

**133. K. A. Kozeschkow und M. M. Nadj: Untersuchungen über metallorganische Verbindungen, IV. Mitteil.: Über aromatische Stannonsäuren und einige ihrer Reaktionen.**

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. I. Universität, Moskau.]  
(Eingegangen am 8. März 1934.)

Während die Stannonsäuren der Fettreihe bereits von vielen Forschern<sup>1)</sup> ausführlich untersucht wurden, ist über den chemischen Charakter der aromatischen Stannonsäuren, für deren Synthese der Weg erst vor einigen Jahren von dem einen von uns<sup>2)</sup> gezeigt wurde, nur wenig bekannt.

Die für die Darstellung der hier beschriebenen *o*- und *p*-Tolyl-stannonsäuren nötigen entsprechenden Tolyl-trichlor-stannane sind im Falle des *p*-Isomeren nur unter gewissen Schwierigkeiten erhältlich. Die zweifellos verhältnismäßig schwach mit Zinn verbundene *p*-Tolylgruppe kann bei der Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Tetra-*p*-tolyl-stannan eine weitgehende Zersetzung verursachen, was in der Phenylreihe nie beobachtet wurde. Dazu kommt in der *p*-Reihe ein sorgfältige Vakuum-Fraktionierung erfordernder Disproportionierungs-Prozeß:  $2 \text{Ar} \cdot \text{SnX}_3 \rightarrow \text{Ar}_2\text{SnX}_2 + \text{SnX}_4$ .

Die erhaltenen *o*- und *p*-Tolyl-stannonsäuren stellen weiße, pulvrige Substanzen dar, die im Unterschied zu den Fett-Stannonsäuren in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser jedoch unlöslich sind. In Alkohol geben sie mit Silbernitrat, Calciumchlorid und Quecksilberchlorid bei mäßigen Konzentrationen keine Niederschläge. Die Säuren sind unschmelzbar; bei etwa 295° zersetzen sie sich unter Dunkel-färbung.

Ihre sauren Eigenschaften sind selbst bei dem *o*-Isomeren (diesem Analogon der stärksten<sup>3)</sup> von den drei isomeren Toluylsäuren) äußerst gering; so werden sie aus ihren alkalischen Lösungen mittels Kohlensäure leicht verdrängt.

In Unterschied von der in der Fettreihe schwer verlaufenden Einwirkung von Quecksilberoxyd, geht hier beim Sieden die Reaktion<sup>4)</sup>:

<sup>1)</sup> G. Meyer, B. **16**, 1439 [1883]; Pfeiffer, B. **35**, 3303 [1902]; Pope, Peachy, Chem. News **87**, 253 [1903]; Pfeiffer, Heller, B. **37**, 4618 [1904]; Druce, Journ. chem. Soc. London **113**, 715 [1918], **121**, 1859 [1922].

<sup>2)</sup> Kozeschkow, B. **62**, 926 [1929].

<sup>3)</sup> vergl. Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie [1923], Bd. II, Tl. I, S. 535.

<sup>4)</sup> vergl. Kozeschkow, Nesmejanow, B. **67**, 317 [1934].

$2 \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SnOOH} + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Hg} + 2 \text{H}_2\text{SnO}_3$  quantitativ und momentan vor sich, was auf die Tatsache hinweist, daß auch in Verbindungen vom Typus  $\text{Ar} \cdot \text{SnOOH}$  die Arylgruppen schwächer mit Zinn verbunden sind, als die Alkylgruppen. Was aber die relative Festigkeit der Bindungen Phenyl-Zinn und Tolyly-Zinn betrifft, so wird eine 10-proz. Lösung von Brom in Chloroform von den Tolyly-trihalogen-stannanen bedeutend rascher als von den Phenyl-trihalogen-stannanen entfärbt.

