

## GERHARD BÄHR und ROLF GELIUS

## Organozinnverbindungen mit raumfüllenden Arylgruppen, I

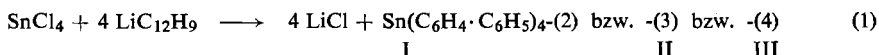
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Greifswald  
(Eingegangen am 26. Dezember 1957)

*Tetrakis-biphenyl-(2)-zinn* (I) sowie das 3- und 4-Isomere (II bzw. III) wurden dargestellt und verglichen. Trotz zu erwartender sterischer Hinderung ist I überraschend leicht zugänglich und thermisch wie chemisch beständiger als II oder III. Das Isomere mit geringster Symmetrie (II) schmilzt wesentlich tiefer und löst sich viel leichter als I oder III. Bildungsweisen und Eigenschaften von *Bis-biphenyl-(2)-zinn-dichlorid* und *Tris-biphenyl-(2)-zinnbromid* werden mitgeteilt.

Über Zinntetraaeryle mit großräumigen Arylgruppen ist außer dem Tetrafluorenyl-(9)-zinn<sup>1)</sup> nicht viel Sicheres bekannt geworden. In Anbetracht der wachsenden Bedeutung zinnorganischer Verbindungen für technische Zwecke befaßten wir uns mit speziellen Typen dieser Art und stellten, wie vorläufig bemerkt sei, u. a. *Tetra-phenanthryl-(9)-zinn*, *Tetra-naphthyl-(1)-zinn* und *Tetra-amesityl-zinn* dar — vorliegende Mitteilung handelt von Tetrakis-biphenyl-(2)-zinn, einigen seiner Isomeren und Derivaten.

Ersichtlich infolge des sperrigen, das Zentralatom räumlich abschirmenden Baues der Biphenyl-(2)-Gruppe blieben Versuche zur Gewinnung von Tetrakis-biphenyl-(2)-silan erfolglos<sup>2)</sup>, auch addiert Tris-biphenyl-(2)-bor kein viertes gleiches Arylanion zum bororganischen Acidokomplex<sup>3)</sup>; offenbar sind das Silicium- bzw. Boratom hierfür zu klein.

Von den drei Isomeren fanden wir nur III (mit Schmp. 260°) beschrieben<sup>4)</sup>; wir erhielten diese Verbindung als schneeweiße Nadelchen vom Schmp. 268.5° (korr.) nach gleicher Methode wie I und II durch Umsetzen von Zinn(IV)-chlorid mit dem entsprechenden Biphenyl-lithium in ätherisch-benzolischer Lösung:



Erstaunlich war die glatte Bildung des Ortho-Isomeren — man erzielte Ausbeuten von über 80% d. Th. (Rohprodukt) bzw. 71.2% (Reinprodukt). Das Molekülmodell läßt hier keine freie Drehbarkeit der Biphenylgruppen um die Bindungsachse Sn—C mehr zu.

## Eigenschaften der isomeren Tetrakis-biphenyl-zinn-Verbindungen

Verb.	Farbe	Schmp. (korr.)	Br <sub>2</sub> /CCl <sub>4</sub>		Reaktion mit J <sub>2</sub> /Benzol		AgNO <sub>3</sub> /Aceton warm
			kalt	warm	warm	warm	
I	farbl.	300—301°	—	merklich	—	—	
II	farbl.	145.5—145.8°	rasch	—	—	—	
III	farbl.	268.5°	langsam	—	—	—	

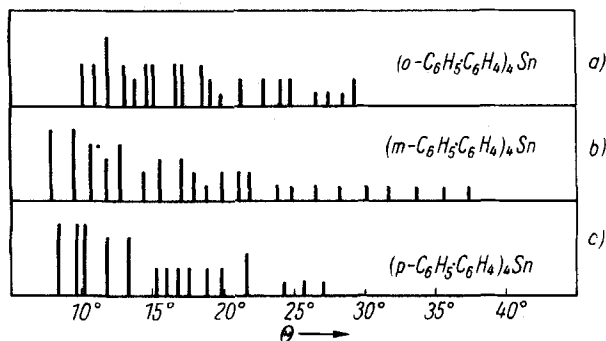
<sup>1)</sup> H. ZIMMER und H. W. SPARMANN, Chem. Ber. **87**, 645 [1954].

