubte hieraus den Schluß ziehen zu dürfen, daß die Tendenz, Molekülverbindungen zu bilden, beim Blei ausgeprägter sei als beim Zinn, und es deshalb nicht undenkbar sei, mit Bleitetraphenyl zum Ziele zu gelangen. Dieser Körper wurde ebenfalls nach den Angaben von POLIS<sup>1</sup> dargestellt.

100 g Brombenzol wurden mit 100 g gepulverten Bleinatrium und etwas Essigester 60 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, die entstehende braune Flüssigkeit vom Rückstand abgossen, und letzterer mehrmals mit Benzol ausgekocht. Die aus Benzol erhaltene Krystallmasse stellte ein Gemisch von Bleitetraphenyl und Diphenyl dar. Durch Behandlung mit Alkohol, in welchem Lösungsmittel letztere Verbindung leicht löslich ist, gelang es leicht sie von einander zu trennen.

Leider waren auch in diesem Falle wieder alle Versuche, Additionsprodukte zu erhalten, erfolglos. Weder mit Sulfiden noch mit Nitriden konnte irgend ein Resultat erzielt werden. Für Dipropylamin und Diäthylsulfid ergibt sich dies aus folgenden Daten:

#### 1. Bleitetraphenyl, umkrystallisiert aus Dipropylamin.

0.0917 g Substanz wurden mit 10.3 cem  $\frac{1}{10}$ -norm. HCl versetzt. Nach 1stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade waren zur Neutralisation 10.3 cem  $\frac{1}{10}$ -norm. KOH erforderlich, also 0.00 % N.

#### 2. Bleitetraphenyl, umkrystallisiert aus Diäthylsulfid.

0.0490 g Substanz verloren nach 2stündigem Erhitzen auf 120° 0.0002 g.

Ein interessantes Resultat erhielt ich beim Versuch, HCl anzulagern. Als in die Lösung des Bleitetraphenyls in absolutem Chloroform ein trockener HCl-Strom eingeleitet wurde, schieden sich bald glänzende, weiße Blättchen ab. Dieselben stellten jedoch nicht das erwartete Additionsprodukt dar, sondern höchst wahrscheinlich, wenigstens den Eigenschaften nach zu schließen, das schon von POLIS auf anderem Wege erhaltene Bleidiphenylchlorid. Dieses Er-

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 716

gebnis ist um so eigentümlicher, als nach POLIS konz. HCl auf Bleitetraphenyl erst von 230° ab einwirkt, und zwar unter Bildung von Bleichlorid.

### III. Additionsverbindungen des Zinntetrachlorids und Zinntetrabromids.

Die allgemeinen Gesichtspunkte, welche sich aus der Betrachtung der mit Zinnchlorid und Zinnbromid erhaltenen Molekülverbindungen ergeben, sind schon im theoretischen Teil der Arbeit auseinandergesetzt worden, so daß hier gleich mit der Beschreibung der dargestellten Körper begonnen werden kann.

Bemerkt mag noch werden, daß das zu diesen Versuchen verwandte, wasserfreie Zinnbromid nach der schönen Methode von LORENZ<sup>1</sup> dargestellt wurde. Ich beginne mit der Beschreibung der Sulfidadditionsprodukte.

#### 1. Tetrachlorobisdimethylsulfidzinn, $\text{Sn}^{\text{Cl}_4}[\text{S}(\text{CH}_3)_2]_2$ .

Die Reaktion zwischen wasserfreiem Zinnchlorid und Methylsulfid verläuft unter starker Wärmeentwicklung so heftig, daß man kühlen muß. Das entstehende Additionsprodukt läßt sich nur ziemlich schwierig aus Methylsulfid umkrystallisieren, da es in letzterem, auch in der Wärme, sehr wenig löslich ist. Es stellt eine weiße, krystallinische Masse dar, welche sich mit Wasser sofort zersetzt und beim Aufbewahren, auch in geschlossenen Gefäßen, allmählich zerfließt, wie es scheint, unter Zerfall in die beiden flüssigen Komponenten.

