

bad erwärmt und abschließend i. Vak. zur Trockne eingengt. Der gewonnene Rückstand wurde mit 1 ccm kaltem Wasser zerrieben, filtriert und mit Äther gewaschen. Ausb. 0.152 g (81% d. Th.); Schmp. 164°. $[\alpha]_D^{25}$: -18.5° (1.004-proz. Lösung in Äthanol).

b) aus β -Äthyl-4.6-diacetyl-D-glucosaminid (V): 0.145 g (0.0005 Mol) V wurden in 10 ccm Pyridin mit 0.4 ccm (0.00415 Mol) Acetanhydrid – wie oben – acetyliert. Man erhielt 0.15 g (80% d. Th.), welche sich mit dem unter (a) gewonnenen dem Schmp. und Misch-Schmp. nach als identisch erwiesen.

104. Walter Ried und Heinz Bodem*): Über aromatische und heterocyclische *o*-Dialdehyde, I. Mittel.: Eine einfache und ergiebige Synthese für Naphthalin-dialdehyd-(2.3)

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. November 1955)

2.3-Dimethyl-naphthalin wird nach Wohl-Ziegler mit *N*-Bromsuccinimid und Benzoylperoxyd in 2.3-Bis-dibrommethyl-naphthalin übergeführt, das sich glatt zum Naphthalin-dialdehyd-(2.3) verseifen läßt. Mit dem Aldehyd werden einige Kondensationsreaktionen durchgeführt.

Der Naphthalin-dialdehyd-(2.3) wurde erstmals 1949 von J. W. Cook, L. Hunter und R. Schoental¹⁾ durch Perjodatspaltung des aus Anthracen mittels OsO₄ erhältlichen 1.2.3.4-Tetrahydroxy-tetrahydro-anthracens dargestellt. 1950 teilten F. Weygand, K. G. Kinkel und D. Tietjen²⁾ und 1951 K. Yagi³⁾ je eine Synthese, ausgehend von der Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3), mit. Diesen Synthesen haftet der Nachteil an, daß sie über viele Stufen gehen, schlechte Ausbeuten ergeben und z. Tl. teure und schwer zu beschaffende Chemikalien benötigen.

Wir haben das aus Steinkohlenteer relativ billig anfallende 2.3-Dimethyl-naphthalin zur Grundlage unserer Versuche gemacht. M. F. Hebbelynck und R. H. Martin⁴⁾ haben durch Bromierung von 2.3-Dimethyl-naphthalin mit 2 Moll. Brom oder *N*-Brom-succinimid in Eisessig ein kernbromiertes Produkt, das 1.4-Dibrom-2.3-dimethyl-naphthalin, erhalten. Die Bromierung mit *N*-Brom-succinimid und Benzoylperoxyd in Chloroform nach K. Ziegler⁵⁾ führte dagegen zu einem seitenkettenbromierten Produkt, dem 2.3-Bis-brommethyl-naphthalin.

Den Bereich der Wohl-Ziegler-Reaktion, die bisher nur für Monobromierungen angewandt wurde, haben wir auf die Dibromierung von Methylgruppen ausgeweitet. Wir haben das nach Hebbelynck erhaltene 2.3-Bis-brommethyl-naphthalin nochmals mit *N*-Brom-succinimid und Benzoylperoxyd weiter bromiert und erhielten dabei das 2.3-Bis-dibrommethyl-naphthalin. Die Bro-

*) Teil d. Dipl.-Arbeit H. Bodem, Frankfurt a. M. 1955.

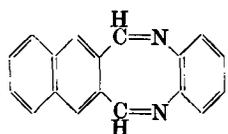
¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1949, Suppl. Issue, 228. ²⁾ Chem. Ber. 83, 394 [1950]. X

³⁾ Mem. Inst. Sci. Ind. Research, Osaka Univ. 8, 200 [1951], ref. in C. A. 46, 7086f. [1952]. ⁴⁾ Bull. Soc. chim. belges 59, 206 [1950]; 60, 54 [1951].