<sup>2)</sup> H. GILMAN und K. OITA, J. org. Chemistry **20**, 862 [1955].

<sup>3)</sup> G. WITTIG und W. HERWIG, Chem. Ber. **88**, 962 [1955].

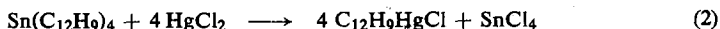
<sup>4)</sup> T. V. TALALAJEWA und K. A. KOTSCHESCHKOW, J. allg. Chem. (russ.) **12**, 403 [1942]; C. A. **1943**, 3068.

Am stabilsten ist somit I, das auch extrem schwerlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist, während II aus einer n-Propanol/n-Butanol-Mischung umkristallisiert werden kann und Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ermöglicht.



Abbild. 1. Debyeogramme von a) Tetrakis-biphenyl-(2)- (I), b) Tetrakis-biphenyl-(3)- (II) und c) Tetrakis-biphenyl-(4)-zinn (III)

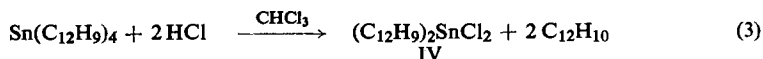
I hebt sich auch durch seinen Gitteraufbau scharf von II und III ab, wie die Debyeogramme der Abbild. 1 zeigen. Zur Sicherung der Konstitution wurde I mit Quecksilber(II)-chlorid in Äthanol bei 120° abgebaut<sup>5)</sup>, wobei man 90.5% der nach Gleichung



zu erwartenden Menge an Biphenyl-(2)-quecksilberchlorid isolierte<sup>6)</sup>, dessen Schmp. von 166–167° nach Zumischung einer synthetisch hergestellten Probe keine Depression ergab<sup>7)</sup>.

#### BIS-BIPHENYLYL-(2)-ZINN-DICHLORID (IV)

Behandeln von I mit trockenem Chlorwasserstoff in Chloroform bei Raumtemperatur liefert in einer Ausbeute von 83% d. Th. nach der Gleichung



Verbindung IV als glänzend weißes Kristallpulver vom Schmp. 170–170.5° (korr.). I verhält sich also anders als Tetraphenylzinn, das von Chlorwasserstoff unter gleichen Bedingungen überwiegend in Triphenylzinnchlorid übergeführt wird<sup>8)</sup>. Verbindung IV wird weder von Brom in Tetrachlorkohlenstoff noch von Jod in Benzol erkennbar verändert; Silbernitrat in Aceton fällt Silberchlorid aus<sup>9)</sup>.

#### TRIS-BIPHENYLYL-(2)-ZINNBROMID, $(\text{C}_{12}\text{H}_9)_3\text{SnBr}$ (V)

Bei der Umsetzung von überschüssigem Biphenyl-(2)-magnesiumbromid mit Zinn(IV)-bromid ist V in guter Ausbeute zu erhalten — selbst bei einem Mol.-Ver-

<sup>5)</sup> A. N. NESMEJANOW und K. A. KOTSCHESCHKOW, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 317 [1934].

<sup>6)</sup> 15stdg. Abbau mit gleichem Überschuß an  $\text{HgCl}_2$  in siedendem Aceton blieb unvollständig!

<sup>7)</sup> Der Misch-Schmp. mit Bis-biphenyl-(2)-quecksilber lag im Bereich von 135–140°.

<sup>8)</sup> G. BÄHR, Z. anorg. Chem. 256, 107 [1948].

