

zu können. Dass sie jedoch wahrscheinlich vorübergehend bei der Einwirkung von Alkali entsteht, zeigt folgender Versuch: Wenn man einige Tropfen des Monobromoxalessigesters mit der doppelten Menge Wasser und einer gleichen Tropfenzahl etwa 30 procentiger Natronlauge versetzt, dann löst sich ein Theil des öligen Esters und die Reaction der Lösung wird neutral oder selbst sauer (beim Erwärmen). Setzt man nun einige Tropfen Fehling'sche Lösung zu, so tritt beim Erwärmen sofort Reduction zu Kupferoxydul ein, was auf die Anwesenheit einer Verbindung mit der reducirenden Gruppe  $-\text{CO}.\text{CHOH}-$  hindeutet. Sobald man soviel Alkali zugesetzt hat, dass aller Ester sich löst und die Reaction alkalisch bleibt, ist die Zersetzung soweit vorgeschritten, dass man keine Reduction der Fehling'schen Lösung mehr wahrnehmen kann. Die Reaction ist zur Erkennung von Monobromoxalessigester neben Oxalessigester oder Dibromoxalessigester geeignet.

Auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich auch aus dem Monobromoxalessigester etwas Oxamid ab; das Filtrat davon ist roth gefärbt und zeigt keine Neigung zur Krystallisation beim Verdunsten. Dem Oxamid würde als anderes Spaltungsproduct Monobromacetamid entsprechen; letzteres ist aber bekanntlich viel weniger beständig als Dibromacetamid und konnte wohl aus diesem Grunde nicht nachgewiesen werden. Nur etwas Bromammonium fand sich unter den Reactionsproducten.

#### 519. A. Polis: Ueber Zinntetraphenyl.

[Aus dem Laboratorium der chemischen Fachschule, Realschule zu Aachen.]  
(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Zinnverbindungen der aromatischen Reihe wurden 1871 zuerst von Ladenburg<sup>1)</sup> isolirt und studirt, jedoch beschränkte sich diese Untersuchung auf die Darstellung des Zinntriäthylphenyls  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5$  und des Zinnäthylphenylchlorids  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ . Sieben Jahre später nahm Aronheim<sup>2)</sup> das Studium der aromatischen Zinnverbindungen wieder auf; er stellte eine Reihe wohl characterisirter Verbindungen dar, welche sich als Zinndiphenyl- und Zinntriphenyl-derivate erwiesen. Jedoch gelang es Aronheim nicht, das Zinn ausschliesslich an aromatische Reste zu binden.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 159, 254.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 194, 145.

Nachdem ich <sup>1)</sup> nun vor einigen Jahren das Silciumtetraphenyl, *m*- und *p*-Siliciumtetratolyl und das Siliciumtetrabenzyl isolirt habe, ferner in Gemeinschaft mit Michaelis <sup>2)</sup> das Triphenylbismuthin entdeckte und neuerdings das Bleitetraphenyl <sup>3)</sup> und *p*-Bleitetratolyl <sup>4)</sup> nebst zahlreichen Derivaten darstellte, schien mir zunächst die Erlangung des Zinntetraphenyls besonders wünschenswerth, da sich durch die Entdeckung dieser Verbindung interessante Analogien für die einzelnen Elemente der Kohlenstoffgruppe ergeben konnten.

#### Zinntetraphenyl, $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ .

Zunächst lag der Gedanke nahe, das Zinntetraphenyl nach der Reaction von Michaelis und Reese, also durch Einwirkung von Natrium auf ein mit wasserfreiem Aether verdünntes Gemisch von Zinntetrachlorid und Chlorbenzol darzustellen. Versuche, welche in dieser Richtung angestellt wurden, führten zu keinem Ergebniss. Auch die Anwendung anderer Verdünnungsmittel wie Ligroïn und Benzol und die Verwendung des diese Reaction beschleunigenden Essigesters ergaben dasselbe negative Resultat <sup>5)</sup>. Daher schien mir ein Zurückgreifen auf die Frankland'sche Methode zur Bildung metallorganischer Verbindungen wichtig, da ich mit Hilfe derselben beim Blei und Wismuth so erfolgreich operirt hatte.

