

JEAN D'ANS und HEINRICH GOLD¹⁾

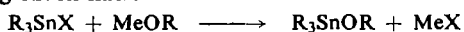
Triphenyl-phenoxyzinn-Verbindungen

Aus dem Laboratorium em. Prof. Dr.-Ing. J. D'ANS, Technische Universität Berlin

(Eingegangen am 29. Juni 1959)

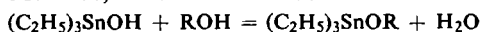
Es wird über eine einfache Methode zur Herstellung von Triphenyl-phenoxyzinn-Verbindungen unter Anwendung von salzartigen Hydriden, insbesondere von Natriumhydrid, berichtet. Die Herstellung einer Anzahl neuer zinn-organischer Verbindungen mit vornehmlich halogensubstituierten Phenoxygruppen wird beschrieben.

Die Herstellung von organischen Zinnverbindungen, die, neben Substituenten in direkter Kohlenstoff—Metall-Bindung, auch solche organische Gruppen enthalten, die über ein Sauerstoffatom mit dem Metall verbunden sind — allgemein also Phenole und Alkohole — ist bisher wenig bearbeitet. Nach E. KRAUSE und A. v. GROSSE²⁾ waren derartige Verbindungen noch 1937, mit Ausnahme einiger der einfachsten Art, unbekannt. Diese wurden durch Umsetzung von Alkaliphenolaten oder -alkoholaten mit Organozinnhalogeniden nach



erhalten. Die benötigten wasserfreien Alkaliverbindungen wurden mittels Alkalimetallen oder Alkaliäminen in indifferenten Lösungsmitteln oder in flüssigem Ammoniak hergestellt.

Einen anderen Weg konnten 1956 G. J. M. VAN DER KERK und J. G. A. LUITEN³⁾ zeigen. Sie kondensierten Triäthylzinnhydroxyd, in Abwandlung einer von G. S. SASIN⁴⁾ gefundenen Methode, mit Phenolen in den Mol.-Verhältnissen 1:1 gemäß



und isolierten die Kondensationsprodukte in Ausbeuten um 70% durch Destillation. Dieses einfache Verfahren ist jedoch auf solche Organozinnverbindungen beschränkt, deren organische Gruppen aliphatischer Natur sind; wahrscheinlich auch nur auf solche niederer Kohlenstoffzahl. Triorganozinnhydroxyde mit aromatischen Substituenten scheinen sich nicht in analoger Weise kondensieren zu lassen. Außer daß sie mit sich selbst Anhydride bilden können, vermögen sie auch, wie R. S. CHAMBERS und P. C. SCHERER⁵⁾ an dem Beispiel des Triphenylzinnhydroxydes feststellten, in der Wärme gemäß



zu den vier- und zweifach substituierten Zinnverbindungen zu disproportionieren. Auch bei Raumtemperatur findet — wie wir feststellten — mit flüchtigeren Phenolen keine Kondensation statt. Löst man z. B. Phenol und Triphenylzinnhydroxyd im Mol.-Verhältnis 1:1 in Äther und läßt die Lösung über konzentrierter Schwefelsäure

¹⁾ H. GOLD, Teil der Dissertat., Techn. Univ. Berlin 1959.

²⁾ E. KRAUSE und A. v. GROSSE, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, Gebrüder Bornträger Verlag, Berlin 1937, Kapitel über zinnorg. Verbindungen.

³⁾ J. appl. Chem. 6, 49 [1956].

⁴⁾ J. org. Chemistry 18, 1142 [1953].

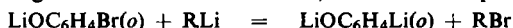
⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 48, 1054 [1926].

stehen, so verringert sich, nach dem Verdampfen des Äthers, das Gewicht des Gemisches im Zeitraum von Tagen bis nahe zu dem Gewicht des eingesetzten Triphenylzinnhydroxydes. Da dieses ebenso wenig flüchtig ist, wie das möglicherweise dabei entstehende Triphenyl-phenoxyzinn, kann praktisch keine Kondensation stattgefunden haben. Auch die Anwendung überschüssigen Phenols führte zu keinem anderen Ergebnis.