Die Anwesenheit einer Methylgruppe im Kern veranlaßte uns, die Oxydationswirkung einer 1-proz.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, sowie einer alkalischen  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ -Lösung auf die *o*-Tolyly-stannonsäure zu untersuchen. Im Gegensatz zu der in der Tolylyquecksilber-Reihe ziemlich glatt und ohne Zerreißen der Metall-Kohlenstoff-Bindung verlaufenden Oxydation der Methylgruppe<sup>5)</sup>, wird hier das ganze Zinn in anorganischer Form abgespalten. Unter den Nebenprodukten ist die Bildung von kleinen Mengen *o*-Tolunitril bemerkenswert, das wahrscheinlich nach der Gleichung:  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SnOOK} + \text{O} + \text{KCN} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN} + \text{K}_2\text{SnO}_3$  entsteht.

Hier wurde auch für Zinn in aromatischen Verbindungen vom Typus  $\text{Ar} \cdot \text{SnX}_3$  zuerst die Koordinationszahl 6 in der Pyridin-Komplexverbindung bestätigt<sup>6)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

Das als Ausgangsmaterial dienende Tetra-*p*- und Tetra-*o*-tolylstannan wurde wie gewöhnlich<sup>7)</sup> mit Hilfe der Grignardschen Reaktion, jedoch mit einigen Änderungen<sup>8)</sup> bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes, dargestellt.

*p*-Tolyly-trichlor-stannan aus Tetra-*p*-tolylstannan: Beim Vermischen von 40 g (0.083 Mol)  $(p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Sn}$  und 65.4 g (0.25 Mol) frisch destilliertem  $\text{SnCl}_4$  beginnt die Reaktion schon bei 15–20°, und der Rohr-Inhalt wird großenteils flüssig. Nach 2-stdg. Erhitzen im Einschmelzrohr auf 210–215° stellt das Reaktionsprodukt eine trübe, braune Flüssigkeit dar mit einem dunklen Niederschlag am Boden, was in der Phenylreihe nie beobachtet wurde. Nach dem Öffnen des Rohres (kein Dampfdruck) muß man den flüssigen Teil einer wiederholten Vakuum-Destillation unterwerfen, um eine endgültige Fraktion 156–157° (23 mm, Quecksilbersäule im Dampf) zu erhalten. Ausbeute 40% d. Th.

0.2703 g Sbst.: 0.1282 g  $\text{SnO}_2$ . — 0.2969 g Sbst.: 0.1409 g  $\text{SnO}_2$ .

$\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SnCl}_3$ . Ber. Sn 37.55. Gef. Sn 37.38, 37.35.

Die Substanz stellt eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit dar;  $d_4^{20} = 1.7522$ . Löslichkeit wie bei der entsprechenden Phenylverbindung<sup>9)</sup>; beim Lösen in Wasser entstehen kleine Mengen Toluol.

Di-*p*-tolyl-dichlor-stannan aus Tetra-*p*-tolylstannan: Beim Vermischen von äquimol. Mengen  $(p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Sn}$  und  $\text{SnCl}_4$  beginnt die Reaktion schon bei Zimmer-Temperatur unter Verflüssigung der Masse und Temperatur-Erhöhung bis auf 35°. Nach dem 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade und anschließenden 2-stdg. Erhitzen im Ölbad auf 200–205°

<sup>5)</sup> Whitmore, Woodward, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 534 [1926].

<sup>6)</sup> Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen [1927], S. 220.

<sup>7)</sup> Pfeiffer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **68**, 122 [1910].

<sup>8)</sup> Kozeschkow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **61**, 1385 [1929].

<sup>9)</sup> Kozeschkow, B. **62**, 926 [1929].

erhält man in guter Ausbeute Di-*p*-tolyl-dichlor-stannan, das nach mehrmaligem Umlösen aus Petroläther bei 49–50° schmilzt; nach Smith und Kipping<sup>10)</sup>: 38–40°.

0.1630 g Sbst.: 0.0660 g SnO<sub>2</sub>. — C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>SnCl<sub>2</sub>. Ber. Sn 31.93. Gef. Sn 31.91.

