

9. Methylen-anhydrobasen aus α, γ -Dimethyl-chinolin- und Lepidin-jodäthylat.

Aus der ätherischen Lösung der Anhydrobase aus α, γ -Dimethyl-chinolin-jodäthylat wurde erhalten ein Phenylsenföf-Additionsprodukt $C_{20}H_{20}N_2S$ in rhombenförmigen, rotbraunen Krystallen, Schmp. 145° , und gelbe, prismatische Nadeln einer Phenylisocyanat-Verbindung $C_{20}H_{20}ON_2$ vom Schmp. 207^{14}).

Zersetzt man Lepidin-jodäthylat mit starkem Alkali und nimmt die gelbe Base in Äther auf, so erhält man auf Zusatz von Phenylsenföf bzw. von Phenylisocyanat krystallisierte Additionsprodukte. Sie wurden nicht näher untersucht.

10. Dihydrochinolinbasen mit längerer Seitenkette.

Ein Gemenge von 2-Äthyl- und 4-Äthyl-chinolin, erhalten durch Erhitzen von Chinolin-jodäthylat auf 280 – 290° , wurde durch Destillation in zwei Fraktionen zerlegt, die zwischen 240° und 260° bzw. 260° und 280° siedeten. Die niedriger siedende Fraktion enthält vorzugsweise das 2-Äthyl-chinolin, die höher siedende vorzugsweise das 4-Äthyl-chinolin. Die beiden Präparate wurden durch Erhitzen mit Jodäthyl in die Jodäthylate verwandelt und diese in rohem Zustande durch Natronlauge zersetzt. Aus den ätherischen Extrakten der beiden Proben wurden mit Phenylsenföf und Phenylisocyanat keine krystallisierenden Reaktionsprodukte, sondern nur harzige Massen gewonnen. Auch mit α -Isopropyl-chinolin-jodmethylat verlief der Versuch völlig negativ. Hier konnte auf Zusatz von Phenylsenföf zur ätherischen Lösung der Anhydrobase nicht einmal eine Änderung des Farbtons beobachtet werden, die sonst stets den Eintritt der Reaktion anzeigt, und mit Phenylsenföf entstand nur eine schmierige Abscheidung.

Durch besondere Kontrollversuche wurde schließlich noch festgestellt, daß auch die ätherische Lösung der Pseudobase aus Chinolin-jodmethylat mit den beiden Reagenzien keine analogen krystallisierten Additionsprodukte zu liefern vermag.

95. Erich Krause und Rudolf Pohland: Dicyclohexyl-zinn, Hexacyclohexyl-distannan und andere Cyclohexyl-zinnverbindungen.

(Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.)

(Eingegangen am 24. Dezember 1923.)

Unsere Untersuchungen über ungesättigte aromatische Blei¹⁾ und Zinnverbindungen²⁾ haben wir nunmehr auch beim Zinn auf die Cyclohexyl-derivate ausgedehnt, um den Vergleich der Zinnaryle mit den Bleiarylen möglichst vollständig zu gestalten.

Die Einwirkung von wasserfreiem Zinnchlorür auf Cyclohexyl-magnesiumbromid lieferte Dicyclohexyl-zinn als leuchtend gelbes, in Benzol mit intensiv rotgelber Farbe lösliches Pulver. Eine Umlagerung zum Hexacyclohexyl-distannan wie bei der Phenylverbindung ließ sich hier nicht erzielen. Offenbar wird dies durch die von der Hydrierung bewirkte räumliche Vergrößerung der aromatischen Gruppe in ähnlicher Weise verhindert wie durch Substitution mit Seitenketten bei den höher molekularen Zinndiarylen. Die Darstellung des Hexacyclohexyl-distannans ge-

¹⁴⁾ Bezügl. der Analysen vergl. Anm. 13 zu S. 531.

¹⁾ E. Krause und M. Schmitz, B. 52, 2165 [1919]; E. Krause, B. 54, 2060 [1921]; E. Krause und G. G. Reißaus, B. 55, 888 [1922].

²⁾ E. Krause und R. Becker, B. 53, 173 [1920].

lang jedoch leicht durch Reduktion von Tricyclohexyl-zinnbromid mit Natrium in Xylol-Lösung. Der neue Körper gleicht dem Tricyclohexyl-blei hinsichtlich der Krystallform ganz auffällig, doch ist die Zinnverbindung farblos. Die Molekulargewichts-Bestimmungen ergaben in konz. Lösung Werte, die auf die Formel $[(C_6H_{11})_3Sn]_2$ passen; die Verbindung in festem Zustande hat also zum mindesten bi-molekulares Gefüge. In verd. Lösungen ist hingegen nach den Molekulargewichts-Bestimmungen die einfach-molekulare Form anzunehmen³⁾.

Besonderes Interesse besitzt die Beobachtung, daß bei der Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Cyclohexyl-magnesiumbromid neben Tetracyclohexyl-zinn, dessen ausschließliche Bildung man erwarten sollte, beträchtliche Mengen Hexacyclohexyl-distannan entstehen. Das Cyclohexyl-magnesiumbromid wirkt also hier zum Teil reduzierend, wofür sich auch in der neueren Literatur⁴⁾ Beispiele finden.

Die Entfaltung dieser reduzierenden Wirkung im vorliegenden Falle und die besondere Neigung zur Bildung des Hexacyclohexyl-distannans bzw. Abneigung zur Bildung des Tetracyclohexyl-zinns möchten wir auch hier wie bei den entsprechenden Bleiverbindungen⁵⁾ in der Hauptsache sterischen Ursachen zuschreiben. Die im Hexacyclohexyl-distannan gegebene Anordnung der Atomgruppen ist eben eine besonders günstige, die eine lückenlose Ausfüllung des zur Verfügung stehenden Raumes ermöglicht⁶⁾. Das günstige Aneinanderpassen⁷⁾ der um die beiden Zinnatome herumgeordneten Cyclohexylgruppen ist jedenfalls hier als wesentlichster von den die Beständigkeit beeinflussenden Faktoren einzusetzen.

Weiterhin scheint die Haftfestigkeit der Cyclohexylgruppe am Metallatom an sich im Gegensatz zu der Phenylgruppe ganz besonders groß zu sein. So kann das Tetracyclohexyl-zinn bei Einhaltung der richtigen Temperatur leicht zum Monobromid bromiert werden, was beim Tetraphenyl-zinn nur unter Benutzung unserer Pyridin-Bromierungsmethode⁸⁾ gelingt. Die Cyclohexylgruppe verhält sich in ihrer Haftfestigkeit am Blei- bzw. Zinnatom wie eine hochmolekulare aliphatische Gruppe und unterscheidet sich von dieser sonst nur dadurch, daß durch den Ringschluß das Krystallisationsvermögen entwickelt bzw. der Schmelzpunkt gesteigert wird, während die Phenylgruppe bezüglich des Verhaltens bei der Bromierung des

³⁾ Wir beabsichtigen, eine umfassende Untersuchung über das Molekulargewicht der Hexaaryl-distannane auszuführen.

⁴⁾ K. Heß und H. Reinboldt, B. 54, 2043 [1921], dort weitere Literaturstellen; vergl. bes. C. r. 139, 345, 346 [1904], 141, 301 [1905].

