

Erhitzte man die Reaktionsmischung nach beendeter Umsetzung und Abdestillieren des Lösungsmittels auf dem Wasserbad, so resultierten untrennbare Gemische von Organozinnhalogeniden des vierbindigen Zinns.

2. *Hexakis-biphenyl-(2)-distannan, hochschmelzende Form (II)*: In 200 ccm über Natrium destilliertem Xylol wurden etwa 10 g (0.44 Grammatom, etwa 30facher Überschuß) Natrium eben zum Schmelzen gebracht und durch kräftiges Schütteln feinst zerstäubt; nach dem Abkühlen auf 50–80° fügte man 10 g (15.2 mMol) *Tris-biphenyl-(2)-zinnbromid*⁴⁾, gelöst in 50 ccm warmem, trockenem Xylol, in einem Guß zu. Das Gemisch trübte sich rasch und wurde $\frac{1}{2}$ Stde. *mäßig*, keinesfalls bis zum Sieden, erwärmt (Kochplatte mit Drahtnetz). Die graubraune Suspension wurde noch warm filtriert (der dunkelgraue Rückstand enthielt metallisches Zinn), das Lösungsmittel restlos aus dem braunen Filtrat i. Vak. abdestilliert und der gelbe, ölige Rückstand bis zur beginnenden Kristallisation mit Äthanol angerieben. Nach Waschen mit Äthanol, Absaugen und Umfällen aus Benzol mit Äthanol erhielt man 4 g (45.5 % d. Th.) an krist., aber noch uneinheitlich schmelzendem Distannan. Man fällte noch 3mal um: aus Benzol mit Äthanol, aus trockenem Essigester mit absol. Äthanol, zuletzt aus viel trockenem Essigester mit absol. Äthanol, und gewann ein schneeweißes, glänzendes Kristallpulver, das längere Zeit bei 75° i. Vak. über Phosphor(V)-oxyd getrocknet wurde. Schmp. 288–289° (korr.).

$C_{72}H_{54}Sn_2$ (1156.5)	Ber. C 74.77	H 4.71	Sn 20.52
	Gef. C 74.69, 74.62, 74.85	H 4.69, 4.74, 4.76	Sn 20.65

GERHARD BÄHR und ROLF GELIUS

Organozinnverbindungen mit raumfüllenden Arylgruppen, IV¹⁾

Di-phenanthryl-(9)-zinn

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

Unter den Arylverbindungen des zweibindigen Zinns ist das gelbe, kryptokristalline *Di-phenanthryl-(9)-zinn* thermisch wie chemisch bemerkenswert stabil. Wohl aus sterischen Gründen ist sein Polymerisationsgrad in Äthylenbromid niedriger als der von Zinndiarylen mit kleineren Arylgruppen.

Di-phenanthryl-(9)-zinn ist durch Umsetzung von wasserfreiem Zinn(II)-chlorid mit Phenanthryl-(9)-magnesiumbromid gewinnbar. Als Reaktionsmedium eignet sich Äther/Benzol-Mischung; auch Tetrahydrofuran, das wasserfreie Zinn(II)-chlorid gut löst, ist verwendbar, wenn es sorgfältig von Peroxyd befreit wird²⁾. Auch bei Gegenwart von überschüssigem Grignard-Reagenz braucht man nicht zu befürchten, daß Disproportionierung zu Zinn und Hexakis-phenanthryl-(9)-distannan eintritt

¹⁾ III. Mitteil.: G. BÄHR und R. GELIUS, Chem. Ber. **91**, 825 [1958], vorstehend.

²⁾ Vgl. hierzu H. REIN, Angew. Chem. **62**, 120 [1950].

