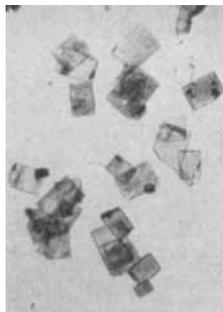


Eine Gegenüberstellung der charakteristischen Kristallformen der Isomeren I, II und III zeigen die Mikroaufnahmen der Abbildungen 2, 3 und 4:

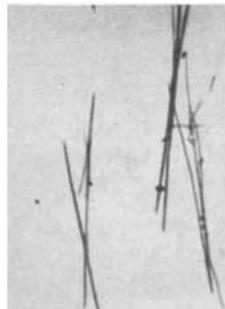
Abbild. 2—4. Kristallformen der Verbindungen I—III



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-

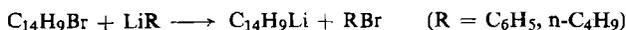
<sup>1)</sup> G. BÄHR und R. GELIUS, Chem. Ber. **91**, 812 [1958], vorstehend.

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

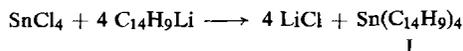
sublimation oder Zonenschmelzverfahren kaum anwenden und werden Molekulargewichtsbestimmungen von hinreichender Genauigkeit praktisch unmöglich. Neben sorgfältig vorzunehmenden Totalanalysen ist hier vor allem die mikroskopische Überprüfung der Präparate auf einheitliche Beschaffenheit von Nutzen.

#### TETRA-PHENANTHRYL-(9)-ZINN (I)

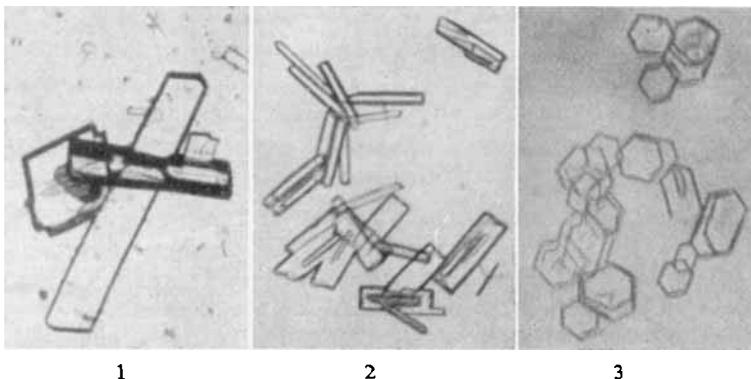
Die Darstellung von I gelang, wie bei den übrigen metallorganischen Synthesen mit großräumigen Arylresten, durch Umsetzen von Zinn(IV)-halogenid mit Phenanthryl-(9)-lithium; Anwendung von Phenanthryl-(9)-magnesiumhalogenid, auch in großem Überschuß, führte zu einem nicht trennbaren Gemisch noch halogenhaltiger Reaktionsprodukte. Phenanthryl-(9)-lithium ist nicht direkt aus Lithium und 9-Bromphenanthren zugänglich<sup>3)</sup>; es wurde auf dem Wege folgender Transmetallierungen erhalten<sup>4)</sup>:



Die Rohausbeute an I betrug etwa 55% der nach der Gleichung



zu erwartenden Menge. I fällt als weißes Kristallpulver an und ist unlöslich in heißem Äthanol, Essigester, Äther und Petroläther, nur schwer löslich in heißem Pyridin, Tetrahydrofuran und Chloroform und wird am besten aus siedendem *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert. Abbild. 1 zeigt seine Kristallgestalt. — Verbindung I ist wohl eines der thermisch beständigsten Zinntetraaryle, dessen Zersetzung erst bei 360° beginnt und bei 370° deutlich wird, ohne daß vorheriges Schmelzen zu beobachten ist.



