

Wir haben dieses schlichte Resultat deshalb hier so eingehend begründet, weil wir — glücklicherweise können wir sagen, denn sonst wäre wohl die Untersuchung unterblieben — erst gegen Abschluß unserer Versuche fanden, daß diese Krystalle aus Amylnitrit schon von Böttger¹⁾ untersucht worden sind. Er hat indessen den Stickstoffgehalt übersehen und ist so zu dem falschen Resultat gekommen, daß eine Methan-tetracarbonsäure mit 5 Mol. Krystallwasser vorliege. Auch seine Deutung der Zersetzung der Substanz durch die Wärme ist dadurch teilweise fehlerhaft geworden. Daß Böttger tatsächlich dieselbe Substanz in den Händen gehabt hat, haben wir durch sein gütiges Entgegenkommen, uns eine Probe davon zu senden, bestätigen können.

Die »Methan-tetracarbonsäure«, deren Existenzfähigkeit wohl überhaupt sehr zweifelhaft sein dürfte, ist somit aus der Literatur zu streichen.

Upsala, Universitätslaboratorium.

24. Erich Krause und Reinhard Becker:

Zweiwertiges Zinn als Chromophor in aromatischen Stannoverbindungen und die Gewinnung von Hexaaryl-distannanen.

[Aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1919.)

Von organischen Verbindungen des zweiwertigen Zinns war bisher nur das Zinndiäthyl bekannt, das zuerst von Löwig²⁾ durch Einwirkung von Jodäthyl auf eine Natrium-Zinn-Legierung dargestellt wurde. Frankland³⁾ erhielt es durch Behandlung von Diäthyl-zinn-dihalogenid mit Reduktionsmitteln oder durch Umsetzung von Zinnchlorür mit Zinkäthyl. Letzteres wurde später von Pfeiffer⁴⁾ durch Äthylmagnesiumbromid ersetzt.

Eine nähere Untersuchung weiterer, möglichst rein darstellbarer Vertreter von Organoverbindungen des zweiwertigen Zinns war erwünscht, weil Zinndiäthyl ein wenig charakteristisches, nicht destillierbares und auch nicht krystallisierbares Öl darstellt.

Wir haben die organischen Verbindungen des zweiwertigen Zinns in der aromatischen Reihe bearbeitet, weil hier feste, gut zu reinigende Körper zu erwarten waren, und weil wir vermuteten, daß die

¹⁾ Bl. [4] 17, 371 [1915].

²⁾ A. 84, 320 [1852].

³⁾ A. 85, 329, 338 [1858]; Soc. 35, 130 [1879].

⁴⁾ B. 44, 1269 [1911].

Einwirkung von wasserfreiem Zinnchlorür auf Arylmagnesiumverbindungen ähnlich wie beim Blei¹⁾ zu farbigen metallorganischen Verbindungen führen würde.

In der Tat zeigen sich bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf Phenyl-magnesiumbromid ähnliche Erscheinungen wie beim Eintragen von Plumbochlorid in ätherisches *p*-Xylyl-magnesiumbromid. Die Lösung färbt sich ohne die geringste Zinnabscheidung tief bromrot. Zersetzt man jetzt, ohne vorher erhitzt zu haben, sogleich mit Wasser, so erhält man nach dem Ausschütteln mit Benzol, Eindampfen der Lösung und Fällen mit Alkohol ein prachtvoll leuchtend gelbes, amorphes Pulver. Die Analyse ergibt, daß reines Zinndiphenyl vorliegt.

Das Zinndiphenyl ist also intensiv gelb gefärbt. Es kann die gelbe Farbe offenbar nur seinem ungesättigten Charakter verdanken, da irgendwelche chromophoren Gruppen in ihm nicht vorhanden sind. Zweiwertiges Zinn in Bindung an aromatische Gruppen wirkt also als Chromophor.

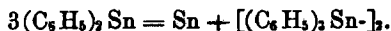
In Benzol löst sich Zinndiphenyl sehr leicht mit tiefroter Farbe, die bei sehr starker Verdünnung in intensives Gelb übergeht. Auch Chloroform und Äthylenbromid lösen leicht mit gleicher Farbe wie Benzol. In Äther ist die Verbindung weniger löslich, in Alkohol und Eisessig so gut wie unlöslich. In benzolischer Lösung scheint ganz frisches Zinndiphenyl zunächst einfaches Molekulargewicht zu besitzen, doch beginnt bald Polymerisation, sodaß nach einigen Tagen etwa das fünffache Molekulargewicht gefunden wird.

Seinem ungesättigten Charakter entsprechend, oxydiert sich Zinndiphenyl beim Liegen an der Luft bald zu weißem Diphenyl-zinn-oxyd, jedoch nicht so rasch wie Zinndiäthyl. Im zugeschmolzenen Präparatenglas unter Stickstoff ist Zinndiphenyl monatelang unverändert haltbar. Beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung braucht ein Molekül Zinndiphenyl genau 2 Atome Brom zur Entfärbung, und es entsteht Diphenyl-zinndibromid, das als Fluorid quantitativ isoliert werden kann. Beim Erhitzen für sich schmilzt Zinndiphenyl nach vorhergehendem Erweichen bei 130° zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

Während Zinndiphenyl, für sich erhitzt, erst bei 205° und zwar unter Bildung mannigfacher Zersetzungsprodukte zerfällt, erleidet es ganz ähnlich wie das hypothetische Bleidixyl in Gegenwart von viel überschüssigem Phenyl-magnesiumbromid schon bei 100° unter Zinn-Abscheidung eine sehr einheitliche Umlagerung. Hierbei entsteht

¹⁾ E. Krause und M. Schmitz, B. 52, 2165 [1919].

in einer Ausbeute von mehr als 50 % der Theorie das bisher unbekannte Hexaphenyl-distannan nach der Gleichung:



Diese Verbindung krystallisiert aus Benzol ganz ausnehmend schön in vollkommen farblosen, millimetergroßen, glasglänzenden Rhomboedern, die Krystall-Benzol enthalten, das schon beim Liegen an der Luft bald verloren geht. Aus *m*-Xylol, Äther und Chloroform erhält man von Lösungsmittel freie, rechteckige Tafeln, die bei 237° unzersetzt schmelzen und erst oberhalb 250° Zersetzung erleiden. Dizinnhexaphenyl ist im Gegensatz zu den Hexaalkyl-distannanen vollkommen luftbeständig. Die Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol ergaben Werte, die gut auf unsere Auffassung der Verbindung als Hexaphenyl-distannan passen, und weil die Verbindung auch vollkommen farblos ist, so halten wir diese Auffassung für die allein richtige.

