

Das so erhaltene *9-aci*-Nitro-fluoren zeigt in frischem Zustand einen Schmp. 145–150°. Einmal ist sogar der Schmp. 157° beobachtet worden. Beim Trocknen des Präparats im Vakuum-Exsiccator geht der Schmp. auf den von Wislicenus und Waldmüller angegebenen Wert von 132° herunter. Dabei hellt sich die Farbe sichtlich auf. Aus *9-aci*-Nitro-fluoren-Kalium durch Ansäuern gewonnenes *9-aci*-Nitro-fluoren schmilzt auch, wenn frisch bereitet, gegen 150° und zeigt nach mehrtägigem Aufbewahren einen tieferen Schmelzpunkt.

Sämtliche Präparate sind *9-aci*-Nitro-fluoren; denn sie lösen sich glatt in verd. Kalilauge, werden mit Säuren wieder gefällt und zeigen mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung die charakteristische Grünfärbung. Worauf die Schmp.-Schwankungen beruhen, vermögen wir nicht anzugeben.

Umsatz von *aci*-Phenyl-nitro-methan-Natrium mit Methyljodid.

3.2 g *aci*-Phenyl-nitro-methan-Natrium werden in verd. Alkohol 4 Stdn. mit 4 g vollkommen farblosem Methyljodid gekocht. Wasser fällt ein Öl aus, welches nach Benzaldehyd riecht und dessen Phenyl-hydrason leicht ergibt. Beim Aufbewahren scheidet dieses Öl schöne Stilben-Krystalle aus, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 124° schmolzen und durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurden. Aus *p*-Bromphenyl-nitro-methan-Natrium wurde auf ähnliche Weise 4.4'-Dibrom-stilben vom Schmp. 204° erhalten.

Beim Kochen von Phenyl-nitro-methan-Natrium mit *tert.* Butylbromid in alkohol. Lösung und Fällern mit Wasser erhält man Phenyl-nitro-methan in guter Ausbeute. Zur Identifizierung wurde es mit Na-Äthylat in die Natrium-Verbindung übergeführt und diese mit Eisenchlorid behandelt, worauf es die charakteristische Färbung ergab.

385. A. N. Nesmejanow und K. A. Kozeschkow:
Die Reaktion von quecksilber-organischen Verbindungen mit Salzen
des zwei-wertigen Zinns als Methode zur Darstellung von zinn-
organischen Verbindungen.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. I. Universität Moskau.]

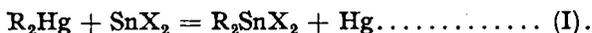
(Eingegangen am 14. Juli 1930.)

Für die Synthese der einfachsten aromatischen zinn-organischen Verbindungen kann als wichtigstes Verfahren die Grignardsche Reaktion betrachtet werden. Sie wurde von E. Krause¹⁾ mit Erfolg zur Darstellung aromatischer Verbindungen auch mit Substituenten im Kern angewandt. Doch beschränkt sich selbstverständlich die Auswahl der Substituenten auf solche, die weder von Magnesium noch von Aryl-magnesium-halogeniden wesentlich angegriffen werden.

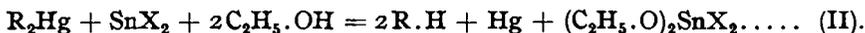
In dieser Untersuchung stellten wir uns als Ziel auf, eine Methode auszuarbeiten, welche möglichst frei von den oben erwähnten Einschränkungen sein sollte. Man konnte voraussetzen, daß quecksilber-organische Verbindungen analog den Quecksilbersalzen durch die Salze des 2-wertigen Zinns

¹⁾ B. 62, 2235 [1929].

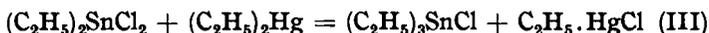
reduziert würden. In der Tat verläuft die Reaktion von Diphenyl-quecksilber mit Zinnchlorür in Alkohol unter quantitativer Abscheidung von Quecksilber nach der Gleichung:



