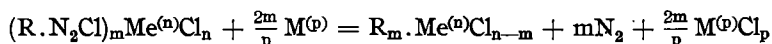


368. A. N. Nesmejanow, K. A. Kozeschkow und W. A. Klimowa: Über die Aryldiazoniumchlorid-Schwermetallchlorid-Doppelsalze und über die Darstellung von Organozinnverbindungen mittels Diazoverbindungen.

[Aus d. Zelinsky-Laboratorium für organ. Chemie d. Staats-Universität, Moskau.]
(Eingegangen am 25. Juni 1935.)

Uns interessierten Zusammensetzung und Eigenschaften der oben genannten Doppelsalze hauptsächlich als die erste Stufe der Diazo-Synthese von Organometallverbindungen; denn wir haben Grund zur Ansicht, daß der von dem einen von uns¹⁾ entdeckte Weg zur Synthese quecksilberorganischer Verbindungen nach der Gleichung: $R \cdot N_2Cl, HgCl_2 + 2Cu = R \cdot HgCl + 2CuCl + N_2$ nur ein Einzelfall der Reaktionen zur Bildung von Organometallverbindungen bei der Zersetzung der Diazoniumdoppelsalze mittels reduzierender Agenzien nach der allgemeinen Formel:



darstellt. Wir zeigen hier tatsächlich, daß die Zersetzung von Diazoniumchlorid-Zinntetrachlorid-Doppelsalzen mittels Metallpulvern Organozinnverbindungen nach der Gleichung $(R \cdot N_2Cl)_2, SnCl_4 + 4Me^{(p)} = R_2SnCl_2 + 2N_2 + 4Me^{(p)}Cl$ liefert. Unsere Untersuchung hat aber auch ein anderes Interesse: man kann aus der Zusammenstellung einer großen Anzahl von uns erforschter Verbindungen gewisse Schlüsse über den Einfluß der chemischen Natur des Diazonium-Radikals auf die obenerwähnten Faktoren ziehen.

Bis jetzt sind folgende Typen dieser Salze beschrieben: $R \cdot N_2Cl, AuCl_3$ ²⁾, $R \cdot N_2Cl, 2HgCl_2 + 2H_2O$ ³⁾, $R \cdot N_2Cl, HgCl_2$ ^{1, 3)}, $(R \cdot N_2Cl)_2, HgCl_2$ ^{1, 4)}, $(R \cdot N_2Cl)_2, SnCl_4$ ⁵⁾, $(R \cdot N_2Cl)_2, PbCl_4$ ⁶⁾, $R \cdot N_2Cl, SbCl_3$ ⁷⁾, $R \cdot N_2Cl, BiCl_3$ ⁸⁾, $(R \cdot N_2Cl)_2, BiCl_3 + aq$ ⁹⁾, $(R \cdot N_2Cl)_3, BiCl_3 + aq$ ⁹⁾, $(R \cdot N_2Cl)_2, PtCl_4$ ¹⁰⁾. Kurz nach Beendigung dieser Arbeit ist die Abhandlung von Nametkin und Melnikow¹¹⁾ erschienen, in der einige Salze der Typen $R \cdot N_2Cl, TiCl_3$ und $(R \cdot N_2Cl)_2, TiCl_3$ beschrieben sind. Außerdem erwähnen viele Patente¹²⁾ Diazoniumchlorid-Zinkchlorid-Doppelsalze, ohne deren Zusammensetzung anzuführen. Die $FeCl_3$ -, PbX_2 - und $CdCl_2$ -Diazonium-Doppelsalze waren (außer der von Hantzschn¹³⁾ dargestellten Verbindung $p-HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl, 2CdCl_2, C_6H_4N_2O + 2H_2O$) noch nicht bekannt.

Beim Studium der $HgCl_2$ -Salze haben wir schon⁴⁾ den Gedanken ausgesprochen, daß die Koordinationszahl des Hg von der chemischen Natur

¹⁾ Nesmejanow, B. **62**, 1010, 1018 [1929].

²⁾ Griess, A. **137**, 52 [1866]; Journ. chem. Soc. London **20**, 44 [1867].

³⁾ Hantzschn, B. **28**, 1734 [1895].

⁴⁾ Nesmejanow, Gluschnew, Epifansky, Flegontow, B. **67**, 130 [1934].