Analyse. Die Zinnbestimmung dieser, wie auch der folgenden Verbindungen, wurde derart ausgeführt, daß eine gewogene Menge der Substanz in Wasser geworfen, und das Zinn mittels einer konz. Lösung von Ammonnitrat als Zinndioxyd (durch Erhitzen auf dem Wasserbade) ausgefällt wurde.

0.2602 g Substanz ergaben 0.1010 g  $\text{SnO}_2$ .

Berechnet für $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ :	Gefunden:
Sn 30.9 %	30.6 %

#### 2. Tetrachlorobisdiäthylsulfidzinn, $\text{Sn}^{\text{Cl}_4}[\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ .

Giebt man zu wasserfreiem Zinnchlorid Äthylsulfid, so vereinigen sich beide unter starker Wärmeentwicklung zu einem festen, weißen

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 9, 365.

Körper. Aus Äthylsulfid umkrystallisiert, bildet er ziemlich groÙe, weiÙe Prismen, die in Alkohol und Äther leicht löslich sind und bei 101—102° unter Zersetzung schmelzen. In feuchter Luft zerfließen sie unter Wasseraufnahme; beim Verrühren mit Wasser scheidet sich sofort eine ölige Schicht von Äthylsulfid ab. Um sie vor Zersetzung zu schützen, bewahrt man sie am besten im Exsiccator in einer Äthylsulfidatmosphäre auf.

Analyse. I. 0.3270 g Substanz ergaben 0.1105 g SnO<sub>2</sub>.

II. 0.1649 g Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0.0708 g H<sub>2</sub>O und 0.1291 g CO<sub>2</sub>.

Berechnet für SnCl <sub>4</sub> .2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S:	Gefunden:
H 4.5 %	4.8 %
C 21.8 „	21.5 „
Sn 27.0 „	26.6 „

### 3. Tetrachlorobisdiisoamylsulfidzinn, Sn<sup>Cl<sub>4</sub></sup><sub>[S(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.</sub>

Man erhält diesen Körper durch Zusammengeben der Komponenten als schneeweiße, krystallinische Masse, welche äußerst leicht zerfließlich und zersetzlich ist. Der Schmelzpunkt, resp. Zersetzungspunkt liegt bei 64°.

Analyse. 0.1975 g Substanz ergaben 0.0486 g SnO<sub>2</sub>.

Berechnet für SnCl <sub>4</sub> .2(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> S:	Gefunden:
Sn 19.6 %	19.4 %

Eine Verbindung mit nur 1 Mol. Isoamylsulfid würde 27.2% Sn verlangen.

### 4. Tetrabromobisdimethylsulfidzinn, Sn<sup>Br<sub>4</sub></sup><sub>[S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.</sub>

Diese Verbindung stellt eine krystallinische Masse dar, welche äußerst leicht zersetzlich ist und ziemlich scharf bei 85—87° schmilzt. Interessant ist, daß dieses Additionsprodukt, obgleich die Komponenten farblos sind, intensiv gelb gefärbt ist. Dasselbe gilt von den beiden folgenden Körpern. Da die Farbe bei der Zersetzung mit Wasser vollständig verschwindet, so scheint sie für die betreffenden Verbindungen charakteristisch zu sein und nicht etwa von irgendwelchen Zersetzungsprodukten herzurühren.

Analyse. 0.3618 g Substanz ergaben 0.0977 g SnO<sub>2</sub>.

Berechnet für SnBr <sub>4</sub> .2S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :	Gefunden:
Sn 21.2 %	21.3 %

5. Tetrabromobisdiäthylsulfidzinn,  $\text{Sn}^{\text{Br}_4}[\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ .

Zinnbromid und Äthylsulfid vereinigen sich beim Zusammengeben unter starker Wärmeentwicklung, so daß es zweckmäßig ist, mit kaltem Wasser zu kühlen. Durch Umkrystallisieren aus Äthylsulfid erhält man das Additionsprodukt in Form von großen, schwefelgelben, durchsichtigen Prismen, welche in Alkohol und Äther leicht löslich sind. An der Luft zerfließen sie; mit Wasser zersetzen sie sich sofort unter Abscheidung von Äthylsulfid. Der Schmelzpunkt liegt bei  $84^\circ$  (unscharf).

