

## 91. K. A. Kozeschkow und A. N. Nesmejanow: Aromatische Zinnverbindungen mit Halogen im Benzolkern.

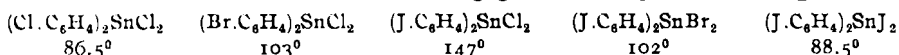
[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 5. Januar 1931.)

In unserer vorigen Mitteilung<sup>1)</sup> wurde eine Methode zur Darstellung von aromatischen Zinnverbindungen aus quecksilber-organischen Verbindungen beschrieben, welche auf folgender Reaktion beruht:  $R_2Hg + SnX_2 = R_2SnX_2 + Hg$  (I). Sie ermöglicht es, aromatische Zinnverbindungen auch mit solchen Substituenten im Benzolkern zu erhalten, welche infolge ihrer Reaktionsfähigkeit die Anwendung der Grignardschen Reaktion oder die direkte Einwirkung von Natrium-Zinn-Legierungen verbieten. Zu diesen Substituenten gehören auch Halogene (außer Chlor). So beschreiben wir in dieser Abhandlung Substanzen vom Typus:  $(X.C_6H_4)_2SnX_2$ ,  $(X.C_6H_4)_2SnO$ ,  $(X.C_6H_4)_2SnS$ ,  $X.C_6H_4.SnX_3$ ,  $X.C_6H_4.SnO.OH$ ,  $(X.C_6H_4.Sn)_2S_3$  (wo X = Halogen in *para*-Stellung zum Zinnatom ist); ferner zinn-organische Verbindungen, welche mehrwertiges Jod in ihrem Molekül enthalten.

Ebenso wie in den meisten Fällen mit einfachsten aromatischen Verbindungen<sup>2)</sup> verläuft die Reaktion nach der Gleichung (I) rasch, unter quantitativer Abscheidung von Quecksilber und mit guten Ausbeuten in absol. Aceton oder Alkohol als Reaktions-Medium. Die Reduktion nach der Gleichung:  $R_2Hg + SnX_2 + 2C_2H_5.OH = 2RH + Hg + (C_2H_5O)_2SnX_2$  (II.) haben wir nur in der Jod-Reihe, als Nebenreaktion unter geringer Bildung von Jod-benzol, beobachtet.

Die Verbindungen vom Typus  $(X.C_6H_4)_2SnX_2$  sind ebenso wie  $(C_6H_5)_2SnX_2$  weiße, krystallinische, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außerordentlich leicht lösliche Stoffe. Der Ersatz von Chlor im Benzolkern durch Brom (und dann durch Jod) vermindert die Löslichkeit. Was aber die Schmelzpunkte betrifft, so werden sie durch den obenerwähnten Ersatz erhöht; durch den gleichartigen Ersatz des Halogens, das direkt mit dem Zinnatom verbunden ist, werden sie dagegen erniedrigt. Zum Beispiel:



Außerdem werden im allgemeinen die Schmelzpunkte der Verbindungen  $(C_6H_5)_2SnX_2$  durch den Eintritt des Halogens in den Benzolkern erhöht.

Die Verbindungen  $(X.C_6H_4)_2SnO$  sind in ihren Eigenschaften dem Diphenylstannon ähnlich. Die zinn-organischen Sulfide waren bis jetzt in der aromatischen Reihe nicht bekannt. Die Verbindungen  $(X.C_6H_4)_2SnS$  stellen weiße, krystallinische, verhältnismäßig hochschmelzende Substanzen dar, die geruchlos und in den meisten organischen Solvenzien löslich sind<sup>3)</sup>. Im Gegensatz zum Zinnsulfid und den Verbindungen  $(X.C_6H_4.Sn)_2S_3$  sind sie in Ammoniumsulfid und Ätzalkali unlöslich.

Die Verbindungen vom Typus  $(X.C_6H_4)_2SnX_3$  wurden nach der Methode von Kozeschkow<sup>4)</sup> aus den entsprechenden Dichloriden (bzw. Dibromiden)

<sup>1)</sup> B. 63, 2496 [1930].

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Nach R. Garzuly „Organometalle“ (Verlag Enke, 1927) soll von Löwig in der Fettreihe das Sulfid  $(C_2H_5)_2SnS$  als weißes, amorphes, ekelhaft-stechend riechendes Pulver dargestellt worden sein. In der Original-abhandlung (A. 84, 320 [1852]) können wir die Beschreibung dieser Verbindung jedoch nicht finden. Auch in Beilsteins Handbuch, IV. Aufl., IV. Band, ist sie nicht erwähnt.

<sup>4)</sup> B. 62, 996 [1929].

erhalten. Sie sind krystallinisch (Phenyl-trichlor-stannan ist flüssig), haben im Vergleich zu den entsprechenden Dichloriden (bzw. Dibromiden) niedrigere Schmelzpunkte und sind leicht hydrolysierbar; das *p*-Jodphenyl-trichlor-stannan ist außerdem sehr hygroskopisch.

Die entsprechenden Stannonsäuren sind im Unterschied zu denen der Fettreihe in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich. Sie haben, ebenso wie die Phenyl-stannonsäure, nur schwach saure Eigenschaften und werden durch Kohlendioxyd aus den wäßrigen Lösungen ihrer Alkalisalze leicht verdrängt.