⁵⁾ Griess, B. **18**, 960 [1885]; Steinkopf, Journ. prakt. Chem. [2] **110**, 354 [1925].

⁶⁾ Sakellarios, B. **56**, 2536 [1923]; Chattaway, Garton, Parkes, Journ. chem. Soc. London **121**, 91 [1922]. ⁷⁾ May, Journ. chem. Soc. London **101**, 1039 [1912].

⁸⁾ Charrier, Atti R. Accad. Lincei [6] **5**, 889 [1927]; Supniewski, R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 507 [1926].

⁹⁾ Challenger, Wilkinson, Journ. chem. Soc. London **121**, 91 [1922].

¹⁰⁾ Griess, Journ. chem. Soc. London **20**, 77 [1867]; Michaelis, Ruhl, A. **270**, 117 [1892].

¹¹⁾ Journ. allgem. Chem. [russ.] **5**, 373 [1935].

¹²⁾ z. B. Dtsch. Reichs-Patente 542780, 569205.

¹³⁾ Hantzschn, Davidson, B. **29**, 1522 [1896].

des Diazonium-Radikals abhängig ist, und zwar wurde, falls stark negative Liganden (NO_2 , COOH usw.) im Phenyl-diazonium-Kern vorhanden waren, eine Zunahme der Koordinationszahl, die bei positiven Liganden = 3 ist, bis auf 4 beobachtet. Dabei schreiben wir diesen Salzen die allgemeine Konstitution $(\text{R.N}_2)_m[\text{Me}^{(n)}\text{Cl}_{m+n}]$ zu — analog den Alkalichlorid-Doppelsalzen, z. B. $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$ oder $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$. Unserer Meinung nach sind die Formeln von Nametkin und Melnikow¹¹⁾ für die TiCl_3 -Doppelsalze, z. B. $[\text{R.N}_2\text{TiCl}]\text{Cl}_3$, unwahrscheinlich, da sie eine Abnahme der Koordinationszahl des Zentralatoms infolge der Komplexbildung annehmen. Der Einfluß der chemischen Natur des Radikals auf die Zusammensetzung des Doppelsalzes ist auch bei Cd-, Tl-, Bi-Derivaten deutlich, doch sind die Verhältnisse nicht so einfach. So liefert *o*-Tolyl-diazoniumchlorid mit den Chloriden von Cd, Tl, Bi bei beliebigen Verhältnissen der Reagenzien nur die Salze von niedrigem Diazoniumgehalt: $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{Cl}$, CdCl_2 , $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{Cl}$, TiCl_3 , $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{Cl}$, BiCl_3 . Schon beim *p*-Tolyl-diazonium beobachtet man aber andere Verhältnisse. Auch bei einem Überschuß an Metallhalogenid konnten wir nur die Salze $(p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{Cl})_2$, CdCl_2 und $(p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{Cl})_2$, BiCl_3 darstellen. Mit TiCl_3 bildet sich *p*- $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{Cl}$, TiCl_3 , wie beim *o*-Isomeren. Das dem *o*-Tolyl-diazonium chemisch am stärksten entgegengesetzte *o*-Nitrophenyl-diazonium ist schon imstande, mit allen 3 erwähnten Metallhalogeniden die Salze mit erhöhtem Diazoniumgehalt zu liefern, nämlich $(o\text{-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{Cl})_2$, CdCl_2 , $(o\text{-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{Cl})_2$, TiCl_3 , $(o\text{-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{Cl})_2$, BiCl_3 , wie auch $(o\text{-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{Cl})_2$, HgCl_2 . Das *o*-Nitrophenyl ist das einzige von allen untersuchten Radikalen, das mit TiCl_3 ein Salz vom Typus $(\text{R.N}_2\text{Cl})_2$, TiCl_3 gibt. Es ist erwähnenswert, daß schon sein *p*-Isomeres nur das gewöhnliche Salz $\text{R.N}_2\text{Cl}$, TiCl_3 bildet, während mit BiCl_3 alle 3 Isomeren die gleichen Salze geben.