Behufs Darstellung des Zinntetraphenyls wurden 500 g Zinnnatriumlegirung (25 pCt. Natrium und 75 pCt. Zinn) mit 600 g Brombenzol unter Zusatz von 25 ccm Essigester in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben ganz allmählich im Oelbade angewärmt. Gegen 70° beginnt bereits die Einwirkung des Brombenzols auf die sehr leicht zu pulvernde Legirung. Um die Reaction ganz zu vollenden, wurde der Kolbeninhalt während 30 Stunden auf Siedetemperatur gehalten, während welcher Zeit derselbe zu einer dickflüssigen braunen Masse umgewandelt ist. Diese wird durch mehrfach wiederholtes Auskochen mit Benzol in Lösung gebracht; die beim Erkalten sich ausscheidende gelbliche Substanz bildet das rohe Zinntetraphenyl. Auf diese Weise ergab sich eine Ausbeute von etwa 100 g Rohproduct. Um die reine Verbindung zu gewinnen, musste das Rohproduct mit Benzol unter Zusatz von Thierkohle längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt werden. Diese Entfärbung mit nachfolgendem Umkrystallisiren wurde so lange

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1542 und XIX, 1012.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 54.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 716 und 3331.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXI, 3425.

<sup>5)</sup> Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass die Einwirkung von Titanetetrachlorid auf Chlorbenzol und Natrium auch mehrfach von mir versucht wurde, ohne jedoch zu einem Ergebniss zu führen.

wiederholt, bis die abfließende Mutterlauge ganz farblos war, was durch 10—12malige Reinigung zu erreichen ist. Das so resultirende weisse Krystallpulver ist aber noch nicht analysenrein, ähnlich, wie die analog constituirten Silicium- und Bleiverbindungen erhält man zu hohe Werthe für Kohlenstoff bei der Analyse desselben. Um die Substanz von diesen noch anhaftenden Verunreinigungen zu befreien, wurde sie in vielem Aether gelöst und das ausgeschiedene weisse Pulver aus Chloroform umkrystallisirt. Diese kleinen farblosen Prismen sind nun das reine Zinntetraphenyl, wie aus der weiter unten folgenden Analyse hervorgeht.

Bei Anwendung einer Zinnnatriumlegirung mit 25 pCt. Natrium entsteht nur Zinntetraphenyl, während bei Benutzung einer an Natrium ärmeren der Verlauf der Reaction ein etwas anderer ist, besonders dann, wenn das Brombenzol noch verdünnt wird. 250 g Zinnnatrium, welches 15 pCt. Natrium enthält, wurde mit 200 g Brombenzol und 120 g Toluol unter Zusatz von 10 ccm Essigester während 30 Stunden erwärmt und das Reactionsproduct, wie oben angegeben, gereinigt. Die aus Benzollösung abgeschiedenen Krystalle stellten kein einheitliches Product dar. Sie wurden daher abermals gelöst und der fractionirten Krystallisation unterworfen.

Die zunächst krystallisirende Portion I bestand fast aus reinem Zinntetraphenyl und zeigte einen Schmelzpunkt von 223—224°; sie betrug etwa  $\frac{4}{5}$  der Gesammtmenge.

Portion II enthielt auch noch bedeutende Mengen von Zinntetraphenyl und schmolz bei 210—215°.

In Portion III war auch noch Zinntetraphenyl vorhanden, ihr Schmelzpunkt lag bei 201—203°.

Da nur wenig von den beiden letzten Fractionen zu meiner Verfügung war, so musste die Untersuchung der bei dieser Reaction auftretenden Nebenproducte einstweilen unterbleiben.

