

Eine Hydrierung konnte mit Palladium-Katalysator nicht erreicht werden. Beim Erhitzen der Verbindung XIII unter 0.2 mm fand Zersetzung unter Bildung von γ -Oxy-chinaldin und Acetanilid statt.

Hydrolyse der Verbindung XIII: 0.5 g wurden mit 7.5 ccm 8-proz. Salzsäure 15 Min. unter Rückfluß gekocht und die entstandene klare Lösung mehrmals ausgeäthert. Die Äther-Lösung enthielt neben Essigsäure Acetessigsäure-anilid, während aus der wäßrigen Lösung beim Versetzen mit überschüssiger Kalilauge 0.15 g (ber. für 1 Mol. 0.16 g) Anilin erhalten wurden.

c) β -[Acetyl-anilino]-crotonsäure-anilid (XVI): Erwärmte man die Verbindung XIII mit organischen Lösungsmitteln, die eine Spur Chlorwasserstoff enthielten, so entstand eine bei 164° schmelzende Verbindung von gleicher Zusammensetzung, deren unter den gleichen Bedingungen vorgenommene Hydrolyse Acetessigsäure-anilid und Acetanilid ergab. Sie lieferte weder ein Chlorhydrat, noch ein Pikrat und ging bei der Destillation im Hochvakuum unter starker Zersetzung in Acetanilid und Carbanilid über. Bei der Hydrierung mit Palladium-Katalysator nahmen 0.25 g in Methanol-Lösung innerhalb von 5 Min. 20 ccm (ber. für 1 Mol. 19 ccm) Wasserstoff auf, wobei eine bei 184° schmelzende Verbindung entstand, die durch den Misch-Schmp. mit β -[Acetyl-anilino]-buttersäure-anilid (Schmp. 184) identifiziert wurde.

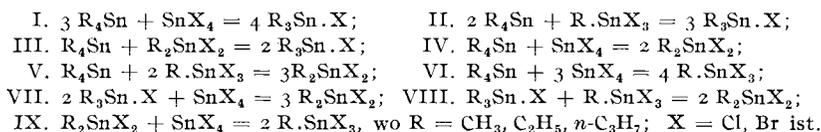
Hrn. Prof. v. Braun danken wir herzlichst für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

338. K. A. Kozeschkow: Untersuchungen über metallorganische Verbindungen, II. Mitteil.: Die Reaktion zwischen zinnorganischen Verbindungen der Fettreihe und Tetrahalogeniden des Zinns.

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

(Eingegangen am 26. September 1933.)

Wie schon von mir berichtet wurde¹⁾, führt die Reaktion zwischen Zinntetraphenyl und Zinntetrachlorid, abhängig von den relativen Molekül-Verhältnissen der für die Reaktion verwendeten Substanzen, zu verschiedenen gemischten zinnorganischen Verbindungen, im einzelnen zum neuen Typus $\text{Ar}.\text{SnX}_3$. Da in der Fettreihe die Reaktionen dieser Art einige Besonderheiten besitzen, erschien es interessant, vom Standpunkte der Alkylierungsfähigkeit der zinnorganischen Fettverbindungen und der relativen Festigkeit der Bindung zwischen Zinn und Radikalen, der Fett- (bzw. aromatischen) Reihe die folgenden Umwandlungen zu untersuchen:



¹⁾ B. 62, 996 [1929]; vergl. auch Goddard, Ashley, Evans. Journ. chem. Soc. London 121, 978 [1922].

Die Reaktionen I, II, III, IV, V, VII und VIII verlaufen mit guten Ausbeuten und können demnach als neue Darstellungsmethoden für die Typen R_2SnX_2 und $R_3Sn.X$, ohne nutzlose Abspaltung von Halogenalkylen, wie bei den älteren Darstellungs-Methoden²⁾, betrachtet werden.