Die Verhältnisse bei anderen Radikalen liegen nicht so einfach. Die Doppelsalze von AuCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 , PbCl_4 , FeCl_3 , PtCl_4 hatten in allen Fällen eine konstante Zusammensetzung. Es sei noch erwähnt, daß unsere Angaben über die Zusammensetzung der BiCl_3 -Salze mit denen von früheren Verfassern nicht ganz übereinstimmen. So konnten wir unter den gewöhnlichen Bedingungen nur in einem Fall (*o*-Tolyl) das Salz der Formel $\text{R.N}_2\text{Cl}$, BiCl_3 darstellen, welches Charrier⁸⁾, sowie Supniewski und Adams⁸⁾ auch beim $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\text{Cl}$ erhielten. Charrier hat übrigens der ganzen Reihe der von ihm dargestellten Salze die gleiche Zusammensetzung zugeschrieben, jedoch nur für die Phenylverbindung eine Analyse angeführt. Da Challenger und Wilkinson⁹⁾ zu abweichenden Ergebnissen kamen, verlangt die Frage noch weitere Untersuchung.

Was die Eigenschaften dieser Salze betrifft, so krystallisieren sie meist, besonders die leicht löslichen, prächtig. Die Derivate von AuCl_3 sind goldgelb, die von PbCl_4 gelb, die Verbindungen von FeCl_3 hell citronengelb, die von PtCl_4 hell orange, alle anderen Salze sind (außer den Nitro- und Jodphenyl-Verbindungen, die hellgelb sind) farblos. Die Doppelsalze von AuCl_3 , TiCl_3 und FeCl_3 sind in Aceton und Äthylacetat, die Salze von den letzteren beiden Chloriden auch in Alkohol leicht löslich. Alle untersuchten Salze sind mehr oder weniger in Wasser, besonders beim Ansäuern, löslich, am leichtesten die Derivate von FeCl_3 , dann die von ZnCl_2 , viel weniger die von CdCl_2 und am schwächsten die von PtCl_4 und AuCl_3 . Mit Ausnahme von AuCl_3 , TiCl_3 und FeCl_3 ist das Wasser für die Doppelsalze das beste Lösungs-

mittel. Alle Salze sind in Benzol, Benzin, Chloroform und Äther praktisch unlöslich. Die Salze von CdCl_2 , BiCl_3 , SnCl_4 ; PbCl_4 , PtCl_4 sind verhältnismäßig beständig, die von ZnCl_2 , FeCl_3 und besonders von TiCl_3 dagegen leicht zersetzlich.

Die Ausbeute an Organozinnverbindung hängt bei der Zersetzung von $(\text{R} \cdot \text{N}_2\text{Cl})_2, \text{SnCl}_4$ wesentlich von den Reaktions-Bedingungen und der chemischen Natur des Radikals R ab. Bei der Reaktion mit Kupferpulver kann man nur 10% Diphenyl-dichlor-stannan erhalten. Dies beweist, daß die Reaktionen dieser Art nicht unter intermediärer Bildung des später in Form der Organometallverbindung auftretenden freien Metalls verlaufen, und daß das Metallpulver nicht das Metallsalz, sondern den Diazo-Teil des Doppelsalzes reduziert^{13a)}. Die Zersetzung mit Zinkstaub liefert schon bessere Ausbeuten. Bei der Reaktion mit Zinnpulver erhält man bereits bis 25% d. Th. an Diphenyl-dichlor-stannan. Als bestes Reaktions-Medium erwies sich meist Äthylacetat, als günstigste Temperatur dessen Siedepunkt. Außer der Phenylverbindung haben wir auch die Zersetzung der Salze (*o*- $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$)₂, SnCl_4 , (*p*- $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$)₂, SnCl_4 , (*p*- $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$)₂, SnCl_4 , (*o*- $\text{CH}_3 \cdot \text{OOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$)₂, SnCl_4 , (*o*- $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$)₂, SnCl_4 mit Erfolg untersucht. Alle diese Reaktionen lieferten als einzige zinnorganische Verbindung R_2SnCl_2 ; nur bei der Zersetzung von (*o*- $\text{CH}_3\text{OOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$)₂, SnCl_4 erhielten wir $\text{R} \cdot \text{SnCl}_3$. Diese Substanzen bilden sich jedoch öfters mit niedrigeren Ausbeuten als die Phenylverbindung. Noch viel niedrigere Ausbeuten an $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCl}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbO}$ liefert die Zersetzung von Bleihalogenid-Doppelsalzen.

Beschreibung der Versuche.