Die Sulfide  $(X.C_6H_4Sn)_2S_3$  sind im wesentlichen dem in der Fettreihe bekannten  $(CH_3.Sn)_2S_3$ <sup>6)</sup> ähnlich.

Metallorganische Verbindungen mit mehrwertigem Jod in ihrem Molekül sind bis jetzt, mit Ausnahme von arsen-organischen Verbindungen, unseres Wissens nicht bekannt. Die entsprechenden zinn-organischen Verbindungen werden durch Einwirkung von Chlor in Chloroform-Lösung auf Zinnverbindungen mit Jod im Benzolkern leicht erhalten. Es ist bemerkenswert, daß unter diesen Versuchs-Bedingungen die Bindung von Zinn mit Kohlenstoff durch das Chlor nicht gesprengt wird. Die beiden erhaltenen Jodidchloride gleichen im Aussehen den gewöhnlichen Phenyl-jodidchloriden und geben ihnen scheinbar auch in der Haltbarkeit nichts nach.

Das Di-*[p*-chlor-phenyl]-dibrom-stannan wurde schon früher von Krause und Weinberg<sup>6)</sup> beschrieben; alle übrigen Verbindungen dieser Art sind von uns neu dargestellt worden.

Die quecksilber-organischen Verbindungen stellten wir nach Nesmejanow<sup>7)</sup> dar; nach dieser Methode wurde hier ganz analog der Darstellung des Di-*[p*-brom-phenyl]-quecksilbers zuerst das Di-*[p*-chlor-phenyl]-quecksilber gewonnen. Deshalb halten wir die genauere Beschreibung ihrer Darstellung an dieser Stelle für entbehrlich.

### Beschreibung der Versuche.

Di-*[p*-chlor-phenyl]-dichlor-stannan,  $(p\text{-Cl.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnCl}_2$ : 8.46 g (0.02 Mol.) Di-*[p*-chlor-phenyl]-quecksilber und 5.7 g (0.03 Mol.) wasserfreies Zinnchlorür wurden in 40 ccm absol. Alkohol 1 Stde. auf dem Wasserbade zum Sieden erwärmt; hierbei schieden sich 3.9 g (ber. 4 g) metallisches Quecksilber aus. Der Alkohol wurde dann möglichst vollständig abdestilliert, zum Rückstand Petroläther zugefügt und wieder abdestilliert, um zurückgebliebenen Alkohol völlig zu entfernen. Der Rest wurde mit Petroläther behandelt; von dem in diesem Lösungsmittel unlöslichen Zinnchlorür wurde abfiltriert und dann von dem Petroläther-Filtrat das Lösungsmittel völlig abdestilliert. Der Rückstand — nach dem Erkalten ein weißes, krystallinisches Aggregat — wog 6.5 g (75% d. Th.); aus Petroläther umgelöst: Schmp. 86.5°.

0.3936, 0.3045 g Sbst.: 0.1448, 0.1119 g  $\text{SnO}_2$ . — 0.2412, 0.2543 g Sbst.: 11.84, 12.40 ccm  $n_{10}^D\text{-AgNO}_3$ -Lösung.

$(\text{Cl.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnCl}_2$ . Ber. Sn 28.82, Cl 17.18. Gef. Sn 28.99, 28.96, Cl 17.41, 17.29.

<sup>6)</sup> P. Pfeiffer u. Lehnhardt, B. **36**, 1057, 3028 [1903].

<sup>7)</sup> B. **62**, 2239 [1929].

<sup>8)</sup> B. **62**, 1010, 1018 [1929].

Das Di-[*p*-chlor-phenyl]-dichlor-stannan ist eine in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln spielend lösliche Substanz; nur in Petroläther und Ligroin ist es mäßig löslich. Durch Wasser wird es hydrolysiert.

Di-[*p*-chlor-phenyl]-dibrom-stannan,  $(p\text{-Cl.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnBr}_2$ : 8.46 g (0.02 Mol.) Di-[*p*-chlor-phenyl]-quecksilber und 8.4 g (0.03 Mol.) wasserfreies Zinnbromür wurden in 30 ccm absol. Alkohol 1 Stde. gekocht. Die Menge des abgeschiedenen Quecksilbers war nahezu die theoretische. Bei der Aufarbeitung nach obigem Verfahren erhielt man 9.3 g (92% d. Th.) eines dicken Öles, das nur nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Die Substanz ist identisch mit dem von Krause und Weinberg<sup>8)</sup> dargestellten Di-[*p*-chlor-phenyl]-dibrom-stannan vom Schmp. 73<sup>0</sup>.

Di-[*p*-chlor-phenyl]-dijod-stannan,  $(p\text{-Cl.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnJ}_2$ : Die Lösung von 1 g Di-[*p*-chlor-phenyl]-dichlor-stannan in heißem absol. Alkohol wurde mit einem großen Überschuß an heißer absol.-alkohol. Natriumjodid-Lösung versetzt, das ausgeschiedene Natriumchlorid abfiltriert, der Alkohol aus dem Filtrat völlig abdestilliert und der Rückstand mit Petroläther extrahiert. Beim Abdestillieren des letzteren erhält man fast reines Di-[*p*-chlor-phenyl]-dijod-stannan. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Nach dem Umlösen (bei -15<sup>0</sup>) aus Petroläther: Schmp. 46—47<sup>0</sup>.

