

MITTHEILUNGEN

DER

NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN ZÜRICH.

N^o 78.

1852.

Prof. Carl Löwig. — Ueber Zinnäthyle, neue aus Zinn und Aethyl bestehende organische Radicale.

(Schluss.)

Metalloxyde aus seinen Verbindungen, ist in Wasser schwer, aber leicht in Weingeist und in Aether löslich, zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an, gibt mit den Säuren krystallisirbare in Weingeist lösliche Salze etc. Jedoch scheint es in seinen basischen Eigenschaften dem Methstannäthyloxyd etwas nachzustehen. Die reine Basis besteht aus:

4 At. Zinn	236	60,66
20 At. Kohlenstoff	120	30,84
25 At. Wasserstoff	24	6,42
1 At. Sauerstoff	8	2,08
	389	100,00

Das Hydrat, welches einige Zeit auf dem Wasserbade in flüssigem Zustande erhalten, aber nicht ganz frei von Kohlensäure war, gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,536 Grm. Substanz gaben:		
0,548 Grm. Kohlensäure	=	28,00 Kohlenstoff.
0,310 Grm. Wasser	=	6,41 Wasserstoff.

4 At. Zinn	236	56,42	
20 At. Kohlenstoff	120	30,26	28,00
26 At. Wasserstoff	25	6,30	6,41
2 At. Sauerstoff	16	7,02	
	<hr/>	<hr/>	
	397	100,00	

oder:

1 At. Aethstannäthyloxyd	389	97,73	
1 At. Wasser	9	2,27	
	<hr/>	<hr/>	
	398	100,00	

Schwefelsaures Aethstannäthyloxyd:
 $(\text{Sn}_4\text{Ae}_5)\text{O}, \text{SO}_3$. Die Darstellung und Zusammensetzung dieses Salzes sind oben mitgetheilt. Es krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in kleinen Krystallnadeln, welche an der Luft schnell ihre Durchsichtigkeit verlieren. In Wasser ist es kaum und in Weingeist schwerer löslich, als das entsprechende Methstannäthyloxydsalz.

Salpetersaures Aethstannäthyloxyd:
 $(\text{Sn}_4\text{Ae}_5)\text{O}, \text{NO}_5$. Man erhält diese Verbindung auf gleiche Weise wie das salpetersaure Methstannäthyloxyd, mit dem es auch in seinen Eigenschaften übereinkommt.

Jod- und bromsaures Aethstannäthyloxyd scheiden sich aus, wenn die weingeistige Lösung des Oxydes mit Jod oder Brom gesättigt wird.

Die Haloïdverbindungen des Aethstannäthyls unterscheiden sich von den Haloïden des Methstannäthyls fast nur dadurch, dass sie dickflüssig sind und ein geringeres spez. Gewicht besitzen. Im Geruch, im Verhalten zum Wasser, Weingeist und Aether kommen sie ganz mit dem letztern überein. Auch die Darstellung ist die gleiche; man schüttelt die weingeistige Lösung des Oxyds mit der entsprechenden Wasserstoffsäure, Aether und Wasser, verdunstet die ätherische Lösung auf dem Wasserbade und trocknet die Verbindungen über Chlorcalcium.

Jodäthstannäthyl: $(\text{Sn}_4\text{Ae}_5)\text{Jd}$. bildet sich gleich-

zeitig mit Jodmethstannäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium. Vollkommen farblose, dickölige Flüssigkeit von 1,724 spez. Gewicht. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,610 Grm. Substanz gaben:
 0,532 Grm. Kohlensäure = 23,75 Kohlenstoff.
 0,298 Grm. Wasser = 5,08 Wasserstoff.

0,537 Grm. Substanz gaben:
 0,452 Grm. Kohlensäure = 22,92 Kohlenstoff.
 0,254 Grm. Wasser = 5,21 Wasserstoff.

0,480 Grm. Substanz gaben:
 0,228 Grm. Jodsilber = 25,62 Jod.

