

Schmp. 196° und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter, bei Zugabe von Wasser verschwindender Farbe.

$C_{24}H_{22}O_2$  (342.4) Ber. C 84.18 H 6.49 Gef. C 84.39 H 6.48

Mol.-Gew. Gef. 354.7 (nach Rast in Camphenilol), 338.5 (aus Carbonyl-Titration nach Stillmann u. Ried), 332.4 (aus akt. Wasserstoff nach Zerewitinoff)

Das Oxim schmolz bei 186°.

$C_{24}H_{23}O_2N$  (357.4) Ber. C 80.64 H 6.48 Gef. C 81.02 H 6.00

b) 3.5.7-Trioxo-2.4.6.8-tetraphenyl-octanal (IV): Das Harz aus der alkohol. Mutterlauge der Kristalle erweichte bei 50–60° und war in organ. Lösungsmitteln leicht löslich.

$C_{32}H_{32}O_4$  (480.6) Gef. Mol.-Gew. 509.8 (kryoskop. in Benzol), 481.4 (aus Carbonyl-Titration nach Stillmann u. Ried)

Gef. Äquiv.-Gew. 152.4 (aus akt. Wasserstoff nach Zerewitinoff)

c) Stereoisomerer 2.4-Diphenyl-crotonaldehyd: 15 g des unter b) beschriebenen Harzes wurden genau so wie oben unter a) beim Harz der spontanen Polymerisation geschildert, mit 60 ccm 88-proz. Ameisensäure behandelt und aufgearbeitet. Durch fraktionierte Destillation wurde ein tiefgelbes Öl vom Sdp.<sub>13</sub> 208–210° erhalten, das sofort zu farblosen, tafelfartigen Kristallen erstarrte, die nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 94° schmolzen und sich in konz. Schwefelsäure mit grüner, beim Verdünnen mit Wasser verschwindender Farbe lösten.

$C_{16}H_{14}O$  (222.3) Ber. C 86.46 H 6.35 Gef. C 86.65 H 6.18 Mol.-Gew. 204.7 (aus Carbonyl-Titration nach Stillmann und Ried)

Das Semicarbazon kristallisierte in langen, schmalen Spießeln, die bei 198° schmolzen.

$C_{17}H_{17}ON_3$  (279.3) Ber. C 73.09 H 6.14 N 15.04 Gef. C 72.97 H 6.01 N 15.35

## 169. Hans Zimmer und Klaus Lübke: Notiz über das Triphenylzinncyanid

[Lehrstuhl für allgemeine und technische Chemie  
der Technischen Universität Berlin, Prof. Dr.-Ing. J. D'Ans]

(Eingegangen am 14. Mai 1952)

Die Herstellung des Triphenylzinncyanids, das sich sehr leicht unter Blausäure-Abspaltung zersetzt, gelingt durch Umsetzung von Triphenylzinnhydroxyd mit wasserfreier Blausäure. Eine Verseifung der Cyangruppe zur Carboxygruppe ist nicht möglich; diese Verbindung ist daher zur Einführung einer funktionellen Gruppe in zinnorganische Verbindungen ungeeignet.

Einige kürzlich in der Literatur erschienene Mitteilungen über Cyanide aus der Reihe der Blei<sup>1)</sup>, Silicium- und Germaniumorganoverbindungen<sup>2)</sup> veranlassen uns, bereits jetzt aus unseren noch im Gange befindlichen Arbeiten über Zinnorganoverbindungen das Triphenylzinncyanid zu beschreiben. Diese Verbindung ist, soweit uns bekannt, der erste Vertreter von Triarylmethylcyaniden.

Die zur Herstellung der Triphenylzinnhalogenide angewandten Methoden<sup>3)</sup> versagten bei der Synthese des Cyanids. So gelang es nicht, das Triphenylzinncyanid durch Schüttern einer ätherischen Lösung von Triphenylzinnhydroxyd mit wäßriger Blausäure herzustellen. Es entstanden hierbei nur triphenylzinnhydroxydhaltige Gemische mit wech-

<sup>1)</sup> G. Calingaert, F. K. Dykstra u. H. Shapiro, C. 1946, 2037.

<sup>2)</sup> H. H. Anderson, Journ. Amer. chem. Soc. 73, 5439 [1951].

