

[Pyridyl-(2)-methyl]-triäthyl-zinn (I) (alle Reaktionen unter Stickstoff): Zu einer gekühlten äther. Lösung von 0.2 Mol α -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 α -Picolin i. Vak. abgezogen und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Hierbei schied sich laufend eine LiCl- α -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.₃₋₄ 120–121°, erhalten. Ausb. ca. 20 g (ca. 40%), n_D^{20} 1.531.

$C_{12}H_{21}NSn$ (297.9) Ber. C 48.36 H 7.10 N 4.70 Sn 39.83
Gef.*) C 47.2 H 7.1 N 4.0 Sn 40.3

*) 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) γ -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.₇₆₀ 214–215°, 4-Methyl-2-butyl-pyridin.

$C_{10}H_{15}N$ (149.3) Ber. N 9.4 Gef. N 9.0

2. ca. 6 ccm, Sdp.₃₋₄ 108–110°, Dizinn-hexaäthyl.

$C_{12}H_{30}Sn_2$ (411.8) Ber. C 35.02 H 7.36 Gef. C 36.3 H 7.3

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

$C_{16}H_{29}NSn$ (354.1) Ber. C 54.26 H 8.25 N 3.95 Sn 33.52

Gef. C 54.3 H 8.0 N 3.7 Sn 33.2

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)

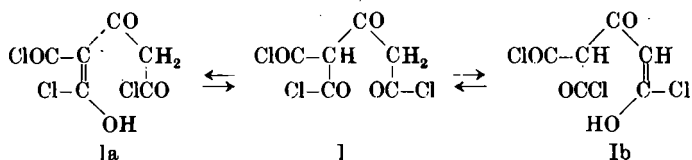
Die Eigenschaften und Umsetzungen eines durch Kondensation von zwei Molekülen Malonylchlorid gebildeten Pyronderivates der Zusammensetzung $C_6H_5O_5Cl$ werden beschrieben.

Die Umsetzung des *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoffes mit Malonylchlorid ohne Lösungsmittel führte zu einem Pyronderivat sowie zu einer Reihe weiterer Reaktionsprodukte mit teilweise ungeklärter Konstitution¹⁾.

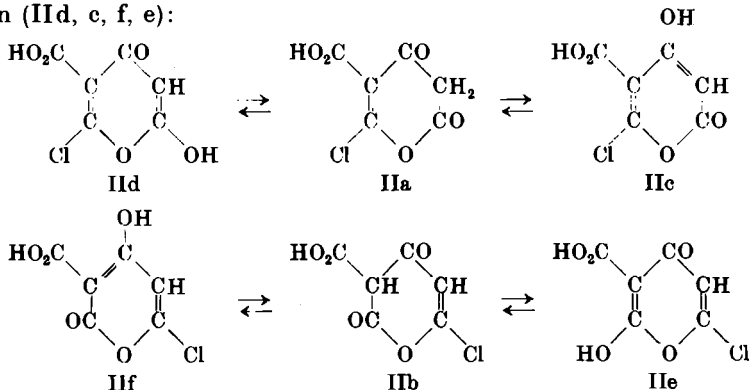
¹⁾ H. Schulte, Chem. Ber. 87, 820 [1954].

Die entsprechende Umsetzung mit Thioharnstoff verläuft viel träger. Erst beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 55–60° trat lebhaft Chlorwasserstoff-Entwicklung auf, die nach 2–3 stdg. Erhitzen praktisch beendet war.

