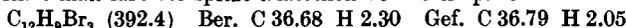
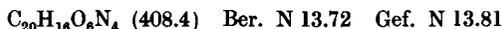


22.6 g *N*-Brom-succinimid versetzt und mit 1.5 g Benzoylperoxyd 2 Stdn. gekocht. Es wird heiß vom Succinimid abfiltriert und zur Kristallisation in den Eisschrank gestellt. Das Rohprodukt, noch teilweise mit nicht umgesetztem *N*-Bromsuccinimid verunreinigt, wird mit heißem Wasser gut ausgewaschen. 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.



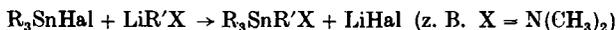
### 105. Hans Zimmer<sup>1)</sup> und Heinrich Gold<sup>2)</sup>: Organo-Zinn-Verbindungen des $\alpha$ - und $\gamma$ -Picolins

[Technische Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 17. November 1955)

Es werden erstmals zinnorganische Verbindungen hergestellt, die sich vom  $\alpha$ -Picolin bzw. vom  $\gamma$ -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<sup>3, 4, 5)</sup>. 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  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -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

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

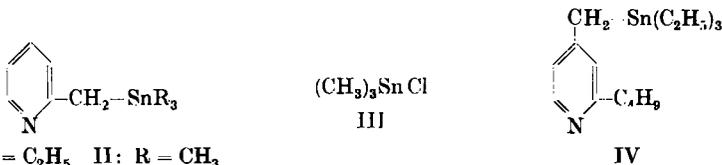
<sup>2)</sup> Diplomarb. Technische Universität Berlin-Charlottenburg, 1954.

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

<sup>4)</sup> 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].

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

können. Bei der Umsetzung des so erhaltenen  $\alpha$ - bzw.  $\gamma$ -Picolyl-Li mit Trialkyl-zinnhalogeniden wurde im Falle des  $\alpha$ -Picolins das [Pyridyl-(2)-methyl]-triäthyl-zinn (I) und im Falle des  $\gamma$ -Picolins, das mit Li-Butyl metalliert worden war, das [2-*n*-Butyl-pyridyl-(4)-methyl]-triäthyl-zinn (IV)\* erhalten. Beide neuen zinnorganischen Verbindungen stellen farblose Flüssigkeiten dar, die sich i. Vak. destillieren lassen. Gegenüber hydrolysierenden Agenzien ist I außerordentlich empfindlich, während das Derivat des  $\gamma$ -Picolins nicht oder nur sehr langsam angegriffen wird. Versuche, das [Pyridyl-(2)-methyl]-trimethyl-zinn (II) herzustellen, scheiterten. Selbst bei Anwendung von feuchtem



Äther zur Zerstörung nicht umgesetzten Li-Phenyls wurde II unter Abscheidung von Trimethyl-zinnhydroxyd hydrolysiert. Daß es sich hierbei um eine Hydrolyse von bereits gebildetem II und nicht um Hydrolyse von nicht in Reaktion getretenem Trimethyl-zinnchlorid (III) zu Trimethyl-zinnhydroxyd handelt, konnte dadurch bewiesen werden, daß feuchte ätherische Lösungen von III nicht verändert werden. III ist sogar spielend und ohne Hydrolyse zu erleiden in Wasser löslich, die Lösungen schieden auch nach wochenlangem Aufbewahren bei Zimmertemperatur kein Trimethyl-zinnhydroxyd ab\*\*).

Versuche zur Herstellung der Tetrapicolylverbindungen blieben ohne Erfolg, sie wurden nach vielen Bemühungen eingestellt. Als Produkte der Umsetzung von SnCl<sub>4</sub> mit den Li-Picolinen entstanden rötliche Harze, die Sn, N und C enthielten. Diese waren in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther, leicht löslich. Bei Destillationsversuchen trat starke Zersetzung ein; ebenso hatten Versuche, eine Reinigung durch Chromatographie an Aluminiumoxyd zu erzielen, keinen Erfolg.

Wir danken Hrn. Prof. Dr.-Ing. J. D'Ans für die Förderung auch dieser Arbeit.

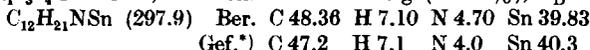
### Beschreibung der Versuche

Tetraäthyl-zinn und Triäthyl-zinnchlorid wurden nach K. A. Kozeschkow<sup>6</sup>) hergestellt. Die Ausbeuten an Tetraäthyl-zinn konnten durch Verlängerung der Reaktionszeit (6 Stdn. Sieden und Aufbewahren über Nacht) und Arbeiten in konzentrierten Lösungen auf 85% (Kozeschkow 57%) gesteigert werden. Wir verwendeten 3 Mol Äthylbromid, in 650 ccm Äther gelöst, und setzten dieses mit 0.6 Mol SnCl<sub>4</sub> um. Die Aufarbeitung geschah durch Wasserdampfdestillation. Die Abtrennung der in geringer Menge vorhandenen Äthyl-zinnhalogenide erfolgte dabei weitgehend. Die völlige Reinigung wurde durch Destillation über Natrium erreicht. Sdp. des erhaltenen Tetraäthyl-zinns 178°/760 Torr.