Die nachfolgenden Versuche zeigten, daß die Hauptmenge der von uns erforschten Verbindungen nach dieser Gleichung reagiert. Da in einigen Fällen eine Abweichung vom gewöhnlichen Reaktionsverlauf stattfand, so beschäftigten wir uns näher mit der Erforschung des Vorganges selbst. Es wurde gefunden, daß die Richtung oder die Geschwindigkeit der Reaktion vom Lösungsmittel, von dem an das Quecksilber gebundenen Radikal, von der Löslichkeit der Zinnsalze, ebenso auch von der Natur des Halogen-Ions abhängig ist. In absol. Aceton reagieren alle von uns untersuchten quecksilber-organischen Verbindungen: Diphenyl-quecksilber, Dibenzyl-quecksilber, Di-*p*-tolyl-quecksilber, Di- α -naphthyl-quecksilber, Di- β -naphthyl-quecksilber mit Zinnchlorür oder Zinnbromür nach Gleichung I. Nimmt man aber absol. Alkohol als Lösungsmittel, so reagieren sie, außer den ersten beiden, neben der Reaktion nach I völlig oder teilweise nach der Gleichung II:



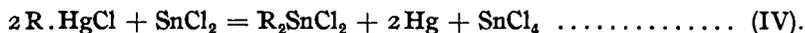
Di- α -naphthyl-quecksilber reagiert mit Zinnbromür unter Bildung von Naphthalin, sogar in Aceton. Bei den aromatischen Quecksilber-Verbindungen verläuft die Reaktion sehr schnell. Beim Diäthyl-quecksilber fordert sie dagegen ein mehrstündiges Sieden und wird infolge der Langsamkeit des Vorganges durch Nebenreaktionen wie z. B.:



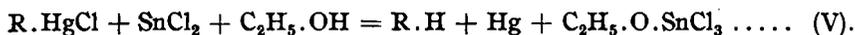
oder doppelte Umsetzung kompliziert. In diesem Falle ist die Abscheidung von Quecksilber unvollständig, da das teilweise gebildete Äthyl-quecksilberchlorid keine nachfolgende Umsetzung erleidet. Bei der Reaktion des Diäthyl-quecksilbers und Di- α -naphthyl-quecksilbers mit Zinnbromür wird statt des metallischen Quecksilbers Quecksilberbromür ausgeschieden.

Ein ganz eigenartiges Verhalten zeigt Dibenzyl-quecksilber. Ein frisch dargestelltes Präparat gleicht in seiner Reaktion mit Zinnsalzen völlig den aromatischen Verbindungen (z. B. dem Diphenyl-quecksilber). Bewahrt man es aber 2 Monate auf, so verläuft die erwähnte Reaktion in bezug auf ihre Langsamkeit und die entstandenen Reaktionsprodukte analog der des Diäthyl-quecksilbers. Das Umlösen des Dibenzyl-quecksilbers gibt ihm nur teilweise seine anfängliche erhöhte Reaktionsfähigkeit zurück. Die Erläuterung dieser Tatsache bedarf einer speziellen, eingehenden Untersuchung.

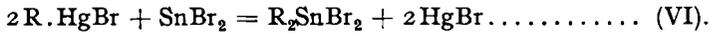
Alle von uns untersuchten quecksilber-organischen Chloride der aromatischen Reihe reagieren in Aceton mit Zinnchlorür nach der Gleichung:



Ist mit Quecksilber ein Radikal verbunden, das sich im Falle der symmetrischen Quecksilber-Verbindungen in Alkohol nach II absplattet, so findet in alkoholischer Lösung auch hier diese Abspaltung statt:



Bei den Radikalen, die bei symmetrischen Verbindungen mit Quecksilber fest verbunden sind (Phenyl, Benzyl), folgt die Reaktion auch in Alkohol der Gleichung IV. Sehr eigentümlich verhalten sich die quecksilberorganischen Bromide. Der Übergang von Sn^{II} in Sn^{IV} verläuft hier infolge der Abtrennung des Radikals, indem Brom mit Quecksilber verbunden bleibt:



Der unlösliche Niederschlag besteht völlig (z. B. bei Phenyl-quecksilberbromid) aus Quecksilberbromür oder aus einem Gemische des letzteren mit metallischem Quecksilber. Man kann die Bildung von Metall der Nebenreaktion:



zuschreiben. Diese Gleichung erklärt uns auch die Bildung von *p*-Tolylstannonsäure (bzw. *p*-Tolyltribromstannan) als Nebenprodukt, jedoch bleibt das Entstehen von Phenylstannonsäure unerklärt.

In der Fettreihe reagiert Methylquecksilberchlorid mit Zinnchlorür äußerst langsam; Äthylquecksilberchlorid hingegen tritt mit Zinnchlorür trotz 15-stdg. Sieden gar nicht in Reaktion.

