

97. Erich Krause: Vereinfachte Darstellung von Triarylzinnhalogeniden.

[Aus dem Anorganischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 18. März 1918.)

Als Ausgangsmaterial für mehrere Untersuchungen waren größere Mengen von Triarylzinnmonohalogeniden erforderlich. Von diesen ist bisher das Triphenylzinnchlorid von Aronheim¹⁾ aus Diphenylzindichlorid durch Behandlung mit Natriumamalgam, Ammoniak bei höherer Temperatur oder salpetriger Säure dargestellt worden. Diese sämtlichen Methoden, die schon an sich ganz unrationell und nur ein Notbehelf sind, liefern, abgesehen von der zum Teil recht unbequemen Ausführung, sehr schlechte Ausbeuten.

Ich versuchte nun, die Triarylzinnbromide durch direkte Bromierung der Zinntetraaryle zu gewinnen, ein Verfahren, nach dem bisher nur Diarylzindihalogenide hergestellt worden sind²⁾. Es zeigte sich jedoch, daß auch bei möglichst gemäßigter Einwirkung des Broms, wie beim Bromieren von Suspensionen³⁾ der Zinntetraaryle in indifferenten organischen Flüssigkeiten mit der berechneten Menge Brom unter mechanischem Rühren bei der niedrigst möglichen Temperatur⁴⁾, bei der überhaupt eine Einwirkung stattfindet, stets hauptsächlich Dibromid neben nur sehr wenig Triarylzinnmonobromid entsteht, während fast die Hälfte des Ausgangsmaterials unverändert bleibt. Der Grund hierfür liegt wohl nur zum Teil in der Schwerlöslichkeit der Zinnaryle, wodurch eine weitere Einwirkung des Broms auf das schon gebildete, leicht lösliche Monobromid begünstigt wird. Die Hauptursache scheint zu sein, daß die beiden unteren Temperaturgrenzen, bei denen Mono- und Dibromid überhaupt entstehen können, einander sehr nahe liegen, so daß man praktisch nicht, wie bei der Substitution von Alkylgruppen durch Brom in den Zinnalkylen, bei denen jene Grenzen weiter auseinanderliegen, allein durch Festlegen der Temperatur auf einen geeigneten Punkt die Bildung des Dibromids gänzlich vermeiden kann. Derselbe auffallende Unterschied zwischen dem Verhalten der Aryl- und Alkylverbindungen bei der Einwirkung von Brom findet sich auch beim Blei⁵⁾.

Ich fand nun, daß die genannten Schwierigkeiten merkwürdigerweise so gut wie vollständig behoben werden, wenn die Bromierung

¹⁾ A. 194, 171; B. 12, 509 [1879]. ²⁾ Polis, B. 22, 2918 [1889].

³⁾ Die Schwerlöslichkeit der Zinntetraaryle bei den notwendigen niedrigen Temperaturen erlaubt nur das Arbeiten mit größtenteils suspendiertem Material.

⁴⁾ Unterhalb -8° erfolgt keine merkliche Reaktion.

⁵⁾ Grüttner und Krause, B. 50, 575 [1917].

in Pyridin vorgenommen wird. Bei genauer Befolgung der unten gegebenen Vorschrift, die ebenso wie für die Phenylverbindungen auch für die anderen Arylverbindungen anwendbar ist, erhält man die Triarylzinnmonohalogenide mühelos in Ausbeuten von 90—95% der Theorie. Die glatte Abtrennung des nur in sehr geringer Menge nebenher entstehenden Diphenylzinn dibromids, sowie die Darstellung der übrigen Triphenylzinnhalogenide gelingt sehr bequem über das im Gegensatz zum Diphenylzinn dihydroxyd in Äther leicht lösliche Triphenylzinnhydroxyd, das durch Schütteln der ätherischen Lösung des Triphenylzinnbromids mit Lauge leicht erhältlich ist.

Darstellung von Triphenylzinnhalogeniden.

