

Thermische Zersetzung von 1-Brom-1.2.4.4.5-pentachlor-cyclohexan (III): 4 g III, Schmp. 156°, wurden auf dem Sandbad in einem mit Steigrohr versehenen Rundkolben 15 Stdn. auf 200° erhitzt. Die Reaktion begann unter Abspaltung von Brom und Halogenwasserstoff. Im Kühler setzten sich Nadeln von 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol, Schmp. 140°, ab. Das nach dem Abkühlen teilweise erstarrte Reaktionsprodukt wurde nach Befreien von ölichen Anteilen (1.2.4-Trichlor-benzol) mit Benzol ausgekocht. Nach Filtrieren und Eindunsten des Benzols kristallisierten 0.3 g 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol aus. Die Verbindung enthielt nach Elementaranalyse kein Brom.

In entspr. Weise konnten wir durch thermische Zersetzung von 6 g α -1.1.2.4.4.5-Hexachlor-cyclohexan (VI) 0.5 g 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol gewinnen. Dieser Versuch stellt einen erneuten Beweis für die 1.2.4.5-Substitution in VI dar. Vergl. I. bis VI. Mitteilung dieser Reihe^{a,b}.

p-Dichlorbenzol aus *p*-Dibrombenzol: Durch eine Lösung von 15 g *p*-Dibrombenzol in 150 ccm Kohlenstofftetrachlorid wurde unter UV-Belichtung 2 Stdn. Chlor geleitet. Schon in den ersten Minuten trat eine Braunfärbung der Lösung ein. Nach beendeter Reaktion wurde zur Entfernung gelöster Gase Luft durch die Lösung geleitet und Kohlenstofftetrachlorid abdestilliert. Der Rückstand bestand aus Kristallen, die nach Umkristallisieren aus Methanol bei 53° schmolzen: *p*-Dichlorbenzol.

205. Gerhard Bähr und Günter Zache: Über *o*-halogensubstituierte Benzylzinnverbindungen

[Aus dem Institut für anorganische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald]

(Eingegangen am 23. Juni 1955)

Charakteristische Unterschiede hinsichtlich Bildungsweise und Eigenschaften metallorganischer Verbindungen von Zinn und Blei treten besonders deutlich bei den Benzyllderivaten hervor. Vorliegende Untersuchung erweitert den vor kurzem an den entsprechenden total-metallorganischen Verbindungen¹⁾ geführten Vergleich²⁾ durch die Beschreibung partiell-metallorganischer, *o*-halogensubstituierter Benzylzinnverbindungen.

Setzt man Grignard-Verbindungen der *o*-Halogen-benzylhalogenide, *o*-X-C₆H₄·CH₂·MgY (X = F, Cl, Br; Y = Cl, Br), mit wasserfreiem Zinn(II)-chlorid unter den üblichen Reaktionsbedingungen um, so unterbleibt die Disproportionierung der Primärprodukte (Zinndibenzyle), was am Fehlen jeglicher Zinnausscheidung auch nach längerem Erhitzen der Ansätze erkennbar ist; es resultieren rote, lufempfindliche Öle, die nicht weiter untersucht wurden. Blei(II)-chlorid verhält sich den gleichen Grignard-Verbindungen gegenüber bekanntlich anders²⁾. Wir ließen nun Zinn(IV)-bromid³⁾ auf die erwähnten Grignard-Verbindungen einwirken, wobei in normaler Reaktions-

¹⁾ Zur Bezeichnung „total-metallorganische“ bzw. „partiell-metallorganische“ Verbindung vergl. G. Bähr u. G. E. Müller, Chem. Ber. 88, 251 [1955].

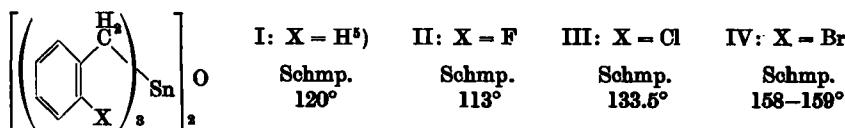
²⁾ G. Bähr u. G. Zache, Chem. Ber. 88, 542 [1955].