Der Typus des Hexaphenyl-distannans und die feste Verknüpfung der beiden Zinnatome ist nicht neu, da bereits Ladenburg¹⁾ Hexäthyl-distannan darstellte und seine Konstitution durch Dampfdichte-Bestimmung erwies, und später von Grüttner²⁾ nach Ladenburgs Angaben weitere Hexaalkyl-distannane gewonnen wurden. Neu ist aber die prächtige Krystallisierbarkeit des Hexaphenyl-distannans und seine interessante Bildungsweise.

Während so das Erhitzen von Zinnchlorür mit überschüssigem Phenyl-magnesiumbromid eine außerordentlich elegante und bequeme Darstellungsweise für Hexaphenyl-distannan ist, gelingt die analoge Reaktion bei den höhermolekularen Verbindungen nicht mehr. Der Zerfall der höhermolekularen Zinndiaryle, die auch gegenüber Luft-Sauerstoff und beim Erhitzen noch beständiger sind als Zinndiphenyl, erfolgt auch bei Anwesenheit überschüssiger Magnesiumverbindung erst bei höherer Temperatur und führt dann zu uneinheitlicher Zersetzung. Wir führen dies darauf zurück, daß bei den höhermolekularen Verbindungen infolge einer sterischen Hinderung die direkte Bildung der Hexaaryl-distannane nicht mehr erfolgen kann. Die höhermolekularen Hexaaryl-distannane entstehen dagegen in guter Ausbeute beim Behandeln der entsprechenden Triaryl-zinnbromide mit Natrium unter Benzol-Xylol-Gemisch oder noch leichter beim Reduzieren der Bromide mit Natrium und Alkohol. »Triaryl-zinnwasserstoff« bildet sich hierbei nicht. Auch die höhermolekularen Hexaaryl-distannane sind gut krystallisierte und sehr beständige Körper.

¹⁾ A. Spl. 8, 65 [1870].

²⁾ B. 50, 1808 [1917].

Zur Bearbeitung der Zinndiaryle und Hexaaryl-distannane brauchen wir noch die zugehörigen, auch meist unbekannten Zinntetraaryle und ihre Monohalogensubstitutionsprodukte. Die Verbindungen zeichnen sich meist durch gute Krystallisationsfähigkeit aus. Für die Darstellung der Monobromide bewährte sich das von dem einen von uns beschriebene Bromierungsverfahren mit Pyridin und fester Kohlensäure¹⁾.

Anschließend stellten wir noch einige Arylzinnfluoride dar, die vor den Chloriden, Bromiden und Jodiden ebenso auffallende Unterschiede in Schmelzpunkt, Löslichkeit und sonstigen Eigenschaften zeigen, wie dies in der Alkylreihe von dem einen von uns kürzlich nachgewiesen worden ist²⁾. Die Verbindungen ähneln Oxyden eher als Halogenverbindungen, wie ja das Fluor überhaupt häufig in seinen Verbindungen mannigfache Analogien mit dem Sauerstoff besitzt.

Versuche.

Zinndiphenyl, $(C_6H_5)_2Sn$.

In die aus 75 g Brom benzol und etwas mehr als der berechneten Menge Magnesium³⁾ in 400 ccm Äther bereitete Lösung von Phenylmagnesiumbromid wurde $\frac{1}{2}$ der berechneten Menge⁴⁾ (15 g) wasserfreies, feinst gepulvertes Zinnchlorür allmählich unter Umschütteln und unter Eiskühlung im trockenen Stickstoffstrom eingetragen. Unter Aufsieden des Äthers färbte sich die Lösung tief rotbraun, und das eingeworfene Zinnchlorür, soweit es nicht in Lösung ging, verwandelte sich in ein goldgelbes amorphes Pulver. Die Mischung wurde unter häufigem, sehr kräftigem Durchschütteln eine Stunde bei Zimmertemperatur unter Stickstoff⁵⁾ sich selbst überlassen. Auch 10 Minuten langes Kochen im lauwarmen Wasserbad unter Rückfluß im Stickstoffstrom bewirkt die Vervollständigung der Reaktion, dagegen führt längeres Kochen unter Zinnabscheidung zu der nachstehend beschriebenen Hexaverbindung. Nunmehr wurde durch vorsichtiges Einwerfen von kleinen Eisstücken unter äußerer Eiskühlung zersetzt. Das Ganze wurde unter Zugabe von reinem Benzol erschöpfend ausgeschüttelt, wobei die gelbe Verbindung sich restlos löste. Die intensiv goldgelbe, benzolisch-ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat

¹⁾ E. Krause, B. 51, 912 [1918].

²⁾ E. Krause, B. 51, 1447 [1918].

³⁾ Durch 10-stündiges Kochen muß die Mg-Verbindung von unangegriffenem Brom-benzol befreit werden, weil das Produkt sonst halogenhaltig ist.

⁴⁾ Anwendung von mehr Zinnchlorür führt zu einem halogenhaltigen Produkt.

⁵⁾ Auch alle folgenden Operationen wurden unter Stickstoff vorgenommen.

oder Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum auf etwa 70 ccm¹⁾ eingeengt. Aus der tiefroten Lösung wurde die Verbindung durch allmählichen Zusatz von absolutem Alkohol unter Schütteln als leuchtend gelbes Pulver ausgefällt. Ein noch reineres und feiner verteiltes Produkt erhält man durch Eingießen der benzolischen Lösung in viel Alkohol unter Umrühren. Nach dem Absitzen wurde möglichst vollständig abdekantiert und mit absolutem Alkohol unter Dekantieren ausgewaschen. Schließlich wurde die Substanz auf eine geräumige Nutsche gebracht, nach dem Absaugen rasch mit wenig Äther gedeckt und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Ausbeute 16 g = 64 % der Theorie.

Rein leuchtend gelbes, lockeres, amorphes, stäubendes Pulver, spielend löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Äther, so gut wie unlöslich in absolutem Alkohol. Schon verdünnte benzolische Lösungen sind intensiv gelb bis rotgelb gefärbt; sie trüben sich an der Luft bald durch Oxydation unter allmählicher Entfärbung. Am Sonnenlicht wird die benzolische Lösung dunkelrot und scheidet hellgelbe Niederschläge aus. An der Luft wird das trockne Zinndiphenyl unter Oxydation allmählich weiß. Die Oxydation verläuft namentlich am Licht so rasch, daß man das Fortschreiten der Entfärbung direkt beobachten kann. Mit rauchender Salpetersäure erfolgt Entflammung. Zinndiphenyl reduziert alkoholische Silberlösung augenblicklich.

Beim Erhitzen im Röhrchen erweicht die Substanz bei 126° (unkorr.) und ist bei 130° (unkorr.) zu einer dicken, zähen, dunkelroten Flüssigkeit geschmolzen, die bei 205° (unkorr.) Zinn abscheidet. Die Substanz war halogenfrei.

Molekulargewichts-Bestimmungen.

Frische Substanz: 0.5252 g Sbst. in 17.64 g Benzol: 0.625° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

Mol. Gew. Gef. 243.