Die Verwendung von zugeschmolzenen Röhren ist hier unnötig, da niedrigsiedende Substanzen, wie Zinntetrachlorid oder Tetramethylstannan, sehr rasch in Reaktion treten. Falls Zinntetrahalogenide an der Umsetzung beteiligt sind, läßt sich eine starke Temperatur-Erhöhung (bis auf 110°) feststellen. In der aromatischen Reihe war dies dagegen wegen der langsamen Löslichkeit der Reaktions-Komponenten ineinander nie zu beobachten. Bezüglich der Formulierung IX ist bemerkenswert, daß hier, im Gegensatz zu der in der aromatischen Reihe glatten Umsetzung, keine merkliche Reaktion vor sich geht. Die Reaktion VI, welche man in zwei Stufen (IV und IX) zerlegen kann, geht nur bis zur Bildung von R_2SnX_2 .

Diese Tatsachen weisen darauf hin, daß bei Umsetzungen dieser Art die Arylgruppen an Zinn lockerer gebunden sind als die Alkylgruppen (leichte Bildung von $Ar.SnX_3$), und daß die beiden ersten, mit dem Zinn verbundenen Alkyle rascher abspaltbar sind als die beiden übrigen (leichte Bildung nur von $R_3Sn.X$ und R_2SnX_2 , nicht aber von $R.SnX_3$); dies steht ganz im Einklang mit früheren Angaben über die Einwirkung von Halogenen oder Halogenwasserstoffen auf Tetralkyl- bzw. -arylstannane.

Bei der Untersuchung dieser Reaktionen erhielten wir gelegentlich das Dimethylstannthion, $(CH_3)_2SnS$, das bemerkenswerterweise in organischen Lösungsmitteln, wie auch in Ammoniumsulfid löslich ist. Wie bekannt³⁾, sind nur die von den Typen $R.SnX_3$ (bzw. $Ar.SnX_3$) abstammenden Sulfide $(R.SnS)_2S$ bzw. $(Ar.SnS)_2S$ in Ammoniumsulfid löslich. Die direkte Umsetzung $R_4Sn + SnS_2 = 2 R_2SnS$ war trotz mehrstündigem Erhitzen nicht zu erzwingen.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Tetraäthylstannan auf Zinntetrachlorid: Ein Gemisch von 21.1 g (0.09 Mol.) $(C_2H_5)_4Sn$ und 7.8 g (0.03 Mol.) frisch überdestilliertem $SnCl_4$ (Kahlbaum) (beim Vermischen tritt eine plötzliche Temperatur-Erhöhung bis auf 70° ein) wurde $\frac{3}{4}$ Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, dann 2 Stdn. im Ölbad auf $190-210^{\circ}$ erhitzt. Die Fraktionierung des Reaktionsproduktes ergab mit 86% Ausbeute Triäthylchlorstannan, Sdp. $209-211^{\circ}$ (753 mm), $100-101^{\circ}$ (16 mm, Quecksilbersäule im Dampf); nach Cahours⁴⁾: $208-210^{\circ}$. Im Destillationskolben bleibt etwas Diäthyl-dichlorstannan vom Schmp. 84° (Pfeiffer⁵⁾: 84° zurück.

Einwirkung von Tetraäthylstannan auf Zinntetrabromid: In 21.1 g (0.09 Mol.) $(C_2H_5)_4Sn$ wurden 13.2 g (0.03 Mol.) $SnBr_4$ (Kahlbaum) eingetragen. Das Bromid bleibt zunächst als ein bei Zimmer-Temperatur im Tetraäthylstannan schwerlöslicher Niederschlag am Boden liegen. Die Flüssigkeit ist schwach gelblich gefärbt. Dann tritt eine plötzliche Temperatur-Erhöhung (auf 65°) unter Auflösung des $SnBr_4$ und Ent-

²⁾ vergl. jedoch G. Grüttner, E. Krause, M. Wiernick, B. **50**, 1551 [1917].

³⁾ P. Pfeiffer u. R. Lehnardt, B. **36**, 1057, 3028 [1903]; K. A. Kozeschkow u. A. N. Nesmejanow, B. **64**, 628 [1931].

⁴⁾ A. **114**, 363 [1860].