<sup>9)</sup> Löslichkeitsangaben s. im Versuchsteil.

hältnis  $C_{12}H_9MgBr/SnBr_4 = 4$  kommt es nicht nachweislich zur Bildung von I. Biphenyl-(2)-lithium hingegen läßt bei seiner Einwirkung auf Zinn(IV)-bromid im Mol.-Verhältnis  $C_{12}H_9Li/SnBr_4 = 3.56$  neben V noch 14,4% d. Th. an I entstehen. Verbindung V, im reinen Zustande ein weißes Kristallpulver, schmilzt bei 167,5–168° (korr.)<sup>9)</sup>; aus ihrer Lösung in Benzol fällt acetonische Silbernitratlösung Silberbromid. Brom in Tetrachlorkohlenstoff oder Jod in Benzol wirken auch bei Siedehitze nicht erkennbar auf V ein.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### A. Darstellung von Ausgangs- und Hilfsstoffen

1. *2-Brom-biphenyl*: Aus dem beim Nitrieren von *Biphenyl* mit wasserfr. Salpetersäure in Eisessig erhaltenen Isomerengemisch wurde *2-Nitro-biphenyl* abgetrennt<sup>10)</sup> und nach 2maliger Destillation i. Vak. als gelbes Öl, das sich rasch zu einer blättrigen Kristallmasse verfestigte, erhalten. Sdp.<sub>4</sub> 142–144°, Sdp.<sub>9</sub> 160–164°, Ausb. 27–29% d. Th. *2-Nitro-biphenyl* reduzierte man mittels groben Eisenpulvers in siedendem, angesäuertem Wasser<sup>11,12)</sup>. Nach beendeter Reduktion wurde das rohe *2-Amino-biphenyl* aus dem getrockneten, gepulverten Bodenkörper mit Aceton im Soxhlet-Apparat extrahiert, dann durch Destillation i. Vak. gereinigt. Gelbliches, bald zu weißer Kristallmasse erstarrendes Öl vom Sdp.<sub>10</sub> 149–151°. Ausb. um 75% d. Th. In Anlehnung an S. N. ZAHEER und S. A. FASEEH<sup>13)</sup> diazotierte man reines *2-Amino-biphenyl* in bromwasserstoffsaurer Lösung, zersetzte mit großem Überschuß an  $H[CuBr_2]$ , beließ den Brei des ausgeschiedenen Komplexsalzes noch 2 Stdn. im Kältebad und destillierte mit Wasserdampf; die weitere Aufarbeitung folgte dem Original. Eingesetzt wurden je 60–70 g *2-Amino-biphenyl*. Nach mehrmaliger, sorgfältiger Fraktionierung i. Vak. erhielt man *2-Brom-biphenyl* als fast farbloses Öl<sup>14)</sup> mit schwachem Geruch nach Orangeschalen vom Sdp.<sub>11</sub> 140°. Ausb. 66–69% d. Th.,  $n_D^{20}$  1.6289.

$C_{12}H_9Br$  (233.1) Ber. Br 34.28 Gef. Br 34.23

2. *Biphenyl-(2)-lithium*: In einen 500-ccm-Dreihalskolben üblicher Ausrüstung brachte man 25 ccm trockenen Äther, 2 g *Lithium*-Schnitzel (0.29 g-Atom), fügte einige Tropfen *2-Brom-biphenyl* zu und stellte den Rührer an. Als bald begann lebhaftere Umsetzung; im Laufe 1 Stde. ließ man das restliche *2-Brom-biphenyl* (23.3 g = 0.1 Mol), gelöst in einem Gemisch von 50ccm Äther und 50ccm Benzol, zutropfen und erwärmte noch 1–1½ Stdn. auf dem Wasserbad. Nach Absetzenlassen des LiBr erhielt man völlig klare, hellbraune bis leicht rötlichbraune Lösungen. Ausb. 89–94% d. Th. — In Tetrahydrofuran gelang die Darstellung nicht, weil unübersichtliche Nebenreaktionen eintraten.

