

lichen Bichromat-Standard<sup>16)</sup> colorimetrisch bestimmen läßt. Die 0.2-proz. Kaliumbichromat-Lösung ist in Nuance und Farbintensität einer Bixin-Lösung gleichwertig, die in 11 Chloroform-Essigester (1:1) rund 10 mg Farbstoff enthält. (Die Ablesungen am Colorimeter sind auf 1–2% genau.) Zur Schätzung des Farbstoff-Gehaltes einer Droge werden einige Gramme derselben mit siedendem Chloroform erschöpft, die filtrierte Lösung mit 1 Vol. Essigester versetzt und das Lösungsmittel-Gemisch bis zur ungefähren Farbgleichheit mit der Vergleichs-Lösung zugefügt.

### 361. Erich Krause und Karl Weinberg: Höhermolekulare aromatische Zinnverbindungen.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 1. August 1929.)

Die Untersuchung der den meist längst bekannten Phenylverbindungen homologen aromatischen Metallverbindungen hat in den letzten Jahren öfters Überraschungen gebracht, indem diese in Bildungsweise und Eigenschaften Besonderheiten zeigten<sup>1)</sup>. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einigen Stichproben von höhermolekularen aromatischen Zinnverbindungen. Entsprechend der schon bei der Darstellung von Xylyl-zinnverbindungen beobachteten schlechteren Ausbeute<sup>2)</sup>, entstanden auch hier die Tetraalkylverbindungen — z. T. wohl aus sterischen Gründen — meist nur in mäßigen Ausbeuten, oder es konnten als Reaktionsprodukte nur Arylzinnhalogenide isoliert werden.

Die nähere theoretische Auswertung unseres Versuchsmaterials wollen wir verschieben, bis wir dieses erweitert und die Natur der bei den Reaktionen entstehenden harzigen Nebenprodukte aufgeklärt haben.

#### Beschreibung der Versuche.

Tetra-*[p*-phenoxy-phenyl]-zinn,  $(p\text{-C}_6\text{H}_5\text{.O.C}_6\text{H}_4)_4\text{Sn}$ .

Als Ausgangsmaterial diente *p*-Brom-diphenyläther. Dieser wurde dargestellt durch Kondensation von 236 g *p*-Dibrom-benzol (aus Alkohol umkryst.), 120 g Phenol, 56 g Ätzkali (gepulvert) und 0.1 g Kupferbronze, wobei nach vorsichtigem Anheizen die Temperatur einen Tag lang auf 220° erhalten wurde. Aufarbeitung ähnlich wie bei Diphenyläther<sup>3)</sup>. Sdp. nach 2-maligem Destillieren 165.5° bei 16 mm. Das dickflüssige Öl, das den angenehmen Geruch der aromatischen Äther besitzt, erstarrt beim Abkühlen zu weißen Krystallen, die bei 18° schmelzen.

Zu den Bestimmungen wurde die Substanz 2-mal aus der eigenen Schmelze umkrystallisiert:  $n_{\text{H}_\alpha} = 1.60221$ ,  $n_{\text{H}_\beta} = 1.62578$ ,  $n_{\text{H}_\gamma} = 1.64106$ ,  $n_{\text{D}} = 1.60877$  bei 19.1°;  $d_4^{18.5}$  (Vak.) = 1.4221,  $d_4^{18.1}$  (Vak.) = 1.4225; Mol.-Refrakt. Ber.  $\text{MR}_{\text{H}_\alpha} = 59.34$ ,  $\text{MR}_{\text{D}} = 59.82$ ,  $\text{MR}_{\text{H}_\beta} = 59.77$ ,  $\text{MR}_{\text{H}_\gamma} = 61.86$ ; gef.  $\text{MR}_{\text{H}_\alpha} = 60.06$ ,  $\text{MR}_{\text{D}} = 60.59$ ,  $\text{MR}_{\text{H}_\beta} = 61.95$ ,  $\text{MR}_{\text{H}_\gamma} = 63.15$ .

0.2694 g Sbst.: 0.2031 g AgBr (nach Carius).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OBr}$  (248.99). Ber. Br 32.10. Gef. Br 32.08.

<sup>16)</sup> R. Willstätter und A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin [1913], S. 106.

<sup>1)</sup> E. Krause und Mitarbeiter, B. 52, 2165 [1919], 53, 175 [1920], 54, 2060 [1921], 55, 888 [1922].