\* ) Als diese Arbeit von uns im Laufe des Jahres 1953 durchgeführt wurde, war die Veröffentlichung von J. W. Hey und J. P. Wibaut, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **72**, 522 [1953], noch nicht erschienen. Diese Autoren versuchten die Metallierung von  $\gamma$ -Picolin, wobei sie bis etwa 40% an  $\gamma$ -Picolyl-Li erhielten, das in 2-Stellung nicht substituiert war.

\*\* ) Mit III lassen sich in wäßrigen Lösungen interessante Ionenreaktionen anstellen: z. B. gibt es mit H<sub>2</sub>S ein schwerlösliches Sulfid, die dabei freierdende Salzsäure läßt sich gegen Phenolphthalein titrieren. <sup>6</sup>) *Ber. dtsch. chem. Ges.* **66**, 1661 [1933].

[Pyridyl-(2)-methyl]-triäthyl-zinn (I) (alle Reaktionen unter Stickstoff): Zu einer gekühlten äther. Lösung von 0.2 Mol  $\alpha$ -Picolin-Li wurden langsam 45.8 g (0.19 Mol) Triäthyl-zinnchlorid zugetropft. Hierbei schied sich sofort Lithiumchlorid als feiner weißer Niederschlag ab. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Danach wurde überschüssige Organo-Li-Verbindung durch Zugabe von feuchtem Äther zerstört. Der Endpunkt ließ sich leicht an einem Farbumschlag Rotbraun  $\rightarrow$  Hellgelb erkennen. Danach wurde unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit (!) filtriert, Äther und  $\alpha$ -Picolin i. Vak. abgezogen und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Hierbei schied sich laufend eine LiCl- $\alpha$ -Picolin-Komplexverbindung ab, die die Destillation stark störte. Diese wurde deshalb einige Male unterbrochen und die Komplexverbindung abfiltriert. Die gesuchte zinnorganische Verbindung wurde als klare Flüssigkeit, Sdp.<sub>3-4</sub> 120–121°, erhalten. Ausb. ca. 20 g (ca. 40%),  $n_D^{20}$  1.531.

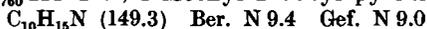


\*) Wegen der Empfindlichkeit der Verbindung wurde auf eine nochmalige Fraktionierung verzichtet; so erklären sich die etwas abweichenden Analysenwerte.

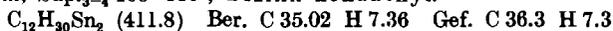
Die Verbindung ist sehr leicht hydrolysierbar. Gibt man einige Tropfen auf ein Uhrglas und läßt an der Luft stehen, so scheiden sich nach kurzer Zeit Kristalle von Triäthyl-zinnhydroxyd ab, das durch Misch-Schmp. mit authent. Material identifiziert wurde. Wird die Herstellung wie vorstehend beschrieben durchgeführt, nimmt man aber zur Zersetzung wie üblich Wasser statt feuchten Äther, so erhält man nur Triäthyl-zinnhydroxyd als einzige zinnorganische Verbindung.

[2-*n*-Butyl-pyridyl-(4)-methyl]-triäthyl-zinn (IV): Zu einer aus 47 g (0.5 Mol) *n*-Butylchlorid und 8.3 g (1.2 g-Atom) Lithium erhaltenen *n*-Butyl-Li-Lösung ließ man unter Stickstoff 37.2 g (0.4 Mol)  $\gamma$ -Picolin tropfen und erwärmte nach beendeter Zugabe noch 3 Stdn. zum Sieden. Dann wurden unter Außenkühlung 23.5 g (0.1 Mol) Triäthyl-zinnchlorid zugetropft und noch 30 Min. erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in 0.5 l Wasser gegossen, die Schichten getrennt, die äther. Schicht über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. fraktioniert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

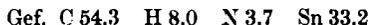
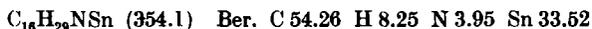
1. ca. 30 ccm, Sdp.<sub>760</sub> 214–215°, 4-Methyl-2-butyl-pyridin.



2. ca. 6 ccm, Sdp.<sub>3-4</sub> 108–110°, Dizinn-hexaäthyl.



3. ca. 6 ccm, Sdp.<sub>3-4</sub> 144–145°,  $n_D^{20}$  1.5364, [2-*n*-Butyl-pyridyl-(4)-methyl]-triäthyl-zinn.



## 106. Henda Schulte und Arno Yersin: Beitrag zur Kenntnis eines durch Kondensation von Malonylchlorid entstehenden Pyronderivates

[Aus dem Institut für Veterinär-Chemie der Humboldt-Universität Berlin]

(Eingegangen am 21. November 1955)

Die Eigenschaften und Umsetzungen eines durch Kondensation von zwei Molekülen Malonylchlorid gebildeten Pyronderivates der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5\text{Cl}$  werden beschrieben.

Die Umsetzung des *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoffes mit Malonylchlorid ohne Lösungsmittel führte zu einem Pyronderivat sowie zu einer Reihe weiterer Reaktionsprodukte mit teilweise ungeklärter Konstitution<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> H. Schulte, Chem. Ber. 87, 820 [1954].