⁵⁾ E. Krause, B. 54, 2060 [1921].

⁶⁾ Hierzu paßt auch gut die auffallende Schwerlöslichkeit der Verbindung.

⁷⁾ vergl. die Störungen, die durch Hinderung des Zusammenpassens infolge Unsymmetrie eintreten: E. Krause und M. Schmitz, B. 52, 2150 [1919].

⁸⁾ E. Krause, B. 51, 912 [1918]. Dies Verfahren hat neuerdings in modifizierter Weise K. W. Rosenmund, B. 56, 1262, 2042 [1923], zur gemäßigten Bromierung organischer Verbindungen benutzt. Gegenüber unseren Prioritätsansprüchen, B. 56, 1801 [1923], will Hr. Rosenmund geltend machen, unser Verfahren sei bereits vor uns (C. 1908, II 153) bekannt gewesen. Dies trifft keinesfalls zu, da in der zitierten Stelle Pyridin nur als Katalysator dient, um Bromierungen einzuleiten, ohne daß von einer gemäßigten Bromierung überhaupt die Rede ist. Unsere Priorität bleibt also in vollem Umfang erhalten.

Zinn oder Blei-tetraphenyls einem sekundären aliphatischen Radikal nahesteht⁹⁾).

Die aus einigen flüssigen, der refraktometrischen Untersuchung zugänglichen Tricyclohexyl-zinnalkylen abgeleiteten Werte für die Atomrefraktion des Zinns stehen den aus den Konstanten der entsprechenden Phenylverbindungen und aus dem Tetraisoamyl-zinn abgeleiteten nahe; die Cyclohexyl-zinn-Bindung zeigt also optisch keine Exaltation.

Tetracyclohexyl-zinn und einige Dihalogensubstitutionsprodukte waren bereits von G. Grüttner¹⁰⁾ dargestellt worden, jedoch waren die Präparate nicht rein, so daß wir größtenteils andere Ergebnisse erhielten.

Beschreibung der Versuche.

Das als Ausgangsmaterial dienende Cyclohexylbromid stellten wir z. T. nach der Vorschrift von Freundler und Diamond¹¹⁾ aus Cyclohexanol¹²⁾ und Phosphortribromid her. Die Ausbeute¹³⁾ betrug über 95% der Theorie, wenn nach Stehenlassen des Reaktionsproduktes über Nacht noch 15–20 Min. im siedenden Wasserbade erwärmt wurde. Das kaum gefärbte Rohprodukt siedete unter 13.5 mm Druck fast ohne Rückstand scharf bei 52.5⁰ (unkorr.). Destillation bei gewöhnlichem Druck ist wegen der hierbei eintretenden geringen Bromwasserstoff-Abspaltung nicht zu empfehlen.

Wir benutzten eine bei einer nochmaligen Destillation einer größeren Menge erhaltene Mittelfraktion, um die Konstanten des Cyclohexylbromids¹⁴⁾ neu zu bestimmen:

$d_4^{16.8}$ (Vak.) = 1.3348; $n_{H\alpha}$ = 1.49461, n_D = 1.49758, $n_{H\beta}$ = 1.50516, $n_{H\gamma}$ = 1.51135 bei 16.8⁰

Mol.-Refr. Ber. $MR_{H\alpha}$ = 35.30, MR_D = 35.47, $MR_{H\beta}$ = 35.89, $MR_{H\gamma}$ = 36.29.

» Gef. » = 35.59, » = 35.77, » = 36.28, » = 36.61.

Einen anderen Teil des Cyclohexylbromids gewannen wir in ebenfalls guter Ausbeute durch Sättigen von geschmolzenem Cyclohexanol mit HBr-Gas, längeres Stehenlassen bei Zimmertemperatur, erneutes Einleiten von Bromwasserstoff und schließliches Erhitzen im Druckrohr auf 100⁰¹⁵⁾.

Das teilweise von uns ebenfalls als Ausgangsmaterial benutzte Cyclohexylchlorid, das in bekannter Weise durch Erhitzen von Cyclohexanol mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 100⁰ bereitet wurde, zeigte nach sorgfältiger Reinigung die folgenden Konstanten:

Sdp.₇₆₀ = 141⁰ (unkorr.); $n_{H\alpha}$ = 1.46007, n_D = 1.46264, $n_{H\beta}$ = 1.46856, $n_{H\gamma}$ = 1.47358 bei 20.3⁰; $d_4^{20.3}$ (Vak.) = 1.0000.

Mol.-Refr. Ber. $MR_{H\alpha}$ = 32.43, MR_D = 32.57, $MR_{H\beta}$ = 32.94, $MR_{H\gamma}$ = 33.24.

» Gef. » = 32.47, » = 32.63, » = 32.99, » = 33.29.

⁹⁾ G. Grüttner und E. Krause, B. 50, 574 [1917].

¹⁰⁾ B. 47, 3260 [1914].

¹¹⁾ C. 1905, II 1429; C. r. 141, 593 [1905].

¹²⁾ Der Direktion der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik danken wir für die liebenswürdige Überlassung einer größeren Menge dieser sehr kostbaren Substanz auch an dieser Stelle.

¹³⁾ Bei Freundler und Diamond mit 68% angegeben; da die genannten Autoren nur in der Kälte gearbeitet haben, ist die geringere Ausbeute verständlich.

¹⁴⁾ Die spez. Gewichte von Cyclohexylbromid und -chlorid sind schon von vielen Seiten bestimmt worden, seltener die übrigen Konstanten (C. 1909, II 2147; Soc. 73, 941, 947, 77, 373; A. 802, 11; C. r. 137, 241; C. 1907, I-1695).

¹⁵⁾ Das Zuschmelzen von Schießrohren, die konz. Chlor- oder Bromwasserstoffsäure enthalten, ist bekanntlich bei manchen Glassorten recht schwierig, weil die Dämpfe des Halogenwasserstoffs, die auch bei Eiskühlung spurenweise entweichen, rasches »Entglasen« bewirken. Wir konnten das Entglasen vollkommen ver-

Tetracyclohexyl-zinn, $(C_6H_{11})_4Sn$.

Aus 250 g (192 ccm) Cyclohexylbromid oder 182 g (182 ccm) Cyclohexylchlorid wird in gewohnter Weise die Magnesiumverbindung hergestellt. Nach Beendigung der sichtbaren Reaktion wird 2 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht, von Mg-Resten abgegossen und mit 300 ccm reinem, über Natrium destilliertem Benzol versetzt. In die Mischung läßt man unter Kühlung mit Eiswasser und mechanischem Rühren 75 g Zinntetrachlorid, verdünnt mit 200 ccm trockenem Benzol, langsam eintropfen. Trotz der lebhaften Reaktion ist die Umsetzung zunächst unvollkommen und muß durch 3-stdg. Kochen am Rückflußkühler vervollständigt werden. Hierauf wird nach dem Abkühlen vorsichtig Eiswasser zugefügt, wobei man die basischen Mg-Salze durch Zusatz von 5-proz. Salzsäure in Lösung bringt. Die Benzol-Äther-Schicht wird abgehoben und nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium bis auf etwa 35 ccm eingeeengt. Beim Erkalten, wie auch schon beim Einengen der Lösung, scheiden sich Krystalle in reichlicher Menge aus, die scharf abgesaugt und nochmals aus Benzol unter Zusatz von absol. Alkohol umkrystallisiert werden.