*p*-Tolyl-trichlor-stannan aus Di-*p*-tolyl-dichlor-stannan: Beim Zusammenbringen von 22.3 g (0.06 Mol) (*p*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> und 15.6 g (0.06 Mol) SnCl<sub>4</sub> beginnt die Reaktion schon bei 15–20°, doch ist 2-stdg. Erhitzen auf 210–215° im Einschmelzrohr nötig, um die Reaktion zu beenden. Auch hier, wie bei der direkten Darstellung aus Tetra-*p*-tolyl-stannan ist wiederholte Vakuum-Fraktionierung unvermeidlich. Ausbeute 45 % d. Th. Sdp. 156–158° (20 mm, Quecksilbersäule im Dampf); Eigenschaften s. o.

*o*-Tolyl-trichlor-stannan aus Tetra-*o*-tolyl-stannan: 20 g (0.16 Mol) (*o*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Sn wurden mit 32.4 g (0.48 Mol) SnCl<sub>4</sub> vermischt und wie bei der entsprechenden *p*-Verbindung aufgearbeitet. Bemerkenswert ist, daß hier die Zersetzungs-Erscheinungen nur schwach zum Ausdruck kommen und mehrfache Fraktionierung nicht nötig ist. Man erhält mit 65 % d. Th. Ausbeute *o*-Tolyl-trichlor-stannan vom Sdp. 154–158° (20 mm, Quecksilbersäule im Dampf) als schwere, an der Luft rauchende Flüssigkeit;  $d_4^{20} = 1.7619$ ; die übrigen Eigenschaften sind denen der entsprechenden *p*-Verbindung analog.

0.3001 g Sbst.: 0.1417 g SnO<sub>2</sub>. — 0.2499 g Sbst.: 0.1183 g SnO<sub>2</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.SnCl<sub>3</sub>. Ber. Sn 37.55. Gef. Sn 37.21, 37.30.

Bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen von *o*-Tolyl-trichlor-stannan (bzw. *p*-Tolyl-trichlor-stannan) auf eine siedende alkohol. Lösung von Sublimat erhält man in quantitativer Ausbeute *o*- (bzw. *p*-)Tolyl-quecksilberchlorid.

Di-*o*-tolyl-dichlor-stannan aus Tetra-*o*-tolyl-stannan: Es ist bemerkenswert, daß beim Vermischen von äquimol. Mengen SnCl<sub>4</sub> und (*o*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Sn die Reaktion (im Unterschied zum *p*-Isomeren) bei Raumtemperatur nicht beginnt. Selbst nach 2 Monate langem Stehen wird das Gemisch weder homogen, noch flüssig; doch erhält man nach dem Erhitzen wie beim *p*-Isomeren in guter Ausbeute Di-*o*-tolyl-dichlor-stannan, das nach 2-maligem Umlösen aus Petroläther beim 49–50° schmilzt.

0.2596 g Sbst.: 0.1045 g SnO<sub>2</sub>. — C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>SnCl<sub>2</sub>. Ber. Sn 31.93. Gef. Sn 31.72.

Die Substanz ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, verhältnismäßig schwer nur in Petroläther.

*o*-Tolyl-stannonsäure: 1.5 g *o*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SnCl<sub>3</sub> wurden unter sorgfältigem Abkühlen in 2–3 ccm Wasser gelöst; dann wurde ein Überschuß von 20-proz. Kalilauge allmählich und unter Abkühlung eingegossen. Der zuerst ausfallende, weiße, amorphe Niederschlag wurde in überschüssiger Lauge aufgenommen, die Lösung von Spuren Di-*o*-tolyl-stannan abfiltriert, verd. Essigsäure bis zu nur noch schwacher alkalischer Reaktion zugefügt und Kohlendioxyd durchgeleitet. Der ausgefallene weiße Niederschlag wurde abgesaugt, mehrmals mit warmem Wasser gewaschen, noch feucht in 60–70 ccm 95-proz. siedendem Alkohol gelöst, abfiltriert, aus dem Filtrat

<sup>10)</sup> Journ. chem. Soc. London **103**, 2034 [1913].

der Alkohol in Vakuum (Wasserbad von 40—45°) abdestilliert, der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt und im Vakuum-Exsiccator über Phosphorsäure-anhydrid bis zur Gewichts-Konstanz getrocknet. Ausbeute fast quantitativ.