Die Doppelsalze wurden durch Zusammengießen der in einer Kältemischung abgekühlten Lösungen der Schwermetallchloride in Salzsäure ($d = 1.19$) und 1-mol. Lösungen der Aryldiazoniumchloride in etwa 5-n. HCl erhalten; die Diazolösungen wurden durch Diazotieren von 1 Mol Arylamin in 300 ccm konz. HCl + 300 g Eis mit festem NaNO_2 und Verdünnen bis auf 1 l dargestellt. Das abgesaugte Salz wurde mit etwas 5-proz. Salzsäure, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Unabhängig von den Mengen-Verhältnissen der Reaktions-Lösungen war die Zusammensetzung des Salzes gewöhnlich die gleiche. Wir haben meist auf 1 Mol Diazoniumchlorid 0.5 Mol ZnCl_2 , 0.5 Mol CdCl_2 , 1 Mol TiCl_3 , 0.5 Mol SnCl_4 , 0.5 Mol PbCl_4 , 1 Mol BiCl_3 , 1 Mol AuCl_3 , 0.5 Mol PtCl_4 und einen großen Überschuß an FeCl_3 genommen. Beim TiCl_3 und BiCl_3 wurde auch der Überschuß eines Reagens, nämlich auf 1 Mol Diazonium 1.5 Mol Metall-Salz und 0.5 Mol Metallsalz, angewandt. In diesen Fällen sprechen wir über „beliebige Verhältnisse“ der Reagenzien. Die Metallchloride wurden in folgenden Konzentrationen benutzt: ZnCl_2 10-mol., CdCl_2 2.5-mol., TiCl_3 2-mol., SnCl_4 2.5-mol., PbCl_4 0.2-mol., BiCl_3 3-mol., PtCl_4 1-mol., AuCl_3 1-mol., FeCl_3 gesättigt.

In den 2 folgenden Tabellen sind die Ergebnisse unserer Untersuchung zusammengestellt. Bei jeder Verbindung bedeutet die erste Ziffer, wieviel das Doppelsalz-Molekül

^{13a)} vergl.: Nesmejanow, Wissenschaftl. Ber. d. Moskauer Staats-Universität 3, 291 [1934].

Tabelle I: Diazoniumchlorid-Doppelsalze von MeCl_2 und MeCl_4 .

	ZnCl_2	CdCl_2	SnCl_4	PbCl_4	PtCl_4
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	2g, 58 ^{oa} 5321	2g, 82 ^{ob} 4222	2g, 78 ^{oa} 3121	2g ^o 2111	2g, 75 ^{oa} 1121
<i>o</i> - $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	2 ^d , 56 ^{oa} 5221	1g, 75 ^{ob} 3222	2 ^d , 70 ^{oa} 3122	2 ^d , c 2111	2 ^d , 72 ^{oa} 1121
<i>m</i> - $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	2 ^d , 88 ^{oa} 5211	2 ^d , 65 ^{ob} 4222	2 ^d , 80 ^{oa} 2111	2 ^d c 2111	2 ^d , 82 ^{oa} 1111
<i>p</i> - $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	2 ^d , 110 ^{oa} 4111	2 ^d , 109 ^{oa} 3222	2 ^d , 115 ^{oa} 3111	2 ^d c 2111	2 ^d , 110 ^{oa} 1111
<i>p</i> -HO · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	2 ^d , 149 ^{oa} 5521	2 ^d , ~175 ^{oo} 4321	2 ^d , 163 ^{oa} 4421	2 ^d , 160 ^{oo} 4431	2 ^d , 164 ^{oa} 4421
<i>o</i> - $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	2 ^d , 150 ^{oa} 4222	2 ^d , 160 ^{ob} 5211	2 ^d , 160 ^{oa} 3122	2 ^d , 138 ^{oo} 1111	2 ^d , 168 ^{oa} 3211
<i>o</i> -Cl · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	2 ^d , 153 ^{oa} 4332	2 ^d , 161 ^{ob} 3221	2 ^d , 168 ^{oa} 3221	2 ^d , ~170 ^{oo} 1111	2 ^d , 172 ^{ob} 1111
<i>m</i> -Cl · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	2 ^d , 111 ^{oa} 5332	2 ^d , <150 ^c 3221	2 ^d , >160 ^o 2111	2 ^d c, 2111	2 ^d , 112 ^{ob} 1111
<i>p</i> -Cl · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	2 ^d , 117 ^{oa} 4332	2 ^d , 147 ^{ob} 3221	2 ^d , 176 ^{oa} 2222	2 ^d , ~157 ^{oo} 2121	2 ^d , 150 ^{ob} 1111
<i>p</i> -Br · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	2 ^d , 108 ^{oa} 3211	2 ^d c, 3211	2 ^d , 162 ^{oa} 2222	2 ^d c, 1111	2 ^d , 148 ^{ob} 1111
<i>p</i> -J · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$.	2 ^d , 109 ^{oa} 3211	2 ^d c 3211	2 ^d , 141 ^{oa} 2221	2 ^d , ~145 ^{oo} 1111	2 ^d , 128 ^{ob} 1111
<i>o</i> -NO ₂ · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	2 ^d , 135 ^{oa} 4342	2 ^d , 181 ^{ob} 4322	2 ^d , 175 ^{oa} 3222	2 ^d c, 2222	2 ^d , 182 ^{ob} 1121
<i>m</i> -NO ₂ · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	2 ^d , 127 ^{oa} 4222	h	2 ^d , 155 ^{ob} 2222	2 ^d , 153 ^{oo} 2111	2 ^d , 153 ^{ob} 1121
<i>p</i> -NO ₂ · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	2 ^d , 88 ^{oa} 5352	2 ^d , 115-120 ^{oo} 4232	2 ^d , 120 ^{oa} 3232	2 ^d c, 4242	2 ^d , 125 ^{ob} 1121