Das so erhaltene, im folgenden als »Rohprodukt« bezeichnete Präparat ist jedoch keineswegs einheitlich und schmilzt auch nach wiederholtem Umkrystallisieren nicht scharf. Läßt man die Substanz aus der heißen benzolischen Lösung unter dem Mikroskop auskrystallisieren, so erblickt man zuerst Krystalle von sechseckigem Umriß, die dem später beschriebenen Hexacyclohexyl-distannan angehören. Danach bilden sich erst die Krystalle der Tetraverbindung in Gestalt rechteckiger Täfelchen, die sich allmählich zu sternförmigen Gebilden vergrößern und schließlich zu rundlichen Körnern verwachsen. Der Gehalt des Rohproduktes an Chlor sowie an Brom beweist außerdem die Anwesenheit der Cyclohexyl-zinnhalogenide, die sich auch aus der Mutterlauge in reichlicher Menge isolieren lassen.

Eine Reinigung des Rohproduktes durch fraktionierte Krystallisation führt nur unter großen Substanzverlusten zur reinen Tetraverbindung. Wir haben deshalb aus dem Rohprodukt zunächst das Monobromid (s. später) dargestellt, das beim Bromieren sowohl vom Hexacyclohexyl-distannan wie vom Tetracyclohexyl-zinn geliefert wird und deshalb leicht frei von Nebenprodukten erhalten werden kann. Aus dem reinen Bromid entsteht durch nochmalige Umsetzung mit Cyclohexyl-magnesiumbromid das reine Tetracyclohexyl-zinn. Dieses krystallisiert aus heißem Benzol in kleinen, farblosen, quadratischen Plättchen, die dem Tetracyclohexyl-blei sehr ähnlich sind. Wahrscheinlich sind auch diese beiden Verbindungen miteinander isomorph. Charakteristisch für die Zinnverbindung ist die Neigung zur Bildung eigenartiger Zwillingsformen. Die quadratischen Tafeln wachsen bei weiterem Eindunsten der Flüssigkeit scheinbar an den Ecken weiter, und es entstehen 4-fache Sterne, die oft mit »Ätzfiguren« bedeckt sind. Bei noch weiter gehender Krystallisation werden die bisher durchsichtigen Gebilde blind. Die merkwürdigen Erscheinungen bei der Krystallisation sind möglicherweise auf eine intermediäre Bildung von Benzol-Additionsprodukten zurückzuführen.

meiden, indem wir den oberen Teil des fertig gefüllten Rohres nach der üblichen Reinigung noch mit einem mit gepulvertem gebranntem Kalk bestäubten Lappen auswischen und etwas unterhalb der Schmelzstelle einen ebenfalls mit Kalkpulver bestäubten Bausch Glaswolle anbrachten. Vielleicht ist dieser Kunstgriff noch nicht jedem Fachgenossen geläufig.

Die reine Verbindung schmilzt nach ganz kurzem Sintern bei 263—264° (unkorr.)¹⁶⁾; bei ungefähr 290° entsteht eine gelbliche Trübung, bei 307° (unkorr.) tritt plötzlich unter Dunkelgraufärbung Zinn-Abscheidung ein. Tetracyclohexyl-zinn ist in reinem Zustande geruchlos, luftbeständig und beliebig haltbar. Es ist sehr wenig löslich in heißem absol. Alkohol und krystallisiert daraus beim Abkühlen in kleinen seestern-artigen Krystallgebilden. Die Verbindung ist mäßig löslich in warmem Äther, leicht in heißem Benzol, weniger in kaltem.

Es lösen 100 g: C_6H_6 6.25 g, C_2H_5OH 0.086 g bei 30,2°

0.1839 g Sbst.: 0.4297 g CO_2 , 0.1640 g H_2O . — 0.1969 g Sbst.: 0.0664 g SnO_2 .

$C_{24}H_{44}Sn$ (451.05). Ber. C 63.85, H 9.83, Sn 26.32. Gef. C 63.73, H 9.98, Sn 26.57.

Dicyclohexyl-zinn, $(C_6H_{11})_2Sn$.

Aus 40 g Cyclohexylbromid, 150 ccm absol. Äther und 7 g Mg-Spänen wird die Magnesiumverbindung hergestellt. Durch 3-stdg. Kochen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade ist Sorge zu tragen, daß alles Bromid umgesetzt ist. Hierauf wird vom unverbrauchten Magnesium abgossen und mit 200 ccm über Natrium getrocknetem, reinem Benzol versetzt. Der Benzol-Zusatz ist für den vollständigen Umsatz wichtig, weil sich das Dicyclohexyl-zinn sonst teilweise ausscheidet, das Zinnchlorür umhüllt und so die weitere Reaktion verzögert. Nunmehr werden im Stickstoff-Strom unter lebhaftem Rühren ohne Kühlung 9 g staubfein gepulvertes, wasserfreies Zinnchlorür¹⁷⁾ in kleinen Portionen schnell hintereinander eingetragen. Die Lösung erwärmt sich und färbt sich intensiv gelbbraun. Nach 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade unter Rühren in einer Stickstoff-Atmosphäre wird vorsichtig mit 100 ccm Eiswasser zersetzt. Um eine glatte Trennung der Schichten zu erreichen, erwärmt man zweckmäßig wieder im Wasserbade. Die unter Stickstoff abgetrennte und 2-mal mit Wasser gewaschene, tief dunkel orange-rote Benzol-Äther-Schicht wird durch kurzes Schütteln mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Stickstoff-Strom bis auf 10 ccm eingeengt. Hierauf gießt man unter Umrühren in ein Gemisch von 180 ccm absol. Alkohol und 20 ccm absol. Äther¹⁸⁾, wobei das Dicyclohexyl-zinn als leuchtend gelbes, lockeres Pulver ausfällt. Zur weiteren Reinigung wird nochmals in möglichst wenig Benzol gelöst und mit Alkohol-Äther wieder gefällt. Die Verbindung ist jetzt meist analysenrein. Enthält sie doch noch Spuren Halogen, so muß man in absol. Benzol lösen und nochmals mit Cyclohexyl-magnesiumbromid kochen, worauf wie vorhin aufzuarbeiten ist.

Das Absaugen muß im Stickstoff-Strom erfolgen. Noch besser ist es, das Filtrieren überhaupt zu vermeiden, indem man von dem in der Spitze eines Kelchglases gesammelten Niederschlag abdekantiert, den hinterbleibenden Brei aus Äther-Alkohol und der Verbindung auf einen Tonteller gießt und diesen rasch in einen mit Stickstoff

¹⁶⁾ Wir dachten ursprünglich daran, daß hier wie beim Bicyclohexan stereo-isomere Formen des Tetracyclohexyl-zinns auftreten könnten, doch haben sich hierfür bis jetzt noch keine sicheren Anzeichen gewinnen lassen, vergl. W. Schrauth und K. Görig, B. 56, 1900 [1923]: Über die Stereochemie des Bicyclohexans. Vielleicht eignen sich die gut krystallisierenden Cyclohexyl-metallverbindungen für die Trennung etwaiger Stereoisomere.