³⁾ Zinn(IV)-bromid bietet gegenüber dem Chlorid den Vorteil, mit nur schwacher Wärmeabgabe in Äther klar löslich zu sein und somit Umsetzungen in homogener Phase zu ermöglichen.

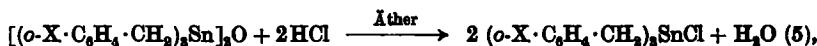
folge über partiell-benzylisierte Zwischenstufen hinweg schließlich *o*-halogen-substituierte Zinntetrabenzyle entstehen ((1) bis (4)):



Aus dem Reaktionsgemisch war die Stufe der dreifach benzylisierten Zinnverbindungen in Form der Oxyde bzw. Hydroxyde abzufangen, z. B. indem der Reaktionsansatz von *o*-Chlor-benzylmagnesiumbromid und Zinn(IV)-bromid mit Wasser und Salzsäure zersetzt, hierauf die Ätherschicht (die alle zinnorganische Substanz enthält) mit 30-proz. Kalilauge behandelt wurde, um die mono- und dibenzylisierten Anteile entsprechend (1a) und (2a) in die wässrige Phase überzuführen. Nach mehrstündigem Stehenlassen der ätherischen Lösung über der Lauge begann Bis-[(tris-*o*-chlorbenzyl)-zinn]-oxyd, $[(o\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2)_3\text{Sn}]_2\text{O}$, in großen, rhomboedrischen Platten an der Grenzfläche beider Phasen auszukristallisieren; es ist offenbar nach (3a) und weiterhin (3b) entstanden⁴). Analog ließen sich weitere Bis-[(tris-*o*-halogenbenzyl)-zinn]-oxyde sowie das unsubstituierte Produkt gewinnen; alle Verbindungen sind farblos, luftbeständig und schmelzen, aus Aceton umkristallisiert, kongruent bei folgenden Temperaturen:



Die Oxyde lösen sich in Äther, Benzol oder Aceton in der Kälte nur wenig, viel reichlicher in der Wärme mit merklicher Abnahme der Löslichkeit von I zu IV. Trotz der geringen Löslichkeit von I in kaltem Benzol (ca. 2 g I in 100 g Benzol) ließ sich eine Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann durchführen. Jod in Benzol sowie Kaliumpermanganat in Aceton werden von den Oxyden bereits in der Kälte sofort entfärbt, Natrium in Benzol scheidet Zinn ab. Ätherische Salzsäure löst die Oxyde nach (5) wieder zu Chloriden:



aus deren ätherisch-salzsäuren Lösungen auf Zugabe von Fluoridionen die schwerlöslichen Fluoride ausfallen; Tribenzylzinnfluorid schmilzt bei 242°⁶), Tris-*o*-chlorbenzyl-zinnfluorid bei 186–187°.

⁴) Aus der verbleibenden ätherischen Lösung isolierten wir Zinn-tetrakis-*o*-chlorbenzyl in kristallisierter Form.

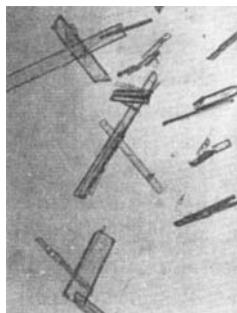
⁵) Diese Verbindung kristallisiert nur aus stark eingegangten ätherischen Lösungen aus.

⁶) In Übereinstimmung mit Angaben von E. Krause u. O. Schlotte, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1382 [1930].