Abbild. 1—3. Kristalltracht von

1. Tetra-phenanthryl-(9)-zinn (I) (aus Pyridin, etwa 75fach);
2. Tetra-naphthyl-(1)-zinn (II) (aus *o*-Dichlorbenzol, 150fach);
3. Tetramesityl-zinn (III) (aus Toluol, etwa 160fach)

Auch bei längerem Kochen chloroformischer Lösungen von I mit benzolischer Jodlösung fehlen Anzeichen einer Einwirkung, während Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei Siedetemperatur unter Auflösung von I entfärbt wird. Trockener Chlorwasser-

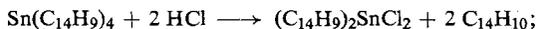
<sup>3)</sup> EU. MÜLLER und T. TÖPEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 273 [1939].

<sup>4)</sup> H. GILMAN und T. H. COOK, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2813 [1940].

stoff spaltet bei erschöpfender Einwirkung auf I in chloroformischer Suspension alle Phenanthrylgruppen ab; so waren 72,6% der nach



zu erwartenden Menge an Phenanthren zu isolieren. Doch ließ sich bei entsprechender Dosierung der HCl-Zufuhr erreichen, daß Di-phenanthryl-(9)-zinndichlorid (neben Phenanthren und Tri-phenanthryl-(9)-zinnchlorid) als Hauptprodukt auftrat:



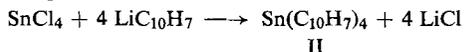
88% der hiernach zu erwartenden Phenanthrenmenge wurden gefaßt.

#### TETRA-NAPHTHYL-(1)-ZINN (II) UND TETRAMESITYL-ZINN (III)

Die räumlich abschirmende Wirkung der Naphthyl-(1)- und der Mesitylgruppe ist besonders ausgeprägt; sie wirkt sich namentlich bei kleinvolumigen Zentralatomen aus, die durch solche Umhüllung u. a. gegen Oxydation auffallend widerstandsfähig werden können. Tri-naphthyl-(1)-bor ist im festen Zustande nahezu luftbeständig<sup>5)</sup>; anscheinend existiert es wegen behinderter Drehbarkeit der Naphthylgruppen in atropisomeren Formen<sup>6)</sup>. Die Mesitylgruppe zeigt in speziellen Fällen einen noch größeren Abschirmungseffekt; so wird Dimesityl-tellur im Gegensatz zu Di-naphthyl-(1)-tellur nicht mehr von Quecksilber(II)-chlorid addiert<sup>7)</sup>.

Verbindung II ist zwar in der Literatur erwähnt, doch erwecken die dürftigen Angaben Zweifel an der Reinheit der beschriebenen Präparate. In schlecht definierter Form wurde es angeblich nach der Grignard-Synthese<sup>8)</sup> erhalten und weiter umgesetzt<sup>9)</sup>; an schwer zugänglicher Stelle geben M. LESBRE und G. ROQUES<sup>10)</sup> für II den auffallend niedrigen Schmp. 160,5° (Sintern) an, ohne Näheres über die Verbindung auszusagen. Die erfolgreiche Synthese von Tetra-naphthyl-(1)-germanium<sup>11)</sup> und sogar von Tetra-naphthyl-(1)-silan<sup>12)</sup>, deren Zentralatome infolge ihrer gegenüber Zinn erheblich kleineren Kovalenzradien die Naphthylhülle noch dichter schließen, veranlaßte uns, die Darstellung von II direkt aus Zinn(IV)-chlorid und Naphthyl-(1)-lithium zu versuchen, was auch gelang<sup>13)</sup>.

Wir erhielten II durch Einwirkung von Zinn(IV)-chlorid auf Naphthyl-(1)-lithium in siedend ätherisch-benzolischer Lösung mit einer Rohausbeute von 20 bis 33% der nach der Gleichung



zu erwartenden. Auch hierbei war es zweckmäßig, Naphthyl-(1)-lithium nicht aus 1-Brom-naphthalin und Lithium direkt, sondern aus ersterem und n-Butyl-lithium

<sup>5)</sup> E. KRAUSE und P. NOBBE, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 934 [1930].

<sup>6)</sup> H. C. BROWN und S. SUJISHI, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2793 [1948].