¹⁷⁾ Es empfiehlt sich, das Zinnchlorür im HCl-Strom vorher zu destillieren.

¹⁸⁾ Der Äther-Zusatz ist notwendig, weil der Alkohol sonst harzige Verunreinigungen mitfällt, die das Absitzen außerordentlich erschweren und das Filtrieren fast unmöglich machen.

gefüllten Exsiccator über Phosphorpentoxyd bringt. Nach 2-stdg. Evakuieren erhält man noch kurze Zeit in einem frisch beschickten Exsiccator im Vakuum.

Das reine Dicyclohexyl-zinn bildet ein intensiv gelbes, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver. Es ist sehr leicht löslich in Benzol, mäßig löslich in Äther, fast unlöslich in absol. Alkohol. Die Lösung in Benzol ist bei sehr starker Verdünnung citronengelb gefärbt, mit einem leichten Stich ins Grünliche; bei steigender Konzentration verschiebt sich die Farbe über dottergelb nach tief dunkel-orangerot. Beim Stehenlassen an der Luft entfärben sich die Lösungen ziemlich bald, wobei ein weißer Niederschlag von Dicyclohexyl-zinnoxid sich abscheidet. Schütteln mit 3-proz. Wasserstoffperoxyd bewirkt ebenfalls sofortige Entfärbung. Bei Luftabschluß sind Lösungen von Dicyclohexyl-zinn im Dunkeln unzersetzbar haltbar; im direkten Sonnenlicht werden die vorher gelbroten Lösungen nach kurzer Zeit tief dunkelbraunrot, die Färbung geht im Dunkeln auch im Verlauf von Monaten nicht zurück.

Die Lösungen von Dicyclohexyl-zinn reduzieren alkohol. Silbernitrat-Lösung auch bei Kühlung mit einer Kältemischung augenblicklich zu schwarzem Metall. Jod-Lösung wird sofort entfärbt und Dicyclohexyl-zinndijodid gebildet, ganz entsprechend verhält sich eine Brom-Lösung (s. unten).

Das feste Dicyclohexyl-zinn ist bei Aufbewahrung in mit Stickstoff gefüllten Einschmelzröhrchen bei Lichtabschluß monatelang haltbar. Auch an der Luft ist es in trockenem Zustande weit beständiger als in Lösung. 0.1708 g nahmen innerhalb 4 Wochen allmählich um 0.0064 g an Gewicht zu und färbten sich dabei fast weiß, während sich für den vollständigen Übergang in das Oxyd eine Gewichtszunahme von 0.0096 g berechnet. Die Oxydation der trocknen Substanz wird durch das Licht stark befördert. Ein in einem lose verschlossenen Gläschen aufbewahrtes Präparat war nach 2 Tagen an den vom Licht getroffenen Stellen der Glaswand fast weiß, im Inneren und an der dem Licht abgekehrten Seite dagegen noch unverändert gelb.

Beim Erhitzen im Röhrchen bei Luftabschluß vertieft sich die gelbe Farbe des Präparates gegen 130° in dunkel-orangegelb; bei 176—178° schmilzt die Substanz zu einer rubinroten Flüssigkeit, die sich beim weiteren Erhitzen zunehmend dunkler färbt und gegen 260° fast undurchsichtig schwarz wird. Bei etwa 285° beobachtet man deutliche Zinn-Abscheidung unter Dunkelgraufärbung.

0.1055 g Sbst.: 0.1909 g CO₂, 0.0744 g H₂O. — 0.2600 g Sbst.: 0.1388 g SnO₂.
C₁₂H₂₂Sn (284.88). Ber. C 50.55, H 7.79, Sn 41.67. Gef. C 50.50, H 7.89, Sn 42.05.

Titration mit chloroformischer Brom-Lösung: 2.0034 g Dicyclohexyl-zinn wurden in 80 ccm Chloroform gelöst und in einer Stickstoff-Atmosphäre bei 0° langsam unter Umschwenken mit chloroformischer Brom-Lösung (0.318 g Br auf 100 ccm) versetzt. Hierbei hellte sich die zunächst satt-orangegelbe Färbung allmählich auf; die Flüssigkeit war vollständig farblos, als 35.22 ccm zugegeben waren. Dies entspricht einem Verbrauch von 1.120 g Br, während sich ein solcher von 1.124 g Br berechnet. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab analysenreines Dicyclohexyl-zinndibromid (s. später).

Mol.-Gew.-Bestimmungen durch Siedepunkterhöhung von Äther.

g Sbst.	g Äther	Konzentration in %	Δ	Mol.-Gew.
0.0176	9.66	0.18	0.013°	296,
0.0275	11.95	0.23	0.017°	286,
0.0612	16.35	0.38	0.025°	316,
0.0523	12.40	0.42	0.029°	307.

Für einfache Moleküle berechnet sich das Mol.-Gew. zu 285.

Beim Erhitzen der rubinroten Lösung von Dicyclohexyl-zinn in überschüssigem Cyclohexylbromid im »Mikroschießrohr«¹⁹⁾ erfolgte bei etwa 140° Entfärbung. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches erhielten wir neben wenig gefärbten Öl (wahrscheinlich Dicyclohexyl) Dicyclohexyl-zinn-dibromid. Die Umsetzung verlief hier anscheinend nicht analog der von Pfeiffer²⁰⁾ beim Diäthyl-zinn verwirklichten: $(C_2H_5)_2Sn + C_2H_5J = (C_2H_5)_3SnJ$, sondern nach der Gleichung: $(C_6H_{11})_2Sn + 2C_6H_{11}Br = (C_6H_{11})_3SnBr_2 + (C_6H_{11})_2$. Das Halogenalkyl wirkt also hier lediglich bromierend unter Bildung von Kohlenwasserstoff in ähnlicher Weise, wie dies Ladenburg²¹⁾ bei der Einwirkung von Äthyljodid auf Zinn-triäthyl feststellte: $2(C_2H_5)_3Sn + 2C_2H_5J = 2(C_2H_5)_3SnJ + C_4H_{10}$ (bei 220°).

Versuch zur Umlagerung des Dicyclohexyl-zinns in Hexacyclohexyl-distannan.

Einige Gramm Dicyclohexyl-zinn wurden in Benzol gelöst und in mit Benzol versetztes Cyclohexyl-magnesiumbromid eingetragen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde die Mischung einige Stunden auf den Siedepunkt des Benzols erhitzt. Hierbei trat keine Zinn-Abscheidung und auch keine Farbänderung ein. Dasselbe negative Resultat erhielten wir beim Ersatz des Benzols durch Xylol.

Hexacyclohexyl-distannan, $(C_6H_{11})_3Sn.Sn(C_6H_{11})_3$.