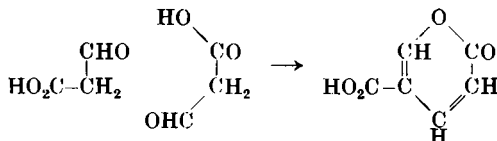
Auch bei dieser Umsetzung entstehen mehrere Reaktionsprodukte, die bei der Aufarbeitung zum großen Teil in die wäßrige Phase gehen. Aus dem in Wasser unlöslichen Rückstand ließ sich durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff ein Stoff der Zusammensetzung $C_6H_3O_5Cl$ isolieren. Wir haben unser besonderes Interesse zunächst dieser Verbindung zugewandt, da sie bemerkenswerte Eigenschaften besitzt. Sie läßt sich unter geeigneten Bedingungen (s. Versuchsteil) durch Pyridin in eine blaue oder grüne kristallisierte Substanz überführen (der Ausgangsstoff selbst ist farblos), deren Lösungen in vielen organischen Lösungsmitteln tiefblau sind und eine äußerst intensive rote Fluoreszenz besitzen. Die Verbindung dürfte identisch sein mit einem Reaktionsprodukt, das auch bei der Umsetzung des Diphenylthioharnstoffes mit Malonylchlorid entsteht, jedoch dort bisher noch nicht erhalten wurde. Wir konnten sie ferner aus den Rückständen der Vakuumdestillation des Malonylchlorids isolieren. Dieser Befund sowie die Tatsache, daß die Verbindung weder Stickstoff noch Schwefel enthält, deuten darauf hin, daß es sich um ein Reaktionsprodukt des Malonylchlorids selbst handelt, und zwar um ein Pyronderivat, dessen Bildung aus dem Malonylchlorid in der Weise anzunehmen ist, daß sich zunächst zwei Moleküle unter Austritt von HCl kondensieren:



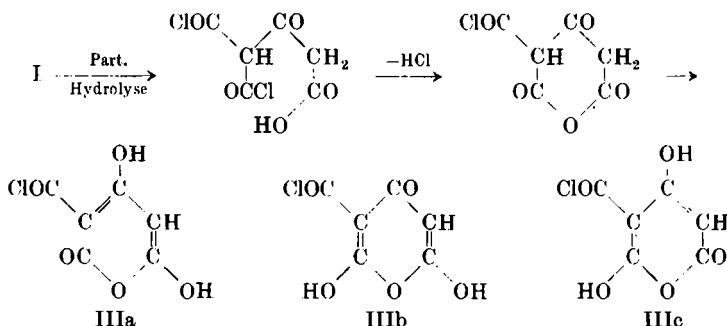
Aus dem intermediär gebildeten Säurechlorid I (Enolform mit enolisierter Säurechloridgruppe) entsteht durch weitere HCl-Abspaltung ein Pyronderivat. Da zwei derartige Enolisomere (Ia bzw. Ib) möglich sind, ergeben sich nach Hydrolyse der Säurechloridgruppe und nochmaliger Enolisierung vier Pyronformeln (II d, c, f, e):



In ähnlicher Weise wird die Bildung der Cumalinsäure aus Äpfelsäure, wobei Malonaldehydsäure als Zwischenprodukt der Reaktion angenommen wird, von H. v. Pechmann²⁾ aufgefaßt:

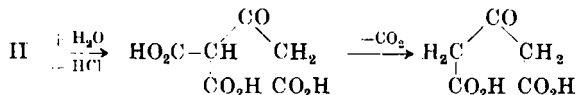


Drei weitere Pyronformeln (IIIa, b, c), die sich aus I nach folgendem Reaktionsschema ableiten lassen, und in denen das Halogen einer Säurechloridgruppe angehört, ließen sich experimentell nicht bestätigen.



Wir haben die angenommene Atomgruppierung durch zahlreiche Versuche bewiesen, wenn auch eine Entscheidung über die relative Stellung der funktionellen Gruppen noch nicht möglich war. Wir können daher die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_5\text{Cl}$ vorerst lediglich als Chlor-hydroxy-pyron-carbonsäure bezeichnen (II d, c, f, e).

Der Pyronring wird sehr leicht geöffnet. Übergießt man II mit Wasser, so geht die Substanz allmählich in Lösung unter Abspaltung von HCl und CO_2 , und es resultiert ein Reaktionsprodukt, das wohl im wesentlichen Acetondicarbonsäure darstellt, die wir durch Überführung in Pentabromaceton identifizierten. Beim Kochen mit Wasser tritt vollständige Zersetzung ein. Wir erhielten als Zerfallsprodukte Kohlendioxyd, Aceton (nachgewiesen durch Indigobildung mittels einer alkalischen *o*-Nitrobenzaldehyd-Lösung) und Salzsäure.



Die allmähliche Zersetzung von II durch Wasser läßt sich mit Hilfe von Eisen(III)-chlorid optisch verfolgen. Gibt man zu einer wäßrigen Suspension von II einige Tropfen Eisen(III)-chlorid-Lösung, so tritt infolge des Vorhandenseins einer phenolischen Hydroxylgruppe im Molekül zunächst Farbvertiefung auf, die in Rotviolett umschlägt, in dem Maße, wie sich der Übergang in Acetondicarbonsäure vollzieht und bei deren weiterem Zerfall allmählich verschwindet.

