

dieser Zeit kristallisierte ein farbloses Produkt (Zinn-Doppelsalz), das zusammen mit der Lösung vom Zinn dekantiert wurde. Beim Erkalten kristallisierten 19 g.

Das Salz wurde mit 4*n* NaOH und Äther behandelt, wobei es fast vollständig in Lösung ging. Nach Trocknen wurde der Äther abdestilliert und das so erhaltene hellgelbe Öl in 100ccm Methanol aufgenommen. Die Lösung zeigte eine starke, blauviolette Fluoreszenz. Bei Zugabe von 50ccm halbkonz. Salzsäure kristallisierte das Hydrochlorid des 5.6-*Benzo-hexahydrocarbazols*: 11.7 g Prismen vom Schmp. 270°. Zur Analyse wurde aus Methanol + Wasser unter Zusatz von 6*n* HCl umgelöst (Schmp. 270° nach Sintern ab 260°) und bei 80°/12 Torr getrocknet.

$C_{16}H_{17}N \cdot HCl$  (259.8) Ber. C 73.97 H 6.99 Cl 13.65 N 5.39

Gef. C 74.34 H 7.06 Cl 13.79 N 5.33

Das Salz ließ sich mit Nitrosodisulfonat oxydieren. Die Reaktionslösung lieferte einen roten Chloroformextrakt, der das erwartete 5.6-*Benzo-tetrahydrocarbazol-chinon*-(7.8) (XXVIII) oder das durch bloße Dehydrierung gebildete *o*-Chinonimin XXIX enthalten haben dürfte.

## OTTO SCHMITZ-DUMONT und GÜNTHER BUNGARD

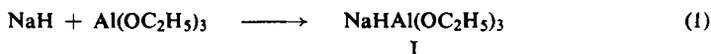
### Umsetzungen von Natrium-hydrogenotriäthoxoaluminat mit Organozinnhalogeniden

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 3. März 1959)

Durch Umsetzung von  $NaAl(OC_2H_5)_3$  mit Triphenylzinnchlorid, Diphenylzinnchlorid, Phenylzinntrichlorid und Tricyclohexylzinnchlorid wurden folgende neue Verbindungen dargestellt und deren Konstitution diskutiert:  $(C_6H_5)_3SnAl(OC_2H_5)_3$ ,  $(C_6H_5)_2Sn[Al(OC_2H_5)_3]_2$ ,  $C_6H_5Sn[Al(OC_2H_5)_3]_3$  und  $(C_6H_{11})_3SnAl(OC_2H_5)_3$ .

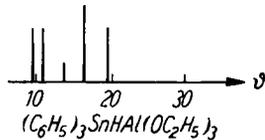
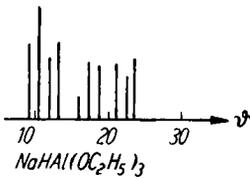
In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> wurde die Darstellung von *Natrium*-hydrogenotriäthoxoaluminat (I) durch Einwirken von NaH auf die flüssige Form des Aluminium-äthylats ( $\alpha$ -Modifikation) entsprechend der Gleichung:



beschrieben. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß diese Verbindung kein eigentliches Salz darstellt, da sie, in Pyridin gelöst, keine merkbare elektrische Leitfähigkeit zeigt. Wir untersuchten, ob sich das Natrium durch andere Metalle bzw. elektropositive Radikale ersetzen läßt, und prüften zunächst das Verhalten von I gegenüber

<sup>1)</sup> O. SCHMITZ-DUMONT und V. HABERNICKEL, Chem. Ber. **90**, 1054 [1957]; s. auch O. SCHMITZ-DUMONT und V. HABERNICKEL, Naturwissenschaften **39**, 20 [1952], und O. SCHMITZ-DUMONT und G. BUNGARD, Angew. Chem. **67**, 208 [1955].

Organozinnchloriden, also Verbindungen, welche das Chlor in nicht ausgesprochen salzartiger Bindung enthalten. Da die Organozinnchloride ebenso wie I in Äther gut löslich sind, konnten die Umsetzungen in ätherischen Lösungen vorgenommen werden.

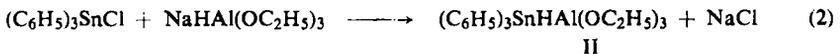


Es zeigte sich, daß die Reaktionen ähnlich wie Ionenreaktionen meist sofort unter Abscheidung von NaCl verlaufen. Folgende Organozinnchloride wurden mit I umgesetzt: Triphenylzinnchlorid, Diphenylzinnchlorid, Phenylzinntrichlorid und Tricyclohexylzinnchlorid sowie Dimethylzinnchlorid.