0,530 Grm. Substanz gaben:
 0,260 Grm. Jodsilber = 26,43 Jod.

oder:

4 At. Zinn	236	46,46		
20 At. Kohlenstoff	120	23,62	23,75	22,92
25 At. Wasserstoff	25	4,90	5,08	5,21
1 At. Jod	127	25,02	25,62	26,43
	<u>508</u>	<u>100,00</u>		

Bromäthstannäthyl: $(\text{Sn}_4\text{Ae}_5)\text{Br}$. Weniger dickflüssig als die Jodverbindung von 1,48 spez. Gewicht.

0,530 Grm. Substanz gaben:
 0,219 Grm. Bromsilber = 17,40 Brom.

Die Verbindung besteht demnach aus:

4 At. Zinn	236	51,30	
20 At. Kohlenstoff	120	26,04	
25 At. Wasserstoff	25	5,28	
1 At. Brom	80	17,38	17,40
	<u>461</u>	<u>100,00</u>	

Chloräthstannäthyl: $(\text{Sn}_4\text{Ae}_5)\text{Cl}$. Gleich ganz der Bromverbindung und besitzt ein spezifisches Gewicht = 1,30.

0,630 Grm. Substanz gaben:
 0,210 Grm. Chlorsilber = 8,14 Chlor.

Die Verbindung ist demnach zusammengesetzt aus

4 At. Zinn	236	56,66	
20 At. Kohlenstoff	120	28,38	
25 At. Wasserstoff	25	6,44	
1 At. Chlor	35,5	8,52	8,14
	416,5	100,00	

Bringt man in die Haloïdverbindungen Kalium oder Natrium, so werden sie augenblicklich reducirt; durch diese Zersetzung ist ein Mittel gegeben, die reinen Radicale zu erhalten, auch habe ich mir auf diese Weise eine kleine Menge Methstannäthyl dargestellt. Wirkt das Metall nicht mehr ein, so entzieht man der Masse durch Aether das Radical und verdunstet die ätherische Lösung. Bei den festen Verbindungen möchte jedoch dieser Weg kein genügendes Resultat geben.

Ich schliesse die Abhandlung mit einigen allgemeinen Betrachtungen. Aus den mitgetheilten Untersuchungen geht hervor, dass mit den Radicalen bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium gleichzeitig, jedoch nicht immer, auch die Jodverbindungen derselben gebildet werden. Lässt man auf Antimonkalium Jodäthyl reagiren, so erhält man neben Stibäthyl: $StAe_3$ auch noch Jodstibäthylum: $StAe_4Jd$. Die Bildung des letztern erfolgt einfach, indem mit dem Stibäthyl noch 1 At. Jodäthyl sich vereinigt. Das Verhältniss beider Verbindungen ist das gleiche wie zwischen Ammoniak und Jodammonium. Die Beziehungen hingegen zwischen den Stannäthylen und ihren entsprechenden Jodverbindungen sind die nämlichen, wie die zwischen den Metallen und ihren korrespondirenden Haloïden. Wie erklärt sich nun die gleichzeitige Bildung der Radicale und ihrer Jodverbindungen bei der wechselseitigen Reaction