<sup>2)</sup> E. Krause u. R. Becker, B. 53, 175 [1920].

<sup>3)</sup> Ullmann, B. 38, 2211 [1905].

Zur Darstellung der Zinnverbindung wurden in die Magnesiumverbindung aus 150 g des *p*-Brom-diphenyläthers 26 g (66% der ber. Menge) Zinntetrachlorid eingetragen. Vorübergehend trat an der Einfallstelle eine grünlich gelbe bis schwach rötliche Färbung auf. Nach beendetem Eintragen wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbade zum lebhaften Sieden des Äthers erhitzt; nach Abkühlenlassen wurden die Magnesiumsalze durch Zugabe von Wasser, dann 150–200 ccm 5-proz. Salzsäure in Lösung gebracht. Die abgetrennte, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknete und filtrierte, grünlichgelbe Äther-Lösung schied über Nacht eine dünne Schicht des Tetra-[*p*-phenoxy-phenyl]-zinn an der Gefäßwand ab, jedoch war die Menge gewichtsmäßig sehr gering. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine dunkelbraune, ölige Flüssigkeit, die nach einiger Zeit, in harziger Verunreinigung gelagert, Krystalle erkennen ließ. Nach 10–12-stdg. Stehen war die Flüssigkeit zu einem zähen Brei erstarrt, aus dem sich jedoch die krystallisierten Anteile mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln durch Absaugen nicht isolieren ließen. Es blieb also nur übrig, die Masse auf Ton zu streichen, ohne scharf zu pressen. Hierbei drangen nach längerer Zeit die Harzprodukte unter Zurücklassung des Krystallisierten in den Ton ein. Die so von der Hauptmenge harziger Bestandteile befreite Substanz konnte jetzt durch Waschen mit Äther von den noch anhaftenden Verunreinigungen befreit werden. Die Rohsubstanz wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt.

Hierbei erwies sich folgender Weg als der bestgeeignete: Es wurde in heißem Benzol gelöst, filtriert und danach mit heißem absol. Alkohol versetzt, bis eben eine leichte Trübung entstand. Beim Erkalten schied sich die Verbindung in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln mit unscharfer Endbegrenzung ab. Zur Erzielung eines ganz reinen Produktes war es nötig, das angegebene Verfahren 3–4-mal zu wiederholen. Krystalle schönster Ausbildung waren zu erhalten, wenn eine geringe Menge der Substanz in siedendem absol. Äther gelöst wurde, dem nach Filtrieren so lange heißer absol. Alkohol zugesetzt wurde, bis leichte Trübung auftrat.

Das reine Tetra-[*p*-phenoxy-phenyl]-zinn krystallisiert in schneelig glitzernden, seidigen, sich zu leichten Bäuschchen verfilzenden Nadelchen mit schwalbenschwanz-ähnlicher Endbegrenzung; leicht löslich in Benzol, bedeutend weniger in Alkohol, äußerst schwer in Äther. Ausbeute sehr gering. Schmp. 171° (unkorr.).

0.0642 g Sbst.: 0.16965 g  $\text{CO}_2$ , 0.02495 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0434 g Sbst.: 0.00823 g  $\text{SnO}_2$ .  $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Sn}$  (794.99). Ber. C 72.45, H 4.56, Sn 14.93. Gef. C 72.07, H 4.34, Sn 14.94.

#### Tetra-[*p*-chlor-phenyl]-zinn, $(p\text{-Cl.C}_6\text{H}_4)_4\text{Sn}$ .

Das als Ausgangsmaterial dienende *p*-Chlor-brom-benzol wurde durch Bromieren von Chlor-benzol dargestellt, das Rohprodukt durch Krystallisieren aus Alkohol und Destillation gereinigt. Das *p*-Chlor-brom-benzol reagiert mit Magnesium lebhafter als *p*-Dibrom-benzol. Während man bei diesen Mengen bis zu 150 g auf einmal zugeben kann, darf man das *p*-Chlor-brom-benzol nur portionsweise (10–15 g) eintragen. Nach schließlich 2-stdg. Kochen und Abgießen von Magnesiumresten wurden 36 g (50% der ber. Menge) Zinn(IV)-chlorid zugegeben.