3 g Tricyclohexyl-zinnbromid (s. später) werden in 120 ccm über Natrium getrocknetem Xylol gelöst und mit einem Stück blankem Natrium (ca. 10-fach berechnete Menge) am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit trübt sich bald infolge Ausscheidung bläulich gefärbten Natriumbromids. Nach 3-stdg. gelinden Sieden ist die Reaktion beendet. Man gießt siedend heiß durch ein Faltenfilter und läßt die sofort beginnende Krystallisation über Nacht sich vollenden. Nach dem Absaugen, je 3-maligem Waschen mit Alkohol und Äther und Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd ist die Substanz analysenrein. Ausbeute bis zu 90 % der Theorie.

Hexacyclohexyl-distannan krystallisiert aus heißem Xylol oder Benzol in sehr gleichmäßig ausgebildeten, regelmäßig sechseckigen Täfelchen, die sich von der entsprechenden Bleiverbindung nur durch das Fehlen jeglicher Färbung unterscheiden. Beim Betrachten der trocknen Verbindung in größerer Menge mit bloßem Auge zeigt die schneeweiße Substanz prächtigen Silberglanz (ähnlich Borsäure). Auch im Oberflächenglanz, der die gelbe Bleiverbindung goldglänzend erscheinen läßt, gleichen sich also Zinn- und Bleiverbindung. Hexacyclohexyl-distannan ist vollkommen luft- und lichtbeständig und ohne Vorsichtsmaßregeln unbegrenzt haltbar. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt es sich erst kurz oberhalb 300°, ohne vorher zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Benzol oder Xylol, leichter in heißem; fast unlöslich in Alkohol und Äther.

Es lösen 100 g: Benzol 0.630 g, Methylalkohol 0.004 g bei 30°.

0.1035 g Sbst.: 0.2234 g CO₂, 0.0836 g H₂O. — 0.2016 g Sbst.: 0.0838 g Sn O₂.

C₁₈H₃₃Sn (368.0). Ber. C 58.70, H 9.04, Sn 32.26. Gef. C 58.87, H 9.04, Sn 32.74.

Mol.-Gew.-Bestimmung (nach K. Rast²²⁾):

0.0644, 0.1477, 0.1743 g Sbst. in 1.1100, 2.0046, 1.6820 g Campher; Δ = 3.5°, 4.0°, 5.5°.

(C₁₈H₃₃Sn)₂. Ber. Mol.-Gew. 736. Gef. Mol.-Gew. 663, 737, 754.

¹⁹⁾ E. Krause und G. G. Reißaus, B. 55, 896 Anm. [1922].

²⁰⁾ C. 1911, II 76; B. 44, 1273 [1911]. ²¹⁾ C. 1871, II 86; B. 4, 19 [1871].

²²⁾ B. 55, 1051, 3727 [1922]. Die Methode hat sich auch für metallorganische Verbindungen gut bewährt.

Mol.-Gew.-Bestimmungen durch Siedepunktserhöhung von Benzol.

g Sbst.	g Benzol	Konzentration in %	Δ	Mol.-Gew.
0.0112	16.2	0.07	0.005°	355,
0.0160	13.4	0.12	0.009°	341,
0.0274	15.5	0.18	0.012°	379,

(ber. 368).

Titration mit benzolischer Jod-Lösung: 0.5622 g Sbst., gelöst in 60 ccm zunächst heißem Xylol, entfärbt bei Zimmertemperatur 31.1 ccm benzolische Jod-Lösung (1.2504 g J auf 200 ccm C_6H_6). Dies entspricht einem Jod-Verbrauch von 0.1944 g, während die Theorie 0.1934 g fordert. Das Reaktionsprodukt lieferte nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck reines Tricyclohexylzinnjodid (s. später).

Tricyclohexyl-zinnbromid, $(C_6H_{11})_3Sn.Br$,

wird erhalten aus Tetracyclohexylzinn (Rohprodukt) und der berechneten Menge Brom in der Eiskälte; als Lösungsmittel dient Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. Das entstandene Cyclohexylbromid wird durch Erhitzen im siedenden Wasserbade bei 15 mm Druck völlig entfernt²³⁾. Das Rohprodukt wird mit wenig kaltem 94-proz. Alkohol angerieben, scharf abgesaugt und 2-mal aus wenig heißem Alkohol umkristallisiert, Schmp. 77° (unkorr.), Zers.-Pkt. etwa 280° unter gelblich-weißer Trübung. Völlig farblose, zentimeterlange, beiderseitig zugespitzte, dicke Prismen, die bisweilen eigenartige »Ätzfiguren« aufweisen. Spielend löslich in Benzol, Chloroform und Äther, leicht in heißem Alkohol, schwerer in kaltem. Fällt aus Alkohol bei zu raschem Abkühlen konz. Lösungen ölig aus, erstarrt jedoch bald beim Stehenlassen in der Kälte unter Krystallbildung. Die Schmelze läßt sich leicht unterkühlen.

0.2368 g Sbst.: 0.0970 g Ag Br (direkt aus salpetersäure-haltiger alkohol. Lösung mit Silbernitrat gefällt).

$C_{18}H_{33}BrSn$ (447.88). Ber. Br 17.84. Gef. Br 17.43.

Tricyclohexyl-zinnjodid, $(C_6H_{11})_3Sn.J$,

wird gewonnen aus dem »Rohprodukt« und der berechneten Menge Jod in benzolischer Lösung bei Zimmertemperatur. Die Reaktion muß zum Schluß durch Erwärmen zu Ende geführt werden. Aufarbeitung wie beim Bromid. Tricyclohexylzinnjodid kristallisiert aus Alkohol in völlig farblosen, doppelbrechenden, länglichen, sechseckigen Tafeln, die sich meist zu fächerartigen Büscheln vereinigen. Bei langsamem Erkalten größerer Mengen der alkohol. Lösung bilden sich bisweilen lange, korallenartige Gewächse von diamantglitzernden Krystallen in der Flüssigkeit, Schmp. 65° (unkorr.). Die Schmelze läßt sich auffallend leicht unterkühlen. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen tritt erst bei etwa 290° (unkorr.) Zersetzung ein unter Bildung einer intensiv gelben Abscheidung; kurz darauf beobachtet man Braunfärbung unter Gasentwicklung und Bildung eines gelben Sublimates.

0.1754 g Sbst.: 0.0822 g AgJ. — $C_{18}H_{33}JSn$ (494.88). Ber. J 25.65. Gef. J 25.33.

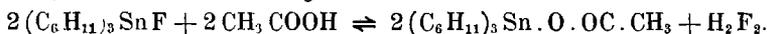
Tricyclohexylzinnjodid färbt sich am Licht allmählich gelblich; im Dunkeln ist es unverändert haltbar. Die Löslichkeitsverhältnisse ähneln denen des Bromids.

²³⁾ Dies ist unbedingt nötig, weil das Cyclohexylbromid das vollständige Auskristallisieren der Verbindung verhindert.

Tricyclohexyl-zinnfluorid, $(C_6H_{11})_3Sn.F$,

erhält man aus dem später beschriebenen Hydroxyd und verd. Flußsäure oder bequemer aus dem Bromid und neutralem Fluorkalium in siedend heißer alkoholisch-wäßriger Lösung. Beiderseits zugespitzte, stark doppelbrechende und farbenzerstreuende Nadelchen.