Tabelle II: Diazoniumchlorid-Doppelsalze von MeCl_3 .

	AuCl_3	TlCl_3	BiCl_3	FeCl_3
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	1 ^d , 82 ^{oa} 1252	1g, 72 ^{oa} 2253	1,3g, 87 ^{oa} 2222 1 ⁱ , 92 ^{oa} 2222	1 ^f , 53 ^{oa} 5555
<i>o</i> - $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	1 ^d , 72 ^{ob} 1252	1g, 55 ^{oa} 2355	1g, 72 ^o 2222	1 ^f 5555
<i>m</i> - $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	1 ^d , 75 ^{ob} 1253	1g, 75 ^{oa} 2342	1,2 ^d , 75 ^{oa} 2222	1 ^f , 67 ^{oa} 5555
<i>p</i> - $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	1 ^d , 108 ^{oa} 1252	1g, 91 ^{oa} 2253	2g, 106 ^{oa} 2222	1 ^f , 83 ^{oa} 5555
<i>p</i> -HO · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	1 ^d , 137 ^{oo} 5554	k	1 ^d , 140 ^{oa} 3332	h
<i>o</i> - $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	1 ^d , 103 ^{oo} 1254	1 ^d , 98 ^{oa} 2255	1g, 155 ^{oa} 2211	—
<i>o</i> -Cl · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$.	1 ^d , 149 ^{oo} 1143	1g, 125 ^{oa} 3352	1,5g, 168 ^{oa} 2221	1 ^f , 119 ^{oa} 5455
<i>m</i> -Cl · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	1 ^d , 98 ^{oo} 1242	1 ^d , 103 ^{oa} 2352	1,8g, 116 ^{oa} 2211	1 ^f , ~115 ^{oa} 5455
<i>p</i> -Cl · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	1 ^d , 120 ^{oo} 1354	1 ^d , 104 ^{oa} 3352	1,5 ^e , 143 ^{oa} 2231 1,7 ^f ,	1 ^f , 64 ^{oa} 5555
<i>p</i> -Br · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	1 ^d , 117 ^{oo} 1153	1 ^d , 107 ^{oa} 2232	1,7g, 140 ^o 1111	—
<i>p</i> -J · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$.	1 ^d , 114 ^{oo} 1152	1 ^d , 105 ^{oa} 2231	1,7 ^d , 116 ^o 1111	1 ^f , 97 ^{oa} 5454
<i>o</i> -NO ₂ · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	1 ^d , 126 ^{oo} 2353	2 ^e , 101 ^{oa} 4352 1,8 ^f , 95 ^o -100 ^{oa}	1,9g, 165 ^o 3121	k
<i>m</i> -NO ₂ · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	1 ^d , 133 ^{oo} 1153	1g, 115 ^{oa} 4455	2 ^d , 131 ^{oa} 3121	1 ^f , 97 ^{oa} 5554
<i>p</i> -NO ₂ · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$	1 ^d , 103 ^{oo} 2254	1g, 92 ^{oa} 3354	2 ^e , 110 ^o 2111	1 ^f , 93 ^{oa} 5555