0.4092, 0.5117 g Sbst.: 0.1042, 0.1305 g SnO<sub>2</sub>.

$(\text{Cl.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnJ}_2$ . Ber. Sn 19.97. Gef. Sn 20.07, 20.10.

Di-[*p*-chlor-phenyl]-dijod-stannan stellt prächtige, stark lichtbrechende Krystalle dar. Es ist spielend löslich in allen gebräuchlichen organischen Solvenzien; in Wasser ist es jedoch unlöslich. Schmilzt man es unter Wasser, so erleidet es keine merkliche Hydrolyse.

Di-[*p*-chlor-phenyl]-stannon,  $(p\text{-Cl.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnO}$ : 1.65 g (0.04 Mol.) Di-[*p*-chlor-phenyl]-dichlor-stannan wurden in 10 ccm Alkohol gelöst; dann wurde mit einem Überschuß 5-proz. wäßriger Kalilauge ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser, Alkohol, Äther gewaschen und schließlich getrocknet. Ausbeute 1.3 g (90% d. Th.).

0.5260 g Sbst.: 0.2215 g SnO<sub>2</sub>. —  $(\text{Cl.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnO}$ . Ber. Sn 33.24. Gef. Sn 33.19.

Die Substanz ist ein schneeweißes Pulver, unlöslich in Wasser, Kalilauge und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. In Mineralsäuren löst sich das Di-[*p*-chlor-phenyl]-stannon unter Bildung der entsprechenden Salze.

Di-[*p*-chlor-phenyl]-stannthion<sup>9)</sup>,  $(p\text{-Cl.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnS}$ : 1 g Di-[*p*-chlor-phenyl]-dichlor-stannan wurde in 3 ccm absol. Alkohol gelöst und mit einem kleinen Überschuß an mit Schwefelwasserstoff gesättigter 5-proz. alkohol. Kalilauge gefällt. Der hellgelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und in Chloroform gelöst. Nach dem Abfiltrieren wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Aceton umkrystallisiert: Schmp. 179<sup>0</sup>.

0.1920 g Sbst.: 0.0782 g SnO<sub>2</sub>. —  $(\text{Cl.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnS}$ . Ber. Sn 31.82. Gef. Sn 32.10.

Das Di-[*p*-chlor-phenyl]-stannthion stellt eine weiße, krystallinische Substanz dar; es ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, leicht löslich in Äthylacetat, mäßig in Aceton, schwer in Methyl- und Äthylalkohol, etwas besser in Äther, sehr schwer in Petroläther, nicht

<sup>8)</sup> loc. cit.

<sup>9)</sup> Dieser Name ist analog der Genfer Bezeichnung für Thio-ketone gebildet.

löslich in Wasser, Ammoniumsulfid und Ätzalkalien. Die alkohol. Lösung von Di-[*p*-chlor-phenyl]-stannan liefert beim Einleiten von Schwefelwasserstoff kein Sulfid.

[*p*-Chlor-phenyl]-trichlor-stannan,  $p\text{-Cl.C}_6\text{H}_4.\text{SnCl}_3$ : 8.24 g (0.02 Mol.) Di-[*p*-chlor-phenyl]-dichlor-stannan und 5.2 g (0.02 Mol.) frisch destilliertes, wasser-freies Zinntetrachlorid wurden in einem dickwandigen Rohr 2 Stdn. im Bombenofen auf  $150^\circ$  erhitzt. Der krystallinische Inhalt des Rohres wurde nach dem Erkalten in absol. Äther gelöst, von geringen Mengen dunkler Flocken abfiltriert und der Äther aus dem hellgelben Filtrat abdestilliert. Der Rückstand wurde in Petroläther aufgenommen, von wenigen gelben Tropfen abfiltriert, die jetzt ganz farblose Lösung eingeengt und im Kältegemisch erkalten gelassen. Das ausgeschiedene krystallinische Substanz wurde abgesaugt und im Vakuum-Exsiccator getrocknet: Schmp.  $39^\circ$ . Ausbeute nahezu quantitativ.

Beim Umkrystallisieren erleidet die Substanz durch Spuren von Feuchtigkeit wahrscheinlich eine Hydrolyse: Der Schmelzpunkt wird allmählich unscharf, und nach dem zweiten Umlösen ist die Substanz unschmelzbar geworden (bis  $160^\circ$  geprüft).

0.2960 g Sbst.: 0.1335 g  $\text{SnO}_2$ . — 0.1380 g Sbst.: 12.25 ccm  $n_{10}^20$ - $\text{AgNO}_3$ -Lösg.  
 $\text{Cl.C}_6\text{H}_4.\text{SnCl}_3$ . Ber. Sn 35.32, Cl 31.58. Gef. Sn 35.54, Cl 31.48.