⁵⁾ B. **35**, 3305 [1902].

färbung der Flüssigkeit ein. Das Gemisch wurde 2 Stdn. auf 200–205° erhitzt und dann überdestilliert. Ausbeute 91% d. Th. an Triäthylbromstannan vom Sdp. 223–225° (754 mm), 109–110° (20 mm, Quecksilbersäule im Dampf); Cahours (l. c.): 222–224°. Der Rückstand enthält etwas Diäthyl-dibromstannan vom Schmp. 63°; Werner⁶⁾: 63°. Die Anwesenheit von Verbindungen des Typus R_2SnX_2 weist darauf hin, daß die Reaktion in zwei Stufen (nach der Gleichung IV und III) verlaufen ist.

Einwirkung von Tetraäthylstannan auf Diäthyl-dichlorstannan: 24.8 g (0.1 Mol.) wasser-freies $(C_2H_5)_2SnCl_2$ vom Schmp. 84° (Darstellungsweise s. unt.) wurden in 23.5 g (0.1 Mol.) $(C_2H_5)_4Sn$ eingetragen. Das Diäthyl-dichlorstannan löst sich in Tetraäthylstannan nicht, und man bemerkt in diesem Falle auch keine Temperatur-Änderung. Nach 2-stdg. Erhitzen auf 210–215° erhält man mit 75% Ausbeute Triäthylchlorstannan vom Sdp. 100–101° (16 mm, Quecksilbersäule im Dampf) (vergl. oben).

Einwirkung von Tetraäthylstannan auf Diäthyl-dibromstannan: Beim Vermischen von 33.7 g (0.1 Mol.) Diäthyl-dibromstannan und 23.5 g (0.1 Mol.) Tetraäthylstannan konstatiert man eine schwache Temperatur-Ermiedrigung. Nach dem Verarbeiten wie im vorigen Falle erhält man mit 70% Ausbeute Triäthylbromstannan vom Sdp. 109–110° (20 mm, Quecksilbersäule im Dampf) (vergl. oben).

Einwirkung von Tetramethylstannan auf Zinntetrabromid: 1 g $(CH_3)_4Sn$ und 2.5 g $SnBr_4$ (äquimol. Mengen) wurden, unter sorgfältiger Kühlung im Eis-Salz-Gemisch, vermischt, dann 1 Stde. unter allmählicher Temperatur-Steigerung bis auf 185° und schließlich noch 1 Stde. auf 185° erhitzt. Nach dem Umlösen aus Petroläther erhält man in fast quantitativer Ausbeute Dimethyl-dibromstannan vom Schmp. 74°; Pfeiffer, Lehnardt (l. c.): 74°.

Einwirkung von Tetraäthylstannan auf Zinntetrachlorid: Beim Eingießen von 4.7 g (0.02 Mol.) Tetraäthylstannan in 5.2 g (0.02 Mol.) Zinntetrachlorid erreicht die Temperatur 110°. Das Gemisch wurde 1½ Stdn. auf 200–210° erhitzt, das kristallinische Reaktionsprodukt aus Ligroin umgelöst. Seiden-ähnliche Nadeln vom Schmp. 84°; Pfeiffer (l. c.): 84°. Die Ausbeute ist fast die theoretische nach Gleichung IV.

Einwirkung von Tetraäthylstannan auf Zinntetrabromid: Beim Eintragen von 8.8 g (0.02 Mol.) $SnBr_4$ in 4.7 g (0.02 Mol.) $(C_2H_5)_4Sn$ bleibt das Bromid größtenteils ungelöst. Die Flüssigkeit über dem Niederschlag ist gelblich gefärbt. Unter plötzlicher Auflösung des $SnBr_4$ bemerkt man dann eine Temperatur-Erhöhung auf 70° und die Entfärbung der Flüssigkeit. Nach dem Erhitzen und Verarbeiten wie oben erhält man mit 90% Ausbeute Diäthyl-dibromstannan vom Schmp. 63–64°; Werner (l. c.): 64°.

Einwirkung von Tetra-*n*-propylstannan auf Zinntetrachlorid: Beim Eintragen von 5.8 g (0.02 Mol.) *n*- $(C_3H_7)_4Sn$ in 5.2 g (0.02 Mol.) Zinntetrachlorid konstatiert man eine Temperatur-Erhöhung auf 70°. Das Gemisch wurde 1½ Stdn. auf 190–200° erhitzt und das mit 85% Ausbeute

⁶⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **17**, 90 [1898].

erhaltene Di-*n*-propyl-dichlor-stannan aus Petroläther umgelöst. Schmp. 8r°; Hjortdahl⁷⁾: 80—8r°. Die Löslichkeit in Petroläther ist merklich größer als beim Diäthyl-dichlor-stannan.

