

5.355 mg Subst.: 4.03 mg AgJ.

Triacetyl-methyl-glykosid,  $C_{13}H_{20}O_9$  (320.16). Ber.  $CH_3O$  9.69. Gef.  $CH_3O$  9.94.

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{19} = -0.65^{\circ} \times 22.0814 / 1.4797 \times 0.7136 = -13.59^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

Die Substanz ist löslich in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, Essigester, Aceton, Chloroform und warmem Benzol, schwer löslich in kaltem Benzol, Äther, sowie Petroläther. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

## 152. K. A. Kozeschkow: Untersuchungen über metallorganische Verbindungen, I. Mitteilung: Eine neue Klasse von Arylzinnverbindungen: Phenyl-trihalogen-stannane.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 4. Februar 1929.)

Während in der Reihe der einfachsten zinnorganischen Alkylverbindungen Vertreter von allen Körperklassen bekannt sind, wurden in der aromatischen Reihe die Verbindungen vom Typus  $Ar.SnHal_3$  bis jetzt nicht erhalten. Die Darstellungsmethoden der entsprechenden Fettverbindungen kann man kaum auf die aromatische Reihe übertragen. Erhitzt man aber Tetraphenyl-stannan mit Zinntetrachlorid in zugeschmolzenen Röhren, so verläuft in kurzer Zeit die Reaktion nach folgender Gleichung: I.  $(C_6H_5)_4Sn + 3 SnCl_4 = 4 C_6H_5.SnCl_3$ . Das so erhaltene Phenyl-trichlor-stannan (ebenso wie das daraus dargestellte Phenyl-tribrom-stannan) erwies sich, seinen Eigenschaften nach, als naher Verwandter des Zinntetrachlorides. Von der entsprechenden Verbindung der Fettreihe unterscheidet es sich durch seine erhöhte Hydrolysen-Fähigkeit.

Nach experimenteller Bestätigung kann man die Gleichung I in zwei Reaktionsstufen zerlegen: II.  $(C_6H_5)_4Sn + SnCl_4 = 2(C_6H_5)_2SnCl_2$ , III.  $2(C_6H_5)_2SnCl_2 + 2SnCl_4 = 4C_6H_5.SnCl_3$ . Jede dieser Reaktionen verläuft mit guten Ausbeuten. Die Reaktion II kann unter den von mir gewählten Bedingungen als Darstellungsmethode für  $(C_6H_5)_2SnCl_2$  dienen, da bei der bisher benutzten Methode (Einwirkung von Halogen auf Tetraphenyl-stannan) 50% der Phenylgruppen in Form eines Nebenproduktes verloren gehen. Die Darstellung des Tetraphenyl-stannans habe ich im wesentlichen nach dem Pfeifferschen<sup>1)</sup> Verfahren durchgeführt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Phenyl-trichlor-stannan.

42.7 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) Tetraphenyl-stannan (Schmp. 226<sup>0</sup>) und 78.2 g ( $\frac{3}{10}$  Mol.) frisch destilliertes Zinntetrachlorid wurden in einem dickwandigen Rohr  $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. im Bombenofen auf 210—220<sup>0</sup> erhitzt. Beim Öffnen des Rohres wird kein Dampfdruck beobachtet. Der Inhalt des Rohres, eine etwas bräunliche, schwere, an der Luft rauchende Flüssigkeit, wurde im Claisen-Kolben einer Destillation bei 25 mm Druck unterworfen. Nach dem Abdestillieren einer gewissen Menge niedrigsiedender Substanz, die

<sup>1)</sup> B. 37, 319 [1904].