Neben dem direkten Eintropfen, wie bei der [Phenoxy-phenyl]-verbindung, wurde hierbei auch mit Vorteil nach der schon früher angewandten Methode von E. Krause

und R. Pohland<sup>4)</sup> verfahren, wobei der Magnesiumverbindung über Natrium getrocknetes Benzol hinzugefügt und das Zinnchlorid in benzolischer Lösung hineingegeben wurde.

Nach  $2\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen auf dem Wasserbade — Abdestillieren des Äther-Benzol-Gemisches und Erhitzen der zurückbleibenden Salzmasse steigert die Ausbeute nicht wesentlich (wie dies bei den aliphatischen Verbindungen der Fall ist) —, wurde vorsichtig Wasser zugegeben und mit 5-proz. Salzsäure die basischen Magnesiumsalze in Lösung gebracht. Die abgehobene, getrocknete und filtrierte Benzol-Äther-Schicht wurde auf 50 ccm eingengt. Nach kurzer Zeit schieden sich Krystalle ab, die sich durch Absaugen von den öligen Bestandteilen trennen ließen und nach Waschen mit Alkohol aus heißem Benzol umkrystallisiert wurden. Hierbei war darauf zu achten, daß das Lösungsmittel nicht zu weit verdunstete, da sonst Spuren eines Nebenproduktes mit auskrystallisierten (wahrscheinlich Hexa-[*p*-chlor-phenyl]-distannan). Die abgesaugte und mit Äther gedeckte Substanz wurde nochmals aus Benzol umkrystallisiert. Dabei erschienen zunächst große, schön ausgebildete, wasserklare, doppelbrechende Tafeln rhombischer Gestalt, die je nach Lage auch die Ansicht sechseitiger Säulen oder Pyramiden zeigten; nach noch weiterem Verdunsten des Lösungsmittels verwuchsen die Krystalle zu treppen-artigen Gebilden, die nach einiger Zeit mit Ätzfiguren bedeckt erschienen. Die Krystalle enthalten 2 Mol. Krystall-Benzol, das schon beim Liegen an der Luft teilweise, vollständig im Vakuum-Exsiccator verloren geht. Das vom Krystall-Benzol befreite Präparat wurde durch Reibung mit dem Metallspatel stark elektrisch. Gegenüber der [Phenoxy-phenyl]-verbindung war die Ausbeute wesentlich besser: 38% d. Th. Die Substanz wird von benzolischer Jodlösung, wie Tetraphenylzinn, nicht angegriffen<sup>5)</sup>. Das Tetra-[*p*-chlor-phenyl]-zinn ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, Pyridin, schwerer in Äthylalkohol und in Benzin, sehr schwer in Äther und Methylalkohol. Es schmilzt bei 199°, unkor., zu klarer Schmelze, die sich auf 85° unterkühlen ließ.

0.3000 g Sbst.: 0.5610 g CO<sub>2</sub>, 0.0814 g H<sub>2</sub>O. — 0.2318 g Sbst.: 0.0622 g SnO<sub>2</sub>.  
C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>4</sub>Sn (564.67). Ber. C 51.00, H 2.86, Sn 21.02. Gef. C 51.00, H 3.03, Sn 21.13.

#### Tri-[*p*-chlor-phenyl]-zinnbromid, (*p*-Cl.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sn.Br.

Die Bromierung des Tetra-[*p*-chlor-phenyl]-zinn wurde entsprechend den Angaben von Krause<sup>6)</sup> für die Darstellung von Triphenylzinnbromid vorgenommen. Man kam hierbei auch mit einer Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung (−15°) aus. 20 g Tetra-[*p*-chlor-phenyl]-zinn wurden so in 350 ccm Pyridin mit 5.4 g in 75 ccm Pyridin gelöstem Brom bromiert. Nach dem Abdestillieren des Pyridins bei einer Ölbad-Temperatur bis 150° wurde das nebenher entstandene *p*-Chlor-brom-benzol mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand in absol. Äther aufgenommen. Die Lösung wurde mit 10-proz. Bromwasserstoffsäure, wobei bräunliche Verunreinigungen in die Säure gingen, dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und eingengt. Das Roh-Bromid wurde zunächst aus Alkohol

<sup>4)</sup> B. 57, 535 [1924].

<sup>5)</sup> Es gelingt übrigens, Tetra-[*p*-chlor-phenyl]-zinn wie auch Tetraphenylzinn bei Gegenwart von wasser-freiem Aluminiumjodid in benzolischer Lösung mit Jod in Reaktion zu bringen.

