

Die Unterscheidung gelang durch Waschen mit Aceton, wobei die unreinen Kristalle der Heptachlorverbindung ihre Transparenz verloren, während die der Hexachlorverbindung unverändert blieben. Die neue Verbindung wurde mechanisch ausgelesen und schmolz nach 4 Kristallisationen aus Aceton + Methanol (1:1) bei 149.5–150°.

$C_7H_3Cl_7$  (359.3) Ber. C 30.08 H 0.84 Cl 69.07 Gef. C 30.19 H 0.65 Cl 67.61

Löslichkeiten der untersuchten Verbindungen bei 20–25° (in g 10<sup>-4</sup> pro ccm der Lösg.).

	Aceton	Äthanol	Andere Lösungsmittel
Oktachlornaphthalin	40	4	Chloroform 220
I	205	28	Kohlentstofftetrachlorid 183
II	975	67*	Aceton + Kohlentstofftetrachlorid (9:1) 325
III + IV	292	47	Kohlentstofftetrachlorid 575
$\alpha$ -VII	278	35	Aceton + Methanol (3:1) 180
			Essigester + Methanol (1:1) 246
			Aceton + Methanol (1:1) 125
			Benzol + Methanol (5:3) 1250
			Benzol + Methanol (5:4) 622

\*) Teilweise Zersetzung.

## 100. Hans Zimmer\*) und Heinz-Werner Sparmann: Organo-Zinn-Verbindungen des Fluorens und Indens

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 25. Januar 1954)

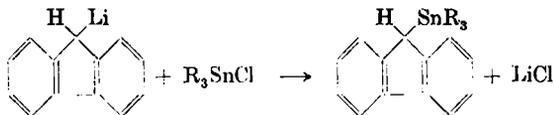
Es wurden erstmalig zinnorganische Inden- und Fluoren-Verbindungen des Typus  $(C_6H_5)_3SnR$ ,  $(C_6H_5)_2SnR_2$ ,  $(C_6H_5)SnR_3$  und  $R_4Sn$  ( $R =$  Indenyl bzw. Fluorenyl) hergestellt und ihre chemischen Eigenschaften, insbesondere die Beständigkeit gegenüber hydrolytischen Agenzien und Chlorwasserstoff untersucht. Es zeigte sich, daß die Indenyl- bzw. Fluorenylgruppe aus den phenylsubstituierten Organozinn-Verbindungen relativ leicht hydrolytisch abgespalten werden kann. Gegenüber Chlorwasserstoff verhalten sich die Verbindungen beider Reihen unterschiedlich; in der Indenreihe wird der Indenylrest und in der Fluorenreihe der Phenylrest zuerst abgespalten. Sowohl Tetra-[indenyl-(1)]-zinn als auch Tetra-[fluorenyl-(9)]-zinn sind gegen Chlorwasserstoff beständig.

Im Laufe unserer Untersuchungen über Organometallverbindungen wurden erstmalig zinnorganische Inden- und Fluoren-Verbindungen hergestellt\*\*), über deren Synthese und Eigenschaften in der vorliegenden Mitteilung berichtet werden soll.

\*) Anschrift des Verfassers: The Illinois State University, The William Albert Noyes Laboratory, Urbana/Illinois, U.S.A.

\*\*) Nach Beendigung dieser Arbeit wurde uns das Amer. Patent 2640483 vom 22. 7. 1952 bekannt, in dem ein nicht näher charakterisiertes Tributyl-zinn-inden beschrieben worden ist (für den Hinweis sind wir Herrn Dr. A. Heymons, Riedel de Haën A. G., Berlin, dankbar).

Die zinnorganischen Fluoren-Verbindungen wurden nach dem folgenden Schema bereitet:



Zunächst wurde Fluoren mit einer ätherischen Phenyllithium-Lösung in 9-Stellung metalliert<sup>1)</sup>, dann wurde unter Eiskühlung eine ätherische Lösung des betreffenden Zinnhalogenids zugegeben, wobei sich die Lösung plötzlich entfärbte und Lithiumhalogenid als feinkristalliner Niederschlag ausfiel. Nach Zerlegen des Ansatzes mit Wasser konnte die gewünschte zinnorganische Verbindung leicht durch Einengen der ätherischen Lösung gewonnen werden. Die auf diese Weise hergestellten Verbindungen zeigt die Tafel.

