

jene 430 mg gefärbt sind. Diese werden im Rohzustand sowie nach Umkristallisieren aus Methanol + Wasser (Schmp. danach 247°) analysiert. Gesamtausb. 26% d. Theorie.

$C_{12}H_{11}O_2N$  (201.2) Ber. C 71.62 H 5.51 N 6.96  
Gef. C 71.44, 71.72 H 5.82, 5.95 N 6.85, 6.87

Das Chinon löst sich in Aceton mit violetter Farbe, die bei Zugabe von Wasser in Kornblumenblau umschlägt; Essigester löst weinrot.

Tetrahydrocarbazol-*o*-chinon aus 6-Oxy-tetrahydrocarbazol: Die Lösung von 187 mg 6-Oxy-tetrahydrocarbazol in 20 ccm Aceton wird mit der Lösung von 700 mg Kalium-nitrosodisulfonat in 20 ccm Wasser + 20 ccm *m/6* Phosphatpuffer ( $p_H$  7) versetzt. Das Gemisch färbt sich zunächst tief rot, dann gelbbraun bis rotbraun, und nach kurzer Zeit kristallisieren prismatische Nadeln. Nun wird in Eis gestellt und nach 1 Stde. abgesaugt: 115 mg (57% d. Th.) violette, glänzende Prismen vom Schmp. 248°.

Carbazol-chinon-(1.4) aus 1-Oxy-carbazol: 183 mg 1-Oxy-carbazol löst man in 20 ccm Aceton und fügt die Lösung von 700 mg Kalium-nitrosodisulfonat in 30 ccm Wasser + 20 ccm *m/6*  $KH_2PO_4$  hinzu. Nach wenigen Min. kristallisieren braune Nadeln, die kalt abgesaugt werden. Ausb. 150 mg (76% d. Th.) vom Schmp. gegen 220°.

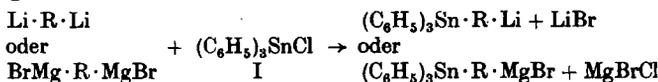
## 202. Hans Zimmer\*) und H.-G. Moslé: Notiz über die Reaktion zwischen Triphenylzinnchlorid und Di-lithium- bzw. Di-Grignard-Verbindungen

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

(Eingegangen am 3. Juli 1954)

Die Reaktion zwischen Triphenylzinnchlorid und Di-lithium- bzw. Di-Grignard-Verbindungen führt auch bei einem Überschuß der letzteren zu zinnorganischen Verbindungen der Struktur  $(C_6H_5)_3Sn \cdot R \cdot Sn(C_6H_5)_3$ . Zinnorganische Verbindungen des Typus  $(C_6H_5)_3Sn \cdot R \cdot Li$  bzw.  $(C_6H_5)_3Sn \cdot R \cdot MgBr$ , die mit Kohlendioxyd zu den Carbonsäuren,  $(C_6H_5)_3Sn \cdot R \cdot CO_2H$ , reagieren sollten, bilden sich dagegen nicht.

Bei unseren Untersuchungen<sup>1)</sup>, die die Einführung von funktionellen Gruppen in zinn- oder bleiorganische Verbindungen zum Ziele haben, wurden Di-Grignard- und Di-lithium-Verbindungen mit Triphenylzinnchlorid(I) im Mol.-Verhältnis 1:1 zur Reaktion gebracht. Es wurde erhofft, daß hierbei hauptsächlich folgende Reaktion stattfindet:



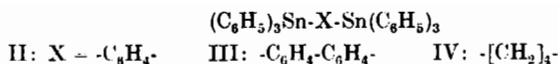
Die nach dieser Gleichung entstehende zinnorganische Mono-Grignard- bzw. Mono-lithium-Verbindung sollte dann durch Umsetzung mit Kohlendioxyd und schonende Hydrolyse in zinnorganische Carbonsäuren übergeführt werden.

\*) Anschrift des Verfassers: University of Cincinnati, Department of Chemistry, Cincinnati 21, Ohio.

<sup>1)</sup> H. Zimmer, Angew. Chem. 65, 347 [1953]; H. Zimmer u. K. Lübke, Chem. Ber. 85, 1119 [1952]; H. Zimmer u. H.-W. Sparmann, Chem. Ber. 87, 645 [1954].