3. *Biphenyl-(2)-magnesiumbromid* wurde in Tetrahydrofuran bereitet, Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel hielten sich in Grenzen. In einem Beispiel setzte man 11.7 g *2-Brom-biphenyl* (0.05 Mol), gelöst in 50ccm Tetrahydrofuran, mit 1.8 g (0.075 g-Atom) *Magnesium*-Spänen in 25ccm Tetrahydrofuran um.

10) F. BELL, J. KENYON und P. H. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1926, 1239.

11) I. G. M. CAMPBELL, J. chem. Soc. [London] 1950, 3109.

12) A. C. LITTLEJOHN und J. W. SMITH, J. chem. Soc. [London] 1953, 2456.

13) J. Indian chem. Soc. 21, 27 [1944].

14) Die Autoren, l. c.<sup>13)</sup>, geben gelbe Eigenfarbe sowie den Sdp.<sub>11</sub> 160° an — möglicherweise war das Präparat nicht völlig rein.

4. *Biphenyl-(2)-quecksilberchlorid* erhielten wir durch Umsetzen von Bis-biphenyl-(2)-quecksilber, das nach I. c.<sup>3)</sup> dargestellt wurde, mit Quecksilber(II)-chlorid in Aceton. 2 g *Bis-biphenyl-(2)-quecksilber* (4 mMol) wurden mit 2.15 g *Quecksilber(II)-chlorid* (8 mMol) in 50ccm Aceton einige Stdn. unter Rückfluß gekocht und die klare Lösung in Wasser gegossen. Die krist. weiße Fällung sog man nach einiger Zeit ab, wusch mit reichlich warmem Wasser und kristallisierte nach dem Trocknen aus Ligroin um. Weiße Nadelchen vom Schmp. 166—167°<sup>15)</sup>. Ausb. 2.7 g (88% d. Th.).

5. *3-Brom-biphenyl: Nitrobenzol* wurde mit Fe-Pulver als Katalysator zu *3-Brom-nitrobenzol* bromiert<sup>16)</sup>. Derbe gelbliche Prismen vom Schmp. 55° (aus Methanol), Ausb. 75% d. Th. Die Reduktion zu *3-Brom-anilin* erfolgte nach<sup>11,12)</sup>, wurde aber modifiziert: 100 g *3-Brom-nitrobenzol*, 300 g Eisenfeilspäne, 400ccm Wasser und 6ccm Eisessig erhitzte man 6 Stdn. unter Rühren und Rückfluß zu mäßigem Sieden, machte ammoniakalisch und sog nach dem Abkühlen ab. Das in der wäbr. Phase verteilte rotbraune Öl wurde ausgeäthert, das getrocknete überschüss. Eisenpulver gleichfalls mit Äther extrahiert. In die vereinigten, mit Calciumchlorid getrockneten Ätherauszüge leitete man unter Eiskühlung Chlorwasserstoff; die Aufarbeitung ergab 68 bis 75 g (66—73% d. Th.) hellbraunes, pulveriges *3-Brom-anilin-hydrochlorid*. Hieraus erhielt man durch Diazotieren und Kuppeln mit *Benzol* im alkalischen Medium *3-Brom-biphenyl*<sup>17)</sup>. Die schwarze Benzol-Lösung des Rohproduktes war von schlammigen Verunreinigungen nur durch wiederholtes Ausschütteln mit großen Portionen konz. Schwefelsäure zu befreien. Vak.-Destillation lieferte mit einer Ausb. von 13—14% d. Th. ein gelbes Öl vom Sdp.<sub>4</sub> 142—144°, das zur weiteren Reinigung i. Vak. fraktioniert wurde. Klares, gelbliches Öl vom Sdp.<sub>3</sub> 139—140°; die Analysenprobe entnahm man der Mittelfraktion (Sdp.<sub>3</sub> 139.5°).  $n_D^{20}$  1.6413 (Lit.<sup>17)</sup>: 1.6411).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Br (233.1) Ber. Br 34.28 Gef. Br 34.17, 34.19