hauptsächlich aus Zinntetrachlorid besteht, erhöht sich die Temperatur schnell, und der Hauptteil des Kolbeninhalts geht dann bei  $142-143^{\circ}$  (25 mm, Quecksilbersäule im Dampf), über; zwischen  $143^{\circ}$  und  $200^{\circ}$  folgt dann noch eine Fraktion, die aufgesammelt und deren Chlorgehalt in verschiedenen Teilen gesondert bestimmt wird. Hierbei ergab sich Folgendes: Je höher die Siedetemperatur lag, um so geringer waren, infolge zunehmender Beimengungen von  $(C_6H_5)_2SnCl_2$ , der Chlorgehalt und die Löslichkeit in über-schüssigem Ätzkali. Bei  $200^{\circ}$  (25 mm) wurde die Destillation unterbrochen. Der Kolben enthält einen flüssigen Rückstand, der nach mehrstündigem Stehen erstarrt und seinem Schmelzpunkt ( $42^{\circ}$ ) nach für  $(C_6H_5)_2SnCl_2$  gehalten werden darf. Die Fraktion  $143-200^{\circ}$  (25 mm) ist augenscheinlich ein Gemisch von  $C_6H_5_3SnCl_3$  und  $(C_6H_5)_2SnCl_2$ . Die Fraktion  $142-143^{\circ}$  (25 mm) wurde nochmals destilliert, ging aber hierbei innerhalb derselben Temperatur-Grenzen über.

Da die Substanz an der feuchten Luft sich etwas zersetzt, wird sie zur Analyse in eine Ampulle eingesaugt.

0.1479 g Sbst.: 14.72 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $AgNO_3$ . — 0.1252 g Sbst.: 12.53 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $AgNO_3$ .  
 $C_6H_5_3SnCl_3$ . Ber. Cl 35.18. Gef. Cl 35.29, 35.49.

Die Zinn-Bestimmungen wurden nach der von mir früher beschriebenen Arbeitsmethode durchgeführt<sup>3)</sup>.

0.2210 g Sbst.: 0.1113 g  $SnO_2$ . — 0.2015 g Sbst.: 0.1012 g  $SnO_2$ .  
 $C_6H_5_3SnCl_3$ . Ber. Sn 39.35. Gef. Sn 39.69, 39.58.

Das  $C_6H_5_3SnCl_3$  wird so mit einer Ausbeute von ca. 80% d. Th. (Gleich. I) erhalten. Fraktioniert man den hochsiedenden Anteil, so kann die Ausbeute noch zunehmen. Erniedrigt man jedoch die Temperatur der Reaktion auf  $190^{\circ}$  und schränkt ihre Dauer auf 1 Stde. ein, so nimmt die Ausbeute bedeutend ab: die Menge des  $C_6H_5_3SnCl_3$  vermindert sich, und die benachbarten Fraktionen werden entsprechend größer. Das Gewicht des kristallinen Dichlorids im Kolben verdoppelt sich dabei. Phenyl-trichlorstannan ist eine durchsichtige, farblose, stark an der Luft rauchende Flüssigkeit. Bei der Abkühlung bis auf  $-20^{\circ}$  wird es nicht kristallinisch und erstarrt auch nicht. Beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur unter Abschluß der Luft-Feuchtigkeit bleibt es monatelang flüssig. Bei 755 mm destilliert es unter Zersetzung in den Grenzen von  $245-310^{\circ}$  über. Phenyl-trichlorstannan löst sich in allen gebräuchlichen Solvenzien. In Wasser löst es sich unter Erwärmung und unbedeutender Zersetzung, in abgekühltem Wasser dagegen klar und unzersetzt. Die wäßrige Lösung hat stark saure Reaktion. Beim Kochen mit Wasser erscheint als Produkt einer teilweisen Hydrolyse ein weißer, amorpher Niederschlag. Wäßriges Ammoniak gibt weiße, amorphe Phenyl-stannonsäure, die im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich ist. Ätzalkalien geben, im Gegensatz zu Alkalicarbonaten, eine im Überschuß lösliche Fällung. Die wäßrige Lösung des Phenyl-trichlorstannans wird durch Schwefelwasserstoff gefällt. Bei Einwirkung von konz. Brom- oder Jodwasserstoffsäuren auf konzentrierte wäßrige Lösungen des Phenyl-trichlorstannans entstehen in der Kälte Phenyltribrom- bzw. Phenyltrijodstannan. Beim Kochen des Phenyl-trichlorstannans mit konz. Salzsäure bilden sich Benzol und Zinntetrachlorid. Die Reaktion zwischen Brom und Phenyl-trichlorstannan verläuft

<sup>2)</sup> vergl. Aronheim, A. **194**, 145 [1878].

