

263. K. A. Kozeschkow, M. M. Nadj und A. P. Alexandrow: Untersuchungen über metallorganische Verbindungen, VII. Mitteil.¹⁾: Vereinfachte Methode zur Darstellung von Triaryl-zinnhalogeniden.

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

(Eingegangen am 9. Juni 1934.)

Als Ausgangsmaterial für mehrere Untersuchungen waren größere Mengen von Triarylmonohalogeniden erforderlich. Da die elegante Methode von Krause²⁾, ebenso das Verfahren von Chambers und Scherer³⁾ mit dem Verlust der sich in Form von Arylhalogenid abspaltenden Arylgruppe verbunden sind, ferner die Anwendung von niedrigen Temperaturen oder teurem Jod erfordern, erschien es uns zweckmäßig, eine vereinfachte Methode zur Darstellung von Triaryl-zinnhalogeniden vorzuschlagen.

Erhitzt man Tetraaryl-stannane (3 Mole) mit Zinntetrachlorid (1 Mol) einige Stunden bis auf etwa 200°, so lassen sich in guter Ausbeute Triaryl-zinnchloride erhalten. Die Reaktion verläuft zweifellos in zwei Stufen: $Ar_4Sn + SnCl_4 = 2 Ar_2SnCl_2$ (I) und $Ar_2SnCl_2 + Ar_4Sn = 2 Ar_3SnCl$ (II), was leicht durch ein spezielles Verfahren bewiesen werden kann. Nuncmehr sind alle Typen⁴⁾ von gemischten zinnorganischen Verbindungen der aromatischen Reihe bei direkter Einwirkung von Tetraaryl-stannanen und Zinntetrachlorid leicht zugänglich. Erwähnt sei noch, daß in den Fällen, wo die Anwendung von zugeschmolzenen Röhren empfohlen wurde⁵⁾, man bei allmählicher Steigerung der Temperatur auch in offenen Gefäßen arbeiten kann.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Triphenyl-chlor-stannan: Ein Gemisch von 64 g (0.15 Mol) Tetraphenyl-stannan (Schmp. 225°) mit 13.1 g (0.05 Mol) frisch destilliertem Zinntetrachlorid (Kahlbaum) wurde im Ölbade am Rückflußkühler innerhalb 1/2 Stde. allmählich bis auf 205° erhitzt, dann 3 Stdn. bei 205–210° gehalten und schließlich noch 3 Stdn. bei 150–160° stehen gelassen. Die Reaktionsmasse stellte jetzt eine braune Flüssigkeit dar, die nach dem Erkalten allmählich krystallinisch erstarrte. Sie wurde mit der etwa 7-fachen Menge siedenden Äthers behandelt und vom unlöslichen Rückstand abfiltriert, der aus 8.1 g nicht in Reaktion getretenem Tetraphenyl-stannan bestand. Die Äther-Lösung wurde bis auf ein kleines Volumen eingeeengt, der erhaltene Krystallbrei scharf abgesaugt, aus der etwa 5-fachen Menge Alkohol umgelöst (wobei sich noch 0.5 g Tetraphenyl-stannan abschieden) und mit kleinen Mengen Petroläther durchgewaschen. Schmp. 105 bis 106°; Aronheim⁶⁾: 106°; Krause⁷⁾: 106°. Betreffs der Löslichkeit sei hinzugefügt: Die Substanz ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, leicht in Methylalkohol, Benzol und Chloroform, mäßig in Petroläther, und unlöslich in Wasser. Ausbeute 70% d. Th.

1) IV. Mitteil.: B. **67**, 717 [1934]; V. Mitteil.: Journ. allgem. Chem. [russ.] **4**, 1191 [1934]; VI. Mitteil.: Ber. d. I. Universität Moskau [russ.] **1934**, Heft 3, 297.

2) Krause, B. **51**, 913 [1918].

3) Chambers u. Scherer, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1054 [1926].

4) Kozeschkow, B. **62**, 996 [1929]; Kozeschkow u. Nadj, B. **67**, 717 [1934].

5) Kozeschkow, loc. cit.