Diese Reaktion trat jedoch nicht ein. I reagierte stattdessen mit den Lithium- und magnesiumorganischen Verbindungen so, daß es mit beiden Lithium-Atomen bzw. MgBr-Gruppen einer Verbindung sich umsetzte. Es wurden so Verbindungen mit zwei Zinnatomen im Molekül erhalten. Selbst mit einem Überschuß von 100% an Lithium- bzw. Grignard-Verbindung trat immer diese doppelte Substitution des Kohlenwasserstoffes durch den Triphenylzinn-Rest ein.

Dieses Verhalten wurde am 1.4-Dilithium-benzol, am 4.4'-Dilithium-diphenyl und an der Di-Grignard-Verbindung des 1.4-Dibrom-butans festgestellt. Als Reaktionsprodukte entstanden: 1.4-Bis-triphenylzinn-benzol(II), 4.4'-Bis-triphenylzinn-diphenyl(III) und 1.4-Bis-triphenylzinn-butan(IV). Die Reinigung der letztgenannten Verbindung bereitete Schwierigkeiten; erst nach oftmaligem Umkristallisieren wurden befriedigende Analysenwerte erhalten.



Diese neuen zinnorganischen Verbindungen stellen farblose, verhältnismäßig hochschmelzende Stoffe dar, die nur in heißem Benzol oder heißen höheren Alkoholen löslich sind.

Von zinnorganischen Verbindungen dieser Art sind bisher nur wenige Vertreter beschrieben worden. Diese wurden jedoch durch Umsetzung von Trialkylzinn-natrium mit Dihalogen-Verbindungen in flüssigem Ammoniak hergestellt. Das 1.4-Bis-trimethylzinnbenzol wurde auf diesem Wege von C. A. Kraus und W. Sessions<sup>2)</sup> aus Trimethylzinn-natrium und 1.4-Dichlor-benzol erhalten. Bis-triphenylzinn-methan entstand analog, wie C. A. Kraus und H. Eatough<sup>3)</sup> zeigten, aus Methylenchlorid und Triphenylzinn-natrium, ebenfalls in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel.

Hrn. Prof. J. D'Ans möchten wir für die Überlassung von Institutsmitteln und Zuweisung von ERP-Geldern unseren aufrichtigen Dank aussprechen. Der Schering A. G., Berlin, insbesondere Hrn. Direktor R. Schmidt, sind wir für die Genehmigung der kostenlosen C-H-Bestimmungen im Werkslaboratorium zu großem Dank verpflichtet.

#### Beschreibung der Versuche<sup>4)</sup>

Alle Reaktionen wurden bis zur Zersetzung unter Stickstoff ausgeführt.

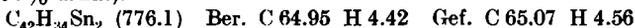
1.4-Bis-triphenylzinn-benzol (II): Aus 12 g (0.051 Mol) *p*-Dibrombenzol und 140 ccm (0.105 Mol) einer 0.75 *n* Lösung von *n*-Butyl-lithium (Benzin, Sdp. 30–50°) wurde nach H. Gilman und Mitarbb.<sup>5)</sup> eine *p*-Dilithium-benzol-Lösung hergestellt; zu dieser gutgekühlten Lösung wurden 19 g (0.05 Mol) in Äther suspendiertes Triphenylzinnchlorid(I) zugegeben. Der Gilman-Test war nach der Umsetzung noch positiv. Sofort danach wurde das gesamte Reaktionsgemisch auf Trockeneis gegossen, nach einiger Zeit mit Wasser versetzt und ausgeäthert (A). Es hinterblieb ein in Wasser und Äther unlöslicher Rückstand (B). B wurde erschöpfend mit 10-proz. Natriumcarbonat-Lösung ausgezogen. Die wäbr. Lösung wurde mit Salzsäure gerade lackmussauer gestellt und ebenfalls ausgeäthert; dieser Ätherauszug wurde dann auch mit 10-proz. Natriumcarbonat-Lösung extrahiert. Die vereinigten Natriumcarbonat-Extrakte ergaben nach dem Ansäuern nur

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. 47, 2361 [1925].    <sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 47, 2568 [1925].