12 Stdn. altes Präparat: 0.4926 g Sbst. in 17.64 g Benzol: 0.428° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

Mol. Gew. Gef. 332.

3 Tage altes Präparat: 0.4368 g Sbst. in 43.62 g Äthylenbromid: 0.125° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

Mol. Gew. Gef. 945.3.

5 Monate altes Präparat: 0.5182 g Sbst. in 87.24 g Äthylenbromid: 0.060° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

Mol. Gew. Gef. 1168.

¹⁾ Aus allzu konzentrierten Lösungen fällt die Verbindung als tiefrote, dickölige Masse aus.

0.1996 g Sbst.: 0.3868 g CO_2 , 0.0606 g H_2O . — 0.2000 g Sbst.: 0.1096 g SnO_2 ¹⁾.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Sn}$ (272.8). Ber. C 52.80, H 3.69, Sn 43.51.

Gef. » 52.85, » 3.40, » 43.16.

Bromierung von Zinndiphenyl.

3 g Sbst. wurden in 150 g Chloroform gelöst und bei -25° mit einer Lösung von Brom in Chloroform tropfenweise versetzt. Das Brom wurde jedesmal augenblicklich entfärbt. Die anfangs dunkelgelbe Lösung wurde zunehmend heller und war farblos, als die berechnete Menge Brom (1.77 g) zugegeben war. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms blieb ein Öl zurück. Weil Diphenylzinndibromid bei kleinen Mengen schwer zu reinigen ist, wurde das Öl direkt durch Lösen in Alkohol und Umsetzen mit alkoholisch-wäßriger Kaliumfluorid-Lösung in Diphenylzinndifluorid übergeführt, das auf Zusatz von Äther in rein weißen, quadratischen Säulen auskrystallisierte. Schmelzpunkt oberhalb 360° . Wenig löslich in Alkohol und Benzol.

0.3522 g Sbst.: 0.0861 g CaF_2 ²⁾.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{SnF}_2$ (310.84). Ber. F 12.23. Gef. F 11.90.

Da Diphenylzinndifluorid noch nicht bekannt war, wurde es noch auf gleiche Weise aus reinem Diphenylzinndichlorid hergestellt. Wir erhielten so ein Präparat, das mit dem vorigen in allen Eigenschaften übereinstimmte.

Hexaphenyl-distannan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn} \cdot \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Darstellung bis vor dem Zersetzen mit Wasser genau wie beim Zinndiphenyl. Das rotgelbe Reaktionsprodukt wurde, statt es nur stehen zu lassen oder 10 Minuten im lauwarmen Wasserbade zu behandeln, 3—4 Stdn. auf einem siedenden Wasserbade unter öfterem Umschütteln unter Stickstoff sehr lebhaft gekocht. Hierbei färbte

¹⁾ Zu den Zinn-Bestimmungen wurde bei allen im Folgenden beschriebenen Substanzen etwa 0.1 g im Porzellantiegel mit $\frac{1}{2}$ ccm rauchender Schwefelsäure und 1 ccm rauchender Salpetersäure (bei den Hexaverbindungen und Tetraverbindungen erst Salpetersäure, dann Schwefelsäure) übergossen und bei bedecktem Tiegel einige Stunden im Luftbade erwärmt. Zum Schluß wurde bei offenem Tiegel völlig abgeraucht und auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz gegläht

²⁾ Zur Analyse wurde die Substanz mit Soda-Salpeter 10:1 im bedeckten Platintiegel durch Erhitzen von obenher zusammengeschmolzen und nach Entfernung der Zinnsäure mit Ammoniumnitrat das Fluor in essigsaurer Lösung mit Calciumchlorid ausgefällt. Die Titrationsmethode nach Greeff (B. 46, 2511 [1913]) scheint sich nur für Spezialfälle zu eignen.

sich die Masse, zunächst besonders an den am stärksten erwärmten Stellen, durch Zinnabscheidung schwarz, und die rotgelbe Farbe wurde immer schwächer. Bei richtig verlaufender Operation muß spätestens nach vierstündigem Kochen alles in eine dunkle Masse übergegangen sein. Ist dies nicht der Fall, so war kein genügender Überschuß an Magnesiumverbindung vorhanden. Das mit Wasser zersetzte Reaktionsprodukt wurde nunmehr mit warmem Benzol ausgeschüttelt¹⁾ und der nur hellgelbe, mit Chlorcalcium getrocknete Extrakt eingeeengt. Bei ruhigem Stehen krystallisierten millimetergroße, prachtvoll ausgebildete, steile Rhomboeder. Diese enthalten $1\frac{1}{2}$ Mol.²⁾ Krystall-Benzol, das an der Luft sofort zu entweichen beginnt. Die Krystalle werden hierbei alabaster-artig weiß. Beim Zerreiben und Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator geht bereits alles Benzol verloren. Aus Äther krystallisiert Hexaphenyl-distannan in flachen, rechteckigen Tafeln, frei von Krystall-Äther; aus Chloroform erhält man flache, viereckige Pyramiden. Aus *m*-Xylol krystallisiert die Verbindung wie aus Äther ohne Krystall-Xylol.

Hexaphenyl-distannan ist ziemlich löslich in Benzol, leichter in Chloroform, wenig löslich in Äther und Aceton, fast unlöslich in Alkohol. Schmelzpunkt scharf 232.5° (unkorr.), 237° (korr.). Die Schmelze färbt sich im geschlossenen Schmelzpunktsröhrchen bei 250° (unkorr.) gelblich, bei 280° (unkorr.) dunkel unter Zinnabscheidung. Hexaphenyl-distannan reduziert auch bei -75° noch Silberlösung augenblicklich zu tief schwarzem Silbermetall.

Ausbeute an Reinprodukt aus 75 g Brombenzol und 15 g Zinnchlorür 12 g = 51 % der Theorie, bezogen auf Zinnchlorür.

Es lösen 100 g: Methylalkohol 0.05 g, Äthylalkohol 0.079 g, Benzol 7.82 g, Chloroform 18.08 g, Äther 0.92 g, Aceton 0.74 g bei 30.4° .

0.3136 g Sbst. in 35.3 g Benzol: 0.065° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

0.3136 " " " 35.3 " " : 0.068° " "

Mol.-Gew. Ber. 700. Gef. 697.5, 667.

0.1736 g Sbst.: 0.3974 g CO_2 , 0.0588 g H_2O . — 0.2400 g Sbst.: 0.1015 g SnO_2 .

$[\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Sn}]_2$ (699.8). Ber. C 61.74, H 4.32, Sn 33.92.

Gef. " 62.43, " 3.79, " 33.30.

¹⁾ Man kann auch den Äther vollkommen mit Wasserdampf abblasen, den im Wasser befindlichen schwarzen Schlamm absaugen, mit Alkohol waschen und nach dem Trocknen mit siedendem Benzol ausziehen.