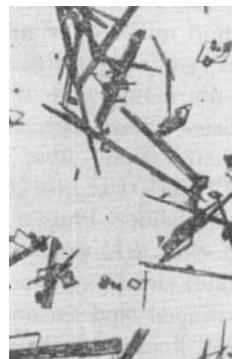
Bemerkenswert ist das Verhalten der Oxyde I bis IV beim Kristallisieren aus Alkohol, worin sie sich erst nach längerem Kochen lösen. Verdünnt man die siedenden Lösungen soweit mit Wasser, bis die erste Trübung gerade wieder verschwindet, so kristallisieren beim Abkühlen III und IV unverändert aus. Bei II wird ein Gemenge von Rhomboedern (Oxyd) mit langen Nadeln (Hydroxyd) und bei I ein dichter Kristallfilz aus bis 5 mm langen Nadeln erhalten, deren Analysenwerte auf das Hydroxyd $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3SnOH$ stimmen. Abbild. 1 zeigt eine Mikroaufnahme der derben rhomboedrischen Formen von Bis-tribenzylzinn-oxyd, Abbild. 2 zum Vergleich die dünnen Nadeln des Tribenzylzinnhydroxydes; auf Abbild. 3 erkennt man das Kristallgemenge von Bis-[(tris-*o*-fluorbenzyl)-zinn]-oxyd (II, Rhomboeder) und Tris-*o*-fluorbenzyl-zinnhydroxyd.



Abbild. 1. Bis-tribenzylzinn-oxyd. 20fach



Abbild. 2. Tribenzylzinnhydroxyd. 240fach



Abbild. 3. Bis-[(tris-*o*-fluorbenzyl)-zinn]-oxyd (Rhomboeder) neben Tris-*o*-fluorbenzyl-zinnhydroxyd (Nadeln). 80fach

(Nadeln). Der Übergang des Tribenzylzinnhydroxydes in das Oxyd lässt sich gut mikroskopisch verfolgen: Erhitzt man die Nadeln des Hydroxydes langsam in zugeschmolzener Fischer-Küvette, so ist bei 102° Sinterbeginn zu erkennen, bei ungefähr 106° ist ein Teil geschmolzen und gleichzeitig bilden sich in der Schmelze derbe Oxyd-Rhomboeder aus; bei 115° ist alles geschmolzen. Nach dem Erkalten finden sich Rhomboeder (Oxyd), Nadeln (Hydroxyd) und Wassertropfchen nebeneinander vor. Das Hydroxyd löst sich rascher als das Oxyd in Alkohol, beim Versuch, es aus dem sehr hygrokopischen wasserfreien Aceton umzukristallisieren, erhält man nur das Oxyd zurück, aus wasserfreiem Benzol kristallisiert Oxyd neben Hydroxyd aus⁷⁾. Bei III und IV konnte unter gleichen Bedingungen keine Hydroxydbildung beobachtet werden.

Alkoholfeuchtes Tribenzylzinnhydroxyd bläut Lackmus und gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung ein Silbersol.

Für Ausführung von Analysen sei Hrn. H. Bieling, für Bereitstellung von Mitteln dem Zentralamt für Forschung und Technik der DDR bestens gedankt.

⁷⁾ Der Übergang Hydroxyd \rightleftharpoons Oxyd + H_2O vollzieht sich hier also ähnlich leicht wie beim Triphenylzinnhydroxyd; vergl. O. Schmitz-Dumont, Z. anorg. allg. Chem. 248, 289 [1941].

Beschreibung der Versuche

Bezüglich Darstellung der *o*-Halogen-benzylhalogenide vergl.²⁾.

1. Bis-[(tris-*o*-brombenzyl)-zinn]-oxyd (IV): Zu einer Lösung von 21.8 g Zinn(IV)-bromid in 50 ccm Äther läßt man unter Rühren und Eiswasserkühlung eine Grignard-Lösung aus 50 g *o*-Brombenzylbromid³⁾ und 5.5 g Magnesium in 150–200 ccm Äther innerhalb 10 Min. einlaufen. Unter Rühren wird der Äther abdestilliert, der Rückstand 1 Stde. auf siedendem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man den Äther wieder zurück und zersetzt den Ansatz mit Wasser und halbkonz. Salzsäure – beim Auftreten von Trübungen wird filtriert. Die wässr. Schicht wird verworfen, die Ätherschicht vorsichtig mit etwa 100 ccm Kalilauge (30-proz.) versetzt; nach leichtem Umschwenken beginnt nach einiger Zeit an der Phasengrenze Kristallisation von IV. Bis zur Beendigung der Kristallisation (ca. 1 Tag) schwenkt man öfter um, saugt die Kristallkrusten ab, wäscht sie mit Aceton⁴⁾ und extrahiert sie nach dem Trocknen zweimal mit je 200–300 ccm Aceton, woraus IV in Form farbloser Rhomboeder vom Schmp. 158–159° praktisch quantitativ auskristallisiert. Ausb. 35% d.Th., bez. auf *o*-Brombenzylbromid.