6. *4-Brom-biphenyl: 4-Nitro-biphenyl* (Nebenprodukt der Darstellung von 1.) wurde mit Eisenfeile in wäbr. Benzol zu *4-Amino-biphenyl* reduziert<sup>18)</sup>. Gelblichweiße Blättchen vom Schmp. 53—54° (aus viel Wasser), Ausb. 89% d. Th. Die Überführung in *4-Brom-biphenyl* erfolgte wie bei 5. beschrieben mit dem Unterschied, daß statt des freien Amins das feinstgepulverte Sulfat in Suspension (je 65—70 g) diazotiert wurde. Rohausb. 36—41%. Man kristallisierte das durch Wasserdampfdestillation erhaltene gelbe, stückige Rohprodukt aus Äthanol unter Zusatz von Zinkstaub und konz. Salzsäure<sup>19)</sup> um. Weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 89.5° (korr.).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Br (233.1) Ber. Br 34.28 Gef. Br 34.19, 34.21

7. *Biphenyl-(3)-lithium* und *Biphenyl-(4)-lithium* präparierte man in ätherisch-benzolischer Lösung analog der für die Ortho-Verbindung gegebenen Vorschrift, vgl. 2.; zu jedem Ansatz verwandte man 11.6 g (0.05 Mol) *Brom-biphenyl*, 1 g (0.14 g-Atom) *Lithium*, 75ccm Äther und 25ccm Benzol. Die roten bis braunroten Lösungen waren 71—73-proz. an Lithiumverbindung.

<sup>15)</sup> WITTIG und HERWIG, I. c.<sup>3)</sup>, geben für die auf umständlicherem Wege gewonnene Verbindung den Schmp. 161—162.5° an; unsere Schmp.-Angabe stimmt mit der von C. COURTOT und M. G. BASTIANI, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203, 197 [1936], die das Präparat über Biphenyl-(2)-diazoniumchlorid erhalten hatten, überein.

<sup>16)</sup> J. R. JOHNSON und C. G. GAURKE, Org. Syntheses 8, 46 [1928].

<sup>17)</sup> C. S. MARVEL, E. GINSBERG und M. B. MUELLER, J. Amer. chem. Soc. 61, 77 [1939].

<sup>18)</sup> R. L. JENKINS, R. MCCULLOUGH und C. F. BOOTH, Ind. Engng. Chem. 22, 31 [1930].

<sup>19)</sup> M. GOMBERG und W. E. BACHMANN, Org. Syntheses 8, 42 [1928].

## B. Darstellung der zinnorganischen Verbindungen

8. *Tetrakis-biphenyl-(2)-zinn (I)*: 175ccm einer ätherisch-benzolischen *Biphenyl-(2)-lithium*-Lösung, enthaltend 13.7 g (86 mMol)  $C_{12}H_9Li$ , ließ man im Verlauf  $1/2$  Stde. unter kräftigem Rühren in die Lösung von 4 g (15 mMol) *Zinn(IV)-chlorid* in 25ccm trockenem Benzol eintropfen. Nach Abdestillieren von 75–100ccm Lösungsmittel wurde die gelbstichig-grauweiße Suspension 2 Stdn. unter Rühren und Rückfluß gekocht und danach mit verd. Bromwasserstoffsäure hydrolysiert. Das bevorzugt in der Phasengrenzfläche angereicherte Produkt wurde abgesaugt, getrocknet und aus siedendem *o*-Dichlor-benzol umkristallisiert<sup>20)</sup>. Ausb. an Rohprodukt vom Schmp. 298–299° (korr.) 88% d.Th., Ausb. an Reinprodukt vom Schmp. 299–300° (korr.) 71.2% d.Th. Zur Analyse löste man in viel heißem Toluol und fällte heiß mit absol. Äthanol, wusch hiermit aus und trocknete 2 Tage i. Vak. über  $P_2O_5$ . Farbl. Prismen vom Schmp. 300–301° (korr.). I löst sich nicht in Äther oder Petroläther, schwer in heißem Essigester, kaum in heißem Äthanol oder Tetrahydrofuran, wenig in heißem Benzol, mäßig in heißem Chloroform oder Pyridin.