Aromatische Zinnverbindungen mit Phenoxygruppen scheinen demnach nur auf dem Weg über eine Umsetzung von Alkaliphenolaten mit Organozinnhalogeniden herstellbar zu sein. Sind nicht nur die einfachsten Phenole in Betracht zu ziehen, sondern z. B. auch aromatische Phenolhomologe und vor allem funktionell substituierte Phenole, z. B. die halogenierten Phenole, so ist weder eine Anwendung der Alkalimetalle noch der Alkaliamide für die Herstellung der Phenolate angezeigt. Schon im Falle des β -Naphthols führt bekanntlich die Einwirkung von z. B. Natrium auch zu Reduktionsprodukten⁶⁾. Die Alkaliamide geben infolge des gebildeten Ammoniaks Nebenprodukte. Ebenso ist eine Verwendung der gebräuchlichen lithiumorganischen Reagenzien, die auf dem Wege einer Austauschreaktion gemäß

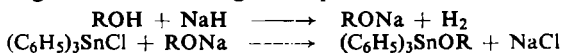


Phenolate bilden, vielen Einschränkungen unterworfen. Abgesehen von dem größeren präparativen Aufwand und ihrer Reaktionsfähigkeit mit ungesättigten funktionellen Gruppen, genügen auch sie nicht in einfacheren Fällen der Forderung einer selektiven, nur mit kationischem Wasserstoff in Wechselwirkung tretenden Reaktionsweise. So können sie mit halogensubstituierten Phenolen, z. B. 2-Brom-phenol, entsprechend



nach der Salzbildung weiter reagieren, unter Austausch des Lithiums mit kationischem Brom.

Viel einfacher und allgemeiner anwendbar erwies sich die direkte Herstellung von wasserfreien Lösungen derartiger Alkaliphenolate mit Hilfe von salzartigen Hydriden. Bei einer größeren Zahl von durch Chlor und Brom substituierten organischen Verbindungen wurde festgestellt, daß sie diese Substituenten bei niedrigen Temperaturen nicht angreifen, daß sie Nitrogruppen nicht reduzieren und nicht einmal Peroxydgruppen verändern⁷⁾. Ferner zeigte es sich, daß Tetrahydrofuran, das ein gutes Lösungsvermögen für metallorganische Verbindungen besitzt, auch ein solches für viele Alkaliphenolate hat. Das Verfahren gestattete die Herstellung einer Anzahl von bisher nicht bekannten Organozinnverbindungen entsprechend



Es wurden die Triphenyl-phenoxyzinn-Verbindungen folgender Phenolderivate erstmalig hergestellt: 2-Chlor-, 4-Chlor-, 2,4,6-Trichlor-, 2-Brom-, 4-Brom-, 2,4,6-Tribrom- und Pentabrom-phenol, 5,7-Dibrom-8-hydroxy-chinolin, 8-Hydroxy-chinolin, 4-Hydroxy-propiophenon sowie die Triphenylzinnverbindungen der drei isomeren Mononitro-phenole.

Vorweg sollen einige Erfahrungen über das Verhalten von Natrium- und Lithiumhydrid gegenüber organisch gebundenem Chlor und Brom mitgeteilt werden. Von

⁶⁾ H. Z. LECHER und M. SCALERA, J. prakt. Chem. IV, 2, 53 [1955].

⁷⁾ J. D'ANS und H. GOLD, Chem. Ber. 92, 2559 [1959].