Analyse. I. 0.3912 g Substanz ergaben 0.096 g  $\text{SnO}_2$ .

II. 0.3005 g Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0.0832 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.1643 g  $\text{CO}_2$ .

Berechnet für $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ :	Gefunden:
H 3.2 %	3.1 %
C 15.5 „	14.9 „
Sn 19.2 „	19.3 „

6. Tetrabromobisdiisoamylsulfidzinn,  $\text{Sn}^{\text{Br}_4}[\text{S}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_2$ .

Dieser Körper bildet, aus Amylsulfid umkrystallisiert, schwefelgelbe Krystalle, die bei  $45\text{--}46^\circ$  schmelzen und in ihren Eigenschaften vollständig den vorhergehenden Verbindungen entsprechen.

Analyse. 0.1839 g Substanz ergaben 0.0355 g  $\text{SnO}_2$ .

Berechnet für $\text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{S}$ :	Gefunden:
Sn 15.1 %	15.2 %

Die im folgenden zu beschreibenden Pyridinanlagerungsprodukte an Zinnchlorid und Zinnbromid wurden zum Vergleiche mit den analogen Körpern der Zinndiäthylreihe dargestellt. Als interessantes Resultat hat sich herausgestellt, daß in beiden Fällen, gleichviel also, ob 4 oder 2 Halogenatome im Molekül vorhanden sind, auf 1 Molekül Halogenid 2 Moleküle Pyridin kommen  $[\text{SnX}_4(\text{NC}_5\text{H}_5)_2, \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ .

7. Tetrachlorodipyridinzinn,  $\text{Sn}^{\text{Cl}_4}(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ .

Zinntetrachlorid und Pyridin vereinigen sich mit einander unter starker Wärmeentwicklung zu einem amorphen, weißen Pulver, das in Alkohol, Äther, Pyridin, überhaupt in allen gebräuchlichen Lö-

sungsmitteln unlöslich ist. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen. Durch Kochen mit Methylalkohol findet Verlust an Pyridin statt. Wie aus diesen Eigenschaften hervorgeht, beschränkt sich die Analogie von  $\text{SnCl}_4(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$  und den oben beschriebenen Verbindungen  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$  lediglich auf die Zusammensetzung.

Analyse. 0.2157 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0.0530 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.2292 g  $\text{CO}_2$ .

Berechnet für $\text{SnCl}_4(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ :	Gefunden:
H 2.4 %	2.8 %
C 28.6 „	29.0 „

### 8. Tetrabromodipyridinzinn, $\text{Sn}(\text{NC}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{Br}_4$ (?)

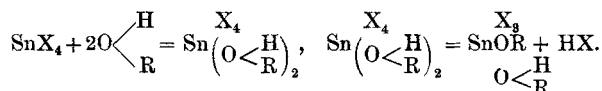
Analog der vorigen Verbindung dargestellt, bildet der bromhaltige Körper ebenfalls eine weiße, amorphe Masse, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und beim Erhitzen nicht schmilzt. Beim Aufbewahren in freier Luft zersetzt sie sich.

Analyse. I. 0.1034 g Substanz ergaben 0.022 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.0800 g  $\text{CO}_2$ .  
 II. 0.0902 g Substanz ergaben 0.018 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.0706 g  $\text{CO}_2$ .

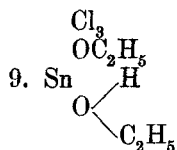
Berechnet für $\text{SnBr}_4(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ :	Gefunden:
	I. II.
H 1.7 %	2.4 2.3 %
C 20.1 „	21.1 21.3 „

Diese Analysenzahlen stimmen schlecht auf die obige Formel, jedoch ergeben sich bei Annahme anderer Zusammensetzungen noch größere Abweichungen.