In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist das Fluorid äußerst schwer löslich, läßt sich also aus diesen nicht umkrystallisieren. Eine Ausnahme bildet Eisessig, in dem die Verbindung besonders in der Hitze beträchtlich löslich ist, wahrscheinlich infolge einer umkehrbaren Reaktion:



Beim Abkühlen erhält man kleine, jedoch wohlausgebildete Prismen von sechsseitiger Begrenzung. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt sich die Verbindung, ohne vorher zu schmelzen, unter Graubraunfärbung gegen 305° (unkorr.).

Fällt man das Tricyclohexyl-zinnfluorid in der Kälte, so erhält man es in so feiner Verteilung, daß es durch die Filter läuft und deswegen sehr schwer isoliert werden kann. Die Analogie der Organozinn-²⁴⁾ und -bleifluoride²⁵⁾, insbesondere der aromatischen, mit den Erdalkalifluoriden scheint sehr weitgehend zu sein.

Es lösen 100 g: C_6H_6 0.15 g, C_2H_5OH 0.096 g bei 30.2° .

0.2650 g Stbst.: 0.0287 g CaF_2 , 0.0497 g $CaSO_4$.

$C_{18}H_{33}F_3Sn$ (386.96). Ber. F 4.91. Gef. F 5.27, 5.23.

Tricyclohexyl-zinnhydroxyd, $(C_6H_{11})_3Sn.OH$,

erhält man durch Schütteln der ätherischen Lösung des Bromids mit überschüssiger 15-proz. Kalilauge. Farblose, regelmäßig ausgebildete, sechsseitige Säulen aus Alkohol, die gelegentlich infolge Lichtbrechungs-Erscheinungen eine zentrale Durchbohrung zu besitzen scheinen, so daß sie unter dem Mikroskop wie Röhrenschießpulver aussehen. Die Substanz schmilzt nicht ganz scharf bei $220-222^\circ$.

0.1940 g Stbst.: 0.0764 g SnO_2 . — $C_{18}H_{34}OSn$ (384.97). Ber. Sn 30.83. Gef. Sn 31.02.

In Anbetracht der Angaben von Aronheim²⁶⁾, daß das Triphenyl-zinnhydroxyd mehrere Hydrate bildet, untersuchten wir Tricyclohexyl-zinnhydroxyd in dieser Hinsicht, indem wir die lufttrockne Substanz, die auch im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur gewichtskonstant geblieben war, in der Fischerschen Trockenpistole über Phosphorpentoxyd im Vakuum der Wasserstrahlpumpe steigenden Wärmegraden aussetzten.

Der Gesamtverlust betrug 0.0281 g, während für den Übergang des Hydroxyds in das Oxyd $(C_6H_{11})_3Sn.O.Sn(C_6H_{11})_3$ 0.0274 g gefordert wird. Letzteres zeigt keine deutliche Krystallstruktur mehr und ist in den üblichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich geworden.

Für das Tricyclohexyl-zinnhydroxyd besteht also die Formel $(C_6H_{11})_3SnOH$ zu Recht. Nunmehr prüften wir auch nach derselben Methode Triphenyl-zinnhydroxyd, das analog der obigen Darstellungsweise gewonnen wurde²⁷⁾. Lange, sechsseitige Prismen aus Alkohol, die an den Endflächen zwei im stumpfen Winkel aneinanderstoßende Fünfecke aufweisen, Schmp. $119-120^\circ$, auch nach wiederholtem Umkrystallisieren. Beim Erhitzen der Substanz nach der obigen Methode war die endliche Ge-

²⁴⁾ E. Krause, B. 51, 1447 [1918]; E. Krause und R. Becker, B. 53, 178, 183, 188 [1920].

²⁵⁾ E. Krause und E. Pohland, B. 55, 1282 [1922]. ²⁶⁾ A. 194, 174.

²⁷⁾ Aronheim erhielt sein Hydroxyd aus Triphenyl-zinnchlorid und Ammoniak als gallertartigen Niederschlag.

wichtsverminderung bei Anwendung von 0.9346 g der Verbindung 0.0252 g (bei 137°). Auch hier war das Oxyd $(C_6H_5)_3Sn \cdot O \cdot Sn(C_6H_5)_3$ entstanden (berechneter Gewichtsverlust 0.0230 g), das in Benzol und Äther fast unlöslich ist.

Die Annahme mehrerer Hydratformen des Triphenyl-zinnhydroxyds ist dadurch hinfällig geworden.

Tricyclohexyl-zinnchlorid, $(C_6H_{11})_3SnCl$.

Aus dem Hydroxyd und verdünnter Salzsäure. Lange, flache, prismatische Stäbchen von rechteckigem Querschnitt, die sich zu einem schnee-weißen, seidigen Filz ineinanderfügen. Bei sehr langsamem Abkühlen erhält man hier wie auch bei dem Bromid zentimeterlange Krystalle, Schmp. 129—130° (unkorr.). Bei etwa 286° (unkorr.) beginnt die Zersetzung unter gelblich-weißer Trübung und Gasentwicklung. Die Löslichkeit des Tricyclohexyl-zinnchlorids ist gegenüber der des Bromids und Jodids allgemein verringert.

0.2013 g Sbst.: 0.0703 g AgCl. — $C_{18}H_{33}ClSn$ (403.42). Ber. Cl 8.79. Gef. Cl 8.64.

Versuch zur Darstellung eines Ammoniakates²⁸⁾: Beim Einleiten von trockenem NH_3 -Gas in die absolut-ätherische Lösung des Chlorids bildete sich allmählich ein flockiger Niederschlag, der abgesaugt und im NH_3 -Strom über Kalk getrocknet wurde. Die Substanz schmolz bei 128° (unkorr.) unter Aufschäumen. Die erhaltenen Analysenwerte waren für eine Verbindung $(C_6H_{11})_3SnCl, 2NH_3$ etwas zu niedrig.

Dicyclohexyl-zinndibromid, $(C_6H_{11})_2SnBr_2$.

Dargestellt durch längeres Kochen von Tetracyclohexyl-zinn mit der berechneten Menge Brom in Chloroform- oder Tetrachlorkohlenstoff-Lösung. Zentimeterlange, farblose, asbestähnliche Nadeln, Schmp. 58° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, weniger in Alkohol und Äther.

Die Angaben von G. Grüttner (l. c.) über diese Verbindung können wir bestätigen; es ist jedoch hinzuzufügen, daß das Dibromid beim längeren Schütteln seiner ätherischen Lösung mit mehrmals erneuertem Wasser vollständig zu dem

Dicyclohexyl-zinndihydroxyd

hydrolysiert wird. Ein basisches Bromid ließ sich hierbei nicht fassen. Schneller bildet sich das Dihydroxyd, bzw. Oxyd, aus den in Lösung befindlichen Dihalogeniden mit 5-proz. Kalilauge. Es bildet ein schneeweißes, amorphes, lockeres Pulver, das in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen färbt es sich gegen 280° (unkorr.) gelblich, sintert von 287° an zusammen und schmilzt unter völliger Zersetzung bei 291° unter Gasentwicklung zu einer bräunlichen Flüssigkeit zusammen.