<sup>6)</sup> B. 51, 913 [1918].

umkrystallisiert, durch verschiedenmaliges Umlösen aus Äther unter Benzin-Zusatz weiter gereinigt und schließlich aus absol. Alkohol analysenrein erhalten in schön ausgebildeten, wasserklaren, rhombisch begrenzten Täfelchen, die im polarisierten Licht Doppelbrechung und Farbenspiel zeigten.

Aus Alkohol schied sich die Verbindung zuweilen zuerst ölig aus. Allgemein zeigte sich bei den dargestellten Halogeniden beim erstmaligen Umkrystallisieren nach kurzem Stehen der filtrierten Lösung eine weiße, flockige, amorphe Verunreinigung, von der nochmals filtriert werden mußte.

Das Tri-[*p*-chlor-phenyl]-zinnbromid löst sich spielend in Äther, gut in Alkohol, schwer in Benzin. Schmp. 96—97° (unkorr.), nach Sintern bei 94°.

Brom-Bestimmung: in salpetersaurer alkohol. Lösung mit alkohol. Silbernitrat-Lösung gefällt.

0.1573 g Sbst.: 0.0561 g AgBr.

$C_{18}H_{12}Cl_3SnBr$  (533.10). Ber. Br 14.99. Gef. Br 15.17.

Tri-[*p*-chlor-phenyl]-zinnchlorid, (*p*-Cl.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SnCl,

wurde erhalten aus dem Tri-[*p*-chlor-phenyl]-zinnhydroxyd (s. später). Dessen ätherische Lösung wurde mit 10-proz. Salzsäure geschüttelt, 2-mal mit destilliertem Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Die eingeeengte Flüssigkeit schied das Chlorid in langgestreckten, schmalen, von geneigten Flächen abgegrenzten Prismen ab. Es wurde mehrmals, teils aus Äther, teils aus Alkohol umgelöst. Das ganz reine Präparat fiel aus absol. Alkohol in kleinen, rhombisch begrenzten, doppelbrechenden und schwach farben-zerstreuenden Täfelchen (in Anhäufung ähnlich Blättchen-Pulver), die öfters unter Zwillings-Bildung an den Ecken ineinanderwuchsen. Das Tri-[*p*-chlor-phenyl]-zinnchlorid löst sich spielend in Äther, leicht in Benzol und heißem Alkohol, mäßig in Benzin. Beim Erhitzen im Röhrchen beobachtete man bei 107° leichtes Sintern, bei 110—111° klare Schmelze, bei 275° Gasentwicklung und Niederschlag eines weißen Sublimates, bei 280° völlige Zersetzung unter C-Abscheidung.

0.1239 g Sbst.: 0.0358 g AgCl (direkt gefällt, wie beim Bromid).

$C_{18}H_{12}Cl_3Sn.Cl$  (488.64). Ber. direkt fällbar. Cl 7.25. Gef. direkt fällbar. Cl 7.15.

Tri-[*p*-chlor-phenyl]-zinnjodid, (*p*-Cl.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sn.J.

Darstellung analog dem Chlorid.

Während Chlorid und Bromid, auch wenn sie zuweilen ölig ausfielen, nach längerem Stehen krystallin wurden, erstarrte das Jodid nicht, sondern blieb eine zähflüssige, klebrige Masse, die auch durch Reiben nicht zur Krystallisation zu bringen war. Erst durch Anreiben der Substanz mit Petroläther waren Krystalle zu erhalten. Geringe Spuren Jod, die die Säure noch während des Schüttelns mit dem Hydroxyd abgegeben hatte, ließen sich leicht auf dem Wasserbade entfernen. Lag das Jodid einmal in fester Form vor, so konnte damit ohne Schwierigkeit weitergearbeitet werden. Nach wiederholtem Umlösen aus Äther und aus Alkohol wurde es zuletzt aus heißem Methylalkohol krystallisiert.

Zentrisch gruppierte, deutlich und scharf abgegrenzte Prismen, von denen meistens sechs vereint waren, selten andere Kombinationen. Nach längerem Stehen waren bis 5 mm lange, schmale Gebilde von aneinander-gewachsenen Prismen zu beobachten. Die Substanz zeigte ähnliche Löslichkeits-Verhältnisse wie das Chlorid und Bromid und war ebenfalls doppelbrechend, aber ohne Farbenspiel. Schmp. 93—95°, nach Sintern bei 91°;

bei 290° Zersetzung unter Bildung eines gelblich-weißen Sublimates und gleichzeitiger Schwarzfärbung.