Verbindungen ohne reaktionsfähigen Wasserstoff wurden Brombenzol, Äthylbromid, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Dichlormethan, Benzylchlorid, Benzoylchlorid und Acetylchlorid untersucht. Die sorgfältig getrockneten Verbindungen wurden jeweils zwei Stunden der Einwirkung von Lithium- und von Natriumhydrid in siedender 1 molarer Tetrahydrofuran-Lösung ausgesetzt. Danach wurde unter Luftausschluß filtriert, der kristalline Rückstand nach sorgfältigem Waschen mit Äther in Methanol zersetzt und die erhaltene Lösung mit Wasser verdünnt. Die Lösung wurde mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und auf Halogenidionen geprüft. In keinem Fall konnte Halogenid nachgewiesen werden. Die Filtrate der Rückstände wurden durch Destillation aufgearbeitet, die Ausgangsverbindungen wurden unverändert wiedererhalten.

In Dauerversuchen wurde Chloroform, ohne Lösungsmittel, der Einwirkung von Lithiumhydrid und von Natriumhydrid ausgesetzt. Das Chloroform wurde jeweils während einer Woche ununterbrochen mit den Hydriden im Mol.-Verhältnis 5:1 unter Stickstoff in einem Ölbad gelinde im Sieden gehalten. Eine Einwirkung konnte nicht festgestellt werden, es traten lediglich geringfügige Rotfärbungen auf.

Die Versuche bestätigen die Ergebnisse von O. NEUNHOEFFER und F. NERDEL⁸⁾, die eine Einwirkung von Lithiumhydrid, Calciumhydrid und von Kupferhydrid auf einige Säurechloride nicht feststellen konnten. Abweichende Resultate wurden von H. F. GOBER und C. L. HENRY⁹⁾ angegeben, die Brombenzol ohne Lösungsmittel mit Natriumhydrid im Mol.-Verhältnis 1:1 20 Stdn. im Sieden hielten und dabei 6.5 bis 32% teerige Produkte erhielten. Bei der Temperatur des siedenden Brombenzols (155.6°) und der langen Einwirkungszeit ist mit dem Dissoziationsgleichgewicht $2\text{NaH} \rightleftharpoons 2\text{Na} + \text{H}_2$ zu rechnen. Daher kann, durch entstandenes Natrium, eine Wurtzsche Reaktion die Ursache jener Ergebnisse sein. Die beobachtete Wasserstoffbildung scheint dafür zu sprechen.

Weitere eigene Versuche wurden mit einer Reihe von organischen Halogenverbindungen durchgeführt, welche kationischen Wasserstoff enthielten. Es wurden Chloressigsäure, Bromessigsäure, Trichloressigsäure, 4,6-Dichlor-resorcin, 4-Chlor-, 2-Chlor-, 2,4,6-Trichlor-, 2-Brom-, 2,4,6-Tribrom- und Pentabrom-phenol sowie 5,7-Dibrom-8-hydroxy-chinolin der Einwirkung von Lithiumhydrid und von Natriumhydrid ausgesetzt. Die Hydride wurden im Überschuß, im Mol.-Verhältnis von 2:1, angewandt. Das gesamte Hydrid wurde in Tetrahydrofuran suspendiert vorgelegt und die in Tetrahydrofuran gelösten organischen Verbindungen tropfenweise zugegeben. Nach erfolgter Umsetzung wurden die Gemische noch 30 Min. sich selbst überlassen, dann wurde das überschüssige Hydrid durch Zugabe von feuchtem Tetrahydrofuran zersetzt und nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure auf Halogenidionen geprüft. Es waren keine nachweisbar.

Die glatte Herstellbarkeit der in Tetrahydrofuran löslichen Natriumphenolate bildet die Grundlage der folgenden Synthesen von Triphenyl-phenoxyzinn-Verbindungen von funktionell substituierten Phenolen.

Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und chemischen Werken für die Unterstützung unserer Forschungsarbeiten.

⁸⁾ J. prakt. Chem. [2] **144**, 63 [1935].