Während, wie aus dem obigen hervorgeht, Sulfide und Pyridin sich einfach an das Zinnhalogenid addieren, findet mit Alkoholen gleichzeitig Anlagerung und Umsetzung statt. Man kann sich den Verlauf des Prozesses so vorstellen, daß zunächst Addition zweier Moleküle Alkohol erfolgt und dann erst 1 Mol. Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure abgespalten wird. Folgende Gleichungen mögen dies erläutern:



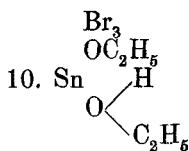
Es ist nicht unmöglich, daß in einzelnen Fällen, zumal bei Anwendung tiefer Temperaturen, das primäre Anlagerungsprodukt zu fassen sein wird. In der Litteratur werden in der That zwei derartige Körper beschrieben:  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; jedoch bedürfen diese Angaben wohl dringend der Nachprüfung, zumal ich bei  $0^\circ$  nur die Verbindung  $\text{SnCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  darstellen konnte, welche, wie ich zufällig nach Fertigstellung der Arbeit fand, schon von G. FISCHER<sup>1</sup> untersucht wurde, der ebenfalls angiebt  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  nicht erhalten zu haben. In betreff der Eigentümlichkeit, daß in den Alkoholeinwirkungsprodukten nur 5 Coordinationsstellen besetzt sind, wäre noch zu erwähnen, daß die Verbindung von Zinnbromid mit Äther nach NICKLES<sup>2</sup> der analogen Formel  $\text{SnCl}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  entspricht.



Kühlt man Zinnchlorid und absoluten Alkohol auf  $-10^\circ$  ab und giebt beide Körper vorsichtig zusammen, so bildet sich ein weißes, krystallinisches Pulver, welches auf der Thonplatte abgepreßt und mit etwas absolutem Alkohol ausgewaschen wird. Es entspricht nach Zusammensetzung und Eigenschaften vollständig den Angaben FISCHER'S.

Analyse. 0.5330 g Substanz ergaben 0.2543 g  $\text{SnO}_2$  und 0.7391 g  $\text{AgCl}$ .

Berechnet für $\text{Sn} \begin{array}{l} \text{Cl}_3 \\   \\ \text{O} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{O} \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ :	Gefunden:
Sn 37.6 %	37.6 %
Cl 33.65 „	34.25 „



Dieser Körper entsteht bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf Zinnbromid als eine weißse, krystallinische, leicht zersetzliche Masse. Sie ist in Wasser äußerst schwer, leicht dagegen in Alkohol löslich.

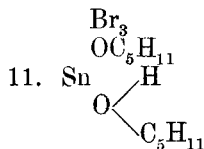
<sup>1</sup> Monatshefte 5, 427.

<sup>2</sup> Journ. pr. Chem. 36, 146.



Analyse: I. 0.2148 g Substanz ergaben 0.0717 g SnO<sub>2</sub>.  
 II. 0.1468 g „ „ 0.0488 g SnO<sub>2</sub>.  
 III. 0.2676 g „ „ 0.0882 g SnO<sub>2</sub>.

Berechnet für SnBr <sub>3</sub> OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ·C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
Sn	26.5 %	26.3	26.2	26.0 %



Fügt man wasserfreies Zinnbromid zu Amylalkohol, so tritt äußerst starke Erwärmung ein, so daß mit Wasser gekühlt werden muß. Es bildet sich so eine weiße, krystallinische Masse, welche auf der Thonplatte abgepreßt wird. Bei längerem Aufbewahren zersetzt sie sich.

Analyse. I. 0.1083 g Substanz ergaben 0.0412 g H<sub>2</sub>O und 0.0879 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0.1634 g „ „ 0.0461 g SnO<sub>2</sub>.  
 III. 0.1486 g „ „ 0.0413 g SnO<sub>2</sub>.

Berechnet für SnBr <sub>3</sub> OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ·C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
H	4.3 %	4.2	—	— %
C	22.5 „	22.1	—	— „
Sn	22.3 „	—	22.2	21.9 „

Zum Schlusse möge noch eine kurze Übersicht der bisher bekannten, resp. von mir neu dargestellten Additionsprodukte der Verbindungen des vierwertigen Zinns gegeben werden (letztere sind mit einem Sternchen versehen worden).