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 264, 261 [1891].

Wegen der leichten Aufspaltbarkeit des Pyronringes entstehen bei den meisten Umsetzungen von II Abkömmlinge der Acetondicarbonsäure nach einem ähnlichen Reaktionsschema wie bei der Einwirkung von Wasser. Durch siedenden Alkohol wird II ebenfalls unter Abspaltung von HCl und CO₂ in Acetondicarbonsäure-diäthylester übergeführt, den wir in Form seines gut kristallisierten Kupfersalzes identifizierten.

In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß ein Holzstab oder Zeitungspapier beim Erhitzen in einer Lösung von II in Alkohol oder Methanol intensiv rot gefärbt wird. Die Ligninreaktion tritt auch beim Zerreiben von etwas Substanz auf Zeitungspapier mit etwas Wasser auf. Sie scheint nach den Erfahrungen von R. Malachowski³⁾ für gewisse Hydroxypyrene charakteristisch zu sein, und vermag somit als ein weiterer Beitrag für die Richtigkeit der angenommenen Pyronstruktur gewertet werden.

Beim Behandeln mit Anilin ohne Lösungsmittel geht II unter Kohlendioxyd-Entwicklung in das Dianilid der Acetondicarbonsäure über, das zur Identifizierung in 2-Hydroxy-chinolin-essigsäure-(4) übergeführt wurde.

In analoger Weise dürfte die Reaktion von II mit α -Naphthylamin erfolgen. Wir erhielten ein gut kristallisiertes Produkt vom Schmp. 193°, das der Analyse nach das Bis- α -naphthylamid der Acetondicarbonsäure darstellt. Es deckt sich in seinen Konstanten allerdings nicht mit einem in der Literatur⁴⁾ beschriebenen und unter demselben Namen bezeichneten Präparat.

Fügt man zu einer ätherischen Lösung von II eine ätherische Anilin-Lösung, so erhält man das Aniliniumsalz von II als krist. Niederschlag, der spontan ausfällt. Eine anilidartige Bindung des Anilins liegt nicht vor, da das Salz die üblichen Reaktionen eines Anilinsalzes zeigt (Kupplungsreaktion, Gelbfärbung von Lignin). Interessant ist, daß sich das Salz in einem Gemisch Methanol/Pyridin beim Erwärmen mit rotvioletter Farbe und roter Fluoreszenz löst ähnlich wie II selbst. Acetondicarbonsäure sowie ihre Abkömmlinge können unter denselben Bedingungen nicht in fluoreszierende Stoffe übergeführt werden.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt mit dem Ziel, durch Festlegung der funktionellen Gruppen im Molekül den endgültigen Strukturbeweis der Verbindung C₆H₅O₅Cl zu erbringen sowie insbesondere die Natur des aus dem Pyronderivat entstehenden fluoreszierenden Stoffes zu ergründen.

Wir danken Hrn. Prof. Dr. Chomse, dem Direktor des Institutes für Veterinär-Chemie, für sein Interesse bei der Durchführung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Kondensation von Thioharnstoff mit Malonylchlorid: 3 g Thioharnstoff wurden mit 13 g Malonylchlorid übergossen und unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß auf 55–60° erhitzt. Es trat lebhafte HCl-Entwicklung auf, die nach 2–3stdg. Erhitzen bei dieser Temperatur beendet war. Das meist feste Reaktionsprodukt wurde unter sorgfältigster Kühlung mit möglichst wenig Eiswasser zersetzt. Es resultierte ein gelbbraunes in Wasser unlösliches Produkt, das nach 12stdg. Stehenlassen abgesaugt wurde

³⁾ Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] **6**, 27; C. 1926 II, 2907.

⁴⁾ K. G. Naik u. V. B. Thosar, J. Indian. chem. Soc. **9**, 130 [1932]; C. 1932 II, 2446.

(4–5 g) und zur Gewinnung von II (Chlor-hydroxy-pyron-carbonsäure) zweimal mit je 80 ccm Schwefelkohlenstoff 5 Stdn. im Soxhlet extrahiert wurde. Ein großer Teil von II kristallisierte bereits aus der erkalteten Lösung im Extraktionskolben. Der restliche Anteil wurde durch Einengen der Schwefelkohlenstofflösungen bis zur beginnenden Kristallisation gewonnen. Ausb. insgesamt 2.1–2.5 g (24–28% d. Th.). Die schwach gelb gefärbte Verbindung ist für die meisten Umsetzungen genügend rein. Nach dem Umlösen aus Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von Tierkohle erhält man sie in Form weißer prismatischer Nadeln und Büschel vom Schmp. 134–135° (Dunkelrotfärbung).