²⁾ Bestimmt durch den Gewichtsverlust der scharf abgesaugten Krystalle beim Erwärmen auf 105° . Die so behandelte Substanz krystallisiert aus Benzol wieder wie vorher. Eine Oxydation findet keinesfalls statt.

Bromierung: 2 g Hexaphenyl-distannan wurden in 100 g Chloroform gelöst und bei -30° tropfenweise mit -30° kalter, chloroformischer Bromlösung von bekanntem Gehalt versetzt. Jeder Tropfen Bromlösung wurde sofort entfärbt. Die Bromfarbe blieb beständig, als 0.46 g Brom zugegeben waren, was einer Aufnahme von genau 2 Atomen Brom auf 1 Mol. Hexaphenyl-distannan entspricht. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms erhielt man farblose Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bei 120.5° (unkorr.) schmolzen und aus analysenreinem Triphenyl-zinnbromid bestanden. Brom-benzol war nicht entstanden.

Darstellung von Dizinnhexaphenyl aus Triphenyl-zinnchlorid und Natrium.

1. Reaktion unter Benzol-Xylol-Gemisch. 3 g Triphenyl-zinnchlorid wurden in 35 ccm Benzol gelöst, 2 g Natriummetall und so viel trocknes Xylol zugefügt, daß das Natrium beim Sieden gerade zum Schmelzen kam und sich zu kleinen Kügelchen zerschütteln ließ. Nach Zugabe von 3 Tropfen Essigester (mehr Essigester führt zum Verschmieren des Reaktionsproduktes) wurde eine Stunde unter öfterem Umschütteln am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Die vom überschüssigen Natrium und ausgeschiedenen Chlornatrium abgegossene Flüssigkeit wurde im Vakuum fast bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand in wenig heißem Benzol gelöst. Beim Erkalten krystallisierte eine reichliche Menge von millimetergroßen, steilen Rhomboedern, die nach dem Auslesen von geringen Mengen einer undeutlich krystallisierten Substanz oder nach Umkrystallisieren scharf bei 232.5° (unkorr.), 237° (korr.) schmolzen und, wie auch eine Mischprobe ergab, mit dem nach der vorigen Methode gewonnenen Präparat vollkommen identisch waren. Ausbeute etwa 50% der Theorie.

0.1683 g Sbst.: 0.3798 g CO_2 , 0.0648 g H_2O .

$[\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Sn}]_2$ (699.8). Ber. C 61.74, H 4.32.

Gef. » 61.55, » 4.31.

Da nach dieser Methode neben dem reinen Dizinnhexaphenyl noch Nebenprodukte entstehen, haben wir noch eine zweite, wesentlich bessere Darstellung ausgearbeitet, nach der man sogleich ein von Nebenprodukten freies Präparat in einer Ausbeute von mindestens 65% der berechneten erhält.

2. Reduktion von Triphenyl-zinnchlorid mit Natrium und Alkohol. 3 g Triphenyl-zinnchlorid wurden in 35 ccm Benzol gelöst, 35 ccm absoluter Alkohol zugefügt und am Rückflußkühler nach und nach 4—5 g in Würfel zerschnittenes Natriummetall zuge-

setzt, so daß die Flüssigkeit zum Sieden kam und durch weitere Zugabe von Natrium darin erhalten wurde. Wenn die Reaktion träge und die Flüssigkeit dicklich wurde und sich gelb zu färben begann, wurde weiterer absoluter Alkohol zugefügt. Die letzten Reste von Natrium wurden durch gelindes Erhitzen vollkommen gelöst; dann wurde erkalten gelassen und die ganze Masse in 1 l Wasser eingegossen, wobei das Produkt sich meist flockig ausschied und leicht abgesaugt werden konnte. Noch bequemer ist es, die in der wäßrigen Flüssigkeit suspendierte Substanz mit Benzol aufzuschütteln. Das in wenig heißem Benzol gelöste Rohprodukt krystallisierte frei von Nebenprodukten wieder in den oben beschriebenen, steilen Rhomboedern vom Schmp. 232.5° (unkorr.) und war mit den nach den vorigen Methoden gewonnenen Präparaten identisch. Ausbeute $1.75 \text{ g} = 65\%$ der Theorie.

Zinndi-*p*-tolyl, ($p\text{-CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4$), Sn.

Darstellung aus 50 g *p*-Brom-toluol und 14 g wasserfreiem Zinnchlorür genau wie beim Zinndiphenyl beschrieben. Ausbeute 17 g reines Zinndi-*p*-tolyl = 67% der Theorie, bezogen auf Zinnchlorür.

Zinndi-*p*-tolyl ist wie Zinndiphenyl ein prachtvoll orangegelbes, amorphes, stäubendes Pulver. In Benzol löst es sich in allen Verhältnissen, weniger gut in Äther; in Alkohol ist es so gut wie unlöslich. Die Lösungen besitzen die tief rotgelbe Farbe einer konzentrierten Kaliumbichromat-Lösung; äußerst verdünnte Lösungen sind immer noch intensiv gelb (wie gesättigte Kaliumchromat Lösung) gefärbt. Die Lösungen schwärzen augenblicklich alkoholische Silberlösung. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen fängt die Substanz bei 109° (unkorr.) an zu erweichen und ist bei 111.5° zu einer klaren, dunkelroten Flüssigkeit geschmolzen. Beim Weitererhitzen trübt sich die Flüssigkeit, und bei 245° (unkorr.) scheidet sich Zinn ab unter Spiegelbildung. Zinndi-*p*-tolyl oxydiert sich an der Luft weniger leicht als Zinndiphenyl. Beim Erhitzen von Zinndi-*p*-tolyl bei Gegenwart überschüssiger Magnesiumverbindung im siedenden Wasserbade erfolgt im Gegensatz zur Phenylverbindung nur langsam geringe Zersetzung unter Zinn-Abscheidung. Beim Weitererhitzen nach vollkommener Beseitigung des Äthers bis 165° erfolgt komplizierte Zersetzung, bei der neben viel anderen Produkten auch Tetra-*p*-tolylzinn entsteht. Hexa-*p*-tolyl-distannan entsteht so nicht in nennenswerter Menge.

0.2000 g Sbst.: 0.4064 g CO_2 , 0.0696 g H_2O . — 0.1180 g Sbst.: 0.0584 g SnO_2 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Sn}$ (300.88). Ber. C 55.86, H 4.69, Sn 39.45.

Gef. » 55.42, » 3.89, » 38.98.

Molekulargewichts-Bestimmungen.

Einige Tage alte Substanz: 0.4515 g Sbst. in 17.64 g C_6H_6 : 0.085° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

Mol.-Gew. Gef. 1414.

5 Monate alte Substanz: 0.4888 g Sbst. in 17.64 g C_6H_6 : 0.070° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

Mol.-Gew. Gef. 2019.