$C_{48}H_{36}Sn$  (731.5) Ber. C 78.81 H 4.96 Sn 16.23  
Gef. C 78.85, 78.81 H 5.10, 4.99 Sn 16.25, 16.37

9. *Desarylierung von I mit Quecksilber(II)-chlorid*: 900 mg (1.23 mMol) I wurden mit 5.8 g  $HgCl_2$  (21 mMol, Vierfaches der theoret. Menge) und 75ccm absol. Äthanol im Rohr 20 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen gab man den Rohrinhalt (Brei verfilzter Nadelchen) in Wasser, sog am anderen Morgen den weißen Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 165–167° schmolz, ab. Die Schmelze waf durch  $SnO_2$  getrübt. Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 60–80°) ergab 1.74 g (90.5% d.Th.) *Biphenyl-(2)-quecksilberchlorid*, farblose, verfilzte Nadelchen vom Schmp. und Misch-Schmp. mit synthetisch nach A. 4. hergestelltem  $C_{12}H_9ClHg$  166–167°.

10. *Bis-biphenyl-(2)-zinn-dichlorid (IV)*: In eine Suspension von 11.5 g (15.7 mMol) feinstgepulvertem I in 200ccm trockenem Chloroform leitete man 1 Stde. einen starken Chlorwasserstoffstrom. Bis auf wenige Flocken war I klar gelöst; man vertrieb gelösten Chlorwasserstoff durch Stickstoff, filtrierte und destillierte das Lösungsmittel, zuletzt i. Vak., ab. Das zurückbleibende fast farbl. Öl kristallisierte rasch. Zur Reinigung wurde in wenig heißem Benzol gelöst und mit dem 6–8fachen Vol. heißen Äthanol gefällt. Ausb. 6.5 g (83.4% d.Th.). Zur Analyse wurde nochmals wie beschrieben umgefällt und längere Zeit i. Vak. bei 100° getrocknet.

$C_{24}H_{18}Cl_2Sn$  (496.0) Ber. C 58.11 H 3.66 Sn 23.93  
Gef. C 58.04, 58.22 H 3.67, 3.93 Sn 23.72

11. *Tris-biphenyl-(2)-zinnbromid (V)*: 225ccm ätherisch-benzolische Lösung von *Biphenyl-(2)-magnesiumbromid*, enthaltend 42.7 g (0.17 Mol)  $C_{12}H_9MgBr$ , ließ man innerhalb 1 Stde. in die gut gerührte Lösung von 18.2 g *Zinn(IV)-bromid* (41.5 mMol; Mol.-Verhältnis  $C_{12}H_9MgBr/SnBr_4 = 4$ ) in 50ccm trockenem Benzol eintropfen<sup>21)</sup>. Nach Zugabe von  $2/3$  der Grignard-Lösung entstand eine weiße krist. Ausscheidung und dichte, bräunlich-weiße Suspension. Man destillierte etwa 100ccm Lösungsmittel ab und kochte die wieder klare, gelbbraune Lösung noch 1 Stde. unter Rühren und Rückfluß<sup>22)</sup>; nach dem Abkühlen hydrolysierte man vorsichtig mit verd. Bromwasserstoffsäure. Man sog den über Nacht zu einer körnig-

<sup>20)</sup> Umkristallisieren aus Chlorbenzol schmälert die Ausbeute sehr.

<sup>21)</sup> Bei der Arbeitsweise sollte ein zu großer Überschuß an Grignard-Reagenz im Reaktionsgemisch vermieden werden.