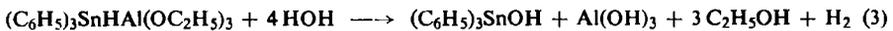
#### 1. UMSETZUNGEN MIT TRIPHENYLZINNCHLORID

*Triphenylstannyl-hydrogenotriäthoxoaluminat (II)*: Vereinigt man ätherische Lösungen von Triphenylzinnchlorid und I im Mol.-Verhältnis 1:1, so fällt NaCl aus.

Aus der Lösung läßt sich II als weißes kristallines Pulver (s. nebenstehendes Debyeogramm) isolieren. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

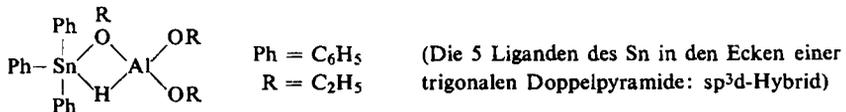


Die neue Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Medien leicht löslich. In Benzol liegt sie monomolekular gelöst vor. In Pyridin zeigt II keine merkbare elektrische Leitfähigkeit. Eine nennenswerte Dissoziation in Ionen liegt also nicht vor. In alkoholischer Lösung wird II durch Zugabe von Wasser unter Abscheidung von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  hydrolysiert. Aus der filtrierten Lösung läßt sich Triphenylzinnhydroxyd isolieren, das allerdings erst nach mehrfachem Umkristallisieren den in der Literatur angegebenen Schmp.  $117^\circ$  erreicht. Dieses Ergebnis entspricht der Reaktionsgleichung:



Der nach (3) entstandene Wasserstoff wird aber nicht in Freiheit gesetzt. Man muß hieraus schließen, daß der Wasserstoff in statu nascendi zu Reduktionsreaktionen verbraucht wird. Das macht auch die unreine Form der Abscheidung des entstandenen Triphenylzinnhydroxyds verständlich.

Was nun die Struktur von II betrifft, so steht die Frage nach der Verknüpfung von Sn und Al im Vordergrund. Eine Formulierung als Salz  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}[\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$  wird den Eigenschaften der Verbindung nicht gerecht, da sie keinen Salzcharakter besitzt. Es ist möglich, daß die Bindung des Sn an Al über eine OR-Brücke erfolgt. Eine zusätzliche *Wasserstoffresonanzbrücke*, entsprechend



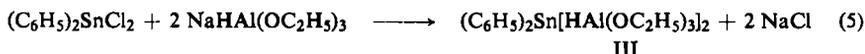
wäre ebenfalls zu diskutieren. Ist letzteres der Fall, sollte sich II auch durch Vereinigung von Aluminiumäthylat und Triphenylzinnwasserstoff gewinnen lassen:



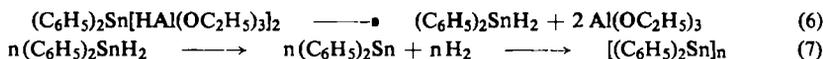
Die beiden Komponenten reagieren aber nicht nach (4) miteinander (s. Beschreibung der Versuche). Dieses negative Ergebnis möchten wir jedoch nicht als strengen Beweis gegen das Vorhandensein einer Wasserstoffresonanzbrücke ansehen.

## 2. UMSETZUNG MIT DIPHENYLZINN DICHLORID

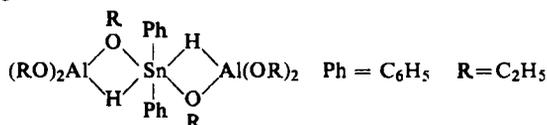
*Diphenylstannyl-bis-hydrogenotriäthoxoaluminat (III)*: Bei der Vereinigung der ätherischen Lösungen von Diphenylzinnchlorid und I im Mol.-Verhältnis 1:2 fällt sofort NaCl aus. Die Reaktion muß, um Zersetzung zu vermeiden, bei  $-50$  bis  $-60^\circ$  ausgeführt werden. Wird das Filtrat bei möglichst niedriger Temperatur abgedampft, so hinterbleibt ein weißer Rückstand, welcher die Zusammensetzung III besitzt und monomolekular in Benzol löslich ist.