des Jodäthyls und des Zinnatriums? Und in der That ist die Antwort auf diese Frage nicht so leicht zu geben, Wie Cahours gezeigt hat, erhält man Jodstannäthyl: $(\text{SnAe})\text{Jd}$. nebst Jodzinn, wenn Jodäthyl mit Zinn in einer geschlossenen Röhre einer Temperatur von 180° ausgesetzt wird. Das Jodzinn kann sich allein nur auf Kosten des Jods im Jodäthyl bilden, es muss Aethyl frei werden, welches sich mit Zinn zu Zinnäthyl vereinigt. Nimmt man nun an, das Zinnäthyl reducire einen andern Theil Jodäthyl unter Bildung von Jodzinnäthyl, so muss, wie sich von selbst versteht, entweder Aethyl oder Zinnäthyl zum Vorschein kommen. Von einem Auftreten dieser Stoffe erwähnt aber Cahours nichts; ich bin jedoch überzeugt, dass neben dem Jodstannäthyl auch Stannäthyl gebildet wurde. Cahours hat nämlich nach stattgefundenener Reaction die Masse mit Weingeist ausgezogen; in demselben ist aber das Stannäthyl unlöslich, er bekam daher in der Lösung nur das Jodstannäthyl und das erstere blieb in dem Rückstande. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnatrium bildet sich, wie ich mich überzeugt habe, kein Jodzinn, und wie bereits schon bemerkt wurde, werden die Haloide der Stannäthyle sogleich reducirt, wenn sie mit Kalium oder Natrium zusammengebracht werden. In Beziehung auf das gleichzeitige Auftreten der Radicale und ihrer entsprechenden Jodverbindungen bei der Reaction des Jodäthyls auf Zinnatrium können 2 Erklärungen gegeben werden, die allerdings in ihren Endresultaten mit einander übereinkommen. Der einfachste Fall ist die Bildung von Stannäthyl: SnAe , und Jodstannäthyl: $(\text{SnAe})\text{Jd}$. Nach der einen Ansicht entsteht bei der ersten Reaction Zinnäthyl und Jodnatrium: $\text{SnNa} + \text{AeJd} = \text{SnAe} + \text{NaJd}$. Das Stannäthyl wirkt nun auf einen zweiten Theil Jodäthyl ein, es entsteht

Jodstannäthyl, während das frei gewordene Aethyl sich mit dem im Ueberschuss vorhandenen Zinn zu Stannäthyl vereinigt: $\text{SnAe} + \text{Sn} + \text{AcJd} = (\text{SnAe})\text{Jd} + \text{SnAe}$. Ist aber das Natrium im Ueberschuss, so wirkt dieses allein reducirend auf das Jodäthyl, und in diesem Falle entsteht kein Jodstannäthyl. Auch kann man annehmen, dass bei einem Ueberschuss von Natrium das gebildete Jodstannäthyl wieder ganz oder theilweise reducirt werde. Die andere Erklärung ist: im ersten Momente der Einwirkung reagiren 2 At. Jodäthyl auf 2 At. Zinn und 1 At. Natrium unter Bildung von Stannäthyl, Jodstannäthyl und Jodnatrium. $2 \text{AcJd} + 2 \text{Sn} + \text{Na} = \text{SnAe} + (\text{SnAe})\text{Jd} + \text{NaJd}$. Im zweiten Momente wird das gebildete Jodstannäthyl entweder ganz oder theilweise durch noch vorhandenes Natrium reducirt. Wirkt Jodäthyl auf Zinn allein ein, so vertritt ein Theil des letztern die Stelle des Natriums, die Erklärung des Vorganges ist daher die gleiche. Reagiren auf 4 At. Zinn und 3 At. Natrium 4 At. Jodäthyl, so bilden sich 1 At. Jodelaystannäthyl und 3 At. Jodnatrium: $4\text{Sn} + 3\text{Na} + 4\text{AcJd} = (\text{Sn}_4\text{Ae}_4)\text{Jd} + 3\text{NaJd}$, und ebenso erhält man bei der Einwirkung von 3 At. Jodäthyl auf 2 At. Zinn und 2 At. Natrium 1 At. Jodmethstannäthyl und 2 At. Jodnatrium: $2\text{Sn} + 2\text{Na} + 3\text{AcJd} = (\text{Sn}_2\text{Ae}_3)\text{Jd} + 2\text{NaJd}$. Ist nun noch Natrium zugegen, so wird den Jodverbindungen das Jod entzogen und so die reinen Radicale erhalten; so geben 2 At. Zinn 3 At. Natrium, und 3 At. Jodäthyl 1 At. Sn_2Ae_3 und 3 At. NaJd . So erklärt es sich auf eine sehr einfache Weise, dass nach der Zusammensetzung des Zinnnatriums, je nachdem das Jodäthyl im Ueberschuss einwirkt oder nicht, je nach der Heftigkeit der Einwirkung, die durch einen grössern oder geringern Zusatz von Sand modificirt werden kann, verschiedene Verbindungen