### Übersicht über die Moleküladditionen der Verbindungen des vierwertigen Zinns.

#### 1. Halogenidadditionsprodukte (Halogendoppelsalze).

Halogenidadditionsprodukte sind nur von Verbindungen des Typus SnX<sub>4</sub> darstellbar und zwar von SnCl<sub>4</sub>, SnBr<sub>4</sub> und SnFl<sub>4</sub>. Fast

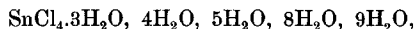
alle bisher erhaltenen Doppelsalze entsprechen der Formel  $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{XM}$ . Nur Zinnfluorid vermag sich aufser mit 2 auch noch mit 4 Molekülen eines Alkalifluorids zu vereinigen. Folgende Beispiele mögen genügen:

Chlorosalze.	Bromosalze.	Fluorosalze.
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .	$\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{NaBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .	$\text{SnFl}_4 \cdot 2\text{KFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ .	$\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{LiBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .	$\text{SnFl}_4 \cdot 2\text{NaFl}$ .
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4 \cdot \text{Cl}$ .	$\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{KBr}$ .	$\text{SnFl}_4 \cdot 2\text{NH}_4 \cdot \text{Fl}$ .
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$ .		$\text{SnFl}_4 \cdot 3\text{KFl} \cdot \text{HFl}$ .
		$\text{SnFl}_4 \cdot 4\text{NH}_4 \cdot \text{Fl}$ .

Auch die diesen Salzen zu Grunde liegenden Säuren  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{HBr} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  sind bekannt und zeichnen sich durch grofse Beständigkeit aus, indem sie sich in wässriger Lösung nicht hydrolytisch in ihre Komponenten, sondern elektrolytisch in die Ionen  $\text{SnBr}_6$  und  $\text{SnCl}_6$  einerseits und  $2\text{H}$  andererseits spalten.

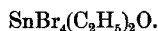
## 2. Oxydadditionsprodukte.

Von Oxyden hat man bisher mit Sicherheit nur Wasser, Ather und Oxalester zu addieren vermocht und zwar nur an Zinnchlorid und -bromid. Die beschriebenen Zinnchloridhydrate sind

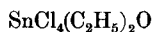


während man von Zinnbromid nur das Hydrat  $\text{SnBr}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu kennen scheint.

Das Ätheradditionsprodukt an Zinnbromid besitzt nach NICKLES<sup>1</sup> die Formel



Ob der Ätherzinnchloridverbindung die analoge Formel



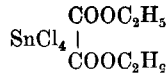
zukommt, ist noch nicht sichergestellt. Es stehen sich hier die Angaben von LEWY<sup>2</sup> und COLDRIGE<sup>3</sup> gegenüber, von denen ersterer die obige Formel annimmt, letzterer dagegen der Verbindung die Zusammensetzung  $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  zuerteilt.

Hier anschliessen möchte ich einen etwas komplizierteren Körper, ein Vereinigungsprodukt von Zinnchlorid und Oxaläther, dem die Formel:

<sup>1</sup> *Jahresber.* 1861, 200.

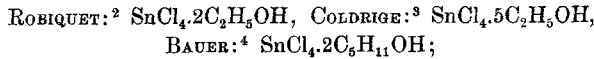
<sup>2</sup> *Journ. pr. Chem.* 36, 146.

<sup>3</sup> *Chem. Zeitung* (1890) 1, 953.

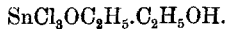


zukommt; er wurde von LEWY<sup>1</sup> erhalten.

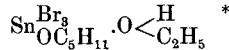
Einfache Alkoholadditionsprodukte scheinen nicht zu existieren. Zwar behaupten verschiedene Forscher derartige Körper erhalten zu haben,



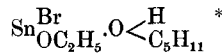
jedoch ergibt sich aus den Beobachtungen von G. FISCHER,<sup>5</sup> mit denen auch die meinigen übereinstimmen, dafs, wenigstens bei 0°, eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  nicht zu isolieren ist, dafs sich vielmehr sofort ein Molekül HCl abspaltet, unter Bildung von



Hierdurch wird auch die Existenz der von BAUER beschriebenen Verbindung  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  zweifelhaft, zumal es mir gelang, durch Einwirkung von Zinnbromid auf Amylalkohol, die Verbindung



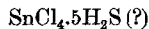
darzustellen. Auch das analoge Äthylalkoholat



wurde erhalten.