<sup>22)</sup> Positiver Ausfall des Gilman-Testes I zeigte noch unumgesetzte Grignard-Verbindungen.

weißen Masse erstarrten Kolbeninhalt ab, trocknete (starker Geruch nach Biphenyl) und gewann 19.6 g rohes, fast weißes V vom Schmp. 164–166°. Die gelbe, organische Schicht des Filtrates lieferte nach Einengen und Fällern mit Äthanol noch 4.7 g weniger reines V; Gesamterohausb. 24.3 g (88.9% d. Th., bez. auf SnBr<sub>4</sub>). Umkristallisieren aus n-Butanol ergab 21.0 g (76.9% d. Th.) V als weißes Kristallpulver vom Schmp. 166–167°. Zur Analyse wurde aus trockener benzolischer Lösung mit absol. Äthanol umgefällt, gewaschen und i. Vak. bei 75° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Hochreines V bildet farbl. Prismen (Mikroskop), die bei 167.5–168° (korr.) schmelzen (aus Ligroin oder Benzol/Äthanol). V ist schwerlöslich in Äther oder kaltem Äthanol, wenig in Essigester, löslich in Pyridin, leicht löslich in heißem Benzol oder Ligroin.

C<sub>36</sub>H<sub>27</sub>BrSn (658.2) Ber. C 65.69 H 4.14 Sn 18.03  
Gef. C 65.66, 65.54 H 4.18, 4.25 Sn 17.82

12. *Tetrakis-biphenyl-(3)-zinn (II)*: In 115 ccm ätherisch-benzolische Lösung von *Biphenyl-(3)-lithium*, enthaltend 8.3 g (51.8 mMol) C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Li, rührte man innerhalb 15 Min. unter Stickstoff die Lösung von 2.7 g (10.4 mMol) *Zinn(IV)-chlorid* in 25 ccm Benzol ein und kochte unter Rühren noch 1½ Stdn. unter Rückfluß, wobei die graubraune Farbe der Suspension erhalten blieb. Nach Abkühlen wurde mit verd. Bromwasserstoffsäure hydrolysiert, man trennte die organische Schicht ab, trocknete sie mit CaCl<sub>2</sub> und destillierte das Lösungsmittel, zuletzt i. Vak., ab. Das hinterbleibende trüb-braune Öl erstarrte nach 2 täg. Aufbewahren und Anreiben mit Petroläther zu einer braunen, körnigen Masse, die nach Lösen in Essigester und Fällern mit Äthanol unter Zusatz von Tierkohle 4 g (52.8% d. Th.) Rohprodukt vom Schmp. 142–144° lieferte. Nach Umkristallisieren aus n-Propanol/n-Butanol-Mischung sowie 2maligem Umfällen aus Essigester mit Äthanol erhielt man II als farbl., glänzende Prismen vom Schmp. 145.5–145.8° (korr.), die bei 75° i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet wurden.

C<sub>48</sub>H<sub>36</sub>Sn (731.5) Ber. C 78.81 H 4.96 Sn 16.23  
Gef. C 78.72, 78.53 H 4.90, 4.86<sup>23)</sup> Sn 16.22, 16.05

Mol.-Gew. (kryoskop. i. Benzol) 748, 716

II löst sich etwas in heißem Äthanol, mäßig in Äther, gut in Benzol, leicht in Pyridin, Chloroform, heißem Essigester, heißem Ligroin.

13. *Tetrakis-biphenyl-(4)-zinn (III)*: In die gut gerührte Lösung von 5.25 g (32.8 mMol) *Biphenyl-(4)-lithium* in 75 ccm Äther/Benzol-Gemisch ließ man unter Stickstoff innerhalb von 15 Min. die Lösung von 1.7 g (6.5 mMol) *Zinn(IV)-chlorid* in 25 ccm Benzol entropfen. Die grauweiße Suspension kochte man noch 1 Stde. unter Rühren und Rückfluß, hydrolysierte mit verd. Bromwasserstoffsäure und arbeitete, wie für II beschrieben, auf; das gelbe, pulverige Rohprodukt (5.1 g) ergab nach Umfällung aus Chloroform mit Äthanol 3.7 g gelbliche Nadeln vom Schmp. 260–262°, Ausb. 77.5% d. Th. Nach 2maligem Umkristallisieren aus trockenem Essigester, zuerst unter Zusatz von Tierkohle, schmolzen die schneeweißen warteartigen Nadelchen bei 268.5° (korr.).