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **73**, 2382 [1951].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Triphenyl-2-chlorphenoxy-zinn*: Die Lösung von 1.268 g getrocknetem 2-Chlor-phenol (0.01 Mol) in 10 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde allmählich mit 0.3 g Natriumhydrid (0.012 Mol) versetzt. Nach der Beendigung der an der lebhaften Entwicklung von Wasserstoff kenntlichen Reaktion wurden — ungeachtet des überschüssigen Natriumhydrids — 3.855 g *Triphenylzinnchlorid* (0.01 Mol), gelöst in wenig wasserfreiem Tetrahydrofuran, auf einmal hinzugefügt. Nach dem Einsetzen der an der Ausscheidung eines farblosen Niederschlages erkennbaren Reaktion wurde das Gemisch 30 Min. in gelindem Sieden gehalten, dann über Nacht, zur Verbesserung der Filtrierbarkeit, abgestellt. Es wurde durch Glaswolle und eine Glasfritte G 2 filtriert und dem Filtrat das Tetrahydrofuran durch Verdampfen entzogen. Der Rückstand wurde aus einem Gemisch von wasserfreiem Benzol und Petroläther im Verhältnis 1:30 umkristallisiert. Nach Tagen kristallisierte das *Triphenyl-2-chlorphenoxy-zinn* in farblosen Nadeln aus. Schmp. 59–60°. Ausb. 4.32 g (90.5 % d. Th.).

$C_{24}H_{19}ClOSn$ (477.5) Ber. C 60.36 H 4.01 Cl 7.42 Sn 24.86

Gef. C 60.28 H 4.24 Cl 7.36 Sn 24.6

Die Verbindung ist in Tetrahydrofuran, Dioxan, Benzol und absol. Alkohol gut löslich, in Petroläther kaum. In wasserhaltigen Lösungsmitteln tritt rasch Hydrolyse ein. An der Luft werden die Kristalle oberflächlich hydrolysiert, dies ist nach einiger Zeit an dem Geruch nach 2-Chlor-phenol wahrnehmbar. Die reine Verbindung ist geruchlos.

2. *Triphenyl-4-chlorphenoxy-zinn* wurde ebenso aus 0.634 g 4-Chlor-phenol (0.005 Mol) in 5 ccm Tetrahydrofuran, 0.15 g Natriumhydrid (0.006 Mol) und 1.927 g *Triphenylzinnchlorid* (0.005 Mol) hergestellt. Die Hauptmenge wurde in Form von farblosen feinen Nadeln erhalten, die sich am Licht etwas gelb färbten. Schmp. 77–78°. Ausb. 2.1 g (87.8 % d. Th.).

$C_{24}H_{19}ClOSn$ (477.5) Ber. C 60.36 H 4.01 Cl 7.42 Sn 24.86

Gef. C 60.39 H 4.43 Cl 7.21 Sn 24.7

Die Verbindung verhält sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit und ihrer hydrolytischen Beständigkeit wie die Ortho-Verbindung. In reinem Zustand ist sie geruchlos.

3. *Triphenyl-2.4.6-trichlorphenoxy-zinn* wurde wie oben aus 0.987 g 2.4.6-Trichlor-phenol (0.005 Mol) in 5 ccm Tetrahydrofuran, 0.135 g Natriumhydrid (0.0055 Mol) und 1.927 g *Triphenylzinnchlorid* (0.005 Mol), erhalten. Es wurde aus einem wasserfreien Gemisch von Benzol und Petroläther im Verhältnis 1:25 umkristallisiert. Farblose, sehr feine Nadeln, Schmp. 103–104°. Ausb. 2.42 g (88.7 % d. Th.).

$C_{24}H_{17}Cl_3OSn$ (546.4) Ber. C 52.57 H 3.14 Cl 19.47 Sn 21.72

Gef. C 52.72 H 3.13 Cl 19.5 Sn 21.6

Die Verbindung ist in Tetrahydrofuran, Dioxan und Benzol leicht, in Petroläther sehr wenig löslich. Sie wird in feuchten Lösungsmitteln in kurzer Zeit hydrolysiert. An der Luft tritt nur oberflächlich langsam Hydrolyse ein.