Die Reaktionsfähigkeit von Zinnsalzen ist offenbar von ihrer Löslichkeit in den angewandten Lösungsmitteln abhängig: so reagieren Zinnsulfat, Zinnfluorür und Zinnjodür fast garnicht; das lösliche Zinnrhodanür reagiert glatt, doch findet immer bei der nachfolgenden Verarbeitung des Produktes eine Verharzung statt.

Die einfache Umsetzung $\text{SnCl}_4 + 2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg} = 2\text{C}_6\text{H}_5\text{.HgCl} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ führte Aronheim²⁾ auch zu Diphenyl-dichlorstannan. Doch ist die Reaktion zeitraubend und ausbeute-arm.

Einige der von uns erhaltenen Zinnverbindungen sind schon früher beschrieben worden. *p*-Tolyl-dibromstannan, *p*-Tolylstannonsäure, Di- α -naphthyl-dichlorstannan, Di- β -naphthyl-dichlorstannan und Di- β -naphthyl-dibromstannan wurden von uns neu dargestellt, und Phenylstannonsäure³⁾ wurde ausführlicher beschrieben. Die aromatischen quecksilberorganischen Verbindungen stellten wir aus Diazoverbindungen nach Nesmejanow⁴⁾ dar. Nach dieser Methode, ganz analog der Darstellung des Di- α -naphthylquecksilbers und Di-*p*-tolylquecksilbers, wurden hier zuerst Di- β -naphthylquecksilber und Di-*o*-tolylquecksilber erhalten. Deshalb halten wir die Beschreibung ihrer Darstellung hier für entbehrlich.

Beschreibung der Versuche.

Die Einwirkung von Stannosalzen auf quecksilberorganische Verbindungen wurde im allgemeinen nach folgendem Verfahren ausgeführt: Eine bestimmte Menge von Quecksilberverbindung vom Typus RaHg oder R.HgX ($\text{X} = \text{Halogen}$) wurde mit 50-proz. Überschuß an fein verteiltem, wasser-freiem Stannosalz in absol. Alkohol oder Aceton vermischt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erwärmt. Die alkohol. (bzw.

²⁾ A. 194, 145 [1878].

³⁾ vergl. Kozeschkow, B. 62, 996 [1929].

⁴⁾ B. 62, 1010 [1929].

acetonische) Lösung wurde von dem völlig abgeschiedenen Quecksilber abdekantiert, das Lösungsmittel abdestilliert, zu dem Rückstand Petroläther zugefügt und wieder abdestilliert, um zurückgebliebenen Alkohol (bzw. Aceton) völlig zu entfernen. Der Rest wurde mit Petroläther behandelt und von den in diesem Lösungsmittel unlöslichen Stannosalzen abfiltriert; dann wurde von dem Petroläther-Filtrat das Lösungsmittel völlig abdestilliert. Der Rückstand, fast reines Dichlor- oder Dibrom-stannan, wurde gewogen und aus Petroläther umkrystallisiert. Wir verwandten wasser-freies Zinnbromür nach Freier und V. Meyer⁵⁾ dargestellt, wasser-freies Zinnchlorür (Schering-Kahlbaum) und Aceton (Merck „zur Analyse“).

Diphenyl-quecksilber und Zinnchlorür.

Die Reaktion zwischen 5 g Diphenyl-quecksilber und Zinnchlorür in 80 ccm absol. Alkohol beginnt schon in der Kälte und wird beim Kochen in wenigen Minuten beendet. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Sieden wurde das Reaktionsgemisch nach obigem Verfahren verarbeitet. Man erhält 3,7 g dickes Öl, das nach längerem Stehen völlig krystallinisch wird. Nach dem Umlösen aus Petroläther: Schmp. 42° , nach Aronheim⁶⁾: Schmp. des Diphenyl-dichlorstannans 42° . Ausbeute 80% d. Th. (Gleichung I).

0.2645, 0.3333 g Sbst.: 0.1157, 0.1465 g SnO_2 . — 0.1740, 0.1783 g Sbst.: 10.13, 10.45 ccm $n_{10}^{\circ}\text{-AgNO}_3$.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$. Ber. Sn 34.59, Cl 20.62. Gef. Sn 34.47, 34.64, Cl 20.64, 20.78.

Man kann statt des Alkohols als Lösungsmittel Aceton verwenden. Zinnchlorür mit 2 Mol. Krystallwasser wirkt analog, doch ist die Ausbeute an Diphenyl-dichlorstannan durch die eintretende Hydrolyse wesentlich vermindert.