Nach demselben Schema ließen sich auch die zinnorganischen Inden-Verbindungen herstellen. Es gelang jedoch nicht, das Tri-[indenyl-(1)]-phenylzinn zu synthetisieren; bei allen Versuchen, diese Verbindung zu erhalten, bei denen bei der Aufarbeitung (zur Trennung vom Lithiumchlorid) Wasser verwendet wurde (z. B. feuchter Äther), wurden Phenylstannonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SnOOH}$ , und Inden gefunden. Beim Versuch, das Tri-[indenyl-(1)]-phenylzinn durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch herauszupräparieren, trat nach dem Abdestillieren des Äthers und bei weiterem Erwärmen Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Zinn und Harzbildung ein.

#### Dargestellte zinnorganische Fluoren- und Inden-Verbindungen

Verbindung	Schmp.	Hydrolyse durch wäbr. A. oder wäbr. Methanol	Zersetzung durch HCl
[Fluorenyl-(9)]-triphenylzinn . . . . .	129–130°	+ <sup>a)</sup>	+
Di-[fluorenyl-(9)]-diphenylzinn . . . . .	179°	– <sup>b)</sup>	+
Tri-[fluorenyl-(9)]-phenylzinn . . . . .	262°	–	–
Tetra-[fluorenyl-(9)]-zinn . . . . .	290° Sinterung Zers, ab 310°	–	–
[Indenyl-(1)]-triphenylzinn . . . . .	128°	+	+
Di-[indenyl-(1)]-diphenylzinn . . . . .	116–117°	++	+
Tetra-[indenyl-(1)]-zinn . . . . .	215°	–	–

a) + bedeutet Hydrolyse oder Zersetzung.  
b) – bedeutet keine Hydrolyse oder Zersetzung.

Anstatt des teuren Lithiums läßt sich zur Synthese der beschriebenen zinnorganischen Verbindungen auch Natrium verwenden. Natrium reagiert mit Inden beim Erhitzen auf 150° unter Bildung von 1-Natrium-inden<sup>2,3)</sup>. Nach dem Abkühlen läßt sich aus dem schwarzen, harzigen Reaktionsgemisch mit siedendem Äther das gebildete 1-Natrium-inden extrahieren, das dann z. B. mit  $\text{SnCl}_4$  in guter Ausbeute zum Tetra-[indenyl-(1)]-zinn umgesetzt werden

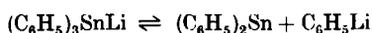
<sup>1)</sup> K. Ziegler u. L. Jakob, Liebigs Ann. Chem. 511, 45 [1934].

<sup>2)</sup> R. Weißgerber, Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 569 [1909].

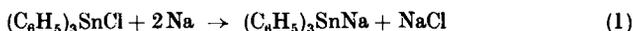
<sup>3)</sup> L. Sommer u. N. Marans, J. Amer. chem. Soc. 73, 5136 [1951].

kann. Wesentlich bei dieser Reaktion ist die völlige Entfernung von nicht umgesetztem Natrium. Unterläßt man die Ätherextraktion und setzt zu dem durch Dekantieren oder Filtrieren nur unvollständig vom Natrium gereinigten Reaktionsprodukt z. B. Triphenylzinnchlorid,  $(C_6H_5)_3SnCl$  (I), zu, so resultiert als Reaktionsgemisch nur wenig des erwarteten [Indenyl-(1)]-triphenylzinn (unter 5 %) neben viel Tetraphenylzinn,  $(C_6H_5)_4Sn$  (II), und Hexaphenyldizinn,  $(C_6H_5)_3Sn \cdot Sn(C_6H_5)_3$  (III).

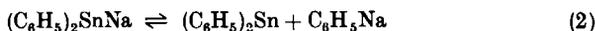
Die Bildung der beiden letzten Verbindungen bei dieser Reaktion läßt sich verstehen, wenn man die von J. D'Ans und Mitarbb.<sup>4)</sup> und von H. Zimmer<sup>5)</sup> für das Triphenylzinnlithium (IV) bewiesene Komplexdissoziation nach



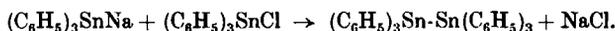
auf den vorstehenden Fall überträgt. Demnach reduziert das überschüssige Natrium I zu Triphenylzinn-natrium (V) nach