Einwirkung von Tetra-*n*-propyl-stannan auf Zinntetra-bromid: Beim Verarbeiten eines Gemisches von 2.0 g (0.01 Mol.) *n*-(C₃H₇)₄Sn mit 4.4 g (0.01 Mol.) SnBr₄, wie oben, erhält man eine Flüssigkeit, die nur nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Durch Umlösen aus Petroläther erzielt man ein krystallinisches Produkt vom Schmp. 47—48°. Die Ausbeute an reinem Material ist nicht groß, da die Substanz in allen organischen Lösungsmitteln, selbst in dem meist für diesen Zweck geeigneten Petroläther, sehr löslich ist. In der Literatur (Hjortdal, l. c.) ist das Di-*n*-propyl-dibrom-stannan als Flüssigkeit beschrieben.

0.2901 g Sbst.: 0.1185 g SnO₂. — 0.2436 g Sbst.: 0.1002 g SnO₂.
(C₃H₇)₂SnBr₂. Ber. Sn 32.35. Gef. Sn 32.19, 32.42.

In den fünf oben beschriebenen Fällen ist das rohe Dialkyl-dihalogen-stannan mit dem entsprechenden Monohalogenid verunreinigt; dies hängt mit der Nebenreaktion nach Gleichung III zusammen.

Einwirkung von Methyl-tribrom-stannan auf Tetramethyl-stannan: 0.9 g (0.005 Mol.) (CH₃)₄Sn wurden mit 3.74 g (0.01 Mol.) CH₃.SnBr₃ (aus Methylenbromid und Zinn dargestellt⁸⁾) vermischt. Eine Temperatur-Erhöhung trat nicht ein. Das Methyl-tribrom-stannan ist bei Zimmer-Temperatur in der angegebenen Menge (CH₃)₄Sn unlöslich. Als das Gemisch 2 Stdn. im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt wurde, erhielt man beim Umkrystallisieren aus Petroläther ein etwas nach Trimethyl-brom-stannan riechendes Rohprodukt; die gereinigte Substanz vom Schmp. 74° ist Dimethyl-dibrom-stannan (vergl. oben). Die Reaktion verläuft mithin nach der Gleichung V.

Einwirkung von Triäthyl-chlor-stannan auf Zinntetrachlorid: Beim Eingießen von 48.3 g (0.2 Mol.) (C₂H₅)₃Sn.Cl in 26.1 g (0.1 Mol.) Zinntetrachlorid findet eine plötzliche Erwärmung (auf 75°) statt. Nach 2-stdg. Erhitzen auf 190—195° und Umlösen aus Ligroin erhält man in quantitativer Ausbeute Diäthyl-dichlor-stannan vom Schmp. 84°. Das Rohprodukt hat einen deutlichen Geruch nach beigemengten Spuren von Triäthyl-chlor-stannan.

Einwirkung von Triäthyl-brom-stannan auf Zinntetrabromid: 6.15 g (0.014 Mol.) SnBr₄ wurden mit 8 g (0.028 Mol.) (C₂H₅)₃Sn.Br vermischt. Eine merkliche Temperatur-Erhöhung ist in diesem Falle trotz der Anwesenheit von Tetrahalogenid nicht festzustellen. Nach 2-stdg. Erhitzen auf 215—220° und Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Petroläther erhält man in fast quantitativer Ausbeute das Diäthyl-dibrom-stannan vom Schmp. 63° (vergl. oben). Der Geruch nach beigemengtem Monohalogenid ist hier vor dem Umlösen ebenfalls bemerkbar.

Einwirkung von Trimethyl-brom-stannan auf Methyl-tribrom-stannan: Nach dem Verarbeiten eines Gemisches von 2.4 g (0.01 Mol.) (CH₃)₃Sn.Br und 3.7 g (0.01 Mol.) CH₃.SnBr₃ erhält man Dimethyl-dibrom-stannan, das nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 74° schmilzt. Ausbeute nahezu quantitativ nach der Gleichung VIII.