dungen gebildet werden können, und dass man bei Wiederholung der Operation, wenn die Verhältnisse abgeändert werden, oft ganz andere Resultate erhält. Bei meinen Untersuchungen habe ich einigemal Verbindungen erhalten, die ich nicht aufgenommen, weil ich die Bedingungen nicht kenne, unter welchen sie sich bildeten.

Wurtz hat, wie bekannt, zuerst gezeigt, dass der Wasserstoff im Ammoniak theilweise durch Aethyl substituiert werden kann, und aus den zahlreichen Untersuchungen von Hofmann hat sich ergeben, dass überhaupt die Radicale der Methyl- und Benzidgruppe die Fähigkeit besitzen, den Wasserstoff in demselben nicht nur theilweise, sondern auch ganz zu vertreten, und Verbindungen bilden, welche in allen Verhältnissen mit dem Ammoniak übereinkommen, ja in den basischen Eigenschaften dasselbe noch übertreffen. Ebenso wie der Wasserstoff durch die organischen Radicale kann auch der Stickstoff des Ammoniaks durch Arsen, Antimon und Wismuth ersetzt werden; so entsprechen dem Ammoniak NH_3 die Verbindungen ArH_3 , StH_3 , und ohne Zweifel auch ein Wismuthwasserstoff BiH_3 , und correspondirend mit diesen Wasserstoffverbindungen sind Stibäthyl StAe_3 , Stibmethyl StMe_3 , Wismuthäthyl BiAe_3 etc. Wie das Ammoniak bilden sämtliche Radicale dieser Gruppe mit 1 At. H, Me, Ae, etc. metallähnliche Körper, welche sich streng an die alkalischen Metalle anschliessen und Verbindungen gehen, begabt mit allen Charakteren der unorganischen Salze.

Vergleicht man mit den genannten Radicalen die beschriebenen Stannäthyle, so ergeben sich in jeder Beziehung abweichende Verhältnisse. Während das Stibmethyl StMe_3 erst durch Aufnahme von 1 At. Methyl zu einem metallischen Körper dem Stibmethylum wird, ver-

halten sich die Stannäthyle schon an und für sich wie Metalle. Das Methstannäthyl Sn_2Ae_3 vereinigt sich direct mit 1 At. Sauerstoff zu einer Basis, welche in den alkalischen Eigenschaften vollkommen dem Stibmethylumoxyd entspricht, und während die Arsen-, Wismuth- und Antimonradicale nur 1 At. Metall enthalten, finden sich in den Stannäthylen mehrere Atome Zinn vor. Dagegen correspondiren die letztern wohl bekannten aus Kohlen- und Wasserstoff zusammengesetzten organischen Radicalen. Substituirt man nämlich in den Stannäthylen die Aethylatome durch Wasserstoff und die Zinnatome durch Kohlenstoff, so ist

das Metylenstannäthyl Sn_2Ae_2 gleich dem Metylen C_2H_2 ,
 » Elaylstannäthyl Sn_4Ae_4 » » Elayl C_4H_4 ,
 » Acetstannäthyl Sn_4Ae_3 » » Acetyl C_4H_3 ,
 » Methstannäthyl Sn_2Ae_3 » » Methyl C_2H_3 ,
 » Aethstannäthyl Sn_4Ae_5 » » Aethyl C_4H_5 ,

