

## 6) Ueber das Stanndimethyldiäthyl;

Von Stud. N. Morgunoff.

Die Versuche von Popoff mit den Ketonen \*) haben gezeigt, daß, ob das Radical  $\overset{''}{\text{CO}}$  zuerst mit Methyl und dann mit Amyl, oder zuerst mit Amyl und später mit Methyl vereinigt wird, immer dasselbe Methylamylketon entsteht, und daß man demgemäß keinen Grund hat, die zwei Affinitätseinheiten von Carbonyl (nach Kolbe zwei extraradicale Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms) als von einander verschieden zu betrachten. Die von Frankland angegebene Existenz des Stanndimethyldiäthyls  $\text{Sn}\left\{\begin{smallmatrix} (\text{CH}_3)_2 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix}\right.$  und die Möglichkeit, diese Verbindung auf zwei verschiedene und entgegengesetzte Weisen zu bereiten, schien zu gestatten, eine ähnliche Frage in Betreff des tetravalenten Zinnatoms zu beantworten, und zwar zu entscheiden, ob seine zwei zuerst wirkenden Affinitätseinheiten (intraradicale Affinitätseinheiten, wenn man das Zinnatom mit Kohlenstoffatom vergleichen will) mit den zwei anderen (extraradicale) Affinitätseinheiten identisch oder davon verschieden sind.

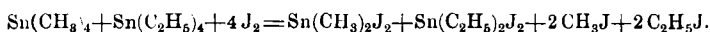
Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche, die ich auf Veranlassung von Prof. Butlerow und unter seiner Leitung angestellt habe, zeigen, daß keine Ursache vorliegt, die oben erwähnte Verschiedenheit der Affinitätseinheiten vom Zinnatom anzunehmen.

Nach der von Frankland vorgeschriebenen Methode gelang es mir nicht, Stanndimethyldiäthyl in reinem Zustande zu gewinnen. Als ich nämlich das ölige Product der Einwirkung von Zinkmethyl auf Stanndiäthyljodid  $\text{Sn}\left\{\begin{smallmatrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{J}_2 \end{smallmatrix}\right.$  in

---

\*) Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 577.

ätherischer Lösung der Destillation unterwarf, ist das Thermometer fast gar nicht bei 144 bis 146° (Siedepunkt des Stanndimethyldiäthyls nach Frankland) stationär geblieben, während die Analysen zeigten, daß das gegen 175° Uebergehende, wo das Thermometer wirklich einigermaßen stehen geblieben war, annähernd die Zusammensetzung des Stannteträthyls  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  besaß. Demzufolge mußte ich annehmen, daß Stanndimethyldiäthyl, wenn es auch wirklich in der Reaction gebildet wird, sich bei dem Fractioniren zu Stanntetramethyl und Stannteträthyl zersetzt. Dieses Ergebniss meines ersten Versuchs hat mich dahin geführt, die Reaction zu wiederholen, und das Product, um die Einwirkung von hoher Temperatur zu vermeiden, unter vermindertem Luftdrucke zu fractioniren. Die Frage, ob das gewonnene Product wirklich eine selbstständige gemischte Verbindung vorstellt oder nur ein Gemenge äquivalenter Quantitäten von Methyl- und Aethylverbindung ist, suchte ich durch die Analyse verschiedener Fractionen und durch die Einwirkungsweise von Jod zu entscheiden. Ein Gemenge sollte in diesem letzteren Falle einerseits ein Gemenge von Jodmethyl und Jodäthyl, und andererseits ein Gemenge der Jodide  $\text{SnR}_2\text{J}_2$  liefern; Stanndimethyljodid ist aber, wie bekannt, seinem Aussehen und seiner Krystallform nach vom Stanndiäthyljodid leicht zu unterscheiden :



Vom reinen Stanndimethyldiäthyl liefs es sich aber erwarten, daß dasselbe mit Jod entweder nur das Methyl oder das Aethyl ausscheiden und zugleich auch nur  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$  oder nur  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{J}_2$  im reinen Zustande liefern würde.

Die weiter unten beschriebenen Resultate beweisen auch in der That, daß diese Erwartungen begründet waren, und daß Zinndimethyldiäthyl existenzfähig ist.