Das für die folgenden Verbindungen als Ausgangsmaterial benötigte Tetra-*p*-tolylzinn wurde bereits von Pfeiffer¹⁾ dargestellt, dessen Angaben wir im wesentlichen bestätigen können; nur fanden wir als Schmelzpunkt der aus Benzol umkrystallisierten Substanz 233.5° (unkorr.), 238° (korr.), während Pfeiffer 230° angibt; dagegen erhielten wir den Pfeifferschen Schmelzpunkt, als wir, wie dieser, aus Pyridin umkrystallisierten. Das Pyridin bietet vor dem Benzol als Kristallisationsmittel keinen besonderen Vorteil, da die Verbindung aus Benzol sehr gut in langgestreckten, an den Enden zugespitzten Prismen krystallisiert. Zersetzungspunkt: 350° gelblich, 360° gelb, keine Zinnabscheidung.

Tri-*p*-tolyl-zinnmonohalogenide.

Das Tetra-*p*-tolylzinn wurde genau wie das Tetraphenylzinn nach dem Verfahren von E. Krause²⁾ in Pyridin zum Monobromid bromiert, dieses in das Hydroxyd verwandelt, gereinigt und das reine Hydroxyd mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure in die Halogenverbindungen verwandelt. Dasselbe Verfahren bewährte sich bei der Darstellung aller anderen der noch später beschriebenen Triaryl-zinnmonohalogenide.

Tri-*p*-tolyl-zinnchlorid, $(p-C_7H_7)_3SnCl$.

Derbe, schiefe, doppelbrechende, rhombische Platten mit abgeschnittenen Spitzen aus heißem absolutem Alkohol. Leicht löslich in Benzol und Äther, schwerer in absolutem Alkohol. Schmp. 97.5° (unkorr.).

0.0852 g Sbst.: 0.0292 g AgCl.

$C_{21}H_{21}SnCl$ (427.43). Ber. Cl 8.30. Gef. Cl 8.48.

Tri-*p*-tolyl-zinnbromid, $(p-C_7H_7)_3SnBr$.

Millimetergroße, schön ausgebildete, meist gleichseitige, doppelbrechende, vollkommen farblose Rhomboeder beim freiwilligen Verdunsten von mit Alkohol versetzten benzolischen Lösungen. Löslichkeiten wie beim Chlorid. Schmp. 98.5° (unkorr.).

¹⁾ Z. a. Ch. 68, 122 [1910].

²⁾ E. Krause, B. 51, 912 [1918].

0.0881 g Sbst.: 0.0348 g AgBr.

$C_{21}H_{21}SnBr$ (471.89). Ber. Br 16.94. Gef. Br 16.51.

Tri-*p*-tolyl-zinnjodid, $(p-C_7H_7)_3SnJ$.

Farblose, flache, doppelbrechende, kalkspat-ähnliche, rhombisch-begrenzte Tafeln aus Äther-Alkohol beim freiwilligen Verdunsten. Leicht löslich in Benzol und Äther, dagegen in absolutem Alkohol so schwer löslich, daß es nicht daraus umkrystallisiert werden kann. Schmp. 120.5° (unkorr.).

0.1042 g Sbst.: 0.0480 g AgJ.

$C_{21}H_{21}SnJ$ (518.89). Ber. J 24.46. Gef. J 24.90.

Tri-*p*-tolyl-zinnfluorid, $(p-C_7H_7)_3SnF$.

Darstellung durch Umsetzung einer heißen alkoholischen Lösung von Tri-*p*-tolyl-zinnbromid mit einer alkoholisch-wäßrigen Lösung von neutralem Fluorkalium wie bei der Darstellung der Alkyl-zinnfluoride¹⁾.

Haarfeine, ineinander verfilzte Nadelchen, leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther; scheidet sich aus alkoholischer Lösung durch Äther wieder in Flocken ab, die aus verfilzten Nadelchen bestehen. Schmilzt im geschlossenen Schmelzpunktröhrchen bei 305° (unkorr.) zu einer bräunlichen Flüssigkeit.

Im Anschluß an diese Verbindung sei an dieser Stelle das wegen seiner großen Schwerlöslichkeit interessante

Triphenyl-zinnfluorid, $(C_6H_5)_3SnF$,

beschrieben, das nach dem Vermischen einer siedend heißen, verdünnten alkoholischen Lösung von Triphenyl-zinnchlorid mit einer heißen, alkoholisch-wäßrigen Lösung von neutralem Kaliumfluorid bereits in der Hitze nach einigen Sekunden in schneeweißen, feinen Prismen auszukrystallisieren beginnt, die nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und Äther analysenrein sind. Beim Erhitzen im Röhrchen färbt sich Triphenyl-zinnfluorid bei 345° (unkorr.) braun und ist bei 357° zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen.

1.0000 g Sbst.: 0.0797 g CaF_2 .

$C_{18}H_{15}SnF$ (368.9). Ber. F 4.19. Gef. F 3.88.

Triphenyl-zinnfluorid ist in kaltem Alkohol, Äther und Wasser so schwer löslich, daß man Fluor mit Triphenyl-zinnchlorid quantitativ ausfällen kann.

¹⁾ E. Krause, B. 51, 1447 [1918].

Hexa-*p*-tolyl-distannan, $[(p-C_7H_7)_2Sn]_3$.

Darstellung durch Behandeln von Tri-*p*-tolyl-zinnbromid mit Natrium und Alkohol, genau wie beim Hexaphenyl-distannan unter Verfahren 2. Ausbeute aus 7.5 g Tri-*p*-tolyl-zinnbromid 4 g Reïnprodukt = 64 % der Theorie.

Aus der benzolischen Lösung krystallisieren völlig farblose, rhombisch begrenzte, flache Täfelchen, leicht löslich in Benzol und Äther, schwer löslich in absolutem Alkohol. Schmp. 143.5° (unkorr.), 145° (korr.); Zersetzungstemperatur der Schmelze (unkorr., geschlossenes Röhrchen): bei 285° gelblich, bei 335° vollkommene Zersetzung unter Zinn-Abscheidung. Eine benzolisch-alkoholische Lösung von Hexa-*p*-tolyl-distannan färbt sich mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung im Gegensatz zur Hexaphenyl-Verbindung zunächst nur schwach bräunlich; erst beim Erhitzen erfolgt starke Dunkelfärbung.

100 g Benzol lösen 83 g Hexa-*p* tolyl-distannan bei 30.4°.

0.2313 g Sbst. in 17.64 g C_6H_6 : 0.100° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 784. Gef. 669.

0.1470 g Sbst.: 0.3500 g CO_2 , 0.0856 g H_2O . — 0.1092 g Sbst.: 0.0416 g SnO_2 .

$[C_{21}H_{21}Sn]_3$ (783.95). Ber. C 64.32, H 5.40, Sn 30.28.