<sup>7)</sup> K. LEDERER, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 345, 2663 [1916].

<sup>8)</sup> E. KRAUSE und K. WEINBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2235 [1929], gelangten nach dieser Methode nur bis zu Tri-naphthyl-(1)-zinnchlorid.

<sup>9)</sup> JE. I. PIKINA, T. W. TALALAJEWA und K. A. KOTSCHESCHKOW, J. gen. Chem. (russ.) **8**, 1844 [1938]; C. **1939** II, 381 (die Angabe im Referat, die Synthese sei mit Zinn(II)-chlorid ausgeführt worden, ist offenbar irrtümlich).

<sup>10)</sup> C. R. 78<sup>e</sup> Congr. Soc. savantes Paris et Dépts., Sect. sci. **1953**, 423; C. A. **1955**, 15 768.

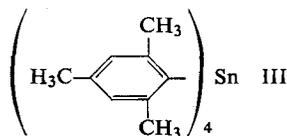
<sup>11)</sup> R. WEST, l. c.<sup>2)</sup>; die Synthese gelang nicht von GeBr<sub>4</sub> ausgehend, sondern nur durch Umsetzung von Tri-naphthyl-(1)-germaniumbromid mit Naphthyl-(1)-lithium!

<sup>12)</sup> A. D. PETROW und T. I. TSCHERNYSCHewa, J. allg. Chem. (russ.) **24**, 1189 [1954]; C. **1956**, 996; vgl. Ber. Akad. Wiss. UdSSR **89**, 73 [1953].

<sup>13)</sup> Es dürfte ebenso gelingen, II aus Tri-naphthyl-(1)-zinnhalogenid und Naphthyl-(1)-lithium zu gewinnen.

zu bereiten<sup>14</sup>). Die Reinigungsoperationen verliefen allerdings so verlustreich, daß je Ansatz kaum mehr als 200 mg analysenreines II zu gewinnen waren. II kristallisierte aus *o*-Dichlorbenzol in kurzen, farblosen Prismen (Abbild. 2); wir fanden wie bei I keinen Schmelzpunkt, sondern allmähliche Zersetzung oberhalb 310 bis 320° (Block) unter Sintern und Braunfärbung. M. LESBRE und G. ROQUES<sup>10</sup>) hatten danach u. E. entweder ein tiefschmelzendes Atropisomeres (was durch Totalanalyse zu erweisen wäre) oder ein unreines Präparat in Händen. II ist nicht löslich in Äthanol, Äther, Petroläther und Tetrahydrofuran, kaum löslich in heißem Benzol, etwas besser in siedendem Toluol oder Chlorbenzol, schwer löslich in heißem Pyridin oder Chloroform. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wirkt auf die siedende chloroformische Suspension von II kaum ein, Jod in Benzol überhaupt nicht.

Verbindung III ließ sich mit der recht geringen Rohausbeute von 8 bis 22% d. Th. auf analoge Weise wie II durch Umsetzen von Zinn(IV)-chlorid mit Mesityl-lithium gewinnen, doch war es hier vorteilhafter, das Lithiumorganyl direkt aus Lithium und 2-Brom-mesitylen herzustellen, da das Endprodukt sonst von einem zäh anhaftenden Begleitstoff nicht zu trennen war<sup>15</sup>). Reines III ist ein weißes Kristallpulver; eine Mikro-



aufnahme (Abbild. 3) zeigt die charakteristische Kristallform. Bei der Umfällung aus Toluol mit Äthanol zeigt III Strömungsdoppelbrechung; es zersetzt sich ab 320° und ist bei 400° (Block) unter Erhaltung der Kristallform dunkelbraun. III löst sich nicht in Äthanol und Äther, schwer in siedendem Ligroin, Tetrahydrofuran oder Essigester; etwas besser lösen heißes Chloroform oder Benzol, noch besser heißes Pyridin. Gegen Brom und Jod verhält sich III so indifferent wie II.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### A. Hilfs- und Ausgangsstoffe