Das [*p*-Chlor-phenyl]-trichlor-stannan ist spielend löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (noch leichter als Di-[*p*-chlor-phenyl]-dichlor-stannan), etwas weniger leicht löst es sich in Petroläther. In Wasser ist es unlöslich (Hydrolyse), durch Zufügen von einigen Tropfen konz. Salzsäure wird es aber in Lösung gebracht. Wäßrige Kalilauge erzeugt eine voluminöse, weiße, im Überschuß lösliche Fällung.

[*p*-Chlor-phenyl]-stannonsäure,  $p\text{-Cl.C}_6\text{H}_4.\text{SnO.OH}$ : 1 g [*p*-Chlor-phenyl]-trichlor-stannan wurde in 15 ccm Petroläther mit einem Überschuß an 5-proz. wäßriger Kalilauge bis zur Lösung durchgeschüttelt, die Petroläther-Schicht abgetrennt und die wäßrige Schicht mit Kohlendioxyd gesättigt. Der gefällte Niederschlag wurde abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und bei  $110^\circ$  getrocknet.

0.2626 g Sbst.: 0.1512 g  $\text{SnO}_2$ . —  $\text{Cl.C}_6\text{H}_4.\text{SnO.OH}$ . Ber. Sn 45.16. Gef. Sn 45.38.

Die [*p*-Chlor-phenyl]-stannonsäure stellt ein weißes, unschmelzbares Pulver dar. Es ist sehr leicht löslich in Aceton, Äthylacetat, Chloroform, leicht löslich in Alkohol und Äther, mäßig löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser; in wäßrigen Ätzalkalien und Mineralsäuren ist sie leicht löslich unter Bildung von entsprechenden Salzen.

[Di-(*p*-chlor-phenyl)-(dithio-stannonsäure)]-[thio-anhydrid],  $(p\text{-Cl.C}_6\text{H}_4.\text{Sn})_2\text{S}_3$ : 1 g [*p*-Chlor-phenyl]-trichlor-stannan wurde in 5 ccm Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Salzsäure gelöst, die Lösung von einer geringen Trübung abfiltriert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Der ausgeschiedene, etwas gelbliche Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol, Äther gewaschen und bei  $105^\circ$  getrocknet.

0.2646 g Sbst.: 0.1444 g  $\text{SnO}_2$ . —  $(\text{Cl.C}_6\text{H}_4.\text{Sn})_2\text{S}_3$ . Ber. Sn 42.72, Gef. Sn 43.01.

Die so erhaltene Verbindung stellt eine unschmelzbare Substanz dar. Beim Erhitzen in der Capillare bemerkt man eine beginnende Dunkelfärbung bei  $240^\circ$ , Sintern und scharf ausgesprochene Dunkelfärbung findet jedoch erst bei  $295^\circ$  statt. Das Sulfid ist leicht löslich in wäßrigen Ätzalkalien,

Ammoniumsulfid und Salzsäure (1:1) unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Es ist schwer löslich in Ammoniak und unlöslich in Wasser. In den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst es sich schwer, doch ist es in Pyridin und Anilin sehr leicht und in Nitro-benzol leicht löslich.

Di-[*p*-brom-phenyl]-dichlor-stannan,  $(p\text{-Br.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnCl}_2$ : 10.24 g (0.02 Mol.) Di-[*p*-brom-phenyl]-quecksilber und 5.7 g (0.03 Mol.) wasser-freies Zinnchlorür wurden in 40 ccm absol. Alkohol 1 Stde. gekocht. Nach Abscheidung der theoretischen Menge Quecksilber und der Aufarbeitung wie beim Di-[*p*-chlor-phenyl]-dichlor-stannan (s. oben) wurde die Substanz aus Petroläther umgelöst. Schmp. 103°. Ausbeute = 85% d. Th.

0.2871, 0.3636 g Sbst.: 0.0859, 0.1100 g  $\text{SnO}_2$ . — 0.2181 g Sbst.: 8.85 ccm  $n_{10}^{\text{AgNO}_3}$ .  
(Br.  $\text{C}_6\text{H}_4$ )<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>. Ber. Sn 23.72, Cl 14.13. Gef. Sn 23.58, 23.84, Cl 14.39.

Di-[*p*-brom-phenyl]-dichlor-stannan ist eine weiße, krystallinische, in allen gebräuchlichen organischen Solvenzien (besonders in Alkohol) sehr leicht lösliche Substanz. Seine Löslichkeit in Petroläther ist bedeutend geringer, als beim Di-[*p*-chlor-phenyl]-dichlor-stannan.

Di-[*p*-brom-phenyl]-dibrom-stannan,  $(p\text{-Br.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnBr}_2$ : Bei der Einwirkung von 4.2 g (0.015 Mol.) wasser-freiem Zinnbromür auf 5.12 g (0.01 Mol.) Di-[*p*-brom-phenyl]-quecksilber in 30 ccm absol. Alkohol wurden rasch (etwas schneller als im vorigen Falle) 1.94 g (Theorie: 2 g) metallisches Quecksilber ausgeschieden. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Sieden wurde das Reaktionsgemisch nach obigem Verfahren aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers erhält man einen ölartigen Rückstand, der nach 1 Stde. völlig krystallinisch wird. Ausbeute 5.7 g (Theorie: 5.9 g).