$C_{42}H_{36}OBr_6Sn_2$ (1273.6) Ber. C 39.60 H 2.85 Br 37.62 Sn 18.63

Gef. C 39.68 H 2.83 Br 37.32 Sn 18.75

2. Bis-[(tris-*o*-chlorbenzyl)-zinn]-oxyd (III): Darst. analog der von IV; ausgehend von 20 g *o*-Chlorbenzylbromid, 3 g Magnesium und 14.2 g Zinn(IV)-bromid, erhält man 5 g an III (31% d.Th., bez. auf *o*-Chlorbenzylbromid). Farblose Rhomboeder vom Schmp. 133.5° (aus Aceton).

$C_{42}H_{36}OCl_6Sn_2$ (1006.8) Ber. C 50.10 H 3.60 Cl 21.13 Sn 23.58

Gef. C 50.80 H 3.66 Cl 20.92 Sn 23.73

3. Zinn-tetrakis-*o*-chlorbenzyl: Die mit Kalilauge behandelte Ätherlösung des vorigen Ansatzes von III wird zweimal mit Wasser gewaschen und mit neutralisierter wässriger Kaliumfluoridlösung kräftig durchgeschüttelt, wobei Reste von Tris-*o*-chlorbenzyl-zinnverbindung als Fluorid ausfallen, das zwecks Reinigung aus Alkohol-Wasser-Mischung umkristallisiert werden kann. Die filtrierte und getrocknete Ätherlösung wird i. Vak. bis zum Sieden des Wasserbades eingeengt – es resultiert eine blaßgelbe, sirupöse, klare Masse, die im Laufe einiger Wochen kristallisiert. Die Kristalle werden schnell mit Äther gewaschen, getrocknet und zur Reinigung in wenig warmem Benzol gelöst. Man verdünnt mit der fünffachen Menge warmen Methanols und erhält die reine Verbindung als farblose Rhomboeder vom Schmp. 96.5°. Ausb. 20% d.Th., bez. auf das bei Ansatz 2. eingesetzte *o*-Chlorbenzylbromid.

$C_{28}H_{24}Cl_4Sn$ (621.0) Ber. C 54.20 H 3.90 Sn 19.12 Gef. C 54.08 H 3.88 Sn 19.18

4. Bis-[(tris-*o*-fluorbenzyl)-zinn]-oxyd (II): Darstellung analog der von IV; ausgehend von 40 g *o*-Fluorbenzylbromid, 5.5 g Magnesium und 30.5 g Zinn(IV)-bromid, werden 8 g II (25% d.Th., bez. auf *o*-Fluorbenzylbromid) erhalten. Da II merklich ätherlöslich ist, wird die Ätherlösung nach Beendigung der Kristallisation an der Phasengrenze auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens eingeengt und der Kristallisierungsprozeß fortgesetzt. Farblose Rhomboeder vom Schmp. 113° (aus Aceton).

$C_{42}H_{36}OF_6Sn_2$ (908.1) Ber. C 55.55 H 4.00 Sn 26.14 Gef. C 55.44 H 3.89 Sn 26.28

5. Bis-tribenzylzinn-oxyd (I): Darstellung analog der von IV; der erheblichen Löslichkeit von I ist durch starkes Einengen der ätherischen bzw. acetischen Lösungen Rechnung zu tragen. Ein Ansatz von 50 g Benzylchlorid, 10.5 g Magnesium und 56 g Zinn(IV)-bromid ergab 16 g I (30% d.Th., bez. auf Benzylchlorid). Farblose Rhomboeder vom Schmp. 120° (aus Aceton).