6) Aronheim, A. **194**, 145 [1878].

7) Krause, loc. cit.

Darstellung von Tri-*p*-tolyl-chlor-stannan: Bei der Verarbeitung wie oben von 5,7 g (0.012 Mol) Tetra-*p*-tolyl-stannan (Schmp. 233⁰) und 1,07 g (0.004 Mol) Zinntetrachlorid erhält man (neben 0,25 g nicht in Reaktion getretenem Tetra-*p*-tolyl-stannan) mit einer Ausbeute von 81 % d. Th. eine Substanz, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 97,5–98⁰ schmilzt. Krause⁸⁾: 97,5⁰. Sehr leicht löslich in Aceton, Äthylacetat und Chloroform, wenig löslich in Petroläther in der Kälte, mäßig beim Erwärmen, unlöslich in Wasser.

Darstellung von Tri-*o*-tolyl-chlor-stannan: Ein Gemisch von 10,2 g (0.021 Mol) Tetra-*o*-tolyl-stannan und 1,8 g (0.007 Mol) Zinntetrachlorid wurde wie oben erhitzt und aufgearbeitet. Neben 1,85 g unverbrauchtem Tetra-*o*-tolyl-stannan erhält man mit 72 % d. Th. Ausbeute eine Substanz vom Schmp. 105–106⁰; Krause (loc. cit.): 99,5⁰.

0.1960 g Sbst.: 0.0690 g SnO₂.

(CH₃.C₆H₄)₃SnCl. Ber. Sn 27.84. Gef. Sn 27.75.

Löslichkeit wie bei der entsprechenden *p*-Verbindung.

Darstellung von Tri-*m*-tolyl-chlor-stannan: Aus 2,9 g (0.006 Mol) Tetra-*m*-tolyl-stannan und 0,52 g (0.002 Mol) Zinntetrachlorid erhält man neben 0,04 g unverbrauchtem Tetra-*m*-tolyl-stannan, mit 75 % d. Th. Ausbeute, das Tri-*m*-tolyl-chlor-stannan vom Schmp. 108⁰; Kipping⁹⁾: 108–109⁰.

264. P. Petrenko-Kritschenko: Über das Gesetz der Periodizität (X. Mitteilung¹⁾).

(Eingegangen am 11. Juni 1934.)

A. Hantzsch und A. Burawoy schließen ihren Aufsatz „Über das angebliche Gesetz der Periodizität“²⁾ mit den Worten „die Arbeiten von P. Petrenko-Kritschenko enthalten . . . zahlreiche, den Tatsachen widersprechende, unklare und daher unhaltbare theoretische Behauptungen“, wodurch ich mich zu nachstehenden Bemerkungen veranlaßt sehe.

1) In dem Aufsatz von Hantzsch und Burawoy findet sich kein Wort über meine Auffassung des „Gesetzes der Periodizität“, und das Gesetz wird auch nicht in der realen, den Tatsachen entsprechenden Form, an die ich mich halte, erörtert³⁾. Bei mir ist zu lesen: „Zur Charakteristik der Kurve Nr. 1 muß man bemerken, daß für mono-, di- und trisubstituierte Halogenderivate . . . die Kurventeile einen konstanten Charakter besitzen; die Veränderung der Aktivität beim Übergang von Tri- zu Tetrahalogenverbindungen ist weniger konstant.“ Somit zeichnet sich der Übergang von tri- zu tetrasubstituierten Abkömmlingen durch einen schwankenden Charakter aus und läßt die ganze Kurve bald als periodisch, bald als einen einzelnen Knick enthaltend erscheinen. Daher ist auch meine Folgerung: „einzelne Knicke betrachte ich als Teile einer unbeendeten periodischen

⁸⁾ Krause, loc. cit.

⁹⁾ Kipping, Journ. chem. Soc. London 1928, 2369.

¹⁾ IX. Mitteil.: B. 66, 1771 [1933].

²⁾ B. 67, 788 [1934].

³⁾ B. 59, 2140 [1926]; Journ. prakt. Chem. [2] 120, 227, 230, 231 [1929].