Diazonium-Mole enthält, die zweite Ziffer ist die Zersetzung-Temperatur, dann folgen 4 Ziffern, von denen die erste die Löslichkeitsgrade in Wasser, die zweite die in Alkohol, die dritte die in Aceton, die vierte die in Essigester darstellt. Dabei sind Abkürzungen benutzt: „spielend löslich“ ist durch 5, „gut löslich“ durch 4, „mäßig“ durch 3, „wenig“ durch 2, „unlöslich“ durch 1 bezeichnet. In allen Salzen ist der Diazonium-Stickstoff bestimmt worden, doch sind diese Angaben zwecks Raum-Ersparnis weggelassen. Ferner bedeutet in den Tabellen:

^a Schmilzt unter Zersetzung, ^b verpufft, ^c zersetzt sich allmählich, ohne zu schmelzen, ^d „gewöhnliche Verhältnisse“ der Ausgangslösungen, ^e Überschuß an Diazolösung, ^f Überschuß an Metallsalzlösung, ^g wurde bei „beliebigen Verhältnissen“ der Ausgangslösungen erhalten, ^h es wurde kein Niederschlag erhalten, ^k das Salz fiel als ölige Schicht aus, ^l die alkohol. Lösung von $C_6H_5.N_2Cl$ wurde mit der ätherischen Lösung von $BiCl_3$ gefällt.

Darstellung von Organometallverbindungen.

Die Zersetzung von $(R.N_2Cl)_2, SnCl_4$ wurde in der Weise ausgeführt, daß in die Lösungsmittel, die vorher bis auf die verlangten Temperaturen gebracht wurden, unter kräftigem Rühren das Metallpulver eingetragen und dann allmählich das Doppelsalz eingestreut wurde, und zwar so schnell, daß die Temperatur möglichst konstant blieb. Nach Beendigung der energisch verlaufenden Reaktion wurde der anorganische Niederschlag abgesaugt, aus dem Filtrat das Lösungsmittel vertrieben und der zähe Rückstand mit Petroläther extrahiert. Nach Einengen des Petroläthers auskrystallisiertes Organozinnhalogenid wurde bis zur Schmelzpunkts-Konstanz umgelöst und dann analysiert. Falls es sich um niedrig schmelzende und schwer krystallisierende Verbindungen handelte, wurde die nach dem Vertreiben des Petroläthers erhaltene Flüssigkeit mit Alkohol verdünnt und dann mit einem Überschuß an 5-proz. Ammoniak vermischt, das ausgefallene Diarylzinnoxyd abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet, analysiert und, zwecks Identifizierung mit Quecksilberoxyd in Diarylquecksilber übergeführt. Wenn der Waschalkohol und der Äther zinnfrei waren, konnten wir schließen, daß keine Triarylzinnverbindungen ($R_3Sn.OH$ sind ätherlöslich) oder Aryl-stannonsäuren, die in Alkohol löslich sind, entstanden waren. Wir haben uns auch überzeugt, daß sich keine Tetraaryl-stannane bilden, denn der erste Reaktions-Niederschlag und der Rückstand der Petroläther-Extraktion (der letztere nach Behandlung mit Ammoniak und Waschen mit Äther) lieferten, mit heißem Chloroform extrahiert, keine zinnorganische Verbindung.

Die Identifizierung von Diarylzinnoxyden wurde, außer durch die Analyse, die infolge von SnO_2 -Beimengung meist nur annähernde Zahlen lieferte, wie folgt ausgeführt: Die Substanz wurde mit 20-proz. NaOH erwärmt und eine siedende Lösung der äquimolaren Menge $HgCl_2$ in Alkohol zugesetzt. Nach 3 Min. langem Kochen wurde mit Wasser verdünnt und das ausgefallene R_2Hg abgesaugt. Nach 1-maligem Umlösen aus Alkohol war die Quecksilberverbindung ganz rein. Die Ausbeute betrug 70—90%.