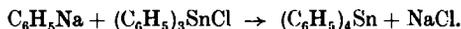
Nimmt man nun an, daß dieses analog IV ebenfalls bis zu einem gewissen Grade nach



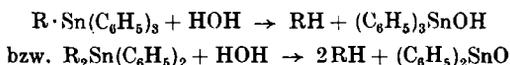
dissoziieren kann, so erklärt sich die Bildung obiger Verbindungen wie folgt: das nach Gl. (1) gebildete V reagiert mit I unter Bildung von III nach folgender Gleichung:



Die Entstehung von II hätte somit seine Ursache in einer Reaktion des nach Gl. (1) auftretenden Phenylnatriums mit I

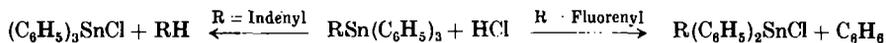


Durch wäbr. Alkohol oder wäbr. Methanol tritt bei den ersten Gliedern der beiden Reihen eine Zersetzung nach:



ein. Nicht hydrolysiert werden die Tetra-fluorenyl- bzw. -indenyl-Verbindungen; dies steht in Einklang mit der Tatsache, daß symmetrisch tetrasubstituierte zinnorganische Verbindungen sowohl chemisch als auch thermisch (hoher Schmelzpunkt) stabiler als die ungleich tetrasubstituierten sind<sup>6,7)</sup>.

Gegenüber Chlorwasserstoff verhalten sich die Verbindungen beider Reihen jedoch unterschiedlich. [Indenyl-(1)]-triphenylzinn reagiert unter Abspaltung des Indenylrestes, während die analoge Fluorenverbindung, das [Fluorenyl-(9)]-triphenylzinn unter Abspaltung eines Phenylrestes reagiert:



Hieraus läßt sich ableiten, daß der Fluorenylrest fester als der Indenylrest mit dem Zinn verknüpft ist, oder anders ausgedrückt, der Indenylrest ist

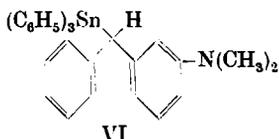
<sup>4)</sup> J. D'Ans, H. Zimmer, E. Endrulat u. K. Lübke, *Naturwissenschaften* **39**, 450 [1952]. <sup>5)</sup> H. Zimmer, *Angew. Chem.* **64**, 620 [1952].

<sup>6)</sup> E. Krause u. M. Schmitz, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **52**, 2150 [1919].

<sup>7)</sup> H. Gilman u. L. A. Woods, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 434 [1934].

stärker elektronegativer<sup>8,9)</sup> als der Fluorenylrest. Erwähnt werden soll noch, daß alle Versuche zur Synthese von 9.9-Bis-[triphenyl-stannyl]-fluoren oder des 1.1-Bis-[triphenyl-stannyl]-inden vergeblich waren. Wahrscheinlich ist der Triphenylzinnrest aus sterischen Gründen nicht in der Lage, Fluoren oder Inden in 9- bzw. 1-Stellung doppelt zu substituieren.

Durch eine analoge Reaktion zwischen 9-Lithium-2-dimethylamino-fluoren und I wurde [2-Dimethylamino-fluorenyl-(9)]-triphenylzinn (VI) erhalten. Es stellt eine der wenigen bekannten zinnorganischen Verbindungen mit einer funktionellen Gruppe dar.



Besonders charakteristisch für diese Substanz ist ihre große Empfindlichkeit gegenüber Luft-sauerstoff im gelösten Zustand. Die Lösung färbt sich bei Luftzutritt intensiv rot. Nach dem Einengen lassen sich aus solchen Lösungen Triphenylzinnhydroxyd vom Schmp. 119–120° und rote Blättchen einer zinnfreien Substanz vom Schmp. 165°, deren Konstitution nicht näher untersucht wurde, isolieren.

Durch siedende wäßrig-alkoholische Kalilauge wurde VI fast augenblicklich zu 2-Dimethylamino-fluoren und Triphenylzinnhydroxyd hydrolysiert. Wegen der großen Geschwindigkeit dieser Reaktion trat hierbei keine Oxydation unter Bildung der oben beschriebenen roten Substanz vom Schmp. 165° ein. Während die Verbindung VI bei ca. 12stdg. Kochen mit 0.4 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in alkoholischer Lösung unter Stickstoff unverändert blieb, wurde sie von Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung unter Bildung von I und 2-Dimethylamino-fluoren zersetzt. Im Gegensatz zu [Fluorenyl-(9)]-triphenylzinn, aus dem durch Chlorwasserstoff ein Phenylrest abgespalten wird, erleidet VI mit Chlorwasserstoff eine Abspaltung des substituierten Fluorenylrestes. Durch die Substitution in 2-Stellung wird der Fluorenylrest also stärker „negativ“ als der Phenylrest.