0.3115, 0.3043 g Sbst.: 0.0795, 0.0781 g  $\text{SnO}_2$ .  
(Br.  $\text{C}_6\text{H}_4$ )<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub>. Ber. Sn 20.14. Gef. Sn 20.23, 20.11.

Die weiße, krystallinische Substanz ist spielend löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, verhältnismäßig weniger löslich in Petroläther, aus dem sie umkrystallisiert wird: Schmp. 82°.

Di-[*p*-brom-phenyl]-dijod-stannan,  $(p\text{-Br.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnJ}_2$ : 4 g Di-[*p*-brom-phenyl]-dichlor-stannan wurden in 15 ccm heißem absol. Alkohol gelöst und mit einem Überschuß an heißer Natriumjodid-Lösung versetzt. Nach der Aufarbeitung wie beim Di-[*p*-chlor-phenyl]-dijod-stannan erhält man 5 g dickes Öl, das nach 24-stdg. Stehen völlig krystallinisch wird. Es wurde bei — 15° aus Petroläther umgelöst: Schmp. 79—80°.

0.4951, 0.5921 g Sbst.: 0.1090, 0.1307 g  $\text{SnO}_2$ .  
(Br.  $\text{C}_6\text{H}_4$ )<sub>2</sub>SnJ<sub>2</sub>. Ber. Sn 17.38. Gef. Sn 17.35, 17.39.

Das Di-[*p*-brom-phenyl]-dijod-stannan stellt eine weiße, krystallinische Masse dar. Es ist spielend löslich in Chloroform, Äthylacetat und Aceton, sehr leicht löslich in Benzol, etwas weniger löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, mäßig löslich in Petroläther und unlöslich in Wasser. Ausbeute nahezu quantitativ.

Di-[*p*-brom-phenyl]-stannon,  $(p\text{-Br.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnO}$ : 1.5 g Di-[*p*-brom-phenyl]-dichlor-stannan wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit einem Überschuß an 5-proz. wäßriger Kalilauge ausgefällt. Die nachfolgende Aufarbeitung und die Eigenschaften des Produktes sind die gleichen wie beim Di-[*p*-chlor-phenyl]-stannon. Ausbeute 1.2 g (Theorie: 1.3 g).

0.2655 g Sbst.: 0.0891 g  $\text{SnO}_2$ . — (Br.  $\text{C}_6\text{H}_4$ )<sub>2</sub>SnO. Ber. Sn 26.63. Gef. Sn 26.45.

Di- $[p$ -brom-phenyl]-stannthion,  $(p\text{-Br.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnS}$ : In eine Lösung von 2 g Di- $[p$ -brom-phenyl]-dichlor-stannan in 10 ccm absol. Alkohol wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der weiße, fein-krystallinische Niederschlag wurde abgesaugt, mit absol. Alkohol gewaschen, getrocknet und aus Chloroform umgelöst. Schmp. 228—229°.

0.2596 g Sbst.: 0.0854 g  $\text{SnO}_2$ . —  $(\text{Br.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnS}$ . Ber. Sn 25.17. Gef. Sn 25.93.

Das Sulfid ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äthylacetat und Aceton, fast unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol (sogar in der Siedehitze), ganz unlöslich in Petroläther, Wasser und Ammoniumsulfid. Die Substanz gibt mit einer alkohol. Lösung von Silbernitrat einen Niederschlag von Silbersulfid.

$[p$ -Brom-phenyl]-trichlor-stannan,  $p\text{-Br.C}_6\text{H}_4.\text{SnCl}_3$ : 5.02 g (0.01 Mol.) Di- $[p$ -brom-phenyl]-dichlor-stannan und 2.6 g (0.01 Mol.) Zinntetrachlorid wurden in einem dickwandigen Rohr 1½ Stdn. im Bombenofen auf 150° erhitzt. Nach der Aufarbeitung wie beim  $[p$ -Chlor-phenyl]-trichlor-stannan und nach dem Umlösen aus Petroläther: Schmp. 64.5—65°.

0.3178 g Sbst.: 0.1250 g  $\text{SnO}_2$ . — 0.1019 g Sbst.: 7.93 ccm  $n_{10}\text{-AgNO}_3$ -Lösung.  
Br.  $\text{C}_6\text{H}_4.\text{SnCl}_3$ . Ber. Sn 31.21, Cl 27.90. Gef. Sn 31.00, Cl 27.60.

In seinen Eigenschaften ist das  $[p$ -Brom-phenyl]-trichlor-stannan der entsprechenden, oben beschriebenen  $[p$ -Chlor-phenyl]-Verbindung ähnlich.

$[p$ -Brom-phenyl]-stannonsäure,  $p\text{-Br.C}_6\text{H}_4.\text{SnO.OH}$ : Eine Lösung von 1 g  $[p$ -Brom-phenyl]-trichlor-stannan in Petroläther wurde mit überschüssiger 5-proz. wäßriger Kalilauge versetzt. Die nachfolgende Aufarbeitung war die gleiche wie bei der  $[p$ -Chlor-phenyl]-stannonsäure. Die Ausbeute erreichte den theoretischen Betrag.

0.3132 g Sbst.: 0.1545 g  $\text{SnO}_2$ . —  $\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{SnO.OH}$ . Ber. Sn 38.64. Gef. Sn 38.87.