1. *9-Brom-phenanthren* wurde durch *Bromieren* von *Phenanthren*<sup>16</sup>) in trockenem Tetrachlorkohlenstoff<sup>17</sup>) in der Wärme dargestellt; der Destillation des Rohproduktes i. Vak. schloß sich eine Fraktionierung i. Vak. über eine Vigreux-Kolonnen mit elektrischer Mantelbeheizung an, wodurch die Ausb. von 46 % auf 68–70 % d. Th. gesteigert wurde. Blaßgelbes, rasch zu fast weißer Kristallmasse erstarrendes Öl vom Sdp.<sub>8</sub> 205–210°, Sdp.<sub>15</sub> 215–220°, das bei 60–62°, nach dem Umkristallisieren aus reinstem, absol. Äthanol als lockeres, weißes Kristallpulver bei 64.5° schmolz.

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>Br (257.1) Ber. Br 31.08 Gef. Br 31.00

<sup>14</sup>) Anderenfalls entstehen schwer abtrennbare, farbige Verunreinigungen.

<sup>15</sup>) Vermutlich Dimesityl, das nach C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>Li + BrC<sub>9</sub>H<sub>11</sub> → LiBr + (C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> entstanden sein kann, oder auch 1.3.5-Trimethyl-2-n-butyl-benzol. Ähnliche Beobachtungen bei Syntheseversuchen von Tetra-naphthyl-(1)-silan machten H. GILMAN und C. G. BRANNEN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4280 [1950].

<sup>16</sup>) Hohe Reinheit des Phenanthrens ist für die Bromierung äußerst wichtig; man erhielt die saubersten Präparate bei Verwendung von Phenanthren, z. Analyse, der Fa. E. MERCK, Darmstadt.

<sup>17</sup>) C. A. DORNFELD, J. E. CALLEN und G. H. COLEMAN, Org. Syntheses **28**, 19 [1948].

2. *2-Brom-1.3.5-trimethyl-benzol* (2-Brom-mesitylen) erhielt man durch *Bromieren* von *Mesitylen* in trockenem Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung und Behandeln des Rohproduktes mit Natriumäthylat zur Entfernung von seitenkettenhalogenierten Begleitstoffen<sup>18)</sup>. Nach 2maliger Fraktionierung i. Vak. farb. Flüssigkeit vom Sdp.<sub>10</sub> 95–96°, Sdp.<sub>11.5</sub> 97°. Ausb. 62–65 % d. Th.

$C_9H_{11}Br$  (199.1) Ber. C 54.29 H 5.57 Gef. C 54.29 H 5.56

3. *1-Brom-naphthalin*: Das Handelspräparat (E. MERCK, puriss.) wurde i. Vak. destilliert.

4. *Phenanthryl-(9)-lithium* stellte man her durch Umsetzen von *9-Brom-phenanthren* mit der berechneten Menge a) *Phenyl-lithium*<sup>19)</sup> in Äther<sup>4)</sup> unter Vermischen äther. Lösungen beider Komponenten und 1stdg. Rückflußkochen; b) *n-Butyl-lithium*<sup>19)</sup>: Die Lösung von 25.7 g (0.1 Mol) 9-Brom-phenanthren in Äther, Benzol oder Toluol ließ man in die äquiv. Menge äther. *n-Butyl-lithium*-Lösung eintropfen. Bei zu rascher Zugabe kam das Gemisch zum Sieden. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. resultierte eine dichte Suspension blaßgelber Kristalle des *Phenanthryl-(9)-lithium-monoätherates*<sup>20)</sup> in blaßgelber Mutterlauge; negativer Ausfall des Gilman-Tests II<sup>21)</sup> in der letzteren zeigte den völligen Verbrauch des *n-Butyl-lithiums* an.