4. *Triphenyl-2-bromphenoxy-zinn*: Der wie üblich hergestellte Ansatz aus 0.865 g 2-Brom-phenol (0.005 Mol), 5 ccm Tetrahydrofuran, 0.132 g Natriumhydrid (0.0055 Mol) und 1.927 g *Triphenylzinnchlorid* (0.005 Mol) wurde 1 Sde. gelinde erwärmt. Nachdem das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gestanden hatte, konnte dekantiert und durch eine G 2-Fritte filtriert werden. Der Rückstand des verdampften, leicht rötlichen Filtrates wurde aus wasserfreiem Benzol/Petroläther (Sdp. 70°) im Verhältnis 1:30 umkristallisiert. Das träge kristallisierende *Triphenyl-2-bromphenoxy-zinn* fiel feinkristallin aus. Es ist deutlich lichtempfindlich. Schmp. 60–61°. Ausb. 2.24 g (86 % d. Th.).

$C_{24}H_{19}BrOSn$ (522.0) Ber. C 55.22 H 3.67 Br 15.31 Sn 22.74

Gef. C 55.18 H 3.78 Br 15.2 Sn 22.57

Die Verbindung ist leicht löslich in Tetrahydrofuran und Dioxan, gut in Benzol, sehr wenig in Petroläther. Sie wird sehr leicht hydrolysiert, auch an der Luft in einiger Zeit vollständig.

5. *Triphenyl-4-bromphenoxy-zinn* wurde genau wie die 2-Bromverbindung dargestellt. Eingesetzt wurden: 0.865 g *4-Brom-phenol* (0.005 Mol), 0.132 g Natriumhydrid (0.0055 Mol) und 1.927 g *Triphenylzinnchlorid* (0.005 Mol). Kleine, derbe, farblose Nadeln, Schmp. 85–86°. Ausb. 2.4 g (92% d. Th.).

$C_{24}H_{19}BrOSn$ (522.0) Ber. C 55.22 H 3.67 Br 15.31 Sn 22.74
Gef. C 55.26 H 3.85 Br 15.2 Sn 22.7

Die Kristalle sind sehr leicht löslich in Tetrahydrofuran und Dioxan, gut in Benzol und Äther. Sie werden in wasserhaltigen Lösungsmitteln leicht hydrolysiert. In feuchter Luft ist die Verbindung beständiger als die analoge 2-Bromverbindung.

6. *Triphenyl-2.4.6-tribromphenoxy-zinn* wurde wie die 2-Bromverbindung aus 0.827 g *2.4.6-Tribrom-phenol* (0.0025 Mol) in 3 ccm Tetrahydrofuran, 0.072 g Natriumhydrid (0.003 Mol) und 0.964 g *Triphenylzinnchlorid* (0.0025 Mol) dargestellt. Nach Ausziehen des Filterrückstandes mit wenig Tetrahydrofuran wurden die vereinigten Filtrate wegen der hohen Löslichkeit der zinnorganischen Verbindung vollends vom Lösungsmittel befreit. Der farblose Rückstand wurde aus absol. Benzol/Petroläther 1:20 umkristallisiert. Mikrokristallines, farbloses Pulver, Schmp. 123–124°. Ausb. 1.52 g (88.8% d. Th.).

$C_{24}H_{17}Br_3OSn$ (679.8) Ber. C 42.40 H 2.52 Br 35.26 Sn 17.46
Gef. C 42.40 H 2.62 Br 35.2 Sn 17.5

Die Verbindung ist leicht in Tetrahydrofuran und in Dioxan, gut in Äther und Benzol und kaum in Petroläther löslich. Sie ist an feuchter Luft relativ beständig.