Alle Versuche, VI in optisch-aktive Antipoden zu spalten, sind bisher gescheitert. Es gelang noch nicht, kristalline Salze mit einer optisch-aktiven Säure zu erhalten.

Einige der hergestellten Verbindungen wurden auf insekticide und fungicide Wirksamkeit getestet. [Fluorenyl-(9)]-triphenylzinn zeigte gegenüber *Tilletia* eine gute Wirksamkeit; diese klang jedoch nach ca. 6 Monate langer Lagerung ab. Eine schwache Wirkung entwickelt es gegenüber *Fusarium* und *Peronospora*.

Zu danken haben wir Herrn Prof. Dr. J. D'Ans für fruchtbare Diskussionen, großzügige Unterstützung und Zuweisung von ERP-Mitteln. Weiter ist es uns eine angenehme Pflicht, den Herren Direktoren Dr. R. Schmidt und Dr. R. Clero, Schering A.G. Berlin, für ein Stipendium an H.-W. Sparmann sowie für die Genehmigung der Ausführung der Analysen im Werklabor und für Chemikalienspenden unseren Dank auszusprechen. Die Testung obiger Verbindungen wurde von der Fa. Schering A. G. ausgeführt; hierfür möchten wir Herrn Dr. H. Lübke unseren Dank sagen.

### Beschreibung der Versuche\*)

#### A. Herstellung der Ausgangsmaterialien

Tetraphenylzinn, Schmp. 225–226°, wurde nach H. Zimmer und K. Lübke<sup>10)</sup> und Triphenylzinnchlorid, Schmp. 105–106°, nach J. D'Ans und H. Zimmer<sup>11)</sup>

<sup>8)</sup> W. Kharasch, J. Amer. chem. Soc. 47, 1948 [1925]; 48, 3130 [1926].

<sup>9)</sup> T. S. Bobaschinskaja u. K. Kozeschkow, Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) 8, 1850 [1938]. \*) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

<sup>10)</sup> Chem. Ber. 85, 1119 [1952]. <sup>11)</sup> Chem. Ber. 85, 585 [1952].

hergestellt. Die Synthese der benötigten anderen Phenylzinnhalogenide konnte vereinfacht werden. Es wurde nach einem von K. Kozeschkow<sup>12)</sup> eingeführten Verfahren gearbeitet, wobei jedoch die Reaktion im Gegensatz dazu nicht im Bombenrohr durchgeführt wurde.

Diphenylzinnchlorid: 42.7 g (0.1 Mol) Tetraphenylzinn und 26 g  $\text{SnCl}_4$  (0.1 Mol) wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 8 Stdn. im Ölbad auf 220° (Badtemperatur) unter gelegentlichem Schütteln erhitzt. Anschließend wurde i. Vak. fraktioniert; nach einem geringen Vorlauf, Sdp., 108–128° (hauptsächlich Phenylzinntrichlorid) destillierte der Hauptteil zwischen 160–190° über. Dieser wurde nochmals fraktioniert; das Destillat – Sdp., 180–185° – erstarrte nach 3 Tagen kristallin. Die Kristalle wurden mit wenig kaltem Petroläther gewaschen und erwiesen sich als reines Diphenylzinn-dichlorid, Schmp. 42°. Aus dem Rest der 2. Fraktion ließ sich durch Animpfen weiteres Dichlorid gewinnen; Ausb. 44 g (64% d.Th.).

Phenylzinntrichlorid: Analog aus 21.4 g (0.05 Mol) Tetraphenylzinn und 39 g (0.15 Mol)  $\text{SnCl}_4$  (Reaktionszeit 3 Stdn.) erhalten; es wurde der bei 15 Torr zwischen 126 und 130° übergehende Anteil nochmals fraktioniert. Die reine Verbindung siedet bei 128°/15 Torr und raucht an der Luft. Ausb. 47 g (78% d.Th.).

Phenyllithium wurde nach G. Wittig<sup>13)</sup> hergestellt (durchschnittl. Ausb. 88 bis 90%).