Gef. » 64.93, » 5.18, » 30.01.

Tetra-*m*-tolyl-zinn, $(m-C_7H_7)_4Sn$.

In die Magnesiumverbindung aus 6.0 g *m*-Brom-toluol in 50 ccm absolutem Äther wurden 1.3 g Zinntetrachlorid eingetragen, 5 Stunden gekocht, Äther, unangegriffenes *m*-Brom-toluol und das Ditolyl nach Zersetzen mit Wasser und Ammoniumchlorid-Lösung mit Wasserdampf abgeblasen und das Rohprodukt abgesaugt. Die getrocknete Masse wurde mit Benzol extrahiert und die benzolischen Auszüge eingeeengt. Nach Zugabe von etwas Alkohol krystallisierten 1 g (= 29 % der Theorie) völlig farblose, doppelbrechende, lange, glänzende, kantige, stumpf zugespitzte, zu Garben vereinigte Nadeln, die nach Umlösen aus heißem absolutem Alkohol analysenrein waren und scharf bei 128.5° (unkorr.) schmolzen. Die Schmelze färbt sich beim Weitererhitzen im geschlossenen Röhrchen gegen 290° (unkorr.) gelblich, bei 345° (unkorr.) unter Bildung eines schwarzen Zinnspiegels dunkel.

Leicht löslich in kaltem Benzol, siedendem Äther und siedendem Alkohol, schwer löslich in kaltem Äther und kaltem Alkohol.

0.2200 g Sbst. in 17.64 g C_6H_6 : 0.135° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 483. Gef. 471.

0.1130 g Sbst.: 0.2874 g CO₂, 0.0554 g H₂O. — 0.1115 g Sbst.: 0.0353 g SnO₂.

C₂₈H₂₈Sn (483.06). Ber. C 69.59, H 5.84, Sn 24.57.

Gef. • 69.37, • 5.49, • 24.94.

Die im Folgenden anschließend beschriebenen Tri-*o*-tolyl-zinnhalogenide erhielten wir an Stelle von Tetra-*o*-tolylzinn¹⁾, als wir zu *o*-Tolyl-magnesiumbromid²⁾ — statt, wie von E. Krause und M. Schmitz angegeben, einen erheblichen Unterschuß von Zinntetrachlorid anzuwenden — die für die Tetra-Verbindung berechnete Menge zugaben. Aus dem entstandenen Gemenge von Chlorid und Bromid wurden über das Hydroxyd die reinen Halogenverbindungen dargestellt.

Es fiel uns hierbei auf, daß die Schmelzpunkte mit denen der entsprechenden *para*-Verbindungen fast übereinstimmten. Mischproben der *ortho*- mit den *para*-Verbindungen ergaben jedoch keine Identität: Eine Mischung aus *o*- und *p*-Tritolyl-zinnchlorid sinterte bei 75° und war bei 83° geschmolzen; die Mischung aus *o*- und *p*-Bromid verflüssigte sich bei 98–99°, und die Mischung aus *o*- und *p*-Jodid schmolz bei 93–94°.

Tri-*o*-tolyl-zinnchlorid, (o-C₇H₇)₃SnCl.

Krystallisiert aus absolutem Alkohol in farblosen, kurzen, dicken, an den Enden zugespitzten Prismen, die bei 99.5° (unkorr.) schmelzen. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der *para*-Verbindung.

0.0855 g Sbst.: 0.0280 g AgCl.

C₂₁H₂₁SnCl (427.43). Ber. Cl 8.30. Gef. Cl 8.10.

Tri-*o*-tolyl-zinnbromid, (o-C₇H₇)₃SnBr.

Rhombische, kompakte Tafeln aus absolutem Alkohol. Löslichkeit wie bei der *para*-Verbindung. Schmp. 99.5° (unkorr.).

0.0531 g Sbst.: 0.0206 g AgBr.

C₂₁H₂₁SnBr (471.89). Ber. Br 16.94. Gef. Br 16.51.

Tri-*o*-tolyl-zinnjodid, (o-C₇H₇)₃SnJ.

Harte, rhombische Krystalle aus Alkohol-Äther. Löslichkeit ähnlich der *para*-Verbindung. Schmp. 119.5° (unkorr.).

¹⁾ Der Schmelzpunkt für Tetra-*o*-tolyl-zinn ist B. 52, 2159 [1919] durch einen Schreibfehler unrichtig angegeben. Es muß heißen: Schmp. 214–215° (unkorr.). Zu bemerken ist noch, daß Benzol sich zum Umkrystallisieren am besten eignet.

²⁾ Es wurde von Kahlbaum bezogenes, aus *o*-Toluidin dargestelltes *o*-Brom-toluol verwandt.

0.0884 g Sbst.: 0.0396 g AgJ.

$C_{21}H_{21}SnJ$ (518.89). Ber. J 24.46. Gef. J 24.21.

Zinndi-*p*-xylyl, $[(CH_3)_2^{2.5}C_6H_3]_2Sn$.

Darstellung und Eigenschaften sehr ähnlich dem Zinndi-*p*-tolyl, nur ist die Verbindung gegen Luft-Sauerstoff noch wesentlich beständiger, so daß die ohne Vorsichtsmaßregeln in einem Präparatenröhrchen aufbewahrte Substanz noch nach 2 Monaten in Benzol klar löslich war (das Oxyd ist in Benzol schwer löslich). Lösungen von Zinndixylyl reduzieren Silbernitrat augenblicklich.

Beim Erhitzen im Röhrchen erweicht die Substanz bei 155° (unkorr.) und ist bei 157° (unkorr.) zu einer dunkelroten Flüssigkeit geschmolzen. Bei 240° (unkorr.) schwärzt sich die Schmelze unter Zersetzung.

10 Wochen altes Präparat: 0.3891 g Sbst. in 43.62 g Äthylbromid: 0.060° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

Mol.-Gew. Gef. 1754.

0.2100 g Sbst.: 0.4465 g CO_2 , 0.1002 g H_2O . — 0.1026 g Sbst.: 0.0473 g SnO_2 .

$C_{16}H_{18}Sn$ (328.92). Ber. C 58.40, H 5.52, Sn 36.09.

Gef. » 57.99, » 5.34, » 36.31.

Tetra-*p*-xylyl-zinn, $[(CH_3)_2^{2.5}C_6H_3]_4Sn$.