Dicyclohexyl-zinndichlorid, $(C_6H_{11})_2SnCl_2$,

erhält man durch längeres Erwärmen des Oxyds mit konz. Salzsäure. Es krystallisiert aus Benzin in farblosen, zentimeterlangen, asbestähnlichen, biegsamen Nadeln, die bei 88—89° (unkorr.) schmelzen. Beim Weitererhitzen trübt sich die klare Flüssigkeit bei etwa 220° (unkorr.), kurz darauf erfolgt Gasentwicklung unter Braunfärbung. Das Dichlorid wird ebenso wie das Dibromid durch viel Wasser hydrolysiert; gegen feuchte Luft ist es jedoch wie dieses beständig und läßt sich unzersetzt ohne Vorsichtsmaßregeln aufbewahren.

0.0846 g Sbst.: 0.0665 g AgCl. — $C_{12}H_{22}Cl_2Sn$ (355.8). Ber. Cl 19.93. Gef. Cl 19.45.

²⁸⁾ Cahours, A. 122, 54; Werner und Pfeiffer, Z. a. Ch. 17, 97 [1898].

Dicyclohexyl-zinndifluorid, $(C_6H_{11})_2SnF_2$,

durch Umsatz des Dibromids oder Dichlorids mit der berechneten Menge neutralem Fluorkalium in alkoholisch-wäßriger Lösung. Ein Überschuß an Fluoralkali muß vermieden werden, weil dieser unter Doppelsalzbildung das gefällte Fluorid wieder auflöst. Das Difluorid bildet ein sehr feinkrystallines, weißes Pulver, das in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist mit Ausnahme von heißem Eisessig, der zum Umkrystallisieren dienen kann. Feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die im polarisierten Licht zwar Doppelbrechung, aber wie alle Difluoride im Gegensatz zu den Monofluoriden nur sehr schwaches Farbenspiel zeigen, Schmp. 278° (unkorr.) nach kurzem Sintern.

0.2347 g Sbst.: 0.0544 g CaF_2 . — $C_{12}H_{22}F_2Sn$ (322.88). Ber. F 11.77. Gef. F 11.28.

Dicyclohexyl-zinndijodid, $(C_6H_{11})_2SnJ_2$

wird erst nach mehrstündigem Kochen der Lösung von Tetracyclohexylzinn in einem indifferenten Lösungsmittel mit der berechneten Menge Jod gewonnen. Schneller stellt man das Dijodid her aus Dicyclohexylzinnoxyd und mäßig verd. Jodwasserstoffsäure in der Wärme als zunächst dickes, rotbraunes Öl, das nach Stehen über Nacht zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus absol. Alkohol erhält man die Verbindung analysenrein als schneeweißes, glitzerndes Krystallpulver, Schmp. 42° (unkorr.). Das Dijodid zeigt am ausgeprägtesten die schon erwähnten Erscheinungen des Krystallisationsverzuges bzw. der Unterkühlung.

0.1212, 0.1515 g Sbst.: 0.1052, 0.1314 g AgJ.

$C_{12}H_{22}J_2Sn$ (538.72). Ber. J 47.12. Gef. J 46.92, 46.88.

Die Substanz bleibt beim Erhitzen im geschlossenen Röhrchen klar bis gegen 250°; bei etwa 253° (unkorr.) wird sie gelblich-trübe mit rotem Saum, bei noch höherem Erhitzen allmählich ganz dunkelrot und schließlich oberhalb 300° schwarz.

Tricyclohexyl methyl-zinn, $(C_6H_{11})_3Sn.CH_3$.

Gewonnen durch Umsetzung von Tricyclohexylzinnbromid mit einem großen Überschuß²⁹⁾ von Methyl-magnesiumbromid oder -chlorid analog dem Triphenyl-methyl-zinn³⁰⁾. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb die Verbindung als farbloses, dickes Öl, das nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen bei 15 mm auf 100° analysenrein war. Nach Bestimmung der Konstanten wurde das Tricyclohexyl-methyl-zinn bei 15 mm im Stickstoff-Strom destilliert, wobei ohne jede Zersetzung alles scharf bei 221° (unkorr.) überging. Die Destillation änderte die Konstanten nicht.

Die reine Verbindung bildet ein völlig farbloses, glycerin-ähnliches, viscoses Öl, das sich auch bei starker Abkühlung nicht zur Krystallisation bringen ließ. Bei — 75° ist es zähe, bei noch stärkerer Abkühlung erstarrt es glasartig, amorph. Es mischt sich mit Benzol und Äther in jedem Verhältnis, in Alkohol und Wasser ist es dagegen fast unlöslich.

0.2965 g Sbst.: 0.6450 g CO_2 , 0.2531 g H_2O .

$C_{19}H_{36}Sn$ (382.99). Ber. C 59.53, H 9.48. Gef. C 59.33, H 9.55.

Konstanten des nicht destillierten Präparates: $d_4^{20.7}$ (Vak) = 1.1949, $n_{D20} = 1.53615$, $n_D = 1.53979$, $n_{H\beta} = 1.54876$, $n_{H\gamma} = 1.55638$ bei 15.7°.

²⁹⁾ Bei geringem Überschuß ist das Produkt halogen-haltig.

³⁰⁾ E. Krause und M. Schmitz, B. 52, 2157 [1919].

Konstanten des destillierten Präparates (zur Berechnung der Atomrefraktion des Zinns benutzt): $d_4^{21.8}$ (Vak.) = 1.1941, daraus durch Umrechnung

$d_4^{21.2}$ (Vak.) = 1.1945, $n_{H\alpha} = 1.53379$, $n_D = 1.53731$, $n_{H\beta} = 1.54628$, $n_{H\gamma} = 1.55384$ bei 21.2°.

Hieraus erhält man: $MR_{H\alpha} = 99.632$, $MR_D = 100.180$, $M\Delta_{\gamma-\alpha} = 3.098$, $M\Delta_{\beta-\alpha} = 1.986$.

Durch Subtraktion der Werte für die Atomrefraktionen von Kohlenstoff und Wasserstoff kommt man zu den folgenden Zahlen für die Atomrefraktion und Atomdispersion des Zinns in der Verbindung:

$AR_{H\alpha} = 14.461$, $AR_D = 14.642$, $A\Delta_{\gamma-\alpha} = 1.018$, $A\Delta_{\beta-\alpha} = 0.648$.

Der Wert für $AR_{H\alpha}$ liegt nur wenig unter dem von dem einen von uns früher an dem Triphenyl-methyl-zinn ermittelten (14.53), dagegen ist die Atomdispersion des Zinns in der Phenylverbindung beträchtlich höher ($A\Delta_{\gamma-\alpha} = 1.440$, $A\Delta_{\beta-\alpha} = 0.870$).

Tricyclohexyl-äthyl-zinn, $(C_6H_{11})_3Sn.C_2H_5$.

Darstellung und Eigenschaften — das Öl ist sehr viscos, ähnlich Rizinusöl — analog der Methylverbindung. Das zur endgültigen Bestimmung der Konstanten dienende Präparat wurde 10 Min. bei 15 mm Druck auf 130° erhitzt, aber nicht destilliert, weil hierbei teilweise Zersetzung eintritt, $Sdp_{15} = 227-228^\circ$ (unkorr.).