<sup>4)</sup> Alle mitgeteilten Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

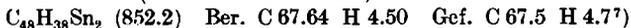
<sup>5)</sup> H. Gilman, W. Langham u. F. W. Moore, J. Amer. chem. Soc. 62, 2327 [1940].

Terephthalsäure und keine Spur einer zinnhaltigen Substanz<sup>6</sup>). Aus A wurde beim Eindunsten etwa 1 g Triphenylzinnhydroxyd (durch Misch-Schmp. identifiziert) gewonnen. B wurde mehrfach aus Benzol umkristallisiert und erwies sich als II. Schmp. 289–292°; Ausb. 13 g (67% d.Th.).

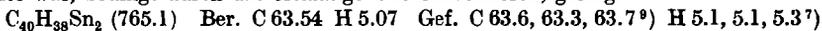


Wurden 2 Mol Halogenid mit 1 Mol *p*-Dilithium-benzol umgesetzt, so betrug die Ausbeute an II über 70%.

4,4'-Bis-triphenylzinn-diphenyl(III): Aus 8 g (0.0252 Mol) 4,4'-Dibrom-diphenyl und 45 ccm einer 1.14 *n* Lösung von *n*-Butyl-lithium wurde eine 4,4'-Dilithium-diphenyl-Lösung bereitet; diese wurde, wie vorstehend beschrieben, mit 7.5 g (0.019 Mol) I umgesetzt, mit Kohlendioxyd zersetzt und aufgearbeitet. Die Ätherschicht hinterließ nach dem Eindampfen ein zähes Harz, welches in viel Benzol aufgenommen wurde; hieraus ließ sich III mit Methanol ausfällen; nach mehrmaligem Umfällen blieb der Schmelzpunkt konstant 235–236° (nach Sintern bei 227°).



1,4-Bis-triphenylzinn-butan(IV): Aus 21.6 g (0.1 Mol) 1,4-Dibrom-butan wurde nach J. v. Braun und W. Sobocki<sup>8</sup>) eine Grignard-Lösung bereitet, die mit 20 g (0.052 Mol) I, wie beschrieben, umgesetzt wurde (Gilman-Test positiv); gleich danach wurde unter starkem Rühren trockenes Kohlendioxyd auf die Oberfläche des Reaktionsgemisches geblasen und anschließend mit einer konz. wäßr. Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt. Die äther. Schicht wurde mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung ausgezogen; hieraus ließ sich neben Bernsteinsäure nur noch wenig Sebacinsäure vom Schmp. 131.5° (Misch-Schmp.) isolieren. Es konnte keine zinnhaltige Säure gefunden werden<sup>6</sup>). Die Äther-Lösung hinterließ beim Eindampfen einen zinnhaltigen Rückstand, der erst nach oftmaligem Umkristallisieren aus *n*-Butanol befriedigende Analysenwerte für IV ergab; Schmp. 149–150.5°. Die Ausbeute war, bedingt durch das oftmalige Umkristallisieren, gering.



Wurden 2 Mol Halogenid mit 1 Mol der Di-Grignard-Verbindung umgesetzt, so entstand auch nur ein sehr unreines Produkt, das erst durch oftmaliges Umkristallisieren befriedigend reines IV ergab. Die Ausbeuten waren ebenfalls schlecht. Da die Herstellung der Di-Grignard-Verbindung des 1,4-Dibrom-butans auch von Kupplungsreaktionen begleitet wird, wie es durch die Isolierung von Sebacinsäure bewiesen wurde, ist anzunehmen, daß mehrere zinnhaltige Produkte entstehen, die die Reinigung von IV erschweren.

<sup>6</sup>) Die Niederschläge wurden auf einen Gehalt an zinnhaltiger Substanz mittels eines Mikrotestes nach H. Gilman und Th. Goreau, *J. org. Chemistry* 17, 1470 [1952], untersucht.

<sup>7</sup>) Die Verbrennungen wurden nur mit einer Genauigkeit von 0.1% durchgeführt.

<sup>8</sup>) *Ber. deutsch. chem. Ges.* 44, 1919 [1911].

<sup>9</sup>) Analysenwerte von verschiedenen Ansätzen stammend.