0.1426 g Sbst.: 0.0570 g AgJ.

$C_{18}H_{12}Cl_3SnJ$  (580.10). Ber. J 21.88. Gef. J 21.61.

Tri-[*p*-chlor-phenyl]-zinnfluorid,  $(p\text{-Cl.C}_6\text{H}_4)_3\text{Sn.F}$ ,

bildete sich leicht aus der ätherisch-alkoholischen Lösung des Bromids durch Schütteln mit alkoholisch-wäßriger Fluorkalium-Lösung. Nach dem Absaugen wurde gründlich mit Wasser und mit Äther gewaschen. Es ist schwer löslich in Methylalkohol und in Eisessig. Zum Umkrystallisieren eignet sich Pyridin, aus dessen heißer Lösung es sich in feinkristallinen Nadeln ausschied, die aber erst nach Zusatz von Äther zu vollendeter Ausbildung kamen: lange, sehr schmale, unscharf begrenzte, verwachsene Nadeln, die nach Absaugen und folgendem Waschen mit Äther ein seidig glänzendes Pulver ergaben; die Verbindung zeigte Doppelbrechung mit schwachem Farbenspiel. Sie ließ sich im Röhrchen bis zur Temperatur der siedenden Schwefelsäure erhitzen, ohne sich zunächst sichtbar zu verändern; nach einiger Zeit schmolz sie zu einer trüben Masse unter fast gleichzeitiger Schwarzfärbung.

Tri-[*p*-chlor-phenyl]-zinnhydroxyd,  $(p\text{-Cl.C}_6\text{H}_4)_3\text{Sn.OH}$ ,

wurde gewonnen aus dem Bromid in ätherischer Lösung durch Schütteln mit 15-proz. wäßriger Kalilauge. Hierbei zeigte sich, daß bei einer größeren Menge Äther und verhältnismäßig wenig Bromid das Hydroxyd in Lösung blieb. War dagegen nur wenig Äther zugegen, so fiel es als eine schleimige, klumpig zusammengeballte Masse aus, die zum einen Teil in der wäßrigen, zum anderen in der ätherischen Schicht schwamm. Erneute Zugabe von Äther vermochte nicht, das einmal ausgefallene Produkt im Scheidetrichter in Lösung zu bringen, weshalb die gesamte Masse auf einer Glasnutsche abgesaugt wurde. Danach wurde gründlich mit Wasser gewaschen, mit wenig Alkohol angerieben und mit Äther gedeckt. Das Hydroxyd war schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol und in Benzol, weshalb sich diese zum Umkrystallisieren eigneten. Trotz ganz langsamen Verdunstens des Lösungsmittels wurde aber immer nur eine mikrokristalline Masse ausgeschieden.

Di-[*p*-chlor-phenyl]-zindibromid,  $(p\text{-Cl.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnBr}_2$ .

10 g Tetraverbindung wurden in 250 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit der ber. Menge Brom „Kahlbaum“ versetzt. Die Bromfarbe verschwand bei gelindem Erwärmen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das gebildete *p*-Chlor-brom-benzol aus dem grünlichen Rückstand mit Wasserdampf abgetrieben. Zur möglichsten Befreiung von infolge Hydrolyse entstandenem Hydroxyd bzw. basischem Bromid wurde die Substanz in ätherisch-benzolischer Lösung mit 12-proz. Bromwasserstoffsäure geschüttelt, von der noch bleibenden leichten Trübung nach dem Abheben der Benzol-Äther-Schicht abfiltriert und über wasserfreiem Calciumbromid getrocknet. Die eingeeengte Lösung ließ zunächst einen amorphen Niederschlag fallen, der durch Filtration beseitigt wurde. Danach erschienen kleine, prismatische Kryställchen in nur geringer Menge (bas. Bromid?), während der Hauptteil als Öl ausfiel, das beim Stehen an der Luft über Nacht fest wurde. Zum Umkrystallisieren eignet sich wegen

der äußerst leichten Löslichkeit in allen andern organischen Mitteln nur warmer Petroläther, aus dem das Dibromid in derben Prismen anschießt. Im polarisierten Licht war Doppelbrechung mit prächtigem Farbenspiel zu beobachten. Ausbeute: 6.5 g = 72.6% d. Th. Das Di-[*p*-chlor-phenyl]-zinn dibromid ist in organ. Lösungsmitteln so erheblich löslich, daß schon die Dämpfe von Äther und auch von Alkohol ein völliges Zerfließen hervorriefen. Es schmilzt nach kurzem Sintern bei 73° (unkorr.) und zersetzt sich gegen 300° unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung. Wasser bewirkt geringe Hydrolyse.