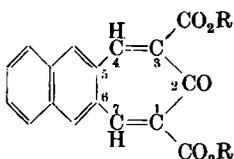
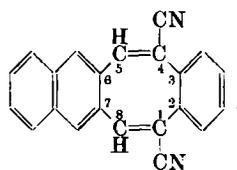
⁵⁾ K. Ziegler u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 551, 1 [1942]; siehe auch C. Djerassi, Chem. Reviews 43, 271 [1948].

mierung kann auch in einem Schritt durchgeführt werden, jedoch liefert die stufenweise Bromierung ein reineres Endprodukt und bessere Ausbeute. Die Verseifung des 2.3-Bis-dibrommethyl-naphthalins wurde auf verschiedene Weise durchgeführt, z. B. mit Natriumacetat in Eisessig, mit rauchender Schwefelsäure und mit wäbr.-äthanolischem Kaliumoxalat. Die besten Ausbeuten lieferte das letztgenannte Verfahren.

Im Vergleich zum *o*-Phthalaldehyd ist der Naphthalin-dialdehyd-(2.3) wesentlich weniger wasserlöslich. Am Licht färbt er sich braun, wird aber beim Umkristallisieren aus Ligroin wieder in hellgelben Nadeln erhalten. Bisher sind nur das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon¹⁾ und die Umsetzung mit Glyoxal zum 2.3-Dihydroxy-anthrachinon-(1.4)²⁾ beschrieben. Wir haben deshalb einige weitere Reaktionen durchgeführt. Mit *o*-Phenylendiamin bildet sich glatt ein cyclisches Dianil (I), mit Aceton-dicarbonsäureester wird der [Naphtho-2'.3':5.6-cycloheptatrien-(3.5.7)]-on-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-ester (II) erhalten; die Kondensation mit *o*-Phenylen-bis-acetonitril führt zum 2.3-Benzo-[naphtho-2'.3':6.7-cyclooctatetraen]-dinitril-(1.4) (III).



I

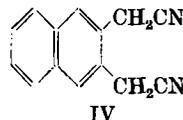
II: R = C₂H₅

III

Mit Cyclohexan-dion-(1.4) ließ sich der Naphthalin-dialdehyd-(2.3) in alkalischem Milieu in Heptacenchinon-(7.16) überführen⁶⁾.

Im Rahmen unserer Untersuchungen haben wir auch mit 2.3-Bis-brommethyl-naphthalin noch einige Reaktionen durchgeführt. Durch Umsetzung mit Kaliumcyanid erhielten wir [Naphthylen-(2.3)]-bis-acetonitril (IV).

Beim Kochen der Eisessiglösung des 2.3-Bis-brommethyl-naphthalins mit Natriumacetat wurde das 2.3-Bis-acetoxymethyl-naphthalin erhalten, das sich mit alkoholischem Alkali zum 2.3-Bis-hydroxymethyl-naphthalin verseifen läßt und mit dem von F. Weygand und Mitarbb.²⁾ auf anderem Weg gewonnenen Produkt identisch ist.



IV

Der glatte Verlauf der Wohl-Ziegler-Reaktion beim 2.3-Dimethyl-naphthalin veranlaßte uns zu analogen Versuchen mit 1.2-Dimethyl-naphthalin. Während die Einführung von je 1 Bromatom in jede Methylgruppe glatt gelingt und in 75-proz. Ausbeute 1.2-Bis-brommethyl-naphthalin liefert, konnte beim weiteren Bromieren – auch mit einem Überschuß von *N*-Brom-succinimid – nur noch die Einführung von einem dritten Bromatom erreicht werden. Die angefallene Substanz war chemisch einheitlich und stellte kein Gemisch von Tribromisomeren dar. Eine der beiden Methylgruppen ist bei

x⁶⁾ W. Ried u. F. Anthöfer, Angew. Chem. 66, 604 [1954].

der Dibromierung eindeutig bevorzugt; welche von beiden letztlich in die Dibrommethyl-Gruppe übergeführt wird, können wir noch nicht mit Sicherheit angeben. Die chemische Ungleichheit der beiden Methylgruppen im 1.2-Dimethyl-naphthalin ergibt sich auch daraus, daß dieses nur sehr schwer oxydierbar ist; die entstehende 2-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(1)⁷⁾ läßt sich überhaupt nicht weiter oxydieren. Auch die Reduktion von Naphthaliudicarbonsäure-(1.2)-anhydrid mit LiAlH_4 führte nicht zum Dialdehyd, sondern zum Phthalid²⁾. Das 1.2-Bis-brommethyl-naphthalin konnten wir über das 1.2-Bis-acetoxymethyl-naphthalin in 1.2-Bis-hydroxymethyl-naphthalin umwandeln, das sich mit dem von F. Weygand²⁾ auf anderem Wege erhaltenen Produkt identisch erwies. Die Verseifung des Brommethyl-dibrommethyl-naphthalins mit Natriumacetat in Eisessig führte zu einem Acetoxymethyl-naphthalin-aldehyd, der als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon charakterisiert wurde.