Diphenyl-quecksilber und Zinnbromür.

Die Reaktion zwischen 3.54 g (0.01 Mol) Diphenyl-quecksilber und 4.17 g (0.015 Mol) Zinnbromür in 25 ccm Aceton verläuft etwas langsamer als im vorigen Falle. Es scheiden sich 2 g (ber. 2 g) metallisches Quecksilber aus. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Sieden und Verarbeitung nach obigem Verfahren erhält man 4 g = 92% d. Th. dickes Öl, das sogar nach mehrtägigem Stehen nicht erstarrt. Es wurde zur Identifikation mit Diphenyl-dibromstannan in Alkohol gelöst, mit 10-proz. Kalilauge gefällt, der weiße, pulver-artige Niederschlag von Diphenylstannan mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, getrocknet und analysiert.

0.4590 g Sbst.: 0.2393 g SnO_2 . — $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnO}$. Ber. Sn 41.16. Gef. Sn 41.09.

In Alkohol verläuft die Reaktion ganz analog.

Dibenzyl-quecksilber und Zinnchlorür.

Es wurden bei der Einwirkung von 4.5 g (0.0225 Mol) Zinnchlorür auf 5.7 g (0.015 Mol) frisch dargestelltes Dibenzyl-quecksilber in 25 ccm Alkohol in wenigen Minuten in der Siedehitze 2.92 g (Theorie = 3 g) metallisches Quecksilber ausgeschieden. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Sieden und Verarbeitung nach obigem Verfahren erhält man 5.56 g Substanz, die nach dem Umkrystallisieren bei 160° schmilzt. Schmp. des Dibenzyl-dichlorstannans nach Smith und Kipping⁷⁾ 163° . Ausbeute fast quantitativ.

0.3530 g Sbst.: 0.1416 g SnO_2 . — 0.1791 g Sbst.: 9.65 ccm $n_{10}^{\circ}\text{-AgNO}_3$.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2)_2\text{SnCl}_2$. Ber. Sn 31.99, Cl 19.06. Gef. Sn 31.61, Cl 19.11.

⁵⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 2, 1 [1892].

⁶⁾ l. c.

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 101, 2553 [1912].

Dagegen schieden 3.82 g Dibenzyl-quecksilber, die $2\frac{1}{2}$ Monate aufbewahrt worden waren, mit 2.85 g Zinnchlorür in 25 ccm Alkohol nach $3\frac{1}{2}$ -stdg. Sieden nur 1.27 g Quecksilber (Theorie = 2 g) aus. Man erhält ein Gemisch von Benzyl-quecksilberchlorid und Dibenzyl-dichlorstannan.

Dibenzyl-quecksilber und Zinnbromür.

Es wurden bei der Einwirkung von 4.19 g (0.015 Mol) Zinnbromür auf 3.82 g (0.01 Mol) frisch dargestelltes Dibenzyl-quecksilber in 25 ccm absol. Alkohol rasch 1.84 g (Theorie = 2 g) metallisches Quecksilber ausgeschieden. Nach 2-stdg. Sieden wurde das Reaktionsgemisch nach obigem Verfahren verarbeitet. Man erhält 4.1 g Substanz, die nach mehrfachem Umlösen aus Petroläther den Schmp. $128-129^{\circ}$ zeigt. Schmp. des Dibenzyl-dibromstannans nach Smith und Kipping 130^{07}). Ausbeute 88% der Theorie.

0.3007 g Sbst.: 0.0911 g SnO_2 . — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2)_2\text{SnBr}_2$. Ber. Sn 25.8. Gef. Sn 23.9.

Dibenzyl-quecksilber, das $2\frac{1}{2}$ Monate aufbewahrt wurde, bildet bei denselben Reaktions-Bedingungen nach 4-stdg. Sieden kein metallisches Quecksilber und nur Benzyl-quecksilberbromid vom Schmp. $117-119^{\circ}$. Nach Wolff⁸⁾: Schmp. 119° .

Di-*p*-tolyl-quecksilber und Zinnchlorür.