— offenbar unterbleibt sie aus Gründen sterischer Hinderung. Aus den gelbroten, konzentriert blutroten Lösungen des Zinndiaryls in Äther/Benzol ist das rohe Di-phenanthryl-(9)-zinn mittels Äthanol, auch Petroläthers, als gelbe, bröckelige Masse fällbar; getrocknet bildet es ein gelbes, sehr feinteiliges Pulver, das beim Reiben starke elektrische Aufladung erfährt. Die Ausbeuten lagen bei 60 bis 69% d. Th.³⁾ Schwierigkeiten machte die Darstellung der Verbindung in analysenreinem Zustand, denn sie ließ sich nur umfällen, nicht umkristallisieren. Di-phenanthryl-(9)-zinn ist kryptokristallin und hält letzte Lösungsmittelreste außerordentlich hartnäckig fest. Wie alle bisher bekannten Zinndiaryle neigt auch Di-phenanthryl-(9)-zinn zur Polymerisation, wenn auch anscheinend nicht in gleich hohem Maße wie Zinndiaryle mit weniger raumfüllenden Arylgruppen⁴⁾. Die reine Verbindung sublimiert nicht bei 100° unter 10⁻⁴ Torr, ihre Farbe ist je nach Art der Ausfällung ein mehr oder weniger kräftiges Gelb. Ihre veränderliche Molekulargröße äußert sich im Schmelzverhalten: Eine analysenreine 4—5 Tage alte Probe schmolz, nach Sintern ab 177°, bei 179—180° zu einer zähen, tiefroten Flüssigkeit, die sich bei 310—320° immer dunkler färbte, aber bis 360° kein Zinn abschied (!). Eine durch Umfällen mit Äther erhaltene, 4 Wochen alte Probe schmolz nach kurzem Sintern erst bei 199°.

Di-phenanthryl-zinn ist nicht löslich in Methanol, Äthanol und Petroläther, kaum löslich in Äther, Di-isobutyläther und Cyclohexan, schwer in Essigester, ziemlich löslich in Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Benzol und Äthylenbromid, sehr leicht in Chloroform, Dioxan, Tetrahydrofuran, Pyridin und Dimethylformamid. Benzolische Lösungen trüben sich beim Aufbewahren an der Luft, besonders rasch im Tageslicht, und setzen Oxydationsprodukte ab, während die feste Verbindung an der Luft beständig ist; eine Probe, die im offenen Glas im Exsikkator aufbewahrt worden war, zeigte nach zwei Monaten keine Gewichtszunahme und war noch klar in Benzol löslich.

Kryoskop. Mol.-Gew.-Bestimmungen von Di-phenanthryl-(9)-zinn in Äthylenbromid

Alter Vorbehandlung	Substanzmenge in g	Lösungsmittelmenge ⁶⁾ in g	ΔT°	Mol.-Gew. gefunden	Polymerisationsgrad
2 Wochen,	45.5	54.38	0.009	1185	2.5
länger bei 60	140.7	59.26	0.024	1237	2.6
bis 80° getrocknet	261.6	59.35	0.043	1292	2.7
9 Monate,	222.5	54.37	0.051	1003	2.1
1 Stde. b. 50—60°	347.8	54.40	0.077	1040	2.2
i. Hochvak. getr.					
6 Tage,	132.6	54.46	0.044	692	1.5
bei Raumtemp.	252.5	54.44	0.080	725	1.5
getrocknet	417.2	54.40	0.128	749	1.6

Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Vorbehandlung und vom Alter der Präparate zeigen die Ergebnisse kryoskopischer Molekulargewichtsbe-

³⁾ Dies gilt für Ansätze mit 0.05 bis 0.1 Mol Phenanthryl-(9)-magnesiumbromid; größere Ansätze ergeben geringere Ausbeuten, unabhängig von einer Steigerung des Mol.-Verhältnisses C₁₄H₉MgBr/SnCl₂ von 2 auf 3.

⁴⁾ Vgl. hierzu E. KRAUSE und R. BECKER, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 173 [1920].

stimmungen in Äthylenbromid⁵⁾. Für die monomere Verbindung errechnet sich das Mol.-Gew. 473.1.

