

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation des diiodures de stannalcoyles et leur action sur les amines aromatiques.* Note (1) de MM. TRYPHON KARANTASSIS et CONSTANTIN VASSILIADÈS, présentée par M. Georges Urbain.

Cahours et Demarçay (2), puis Frankland (3) ont obtenu les diiodures de stannalcoyles de formule générale R^2SnI^2 , par l'action de l'iodure d'alcoyle sur l'étain pur ou sur un alliage de ce métal et de sodium renfermant 10 % de ce dernier. Après un long chauffage, qui durait 25 jours pour le stannamyle, ils obtenaient soit le diiodure de stannalcoyle, soit un mélange de *mono* et de *diiodure* dont la séparation est presque impossible. Les auteurs ont décrit les propriétés physiques et chimiques des stannalcoyles obtenus.

Nous avons préparé les mêmes diiodures de stannalcoyles à l'état pur, en chauffant, en tube scellé pendant 20-30 heures et à 130°-180°, 2 parties de Sn en poudre ou en feuilles minces, coupées en petits morceaux avec 4 parties d'iodure d'alcoyle d'après l'équation $4RI + 2Sn = 2R^2SnI^2$.

La réaction est totale vers la formation de R^2SnI^2 , mais il y a toujours une décomposition partielle du produit formé, à cause de la température élevée. Cette décomposition, presque négligeable dans le cas de diiodure de stannométhyle et éthyle, augmente considérablement avec le stannopropyle, isobutyle et isoamyle. Avec le diiodure de stannopropyle, la décomposition est même totale à 180° avec formation de propane et de propylène d'après l'équation $(C^3H^7)^2SnI^2 = SnI^2 + C^3H^6 + C^3H^8$.

Préparation des diiodures de stannalcoyles. — Pour préparer $(CH^3)^2SnI^2$, on chauffe en tube scellé l'étain et l'iodure de méthyle pendant 30 heures à 140°-145°. Après refroidissement du tube le liquide se prend en magnifiques aiguilles monocliniques, fusibles à 30°. Trouvé I % 62,65; Sn % 29,16. Calculé I % 63,02; Sn % 29,52.

$(C^2H^5)^2SnI^2$ s'obtient de même à 165°-170°. Il forme des aiguilles fusibles à 42-44°, 5. Trouvé I % 58,65; Sn % 27,60. Calculé I % 58,93; Sn % 27,61.

$(C^3H^7)^2SnI^2$ est obtenu à 135°-140°. C'est un liquide bouillant entre 270° et 273° et à 166°-167° sous 10^{mm} de Hg. Il se décompose partiellement à la distillation même sous pression réduite. Trouvé I % 55,29; Sn % 25,74. Calculé I % 55,29; Sn % 25,92.

Le diiodure de stannoisobutyle $(C^4H^9)^2SnI^2$ s'obtient à 170°. Liquide incolore bouillant à 290°-295°. Trouvé I % 52,90; Sn % 23,95. Calculé I % 52,15; Sn % 24,43.

(1) Séance du 2 août 1937.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 34, 1880, p. 475; *Comptes rendus*, 88, 1879, p. 1112.

(3) *Lieb. Ann.*, 85, 1853, p. 329.

Le diiodure de stannoisamyle $(C^5H^{11})_2SnI_2$ est obtenu à 180° pendant 35 heures sous forme d'un liquide incolore huileux, distillant sous pression réduite (8^{mm} Hg) $202-205^\circ$. Trouvé I % 49,81; Sn % 22,88. Calculé I % 49,32; Sn % 23,10.

Action des diiodures des stannalcoyles sur les amines aromatiques. — En faisant agir ces iodures sur des amines aromatiques, nous avons obtenu les produits dans lesquels 1^{mol} de diiodure est unie à 2^{mol} d'amine.

1. *Diiodure de stannométhyle et pyridine.* — Si l'on ajoute le diiodure de stannométhyle à une solution alcoolique de pyridine, on obtient un précipité blanc cristallin qui essoré et séché à l'air devient jaune; il est soluble dans l'eau et fond à $151-152^\circ$. L'analyse conduit à la formule $(CH_3)_2SnI_2 \cdot 2C^5H^5N$. Trouvé I % 45,01; Sn % 19,98. Calculé I % 45,27; Sn % 21,21.

Diiodure de stannométhyle et aniline. — En opérant comme précédemment avec l'aniline pure, on obtient des cristaux blancs prismatiques, fusibles à $109-110^\circ$. Le produit analysé correspond à la formule $(CH_3)_2SnI_2 \cdot 2C^6H^5NH_2$. Trouvé I % 43; Sn % 20,30. Calculé I % 43,14; Sn % 20,20.

Diiodure de stannométhyle et orthotoluidine. — En mélangeant le diiodure de stannométhyle avec une solution d'orthotoluidine dans le Cl^4C , on obtient un précipité blanc d'aiguilles fusibles à $69-70^\circ$, qui correspond à la formule $(CH_3)_2SnI_2 \cdot 2CH^3C^6H^4NH_2$. Trouvé I % 41,05; Sn % 19,20. Calculé I % 41,16; Sn % 19,28.