und so gelangt man ungesucht zu dem Resultate, dass auf gleiche Weise wie der Stickstoff im Ammoniak und in den entsprechenden Verbindungen desselben mit Aethyl, Methyl etc. substituirt werden kann, durch Arsen, Antimon und Wismuth, der Kohlenstoff in den organischen Radicalen vertretbar ist durch Zinn (und wie ich in einer folgenden Abhandlung zeigen werde auch durch Blei), und zu dem weiteren Schlusse, dass auch aus Zinn und Wasserstoff bestehende Radicale darstellbar sein müssen, welche den Hydrocarbylen in gleicher Weise entsprechen, wie Antimon- oder Arsenwasserstoff dem Ammoniak. Bereits haben in dieser Richtung angestellte Versuche schon so viel ergeben, dass das Gesagte nicht bloss das Resultat der Speculation, sondern in der Wirklichkeit begründet ist, und ich hoffe die Belege hiefür in nicht zu langer Zeit geben zu können.

Substituirt man die mit dem Aethyl in den Stannäthylen verbundenen Zinnatome durch Kohlenstoffatome, so ergeben sich Radicale, welche den Formeln: C_2Ae_2 , C_4Ae_4 , C_4Ae_3 , C_2Ae_3 und C_4Ae_5 entsprechen, und welche zu dem Metylen C_2H_2 , dem Elayl C_4H_4 , dem Acetyl C_4H_3 , dem Methyl C_2H_3 und dem Aethyl C_4H_5 in dem gleichen Verhältnisse stehen, wie das Aethylamin NAe_3 zu dem Ammoniak NH_3 oder das Stibäthyl $StAe_3$ zu dem Antimonwasserstoff StH_3 . Wie bekannt zerfallen die Hydrocarbyle, je nach dem Verhältniss ihrer Kohlen- und Wasserstoffatome, in 2 Klassen. Die der erstern, welche ich Hydroisocarbyle genannt habe, bilden eine aufsteigende Reihe, in welcher jedes folgende Glied C_2H_2 mehr enthält als das vorhergehende; so ist Methyl = C_2H_3 und Aethyl = C_4H_5 , Formyl = C_2H und Acetyl = C_4H_3 . Der gleiche Unterschied findet auch statt zwischen Methstannäthyl = Sn_2Ae_3 und Aethstannäthyl = Sn_4Ae_5 , ebenso zwischen Metylenstannäthyl = Sn_2Ae_2 und Elaylstannäthyl = Sn_4Ae_4 , und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass auch Radicale darstellbar sind, welche den Formeln Sn_6Ae_7 , Sn_3Ae_9 , Sn_6Ae_5 etc. entsprechen. Die Radicale der 2ten Klasse, die Hydropolycarbyle, unterscheiden sich von denen der erstern durch ein Plus von 2, 4, 6, 8 Kohlenstoffatomen. Schon in meiner Chemie der organischen Verbindungen habe ich angedeutet und in meinem Grundrisse der organischen Chemie bestimmter ausgesprochen, dass die Hydropolycarbyle als Verbindungen der Hydroisocarbyle mit Kohlenstoff zu betrachten seien. So habe ich angenommen, dass das Allyl C_6H_5 eine Verbindung sei von C_4H_5 oder Aethyl mit $C_2 = C_2$, C_4H_5 oder C_2Ae . Sehr wahrscheinlich haben die flüchtigen Oele, welche zu der Gruppe der Terebene gehören, und welche sich in vielen Beziehungen als Radicale verhalten, eine gleiche