Beachtenswert ist die thermische Stabilität des Di-phenanthryl-(9)-zinn. Auch bei stundenlangem Kochen in Xylol unter Zusatz von etwas Phenanthryl-(9)-magnesiumbromid als Katalysator trat keinerlei Zinnabscheidung mit Bildung von Hexakisphenanthryl-(9)-distannan ein. Hierin unterscheidet sich das Di-phenanthryl-(9)-zinn ausgesprochen vom Bis-biphenyl-(2)-zinn, aber auch vom Di-phenanthryl-(9)-blei, das, wie wir fanden, auf diesem Wege mit einer Ausbeute von 36% d. Th. in kristallines Hexakisphenanthryl-(9)-diplumban überzuführen ist⁷⁾.

Das chemische Verhalten des Di-phenanthryl-(9)-zinn entspricht dem anderer Zinndiaryle: Silbernitrat in Aceton wird sofort zu Silber reduziert, Kaliumpermanganat in Aceton etwas langsamer, während mit Quecksilber(II)-chlorid auch beim Kochen keine Umsetzung erkennbar ist. Halogene (z. B. Jod in verschiedenen Lösungsmitteln) hingegen werden nicht nur einfach addiert, sondern spalten bereits unter den schonendsten Bedingungen teilweise Phenanthrylgruppen ab, so daß über ein weites Temperaturintervall schmelzende Substanzgemische resultieren, die sich durch Kristallisation nicht trennen ließen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Phenanthryl-(9)-magnesiumbromid*: Die Darstellung wurde in Äther/Benzol-Mischung vorgenommen, um das Ausflocken der Grignard-Verbindung zu vermeiden⁸⁾; nach zahlreichen Varianten bewährte sich folgende Arbeitsweise: In einen Dreihalskolben üblicher Ausrüstung brachte man 3.4 g (0.14 Grammatom) *Magnesium*-Späne, 2–3 g festes *9-Bromphenanthren* und soviel Äther, um die Mischung gerade zu bedecken; man brachte die Umsetzung durch schwaches Erwärmen und Zugabe von etwas Jod (oder Äthylbromid) in Gang. Nun fügte man einige ccm trockenes Benzol, sodann innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. das in Äther/Benzol-Mischung gelöste, restliche *9-Bromphenanthren* zu; dabei hielt man den Kolbeninhalt stets in leichtem Sieden. Insgesamt wurden 25.7 g (0.1 Mol) *9-Bromphenanthren*, 50 ccm Benzol und 100 ccm Äther eingesetzt. Nach beendeter Zugabe kochte man auf dem Wasserbad noch 2 Stdn. unter Rühren und Rückfluß, goß in das Vorratsgefäß um und ließ einige Zeit absitzen. Klare, braune Lösungen; Gehalt an $C_{14}H_9MgBr$ 88–94% d. Th.

Beim Arbeiten in Tetrahydrofuran brauchte kein Benzol zugesetzt zu werden, weil das entsprechende Ätherat der Grignard-Verbindung im Lösungsmittel gut löslich ist. Auf 0.1 Mol *9-Bromphenanthren* nahm man 100–150 ccm Tetrahydrofuran und arbeitete wie beschrieben. Ausb. 91–94% d. Th.

Enthielt das *9-Bromphenanthren* noch restliche Verunreinigungen (Anthracen), so trat zu Beginn der Grignardierung in Äther/Benzol ein roter Niederschlag auf⁸⁾; die erhaltenen Lösungen fluoreszierten lebhaft grün (letzteres besonders in Tetrahydrofuran), doch wurde die Ausbeute hiervon nicht merklich beeinflusst. Die bei der Oxydation von Phenanthryl-

⁵⁾ Bestimmungen in Benzol ergaben schwankende, im Durchschnitt höhere Werte als in Äthylenbromid.

⁶⁾ Korrigiert für Unterkühlung.

⁷⁾ G. BÄHR und R. GELIUS, unveröffentlichte Untersuchung.

⁸⁾ W. E. BACHMANN, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1363 [1934]; vgl. auch K. F. MILLER und G. B. BACHMANN, J. Amer. chem. Soc. **57**, 766 [1935].

(9)-magnesiumbromid zu beobachtende Chemolumineszenz tritt besonders schön auf, wenn die warme Grignard-Lösung mit trockenem, aber nicht luftfrei gemachtem Lösungsmittel verdünnt wird⁹⁾.