Die Löslichkeit ist (außer in Benzol, in welchem die  $[p$ -Brom-phenyl]-stannonsäure ebenfalls gut löslich ist) dieselbe wie bei der  $[p$ -Chlor-phenyl]-stannonsäure.

$[p$ -Brom-phenyl]-[dithio-stannonsäure]-thio-anhydrid,  $(p\text{-Br.C}_6\text{H}_4.\text{Sn})_2\text{S}_3$ : Das aus 1 g  $[p$ -Brom-phenyl]-trichlor-stannan in 5 ccm Wasser mit Schwefelwasserstoff gefällte  $[p$ -Brom-phenyl]-[dithio-stannonsäure]-[thio-anhydrid] ähnelt seiner Darstellungsweise und seinen Eigenschaften nach dem  $[p$ -Chlor-phenyl]-[thio-stannonsäure]-[dithio-anhydrid].

0.1610 g Sbst.: 0.0760 g  $\text{SnO}_2$ . —  $(\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{Sn})_2\text{S}_3$ . Ber. Sn 36.84. Gef. Sn 37.20.

Aus einer alkohol. Lösung des  $[p$ -Brom-phenyl]-trichlor-stannans wird durch Schwefelwasserstoff nichts ausgefällt.

Di- $[p$ -jod-phenyl]-dichlor-stannan,  $(p\text{-J.C}_6\text{H}_4)_2\text{SnCl}_2$ : 6.06 g (0.01 Mol.) Di- $[p$ -jod-phenyl]-quecksilber und 2.85 g (0.015 Mol.) wasser-freies Zinnchlorür wurden in 30 ccm absol. Aceton  $\frac{3}{4}$  Stdn. zum Sieden erhitzt. Die ausgeschiedene, nahezu theoretische Menge Quecksilber wurde mit 5 ccm Aceton gewaschen. Die nachfolgende Aufarbeitung geschah analog wie in den oben beschriebenen Fällen. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers wurde der Rückstand in einem Apparat für heiße Extraktion mit Petroläther extrahiert. Ausbeute = 75% d. Th. Die Substanz kann, wegen ihrer Schwerlöslichkeit in diesen Lösungsmitteln in der Kälte, leicht

aus Ligroin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert werden. Schmp. 147°.

0.3153, 0.3150 g Sbst.: 0.0787, 0.0799 g SnO<sub>2</sub>. — 0.2762 g Sbst.: 9.52 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.  
(J.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>. Ber. Sn 19.97, Cl 11.90. Gef. Sn 19.67, 19.99, Cl 12.22.

Di-[*p*-jod-phenyl]-dichlor-stannan, eine weiße, krystallinische Masse, ist spielend löslich in Alkohol und Aceton, leicht löslich in Benzol, wenig löslich in Äther. Die Löslichkeit in heißem Ligroin ist ungefähr 1:20.

Es ist am vorteilhaftesten, die oben erwähnten Mengen zur Reaktion zu bringen. Nimmt man größere Quantitäten, so bedarf die Reaktion etwas längerer Zeit, und das Aceton selbst kann dann gewisse Veränderungen erleiden, welche die nachfolgende Reinigung der Substanz wesentlich erschweren. Verwendet man Alkohol als Reaktions-Medium, so kann man die Bildung von ein wenig Jod-benzol nicht vermeiden.

Di-[*p*-jod-phenyl]-dibrom-stannan, (J.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub>: Bei der Einwirkung von 4.18 g (0.015 Mol.) wasser-freiem Zinnbromür auf 6.06 g (0.01 Mol.) Di-[*p*-jod-phenyl]-quecksilber in 40 ccm Aceton scheidet sich im Laufe des 1/2-stdg. Siedens die theoretische Menge metallisches Quecksilber ab. Nach der Aufarbeitung, wie im vorigen Falle, und dem Umlösen aus Ligroin, in welchem die Substanz in der Kälte schwer löslich ist, liegt der Schmp. bei 102°. Ausbeute = 75% d. Th.

0.2858, 0.2991 g Sbst.: 0.0641 g, 0.0672 g SnO<sub>2</sub>.

(J.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub>. Ber. Sn 17.38. Gef. Sn 17.68, 17.71.

Das Di-[*p*-jod-phenyl]-dibrom-stannan stellt eine weiße, krystallinische Substanz dar; es ist außerordentlich leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (außer Petroläther und Ligroin), mithin wesentlich löslicher als das voranstehend beschriebene Dichlorid.

Di-[*p*-jod-phenyl]-dijod-stannan, (J.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnJ<sub>2</sub>, wird in der üblichen Weise aus 3 g Di-[*p*-jod-phenyl]-dichlor-stannan und Natriumjodid in heißem Methylalkohol dargestellt. Nach dem Umlösen aus Petroläther: Schmp. 88.5°. Ausbeute = 80% d. Th.

0.4646 g Sbst.: 0.0921 g SnO<sub>2</sub>. — (J.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnJ<sub>2</sub>. Ber. Sn 15.28. Gef. Sn 15.62.