<sup>3)</sup> B. **61**, 1659 [1928].

bei Zimmer-Temperatur ziemlich langsam, und zwar entfärben verhältnismäßig kleine, gegenüber dem Brom im Überschuß angewendete Mengen (1—2 g) von Phenyl-trichlor-stannan das Halogen kaum in einigen Tagen. Bei der Einwirkung von Ammoniak, Pyridin und anderen Basen auf trockne ätherische Lösungen von Phenyl-trichlor-stannan bilden sich die entsprechenden Molekülverbindungen.

#### Diphenyl-dichlor-stannan.

42.7 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) Tetraphenyl-stannan wurden im zugeschmolzenen Rohr mit 26.08 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) Zinntetrachlorid  $1\frac{1}{2}$  Std. auf  $220^{\circ}$  erhitzt. Beim Umkrystallisieren des erstarrten Rohrinhalts erhält man Diphenyl-dichlor-stannan. Schmp.  $42^{\circ}$ . Die Ausbeute ist fast quantitativ (Gleich. II).

#### Phenyl-trichlor-stannan aus Diphenyl-dichlor-stannan.

34.4 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) kryst., wie oben beschrieben dargestelltes Diphenyl-dichlor-stannan werden im zugeschmolzenen Rohr mit 26.08 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) Zinntetrachlorid 1 Stde. auf  $220^{\circ}$  erhitzt. Dabei wird das früher beschriebene Phenyl-trichlor-stannan erhalten. Ausbeute 85—90% d. Th. (Gleich. III).

#### Phenyl-tribrom-stannan.

35.6 g Phenyl-trichlor-stannan werden in 60 ccm Wasser unter Abkühlung gelöst und mit einem Überschuß von Bromwasserstoffsäure ( $d = 1.78$ , von Kahlbaum) zweimal gefällt. Die ölige untere Schicht wird in einer kleinen Menge Äther gelöst und mit geschmolzenem Calciumbromid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers und 2-maligem Fraktionieren bekommt man ca. 14.7 g eines Produktes, das bei  $182-183^{\circ}$  (29 mm, Quecksilbersäule im Dampf) siedet.

0.2804 g Sbst.: 19.42 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ . — 0.2700 g Sbst.: 18.68 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ .  
— 0.2323 g Sbst.: 0.0813 g  $\text{SnO}_2$ . — 0.2005 g Sbst.: 0.0704 g  $\text{SnO}_2$ .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SnBr}_3$ . Ber. Br 55.02, Sn 27.31. Gef. Br 55.36, 55.29, Sn 27.58, 27.67.

Phenyl-tribrom-stannan ist eine sehr schwere, farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit. Bei der Abkühlung bis auf  $-20^{\circ}$  wird sie weder krystallinisch, noch fest. Sie erstarrt auch bei monatelangem Stehen bei Zimmer-Temperatur nicht. In der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und in Wasser, sowie im Verhalten gegen Ammoniak, Ätzalkalien, Soda, Pottasche, Schwefelwasserstoff und siedendes Wasser ist sie dem Phenyl-trichlor-stannan ähnlich. Beim Kochen mit Salzsäure bildet sich ebenfalls Benzol, bei der Reaktion mit Brom Brom-benzol. Die Einwirkung von trockenem Ammoniak, Pyridin und anderen Basen verläuft wie beim Chlorid. Fügt man zu 35.6 g Phenyl-tribrom-stannan 30 ccm Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.5$ , von Kahlbaum), so fällt eine ölige, schwere Schicht aus, die offenbar für Phenyl-trijod-stannan gehalten werden darf, doch ist es infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit, selbst bei der Vakuum-Destillation, nicht gelungen, die Substanz in völlig reinem Zustande zu isolieren.