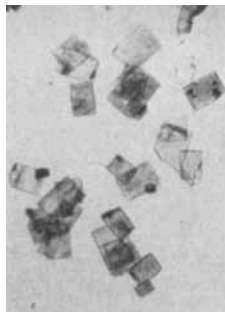
C<sub>48</sub>H<sub>36</sub>Sn (731.5) Ber. C 78.81 H 4.96 Sn 16.23  
Gef. C 78.46, 78.49 H 4.95, 5.03 Sn 16.21, 16.40

III ist fast unlöslich in heißem Äthanol, sehr schwer in Äther, gut in heißem Ligroin und heißem Essigester, leicht in heißem Chloroform und heißem Pyridin.

<sup>23)</sup> Zur Vermeidung beträchtlicher C,H-Unterwerte war es nötig, in das Verbrennungsrohr zusätzlich ein mit PbO<sub>2</sub>/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Gemisch beschicktes Platin-Drahtnetz Körbchen einzubringen; vgl. hierzu F. C. SILBERT und W. C. KIRNER, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 8, 353 [1936].

Eine Gegenüberstellung der charakteristischen Kristallformen der Isomeren I, II und III zeigen die Mikroaufnahmen der Abbildungen 2, 3 und 4:

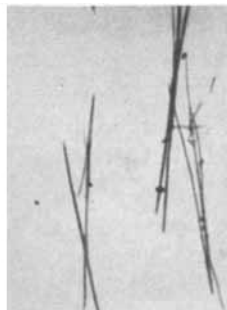
Abbild. 2—4. Kristallformen der Verbindungen I—III



Abbild. 2. Tetrakis-biphenyl(2)-zinn (I); ca. 60fach, aus *o*-Dichlorbenzol



Abbild. 3. Tetrakis-biphenyl(3)-zinn (II); ca. 30fach, aus Essigester



Abbild. 4. Tetrakis-biphenyl(4)-zinn (III); ca. 30fach, aus Essigester

## GERHARD BÄHR und ROLF GELIUS

### Organozinnverbindungen mit raumfüllenden Arylgruppen, II

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Greifswald  
(Eingegangen am 30. Januar 1958)

Reindarstellung und Eigenschaften von *Tetra-phenanthryl-(9)-zinn* (I), *Tetra-naphthyl-(1)-zinn* (II) und *Tetramesityl-zinn* (III) werden mitgeteilt.

Wie kürzlich am Beispiel des Tetrakis-biphenyl(2)-zinns gefunden wurde<sup>1)</sup>, entstehen Zinntetraaryle mit raumfüllenden Arylgruppen mitunter unerwartet glatt, doch bereitet die Reindarstellung solcher Verbindungen Schwierigkeiten. Infolge ihrer sehr geringen Löslichkeit in fast allen Medien und dem oft ganz ähnlichen Löslichkeitsverhalten hartnäckig festgehaltener Beiprodukte bringen Reinigungsoperationen erhebliche Substanzverluste mit sich. Zudem kommen Reinheitskontrollen durch Schmelzpunktsbestimmungen nicht in Betracht, weil die Verbindungen trotz auffallend hoher Thermostabilität vor dem Schmelzen Zerfall erleiden, dessen schleichender Eintritt von schwer reproduzierbaren Umständen (Aufheizgeschwindigkeit, wohl auch katalytischen Einflüssen u. a.) abhängt. Aus den gleichen Gründen lassen sich wertvolle Reinigungsmethoden wie Chromatographie<sup>2)</sup>, Hochvakuum-

<sup>1)</sup> G. BÄHR und R. GELIUS, Chem. Ber. **91**, 812 [1958], vorstehend.

<sup>2)</sup> Diese Methode war erfolgreich zur Reinigung von Tetra-naphthyl-(1)-germanium; vgl. R. WEST, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4363 [1952].