Dem Fonds der Chemie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

[Naphthylen-(2.3)]-bis-acetonitril (IV): 10 g fein pulverisiertes 2.3-Bis-brommethyl-naphthalin⁴⁾ werden in kleinen Portionen zur warmen Lösung von 5 g Kaliumcyanid in 9 ccm Wasser und 27 ccm Alkohol gegeben. Die Mischung wird 1 Stde. im Wasserbad gekocht. Nach dem Erkalten wird in Wasser eingegossen und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 4.7 g reines [Naphthylen-(2.3)]-bis-acetonitril vom Schmp. 157.5°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (206.2) Ber. N 13.58 Gef. N 13.90

2.3-Bis-acetoxymethyl-naphthalin: 10 g 2.3-Bis-brommethyl-naphthalin werden nach Zugabe von 5.3 g wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig unter Rückfluß gekocht. Nach einiger Zeit scheidet sich Natriumbromid ab, und die Lösung färbt sich gelb. Es wird dann noch etwa 1 Stde. weitergekocht und die Lösung in Eiswasser eingegossen. Das ausgeschiedene Diacetat schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 75°. Ausb. 7 g (80% d. Th.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (272.3) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 69.73 H 5.62

2.3-Bis-hydroxymethyl-naphthalin: 7 g 2.3-Bis-acetoxymethyl-naphthalin werden in der eben notwendigen Menge warmen Alkohols gelöst und nach Zugabe von 2 g Natriumhydroxyd, gelöst in wenig Alkohol, 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Stehenlassen im Eisschrank kristallisieren aus der Lösung weiße Blättchen aus, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 160° schmelzen (Lit.²⁾: 158°). Ausb. 2.8 g (58% d. Th.).

2.3-Bis-dibrommethyl-naphthalin: Eine Lösung von 8.4 g Bis-brommethyl-naphthalin in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird nach Zugabe von 9.6 g *N*-Bromsuccinimid und 0.7 g Benzoylperoxyd solange gekocht, bis sich das Succinimid zu Klumpen zusammenballt und sich an der Glaswand abzusetzen beginnt. Es wird vom Succinimid abfiltriert. Im Eisschrank scheiden sich aus der gelben Lösung 9.1 g (72% d. Th.) derbe Kristalle ab. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform schmilzt das 2.3-Bis-dibrommethyl-naphthalin bei 161°.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_4$ (471.8) Ber. C 30.54 H 1.71 Gef. C 30.44 H 1.90

Direkte Bromierung von 2.3-Dimethyl-naphthalin: Aus 14 g 2.3-Dimethyl-naphthalin, 64 g *N*-Bromsuccinimid und 1.5 g Benzoylperoxyd werden 11.4 g (26% d. Th.) 2.3-Bis-dibrommethyl-naphthalin erhalten.

Naphthalin-dialdehyd-(2.3): a) durch Verseifung von 2.3-Bis-dibrommethyl-naphthalin mit Natriumacetat in Eisessig. 2.5 g 2.3-Bis-dibrommethyl-naphthalin

⁷⁾ F. Mayer u. A. Sieglitz, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 1835 [1922].

werden mit 1.8 g wasserfreiem Natriumacetat und 10 g Eisessig 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Eingießen in Eiswasser scheidet sich eine schwach gelbe Substanz ab, die nach 2maligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 131° schmilzt. Ausb. 1.0 g; feine gelbe verfilzte Nadelchen.