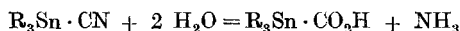
<sup>3)</sup> E. Krause u. A. v. Grosse, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, Berlin 1937.

selnden Mengen Cyanid. Ebenso erfolglos blieben Versuche, das Cyanid aus Triphenylzinnchlorid und Kaliumcyanid, analog der Nitrilsynthese herzustellen. Auch die von A. Cahours beschriebene Methode zur Gewinnung des Triäthylzinncyanids<sup>4)</sup> — Umsetzung von Triäthylzinnjodid mit Silbercyanid und Abdestillieren des entstandenen Cyanids — läßt sich auf die Synthese des Triphenylzinncyanids wegen seiner wesentlich anderen Eigenschaften nicht übertragen.

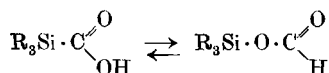
Die Anwendung wasserfreier Blausäure führte uns zu der gesuchten Verbindung. Sie entsteht sowohl beim Einleiten wasserfreier Blausäure in die ätherische Lösung des Triphenylzinnhydroxyds, als auch beim Schütteln des festen Hydroxyds mit einem großen Überschuß an wasserfreier Säure. Diese Methode ergibt ein sehr reines Präparat.

Das Triphenylzinncyanid ist sehr leicht hydrolysierbar. Schon an feuchter Luft wird es langsam in Hydroxyd und Blausäure gespalten. Auch die Versuche, es aus nicht besonders scharf getrocknetem Aceton, Methanol, Äthanol und Pyridin umzukristallisieren, führten immer zur Abspaltung der Cyanogruppe, und es wurde stets das Triphenylzinnhydroxyd zurückerhalten, das durch den Misch-Schmelzpunkt mit reinem Hydroxyd identifiziert wurde.

Die Cyangruppe zur Carboxygruppe zu verseifen, um so eine funktionelle Gruppe in die zinnorganische Verbindung einzuführen, gelang weder durch vorsichtige Einwirkung von Wasser, noch durch Behandeln mit wasserfreien Säuren. Es ist daher anzunehmen, daß der homöopolare Anteil der Sn·CN-Bindung im  $R_3Sn \cdot CN$  wesentlich geringer ist als der der C·CN-Bindung im  $R_3C \cdot CN$  und daß daher auf diesem Wege die direkte Verknüpfung einer Carboxygruppe mit einem Zinnatom nach:



nicht möglich ist. Beim Silicium dagegen sind solche Carbonsäuren von wahrscheinlich tautomerer Konstitution



bekannt<sup>5)</sup>.

Der Schmelzpunkt 255—256° des Triphenylzinncyanids ist im Gegensatz zu dem des Chlorids (105—106°), Bromids (120°) und Jodids (121°) außergewöhnlich hoch. Trotzdem liegt die Verbindung in Form eines echten Cyanids vor, wie es die Cyanid-Bestimmung nach Liebig zeigte. Übrigens weist auch das Triphenylzinnfluorid mit 375° einen von den anderen Halogeniden abweichenden Schmelzpunkt auf. Die Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast ergab mit hinreichender Genauigkeit den berechneten Wert. Es wurden mehrere Bestimmungen mit Einwaagen von Triphenylzinncyanid zwischen 1 und 10 Gewichtsprozent in Campher durchgeführt. Bestimmungen mit mehr als 10% ergaben zu niedrige Werte. Während die Rastsche Methode auch für die Mol.-Gew.-Bestimmung der Triphenylzinnhalogenide geeignet ist, versagt sie beim Triphenylzinnhydroxyd, weil dieses in Campher nicht löslich ist.

<sup>4)</sup> A. 114, 364 [1860], 122, 50 [1862].

<sup>5)</sup> R. Benkeser, Purdue Univ. Lafayette, Indiana, Vortrag anlässlich des 75 jährigen Jubiläums der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft, New York, 3.—7. September 1951.