Versuch mit *o*-Tolyldiazonium-Doppelsalz: 25 g des Diazoniumchlorid-Zinntetrachlorid-Doppelsalzes wurden unter Bedingungen, die sich als günstigste für die Gewinnung von $(C_6H_5)_2SnCl_2$ erwiesen, zerlegt. Das Salz wurde allmählich unter Rühren zu einem Gemisch von 100 ccm siedendem Äthylacetat und 16 g Zinnpulver hinzugefügt. Aufarbeitung wie oben. Erhalten 3.22 g = 20% d. Th. Di-*o*-tolylzinnoxyd. Die Identi-

abelle III: Einfluß von Reduktions-Mittel und Reaktions-Medium auf die Ausbeute an $(C_6H_5)_2SnO$.

Diazoniumdoppelsalz: 25 g = 0.046 M.

Nr.	Reduktionsmittel				Reaktions-Medium 100 ccm	t °	Ausbeute an $(C_6H_5)_2SnO$		Sn gef.	Schmp. d. $(C_6H_5)_2Hg$ aus $(C_6H_5)_2SnO$
		g	Mol.	Über- schuß %			g	% d. Th.		
1	SnCl ₂ + 2H ₂ O	21	0.09	0	Essigester	78°	0.9	6.8	—	125°
2	Cu	18	0.3	50	„	78°	1.0	8	—	125°
3	Mg	3.4	0.15	50	„	78°	0	0	—	—
4	Al	2.5	0.09	50	„	78°	0	0	—	—
5	Zn	9.1	0.14	50	„	78°	1.4	10.4	—	125°
6	Sn	17	0.14	50	„	78°	3.1	23	43.2	125°
7	Sn	17	0.14	50	Aceton	57°	1.75	13	40.0	125°
8	Sn	17	0.14	50	Äther	35°	0.53	4	41.4	125°
9	Sn	17	0.14	50	Alkohol	78°	0.50	3.8	40.0	125°
10	Sn	17	0.14	50	Benzol	80°	0	0	—	—
11	Sn	17	0.14	50	Petroläther + Essigester	40°	1.55	12	40.3	125°

fizierung wurde durch Überführung in Di-*o*-tolylquecksilber, wie oben beschrieben, ausgeführt und lieferte die Substanz von Schmp. 108° (Michaelis: 108°¹⁴)).

Versuch mit *p*-Chlorphenyl-diazonium-Doppelsalz: 30 g Doppelsalz wurden in 100 ccm siedendem Essigester durch 15 g Zinnpulver zersetzt. Erhalten 0.84 g = 5% d. Th. Di-*p*-chlorphenyl-zinnoxid. 0.42 g Sbst. wurden mit 0.35 g HgCl₂ im alkalischen Medium wie oben behandelt und lieferten 0.4 g Di-*p*-chlorphenyl-quecksilber vom Schmp. 240° (Hein, Wagler, Retter: 242°¹⁵)).

Versuch mit *p*-Bromphenyl-diazonium-Doppelsalz: Aus 8.5 g Doppelsalz wurden bei der Zersetzung in 30 ccm siedendem Alkohol mit 4.5 g Zinnpulver 0.32 g Di-*p*-bromphenyl-zinnoxid erhalten, die durch Überführung in Di-*p*-bromphenyl-quecksilber vom Schmp. 240—241° (Hein, l. c.: 244°) identifiziert wurden.

Versuch mit *o*-Anisyl-diazonium-Doppelsalz: 30 g Doppelsalz wurden wie oben mit 17 g Zinnpulver in 100 g Essigester zersetzt. Erhalten 0.55 g reines Di-*o*-anisyl-dichlor-stannan. Schmp. 113°. Die Substanz stellt farblose, derbe Krystalle dar, die in Petroläther wenig, in Äther mäßig, in Aceton und Äthylacetat gut löslich sind.

0.2220 g Sbst. : 0.0834 g SnO₂. — (CH₃O.C₆H₄)₂SnCl₂. Ber. Sn 29.46. Gef. Sn 29.41.

Die Zersetzung von 30 g Doppelsalz in Äthylalkohol lieferte 0.8 g = 4%, in Methylalkohol 1.5 g = 7.5% d. Th. (CH₃O.C₆H₄)₂SnCl₂. Außer durch die Analyse, wurde noch die gewöhnliche Identifizierung durch Überführung in (*o*-CH₃O.C₆H₄)₂Hg vorgenommen, welche die Quecksilberverbindung mit einer Ausbeute von 90% ergab. Schmp. 108° (Michaelis: 108°¹⁴)).