5. *Naphthyl-(1)-lithium*: Der Lösung von 20.7 g (0.1 Mol) *1-Brom-naphthalin* in 50 ccm Äther oder Toluol ließ man während 20–30 Min. 120–125 ccm äther. *n-Butyl-lithium*-Lösung, enthaltend die äquiv. Menge, zutropfen. Nach weiterem 1/2stdg. Rühren bei Raumtemp. war der Gilman-Test II in der leicht getrübbten, schwach grünlichen *Naphthyl-(1)-lithium*-Lösung negativ. Bei der weniger schonenden direkten Umsetzung von *1-Brom-naphthalin* mit Lithium in Äther/Benzol-Mischung wurden tiefviolette Lösungen erhalten, die anscheinend Produkte einer weitgehenden Metallierung enthielten; vgl. hierzu I. c.<sup>3)</sup>.

6. *Mesityl-lithium*: a) Direkt: 19.9 g (0.1 Mol) *2-Brom-mesitylen* setzte man mit 2 g (0.29 Grammatom) *Lithium*-Schnitzeln in einer Mischung von 75 ccm Äther und 75 ccm Benzol oder Toluol (um höhere Temp. zu erreichen) um. Die Reaktion sprang gut an, verlief aber bald sehr träge (Bedeckungseffekt), so daß noch während der Bromidzugabe dauernde Wärmezufuhr nötig war. Nach 4stdg. energischem Kochen resultierte eine grauweiße, dichte Suspension, die als solche zur Gehaltsbestimmung titriert wurde. Ausb. höchstens 44 % d. Th.

b) Indirekt: Im Verlaufe von 15 Min. ließ man 120–125 ccm äther. *n-Butyl-lithium*-Lösung, enthaltend die berechnete Menge  $C_4H_9Li$ , unter Rühren in die Lösung von 19.9 g (0.1 Mol) *2-Brom-mesitylen* in 50 ccm Benzol eintropfen. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. war eine Suspension bläulichweißer Kristalle entstanden; in der fast farblosen Lösung war der Gilman-Test II negativ.

## B. Zinnorganische Verbindungen

1. *Tetra-phenanthryl-(9)-zinn (I)*: a) In die aus 85 g (0.33 Mol) 9-Brom-phenanthren in 150 ccm Benzol und 350 ccm äther. Phenyl-lithium-Lösung (enthaltend 30 g (0.36 Mol)  $C_6H_5Li$ ) unter Kochen bereitete Suspension von 0.33 Mol *Phenanthryl-(9)-lithium-ätherat* ließ man unter kräftigem Rühren innerhalb 30 Min. eine Lösung von 1 g (0.06 Mol) *Zinn(IV)-*

<sup>18)</sup> L. I. SMITH, Org. Syntheses, Coll. Vol. 2, 95 [1950].

<sup>19)</sup> Phenyl-lithium-Lösung wurde dargestellt nach R. G. JONES und H. GILMAN, Org. Reactions 6, 353 [1951]. Bei der Herstellung von *n-Butyl-lithium* konnte statt der im Original vorgeschriebenen Tiefkühlung ohne merkliche Schmälerung der Ausb. (um 80% d. Th.) mit Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt werden.

<sup>20)</sup> B. M. MICHAILOW und N. G. TSCHERNOWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 78, 489 [1951]; C. 1951 II, 2036, s. a. J. allg. Chem. (russ.) 21, 1517 [1951]; C. 1952, 4922.

<sup>21)</sup> H. GILMAN und J. SWISS, J. Amer. chem. Soc. 62, 1847 [1940].

*chlorid* in 50 ccm trockenem Benzol eintropfen. Unter Farbaufhellung und Erwärmung schied sich dabei ein feines, weißes Pulver ab. Nach 1 stdg. Kochen auf dem Wasserbad wurde restliche Lithiumverbindung mit Wasser zersetzt, abgesogen, der bröckelig-fettige, stechend riechende Filtrerrückstand mit Äthanol. Natronlauge ausgekocht, wieder abgesogen und getrocknet. Man erhielt 36.5 g eines hellgelben Pulvers, das zur Befreiung von Phenanthren und anderen Beiprodukten im Soxhlet-Apparat 2 Stdn. mit Äther extrahiert wurde. Hier-nach blieben 28 g eines feinteiligen Produktes, das bis 300° nicht schmolz; Rohausb. also 55 % d. Th., bezogen auf SnCl<sub>4</sub>. Die sehr verlustreiche Reinigung erfolgte durch 2maliges Umkristallisieren aus viel Pyridin; zur Analyse löste man in heißem Chloroform, filtrierte, fällte mit heißem, absol. Äthanol wieder aus und trocknete bei 160°. Weißes Kristallpulver, Zers. ab 360°, deutlich ab 370° (Block) unter Sintern und Braunfärbung.