#### B. Herstellung der zinnorganischen Fluoren-Verbindungen

[Fluorenyl-(9)]-triphenylzinn (bei dieser und den folgenden Synthesen wurde bis zur Zersetzung mit Wasser unter Stickstoff gearbeitet): 4.15 g (0.025 Mol) Fluoren wurden in einem mit Rückflußkühler, Rührer, Tropftrichter und Stickstoff-Einleitungsrohr versehenen Kolben in 100 ccm peroxydfreiem Äther gelöst, dazu gab man tropfenweise 25 ccm einer 1 m äther. Phenyllithium-Lösung, wobei unter leichter Erwärmung das leuchtend orangefarbene 9-Lithium-fluoren entstand. Zu dieser klaren (!) Lösung ließ man unter Rühren innerhalb von 30 Min. die Lösung von 9.6 g (0.025 Mol) Triphenylzinnchlorid in 200 ccm Äther zutropfen, wobei sich die Lösung schlagartig aufhellte und sich unter Abscheidung eines feinkristallinen Lithiumchlorid-Niederschlages trübte. Nach kurzem Stehenlassen wurden vorsichtig 10 ccm Wasser unter starkem Rühren zugegeben; danach wurde die Ätherschicht abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet und stark eingeeengt. Der so erhaltene Kristallbrei bildete aus wenig Petroläther (60 bis 100°) unter Zusatz von Aktivkohle farblose Rhomben vom Schmp. 129–130°; Ausb. 8.7 g (67.7% d.Th.).

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{Sn}$  (515.2) Ber. C 72.26 H 4.70 Gef. C 72.6 H 4.68

Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, heißem Äther und absol. (!) Alkohol, mäßig löslich in kaltem Äther und absol. Alkohol und schwer löslich in heißem Petroläther.

[Fluorenyl-(9)]-diphenylzinnchlorid: In eine äther. Suspension (50 ccm) vorstehender Verbindung wurde ca. 3–4 Min. Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei sich alles löste. Nach ca. 30 Min. begann die Verbindung kristallin auszufallen; Schmp. (aus Petroläther) 140–141°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{ClSn}$  (473.6) Ber. C 63.40 H 4.05 Cl 7.49 Gef. C 63.4 H 4.2 Cl 8.0

Di-[fluorenyl-(9)]-diphenylzinn: Analog aus 8.3 g (0.05 Mol) Fluoren, 8.5 g Diphenylzinn-dichlorid (0.025 Mol) und 50 ccm einer 1 m äther. Phenyllithium-Lösung. Die Zersetzung erfolgte zweckmäßig mit feuchtem Äther. Das Produkt kristallisierte aus Äther in farblosen Stäbchen, Schmp. 179°; Ausb. 9.0 g (60% d.Th.). Die Verbindung ist in der Wärme in Benzol und Chloroform leicht löslich, mäßig löslich in warmem Aceton, schwer löslich in warmem Äther und unlöslich in Petroläther.

$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{Sn}$  (603.3) Ber. C 75.65 H 4.68 Gef. C 75.9 H 4.8

<sup>12)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 996 [1929].

<sup>13)</sup> Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie. 2. Aufl. 1944, S. 473, Verlag Chemie, Berlin.

Di-[fluorenyl-(9)]-phenylzinnchlorid: Analog durch kurzes Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Suspension (50 ccm) von Di-[fluorenyl-(9)]-diphenylzinn erhalten. Aus Benzol feine verfilzende Nadeln vom Schmp. 143°.

$C_{32}H_{23}ClSn$  (561.7) Ber. C 68.40 H 4.13 Gef. C 67.2 H 4.3

Tri-[fluorenyl-(9)]-phenylzinn: Analog aus 12.4 g (0.075 Mol) Fluoren, 7.5 g (0.025 Mol) Phenylzinntrichlorid und 75 ccm einer 1 *m* äther. Phenyllithium-Lösung erhalten. Das Produkt wurde aus viel Benzol umkristallisiert, Schmp. 262° (Zers.); Ausb. 8.5 g (50% d.Th.). In warmem Benzol und Chloroform ist das Produkt gut löslich, schwer löslich in warmem Aceton und sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Petroläther.