$C_{42}H_{42}OSn_2$ (800.2) Ber. C 63.04 H 5.29 Sn 29.67 Gef. C 62.99 H 5.26 Sn 29.71

Mol.-Gew. 783, 765 (kryoskop. in Benzol)

²⁾ Das ist die zur Bildung von Zinn-tetrakis-*o*-brombenzyl stöchiometrisch erforderliche Menge.

³⁾ Beabsichtigt man, aus der Restlösung Zinntetrabenzyle zu isolieren, so ist Vermeidung mit Aceton zu vermeiden.

6. Tribenzylzinnhydroxyd: Man löst 3 g I in etwa 150 ccm Äthanol, erhitzt zum Sieden und gibt unter Umschütteln solange Wasser zu, bis die entstehende Trübung eben wieder verschwindet. Beim langsamen Abkühlen kristallisiert Tribenzylzinnhydroxyd in dicht verfilzten, bis 5 mm langen, feinen Nadeln, die abgesaugt und kurz (!) i. Vak. getrocknet werden. Ausbeute fast quantitativ. Sinterbeginn bei etwa 102° (Wasserabspaltung).

$C_{21}H_{22}OSn$ (409.1) Ber. C 61.65 H 5.42 Sn 29.02 Gef. C 61.01 H 5.46 Sn 29.10

206. Muvaffak Seyhan: Notiz über einen koordinativ ungesättigten Formazylkomplex der Chinoxalin-Reihe

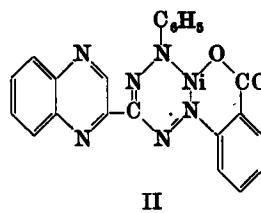
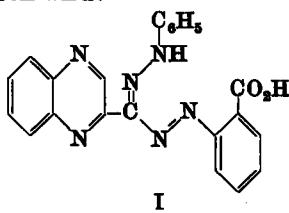
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 24. Juni 1955)

Es wird die Darstellung eines koordinativ ungesättigten Nickelkomplexes der heterocyclischen Formazyl-Reihe beschrieben.

Außer den üblichen Koordinationszahlen vier und sechs betätigt das Nickel in seltenen Fällen auch die Koordinationszahl drei. So gelang es P. Pfeiffer und Mitarbb.¹⁾, R. Wizinger und V. Biro²⁾ und schließlich M. Seyhan³⁾, derartig koordinativ ungesättigte Nickelkomplexe zu isolieren.

In der vorliegenden kurzen Mitteilung wird nun über einen solchen ungesättigten Nickelkomplex der Chinoxalin-Reihe berichtet. Als Ausgangsstoff zu seiner Darstellung wurde das *N*-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[chinoxaryl-(2)]-formazan (I) herangezogen, das sich durch Kuppelung von diazotierter Anthranilsäure mit Chinoxalin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon in stark alkalischer Lösung gewinnen lässt. Es liefert mit Nickelsulfat in alkoholischer Lösung einen tiefroten kristallinen Komplex, dem nach der Analyse die Formel II zugeschrieben wird:



Beschreibung der Versuche

Chinoxalin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon⁴⁾: Gelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 232–233°.

N-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[chinoxaryl-(2)]-formazan (I): 90 mg Anthranilsäure werden in $\frac{1}{2}$ ccm konz. Salzsäure gelöst und mit einer konz. Lösung von 60 mg Natriumnitrit bei -5° diazotiert. Der Diazoniumsalzlösung wird eine Lösung von 120 mg Chinoxalin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon und 120 mg Natriumhydroxyd in 100 ccm Methanol bei 0° zugegeben. Das Gemisch wird sofort tiefrot. Nach

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 149, 254 [1937].

²⁾ Helv. chim. Acta 32, 901 [1949].

³⁾ Mh. Chem. 86, 545 [1955].

⁴⁾ W. Borsche u. W. Doeller, Liebigs Ann. Chem. 587, 45 [1939].