

carbonat. Das klare Filtrat hinterließ beim Eindampfen im Vakuum bei höchstens 35° den kristallisierten Zucker, der durch Umlösen aus Alkohol gereinigt wurde. Mikroskopische Nadelchen vom Schmp. 150—151° (unt. Zers.). In wäßr. Lösung zeigte er rasch ansteigende Mutarotation. Die Gleichgewichts-Drehung betrug $[\alpha]_D^{25}$: +47.3° ($c = 2.144$).

0.1080 g Sbst.: 5.7 ccm N (23°, 749 mm).

$C_{11}H_{21}O_5N$ (247.2). Ber. N 5.67. Gef. N 6.00.

Während die Monroaceton-Verbindung an der Zungenspitze schwach aber deutlich anästhesierend wirkt, hat der freie Zucker dieses Vermögen wieder eingebüßt. In Gegenwart von entwässertem Kupfersulfat ließ sich der Zucker nicht mit Aceton umsetzen.

Das Phenylsazon des Glucosyl-(6)-piperidins wurde durch 3-stdg. Erwärmen von 1 Mol. des freien Zuckers mit 3 Mol. Phenylhydrazin in einem Gemisch gleicher Teile 50-proz. Essigsäure und 70-proz. Alkohol auf 100° bereitet. Das beim Abkühlen ausfallende Harz lieferte beim Behandeln mit 70-proz. Alkohol und Tierkohle gelbe Nadeln vom Schmp. 131°.

0.0661 g Sbst.: 9.5 ccm N (23°, 746 mm).

$C_{13}H_{21}O_3N_5$ (425.3). Ber. N 16.47. Gef. N 16.27.

Die Acetylierung des Zuckers lieferte sowohl mit als auch ohne Pyridin bei 100° vorwiegend das β -Tetraacetat, das nach öfterem Umlösen aus Benzin bei 134° schmolz. $[\alpha]_D^{25}$: +13.4° (Chloroform, $c = 2.536$).

0.1322 g Sbst.: 5.3 ccm $n/4$ -NaOH ($\log F = 0.99270$).

$C_{18}H_{29}O_9N$ (415.2). Ber. 4 COCH₃ 41.45. Gef. COCH₃ 42.38.

299. K. A. Kozeschkow, A. N. Nesmejanow und W. P. Pusyrewa: Die Reaktionen von Hexaäthyl-distannan und Diäthylstannan mit quecksilber-organischen Verbindungen als Methode zur Darstellung von organischen Verbindungen des Zinns mit Substituenten im Benzolkern.

[Aus d. Zelinsky-Laborat. für organ. Chemie d. Staats-Universität Moskau.]

(Eingegangen am 25. Mai 1936.)

Wie wir berichtet haben¹⁾, kann man die Reaktion: $R_2Hg + SnX_2 = R_2SnX_2 + Hg \dots$ (I) zu einer Methode zur Darstellung von aromatischen Zinnverbindungen ausbauen. Die dabei in einigen Fällen stattfindende RH-Bildung nach: $R_2Hg + SnX_2 + 2 C_2H_5 \cdot OH = 2 RH + Hg + (C_2H_5 \cdot O)_2SnX_2 \dots$ (II) hängt von der chemischen Natur des mit Quecksilber verbundenen Radikals ab. Die von uns beobachteten Tatsachen können in einer Radikal-Reihe zusammengefaßt werden²⁾, die mit der früher von Kharasch³⁾ auf Grund eines anderen Materials gegebenen Reihe der Elektronegativität der organischen Radikale übereinstimmt.

¹⁾ Nesmejanow u. Kozeschkow, B. 63, 2496 [1930]; Kozeschkow u. Nesmejanow, B. 64, 628 [1931].

²⁾ Nesmejanow u. Kozeschkow, Wissenschaftl. Ber. d. Moskauer Staats-Universität, Heft III, S. 283 [1934] (russ.).

³⁾ Kharasch u. Graffin, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1948 [1925]; Kharasch u. Marker, ebenda 48, 3130 [1926]; Kharasch u. Flenner, ebenda 54, 674 [1932].

Da Phenylgruppen, die Amino- (bzw. Dialkylamino-) oder Oxy-Gruppen enthalten, zur „elektronegativen“ Seite der Radikalreihe gehören, so kann die Reaktion nur unter Bildung der betreffenden RH-Verbindung (nach II) verlaufen. Nimmt man jedoch anstatt des Salzes des 2-wertigen Zinns einige organische Derivate des Zinns, die Reduktionsfähigkeit besitzen, so kann man glatt Verbindungen mit Dimethylamino- oder Oxy-Gruppen erhalten.