$C_{45}H_{32}Sn$  (691.4) Ber. C 78.1 H 4.66 Gef. C 78.4 H 4.6

Tetra-[fluorenyl-(9)]-zinn: 16.6 g (0.1 Mol) Fluoren, 6.5 g (0.025 Mol)  $SnCl_4$  und 100 ccm einer 1 *m* äther. Phenyllithium-Lösung wurden in der beschriebenen Weise zur Reaktion gebracht. Aus Benzol ein feinkristallines Pulver von unscharfem Schmp.; ab 290° tritt Sinterung und ab ca. 310° Zersetzung ein; Ausb. 8 g (41% d.Th.). Die Verbindung ist nur in siedendem Benzol und Chloroform etwas löslich.

$C_{52}H_{36}Sn$  (779.5) Ber. C 80.12 H 4.65 Gef. C 80.18 H 4.50

[2-Dimethylamino-fluorenyl-(9)]-triphenylzinn: 5 g (0.025 Mol 2-Dimethylamino-fluoren<sup>14</sup>) (Schmp. 176–177° aus Alkohol) wurden in 35 ccm absol. peroxyd-freiem Äther suspendiert und dazu innerhalb von 1 Stde. unter Rühren 25 ccm einer 1 *m* äther. Phenyllithium-Lösung zugegeben. Nach ca. 15 Min. war die Metallierungsreaktion unter Bildung einer klaren braunroten Lösung eingetreten. Zu dieser Lösung wurden 9.6 g (0.025 Mol) Triphenylzinnchlorid, in 150 ccm Äther gelöst, zugegeben. Das Reaktionsgemisch hellte sich nach Zugabe der ber. Menge plötzlich auf und Lithiumchlorid fiel feinkristallin aus. Nach 10 Min. wurde mit 10 ccm ausgekochtem (!) Wasser zersetzt; die äther. Schicht wurde nach dem Trocknen über Natriumsulfat stark eingengt. Das ausgefallene Rohprodukt wurde dann (unter Stickstoff) in 600 ccm Äther gelöst, auf ca. 100 ccm eingengt und die reine Verbindung durch Abkühlen in Form farb-loser Kristalle vom Schmp. 151° erhalten; Ausb. 8 g (60% d.Th.).

$C_{33}H_{25}NSn$  (558.3) Ber. C 70.99 H 5.15 N 2.51 Gef. C 68.80 H 5.24 N 2.80

### C. Herstellung der zinnorganischen Inden-Verbindungen

[Indenyl-(1)]-triphenylzinn: Aus 5.8 g (0.05 Mol) Inden, 19 g (0.05 Mol) Triphenylzinnchlorid und 50 ccm einer 1 *m* äther. Phenyllithium-Lösung analog dem bei den Fluorenderivaten geschilderten Verfahren. Das Produkt kristallisiert aus Äther oder Petroläther. Schmp. 128°; Ausb. 14 g (60% d.Th.).

$C_{27}H_{22}Sn$  (465.2) Ber. C 69.71 H 4.77 Gef. C 69.41 H 4.72

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, löslich in Äther und absol. (!) Alkohol (in wäßr. Alkohol tritt beim Erwärmen Zersetzung ein).

Di-[indenyl-(1)]-diphenylzinn: Analog aus 5.8 g (0.05 Mol) Inden und 8.5 g (0.025 Mol) Diphenylzindichlorid. Die Zersetzung mußte mit feuchtem Äther (20 ccm) geschehen (bei Anwendung von Wasser konnte nur Diphenylzinnoxyd und Inden isoliert werden). Die so erhaltene Suspension wurde filtriert und das Filtrat bis fast zur Trockne eingengt, der breiige Rückstand wurde dann mit dem abfiltrierten Niederschlag vereinigt und mit 500 ccm siedendem Benzol extrahiert; das Produkt fiel nach dem Einengen und Abkühlen mikrokristallin aus; Schmp. der aus Äther umkrist. Substanz 116–117°; Ausb. 10 g (40% d.Th.). Die Substanz ist in Benzol, Chloroform und Aceton löslich, schwer löslich in Äther und unlöslich in Petroläther.

$C_{30}H_{24}Sn$  (503.2) Ber. C 71.6 H 4.8 Gef. C 71.8 H 4.9

Tetra-[indenyl-(1)]-zinn: Aus 11.6 g (0.1 Mol) Inden, 6.5 g (0.025 Mol)  $SnCl_4$  und 100 ccm einer 1 *m* Phenyllithium-Lösung. Da die Verbindung in Äther unlöslich ist, wurde nach dem Zersetzen mit Wasser filtriert und das Filtrat mit Benzol extrahiert.