Die weißen Krystalle der Substanz sind spielend löslich in Chloroform, sehr leicht löslich in Benzol, weniger löslich in Alkohol, verhältnismäßig schwer löslich in Petroläther und Ligroin.

Jodidchlorid aus Di-[*p*-jod-phenyl]-dichlor-stannan, (*p*-Cl<sub>2</sub>J.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>: 2.76 g Di-[*p*-jod-phenyl]-dichlor-stannan wurden in 40 ccm auf -15° abgekühltem Chloroform gelöst; dann wird diese Lösung in 15 ccm mit Chlor bei -15° gesättigtem Chloroform (ungefähr 4-n. Lösung) eingegossen. Hierbei fällt sogleich ein hellgelber Niederschlag aus. Nach dem Absaugen und kurzem Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator ist der Schmp. 82—82.5°.

Bestimmung des aktiven Chlors:

0.0318, 0.0310 g Sbst.: 7.85, 7.60 ccm  $n_{60}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung.

(Cl<sub>2</sub>J.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>. Ber. akt. Cl 19.23. Gef. akt. Cl 17.51, 17.39.

Zinn-Bestimmung:

0.5868 g Sbst.: 0.1153 g SnO<sub>2</sub>. — (Cl<sub>2</sub>J.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>. Ber. Sn 16.13. Gef. Sn 15.49.

Das erhaltene Jodidchlorid stellt eine hellgelbe krystallinische Substanz dar; es ist schwer löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, löslich in Alkohol und unlöslich in Äther und Wasser. Im Laufe von 2—3 Tagen zeigt die Substanz keine merklichen Änderungen.

Beim Behandeln mit Kalilauge kann man wie gewöhnlich die Jodosverbindung erhalten (die Analyse war unbefriedigend). Beim Einleiten von Chlor in das mit wäßriger Kalilauge zerriebene Jodidchlorid bildet sich die Jodoverbindung als ein weißes, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver (die Analyse war ungenügend).

Jodidchlorid aus [*p*-Jod-phenyl]-trichlor-stannan,  $p\text{-Cl}_2\text{J}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SnCl}_3$ : In eine möglichst konzentrierte Lösung von 1 g [*p*-Jod-phenyl]-trichlor-stannan (s. unten) in Chloroform wurde bei  $-15^\circ$  Chlor eingeleitet. Man erhält dann einen hellgelben krystallinischen Niederschlag, der abgesaugt und kurze Zeit im Vakuum-Exsiccator aufbewahrt wird. Die Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern sintert und zersetzt sich in den Grenzen von  $50-70^\circ$  allmählich.

0.0383, 0.0569 g Sbst.: 5.45, 9.1 ccm  $n_{60}^D\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . — 0.2844 g Sbst.: 0.0843 g  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{J}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SnCl}_3$ . Ber. akt. Cl 14.21, Sn 23.83. Gef. akt. Cl 10.10, 11.34, Sn 23.36.

Di-[*p*-jod-phenyl]-stannon,  $(p\text{-J}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SnO}$ , wurde, ähnlich wie die anderen Stannone (s. oben), aus Di-[*p*-jod-phenyl]-dichlor-stannan und 5-proz. wäßriger Kalilauge dargestellt.

0.3150 g Sbst.: 0.0883 g  $\text{SnO}_2$ . —  $(\text{J}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SnO}$ . Ber. Sn 22.00. Gef. Sn 22.09.

Die Substanz unterscheidet sich in ihren Eigenschaften nicht wesentlich von den oben beschriebenen Di-[*p*-chlor-phenyl]- und Di-[*p*-brom-phenyl]-stannonen.

Di-[*p*-jod-phenyl]-stannthion,  $(p\text{-J}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SnS}$ : 2.5 g Di-[*p*-jod-phenyl]-dichlor-stannan werden in einem möglichst kleinen Volumen absol. Alkohol gelöst. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt kein Niederschlag aus; fügt man aber 10-proz. alkohol. Kalilauge hinzu, die vorher mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, so beginnt sofort ein weißer Niederschlag sich auszuschcheiden. Er wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus viel Tetrachlorkohlenstoff durch Zufügen von Petroläther umgelöst. Schmp.  $248^\circ$ .

0.3013 g Sbst.: 0.0808 g  $\text{SnO}_2$ . —  $(\text{J}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SnS}$ . Ber. Sn 21.37. Gef. Sn 21.14.

Das erhaltene Sulfid stellt gut ausgebildete weiße Krystalle dar. Sie sind unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Äthylacetat, Petroläther und Eisessig, schwer löslich in Benzol, Chloroform (in der Kälte, etwas mehr in der Siedehitze), sehr leicht löslich in Pyridin und Schwefelkohlenstoff; in Nitro-benzol ist das Sulfid in der Kälte schwer löslich, in Wasser, wäßrig-alkoholischer Ammoniumsulfid-Lösung und in Ammoniak, ebenso in verd. Salzsäure unlöslich.

Beim Erkalten der heißen Anilin-Lösung verwandelt sich der ganze Inhalt des Reagensglases in einen Krystallbrei — wahrscheinlich eine Molekülverbindung.