Es scheidet sich bei der Einwirkung von 2.85 g (0.015 Mol) Zinnchlorür auf 3.82 g (0.01 Mol) Di-*p*-tolyl-quecksilber in 25 ccm Aceton im Laufe $\frac{1}{2}$ -stdg. Siedens die theoretische Menge von metallischem Quecksilber ab. Nach dem Verarbeiten nach obigem Verfahren erhält man 3.6 g eines dicken Öls, das beim Stehen nicht erstarrt. Es wurde in Petroläther gelöst, mit 10-proz. Kalilauge gefällt, der Niederschlag von Di-*p*-tolylstannan mit Wasser, dann mit Alkohol behandelt, getrocknet und analysiert.

0.4076 g Sbst.: 0.1953 g SnO_2 . — $(\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnO}$. Ber. Sn 37.53. Gef. Sn 37.76.

Führt man diese Reaktion unter denselben Bedingungen in Alkohol aus, so erhält man, neben der theoretischen Menge Quecksilber, 1.5 g Toluol (85% d. Th.), jedoch keine zinn-organische Verbindung.

Di-*p*-tolyl-quecksilber und Zinnbromür.

Bei der Reaktion von 3.82 g (0.01 Mol) Di-*p*-tolyl-quecksilber und 4.19 g (0.015 Mol) Zinnbromür in 25 ccm Aceton wurden in der Siedehitze im Laufe von 3 Stdn. 1.9 g (Theorie = 2 g) metallisches Quecksilber ausgeschieden. Man erhält nach der üblichen Verarbeitung 4 g einer dicken Flüssigkeit, die im Kältegemisch völlig krystallinisch wird. Nach dem Umlösen aus Petroläther endgültiger Schmp. 74° . Ausbeute an Di-*p*-tolyl-dibromstannan 87% der Theorie.

0.3255 g Sbst.: 0.1060 g SnO_2 . — 0.1152 g Sbst.: 5.02 ccm $n_{10}\text{-AgNO}_3$.
 $(\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnBr}_2$. Ber. Sn 25.82, Br 34.69. Gef. Sn 25.66, Br 34.8.

Di-*p*-tolyl-dibromstannan ist eine krystallinische weiße Masse, spielend löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Petroläther. Bei der Einwirkung von 10-proz. Kalilauge bildet

⁸⁾ B. 46, 64 [1913].

sich das entsprechende Oxyd. Verwendet man unter denselben Bedingungen Alkohol als Lösungsmittel, so konstatiert man in den Reaktionsprodukten keine zinn-organische Substanz, sondern die theoretische Menge von Quecksilber und 1.5 g Toluol (85% d. Th.).

Di-*o*-tolyl-quecksilber und Zinnchlorür.

3.82 g (0.01 Mol) Di-*o*-tolyl-quecksilber und 2.85 g (0.015 Mol) Zinnchlorür bilden nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Sieden in 25 ccm Alkohol 1.9 g Quecksilber (theoretisch = 2 g), 1.5 g Toluol (85% d. Th.) und 0.6 g einer Substanz, die als Oxyd isoliert wurde. Ausbeute an Di-*o*-tolyl-dichlor-stannan 14% der Theorie.

0.1275 g Sbst.: 0.0612 g SnO_2 . — $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{SnO}$. Ber. Sn 37.5. Gef. Sn 37.8.

Di- α -naphthyl-quecksilber und Zinnchlorür.

4.54 g (0.01 Mol) Di- α -naphthyl-quecksilber und 2.85 g (0.015 Mol) Zinnchlorür wurden in 50 ccm Aceton $\frac{1}{2}$ Stde. bis zum Sieden erhitzt. Man erhält 2 g metallisches Quecksilber und nach dem üblichen Aufarbeiten 2.95 g einer krystallinischen Substanz. Nach dem Umlösen aus Petroläther endgültiger Schmp. 137–137.5°. Ausbeute 66% der Theorie.

0.3100 g Sbst.: 0.1053 g SnO_2 . — 0.2087 g Sbst.: 9.54 ccm n_{10} - AgNO_3 .
(C_{10}H_7) $_2\text{SnCl}_2$. Ber. Sn 26.80, Cl 15.97. Gef. Sn 26.77, Cl 16.21.

Di- α -naphthyl-dichlor-stannan stellt glänzende, etwas dem Naphthalin ähnelnde Blättchen dar; es ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Petroläther, etwas besser in Alkohol, besonders beim Erwärmen, wenig löslich in Äther, mäßig in Benzol und Essigester, sehr leicht in Chloroform und Aceton. Verwendet man Alkohol als Lösungsmittel bei der Reaktion, so entstehen neben zinn-organischen Verbindungen noch erhebliche Mengen von Naphthalin.