So beschreiben wir hier Reaktionen, die nach folgenden Gleichungen verlaufen: $R_3Sn \cdot SnR_3 + Ar_2Hg = 2 R_3Sn \cdot Ar + Hg \dots (III)$ oder $R_3Sn \cdot SnR_3 + ArHgCl = R_3Sn \cdot Ar + Hg + R_3SnCl \dots (IV)$, wo Ar = Phenyl, *o*-Oxyphenyl oder *p*-Dimethylamino-phenyl-Gruppen, R = Äthyl-Gruppen sind. Auch die Verbindungen der Grundform Ar_2SnR_2 wurden gemäß der Gleichung $R_2Sn + Ar_2Hg = Ar_2SnR_2 + Hg \dots (V)$ dargestellt. Es sei nebenbei erwähnt, daß die Reaktionen mit Quecksilberchlorid nach: $R_3Sn \cdot SnR_3 + HgCl_2 = 2 R_3SnCl + Hg \dots (VI)$ oder $R_2Sn + HgCl_2 = R_2SnCl_2 + Hg \dots (VII)$ auch von uns beobachtet wurden⁴⁾. Auf diese Weise haben wir zuerst eine neue Klasse von Zinnverbindungen mit Oxygruppe im Benzolkern erhalten. Während die Synthese von Dimethylanilin-zinn-Verbindungen auch mittels lithiumorganischer Verbindungen möglich ist⁵⁾, konnte man die Oxygruppe bis jetzt in mit Zinn verbundene Benzolkerne auf keinem anderen Wege einführen.

Die neu dargestellten Verbindungen vom Typus $Ar \cdot SnR_3$ stellen schwere, farblose Flüssigkeiten dar. Bei der Einwirkung von Brom oder Quecksilbersalzlösung wird die aromatische Gruppe zuerst abgespalten. Alkoholische Silbernitrat-Lösung oder Platinchlorid-Lösung wird von den neuen Verbindungen reduziert. Goldchlorid gibt mit der Dimethylanilin-zinn-Verbindung eine gelbe Komplexverbindung. Die Prüfung dieser Methode zwecks Synthese von zinn-organischen Verbindungen mit Substituenten im Benzolkerne ist im Gange.

Beschreibung der Versuche.

Hexaäthyl-distannan: Über die einfachere Darstellung des von Grüttner⁶⁾ im Druckrohr gewonnenen, von uns als Ausgangsmaterial benutzten Hexaäthyl-distannans, sei folgendes bemerkt: 40 g Triäthylchlorstannan⁷⁾ wurden im Kolben unter Rückflußkühler 6 Stdn. bei 130° mit 5 g pulvrigem Natrium in 50 ccm Isoamyläther erhitzt. Sdp. des gebildeten Hexaäthyl-distannans 160° (23 mm); nach Grüttner (l. c.) 161° (25 mm). Ausbeute 70% d. Th.

Hexaäthyl-distannan und Quecksilberchlorid: 1.7 g (0.004 Mol) Hexaäthyl-distannan wurden mit 1.1 g (0.004 Mol.) Quecksilberchlorid vermischt. Die Abscheidung von metallischem Quecksilber wurde schon bei Zimmertemperatur beobachtet und war nach 30 Min. langem Erhitzen bis 150° im Ölbad vollendet. Die vom Quecksilber (0.76 g; Theorie = 0.8 g) abgeessene Flüssigkeit wurde mit Kalilauge in Triäthylhydroxystannan verwandelt und dieses nach seinem Schmp. 43—44° mit dem von Ladenburg⁸⁾ gewonnenen Hydroxyd (Schmp. 44—45°) identifiziert. Ausbeute 74% d. Th. (Gleichung VI).

⁴⁾ vergl. auch: A. Goddard u. D. Goddard, *Organometallic compounds*, Part I, S. 315 (London 1928). ⁵⁾ Austin, *Journ. Amer. chem. Soc.* **54**, 3726 [1932].

⁶⁾ B. **50**, 1808 [1917].

⁷⁾ Kozeschkow, B. **66**, 1661 [1933].

⁸⁾ B. **3**, 647 [1870].