C<sub>56</sub>H<sub>36</sub>Sn (827.6) Ber. C 81.27 H 4.39 Sn 14.34  
Gef. C 81.20, 81.24 H 4.31, 4.27 Sn 14.39, 14.40

b) 5.3 g (0.02 Mol) *Zinn(IV)-chlorid*, gelöst in Äther/Toluol-Mischung, wurden mit 0.1 Mol *Phenanthryl-(9)-lithium-ätherat*, das mittels n-Butyl-lithiums hergestellt war (vgl. A. 4. b)), umgesetzt. Nach möglichst weitgehendem Abdestillieren des Lösungsmittels auf dem Wasserbad kochte man die gelbe Suspension noch 3½ Stdn. kräftig unter Rückfluß und hydrolysierte mit verd. Bromwasserstoffsäure. Nach dem Trocknen 9 g (53.5 % d. Th.) weißes pulveriges Rohprodukt. Nach Umkristallisieren aus siedendem *o*-Dichlorbenzol mit Aufarbeitung der Mutterlaugen blieben 4.6 g (27.4 % d. Th.) reines Endprodukt als feines, weißes, lockeres Kristallpulver von gleicher Zers.-Temp. wie das nach a) gewonnene.

Mittels Phenanthryl-(9)-magnesiumbromids gelang die Darstellung des Zinntetraaryls nicht.

2. *Spaltung von I mit Chlorwasserstoff*: a) In die Suspension von 1 g (1.2 m Mol) *I* in 50 ccm Chloroform wurde unter lebhaftem Rückflußkochen 45 Min. trockener *Chlorwasserstoff* geleitet. Schon nach 20 Min. war alles gelöst. Am anderen Morgen destillierte man das Lösungsmittel ab, zuletzt i. Vak., und löste das verbleibende, rasch zu bräunlichweißer Kristallmasse erstarrende Öl in warmem Äther; ein weißer, pulveriger Rückstand blieb zurück. Nach Verjagen des Äthers (Heißluft) erhielt man 380 mg *Phenanthren* (Nachweis durch Misch-Schmp.). Der Rückstand wurde in wenig warmem Essigester aufgenommen und das Filtrat zur Trockne eingedunstet; nach Trocknen bei 100° erhielt man 381 mg feinteiliges weißes, zinn- und halogenhaltiges Produkt, nach allem *Di-phenanthryl-(9)-zinnchlorid*<sup>22)</sup>.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>Sn (544.0) Ber. C 61.81 H 3.34 Gef. C 62.39 H 3.70

b) Die siedende Suspension von 1 g *I* in 75 ccm Chloroform wurde 4 Stdn. mit *Chlorwasserstoff* behandelt und, wie unter a) beschrieben, aufgearbeitet. Man isolierte 623 mg *Phenanthren* (Mischprobe). Der beim Auskochen mit Äther erhaltene Rückstand (170 mg) bestand hauptsächlich aus *Di-phenanthryl-(9)-zinnchlorid* (im Gemisch mit Zinn(IV)-oxyd, entstanden durch Hydrolyse von Zinn(IV)-chlorid).