In die Magnesiumverbindung aus 200 g Brom-*p*-xylyl in 700 ccm absolutem Äther wurde das in Äther aufgeschlämmte Ätherat aus 50 g¹⁾ (berechnet 69 g) frisch destilliertem Zinntetrachlorid und 150 ccm absolutem Äther unter Schütteln und Kühlen eingetragen. Die Umsetzung erfolgte unter lebhaftem Aufsieden des Äthers. Das Reaktionsprodukt wurde nunmehr 12 Stdn. im Wasserbad lebhaft gekocht und hierauf durch Zugabe von Eisstücken, Wasser und schließlich Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt. Nach Abdestillieren des Äthers wurde die Masse zur Entfernung von unverändertem Bromxylyl und Kohlenwasserstoffen 10 Min. mit Wasserdampf behandelt, nach dem Abkühlen auf einer großen Nutsche abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Dampfschrank getrocknet. Die gepulverte Masse wurde mit heißem Benzol erschöpfend ausgezogen. Aus den filtrierten und eingeeengten benzolischen Auszügen schied sich beim Erkalten das Tetra-*p*-xylyl-zinn in mikroskopischen, doppelbrechenden, quadratischen Säulen oder Würfeln ab. Bisweilen erhält man auch wetzsteinartig geformte Krystalle. Die Substanz

¹⁾ Zugabe von mehr Zinntetrachlorid verschlechtert die Ausbeute oder führt zu halogenhaltigen Produkten.

war sogleich analysenrein und schneeweiß. Schmp. 272° (unkorr.), 278° (korr.). Zersetzungspunkte (unkorr.): 342° gelblich, 347° dunkel, 360° Zinnspiegel. Ausbeute 52 g = 50% der Theorie (bezogen auf Zinntetrachlorid).

Es lösen 100g: Methylalkohol 0.017 g, Äthylalkohol 0.015 g, Benzol 1.78 g, Chloroform 2.80 g, Äther 0.29 g, Aceton 0.11 g bei 30.4°.

0.3142 g Sbst. in 35.28 g C_6H_6 : 0.087° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 539. Gef. 522.

0.1478 g Sbst.: 0.3844 g CO_2 , 0.0776 g H_2O . — 0.1014 g Sbst.: 0.0277 g SnO_2 .

$C_{23}H_{26}Sn$ (539.15). Ber. C 71.25, H 6.73, Sn 22.02.

Gef. » 70.93, » 5.88, » 21.52.

Tri-*p*-xylyl-zinnhalogenide.

Tri-*p*-xylyl-zinnchlorid, $[(CH_3)_2^{2,5}C_6H_3]_3SnCl$.

Millimetergroße, farblose, klare, doppelbrechende, sechseckige, an den Enden zugespitzte, kompakte Säulen aus heißem, absolutem Alkohol beim Abkühlen. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in siedendem Äther, viel schwerer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem. Schmp. 140° (unkorr.), 141.5° (korr.) zu klarer Flüssigkeit.

0.1005 g Sbst.: 0.0294 g AgCl.

$C_{24}H_{27}SnCl$ (469.5). Ber. Cl 7.55. Gef. Cl 7.24.

Tri-*p*-xylyl-zinnbromid, $[(CH_3)_2^{2,5}C_6H_3]_3SnBr$.

Große, kompakte, längliche, ungleichmäßig sechseckige Krystalle, die an den Enden stumpfwinklig zugespitzt sind. Durchweg leichter löslich als das Chlorid; in siedendem, absolutem Alkohol so weit löslich, daß es bequem daraus umkrystallisiert werden kann. Schmp. 149° (unkorr.), 151° (korr.).

0.2440 g Sbst.: 0.0855 g AgBr.

$C_{24}H_{27}SnBr$ (513.96). Ber. Br 15.55. Gef. Br 14.91.

Tri-*p*-xylyl-zinnjodid, $[(CH_3)_2^{2,5}C_6H_3]_3SnJ$.

Große, gleichseitige, gut ausgebildete, vollkommen farblose, klare, sechseckige Tafeln aus einem Gemisch von Äther und absolutem Alkohol, allgemein etwas schwerer löslich als das Chlorid. Schmp. 157.5° (unkorr.), 159.5° (korr.).

0.0911 g Sbst.: 0.0385 g AgJ.

$C_{24}H_{27}SnJ$ (560.96). Ber. J 22.63. Gef. J 22.84.

Tri-*p*-xylyl-zinnfluorid, $[(\text{CH}_3)_2^{2,5}\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SnF}$.

Klettenartig zu Büscheln vereinigte, feine, lange, mikroskopische Nadeln. Aus siedendem Benzol trotz großer Schwerlöslichkeit noch gerade umkrystallisierbar, in siedendem Äther und siedendem Alkohol etwas löslich. Schmelzpunkt im geschlossenen Röhrchen scharf 242.5° (unkorr.), 247° (korr.) zu schwach braun gefärbter Flüssigkeit.

Hexa-*p*-xylyl-distannan, $[(\text{CH}_3)_2^{2,5}\text{C}_6\text{H}_3]_6\text{Sn}_2$.

Die Verbindung wurde, genau wie beim Hexaphenyl-distannan unter Verfahren 2 beschrieben, aus Tri-*p*-xylyl-zinnbromid und Natrium hergestellt¹⁾. Ausbeute 50% der Theorie.

Hexa-*p*-xylyl-distannan krystallisiert aus Benzol auf Zusatz von wenig Alkohol in absolut farblosen, flachen, rhombischen Tafeln, die in Benzol und Chloroform sehr leicht, in Äther ziemlich schwer, in absolutem Alkohol fast unlöslich sind. Schmp. 192.5° (unkorr.), 196° (korr.). Zersetzungspunkte (unkorr.): 350° gelblich, 368° starke Zersetzung unter Zinnabscheidung.

100 g Benzol lösen 21 g Hexa-*p*-xylyl distannan bei 30.4° .

0.3250 g Sbst. in 17.64 g C_6H_6 : 0.180⁰ Gefrierpunkts-Erniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 868. Gef. 722.

0.1500 g Sbst.: 0.3620 g CO_2 , 0.0756 g H_2O . — 0.1029 g Sbst.: 0.0356 g SnO_2 .

$[\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Sn}]_2$ (868.07). Ber. C 66.38, H 6.27, Sn 27.35.

Gef. » 65.83, » 5.51, » 27.25.

Tetra-*m*-xylyl-zinn, $(\text{CH}_3)_2^{2,4}\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{Sn}$.