Die Umsetzung zwischen Tetraphenyl-stannan und Zinntetrachlorid oder den gemischten Zwischenprodukten führt nach vorläufigen Versuchen unter verschiedenen Verhältnissen der reagierenden Moleküle zu den Verbindungen

vom Typus:  $\text{Ar}_3\text{SnCl}$ ,  $\text{Ar}_2\text{SnCl}_2$  und  $\text{ArSnCl}_3$ , im letzteren Falle auch zu den entsprechenden Stannonsäuren. Die Reaktion ist in der aromatischen Reihe allgemein anwendbar. Bei dieser Arbeitsmethode habe ich auch in der Fett- und Cyclohexyl-Reihe die analogen Übergänge beobachtet. Untersuchungen in allen diesen Richtungen sind im Gange.

**153. Hans Meerwein, Theodor Bersin und Willy Burneleit: Über Diazo-methan-Methylierungen in Gegenwart von Katalysatoren (II. Mitteil.).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]  
(Eingegangen am 26. Februar 1929.)

Vor kurzem haben wir mitgeteilt<sup>1)</sup>, daß Ketone, welche, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nicht mit Diazo-methan reagieren, durch Zusatz geeigneter Katalysatoren zu einer glatten Umsetzung mit Diazo-methan unter Bildung von Äthylen-oxyden und homologen Ketonen gebracht werden können. Eine Bemerkung in einer soeben erschienenen Arbeit von F. Arndt<sup>2)</sup> hat uns veranlaßt, das Verhalten des Diazo-methans gegenüber Aceton in Abwesenheit von Katalysatoren nochmals zu prüfen<sup>3)</sup>. In Übereinstimmung mit unseren früheren Beobachtungen fanden wir, daß weder unverdünntes Aceton, noch eine Lösung desselben in Äther, Toluol, Heptan, Acetonitril, Chloroform und Essigsäure-anhydrid bei 0° in irgendwie nennenswertem Umfange mit Diazo-methan reagiert. Hierbei haben wir uns nicht darauf beschränkt, die Geschwindigkeit der Stickstoff-Abspaltung zu verfolgen, sondern wir haben gleichzeitig die Abnahme des Diazo-methan-Gehalts der Lösung in bekannter Weise durch Titration mit ätherischer Benzoesäure bestimmt. Wie die im Versuchs-Teil wiedergegebenen Zahlen zeigen, ist die Abnahme des Diazo-methan-Gehaltes in allen Fällen nur eine äußerst geringe und dürfte auf den spontanen Zerfall des Diazo-methans zurückzuführen sein. Die Bildung einer Anlagerungsverbindung von Diazo-methan an Aceton haben wir im Gegensatz zu F. Arndt nicht beobachtet. Daß die Anlagerungsverbindungen von Diazo-methan an Carbonylverbindungen durch ätherische Benzoesäure nicht zerlegt werden, man also neben ihnen den Gehalt an freiem Diazo-methan bestimmen kann, davon haben wir uns an dem zuerst von Schlotterbeck<sup>4)</sup> beobachteten Additionsprodukt von Diazo-methan an Chloral überzeugt.

Allerdings ist die Reaktion zwischen Diazo-methan und Ketonen gegenüber Katalysatoren recht empfindlich, und nur bei sorgfältigem Arbeiten werden so geringe Zerfallsgeschwindigkeiten der Diazo-methan-Lösungen erhalten, wie wir sie im Versuchs-Teil angeben. Wie wir bereits mitteilten, wirken als Katalysatoren einmal Elektrolyte, d. h. ausgesprochen heteropolare Substanzen wie die Säuren und Salze, ferner Verbindungen von starkem Dipol-Charakter, wie das Wasser und die Alkohole.

<sup>1)</sup> I. Mitteilung, B. **61**, 1840 [1928].

<sup>2)</sup> F. Arndt, B. Eistert und W. Ender, B. **62**, 48, Anm. 8 [1929].

<sup>3)</sup> Diese Versuche wurden von Hrn. cand. chem. Paul Pöhls ausgeführt.

<sup>4)</sup> B. **42**, 2561 [1909].