2. Di-phenanthryl-(9)-zinn

a) *Darstellung in Äther/Benzol*: In die heftig turbinierte Suspension von 7 g (37 mMol) feinstgepulvertem, wasserfreiem Zinn(II)-chlorid in 30 ccm Benzol ließ man innerhalb 1 Stde. 100 ccm äther.-benzolische Phenanthryl-(9)-magnesiumbromid-Lösung, enthaltend 25.1 g (89 mMol) $C_{14}H_9MgBr$, eintropfen, wobei die anfangs goldgelbe Farbe der Mischung langsam in Blutrot umschlug. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. und anschließendem 2stdg. Kochen auf dem Wasserbad lag eine rotbraune Suspension vor; man ließ abkühlen, zersetzte überschüss. Grignard-Verbindung durch vorsichtiges Zugeben konz., eiskalter, luftfreier Ammoniumchloridlösung. Jetzt lagen 2 Phasen vor: eine wäßrige, worin die Hauptmenge der festen Bestandteile (nichtgelöste basische Mg-Salze, basische Sn-Salze) als sehr feinteiliger Bodenkörper suspendiert war, und die blutrote, äther.-benzolische Lösung des rohen Di-phenanthryl-(9)-zinn. Der gesamte Kolbeninhalt wurde durch ein doppeltes Filter filtriert (hoher, geräumiger Büchner-Trichter), zweckmäßig saugte man zuerst die Hauptmenge der organischen Phase unter Überleiten von Stickstoff durch, dann erst den wäßr. Schlamm. Nach Abschluß der langwierigen Operation, bei der auf weitgehenden, aber nicht völligen Luftausschluß geachtet wurde, brachte man das Filtrat in einen mit Stickstoff gefüllten Scheidetrichter, trennte die wäßr. Phase ab, trocknete die organische Schicht mit geglühtem Natriumsulfat, filtrierte sie unter Stickstoff, wusch mit wenig Benzol nach und engte i. Vak. (Kapillare mit Stickstoff gespeist) auf etwa 50 ccm ein¹⁰⁾. Aus der tiefroten Lösung wurde unter gutem Rühren durch vorsichtiges Eintropfen von Äthanol (oder Ligroin, Sdp. 70–80°, völlig frei von ungesättigten Verbindungen) unter Stickstoff das rohe Di-phenanthryl-(9)-zinn ausgefällt; nach Waschen mit Äthanol trocknete man die gelbe Masse über Phosphor(V)-oxyd i. Vak. Das trockene Produkt kann ohne Bedenken der Luft ausgesetzt werden. Ausb. 12.0 g (69 % d. Th., bez. auf $SnCl_2$). Die Reinigung erforderte absoluten Ausschluß des Luftsauerstoffs, vor allem mußten alle Lösungs- und Fällungsmittel vorher in geschlossener Apparatur unter Durchleiten von Stickstoff und Erkalten im Stickstoffstrom entlüftet werden. Das Rohprodukt wurde in möglichst wenig trockenem Benzol gelöst und im kräftigen Stickstoff-Gegenstrom in einen 500-ccm-Dreihalskolben üblicher Ausrüstung einfiltriert. In die rote Lösung ließ man unter Rühren erst trockenem Essigester, dann das gleiche Vol. absol. Äthanol eintropfen. Die Suspension wurde noch 30 Min. bei 30–40° gerührt, um mitgefällte Begleitstoffe sicher zu lösen, dann das pulverige Di-phenanthryl-(9)-zinn abgesaugt (alles unter Stickstoff). Man brachte rasch in einen mit Stickstoff gefüllten P_2O_5 -Exsikkator, beließ über Nacht unter Vakuum, pulverte unter Schutzgas und trocknete 2 Stdn. unter 10^{-4} Torr bei 50–60° (Wasserbad). Gelbes bis schwach orange-gelbes, schweres Pulver, Schmp. 179–180° (korr.).