Aus der Magnesiumverbindung aus 329 g 1-Brom-2,4-xylyl in 800 ccm absolutem Äther und 80 g SnCl_4 bis zum Blasen mit Wasserdampf genau wie Tetra-*p*-xylyl-zinn gewonnen. Die Aufarbeitung des Rohproduktes war jedoch hier sehr erschwert, weil die viel leichter lösliche *meta*-Verbindung mit den bei der Reaktion entstandenen Kohlenwasserstoffen und anderen Nebenprodukten eine zähe, dickkölige Masse bildete. Die Isolierung der *meta*-Verbindung gelang durch anhaltendes Anreiben der Masse mit einem Gemisch von Alkohol und Äther, wobei sich die *meta*-Verbindung pulverig abschied und die harzigen Beimengungen in den Äther gingen. Einmal von den harzigen Produkten befreit, ist die Verbindung ebenso schön krystallisierbar wie alle anderen. Aus Benzol erhält man auf Zusatz

¹⁾ Bei zu langer Behandlung mit Natrium in zu konzentrierter Lösung erhält man ein gelbrot bis rosa gefärbtes Rohprodukt, das aber durch einmalige Behandlung der benzolischen Lösung mit Zuckerkohle glatt entfärbt wird.

von Alkohol doppelbrechende, millimeterlange, rhombisch begrenzte Nadeln von rechteckigem Querschnitt, die bei 219.5° (unkorr.), 224° (korr.) zu klarer Flüssigkeit schmelzen. Beim Weitererhitzen der geschmolzenen Substanz im geschlossenen Röhrchen erfolgt bei 287° (unkorr.) Gelbfärbung, bei 360° ist ein schwacher Zinnspiegel zu beobachten. Ausbeute wegen der schwierigen Trennung von den harzigen Produkten nur $15\text{ g} = 7.2\%$ der Theorie.

Es lösen 100 g: Methylalkohol 0.145 g, Äthylalkohol 0.314 g, Benzol 35.1 g, Chloroform 43.2 g, Äther 5.28 g, Aceton 2.37 g bei 30.4° .

0.1992 g Sbst. in 17.64 g C_6H_6 : 0.113⁰ Gefrierpunkts-Erniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 539. Gef. 510.

0.1038 g Sbst.: 0.2715 g CO_2 , 0.0634 g H_2O . — 0.1079 g Sbst.: 0.0310 g SnO_2 .

$\text{C}_{37}\text{H}_{26}\text{Sn}$ (539.15). Ber. C 71.25, H 6.73, Sn 22.02.

Gef. » 71.36, » 6.83, » 22.63.

Die genau wie sonst dargestellten Tri-*m*-xylyl-zinnhalogenide kristallisierten nicht. Das ölige Produkt wurde zur Feststellung seines einheitlichen Charakters durch Umsetzung mit alkoholisch-wässriger Fluorkaliumlösung in das Fluorid übergeführt, das in feinen, verfilzten Nadelchen kristallisierte, die nach dem Umkristallisieren aus heißem Benzol bei 205° (unkorr.), 209° (korr.) zu klarer, farbloser Flüssigkeit schmolzen. Das Fluorid löst sich, außer in Benzol, auch etwas in warmem Äther und Alkohol.

Zinn-di- α -naphthyl, $(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{Sn}$.

Darstellung und Eigenschaften analog der Xylylverbindung, nur oxydiert sich die Verbindung noch schwerer als diese. Die Aufarbeitung der Verbindung geht leichter von statten als bei den früheren Substanzen. Ausbeute aus 30 g α -Brom-naphthalin und 5 g Zinnchlorür 8 g Zinndinaphthyl = 73% der Theorie, bezogen auf Zinnchlorür. Um ein vollkommen halogenfreies Produkt zu erhalten, ist hier $1\frac{1}{2}$ -ständiges gelindes Erwärmen nach der Zugabe des Zinnchlorürs erforderlich. Auch das α -Naphthyl-magnesiumbromid muß durch längeres Kochen mit überschüssigem Magnesium vollkommen von unangegriffenem Brom-naphthalin befreit werden. Eine Zinn-Abscheidung tritt hierbei nicht ein. Zinndinaphthyl schwärzt alkoholische Silbernitratlösung augenblicklich. Beim Erhitzen im Röhrchen erweicht die Substanz bei 196° (unkorr.) und ist bei 200° (unkorr.) zu einer dunkelroten Flüssigkeit geschmolzen. Bei 255° erfolgt Zersetzung unter Zinn-Abscheidung.

0.5215 g Sbst. in 17.64 g C_6H_6 : 0.082° Gefrierpunkts-Erniedrigung.
Mol.-Gew. Gef. 1838.

1.0214 g Sbst. in 17.64 g C_6H_6 : 0.145° Gefrierpunkts-Erniedrigung.
Mol.-Gew. Gef. 2037.

0.1489 g Sbst.: 0.3500 g CO_2 , 0.0454 g H_2O . — 0.1108 g Sbst.: 0.0446 g SnO_2 .

$C_{30}H_{14}Sn$ (372.9). Ber. C 64.39, H 3.73, Sn 31.83.
Gef. » 64.10, » 3.41, » 31.71.

25. Hermann Kunz-Krause und Paul Manicke: Über die beim pyrolytischen Abbau einiger cyclischer Oxy-säuren der Benzol-Reihe bestehenden Gesetzmäßigkeiten.

[3. Mitteilung¹⁾, aus dem Chem. Institut der Tierärztl. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1919.)

Als eine besondere Eigentümlichkeit der drei Phenol-carbonsäuren: Salicylsäure, Protocatechusäure und Gallussäure galt von jeher ihr Verhalten, in höherer Temperatur die Carboxylgruppe unter Übergang in das ihnen entsprechende Phenol (Phenol bezw. Brenzcatechin und Pyrogallol) als Kohlendioxyd abzuspalten.

Durch den einen von uns²⁾ konnte dann zunächst für die 3.4-Dioxy-zimtsäure (Kaffeesäure) und später an der Oxy-cumarsäure³⁾ der Nachweis geführt werden, daß auch diese Oxy-säuren der Styrol-Reihe in der gleichen Weise wie obige Phenol-carbonsäuren reagieren, indem sie beim Erhitzen — und zwar bei genau 200° — ihre Carboxylgruppe als Kohlendioxyd abspalten, und weiterhin, daß dieser Zerfall für die letztgenannten Säuren auch quantitativ genau der Formel entsprechend verläuft und durch Einleiten des abgespaltenen Kohlendioxyds in eingestelltes Barytwasser quantitativ festgelegt werden kann⁴⁾. Diese Ergebnisse ließen die weitere Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß jenes zuerst an den eingangs genannten Phenol-carbonsäuren der Benzol-Reihe beobachtete Verhalten eine allgemein gültige Eigenschaft überhaupt der cyclischen Oxy-carbon-

¹⁾ Zu Mitteilung (1) und (2) s. B. 30, 1617 [1897] u. 31, 1189 [1898].

²⁾ H. Kunz-Krause, Beiträge zur Kenntnis der *Ilex paraguayensis* (Maté), Ar. 231, 613 (bezw. 632) [1893].

³⁾ Derselbe, Über das Verhalten einiger Gruppen cyclischer Verbindungen zu metallischem Natrium, ebenda 236, 542 (bezw. 560) [1898].

⁴⁾ Über die Ausführung des Verfahrens vergl. H. Kunz-Krause, Ar. 236, 560 [1898]; ders. u. Paul Schelle, ebenda 242, 271 [1904]; ders. u. Paul Manicke, ebenda 248, 700 [1910].