3. *Tetra-naphthyl-(1)-zinn (II)*: Einer Lösung von 0.1 Mol *Naphthyl-(1)-lithium*, bereitet aus 120–125 ccm äther. n-Butyl-lithium-Lösung (6.45 g = 0.1 Mol C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li) und 20.7 g (0.1 Mol) 1-Brom-naphthalin in 50 ccm Äther oder Toluol, ließ man unter kräftigem Rühren innerhalb 15–20 Min. 4.3 g (0.017 Mol) *Zinn(IV)-chlorid*, gelöst in 50 ccm trockenem Benzol, zutropfen. Unter schwacher Erwärmung entstand eine dichte, weiße Suspension, aus der das Lösungsmittel auf dem Wasserbad soweit wie möglich abdestilliert wurde. Das verbleibende, dickflüssige Gemisch kochte man, u. U. nach Zusatz von 75 ccm Toluol,

<sup>22)</sup> Dieses Produkt war sicherlich noch durch kleine Mengen Phenanthren und Tri-phenanthryl-(9)-zinnchlorid verunreinigt.

noch 2 Stdn. kräftig unter Rückfluß und hydrolysierte nach dem Abkühlen mit verd. Bromwasserstoffsäure. Am nächsten Tage wurde der gelblichweiße Bodenkörper abgesogen und mit Benzol und Äthanol gewaschen; er war nach längerem Trocknen bei 100° geruchlos und bis 300° beständig; Rohausb. 2.1—2.2 g (20—21 % d. Th.). Umkristallisieren<sup>23)</sup> aus siedender Mischung von Dimethylformamid und *o*-Dichlorbenzol lieferte 160 bis 190 mg farbl. Prismen, die nach Waschen mit Benzol und langem, scharfem Trocknen bei 185° analysenrein waren. Zers. ab 310—320° (Block) unter Sintern und Braunfärbung.

$C_{40}H_{28}Sn$  (627.3) Ber. C 76.56 H 4.49 Sn 18.93  
Gef. C 76.36, 76.47 H 4.55, 4.54 Sn 19.20

Aus der nach der Hydrolyse der Ansätze erhaltenen gelben Lösungsmittelschicht war trotz mühevoller Aufarbeitung nichts Definiertes zu isolieren. Ebenso ungünstig verliefen Präparationen unter Verwendung von Naphthyl-(1)-lithium, das direkt aus Metall und 1-Brom-naphthalin hergestellt worden war; die Ausb. war noch schlechter, das Endprodukt weniger rein.

4. *Tetramesityl-zinn (III)*: 100 ccm einer äther.-toluolischen, grauweißen Suspension von *Mesityl-lithium*<sup>24)</sup>, enthaltend 5.1 g (40 mMol)  $C_9H_{11}Li$ , ließ man innerhalb 15 Min. unter gutem Rühren die Lösung von 2 g (7.7 mMol) *Zinn(IV)-chlorid* in 25 ccm trockenem Toluol zutropfen, destillierte die Hauptmenge des Lösungsmittels auf dem Wasserbad ab und kochte den dickflüssigen Kolbeninhalt noch 2 Stdn. unter Rühren und Rückfluß. Nach dem Abkühlen wurde mit verd. Bromwasserstoffsäure hydrolysiert, der schmutzig-weiße Rückstand abgesogen und mit Essigester gewaschen. Rohausb. nach dem Trocknen 360 mg (7.9 % d. Th.); in einem ähnlichen Ansatz betrug die Ausb. 15.3 %. Zur Analyse wurde aus Toluol umkristallisiert, danach aus toluolischer Lösung mit absol. Äthanol gefällt. Reinweißes Kristallpulver, Zers. ab 320° (Block) unter Dunkelfärbung.

$C_{36}H_{44}Sn$  (595.4) Ber. C 72.62 H 7.45 Sn 19.93  
Gef. C 72.51, 72.45 H 7.41, 7.44 Sn 20.10

Aus Mesityl-magnesiumbromid und Zinn(IV)-bromid konnte Verbindung III nicht gewonnen werden.

<sup>23)</sup> Die Verbindung ist wegen ihrer zu geringen Löslichkeit leider nicht zu chromatographieren, vgl. I. c.<sup>2)</sup>. Die großen Verluste beim Umkristallisieren sind nach allem durch die Anwesenheit halogenfreier Produkte ( $(C_{10}H_7)_2SnO?$ ) zu erklären, wie eine Untersuchung des Auskochrückstandes nahelegte.

<sup>24)</sup> Das Mesityl-lithium wurde direkt aus Metall und 2-Brom-mesitylen hergestellt, vgl. A. 6. a).