**Beschreibung der Versuche**

Tetraphenylzinn wurde nach der Methode von P. Pfeiffer und K. Schurmann<sup>6)</sup> aus Phenylmagnesiumbromid und Zinntetrachlorid hergestellt. Höhere Ausbeuten wurden durch folgende Änderungen erhalten: an Stelle des Zinntetrachlorids wurde das Zinntetrachlorid-bis-diäthylätherat verwandt und so eine ruhiger verlaufende Metallierung erzielt. Die Ätherverbindung ist leicht durch Eintropfen von Zinntetrachlorid in einen großen Überschuß von Äther unter starkem Rühren zu erhalten. Ferner wurde die Auflösung der Magnesiumhalogenide und -oxyhalogenide durch wenig verd. Salzsäure unter Zugabe von reichlich Ammoniumchlorid bewirkt und durch diese Vorsichtsmaßnahme eine Halogenierung des entstandenen Tetraphenylzinns weitgehend vermieden<sup>7)</sup>. Das Rohprodukt wurde in einer Soxhlet-Apparatur mit Chloroform extrahiert. Man erhielt so ein sehr reines Produkt vom Schmp. 225–226° (unkorr.); Ausb. > 70% der Theorie.

Triphenylzinncyanid wurde aus Zinntetrachlorid und Tetraphenylzinn nach J. D'Ans und H. Zimmer<sup>8)</sup> hergestellt.

Triphenylzinnhydroxyd wurde nach E. Krause und R. Pohland<sup>9)</sup> durch Schüttern einer äther. Lösung des Chlorids mit wäßriger Natronlauge hergestellt. Um ein besonders reines Produkt zu erhalten, wurde die Verbindung mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.

Triphenylzinncyanid: 10–15 g Kaliumcyanid werden in einen 500-ccm-Kolben gebracht, der mit einem Tropftrichter zum Einfließenlassen der konz. Schwefelsäure (1 : 1), mit einem absteigenden Kühler mit Vorstoß und einem 100-ccm-Kolben als Vorlage versehen ist. Die Vorlage enthält 3 g Triphenylzinnhydroxyd. Man läßt nicht zu langsam die Schwefelsäure zu dem Kaliumcyanid tropfen, kondensiert die Blausäure in der Vorlage und läßt unter gelegentlichem Umschütteln einige Zeit stehen; die Reaktion verläuft ohne sichtbare Anzeichen. Dann filtriert man durch einen Glasfildertiegel und wäscht mit wenig wasserfreier Blausäure, die man sich wie oben beschrieben herstellen kann, nach, um das bei der Reaktion entstandene Wasser zu entfernen. Man trocknet i. Vak. bei Zimmertemperatur; Ausb. 2.9 g (95% d. Th.), Schmp. 255–256° (unkorr.). Da ein Umkristallisieren des Cyanids bisher nicht gelungen ist, muß bei diesem Verfahren reinstes Hydroxyd angewandt werden.

$C_{19}H_{15}NSn$  (376.0) Ber. N 3.7 Sn 31.6 CN 6.9 Gef. N 3.5 Sn 31.7 CN 6.6

Zur Cyanid-Bestimmung wurde das Cyanid mit konz. Natronlauge gekocht, filtriert, verdünnt und in der Lösung mit Silbernitrat nach Liebig titriert.

Mol.-Gew.-Bestimmung in Campher nach Rast (ber. 376.0)

Mischung	1.4-proz.	2.7-proz.	3.8-proz.	4.1-proz.	10.1-proz.	Mittel
Gef. Mol.-Gew.	390.2	365.5	363.1	382.4	351.2	370.5

Das Triphenylzinncyanid zersetzt sich leicht. Schon nach 14tägigem Stehenlassen an der Luft enthielt die Substanz nur noch 4.8% Cyan statt des vorher ermittelten Wertes von 6.6%. Nach kurzem trockenem Erhitzen bis oberhalb des Schmelzpunktes — 15 Min. auf 260–270° — wurden nur noch 6.0% Cyan gefunden.

<sup>6)</sup> B. 37, 321 [1904].

<sup>7)</sup> Stärkere Salzsäure (über 2 n) bewirkt Abspaltung von einer oder mehreren Phenylgruppen unter Bildung von Triphenylzinncchlorid oder Diphenylzinndichlorid. Bei Zerlegung des Reaktionsgemisches mit halbkonz. Salzsäure wird Zinntetrachlorid erhalten.

<sup>8)</sup> B. 85, 589 [1952].

<sup>9)</sup> B. 57, 540 [1924].