7. *Triphenyl-pentabromphenoxy-zinn* wurde analog 6. aus 1.222 g *Pentabromphenol* (0.0025 Mol) in 4 ccm Tetrahydrofuran, 0.072 g Natriumhydrid (0.003 Mol) und 0.964 g *Triphenylzinnchlorid* (0.0025 Mol) erhalten. Farblose, kleine Blättchen, Schmp. 164–165°. Ausb. 1.86 g (89% d. Th.).

$C_{24}H_{15}Br_5OSn$ (837.6) Ber. C 34.41 H 1.81 Br 47.7 Sn 14.17
Gef. C 34.70 H 2.09 Br 47.47 Sn 14.1

Es löst sich leicht in Tetrahydrofuran und Dioxan, gut in Benzol, mäßig in Äther und kaum in Petroläther. Die Verbindung ist an der Luft verhältnismäßig beständig.

8. Die *Triphenyl-phenoxyzinn-Verbindung des 5.7-Dibrom-8-hydroxy-chinolins* wurde analog 1. aus 1.515 g *5.7-Dibrom-8-hydroxy-chinolin* (0.005 Mol) in 6 ccm Tetrahydrofuran, 0.132 g Natriumhydrid (0.0055 Mol) und 1.927 g *Triphenylzinnchlorid* (0.005 Mol) erhalten. Nach eintägigem Stehenlassen des Ansatzes wurde filtriert und das klare, tiefgelbe Filtrat eingengt, bis sich kanariengelbe, grobe Nadeln ausschieden. Der Kristallbrei wurde einige Zeit auf –20° abgekühlt, dann von der Mutterlauge getrennt und nochmals aus wenig Tetrahydrofuran umgelöst. Die *Triphenyl-phenoxyzinn-Verbindung* fiel in groben, intensiv gelben Nadeln an. Schmp. 165–166°. Ausb. 2.81 g (86.4% d. Th.).

$C_{27}H_{19}Br_2NOSn$ (652.0) Ber. C 49.73 H 2.94 Br 24.52 N 2.15 Sn 18.21
Gef. C 49.45 H 3.34 Br 24.41 N 2.46 Sn 18.1

Die Verbindung ist in Tetrahydrofuran und Dioxan gut löslich. Sie ist hydrolytisch merklich beständiger als die Phenolate, die keine koordinativ bindende Gruppe haben.

9. *Triphenyl-phenoxyzinn-Verbindung des 8-Hydroxy-chinolins*: Wie oben aus 0.726 g *8-Hydroxy-chinolin* (0.005 Mol) in 6 ccm Tetrahydrofuran, 0.132 g Natriumhydrid (0.0055 Mol) und 1.927 g *Triphenylzinnchlorid* (0.005 Mol). Der nach eintägigem Aufbewahren des An-

satzes bei Raumtemperatur erhaltene Rückstand wurde mehrmals mit wenig Tetrahydrofuran gewaschen und den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel vollständig entzogen. Der gelbe, grobkristalline Rückstand bildete, aus einem Gemisch von absol. Benzol und Petroläther (1:20) umkristallisiert, derbe, leuchtend gelbe Nadeln, Schmp. 201—202°. Ausb. 2.31 g (93.5% d. Th.).

$C_{27}H_{21}NOSn$ (494.1) Ber. C 65.62 H 4.28 N 2.84 Sn 24.02

Gef. C 65.22 H 4.33 N 2.82 Sn 24.0

Die Verbindung ist in Tetrahydrofuran leicht, in Benzol und Äther gut und in Petroläther kaum löslich. Ihre hydrolytische Empfindlichkeit gegenüber feuchter Luft ist die gleiche wie die der analogen Dibromverbindung.