¹⁴) Michaelis, B. 27, 247 [1894].

¹⁵) Hein, Wagler, Retter, B. 58, 1499 [1925].

Versuch mit *o*-Carbomethoxyphenyl-diazonium-Salz: 20 g ($o\text{-CH}_3\text{OOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{Cl}$)₂, SnCl₄ (Schmp. 102—104°) wurden in 100 ccm siedendem Essigester mit 12 g Zinnpulver zersetzt. Hierbei wurden 0.15 g zinnorganische Substanz erhalten (Schmp. 200°), die sich als zum Teil verestertes Carbomethoxyphenyl-trichlor-stannan erwies. Diese Substanz wurde mit wenig konz. HCl zerrieben, dann mit Benzol extrahiert und nach Vertreiben des Lösungsmittels aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 164°.

0.2568 g Sbst.: 0.1060 g SnO₂. — 0.1859 g Sbst.: 0.2196 g AgCl.

CH₃OOC·C₆H₄·SnCl₃. Ber. Sn 33.06, Cl 29.6. Gef. Sn 32.53, Cl 29.1.

Die Substanz ist farblos, krystallinisch; in Kohlenwasserstoffen löst sie sich viel weniger, als die einfacheren Aryl-trichlor-stannane. Besonders wenig löslich ist sie in Petroläther; in Benzol und Alkohol ist sie mäßig, in Aceton und Äthylacetat leicht löslich.

(Experimentell von N. K. Gipp bearbeitet.)

Die Zersetzung von Diazonium-Bleihalogenid-Doppelsalzen wurde analog wie bei den Zinn-Doppelsalzen durchgeführt. Aus der Reaktionslösung haben wir, falls die Zersetzung des (C₆H₅·N₂Cl)₂, PbCl₄ in Äther mittels Zinkstaubs vorgenommen wurde, eine geringe Menge (0.25 g aus 10 g des Salzes) (C₆H₅)₃Pb·Cl isoliert, das nach Umlösen aus Benzol den Schmp. 205° zeigte. Durch Ausfällen einer Phenyl-diazoniumchlorid-Lösung mit Bleiacetat wurde ein Gemisch von 25% C₆H₅·N₂Cl, PbCl₂ und PbCl₄ gewonnen; 10 g davon lieferten bei der Zersetzung mit Kupferpulver Diphenyl-dichlorblei, das als (C₆H₅)₂PbO (0.2 g) isoliert wurde.

0.1367 g Sbst.: 0.1081 g PbSO₄. — (C₆H₅)₂PbO. Ber. Pb 54.96. Gef. Pb 54.03.

Das Salz C₆H₅·N₂Br, PbBr₂, das in reinem Zustande aus in HBr diazotiertem Anilin und PbBr₂-HBr-Lösung entsteht und gelbe Krystalle vom Zers.-Pkt. 85° darstellt, lieferte kein besseres Resultat.

369. Eugen Müller: Magnetochemische Untersuchungen organischer Stoffe, III. Mitteil.¹⁾: Über das tiefgefärbte dimere Keten von W. Langenbeck.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Danzig.]
(Eingegangen am 17. August 1935.)

Die bislang ausgeführten magnetochemischen Untersuchungen an Stoffen, denen man eine Biradikal-Struktur auf Grund ihrer Farbigkeit und ihres chemischen Verhaltens zugeschrieben hat, ergaben, daß nur das *m,m'*-Diphenylen-bis-[diphenyl-methyl]²⁾ von W. Schlenk und das Porphyrindin³⁾ von O. Piloty als wahre Biradikale zu formulieren sind. In allen anderen magnetisch untersuchten Fällen entzieht sich ein evtl. vorhandener Anteil an Biradikalen infolge seiner Kleinheit dem magnetochemischen Nachweis, d. h. es sind sicher weniger als 2% Biradikale in den betreffenden Verbindungen vorhanden.

Auf der Suche nach anderen Biradikalen haben wir auf Anregung von W. Langenbeck auch das von ihm dargestellte, tiefgefärbte dimere Diphenyl-keten⁴⁾ (I) in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Auf Grund

¹⁾ II. Mitteil.: B. 68, 1276 [1935].

²⁾ A. 517, 134 [1935].

³⁾ R. Kuhn, Naturwiss. 22, 808 [1934].

⁴⁾ B. 61, 938 [1928].