Wird die Temperatur nicht tief genug gehalten, so tritt Zersetzung unter Gelbfärbung ein. Als Zersetzungsprodukt entsteht *Aluminiumäthylat* und eine gelbe Substanz, wahrscheinlich polymeres *Diphenylzinn*, das aus primär entstehendem Diphenylzinnwasserstoff resultiert:

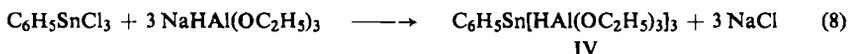


Diese Zersetzungsreaktion steht mit der Annahme von zwei Wasserstoffresonanzbrücken zwischen 1 Sn und 2 Al im Einklang. Es ist auch möglich, daß noch zwei O-Brücken vorhanden sind, so daß 6-zähliges Sn mit octaedrischer Konfiguration ( $sp^3d^2$ -Hybrid) vorliegt:



## 3. UMSETZUNG MIT MONOPHENYLZINNTRICHLORID

*Phenylstannyl-tris-hydrogenotriäthoxoaluminat (IV)*: Wird Phenylzinntrichlorid mit I im Mol.-Verhältnis 1:3 in ätherischer Lösung umgesetzt, so fällt wohl NaCl aus, doch erfolgt die vollständige Umsetzung nicht so schnell wie mit den anderen Phenylzinnhalogeniden. Das aus der ätherischen Lösung erhaltene IV ist noch zersetzlicher als die Diphenylverbindung III. Man muß in großer Verdünnung bei  $-75^\circ$  und schnell arbeiten, um ein reines Produkt zu erhalten:



Auch IV ist in Benzol monomolekular löslich. Für die Möglichkeiten der Verknüpfung von Sn und Al gilt hier das bei Verbindung III bereits Gesagte.

## 4. UMSETZUNG MIT TRICYCLOHEXYLZINNCHLORID

*Tricyclohexylstannyl-hydrogenotriäthoxoaluminat*: Tricyclohexylzinnchlorid setzt sich in ätherischer Lösung wesentlich langsamer um als Triphenylzinnchlorid. Erst nach

24 Stdn. ist die Reaktion bei 30–35° vollständig. Höhere Temperaturen sind wegen der hierbei erfolgenden Zersetzung nicht anwendbar.



Die viel kleinere Bildungsgeschwindigkeit der Tricyclohexylverbindung gegenüber der Bildung der Triphenylverbindung II ist sicherlich durch den schwächer ionogenen Charakter der Sn–Cl-Bindung im Tricyclohexylzinnchlorid bedingt.

#### 5. UMSETZUNG MIT ANDEREN ORGANO-ELEMENTHALOGENIDEN

Bei der Umsetzung von *Dimethylzinnchlorid* mit I gelang es auch bei tieferen Temperaturen nicht, das erwartete  $(H_3C)_2Sn[Al(OC_2H_5)_3]_2$  zu isolieren, da stets Zersetzung erfolgte. *Triphenylsiliciumchlorid* und *Triphenylbleibromid* reagierten äußerst langsam mit I. Auch hier konnte infolge eintretender Zersetzung das erwartete Triphenylsilicium- bzw. Triphenylblei-hydrogenotriäthoxoaluminat nicht gewonnen werden (s. Beschreibung der Versuche).

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE <sup>2)</sup>

$\alpha$ -*Aluminiumäthylat* kann nach SCHMITZ-DUMONT und HABERNICKEL<sup>1)</sup> durch 20 stdg. Erhitzen von reinstem  $\beta$ - $Al(OC_2H_5)_3$  im Autoklaven unter  $H_2$ -Druck (70–80 atü) bei 235 bis 240° erhalten werden. Einfacher wird  $\alpha$ -*Al-äthylat* nach der Angabe von HESSE und SCHRÖDEL<sup>3)</sup> gewonnen. Eine Reinigung der  $\alpha$ - von der  $\beta$ -Modifikation ist durch Äther möglich, in dem die monomere  $\alpha$ -Form leicht, die polymere  $\beta$ -Form schwer löslich ist.