10. *Triphenyl-phenoxyzinn-Verbindung des 4-Hydroxy-propiofenons*: 0.75 g trockenes 4-Hydroxy-propiofenon (0.005 Mol), gelöst in 5 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran, wurden mit 0.132 g Natriumhydrid (0.0055 Mol) versetzt und nach der Bildung des in Tetrahydrofuran löslichen Natriumsalzes mit einer Lösung von 1.927 g Triphenylzinnchlorid (0.005 Mol) in wenig Tetrahydrofuran umgesetzt. Das Gemisch wurde für einige Zeit im Sieden gehalten, dann für einen Tag verschlossen abgestellt. Von dem Niederschlag wurde dekantiert und der Rückstand mehrmals mit wenig Tetrahydrofuran ausgezogen und filtriert. Von den vereinigten Filtraten wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand aus einem Gemisch von wasserfreiem Benzol und Petroläther im Verhältnis 1:20 umkristallisiert: Farblose Nadeln, Schmp. 111—112°. Ausb. 2.13 g (89.5% d. Th.).

$C_{27}H_{24}O_2Sn$ (499.21) Ber. C 64.96 H 4.84 Sn 23.78 Gef. C 64.92 H 4.57 Sn 23.65

Bei der Hydrolyse der Verbindungen in wasserhaltigem Alkohol entstanden: Triphenylzinnhydroxyd, Schmp. 119°, und 4-Hydroxy-propiofenon, Schmp. 148°. Die Reaktion des Hydroxyketons mit dem Natriumhydrid verlief ohne reduktive Nebenwirkung auf die Keto-Gruppe. Auch wenn Natriumhydrid und 4-Hydroxy-propiofenon in einem Mol.-Verhältnis von 2:1 angewandt wurden, fand in siedendem Tetrahydrofuran keine Reduktion der Ketogruppe statt.

Triphenyl-phenoxyzinn-Verbindungen der Mononitrophenole: Die Herstellung zinnorganischer Verbindungen der drei isomeren Mononitrophenole mußte etwas anders gestaltet werden, weil die Alkali-mononitrophenolate in allen gebräuchlichen wasserfreien Lösungsmitteln schwerlöslich sind. Selbst in Tetrahydrofuran sind die Alkalisalze der Nitrophenole — auch die Lithiumsalze — nur sehr wenig löslich. Trotz dieser Schwerlöslichkeit reagiert das Natriumhydrid in allen drei Fällen quantitativ ohne Nebenreaktion. Ebenso zeigte es sich, daß bei Zugabe von gelöstem Triphenylzinnchlorid zu den Suspensionen der Natriumnitrophenolate sofort tiefgrüne Verbindungen entstehen und daß die Umsetzungen durch gelindes Erwärmen in etwa 1 Stde. vollendet sind. Die sehr wenig löslichen, tiefgrünen zinnorganischen Verbindungen mußten von dem ausgeschiedenen Natriumchlorid durch Extraktion mit Tetrahydrofuran getrennt werden.

11. *Triphenyl-2-nitrophenoxy-zinn*: In einem 50-ccm-Kölbchen wurden 0.132 g Natriumhydrid (0.0055 Mol) in 3 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran suspendiert und nach und nach tropfenweise eine Lösung von 0.696 g 2-Nitro-phenol (0.005 Mol) in 10 ccm Tetrahydrofuran zugegeben. In lebhafter Reaktion bildete sich ein tiefgelber, voluminöser Niederschlag des Phenolats. Nach Beendigung der Umsetzung wurde die Suspension einige Minuten erwärmt, sodann mit einer Lösung von 1.927 g Triphenylzinnchlorid (0.005 Mol) in 5 ccm Tetrahydrofuran vereinigt. Die Suspension nahm sofort eine tiefgrüne Farbe an. Sie wurde 3 Stdn. in ruhigem Sieden gehalten, anschließend die entstandene zinnorganische Verbindung aus dem Gemisch unter Zuhilfenahme einer G 2-Fritte warm extrahiert. Dazu wurden zusätzlich 25 ccm Tetrahydrofuran angewandt. Die erhaltene tiefgrüne Suspension wurde durch eine

G 2-Fritte gegeben. Der Festkörper wurde mit wenig Tetrahydrofuran und schließlich mit Äther mehrmals gewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure vom Lösungsmittel befreit. Das *Triphenyl-2-nitrophenoxy-zinn* lag als tiefgrünelbes Kristallpulver vor. Schmp. 104–105°. Ausb. 2.1 g (86% d. Th.).