[*p*-Jod-phenyl]-trichlor-stannan,  $p\text{-J}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SnCl}_3$ : 2.98 g (0.005 Mol.) Di-[*p*-jod-phenyl]-dichlor-stannan und 1.3 g (0.005 Mol.) Zinntetrachlorid wurden in einem dickwandigen Rohr 35 Min. im Bombenofen auf  $165^\circ$  erhitzt. Die nachfolgende Aufarbeitung war dieselbe wie bei den oben beschriebenen Trichloriden, nur wurden alle Operationen infolge der äußerst großen Hygroskopizität der Substanz möglichst unter Ausschluß von Spuren Feuchtigkeit vorgenommen; so wurden z. B. alle Filtrationen im Exsiccator als Arbeitsraum durchgeführt und das Absaugen auf einer mit Gummistopfen verschlossenen Nutsche in einem Strom trockner Luft besorgt. Nur unter diesen Bedingungen gelingt es, die Substanz vor dem Zerfließen zu bewahren. Das erhaltene Trichlorid schmilzt scharf  $55-56^\circ$ ,



wenn man es nach dem Entfernen von Petroläther-Spuren direkt von der Nutsche nimmt.

Zur Analyse wurde das Trichlorid möglichst rasch von der Nutsche entfernt und in zugestopften Reagensgläsern abgewogen.

0.4717 g Sbst.: 0.1659 g  $\text{SnO}_2$ . — 0.1560 g Sbst.: 10.74 ccm  $n_{10}^2$ - $\text{AgNO}_3$ .

$\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SnCl}_3$ . Ber. Sn 27.79, Cl 24.81. Gef. Sn 27.72, Cl 24.41.

Das frisch bereitete Trichlorid ist außerordentlich leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; es zerfließt an der Luft in wenigen Minuten und wird dann in denselben Solvenzien unlöslich (Hydrolyse).

[*p*-Jod-phenyl]-tribrom-stannan, *p*- $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SnBr}_3$ : 1.7 g ( $^{1/400}$  Mol.) Di-[*p*-jod-phenyl]-dibrom-stannan und 1.1 g ( $^{1/400}$  Mol.) wasser-freies Zinntetrabromid (von Kahlbaum) wurden in einem zugeschmolzenen Reagensglas 2 Stdn. auf 150° erhitzt. Der krystallinische Rohr-Inhalt wurde, wie bei den Trihalogeniden üblich (s. oben), verarbeitet. Beim Einengen der petrolätherischen Lösung zeigt die Substanz Neigung, sich in Tropfen-Form auszuschcheiden. Beim Eintragen von Impfkristallen wird sie jedoch krystallinisch. Die Krystalle werden abgesaugt und aus Petroläther umgelöst: Schmp. 80—80.5°. Bei weiterem Erhitzen in der Capillare bis auf 250° bemerkt man keine Zersetzung.

0.7772 g Sbst.: 0.2055 g  $\text{SnO}_2$ . —  $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SnBr}_3$ . Ber. Sn 21.19. Gef. Sn 20.84.

Das [*p*-Jod-phenyl]-tribrom-stannan wird aus Petroläther bei langsamem Verdampfen in Form gut ausgebildeter Prismen abgeschieden. Es ist spielend löslich in Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, leicht löslich in Benzol, Äther, Äthylacetat, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, mäßig löslich in Pyridin und Eisessig. Wäßriges Ammoniak gibt mit alkoholischen Lösungen des Tribromids einen weißen Niederschlag, der im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich ist. Durch Wasser wird das [*p*-Jod-phenyl]-tribrom-stannan hydrolysiert.

[*p*-Jod-phenyl]-stannonsäure, *p*- $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SnO} \cdot \text{OH}$ : 0.5 g [*p*-Jod-phenyl]-trichlor-stannan, direkt von der Nutsche genommen (s. oben), wurden in Petroläther gelöst und mit 5-proz. wäßriger Kalilauge geschüttelt; die nachfolgende Aufarbeitung war die gleiche wie bei der [*p*-Chlor-phenyl]- und [*p*-Brom-phenyl]-stannonsäure.

0.3021 g Sbst.: 0.1306 g  $\text{SnO}_2$ . —  $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SnO} \cdot \text{OH}$ . Ber. Sn 33.52. Gef. Sn 34.07.

Die [*p*-Jod-phenyl]-stannonsäure ist ein weißes, unschmelzbares Pulver, löslich in Mineralsäuren und Ätzalkalien, schwer löslich in Alkohol, Äther und Äthylacetat, etwas löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

[*p*-Jod-phenyl]-[dithio-stannonsäure]-[thio-anhydrid], (*p*- $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Sn}$ ) $_2\text{S}_3$ : 0.5 g [*p*-Jod-phenyl]-trichlor-stannan wurden, direkt von der Nutsche genommen (s. oben), in mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und der Niederschlag, wie bei den anderen Trisulfiden verarbeitet.

0.2511 g Sbst.: 0.1036 g  $\text{SnO}_2$ . — ( $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Sn}$ ) $_2\text{S}_3$ . Ber. Sn 32.16. Gef. Sn 32.51.

In seinen Eigenschaften ist das Thio-anhydrid mit den entsprechenden Sulfiden der Chlor- und Brom-Reihe identisch.

Moskau, 28. Dezember 1930.