Reines krystallisirtes Stanndiäthyldijodid,  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$ , wurde in Aether gelöst und zur Lösung, die in einem mit Kohlensäure gefüllten, in Eiswasser stehenden Kolben sich befand, Zinkmethyl tropfenweise zugesetzt. Die Einwirkung ist von Anfang an ziemlich heftig. Als das Zinkmethyl schon im Ueberschusse zugegen war, wurde der Kolben mit einem abwärts stehenden Kühler versehen und zur Vervollständigung der Reaction eine Zeit lang im Wasserbade erhitzt. Durch vorsichtiges Zusetzen von Wasser wurde weiter der Ueberschufs des Zinkmethyls, zersetzt das sich dabei ausscheidende Zinkoxydhydrat in schwacher Essigsäure aufgelöst, die ätherische Lösung abgeschieden, einige Male mit Wasser ausgewaschen, und durch Stehenlassen im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und von Aether befreit. Das Product wurde dann unter stark vermindertem Luftdrucke destillirt und das Uebergelohende gesondert in vier Fractionen, von denen die zweite und die dritte die Hauptmasse der Substanz bildeten, aufgefangen. — Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

- 1) 0,5127 Grm. der zweiten Fraction mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,6454 Kohlensäure und 0,3465 Wasser.
- 2) 0,1305 Grm. der dritten Fraction lieferten 0,1657 Kohlensäure und 0,0936 Wasser. — 0,2586 Grm. derselben Fraction gaben beim Erhitzen auf  $130^\circ$  mit Salpetersäure in zugeschmolzener Röhre 0,1878 Zinnoxid, was 0,1477 von metallischem Zinn entspricht.

In Procenten :

	Versuche		Theorie für $\text{Sn}\left\{\begin{smallmatrix} (\text{CH}_3)_2 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix}\right.$
	1)	2)	
C	34,32	34,62	34,95
H	7,52	7,97	7,76
Sn	—	57,11	57,29.

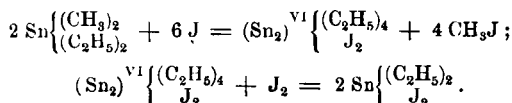
Die Fraction 2 bestand also der Hauptsache nach aus dem Stanndiäthyldimethyl und die Fraction 3 stellte dasselbe in ziemlich reinem Zustande dar. Diese Analysen liefen

schon glauben, daß die dargestellte Substanz kein Gemisch sei, die Einwirkung von Jod hat aber jeden Zweifel darüber beseitigt.

Stanndimethyldiäthyl stellt ein farbloses, schweres, öliges Liquidum vor, welches einen schwachen terpentinähnlichen Geruch besitzt und sich nicht unzersetzt destilliren läßt. Sein spec. Gewicht bei 0° ist = 1,2603 gefunden worden. Der Quotient bei der Division mit dem Gewichte eines bestimmten Volums bei 100° in das Gewicht desselben Volums bei 0° war = 1,124.

Diese Data sind aus folgenden Wägungen abgeleitet worden: ein Gefäßchen, welches bei 0° 0,9401 Grm. destillirtes Wasser faßte, enthielt, bei 0° gefüllt, 1,1849 Grm. Substanz, und in demselben Gefäßchen bei 100° waren 1,0539 Grm. enthalten.

Indem die Angaben von Frankland, Cahours und Riche über die Existenz eines Stanndiäthylmonoiodids im Auge behalten waren, wurden auf 2 Mol. der erhaltenen Verbindung zuerst 6 Aequivalente Jod und dann noch 2 Aeq. Jod genommen. Da bei der Reaction, nach Frankland, hier Jodmethyl ausgeschieden wird, so ließen sich folgende Umsetzungen erwarten:



Gepulvertes Jod wurde vorsichtig zur abgekühlten Substanz zugesetzt und das Gefäß dabei in kaltem Wasser längere Zeit stehen gelassen. Läßt man namentlich Jod ohne Abkühlung reagiren, so ist die Einwirkung sehr energisch, die Mischung erhitzt sich stark und man bekommt keine glatte Umsetzung; bei der befolgten Methode aber geht die Reaction langsam vor sich. Jod wird zuerst mit prächtig dunkelvioletter Farbe aufgelöst und die Färbung geht allmählig in Braun über. Nach Zusatz von 6 Aeq. Jod, und nachdem

in der Mischung keine weitere Farbenveränderung zu bemerken war, wurde sie eine kurze Zeit im Wasserbade mit einem abwärtsstehenden Kühler erhitzt, und dann aus dem Wasserbade abdestillirt. Das Uebergehende kochte der Hauptsache nach bei ungefähr  $45^{\circ}$  und stellte Jodmethyl dar. Bei weiterem Zusatze von 2 Aeq. Jod war keine besondere Veränderung zu bemerken, und es schied sich nur äusserst wenig von dem unter  $100^{\circ}$  Flüchtigen aus. Als das rückständige Product mit dem Thermometer destillirt wurde, ging es hauptsächlich bei  $245^{\circ}$  (Kochpunkt des Stanndiäthyldijodids) über, und der Haupttheil des farblosem Destillats erstarrte in der abgekühlten Vorlage krystallinisch. Beim Umkrystallisiren wurden aus demselben die charakteristischen Krystalle von Stanndiäthyldijodid erhalten.