$C_{24}H_{19}NO_3Sn$ (488.1) Ber. C 59.05 H 3.93 N 2.88 Sn 24.32
Gef. C 58.8 H 4.1 N 2.95 Sn 24.2

Die Verbindung wird in wasserhaltigen Alkoholen und Äthern hydrolysiert. Sie ist an der Luft ziemlich beständig.

12. *Triphenyl-3-nitrophenoxy-zinn* wurde wie die 2-Nitroverbindung dargestellt. Grüngelbe, körnige Kristalle, Schmp. 170–171°. Ausb. 2.0 g (82.1% d. Th.).

$C_{24}H_{19}NO_3Sn$ (488.1) Ber. C 59.05 H 3.93 N 2.88 Sn 24.32
Gef. C 58.75 H 3.99 N 2.96 Sn 24.2

In wasserhaltigen Lösungsmitteln wird die Verbindung in kurzer Zeit hydrolysiert. Dagegen ist sie an feuchter Luft relativ beständig, und ihre Farbe ist noch nach Tagen erhalten; solche Proben wiesen nur eine sehr geringe Schmelzpunktserniedrigung auf.

13. Das ebenso dargestellte *Triphenyl-4-nitrophenoxy-zinn* ist tief grüngelb und grobkristallin. Schmp. 101–102°. Ausb. 2.2 g (90.2% d. Th.).

$C_{24}H_{19}O_3NSn$ (488.1) Ber. C 59.05 H 3.93 N 2.88 Sn 24.32
Gef. C 59.0 H 3.99 N 3.18 Sn 24.2

Die Verbindung wird in wasserhaltigen Lösungsmitteln leicht hydrolysiert, ist aber an feuchter Luft längere Zeit beständig.

HANS BROCKMANN, GOTTFRIED PAMPUS und ROLF MECKE

Actinomycine, XXII; Antibiotica aus Actinomyceten, XLIV¹⁾

N-Alkyl-actinomycine

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen
(Eingegangen am 18. Juni 1959)

Aus Chloractinomycin C_2 wurde durch Umsetzen mit Methylamin kristallisiertes *N*-Methyl-actinomycin C_2 und aus Chloractinomycin C_3 und β -Hydroxyäthylamin kristallisiertes *N*- β -Hydroxyäthyl-actinomycin C_3 hergestellt. Beide Actinomycinderivate sind lichtempfindlich und antibiotisch schwächer wirksam als die zugehörigen Actinomycine.

Desamino-actinomycine (I) tauschen mit Thionylchlorid die Hydroxygruppe ihres Chromophors gegen Chlor aus und werden dabei zu Chloractinomycinen (II)²⁾. Deren Chloratom ist so reaktionsfähig, daß es bei Einwirkung von Ammoniak durch eine Aminogruppe ersetzt wird. Mit Ammoniak kann man demnach Chloractinomycine wieder in Actinomycine (III) verwandeln²⁾. Wie zu erwarten war und wir inzwischen in zahlreichen Fällen bestätigen konnten, reagieren die Chloractinomycine so wie mit Ammoniak auch mit primären und sekundären Aminen. Dadurch werden von jedem

¹⁾ XXI. bzw. XLIII. Mitteil.: H. BROCKMANN, G. PAMPUS und J. H. MANEGOLD, Chem. Ber. 92, 1294 [1959].

²⁾ H. BROCKMANN, H. GRÖNE und G. PAMPUS, Chem. Ber. 91, 1916 [1958].