$C_{20}H_{18}Sn$ (473.1)	Ber. C 71.08	H 3.84	Sn 25.08
	Gef. C 71.03, 70.97	H 3.87, 3.86	Sn 25.19, 25.35

Man gewann je nach Fällungsmittelmenge 50 bis 80 % des Rohproduktes in analysenreiner Form.

⁹⁾ Die Farbe des Leuchtens hängt offenbar von der Art der Beimengung ab; aus reinem 9-Brom-phenanthren erhaltene Grignard-Lösungen leuchteten rötlichblau, solche mit Spuren Verunreinigungen (Anthracen) deutlich blauviolett.

¹⁰⁾ Weiteres Eindampfen ist nicht ratsam, da das so entstehende dickflüssige Konzentrat mit Äthanol zumeist ölige Ausfällungen gibt.

b) *Darstellung in Tetrahydrofuran*: 100 ccm einer Tetrahydrofuranlösung von *Phenanthryl-(9)-magnesiumbromid*, enthaltend 25.0 g (89 mMol) $C_{14}H_9MgBr$, setzte man unter den bei a) beschriebenen Bedingungen und unter Außenkühlung mit Eis mit 8 g (42 mMol) wasserfreiem *Zinn(II)-chlorid*, gelöst in 25 ccm Tetrahydrofuran, um. Die blutrote Suspension wurde 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt und noch 1 Stde. auf 50–60° erwärmt. Nach Abkühlen gab man 50 ccm Benzol zu, hydrolysierte mit ausgekochtem Wasser, ließ 2 Stdn. absitzen und dekantierte vorsichtig in einen stickstoffgefüllten Scheidetrichter. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie unter a), nur trocknete man die stark wasserhaltige organische Schicht mit viel Calciumchlorid und engte nicht i. Vak. ein. Die Fällung erfolgte durch Eingießen in absol. Äthanol. Nach dem Trocknen hellgelbes Pulver: Ausb. 12.0 g (60.2 % d. Th., bez. auf $SnCl_2$).

Ein grobteiligeres Präparat erhielt man beim Ausfällen des Di-phenanthryl-(9)-zinn durch langsames Eindestillieren von über Natrium siedendem Äther in die roten Rohlösungen unter Stickstoff; dieses Verfahren liefert zwar ein recht gut filtrierbares Endprodukt, aber geringere Ausbeuten.

IRENE DILARIS

Entbenzylierung und intramolekulare Umlagerung von Phosphorsäure-dibenzylester-amiden

Aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Athen

(Eingegangen am 30. Januar 1958)

Phosphorsäure-dibenzylester-amide bzw. *p*-substituierte -dibenzylester-amide werden bei 80° durch Natrium- bzw. Bariumjodid partiell entbenzyliert, wobei Monoester und Benzyl- bzw. *p*-substituiertes Benzyljodid entstehen. Bis-[*p*-nitrobenzyl]-ester-amide verhalten sich im Prinzip ähnlich, jedoch nur, wenn die Temperatur bei der Entbenzylierung 56° nicht wesentlich übersteigt; oberhalb dieser Temperatur, z. B. bei 80°, reagieren die primären Reaktionsprodukte miteinander, wobei unter Austritt des Phosphors tertiäre Basen entstehen.

Wie in früheren Arbeiten aus dem hiesigen Institut berichtet wurde, bewirken Natrium- bzw. Bariumjodid sowie andere Jodide (z. B. Calcium-, Kalium-, Ammoniumjodid usw.) eine partielle Entalkylierung oder Entbenzylierung von neutralen Phosphorsäure- bzw. Pyrophosphorsäureestern^{1,2)}. Es entstehen dabei stets Diester der Phosphorsäure und je nach den Versuchsbedingungen *symm.* Diester oder Triester der Pyrophosphorsäure. Liegen gemischte Alkyl- und Benzylester vor, wie sie bei der Phosphorylierung von Hydroxyverbindungen mittels geeigneter Phosphorsäure-

1) L. ZERVAS und I. DILARIS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5354 [1955].

2) L. ZERVAS und I. DILARIS, Chem. Ber. **89**, 925 [1956].