Di- β -naphthyl-quecksilber und Zinnchlorür.

4.54 g (0.01 Mol) Di- β -naphthyl-quecksilber und 2.85 g (0.015 Mol) Zinnchlorür wurden in 75 ccm Aceton 45 Min. gekocht. Die Menge des abgeschiedenen Quecksilbers ist nahezu die theoretische. Man arbeitet im übrigen nach dem obigen Verfahren. So erhält man 3 g Substanz, die, aus Petroläther umgelöst, den Schmp. 110–111° zeigt. Ausbeute 66% der Theorie.

0.3091 g Sbst.: 0.1044 g SnO_2 . — 0.2320 g Sbst.: 10.29 ccm n_{10} - AgNO_3 .
(C_{10}H_7) $_2\text{SnCl}_2$. Ber. Sn 26.80, Cl 15.97. Gef. Sn 26.63, Cl 15.73.

Di- β -naphthyl-dichlor-stannan ist eine in Wasser unlösliche Substanz. In Petroläther in der Kälte schwer, in der Wärme etwas leichter löslich, leicht löslich in Benzol, Essigester, Äther, Chloroform und Aceton. In Alkohol löst sich die Substanz leicht, doch findet schon in den ersten Minuten eine Zersetzung statt: es bildet sich ein in Alkohol schwer löslicher Niederschlag, der auch in Chloroform und Aceton unlöslich ist. Bei der Reaktion von Di- β -naphthyl-quecksilber mit SnCl_2 in alkohol. Lösung bilden sich beträchtliche Mengen von Naphthalin.

Di- β -naphthyl-quecksilber und Zinnbromür.

4.54 g (0.01 Mol) Di- β -naphthyl-quecksilber und 4.19 g (0.015 Mol) Zinnbromür wurden $\frac{1}{2}$ Stde. in 50 ccm Aceton bis zum Sieden erwärmt. Die

Menge des abgeschiedenen Quecksilbers ist nahezu die theoretische. Nach der üblichen Aufarbeitung findet man 3.15 g Substanz, die nach dem Umlösen aus Petroläther bei 114–114.5° schmilzt. Ausbeute 60% der Theorie.

0.3786 g Sbst.: 0.1065 g SnO₂. — 0.2448 g Sbst.: 9.09 ccm *n*₁₀-AgNO₃.
(C₁₀H₇)₂SnBr₂. Ber. Sn 22.33, Br 29.99. Gef. Sn 22.17, Br 29.68.

Di-β-naphthyl-dibrom-stannan ist eine krystallinische Substanz, schwer löslich in Petroläther, besonders in der Kälte, mäßig löslich unter teilweiser Zersetzung in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Essigester und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Diäthyl-quecksilber und Zinnchlorür.

Es scheiden sich nach 40-stdg. Sieden von 5.16 g (0.02 Mol) Diäthyl-quecksilber (Kahlbaum) und 7.6 g (0.04 Mol) Zinnchlorür in 25 ccm absol. Alkohol 2.45 g (ca. 60% d. Th.) metallisches Quecksilber ab. In der alkohol. Lösung findet man neben 1.4 g Äthyl-quecksilberchlorid 3.17 g Flüssigkeit, die nach dem Abkühlen krystallinisch wird. Diese Substanz riecht heftig nach Triäthyl-chlor-stannan; nach dem Umlösen aus Petroläther: Schmp. 82–84°.

0.2932 g Sbst.: 0.1778 g SnO₂. — (C₂H₅)₂SnCl₂. Ber. Sn 47.98. Gef. Sn 47.79.

Also ist die Hauptmenge des Reaktionsproduktes Diäthyl-dichlor-stannan. Man konstatiert noch eine kleine Menge Äthan. Aceton ist wegen der dabei auftretenden Verharzung als Lösungsmittel unverwendbar.

Diäthyl-quecksilber und Zinnbromür.

Nach 15-stdg. Sieden von 3.87 g (0.015 Mol) Diäthyl-quecksilber und 6.4 g (0.03 Mol) Zinnbromür in 25 ccm absol. Alkohol scheidet sich ein graues Pulver ab, das in der Hauptmasse aus Quecksilberbromür besteht. In alkohol. Lösung findet man 0.8 g Äthyl-quecksilberbromid (Schmp. 193–194°) und 4.2 g eines Gemisches von zinn-organischen Verbindungen, das intensiv nach Triäthyl-brom-stannan riecht. Nach dem Umlösen: Schmp. 60–62°. Nach Werner⁹⁾ ist der Schmp. des Diäthyl-dibrom-stannans 63°.