Hexaäthyl-distannan und Phenyl-quecksilberchlorid: 12.4 g (0.03 Mol.) Hexaäthyl-distannan wurden mit 9.4 g (0.03 Mol.) Phenyl-quecksilberchlorid 3 Stdn. bei 150—160° im Ölbade erhitzt, bis die Quecksilber-Abscheidung vollständig war. (Die Reaktion erfolgte hier viel träger als im voranst. Falle.). Die über dem Quecksilber befindliche Flüssigkeit wurde abgegossen und bei 6 mm destilliert. Der bei 113—114° gesammelte und nochmals destillierte Anteil erwies sich als Triäthyl-phenyl-stannan. Sdp. nach Ladenburg⁹⁾ 254° (Atm.-Druck). Ausbeute 30% d. Th. (Gleichung IV). Das bei dieser Reaktion nebenher entstehende Triäthylchlor-stannan wurde in das entsprechende Hydroxyd überführt und als solches, wie oben beschrieben, identifiziert.

Hexaäthyl-distannan und Diphenyl-quecksilber: 16.5 g (0.04 Mol) Hexaäthyl-distannan wurden mit 14.2 g (0.04 Mol) Diphenyl-quecksilber 7 Stdn. auf 160° erhitzt. Die Reaktion verlief bedeutend träger als in den oben beschriebenen Fällen und die Quecksilber-Abscheidung überstieg nicht 60% d. Th. (Gleichung III). Nach dem Fraktionieren unter 6 mm erwies sich die über Quecksilber befindliche Flüssigkeit wieder als Triäthyl-phenyl-stannan. Ausbeute 40% d. Th. (Gleich. III).

Hexaäthyl-distannan und Di-*p*-dimethylanilin-quecksilber: 8.24 g (0.02 Mol) Hexaäthyl-distannan und 8.8 g (0.02 Mol) Di-*p*-dimethylanilin-quecksilber wurden auf dem Wasserbade 1/2 Stde. und dann 5 Stdn. im Ölbade auf 150—170° erhitzt. Nach der Beendigung der Quecksilber-Abscheidung wurde die Flüssigkeit bei 3 mm fraktioniert. Sie gab: I. Fr. 140—145°; II. Fr. 145—160°; III. Fr. 160—175°. Die nochmals überdestillierte III. Fraktion siedete: I. Fr. 170—171°; II. Fr. 171—172°; III. Fr. 172—173° (3 mm). Nach der Destillation der III. Fraktion erhielt man ein reines Produkt, das bei 172—173° (3 mm) überging.

0.2511, 0.3331 g Sbst.: 14.81, 19.4 ccm n_{20}^D -H₂SO₄. — 0.2375, 0.2372 g Sbst.: 0.1100, 0.1099 g SnO₂.

C₁₄H₂₆N₂Sn. Ber. Sn 36.41, N 4.29. Gef. Sn 36.49, 36.51. N 4.13, 4.08.

Die Substanz stellt eine farblose Flüssigkeit dar ($d_4^{20} = 1.2425$, $n_D^{20} = 1.5610$) von charakteristischem teerartigen Geruch, die in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich ist. Sie ist auch in 5-proz. Salzsäure leicht löslich, doch trennt sich die Lösung nach kurzer Zeit in 2 Schichten (unten ist Triäthylchlor-stannan, oben eine Lösung von salzsaurem Dimethylanilin). Mit Goldchlorid gibt Triäthyl-*p*-dimethylanilin-stannan eine gelbe Komplexverbindung; alkohol. Silbernitrat wird reduziert, ebenso wäßriges Platintetrachlorid. Der chemische Charakter der Substanz wurde durch die folgenden Reaktionen näher bestimmt.

Quecksilberchlorid und Triäthyl-*p*-dimethylanilin-stannan.

Zu 0.65 g (0.002 Mol) Triäthyl-*p*-dimethylanilin-stannan wurden 0.54 g (0.002 Mol) Quecksilberchlorid in 10 ccm Alkohol zugegossen, der sofort ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Er wog 0.65 g (Theorie 0.7 g) und erwies sich als *p*-Dimethylanilin-quecksilberchlorid, Schmp. 225°; Schmp.nach Whitmore¹⁰⁾ 225°. Die daneben entstandene Flüssigkeit hatte

⁹⁾ A. 159, 251 [1871]. ¹⁰⁾ Whitmore, Organic compounds of mercury, 1921, S. 226.

einen stechenden Geruch nach Triäthyl-chlor-stannan; sie wurde mittels Kalilauge in Triäthyl-hydroxy-stannan, dann mit Eisessig in Triäthyl-zinn-acetat verwandelt und dies mit reinem Triäthyl-zinn-acetat (vom Schmp. 130—131⁹⁾ identifiziert.