85.4 g (0.2 Mol.) Zinntetraphenyl werden in 700 g heißem Pyridin gelöst und die Lösung unter mechanischem Rühren durch Einstellen in Eis möglichst rasch abgekühlt. Man erhält so das Zinntetraphenyl, das größtenteils aus der Lösung wieder ausfällt, als Suspension sehr feiner Krystalle in einer für die Umsetzung besonders geeigneten Form. Nunmehr wird unter ständigem Rühren mit einem nach unten offenen Wittschen Rührer eine Lösung von 32 g Brom in 150 g durch Einwerfen von fester Kohlensäure auf etwa -48° (korr.) (Schmp. des käuflichen Pyridins) abgekühltem Pyridin in etwa 6 Portionen im Verlaufe von $2\frac{1}{2}$ Stunden eingetragen. Während der Dauer der Operation verschwindet das suspendierte Zinntetraphenyl allmählich, und am Schluß hat man bei richtigem Verlauf eine klare, blaßgelbe Lösung. Nunmehr wird das Pyridin aus einem Ölbade bis zu einer Badtemperatur von 175° abdestilliert und so unverändert wiedergewonnen. Schließlich erhält man zweckmäßig noch kurze Zeit im Vakuum, um auch das bei der Reaktion entstandene Brombenzol völlig zu entfernen. Der dickflüssige, braungefärbte Rückstand wird vor dem Erstarren in Äther gelöst und im Scheidetrichter mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei mit dem letzten Pyridin die gesamten färbenden Verunreinigungen in die Salzsäure gehen. Die nötigenfalls von einigen Flöckchen unveränderten Zinntetraphenyls abfiltrierte, fast farblose Ätherlösung wird zur Beseitigung etwa vorhandener geringer Mengen von Dibromid zweimal mit 30-proz. Lauge geschüttelt und filtriert. Das nunmehr von allen Nebenprodukten gereinigte Hydroxyd, das in der Lösung in einer Ausbeute von 90—95% der Theorie enthalten ist, wird mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure¹⁾ in die Halogenverbindungen verwandelt, die durch Umlösen aus warmem Äther ganz rein gewonnen werden.

¹⁾ Diese muß nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ansäthern von ihrem Jodgehalt befreit werden.

Triphenylzinnchlorid krystallisiert aus warmer, eingөгnger Ätherlösung in farblosen, derben, schön ausgebildeten, teils oktaedrisch, teils prismatisch erscheinenden Krystallen; beim Verdunsten der Ätherlösung entstehen strahlenförmige Mosaiken. Zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther den von Aronheim¹⁾ angegebenen Schmp. 106° (unkorr.). Sehr leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Siedet unter vermindertem Druck unzersetzt: Sdp._{13.5} = 240° (unkorr.).

1.5252 g Sbst.: 0.5498 g AgCl.

C₁₈H₁₅SnCl (385.6). Ber. Cl 9.20. Gef. Cl 8.92.

Triphenylzinnbromid bildet millimetergroße, gut ausgebildete, pyramidal begrenzte Säulen oder Oktaeder, beim Verdunsten der Lösungen farnkrautähnliche Krystallgruppierungen. Löslichkeitsverhältnisse wie beim Chlorid. Schmp. 120.5° (unkorr.) zu klarer, farbloser Flüssigkeit; Sdp._{13.5} = 249° (unkorr.); das ohne sichtbare Zersetzung destillierte, völlig farblose Produkt besitzt jedoch einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt (117°, unkor.), ein Beweis einer spurenweisen Veränderung.

0.3112 g Sbst.: 0.5726 g CO₂, 0.1001 g H₂O. — 0.3074 g Sbst.: 0.1334 g AgBr.

C₁₈H₁₅SnBr (430.0). Ber. C 50.23, H 3.52, Sn 27.67, Br 18.59.

Gef. » 50.18, » 3.60, » — , » 18.47:

Triphenylzinnjodid: große, schneeweiße, vierseitige, monokline Prismen. Zeigte anfangs Schmp. 114—116°, der nach dreimaligem Umkrystallisieren auf den endgültigen Wert 121° (unkorr.) stieg. Weiteres Umkrystallisieren änderte nichts mehr. Auch die niedriger schmelzenden Präparate waren analysenrein. Sdp._{13.5} = 253° (unkorr.) ohne sichtbare Zersetzung, doch hatte das farblose Destillat den etwas erniedrigten Schmelzpunkt 115°.

0.3862 g Sbst.: 0.1892 g AgJ.

C₁₈H₁₅SnJ (477.0). Ber. J 26.61. Gef. J 26.48.

¹⁾ l. c.