b) Verseifung mittels Kaliumoxalats. 18 g 2.3-Bis-dibrommethyl-naphthalin und 14.5 g Kaliumoxalat, beide fein pulverisiert, werden mit 100 ccm Wasser und 100 ccm Äthanol etwa 40 Stdn. im Ölbad unter Rückfluß gekocht. Aus der klaren Reaktionslösung destilliert man – möglichst im Dunkeln – 90 ccm Alkohol über eine Kolonne ab. Die Temperatur des Ölbaids hält man auf ca. 140°. Höheres Erhitzen bewirkt eine teilweise Braunfärbung des Aldehyds. Schon während des Abdestillierens des Alkohols beginnt sich der Aldehyd kristallin abzuscheiden. Nach dem Abkühlen werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Es werden so 4.5 g (64% d. Th.) Naphthalin-dialdehyd-(2.3) vom Schmp. 129–132° erhalten. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Abdampfen des Essigesters noch eine kleine Portion unreinigter Dialdehyd erhalten. Er färbt sich am Licht, vor allem wenn er nicht ganz rein ist, braun. Beim Umlösen aus Ligroin wird er jedoch wieder rein erhalten. Er stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem von Weygand²⁾ beschriebenen Produkt überein.

2.3-Benzo-[naphtho-2'.3':6.7-cyclooctatetraen]-dinitril-(1.4) (III): Einem siedenden Gemisch von 1 g *o*-Phenylen-bis-acetonitril und 0.4 g Naphthalin-dialdehyd-(2.3) in 15 ccm Alkohol werden unter gutem Umschütteln 1.5 ccm 1 *n* Natrium-methylat zugepfropft; anschließend wird 1/4 Stde. weitergekocht. Beim Abkühlen im Eisbad scheidet sich eine schwach rotgefärbte Kristallschicht ab. Nach 2maligem Umkristallisieren des Rohproduktes aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle werden kurze weiße Nadelchen vom Schmp. 238° erhalten.

C₂₂H₁₂N₂ (304.3) Ber. C 86.82 H 3.97 N 9.21 Gef. C 86.38 H 4.11 N 9.20

2.3-Benzo-[naphtho-2'.3':6.7-(1.4-diaza-cyclooctatetraen)](I): Die warmen alkoholischen Lösungen von 1 g Naphthalin-dialdehyd-(2.3) und 0.6 g *o*-Phenylendiamin werden vermischt und kurze Zeit auf dem Wasserbad gekocht. Dabei bildet sich ein dichter gelber Niederschlag, der nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol 2mal aus einem Benzol-Alkohol-Gemisch umkristallisiert wird. Winzige farblose Blättchen, die sich ab 281° bräunen und bei 285–288° schmelzen; leicht löslich in Essigester und Benzol, schwer löslich in kaltem und warmem Alkohol.

C₁₈H₁₂N₂ (256.3) Ber. C 84.35 H 4.72 N 10.93 Gef. C 84.44 H 4.97 N 11.05

[Naphtho-2'.3':5.6-cycloheptatrien-(3.5.7)]-on-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (II): 1 ccm frisch dest. Acetondicarbonsäure-diäthylester und 0.9 g Naphthalin-dialdehyd-(2.3) werden mit 2 Tropfen Diäthylamin im Ölbad bis zur klaren Lösung auf 140° erhitzt; nach Zugabe von weiteren 2 Tropfen Diäthylamin wird noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Der beim Erkalten erhaltene Kristallbrei wird auf Ton getrocknet (0.4 g) und zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Schwach gelbe kleine glitzernde Blättchen vom Schmp. 160–161°.

C₂₁H₁₈O₅ (350.4) Ber. C 71.99 H 5.18 Gef. C 71.73 H 5.01

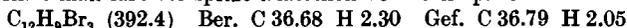
1.2-Bis-brommethyl-naphthalin: 17 g 1.2-Dimethyl-naphthalin werden mit 39 g *N*-Brom-succinimid und 1 g Benzoylperoxid in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abfiltrieren des Succinimids kristallisiert das 1.2-Bis-brommethyl-naphthalin in derben Kristallen aus. Ausb. 25 g (74% d. Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chloroform schmelzen die farblosen rhombischen Kristalle bei 153°.

C₁₂H₁₀Br₂ (314.0) Ber. C 45.90 H 3.21 Gef. C 46.14 H 2.93

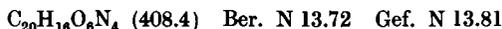
Die Substanz läßt sich in Eisessig mit Natriumacetat zum 1.2-Bis-acetoxymethyl-naphthalin verseifen, letzteres liefert beim Behandeln mit Natronlauge in verd. Alkohol 1.2-Bis-hydroxymethyl-naphthalin. Beide Substanzen haben die von F. Weygand²⁾ beschriebenen Eigenschaften.