0.2121 g Sbst.: 0.1306 g SnO<sub>2</sub>. — 0.1911 g Sbst.: 0.1178 g SnO<sub>2</sub>.  
C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Sn. Ber. Sn 48.91. Gef. Sn 48.52, 48.58.

Die *o*-Tolyl-stannonsäure ist ein amorphes, unschmelzbares Pulver, das sich bei etwa 295° unter Gelbfärbung zersetzt. Die Säure ist leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Äther, Chloroform, Äthylacetat und Pyridin; in kaltem Benzol löst sie sich mäßig, beim Erhitzen etwas leichter; in Petroläther, wie auch in Wasser ist sie unlöslich; in Ätzalkalien, doch nicht in Alkalicarbonaten oder Ammoniak, ist sie löslich, ebenso in Mineralsäuren, unlöslich aber in Weinsäure. Bei 95—100° getrocknete Präparate lösen sich in Kalilauge bedeutend langsamer, was einer teilweisen Anhydrid-Bildung zugeschrieben werden darf. Beim Zusammengeben von alkohol. Silbernitrat-, Quecksilberchlorid- und Calciumchlorid-Lösungen mit alkohol. Lösungen der *o*-Tolyl-stannonsäure in der Kälte erhält man keine Niederschläge.

*p*-Tolyl-stannonsäure: Man verfährt im allgemeinen wie bei dem *o*-Isomeren. Die *p*-Tolyl-stannonsäure ist der *o*-Verbindung in ihren Eigenschaften ähnlich.

Zur Analyse wurde mehrere Tage bis zur Gewichts-Konstanz im Exsiccator über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

0.1738 g Sbst.: 0.1086 g SnO<sub>2</sub>. — C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Sn. Ber. Sn 48.91. Gef. Sn 49.24.

*o*-Tolyl-thio-stannonsäure-thio-anhydrid: Durch eine Lösung von 3 g *o*-Tolyl-trichlor-stannan in 10 ccm Wasser wurde ein Strom von Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet; der sogleich ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, sorgfältig mit Wasser gewaschen und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vakuum bis zur Gewichts-Konstanz getrocknet.

0.2444 g Sbst.: 0.1424 g SnO<sub>2</sub>. — 0.2313 g Sbst.: 0.1358 g SnO<sub>2</sub>.  
C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Ber. Sn 46.05. Gef. Sn 45.92, 46.27.

Die Substanz ist ein hellgelbes, amorphes, unschmelzbares Pulver, unlöslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, aber löslich in Ammoniumsulfid. Ausbeute quantitativ.

Einwirkung von Quecksilberoxyd auf *o*-Tolyl-stannonsäure in alkalischer Lösung: 0.5 g (0.002 Mol) der Säure wurde in 15 ccm 5-n. Natronlauge gelöst und zur siedenden Lösung 0.27 g (0.001 Mol) Quecksilberchlorid in 10 ccm heißem Alkohol hinzugefügt. Der zuerst entstandene gelbe Niederschlag von Quecksilberoxyd verwandelte sich in einigen Sekunden in eine weiße Fällung, die nach dem Absaugen, Umlösen und Trocknen als Di-*o*-tolyl-quecksilber vom Schmp. 108° identifiziert wurde<sup>11)</sup>.

Einwirkung von Kaliumferricyanid auf *o*-Tolyl-stannonsäure in alkalischer Lösung: 7.9 g (0.025 Mol) Säure wurden in Kalilauge (17 g Kaliumhydroxyd puriss. Merck in 180 ccm Wasser) gelöst; dann wurden 51 g Kaliumferricyanid, in 150 ccm Wasser gelöst, eingetragen. Schon nach 6-stdg. Stehen bemerkte man eine Abschwächung der Farbe und das Auftreten von Isonitril-Geruch. Nach 8-tägigem Stehen war das

<sup>11)</sup> Whitmore, Organic compounds of mercury [1921], S. 179.