Phenyl-quecksilberchlorid und Zinnchlorür.

6.26 g (0.02 Mol) Phenyl-quecksilberchlorid und 5.7 g (0.03 Mol) Zinnchlorür wurden 1/2 Stde. bis zum Sieden in 50 ccm Aceton erhitzt. Das abgeschiedene Quecksilber wiegt 3.86 g (ber. 4 g). Nach dem Verarbeiten wie gewöhnlich erhält man 2.42 g Flüssigkeit, die nach dem Erhitzen und Umlösen aus Petroläther bei 42° schmilzt. Ausbeute 75% der Theorie.

0.2392 g Sbst.: 0.1053 g SnO₂. — (C₆H₅)₂SnCl₂. Ber. Sn 34.59. Gef. Sn 34.69.

Phenyl-quecksilberbromid und Zinnbromür.

7.14 g (0.02 Mol) Phenyl-quecksilberbromid und 8.4 g (0.03 Mol) Zinnbromür wurden 2 Stdn. in 70 ccm Aceton bis zum Sieden erhitzt. Es scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, der aus Quecksilberbromür besteht und 5.6 g wiegt (ber. nach Gleichung VII 5.62 g). Er wurde abgesaugt und das Filtrat wie gewöhnlich verarbeitet. Man erhält auf diese Weise 4.13 g einer

⁹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 17, 90 [1898].

Flüssigkeit, die im Kältegemisch nicht erstarrt. Nach dem Lösen in Äther wurde sie mit 10-proz. Kalilauge bearbeitet, der verbliebene Niederschlag abgesaugt, gewaschen, getrocknet und analysiert.

0.0607 g Sbst.: 0.0300 g SnO_2 . — $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnO}$. Ber. Sn 41.16. Gef. Sn 38.95.

Aus der alkalischen Lösung erhält man nach dem Sättigen mit Kohlendioxyd, Waschen und Trocknen 0.4 g Substanz.

0.1708 g Sbst.: 0.1129 g SnO_2 . — $\text{C}_6\text{H}_5\text{.SnO.OH}$. Ber. Sn 51.95. Gef. Sn 52.09.

Phenyl-stannonsäure ist leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, Äther, Alkohol, mäßig in Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in wäßrigen Alkalien und Säuren.

p-Tolyl-quecksilberchlorid und Zinnchlorür.

4.89 g (0.015 Mol) *p*-Tolyl-quecksilberchlorid und 4.2 g (0.0225 Mol) Zinnchlorür wurden in 30 ccm Aceton $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt. Es scheiden sich 2.7 g Quecksilber (ber. 3 g) ab. Nach dem gewöhnlichen Aufarbeiten erhält man in quantitativer Ausbeute 1.82 g der zinn-organischen Verbindung, die zur Identifikation in Äther gelöst, mit 10-proz. Kalilauge gefällt, gewaschen, getrocknet und analysiert wurde.

0.1085 g Sbst.: 0.0519 g SnO_2 . — $(\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnO}$. Ber. Sn 37.5. Gef. Sn 37.7.

Die alkalische Lösung scheidet nach dem Sättigen mit Kohlendioxyd nur geringe Spuren von *p*-Tolyl-stannonsäure ab. In Alkohol erhält man unter denselben Reaktions-Bedingungen neben der theoretischen Menge Quecksilber 1.5 g Toluol (85 % d. Th.).

p-Tolyl-quecksilberbromid und Zinnbromür.

Nach 1-stdg. Sieden von 1.85 g (0.005 Mol) *p*-Tolyl-quecksilberbromid und 2.1 g (0.0075 Mol) Zinnbromür in 25 ccm Aceton scheiden sich 1.06 g eines Gemisches von Quecksilberbromür und metallischem Quecksilber ab. Aus dem acetonischem Filtrat erhielt man nach der gewöhnlichen Aufarbeitung mit Petroläther 1.9 g Substanz, die beim Behandeln mit 10-proz. Kalilauge das Oxyd lieferte.

0.1042 g Sbst.: 0.0498 g SnO_2 . — $(\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnO}$. Ber. Sn 37.53. Gef. Sn 37.7.

Die alkalische Lösung gibt nach dem Sättigen mit Kohlendioxyd einen weißen Niederschlag — 0.2 g — von *p*-Tolyl-stannonsäure.