1-(oder 2)-Brommethyl-2-(oder 1)-dibrommethyl-naphthalin: Eine Lösung von 20 g 1.2-Bis-brommethyl-naphthalin in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird mit

22.6 g *N*-Brom-succinimid versetzt und mit 1.5 g Benzoylperoxyd 2 Stdn. gekocht. Es wird heiß vom Succinimid abfiltriert und zur Kristallisation in den Eisschrank gestellt. Das Rohprodukt, noch teilweise mit nicht umgesetztem *N*-Bromsuccinimid verunreinigt, wird mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chloroform erhält man farblose spitze Blättchen vom Schmp. 136°.



Verseifung: 3 g des Tribromdimethyl-naphthalins werden mit 2.4 g wasserfreiem Natriumacetat in 60 ccm Eisessig 1½ Stdn. gekocht. Die anfangs schwach gelbe Flüssigkeit färbt sich allmählich rotbraun, und nach 45 Min. beginnt die Abscheidung von NaBr. Beim Eingießen der Reaktionslösung in Eiswasser scheidet sich ein braunes Öl ab, das abgetrennt und anschließend mehrmals mit Wasser gewaschen wird. Die alkoholische Lösung des Öles scheidet beim Versetzen mit methanol. salzsaure 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung in wenigen Augenblicken einen dichten roten Niederschlag ab. Dieser liefert nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dioxan unter Zusatz von wenig Pyridin mikrokristalline Nadelchen vom Schmp. 221–223° (Zers.). Die Analyse spricht für das Vorliegen des 2.4-Dinitro-phenylhydrazons eines Acetoxymethyl-naphthalin-aldehyds, wobei noch offen ist, ob die Aldehydgruppe in 1- oder 2-Stellung sich befindet.



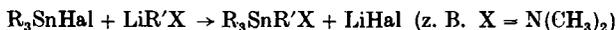
105. Hans Zimmer¹⁾ und Heinrich Gold²⁾: Organo-Zinn-Verbindungen des α - und γ -Picolins

[Technische Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 17. November 1955)

Es werden erstmals zinnorganische Verbindungen hergestellt, die sich vom α -Picolin bzw. vom γ -Picolin ableiten. Einige ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften werden mitgeteilt.

In letzter Zeit ist verschiedentlich über die Synthese von zinnorganischen Verbindungen, die eine oder mehrere funktionelle Gruppen enthalten, berichtet worden^{3, 4, 5)}. Als gangbarster Weg können hierbei Umsetzungen von Alkyl- oder Aryl-zinnhalogeniden mit lithiumorganischen Verbindungen, die außer der Li-Funktion noch eine andere funktionelle Gruppe besitzen, dienen:



Die vorliegende Arbeit berichtet über die Synthese von zinnorganischen Verbindungen, die α - oder γ -Picolin als funktionelle Gruppen enthalten. Es ist seit längerem bekannt, daß diese beiden heterocyclischen Verbindungen in der Methylgruppe leicht durch z. B. Li-Phenyl oder Li-Butyl metalliert werden

¹⁾ Anschrift: University of Cincinnati, Dept. of Chemistry, Cincinnati 21/Ohio.

²⁾ Diplomarb. Technische Universität Berlin-Charlottenburg, 1954.

³⁾ H. Zimmer u. H.-W. Sparmann, Chem. Ber. 87, 645 [1954]; Naturwissenschaften 40, 220 [1953]; H. Zimmer, Angew. Chem. 65, 347 [1953].

⁴⁾ H. Gilman u. T. C. Wu, J. Amer. chem. Soc. 77, 3228 [1955]; H. Gilman u. C. E. Arntzen, J. org. Chemistry 15, 994 [1950]; H. Gilman u. S. D. Rosenberg, J. Amer. chem. Soc. 74, 531 [1952]; H. Gilman u. Th. N. Goreau, J. org. Chemistry 17, 1470 [1952].

⁵⁾ J. Chatt u. A. A. Williams, J. chem. Soc. [London] 1954, 4403.