0.1530 g Sbst.: 0.1144 g AgBr.

$C_{12}H_8Cl_2SnBr_2$  (501.52). Ber. Br 31.87. Gef. Br 31.82.

Hexa-[*p*-chlor-phenyl]-distannan, (*p*-Cl. $C_6H_4$ )<sub>3</sub>Sn.Sn(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.Cl)<sub>3</sub>.

5 g Tri-[*p*-chlor-phenyl]-zinnbromid wurden in 200 ccm über Natrium destilliertem Xylol gelöst, die 5-fach ber. Menge blanken Natriumdrahtes zugegeben und am Rückflußkühler im Luftbade zum Sieden erhitzt<sup>7)</sup>. Bald trübte sich die Lösung infolge Ausscheidung von NaBr, und das Natrium färbte sich zunächst bläulich, dann zunehmend dunkler. Nach 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-stdg. Kochen wurde von den festen Rückständen abgossen. Die eingeeigte Lösung schied nach dem Erkalten Krystalle in Form regelmäßiger Sechsecke ab. Bei weiterem Eindunsten fiel die Substanz zuweilen ölig aus, krystallisierte aber nach Zusatz von absol. Alkohol. Sie wurde abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Ausbeute 3.8 g = 89.5% d. Th. Wurde aus Benzol umkrystallisiert, so erschienen kleine, viereckige Täfelchen. Alkohol löst schwer. Das Hexa-[*p*-chlor-phenyl]-distannan reduziert alkohol. Silbernitrat-Lösung und bildet mit den Lösungen von Brom und Jod sofort die entspr. Tri-[*p*-chlor-phenyl]-zinnhalogenide. Beim Erhitzen im Röhrrchen fällt es, ohne zu schmelzen, bei 139° zu einer hellgelben Masse zusammen, die bei 280° dunkelgelb bis braun und nach einiger Zeit bei der Temperatur der siedenden Schwefelsäure schwarz wurde. Im polarisierten Licht zeigte die Verbindung Doppelbrechung mit nur schwachem Farbenspiel.

0.1037 g Sbst.: 0.0346 g SnO<sub>2</sub>.

$C_{18}H_{12}Cl_3Sn$  (453.18). Ber. Sn 26.19. Gef. Sn 26.28.

Tri- $\alpha$ -naphthyl-zinnchlorid, ( $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>Sn.Cl.

Bei dem Versuch, Tetra- $\alpha$ -naphthylzinn zu erhalten, resultierte ein harziges Produkt, aus dem keine Tetra-Verbindung krystallisierte. Die Äther-Schicht enthielt aber eine unlösliche weiße Masse, die durch Analyse als Tri- $\alpha$ -naphthyl-zinnchlorid bestimmt wurde. Es wurde aus heißem Benzol mit geringem Zusatz von absol. Alkohol umkrystallisiert; mikrokrySTALLIN. Schmp. 204–205°.

0.2680 g Sbst.: 0.0680 g AgCl.

$C_{30}H_{21}SnCl$  (535.33). Ber. Cl 6.62. Gef. Cl 6.27.

Tri-*p*-anisyl-zinnfluorid, (*p*-CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sn.F,

wurde erhalten aus dem harzigen Äther-Rückstand, aus dem Tetra-*p*-anisylzinn gewonnen werden sollte, durch Fällung mit alkoholisch-wäßriger Fluorkalium-Lösung. Nach dem Absaugen wurde mit Wasser, dann mit Äther mehrmals gewaschen, durch Auskochen mit Benzol von noch anhaftenden

<sup>7)</sup> vergl. E. Krause u. R. Becker, B. 53, 173 [1920]; E. Krause u. R. Pohland, B. 57, 531 [1924].

Verunreinigungen befreit und aus heißem Methylalkohol, dem  $\frac{1}{5}$  seines Volumens Amylalkohol zugesetzt wurde, umkrystallisiert: Feine, winzige, zu Sternchen vereinigte, spitze Nadeln, verfilzt. Bei  $230^{\circ}$  Zersetzung unter Gelbfärbung, ohne vorher zu schmelzen, bei weiterem Erhitzen Verflüchtigung des Rückstandes.