Die Analyse des Zinntetraphenyls gestaltet sich wie folgt:

Ber. für $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	Gefunden
C 67.65	67.33 pCt.
H 4.71	4.84 „
Sn 27.64	27.67 „

0.1927 g Substanz gaben 0.4754 g Kohlensäure und 0.0838 g Wasser.

0.4242 g Substanz gaben 0.1491 g Zinnoxid.

Das Zinntetraphenyl bildet dünne farblose Prismen; werden dieselben dicker, so verlieren sie ihre Durchsichtigkeit. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 225—226°. Beim Erhitzen tritt Verflüchtigung ohne Zersetzung ein; der Siedepunkt des Körpers liegt oberhalb 420°. Gegen Lösungsmittel verhält sich das Zinntetraphenyl ähnlich wie die betreffenden Silicium- und Bleiverbindungen; es löst sich leicht in siedendem Benzol, Eisessig, Chloroform und

Schwefelkohlenstoff, während in der Kälte nur wenig von diesen Lösungsmitteln aufgenommen wird. In Alkohol und Aether ist der Körper nur sehr schwer löslich, in Petroleumäther unlöslich. An der Luft verbrennt die Verbindung unter Ausscheidung von Zinnoxid.

Ueber die krystallographische Untersuchung theilt mir Herr Dr. Düsing, welcher dieselbe im Laboratorium des Herrn Prof. Arzruni ausführte, Folgendes mit.

»Farblose, meist lang prismatische Krystalle des tetragonalen Systems. Beobachtet wurden nur (111) und (100). Als Mittel von vier ziemlich stark schwankenden Werthen wurden erhalten  $111:010 = 70^{\circ}3.5'$ , woraus sich das Axenverhältniss  $a:c = 1:0.3893$  ergibt. Alle Krystalle sind von gleichem Habitus wie diejenigen von Siliciumtetraphenyl und mit demselben isomorph; denn Siliciumtetraphenyl besitzt das Axenverhältniss  $a:c = 1:0.43969$  und die Neigung  $111:010 = 68^{\circ}4.5'$ . Auch ist es isomorph mit Bleitetraphenyl, dessen Axenverhältniss  $a:c = 1:0.3808$  ist. Die Axenverhältnisse stehen also in der dem periodischen System entsprechenden Reihenfolge und die der beiden Blei- und Zinnverbindungen stehen einander näher als dem der Siliciumverbindungen, was ebenfalls dem periodischen Gesetz entspricht. Spaltbarkeit war bei den Krystallen des Zinntetraphenyls nicht zu bemerken.«

#### Einwirkung der Halogene auf Zinntetraphenyl.

Fügt man zu einer Auflösung des Zinntetraphenyls in Schwefelkohlenstoff eine Lösung von Brom in demselben Lösungsmittel, so entfärbt sich letztere sofort. Um den Verlauf der Reaction genau festzustellen, wurde zu einer bekannten Menge der Phenylverbindung eine solche Menge von Brom allmählich eingetragen, als der Gleichung



entspricht. Hierauf wurde der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und die Destillation dann im Vacuum beendet.

Es gingen zwei Producte über, deren erstes sich als Brombenzol erwies, während die Analyse des höher siedenden Antheils gut stimmende Zahlen für Zinddiphenylbromid ergab und dessen Eigenschaften mit denen, welche Aronheim angiebt, übereinstimmen. Nur möchte ich zur Ergänzung der Eigenschaften des Zinnphenyldibromids hinzufügen, dass dasselbe im Vacuum unzersetzt destillirbar ist und gegen  $230^{\circ}$  siedete bei einem Druck von 42 mm.

Die Einwirkung des Chlors auf das Zinntetraphenyl verläuft in gleicher Weise, wohingegen Jod nicht auf dasselbe einwirkt, was nach Aronheim's Versuchen allerdings vorausszusehen war.

Aachen, im Oktober 1889.