Zusammensetzung. Zieht man von der empirischen Formel des Citronenöls $C_{10}H_8$ zwei Atome Kohlenstoff ab, so bleibt $C_8H_8 = 2C_4H_4$, und setzt man für C_4H_4 das Zeichen El, so ist die rationelle Formel des Citronenöls C_2El_2 , und die des Terpentinsöls C_4El_4 , entsprechend dem Metylenstannäthyl Sn_2Ac_2 und Elaylstannäthyl Sn_4Ac_4 . Die grosse Zahl der aus gleich viel Atomen Kohlen- und Wasserstoff bestehenden Verbindungen, welche aus C_6H_6 , $C_{10}H_{10}$ zusammengesetzt sind, lassen sich auf ähnliche Formeln zurückführen; so ist $C_6H_6 = C_2$, $2C_2H_3 = C_2Me_2$; $C_{10}H_{10} = C_2$, $2C_4H_5 = C_2Ac_2$. Gelingt die Darstellung eines Kohlennatriums, so wird man durch Einwirkung von Jodäthyl auf dasselbe Radicale erhalten, welche den Stannäthylen correspondiren. Dass sich beim Auflösen von Gusseisen in verdünnten Säuren Kohlenwasserstoffe bilden, welche aus mehreren Atomen Kohlen- und Wasserstoff bestehen, ist eine schon längst bekannte Thatsache. So entstehen bei der trockenen Destillation ohne Zweifel zuerst einfache Radicale, wie Methyl, Elayl, Acetyl, welche sich dann mit Kohlenstoff zu Benzin, Tolin, Naphtalin, Kreosot und bei stickstoffhaltigen Substanzen mit Stickstoff zu Methylamin etc. vereinigen. Im Anfang dieser Abhandlung wurde eines Radicales erwähnt, welches aus Sn_6Ac_4 besteht, und welches ohne Zweifel durch Einwirkung von Jodelaylstannäthyl auf noch vorhandenes Zinnatrium gebildet wurde: $Sn_2 + Na + (Sn_4Ac_4)Jd = Sn_6Ac_4 + NaJd$. Die Formel dieses Radicales ist dann $Sn_2, (Sn_4Ac_4)$. Substituirt man die Zinnatome durch Kohlenstoffatome, so erhält man $C_2, (C_4Ac_4)$, eine Formel, in welcher die Kohlenstoffatome in 3 besondern Gruppen erscheinen, deren Gesamtsumme 22 beträgt. Bezeichnet man C_4Ac_4 als Elaylcarhoäthyl und setzt man das Zeichen X, so ist die Formel C_2X und entspricht dem Formyl C_2H .

So lassen sich scheinbar sehr complicirte Verhältnisse auf ganz einfache Ausdrücke zurückführen und sie finden eine ungezwungene Erklärung nach der Radicaltheorie, und zwar nach der Radicaltheorie in der ursprünglichen Gestalt, wie sie von Berzelius festgesetzt worden ist. So sind es im Ganzen nur wenige Radicale, gleichsam Grund- oder einfache Radicale, welche sich, gleich den Elementen, in denselben Atomverhältnissen wie der Wasserstoff mit dem Kohlenstoff zu neuen Radicalen vereinigen, welche die gleiche Rolle abermals übernehmen können. Cahours betrachtet das Stannäthyl als Jodäthyl, in welchem Jod durch Zinn substituirt ist = $C_4 \frac{H_5}{Jd} = C_4 \frac{H_5}{Sn}$ und glaubt den Beweis für die Richtigkeit seiner Ansicht darin zu finden, dass beide, Jod und Zinn, in diesen Verbindungen nicht durch die gewöhnlichen Reagentien zu entdecken seien. Allerdings kann das Zinn auf diese Weise in den Stannäthylen nicht nachgewiesen werden; setzt man hingegen zu einer weingeistigen Lösung von Jodäthyl salpetersaures Silberoxyd, so fällt, unter Bildung von salpetersaurem Aethyloxyd, sogleich Jodsilber nieder, und ebenso wird das Jod momentan durch Chlor aus dem Jodäthyl ausgeschieden. Nach der Ansicht von Cahours muss das Methstannäthyl einem Radicale correspondiren = $C_{12}H_{17}$, in welchen 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Zinn substituirt sind = $C_{14} \frac{H_{15}}{Sn_2}$, oder eine Verbindung = $2 \left(C_4 \frac{H_5}{Sn} \right) + C_4 H_5$ darstellen. Ob dieser Ausdruck einfacher ist und mehr der innern Zusammensetzung des Methstannäthyls entspricht, als die Formel $Sn_2 Ae_3$, überlasse ich der Beurtheilung der Chemiker.

Zürich, im October 1852.