0.1386 g Sbst.: 0.0449 g  $\text{SnO}_2$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{SnF}$  (458.87). Ber. Sn 25.86. Gef. Sn 25.52.

Die im folgenden beschriebenen

#### gemischten Zinnaryle

wurden, wie früher<sup>8)</sup>, aus Triphenyl-zinnhalogenid und der Magnesiumverbindung des betr. Arylhalogenids dargestellt. Die Einführung der hochmolekularen Gruppen gelang hier ohne besondere Schwierigkeit bei ziemlich normaler Ausbeute.

Triphenyl- $[p$ -phenoxy-phenyl]-zinn,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{.OC}_6\text{H}_5)$ , durch Umsetzung von 4 g Triphenyl-zinnchlorid<sup>9)</sup> mit  $[p$ -Phenoxy-phenyl]-magnesiumbromid aus 7.5 g  $p$ -Brom-diphenyläther und 1 g Magnesium gewonnen, schied sich schon während des Reaktionsverlaufes als in Äther schwer löslich ab; die eingeengte ätherische Lösung ließ neben ölig-harzigen Verunreinigungen noch mehr krystallisierte Substanz ausfallen, die durch kräftiges Absaugen und Waschen mit Äther von den Nebenprodukten befreit wurde. Reinigung durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Benzol unter Zusatz von absol. Alkohol. Zuerst zeigten sich winzige, wetzstein-artige Nadelchen, die bei Anhäufung sich zu einer mikrokristallinen Masse verdichteten (vergl. die Ähnlichkeit mit Triphenyl- $[p$ -phenoxy-phenyl]-blei<sup>10)</sup>). Wenig löslich in Benzol, schwer in heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol und in Äther. Die Substanz ist als Ganzes ein weißes Pulver, das bei  $161\text{--}162^{\circ}$  (unkorr.) nach kurzem Sintern schmolz.

0.2472 g Sbst.: 0.6262 g  $\text{CO}_2$ , 0.1036 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2756 g Sbst.: 0.0803 g  $\text{SnO}_2$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{SnO}$  (518.89). Ber. C 69.38, H 4.66, Sn 22.88. Gef. C 69.09, H 4.69, Sn 22.95.

Triphenyl- $[p$ -chlor-phenyl]-zinn,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{.Cl})$ , analog dargestellt, krystallisierte aus heißem Alkohol, dem  $\frac{1}{10}\text{--}\frac{1}{5}$  seines Volumens Benzol zugesetzt war, in schön ausgebildeten, ranken-artig miteinander verwachsenen Nadeln mit unregelmäßigen, teils spitzen, teils kantigen Endbegrenzungen. Schmp.  $139^{\circ}$  (unkorr.): klare Schmelze, die beim Erhitzen auf  $300^{\circ}$  keine sichtbare Veränderung erlitt.

0.1847 g Sbst.: 0.4218 g  $\text{CO}_2$ , 0.0695 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1357 g Sbst.: 0.0444 g  $\text{SnO}_2$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{ClSn}$  (461.31). Ber. C 62.43, H 4.15, Sn 25.73. Gef. C 62.28, H 4.21, Sn 25.77.

Triphenyl- $[p$ -brom-phenyl]-zinn,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{.Br})$ , aus 12 g  $p$ -Dibrom-benzol, 2 g Magnesium, 8.5 g Triphenyl-zinnbromid, krystallisiert aus heißem Benzol unter Alkohol-Zusatz nach dem Lösen in winzigen, prismatischen Nadeln. Schmp.  $224^{\circ}$  (unkorr.).

0.2124 g Sbst.: 0.4418 g  $\text{CO}_2$ , 0.0723 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1147 g Sbst.: 0.0347 g  $\text{SnO}_2$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{BrSn}$  (505.77). Ber. C 56.94, H 3.78, Sn 23.48. Gef. C 56.73, H 3.81, Sn 23.83.

<sup>8)</sup> E. Krause u. M. Schmitz, B. **52**, 2150 [1919]; E. Krause u. R. Pohland, B. **57**, 542 [1924].

<sup>9)</sup> E. Krause, B. **51**, 912 [1918].

<sup>10)</sup> E. Krause u. O. Schlöttig, B. **58**, 430 [1925].