$C_6H_3O_5Cl$ (190.5) Ber. C 37.80 H 1.58 Cl 18.64 Gef. C 37.93 H 1.65 Cl 18.59, 18.60

Erhitzt man eine Lösung von II in Methanol mit Pyridin kurz zum Sieden und kühlt sofort mit Eiswasser, so resultiert eine tiefblaue Lösung mit äußerst intensiver roter Fluorescenz. Dieselbe Reaktion gelingt auch bei Verwendung anderer Alkohole wie Äthanol, Butanol, Amylalkohol. (In Butanol und Amylalkohol ist II nicht löslich, hierbei wird die Substanz mit den betreffenden Alkoholen übergossen, Pyridin hinzugefügt, bis zur Lösung erhitzt und dann ebenfalls sofort gekühlt.)

Arbeitet man mit konzentrierteren Lösungen, so fällt der fluorescierende Stoff beim Erkalten allmählich kristallin aus. Aus Methanol/Pyridin wurde er in Form grüner Nadeln (Nadelbüschel), aus Äthanol/Pyridin in blauen Nadeln erhalten. Zur Entfernung von überschüss. Pyridin wäscht man mit Äther nach, in welchem der fluorescierende Stoff unlöslich ist. Sowohl die blauen als auch die grünen Kristalle lösen sich in Methanol, Äthanol, Aceton mit blauer Farbe und starker roter Fluorescenz, die Lösungen sind im Dunkeln haltbar.

Übergießt man II mit wenig Wasser, so geht die Substanz nach etwa 2 Stdn. unter Abspaltung von HCl und CO_2 in Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak.-Exsiccator über Kaliumhydroxyd (diese Operation muß nach Möglichkeit sofort vorgenommen werden) hinterbleibt ein kristalliner Rückstand (0.14 g aus 0.2 g II), der aus Äther Nadeln vom Schmp. 122° (unter vollständiger Zersetzung) bildet. Nach H. v. Pechmann⁵) schmilzt Acetondicarbonensäure bei 135°.

Die Verbindung wird durch Behandeln ihrer wäßr. Lösung mit Bromwasser in Pentabromaceton übergeführt. Weiße Nadeln vom Schmp. 74–75°. Identifizierung durch Misch-Schmelzpunkt.

Kupfer-acetondicarbonensäure-diäthylester aus II: 0.15 g II wurden in 10 ccm absol. Alkohol etwa $\frac{1}{4}$ Stde. gekocht. Nach Entfernen des Alkohols i. Vak. hinterblieb ein halogenfreies Öl, das sich durch Behandeln mit Kupferacetatlösung in das gut kristallisierte Kupfersalz des Acetondicarbonensäure-diäthylesters überführen ließ. Ausb. 0.9 g. Schmp. 142–143°. Es erwies sich als identisch mit einem nach M. Dünschmann und H. v. Pechmann⁶) aus Acetondicarbonensäure-diäthylester hergestellten Präparat.

Acetondicarbonensäure-dianilid aus II: 0.25 g II wurden mit 1 g Anilin übergossen. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich unter lebhafter Kohlendioxid-Entwicklung. Nach kurzem Erwärmen auf 65° wurde das Reaktionsprodukt zur Entfernung von überschüss. Anilin mit verd. Salzsäure behandelt und das ausgeschiedene Dianilid abgenutscht. Es bildet nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol Nadeln (mitunter Blättchen) vom Schmp. 154–155°. Der Misch-Schmelzpunkt mit einem nach der Vorschrift von E. Besthorn und E. Garben⁷) aus Acetondicarbonensäure-diäthylester dargestellten Präparat zeigte keine Depression. Ausb. 74%. $FeCl_3$ -Reaktion violett.