##### 1. *Natrium-hydrogenotriäthoxoaluminat (I)*

a) 38 g  $\alpha$ -*Al-Äthylat* werden zusammen mit 11 g NaH (Mol.-Verh. etwa 1:2) in 200 ccm absol. Äther in einer Ampulle 100 Stdn. bei 60° geschüttelt; nach dem Erkalten wird mit Äther verdünnt, filtriert und nach Abdampfen des Äthers i. Vak. das hinterbliebene Anlagerungsprodukt in einer Fritte 2mal mit Xylol dann 3mal mit Petroläther gewaschen und im  $N_2$ -Strom getrocknet. Ausb. 80–90% d. Th. Das nicht mit Xylol gewaschene Rohprodukt hat stärker reduzierende Eigenschaften als die reine Verbindung. Es reduziert in äther. Lösung Triphenylzinnchlorid bis zum metallischen Zinn. Wahrscheinlich sind dem Rohprodukt geringe Mengen eines Substitutionsproduktes, etwa  $NaH_2Al(OC_2H_5)_2$ , beigemischt.

b) 17 g  $\alpha$ -*Al-Äthylat* in 300 ccm absol. Äther werden in einem Rundkolben mit Rückflußkühler und Rührer auf dem Wasserbad unter Erhitzen gelöst und nach und nach mit 2.6 g feingepulvertem NaH versetzt (starkes Aufschäumen des Äthers); anschließend wird 2 Stdn. erhitzt und wie bei a) aufgearbeitet. Ausb. 40–50% d. Th. Auch bei Anwendung von NaH im Überschuß tritt als Reaktionsprodukt nur die Anlagerungs- und keine Substitutionsverbindung auf. Für die Darstellung von I eignet sich nach HESSE und SCHRÖDEL<sup>3)</sup> als Reaktionsmedium besonders gut Tetrahydrofuran. I ist ein weißes kristallines Pulver mit charakteristischem Röntgenogramm. Zersetzt sich an der Luft. In Äther monomolekular löslich, wenig löslich in absol. Xylol und Benzol. *Elektr. Leitfähigkeit* in Pyridin: Eine Lösung von 0.039 g I in 20 ccm absol. Pyridin zeigte einen Widerstand von  $> 10^7$  Ohm.

$NaAl(OC_2H_5)_3$ (186.2)	Ber. C 38.71	H aktiv 0.537	Al 14.48	Na 12.35
	Gef. C 38.7, 38.1	H 0.48, 0.52	Al 14.1, 14.7	Na 11.9
	Mol.-Gew. $159 \pm 25$ (ebullioskop. in Äther)			

<sup>2)</sup> Experimentelle und apparative Einzelheiten s. G. BUNGARD, Dissertat. Universität Bonn 1955.

<sup>3)</sup> G. HESSE und R. SCHRÖDEL, Liebigs Ann. Chem. 607, 25 [1957].

## 2. Triphenylzinn-hydrogenotriäthoxoaluminat (II)

a) In einem sorgfältig getrockneten 1-*l*-Zweihaarsrundkolben, der einerseits mit einer eingeschliffenen Frittenapparat, andererseits mit einem Anschütz-Aufsatz mit Rückflußkühler und Tropftrichter, beide eingeschliffen und mit Trockenrohr versehen, verbunden ist, werden 3.72 g (0.02 Mol) *I* und 150 ccm absol. Äther unter strömendem N<sub>2</sub> in die Frittenapparat eingebracht und der durch N<sub>2</sub> in den Kolben gedrückten Lösung aus dem Tropftrichter nach und nach 7.74 g (0.02 Mol) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnCl<sup>4)</sup> in 150 ccm absol. Äther zugefügt. Die Umsetzung erfolgt momentan unter Abscheidung von NaCl. Nach 2 stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird der Kolbeninhalt durch eine Fritte filtriert: Frittenrückstand 1.1 g (ber. 1.17 g) NaCl; der Äther im Filtrat wird im Vak. abgedampft und das hinterbliebene weiße Reaktionsprodukt in einer kleinen Frittenapparat im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet.

b) Äquimolekulare Mengen von Triphenylzinnchlorid und *I* in absol. Äther werden in zugeschmolzener Ampulle (Arbeitsweise wie bei 5.) 2–3 Stdn. bei 35° geschüttelt und der Ampulleninhalt wie oben aufgearbeitet.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnHAl(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (513.2) Ber. C 56.1 Al 5.26 Sn 23.44  
 Gef. C 55.0, 55.8 Al 5.3, 5.1 Sn 23.4, 23.4  
 Mol.-Gew. 507 ± 10 (kryoskop. in Benzol)