### 3. Sulfidadditionsprodukte.

Aufser einer von COLDRIGE<sup>6</sup> beschriebenen Verbindung



kannte man bisher überhaupt noch keine Repräsentanten dieser Körperklasse. Es gelingt nun, wie ich fand, leicht, organische Sulfide an Zinnchlorid und Zinnbromid zu addieren, nur mufs man für absolute Trockenheit der Komponenten sorgen. Folgende Körper wurden dargestellt:

<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* **37**, 480.

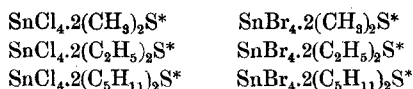
<sup>2</sup> *Jahresber.* **1854**, 560.

<sup>3</sup> *Chem. Zeitung* (1890) **1**, 953.

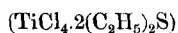
<sup>4</sup> *Ann.* **147**, 249.

<sup>5</sup> *Monatsh. Chem.* **5**, 427.

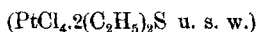
<sup>6</sup> *Chem. Zeitung* (1890) **1**, 953.



Sie stellen sich den von DEMARÇAY<sup>1</sup> beim Titan



und von BLOMSTRAND<sup>2</sup> beim Platin

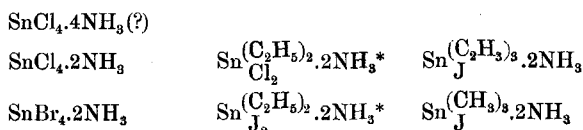


erhaltenen Produkten vollständig an die Seite.

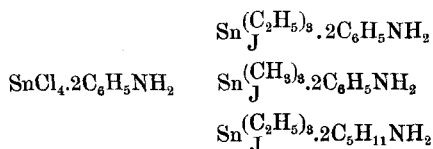
#### 4. Nitridadditionsprodukte.

Diese Verbindungsklasse enthält zahlreiche Repräsentanten, und wir begegnen hier zum ersten Male Additionsverbindungen der Zinnalkylhalogenide.

Interessant, wegen der Übereinstimmung in der Zusammensetzung, sind die Additionsprodukte mit dem einfachsten Nitrid dem Ammoniak. Bekannt, resp. von mir dargestellt, sind folgende:



Ähnliche Verbindungen vermögen die primären Amine zu bilden.

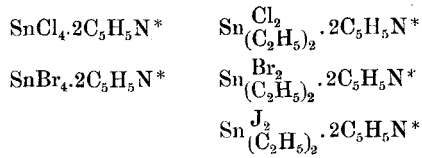


Sekundäre Amine, wie Piperidin, Dipropylamin und Methylanilin addieren sich ebenfalls leicht an Zinnhalogenide und Zinnalkylhalogenide, jedoch wurden die entstehenden Verbindungen nicht genauer untersucht.

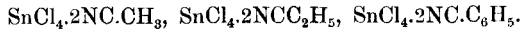
In betreff der tertiären Amine hat sich zunächst das interessante Resultat ergeben, daß sich Zinntriäthyljodid nicht mit Pyridin zu vereinigen vermag. Dagegen können mit  $\text{SnX}_4$  und  $\text{SnX}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  die folgenden, relativ beständigen Körper erhalten werden:

<sup>1</sup> BEILSTEIN (3. Aufl.) 1, 357.

<sup>2</sup> Journ. pr. Chem. [2] 38, 357.



Bemerkenswert ist, daß auch die organischen Nitrile, jedoch nur mit Zinntetrahalogenid, Produkte analoger Zusammensetzung bilden:



*Zürich, Universitätslaboratorium, Februar 1898.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Februar 1898.