⁷⁾ Jahresber. Chem. 1879, 772.

⁸⁾ K. A. Kozeschkow, B. 61, 1659 [1928].

Einwirkung von Tetraäthyl-stannan auf Zinntetrachlorid: 23.51 g (0.1 Mol.) $(C_2H_5)_4Sn$ und 78.3 g (0.3 Mol.) $SnCl_4$ wurden im Einschmelzrohr 2 Stdn. auf $210-220^{\circ}$ erhitzt. Vom Rohr-Inhalt kann man etwa 52 g (0.2 Mol.) Zinntetrachlorid abdestillieren. Der Rest besteht aus Diäthyl-dichlor-stannan (Schmp. nach dem Umlösen 84°), dessen Menge der Gleichung IV entspricht. Die Reaktion geht demnach nur bis zur Bildung des Dichlorids.

Einwirkung von Diäthyl-dichlor-stannan auf Zinntetrachlorid: 2.61 g (0.01 Mol.) $SnCl_4$ wurden mit 2.48 g (0.01 Mol.) $(C_2H_5)_2SnCl_2$ vermischt. Es findet keine merkliche Temperatur-Veränderung statt. Das Gemisch wurde deshalb im Einschmelzrohr 2 Stdn. auf 210° erhitzt, der Rohr-Inhalt in Wasser gelöst, mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Den Niederschlag bildet die allem Zinntetrachlorid entsprechende Menge von Zinnsulfid, im Filtrat ist nach dem Ausfällen mit Ammoniak die entsprechende Menge von $(C_2H_5)_2SnO$ vorhanden, das nach der Behandlung mit konz. Salzsäure als $(C_2H_5)_2SnCl_2$ vom Schmp. 74° identifiziert wurde. In einem besonderen Versuch wurde nachgewiesen, daß $(C_2H_5)_2SnS$ in verd. Salzsäure löslich ist.

Einwirkung von Diäthyl-dibrom-stannan auf Zinntetrabromid: Beim Vermischen von 43.3 g (0.1 Mol.) $SnBr_4$ (zur Flüssigkeit geschmolzen) mit 33.7 g (0.1 Mol.) $(C_2H_5)_2SnBr_2$ findet eine merkliche Temperatur-Erniedrigung statt. Nach 2-stdg. Erhitzen auf 220° erhält man ein Produkt, das (im Vakuum) in sehr weiten Grenzen siedet. Zinntetrabromid und Diäthyl-dibrom-stannan waren unter diesen Versuchs-Bedingungen nicht merklich in Reaktion getreten.

Einwirkung von Dimethyl-dichlor-stannan auf Zinntetrachlorid: Führt zu denselben Resultaten wie in den voranstehend beschriebenen Fällen. Als Nebenprodukt erhielten wir: Dimethylstannthion, $(CH_3)_2SnS$. 2 g Dimethyl-dichlor-stannan wurden in 50 ccm Wasser gelöst, von einer Trübung abfiltriert, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und der Niederschlag abgesaugt. Das ausgefallene Sulfid wog annähernd 1 g. Nach dem Trocknen wurde es aus Petroläther umgelöst (bei Zimmer-Temperatur ist es in Petroläther ziemlich gut löslich, so daß Einengen und starke Abkühlung nötig erscheinen). Man erhält dann eine bei 148° schmelzende, kristallinische, geruchlose Substanz. Sie ist sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther, Aceton, etwas weniger in Schwefelkohlenstoff, Pyridin, Äthylacetat, leicht löslich in siedendem Alkohol, schwerer in kaltem; ziemlich gut löslich in heißem Petroläther, weniger in der Kälte; unlöslich in Wasser, löslich in (konz. und verd.) Salzsäure; leicht löslich in Ammoniumsulfid, mäßig löslich in Ammoniak und 5-n. Ätzkali.

0.2115 g Sbst.: 0.1754 g SnO_2 . — 0.1913 g Sbst.: 0.1590 g SnO_2 .
 $(CH_3)_2SnS$. Ber. Sn 65.65. Gef. Sn 65.35, 65.50.