Eigenschaften: Weißes kristallines Pulver mit charakteristischem Debyeogramm (s. Abbild.), leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Xylol, Nitrobenzol, Pyridin, CCl<sub>4</sub>, Äther, Petroläther, Aceton und Dioxan. In Benzol monomolekular löslich und undissoziiert. Elektrische Leitfähigkeit in Pyridin: eine 0.01 molare Lösung von II in absol. Pyridin zeigte einen spezif. Widerstand von > 10<sup>7</sup> Ohm.

c) Der Versuch, Verbindung II aus Triphenylzinnwasserstoff<sup>5)</sup> und α-Al-Äthylat (Anlagerungsreaktion) durch 24 stdg. Schütteln äquimolekularer Mengen der Komponenten in absol. Äther bei 35–40° zu erhalten, verlief negativ. Nach Abdampfen des Äthers war der ölige schmierige Rest im wesentlichen ein Gemisch der Ausgangsprodukte.

3. Diphenylzinn-bis-hydrogenotriäthoxoaluminat (III): In eine Ampulle mit aufgesetztem T-Stück werden unter ständigem Einleiten von N<sub>2</sub> durch den seitlichen Ansatz 3.44 g (0.01 Mol) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub><sup>6)</sup> und 150 ccm absol. Äther eingeführt; die Lösung, in einer Mischung von festem CO<sub>2</sub> und Methanol auf –60° gekühlt, wird portionsweise mit einer tiefgekühlten äther. Lösung von 3.72 g (0.02 Mol) *I* versetzt. Die Umsetzung tritt unter Abscheidung von NaCl sofort ein. Der Ampulleninhalt wird in einer Frittenapparat filtriert, der Äther i. Vak. in eine Kühlfalle destilliert und der hinterbliebene Rückstand in einer kleineren Frittenapparat durch strömendes N<sub>2</sub> getrocknet. Die Aufarbeitung muß ohne Unterbrechung und bei tiefer Temperatur durchgeführt werden, da die Reaktionslösung sich bereits bei Raumtemperatur und bei längerem Stehenlassen unter Gelbfärbung zersetzt. Bei einer bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß über Nacht abgedampften Reaktionslösung wurde der weiße Ätherrückstand (Schmp. 136°) als β-Al(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (Schmp. 140°) identifiziert, während die intensiv gelbe Substanz am oberen Teil der Kolbenwand polymerisiertes Diphenylzinn sein dürfte.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sn[HAl(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (599.4) Ber. C 48.1 (SnO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 42.2  
 Gef. C 48.9, 47.3 (SnO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 41.4, 42.0  
 Mol.-Gew. 536, 583 (kryoskop. in Benzol)

<sup>4)</sup> K. A. KOZESCHKOW, M. M. NADJ, A. P. ALEXANDROW, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1348 [1934].

<sup>5)</sup> Nach der Vorschrift von G. WITTIG, F. J. MEYER, G. LANGE, Liebigs Ann. Chem. 571, 195 [1951], wurden aus 8.6 g Triphenylzinnbromid ca. 3.8 g (= 54% d. Th.) reines (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH erhalten.

<sup>6)</sup> K. A. KOZESCHKOW, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 996 [1929].

4. *Monophenylzinn-tris-hydrogenotriäthoxoaluminat (IV)*: Analog wie bei 3. wird 1 ccm (1,834 g) *Monophenylzinntrichlorid*<sup>6)</sup> mit 3,36 g *I* (Mol.-Verh. 1:3) in absol. Äther bei  $-75^{\circ}$  umgesetzt und das Reaktionsprodukt wie bei 3. aufgearbeitet. Beim Zusammengeben der äther. Lösungen tritt sofort Trübung (NaCl-Abscheidung) auf, die sich mehr und mehr verstärkt. Da sich die Reaktionslösung gleich zersetzt (Gelbfärbung), mußte bei  $-75^{\circ}$  und sehr rasch gearbeitet werden. Dabei ist ein von unvollständiger Umsetzung herrührender geringer Na- und Cl-Gehalt im Reaktionsprodukt nicht immer zu vermeiden.