Kaliumferricyanid unter Farbumschlag in Kaliumferrocyanid verwandelt. Das Reaktions-Gemisch wurde nach 1 Monat mit Äther durchgeschüttelt, um an der Oberfläche schwimmende ölige Tropfen zu entfernen; in der wäßrigen Schicht war nach dem Abstumpfen der Lauge das gesamte Zinn in anorganischer Form vorhanden. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhielt man eine etwas nach Isonitril riechende Substanz, die aus Toluol (Mikro-Siedepunkts-Bestimmung) und geringen Mengen *o*-Tolunitril (Schmp. der durch Verseifen entstandenen *o*-Toluylsäure 103°) bestand. Etwaige organische Zinnverbindungen waren nicht nachweisbar.

Pyridin-Komplexverbindung des *p*-Tolyl-trichlor-stannans: Der beim Zusammengießen trockner ätherischer Lösungen von Pyridin und *p*-Tolyl-trichlor-stannan ausgeschiedene Niederschlag wurde mit kleinen Mengen absol. Äther gewaschen, dann abgesaugt und in einer Pyridin-Atmosphäre im Exsiccator getrocknet.

0.3901 g Sbst.: 0.1262 g SnO<sub>2</sub>. — C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SnCl<sub>3</sub>, 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Ber. Sn 25.03. Gef. Sn 25.48.

Weißes Pulver, löslich in heißem Pyridin, unlöslich in Äther.

### 134. A. Stepanow und A. Kusin: Über die Synthese einer Kohlenstoffkette mit Hilfe von Enzymen, V. Mitteil.: Vorkommen der Carboligase im Tier-Organismus.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie am I. Moskauer Medizin. Institut.]

(Eingegangen am 7. März 1934.)

In unserer Arbeit über die Verbreitung der Carboligase in Pflanzen<sup>1)</sup> wiesen wir bereits auf die Wahrscheinlichkeit ihres Vorkommens im tierischen Organismus hin. Inzwischen ist die Carboligase in den glatten Herzmuskeln aufgefunden worden<sup>2)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wählten wir als Untersuchungs-Objekte die Muskeln der Gliedmaßen und die Leber des Hundes. Zum Nachweis der Carboligase diente die Bildung von Acetyl-methyl-carbinol (Acetoin) aus Brenztraubensäure<sup>3)</sup>. Unsere Versuche bewiesen das Vorhandensein bedeutender Mengen des Fermentes in den gestreiften Muskeln, während in der Leber nur Spuren von Carboligase entdeckt wurden. Ein Vergleich mit dem Vorkommen in Pflanzen lehrte, daß der Gehalt der Tiermuskeln an Carboligase nicht geringer ist. Die Abscheidung aus den gestreiften Muskeln mittels des früher<sup>4)</sup> beschriebenen Verfahrens führte zu einem positiven Ergebnis, aber die Aktivität der so erhaltenen Präparate war geringer als bei den aus der Hefe<sup>4)</sup> und aus grünen Pflanzen<sup>1)</sup> gewonnenen Präparaten. Die Bildung des Acetyl-methyl-carbinols aus der Brenztraubensäure unter der Einwirkung von zerriebenen Muskeln bewies gleichzeitig die Erhaltung der Aktivität der Carboxylase in den Muskeln.

Das Vorkommen der Carboligase in Pflanzen, in glatten und gestreiften Muskeln, d. h. überall, wo Kohlenhydrat-Synthesen stattfinden, veranlaßt zur Annahme, daß der Carboligase bei diesen Prozessen eine wesentliche Rolle zukommt.

<sup>1)</sup> B. 64, 1345 [1931].

<sup>2)</sup> Günther, Garr, Biochem. Ztschr. 254, 12 [1932].

<sup>3)</sup> Biochem. Ztschr. 131, 178 [1922].

<sup>4)</sup> B. 63, 2473 [1930].