0.1316 g Sbst.: 0.2911 g CO_2 , 0.1149 g H_2O .

$C_{20}H_{38}Sn$ (397.0). Ber. C 60.45, H 9.65, Gef. C 60.33, H 9.77.

[Konstanten des destillierten Präparates: $d_4^{23.2}$ (Vak.) = 1.1766, $n_{H\alpha} = 1.53453$, $n_D = 1.53797$, $n_{H\beta} = 1.54700$, $n_{H\gamma} = 1.55459$ bei 20.2°.]

Konstanten des nicht destillierten Präparates: $d_4^{15.9}$ (Vak.) = 1.1875, $n_{H\alpha} = 1.53599$, $n_D = 1.53958$, $n_{H\beta} = 1.54847$, $n_{H\gamma} = 1.55592$ bei 15.9°.

Hieraus erhält man: $MR_{H\alpha} = 104.246$, $MR_D = 104.820$, $M\Delta_{\gamma-\alpha} = 3.206$, $M\Delta_{\beta-\alpha} = 2.014$. Für die Atomrefraktion und Atomdispersion des Zinns in der Verbindung bleibt nach Abzug der Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff: $AR_{H\alpha} = 14.477$, $AR_D = 14.664$, $A\Delta_{\gamma-\alpha} = 1.014$, $A\Delta_{\beta-\alpha} = 0.652$.

Tricyclohexyl-phenyl-zinn, $(C_6H_{11})_3Sn.C_6H_5$.

Aus Tricyclohexyl-zinnbromid mit überschüssigem Phenyl-magnesiumbromid. Die nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende Krystallmasse wurde zur Entfernung von Diphenyl mit warmem Alkohol angerieben, hierauf in heißem Benzol gelöst und durch Versetzen mit heißem absol. Alkohol und nachfolgendes Abkühlen wieder zur Krystallisation gebracht. Zur völligen Reinigung wurde nochmals aus Benzol-Alkohol umgelöst. Schnee-weiße, mikroskopische, farnkraut-ähnlich verästelte Krystalle, Schmp. 191—192° (unkorr.). Leicht löslich in Benzol oder Chloroform, wenig löslich in heißem absol. Alkohol, fast unlöslich in kaltem, mäßig löslich in Äther.

0.1357 g Sbst.: 0.3226 g CO_2 , 0.1068 g H_2O . — 0.2494 g Sbst.: 0.0855 g SnO_2 .

$C_{21}H_{38}Sn$ (445.0). Ber. C 64.72, H 8.61, Sn 26.67. Gef. C 64.85, H 8.81, Sn 27.00.

Es lösen 100 g: C_2H_5OH (absol.) 0.65 g bei 30.4°.

Tricyclohexyl-*p*-tolyl-zinn, $(C_6H_{11})_3Sn-p-C_7H_7$.

Aus Tricyclohexyl-zinnhalogenid und überschüssigem *p*-Tolyl-magnesiumbromid³¹⁾ analog der vorigen Verbindung gewonnen. Die gegenüber dem

³¹⁾ Das *p*-Brom-toluol erhält man ohne Verluste völlig frei von *o*-Verbindung, wenn man das Rohprodukt in der gleichen Menge absol. Alkohol löst und durch Abkühlen mit Kohlensäure-Äther oder flüssiger Luft unter Umrühren wieder auskrystallisieren läßt. Zum Schluß wird zwecks völliger Trocknung nochmals destilliert.

Tricyclohexyl-phenyl-zinn allgemein gesteigerte Löslichkeit erlaubte es, aus heißem absol. Alkohol umzukristallisieren, wobei flache, kurze, prismatische Stäbchen von rechteckigem Querschnitt erhalten wurden, die bei 111° (unkorr.) schmolzen. Rein weißes, körniges Pulver ohne Geruch und Geschmack.

0.2031 g Sbst.: 0.4851 g CO₂, 0.1624 g H₂O.

C₂₅H₄₀Sn (459.0). Ber. C 65.36, H 8.78. Gef. C 65.14, H 8.95.

Es lösen 100 g: C₂H₅OH (absol.) 0.70 g bei 30.4°.

Triphenyl-cyclohexyl-zinn, (C₆H₅)₃Sn.C₆H₁₁.

Aus Triphenyl-zinnchlorid³²⁾ und überschüssigem Cyclohexyl-magnesiumbromid. Büschelförmig zu moosartigen Gebilden vereinigte, farblose Nadeln mit undeutlicher Endbegrenzung aus heißem Alkohol. Leicht löslich in Benzol und Äther, schwerer in kaltem als in heißem Alkohol, Schmp. 131—132°.

Es lösen 100 g: C₂H₅OH (absol.) 0.94 g bei 30.4°.

0.1240 g Sbst.: 0.0440 g SnO₂. — C₂₄H₂₆Sn (432.91). Ber. Sn 27.42. Gef. Sn 27.95.

Benzolische Jod-Lösung wirkt in der Kälte nicht merklich ein, und auch bei 60—70° erfolgt die Umsetzung nur langsam. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erhält man kein Triphenyl-zinnjodid, sondern ein schwach gefärbtes Öl, das beim Stehenlassen in der Kälte allmählich kristallisiert. Vierseitige, kurze Stäbchen aus Alkohol. Das einmal umkristallisierte Produkt schmolz bei 45° (unkorr.). Die genaue Untersuchung mußte wegen Substanzmangels noch verschoben werden, doch läßt sich schon jetzt mit Sicherheit sagen, daß eine Phenylgruppe abgespalten worden ist.

96. Hans Fischer und Karl Smeykal: Zur Kenntnis der Di-β-pyrryl-methene (I).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 25. Januar 1924.)

Während Di-α-pyrryl-methene durch Piloty und H. Fischer und ihre Mitarbeiter in ziemlicher Anzahl untersucht worden sind, ist dies bei den Di-β-pyrryl-methenen bis jetzt nicht geschehen, und doch scheint das Studium der Di-β-pyrryl-methene auch für die Konstitutionsmöglichkeiten des Blutfarbstoffs nicht ohne Bedeutung zu sein. Einmal ist die Bindung von Pyrrolkernen in β-Stellung nicht ganz von der Hand zu weisen, dann aber auch ist das Verhalten bei der Komplexsalz-Bildung von Interesse, ferner die Stabilität dieser Verbindungen und viele andere Fragen. Bei Di-β-pyrryl-methanen ist zwar bereits von Fischer und Bartholomäus eine erhöhte Stabilität gegen Jodwasserstoff beobachtet worden, aber es ist nicht festgestellt und wohl auch nicht wahrscheinlich, daß der Abbau der Dipyrryl-methene über die Methane führt.

Von Piloty¹⁾ ist ein einziges Di-β-pyrryl-methen isoliert worden, dem er die Konstitutionsformel I zuerteilt. Einen Beweis für diese Konstitutionsformel hat Piloty jedoch nicht erbracht. Im Gegenteil, bei der Durchsicht der Arbeit sind Bedenken nicht von der Hand zu weisen. Zwar stimmen

³²⁾ E. Krause, B. 51, 912 [1918].

¹⁾ B. 47, 2538 [1914].