$C_6H_5Sn[HAL(OC_2H_5)_3]_3$  (685.5) Ber. C 42.0 (SnO<sub>2</sub> +  $\frac{3}{2}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 44.4  
Gef. C 41.0, 41.4 (SnO<sub>2</sub> +  $\frac{3}{2}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 42.9, 43.3  
Mol.-Gew. 657 (kryoskop. in Benzol)

5. *Tricyclohexylzinn-hydrogenotriäthoxoaluminat*: In eine mit angesetztem T-Stück versehene Ampulle werden unter ständigem Einleiten von N<sub>2</sub> 2,02 g *Tricyclohexylzinnchlorid*<sup>1)</sup> und 0,93 g *I* (Mol.-Verh. 1:1) in absol. Äther eingebracht und nach Zuschmelzen der Ampulle (Kühlung mit CO<sub>2</sub>/Methanol-Kältemischung) ca. 24 Stdn. bei 30–35° geschüttelt. Die Reaktion verläuft träge. Erst nach längerem Schütteln beginnt langsam eine ständig zunehmende NaCl-Abscheidung. Nach 24 Stdn. ist die Umsetzung erst vollständig. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur über 35° ist wegen eintretender Zersetzung nicht möglich. Es wird wie bei 3. aufgearbeitet.

$(C_6H_{11})_3SnHAL(OC_2H_5)_3$  (531.4) Ber. C 54.2 (SnO<sub>2</sub> +  $\frac{1}{2}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 38.0  
Gef. C 54.1, 54.7 (SnO<sub>2</sub> +  $\frac{1}{2}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 37.8

6. *Umsetzung von I mit Dimethylzinnchlorid*: In mehreren Versuchen wurde *I* mit *Dimethylzinnchlorid*<sup>8)</sup> im Mol.-Verh. 2:1 in absol. Äther bei tiefen Temperaturen bis zu  $-70^{\circ}$  zur Reaktion gebracht. In allen Versuchen findet Umsetzung statt (NaCl-Abscheidung), das Reaktionsprodukt ist aber in der Lösung nicht beständig. Beim Aufarbeiten der Reaktionslösung ging stets eine flüchtige Substanz, vermutlich eine Methylzinnverbindung, mit dem Äther über. Die Verbindung  $(H_3C)_2Sn[HAL(OC_2H_5)_3]_2$  wurde nicht erhalten.

#### Anhang

*Umsetzung von I mit Triphenylsiliciumchlorid*: In mehreren Versuchen wurden 1,86 g (0,01 Mol) *I* und 2,95 g (0,01 Mol)  $(C_6H_5)_3SiCl$  in absol. Äther in zugeschmolzener Ampulle bei verschiedenen Temperaturen (20–50°) und verschiedener Dauer (2 Stdn. bis 4 Tage) geschüttelt. Es fiel ein mit der Schütteldauer zunehmender NaCl-Niederschlag aus. Die Reindarstellung der Verbindung  $(C_6H_5)_3SiHAL(OC_2H_5)_3$  gelang aber nicht. Bei 4 Proben schwankte der C-Gehalt der Reaktionsprodukte zwischen 58 und 69% C (ber. 68,8% C).

#### Umsetzung von I mit Triphenylbleihalogeniden

a) Bei 5 stdg. Erhitzen von 4,73 g (0,01 Mol)  $(C_6H_5)_3PbBr$  und 1,86 g (0,01 Mol) *I* in absol. Äther auf dem Wasserbad unter Rückfluß findet keine Umsetzung statt.

b) Wird ein gleicher Ansatz in zugeschmolzener Ampulle geschüttelt bei verschiedenen Temperaturen zwischen 35 und 60° und verschiedener Dauer bis zu 7 Tagen (7 Versuche), so tritt zwar eine Umsetzung ein, jedoch zersetzt sich die Reaktionslösung gewöhnlich unter Schwarzfärbung und teilweiser Reduktion des gebundenen Bleis zum Metall. Die Verbindung  $(C_6H_5)_3PbHAL(OC_2H_5)_3$  war aus den äther. Lösungen nicht rein zu isolieren. Bei 7 Versuchen zeigten die Reaktionsprodukte einen stark schwankenden C-Gehalt zwischen 39,9 und 49,2% C (ber. 47,9% C). Bei Anwendung von Triphenylbleichlorid waren die Resultate die gleichen.

<sup>7)</sup> E. KRAUSE und R. POHLAND, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 539 [1924].

<sup>8)</sup> Aus Dimethylzinnchlorid (A. CAHOURS, Liebigs Ann. Chem. 114, 367 [1860]), nach P. PFEIFFER, Z. anorg. Chem. 68, 112 [1910].