0.5502 g Sbst.: 0.3441 g SnO_2 . — $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{.SnO.OH}$. Ber. Sn 48.96. Gef. Sn 49.29.

p-Tolyl-stannonsäure stellt ein weißes, unschmelzbares Pulver dar, löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther, löslich in Alkalien und Säuren, unlöslich in Wasser.

Benzyl-quecksilberchlorid und Zinnchlorür.

Nach 3-stdg. Sieden von 9.78 g (0.03 Mol) Benzyl-quecksilberchlorid und 8.55 g (0.045 Mol) Zinnchlorür in 50 ccm absol. Alkohol erhält man 5.83 g Quecksilber und 3.83 g eines Gemisches von zinn-organischen Verbindungen. Nach mehrfachem Umlösen isoliert man Dibenzyl-dichlor-stannan vom Schmp. 158° (nach Smith und Kipping¹⁰) 163—164°).

¹⁰) l. c.

Alkyl-quecksilberchloride und Zinnchlorür.

Äthyl-quecksilberchlorid reagiert mit Zinnchlorür nicht, auch nicht bei 15-stdg. Sieden. Bei Anwendung von Methyl-quecksilberchlorid kann man nur Quecksilber und keine zinn-organische Verbindung konstatieren.

So liefert die Reaktion von quecksilber-organischen Verbindungen mit Stannosalzen unter passenden Bedingungen eine bequeme Methode zur Darstellung von zinn-organischen Verbindungen. Ihre Verwendbarkeit zur Synthese der aromatischen Verbindungen mit Substituenten im Kern wurde durch mehrere vorläufige Versuche bewiesen. Dies soll das Thema einer späteren Mitteilung sein.

386. Alfred Rieche und Fritz Hitz:
Über Barium-methylperoxyd (V. Mitteil. über Alkylperoxyde).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. September 1930.)

Um das einfachste Alkylperoxyd, das Methyl-hydroperoxyd, $\text{CH}_3\text{.OO.H}$ zu gewinnen, ließen Baeyer und Villiger¹⁾ auf verdünntes Hydroperoxyd Dimethylsulfat und Alkali einwirken. Nach dem Ansäuern und Destillieren erhielten sie als Destillat eine verdünnte Lösung von Methyl-hydroperoxyd. Beim vorsichtigen Eindunsten dieser Lösung nach Zusatz von Bariumhydroxyd hinterblieb ein salzartiger Rückstand, der bei dem Versuch, ihn zu trocknen, mit großer Gewalt detonierte. Die Versuche wurden wegen ihrer Gefährlichkeit abgebrochen.

Das Methyl-hydroperoxyd wurde dann später von Rieche und Hitz²⁾ rein dargestellt und erwies sich als eine in reinem Zustande beständige, aber sehr explosive Verbindung. In einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Methyl-hydroperoxyds löst sich krystallisiertes Bariumhydroxyd leicht auf. Diese Lösung ist recht zersetzlich. Beim Erwärmen zerfällt sie unter heftiger Wasserstoff-Entwicklung und Bildung von Bariumformiat und Methylalkohol. Der Mechanismus dieser eigenartigen Zerfalls-Reaktion wurde bereits aufgeklärt²⁾. Aber auch beim vorsichtigen Eindunsten einer Auflösung von Bariumhydroxyd in verd. Methyl-hydroperoxyd im Vakuum bei 30° hinterblieb nur Bariumformiat. Auf diese Weise ließ sich das Bariumsalz des Methyl-hydroperoxyds also nicht gewinnen.

Man kann das Barium-methylperoxyd, $\text{Ba(OO.CH}_3)_2$, jedoch rein erhalten, wenn man eine Auflösung von reinem krystallisiertem Bariumhydroxyd in etwa 30-proz. Methyl-hydroperoxyd mit Alkohol versetzt. Dabei ist auf sorgfältigen Ausschluß der Kohlensäure der Luft zu achten. Das Salz krystallisiert dann beim Abkühlen mit Eis in schönen, farblosen, glänzenden Blättchen aus. Es kann abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen werden. Das Salz ist leichtlöslich in Wasser und zieht aus der Luft Kohlensäure an.

Keinesfalls darf man das Salz ganz vom anhaftenden Alkohol befreien; denn es ist in trockenem Zustande von einer ganz ungeheuren

¹⁾ B. 34, 738 [1901].

²⁾ B. 62, 2458 [1929].