<sup>14</sup>) G. Wittig, F. Vidal u. E. Bohnert, Chem. Ber. 83, 359 [1950].

Beim Abkühlen fiel die Verbindung feinkristallin aus. Schmp. 215°; Ausb. 7 g (48.4% d.Th.). Sie ist in heißem Benzol und Chloroform löslich, schwer löslich in kaltem Benzol und Chloroform und unlöslich in Äther, Alkohol und Petroläther.

$C_{36}H_{26}Sn$  (579.3) Ber. C 74.63 H 4.87 Gef. C 74.60 H 4.91

Diese Verbindung zeichnet sich ebenso wie das Tetrafluorenylzinn durch große chemische Beständigkeit aus. Sie wird weder von siedender konz. Salzsäure noch durch Einleiten von Chlorwasserstoff in äther. Lösung angegriffen.

Tetra-[indenyl-(1)]-zinn (aus 1-Natrium-inden): 32 g (0.28 Mol) Inden und 13.5 g (0.58 g Atom) Natrium wurden unter intensivem Rühren 3 Stdn. im Ölbad auf 175–180° (Badtemperatur) erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das erstarrte schmutzgrüne Reaktionsgemisch mit 200 ccm Äther extrahiert, der Extrakt durch Glaswolle filtriert und ihr Indenylnatrium-Gehalt durch Titration eines mit Wasser zersetzten aliquoten Teiles bestimmt. Zu 50 ccm einer solchen, genau 2 n eingestellten äther. Indenylnatrium-Lösung, wurden 6.5 g (0.025 Mol)  $SnCl_4$  gegeben und 1 Stde. zum Sieden erhitzt; nach 30 Min. Sieden wurden noch 100 ccm Xylol (zur Lösung des gebildeten Tetraindenylzinn) zugegeben, vom Natriumchlorid filtriert und eingengt. Das Rohprodukt wurde aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 215°; Ausb. 6 g (41.4% d.Th.). Mit dem über die Lithiumverbindung hergestellten Produkt trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

## 101. Hans Priewe, Rudi Rutkowski, Klaus Pirner und Karl Junkmann: Derivate der 2.4.6-Trijod-3-amino-benzoesäure

[Aus dem Hauptlaboratorium der Schering A.G., Berlin-West]

(Eingegangen am 5. Februar 1954)

*Frau Prof. Dr. Dr. Hedwig Langecker zum 60. Geburtstag gewidmet*

Derivate, insbesondere Dicarbonsäure-dianilid-Derivate, der 2.4.6-Trijod-3-amino-benzoesäure werden beschrieben, von denen das Adipinsäure-bis-[2.4.6-trijod-3-carboxy-anilid] Anwendung als neuartiges Gallenweg-Röntgenkontrastmittel gefunden hat.

Im Rahmen unserer Arbeiten auf dem Gebiet der Synthese kernjodierter Röntgenkontrastmittel wurde auch eine Reihe von Derivaten der 2.4.6-Trijod-3-amino-benzoesäure dargestellt.

Während V. H. Wallingford und Mitarbb.<sup>1,2)</sup> inzwischen die von Monocarbonsäuren abgeleiteten N-Acylderivate der Trijod-amino-benzoesäure beschrieben, wurden von uns vornehmlich die symmetrischen und unsymmetrischen Dicarbonsäurederivate (siehe Tafeln 1 und 2) hergestellt, ferner einige anderweitig N-substituierte sowie Derivate mit funktionell abgewandelter Kerncarboxygruppe (Tafel 3)\*).

Die Gruppe der symmetrischen Dicarbonsäure-bis-[2.4.6-trijod-3-carboxy-anilide] beansprucht besonderes Interesse (siehe Tafel 1). Diese Verbindungen sind starke zweibasige Säuren mit einem Jodgehalt von 60–70%, mit Molekulargewichten über 1000, und zeigen ein eigenartiges physikalisch-chemisches

<sup>1)</sup> Amer. Pat. 2611786, erteilt am 23. 9. 1952; C. A. 1953, 7542h.

<sup>2)</sup> V. H. Wallingford, H. G. Decker u. M. Kruty, J. Amer. chem. Soc. 74, 4365 [1952].

\*) Dtsch. Bundes-Pat. und Auslandspat. angem.