Triäthyl-*p*-dimethylanilin-stannan und Brom: 1.3 g Triäthyl-*p*-dimethylanilin-stannan wurden in 15 ccm Chloroform gelöst und die äquimolekulare Menge Brom in Chloroform bei 0° hinzugefügt. Die Bromfarbe verschwand sofort. Das Chloroform wurde abdestilliert, zu dem Rückstand absol. Äther zugegossen und nach dem Durchleiten von trockenem Ammoniak das gebildete Triäthyl-brom-stannan in Form der unlöslichen Komplexverbindung $(C_2H_5)_3SnBr \cdot 2NH_3$ isoliert.

0.4295, 0.2984 g Sbst.: 0.2017, 0.1414 g SnO_2 .

$(C_2H_5)_3SnBr \cdot 2NH_3$. Ber. Sn 37.19. Gef. Sn 37.01, 37.35.

Das gleichzeitig entstandene *p*-Brom-dimethylanilin schmilzt bei 55⁰, Schmp. nach Weber¹¹⁾ 55⁰.

Hexaäthyl-distannan und Bis-*o*-Oxyphenyl-quecksilber: 16.5 g (0.04 Mol.) Hexaäthyl-distannan wurden mit 15.4 g (0.04 Mol) Bis-*o*-Oxyphenyl-quecksilber 2 Stdn. im Ölbad auf 130° erhitzt, der flüssige Anteil von dem in nahezu quantitativer Menge ausgeschiedenen Quecksilber abgetrennt und bei 3 mm destilliert: I. Fraktion 140—190⁰, II. Fraktion 190 bis 195⁰, III. Fraktion 195—200⁰. Die III. Fraktion ging bei wiederholter Destillation bei 197—200⁰ (3 mm) über.

0.2910, 0.2947 g Sbst.: 0.1456, 0.1492 g SnO_2 .

$C_{12}H_{20}OSn$. Ber. Sn 39.80. Gef. Sn 39.43, 39.90.

Die Substanz — eine farblose Flüssigkeit von $d_4^{25} = 1.3229$ und $n_D^{25} = 1.5377$ und von charakteristischem, dumpfem Geruch — löst sich in allen üblichen organischen Lösungsmitteln. Bei Einwirkung von 15-proz. Kalilauge in der Kälte erfolgte zuerst keine merkliche Reaktion, nach kurzer Zeit wurde die Reaktionsmasse fest. Die Einwirkung von alkohol. Quecksilberchlorid führte zu *o*-Oxyphenyl-quecksilberchlorid und verlief wie bei der entsprechenden *p*-Dimethylanilin-Verbindung. Ausbeute befriedigend.

Diäthyl-stannan und Quecksilberchlorid: 5.3 g (0.03 Mol) Diäthyl-stannan reagierten mit 8.1 g (0.03 Mol) Quecksilberchlorid schon bei Zimmertemperatur unter Wärme-Entwicklung. Zur Beendigung der Reaktion wurde 30 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Quecksilber-Abscheidung war fast quantitativ. Das gebildete Diäthyl-dichlor-stannan wurde aus Petroläther umgelöst und durch seinen Schmp. 84° identifiziert. Schmp. nach Pfeiffer 84⁰ 12). Ausbeute 80% d. Th. (Gleichung VII).

Diäthyl-stannan und Diphenyl-quecksilber: 8.5 g (0.05 Mol) Diäthyl-stannan wurden mit 17 g (0.05 Mol) Diphenyl-quecksilber 1/2 Stde. bei 150° im Ölbad erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion (Quecksilber-Abscheidung betrug 75% d. Th.) wurde die Reaktionsmasse mit Petroläther behandelt, vom Quecksilber und kleinen Mengen des im Laufe der Reaktion aus Diäthyl-stannan und Luftsauerstoff gebildeten Diäthyl-stannons getrennt, der Petroläther abdestilliert und der Rückstand bei 4 mm fraktioniert. Die Hauptfraktion (154—156°) erwies sich als Diäthyl-diphenyl-stannan. Sdp.₄ des Di-äthyl-diphenyl-stannans nach Bullard und Holden 155—157⁰ 13). Ausbeute 60% d. Th. (Gleichung V).

¹¹⁾ B. 10, 764 [1877].

¹²⁾ B. 35, 3305 [1902].

¹³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 3150 [1931].