Es ist zu bemerken, dafs es überhaupt ziemlich schwer ist, reine Reactionen zwischen zinnorganischen Verbindungen und Jod zu bekommen: dieses gelingt nur, wenn jede einigermafsen bedeutende Temperaturerhöhung vermieden wird. Es gelingt auch nicht, die zinnorganischen Jodverbindungen unzersetzt zu destilliren. In allen Fällen wird hier mehr oder weniger Jodzinn gebildet, indem zugleich jedenfalls auch höher äthylirte oder methylirte Derivate entstehen. Die genannten Jodverbindungen scheinen eine grofse Neigung zu haben, sich zu den stabileren Moleculen  $\text{SnJ}_2$ ,  $\text{SnJ}_4$  und  $\text{SnR}_4$  umzuwandeln. Darin mag vielleicht auch die Ursache davon liegen, dafs die Chemiker, wie es scheint, nicht selten, während sie mit reinen zinnorganischen jodhaltigen Verbindungen zu thun zu haben glaubten, nur Gemenge hatten.

Um nun auch die gemischte Verbindung — Stanndimethyldiäthyl — auf die andere entgegengesetzte Weise darzustellen, wurde die Reaction zwischen reinem krystallisirtem Stanndimethyldijodid und Zinkäthyl genau auf dieselbe Weise vorgenommen, wie es oben für Stanndiäthyldijodid und Zink-

methyl beschrieben ist. Das im luftverdünnten Raume überdestillirte Product stimmte in seinen äusseren Eigenschaften vollkommen mit dem oben beschriebenen überein, und die Hauptfraction desselben gab bei der Analyse folgende Resultate :

0,1397 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt lieferten 0,1769 Kohlensäure und 0,1010 Wasser.

0,1586 Grm. Substanz gaben 0,1145 Zinnoxid, was 0,0901 Zinn entspricht.

In Procenten :

C	34,53
H	8,03
Sn	56,79.

Das spec. Gewicht der Substanz wurde = 1,2509 gefunden; der S. 160 erwähnte Quotient war = 1,116. — Die Wägungen ergaben namentlich folgende Zahlen :

Das Gefäßchen faßte bei 0° 1,3475 Grm. Wasser und enthielt bei derselben Temperatur 1,6856 Grm. Substanz. Ein anderes Gefäßchen faßte bei 0° 1,4340 Grm. Substanz und bei 100° 1,2843 Grm. Substanz.

Die Einwirkung von Jod auf das Stanndimethyldiäthyl, welches aus Stanndimethyldijodid und Zinnäthyl bereitet war, wurde genau in der oben beschriebenen Weise ausgeführt und die Resultate waren dieselben : es schied sich Jodmethyl aus, und es wurden reine Krystalle von Stanndiäthyldijodid erhalten. In beiden Fällen wird also durch Jod das Methyl aus dem Molecul eliminirt, ungeachtet dessen, dafs in dem einen Falle zuerst dieses Radical, in dem anderen Falle aber zuerst das Aethyl in das Molecul eingeführt worden war.

---

Für das oben erwähnte Stanndiäthyl*mono*jodid wäre die verdoppelte Molecularformel  $(\text{Sn}_2)^{v_1} \left\{ \begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \\ \text{J}_2 \end{matrix} \right\}$  jedenfalls die wahrscheinlichste; die Existenz dieses Körpers schien aber

noch ziemlich problematisch zu sein, da die Angaben von Frankland und die von Cahours u. Riche über seine Eigenschaften wenig übereinstimmen. — Alles dieses veranlafte mich zur Anstellung eines Versuchs, zu dem ich als Material das von den beschriebenen Untersuchungen noch gebliebene Stanndimethyldiäthyl benutzt habe. — 2 Mol. dieser letzteren Substanz wurden vorsichtig zuerst unter Abkühlung mit 6 Aeq. Jod bearbeitet und das Product im luftverdünnten Raume destillirt. Ich hoffte auf diese Weise das Stanndiäthylmonoiodid im reineren Zustande zu erhalten und seine selbstständige Natur durch die Analyse verschiedener Fractionen festzustellen. Als jedoch ein nur sehr unbedeutender Theil des Products übergegangen war, fing das Destillat an krystallinisch zu erstarren, und dem Aussehen nach waren die Krystalle nichts anderes als Stanndiäthyldijodid. Demnach scheint der Körper  $(\text{Sn}_2)\left\{\begin{smallmatrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \\ \text{J}_2 \end{smallmatrix}\right.$ , wenn derselbe wirklich existirt, auch im luftverdünnten Raume nicht unzersetzt destillirt werden zu können.

Kasan, den  $\frac{29. \text{März}}{10. \text{April}}$  1867.

---

## Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe.

### Siebente Abhandlung.

Ueber Para-Nitrotoluylsäure und deren Derivate;  
von F. Beilstein und U. Kreusler.

---

Kocht man längere Zeit *Toluol* mit rauchender Salpetersäure, so bildet sich bekanntlich die mit der Nitrobenzoë-