$C_{17}H_{16}O_3N_2$ (296.3) Ber. N 9.45 Gef. N 9.34

Das Dianilid wurde durch Behandeln mit 80-proz. Schwefelsäure ebenfalls nach Besthorn und Garben⁷) in 2-Hydroxy-chinolin-essigsäure-(4) übergeführt. Ausbeute 0.25 g (aus 1 g Dianilid). Weiße Nadeln vom Schmp. 205–206° nach vorherigem Sintern. Nach Beendigung der Gasentwicklung bildet sich an den Wandungen des Schmelzpunktsröhrchens ein kristalliner Anflug, dieser schmilzt erst wieder, wenn man die Tem-

⁵) Liebigs Ann. Chem. 261, 158 [1891]. ⁶) Liebigs Ann. Chem. 261, 176 [1891].

⁷) Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3443 [1900].

peratur auf 218° steigert, das ist ungefähr der Schmelzpunkt des Lepidons, das aus der Chinolon- γ -essigsäure durch Kohlendioxydabspaltung entsteht. Die Konstanten stimmen mit den Angaben der Literatur überein, der Misch-Schmelzpunkt ergab keine Depression.

Acetondicarbonsäure-bis- α -naphthylamid aus II: 0.2 g II und 2 g α -Naphthylamin wurden auf einem Paraffinbad erwärmt. Bei etwa 70° war das Reaktionsgemisch geschmolzen, bei weiterem Erhitzen (max. Badtemp. 90°) trat CO₂-Entwicklung auf. Das Reaktionsprodukt bildete eine plastische Masse, die nach Zugabe von verd. Salzsäure erhärtete. Es wurde zunächst mit Wasser, dann mit ca. 80 ccm Alkohol gewaschen und der Rückstand aus Alkohol kristallisiert. Weiße verfilzte Nadeln vom Schmp. 193–194°. Ausb. 28% d. Theorie.

C₂₅H₂₀O₃N₂ (396.4) Ber. N 7.07 Gef. N 6.84

Aniliniumsalz von II: Zu einer Lösung von 0.1 g Anilin in 5 ccm absol. Äther wurde eine (filtrierte) Lösung von 0.14 g II in ca. 15 ccm absol. Äther gegeben. Das Anilinsalz fiel sofort in Form weißer Lanzetten aus; es wurde zur Entfernung von etwa anhaftendem Anilin mit Äther nachgewaschen. Schmp. 92–94° (Gelbfärbung). FeCl₃-Reaktion rot. Ausb. 75% d. Theorie.

C₁₂H₁₀O₅NCl (283.5) Ber. Cl 12.52 Gef. Cl 12.66, 12.92

107. Horst Böhme und Alexander Dörries: Zur Hydrolyse und Alkoholyse α -chlorierter Äther

[Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)]

(Eingegangen am 24. November 1955)

Die Geschwindigkeit der Solvolyse α -chlorierter Äther variiert über mehrere Zehnerpotenzen in Abhängigkeit von der Konstitution der untersuchten Verbindung. Unter günstigen Umständen kann die Zusammensetzung von Gemischen α -halogener Äther durch Bestimmung von Solvolysegeschwindigkeiten ermittelt werden.

Die Hydrolyse von Verbindungen mit sehr reaktionsfähigen Halogenatomen kann messend verfolgt werden, wenn man in Dioxan-Lösung arbeitet¹). Die Reaktion verläuft dann einerseits im homogenen System und andererseits wird durch Variation der Zusammensetzung des Dioxan-Wasser-Gemisches eine Anpassung an die Reaktionsfähigkeit der zu prüfenden Verbindung möglich, da die Hydrolysegeschwindigkeit im hohen Maße von der Dielektrizitätskonstanten und damit der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches abhängig ist²). Die Messung des im Verlauf der Hydrolyse gebildeten Halogenwasserstoffes erfolgt am besten durch Titration mit der Lösung eines tertiären Amins in Dioxan unter Verwendung von Dimethylamino-azobenzol als Indikator.

Mit Hilfe dieser Methode haben wir bei α -halogenierten Thioäthern bereits ausführlich untersucht, welche Beziehungen zwischen der Konstitution dieser Verbindungen und ihren um viele Zehnerpotenzen variierenden Hydrolysegeschwindigkeiten bestehen³). Bei den analogen Sauerstoffverbindungen fehlen bisher derartige vergleichende Untersuchungen. Wir hatten zunächst nur

¹) H. Böhme, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 248 [1941].

²) H. Böhme u. H. J. Henning, Z. Naturforsch. 1, 580 [1946]; H. Böhme u. W. Schürhoff, Chem. Ber. 84, 28 [1951].

³) H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 [1949].