Diiodure de stannométhyle et picoline. — Si l'on ajoute à une solution de picoline dans le benzène le diiodure de stannométhyle, on obtient un précipité cristallin que l'on essore et sèche rapidement parce qu'il se liquéfie à l'air, et qui correspond à la formule $(CH_3)_2SnI_2 \cdot 2CH^3C^6H^5N$. Trouvé I % 42,70. Calculé I % 43,14.

Diiodure de stannométhyle et diéthylaniline. — Avec une solution alcoolique de diéthylaniline on obtient des cristaux blancs prismatiques, fusibles à $88-89^\circ$. L'analyse du produit conduit à la formule $(CH_3)_2SnI_2 \cdot 2C^6H^5N(C^2H^5)_2$. Trouvé I % 36,30; Sn % 17,10. Calculé I % 36,23; Sn % 16,97.

Diiodure de stannométhyle et quinaldine. — En opérant comme précédemment on obtient de fines aiguilles blanches qui jaunissent à l'air, solubles dans l'eau et fusibles à $110-111^\circ$. Le produit correspond à la formule $(CH_3)_2SnI_2 \cdot 2CH^3C^8H^6N$. Trouvé I % 37,00; Sn % 16,95. Calculé I % 36,80; Sn % 17,26.

2. *Diiodure de stannométhyle et pyridine.* — En mélangeant le diiodure de stannométhyle avec une solution alcoolique de pyridine, on obtient des cristaux prismatiques légèrement jaunâtres, fusibles à $115-116^\circ$. L'analyse du produit correspond à la formule $(C^2H^5)_2SnI_2 \cdot 2C^5H^5N$. Trouvé I % 43,10; Sn % 20,31. Calculé I % 43,14; Sn % 20,20.

3. *Diiodure de stannopropyle et pyridine.* — Si l'on ajoute le diiodure de stannopropyle à une solution alcoolique de pyridine, on obtient des cristaux prismatiques, fusibles à $64-65^\circ$. Le produit correspond à la formule $(C^3H^7)_2SnI_2 \cdot 2C^5H^5N$. Trouvé I % 41,24; Sn % 18,63. Calculé I % 41,16; Sn % 19,28.

Diiodure de stannopropyle et aniline. — En opérant comme précédemment, on obtient des cristaux octaédriques solubles dans le CCl^4 , dont l'analyse conduit à la formule $(C^3H^7)_2SnI_2 \cdot 2C^6H^5NH_2$. Trouvé I % 39,10; Sn % 18,10. Calculé I % 39,38; Sn % 18,40.

Diiodure de stannopropyle et diéthylaniline. — Préparé comme le précédent. Beaux grands cristaux brillants, fusibles à 63-64°. L'analyse du produit conduit à la formule $(C^3H^7)_2SnI^2 \cdot 2C^6H^5N(C^2H^5)_2$. Trouvé I % 34,00; Sn % 15,21. Calculé I % 33,55; Sn % 15,72.

Diiodure de stannopropyle et quinaldine. — Comme cristaux prismatiques, fusibles à 71-72° de la formule $(C^7H^7)_2SnI^2 \cdot 2CH^5C^9H^8N$. Trouvé I % 34,12; Sn % 15,21. Calculé I % 34,09; Sn % 15,97.

4. *Diiodure de stannoisobutyle et diéthylaniline.* — Si l'on ajoute le diiodure de stannoisobutyle à une solution alcoolique de diéthylaniline, on obtient des cristaux blancs de la formule $(C^4H^9)_2SnI^2 \cdot 2C^6H^5N(C^2H^5)_2$. Trouvé I % 32,90; Sn % 15,70. Calculé I % 32,30; Sn % 15,12.

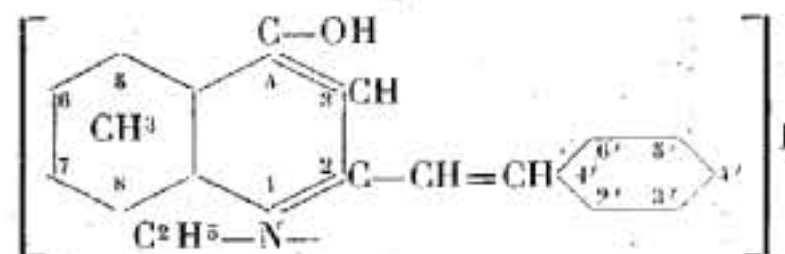
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation des 2,6-diméthyl et 2,8-diméthyl 4-hydroxyquinoléines et de leurs dérivés avec les aldéhydes aromatiques.* Note de MM. **ANDRÉ MEYER** et **HENRI DRUTEL**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons constaté que les 2,6 et 2,8-diméthyl 4-hydroxyquinoléines se condensent très difficilement avec les aldéhydes aromatiques, comme c'est le cas pour la 4-hydroxyquinaldine (1).

Au contraire leurs sels d'ammonium quaternaires, leurs éthers-oxydes et leurs dérivés 4-chlorés, récemment décrits (2), fournissent plus aisément des styrilquinoléines.

I. *Les iodoéthylates des 2,6 et 2,8-diméthyl 4-hydroxyquinoléines* se condensent directement avec un excès d'aldéhyde, sans emploi de solvant, par chauffage au bain d'huile pendant 3 ou 4 heures vers 130-140°. La réaction est accélérée par une trace de base secondaire (pipéridine, diéthylamine) et le mécanisme de la condensation peut s'interpréter comme dans le cas des dérivés de la 4-hydroxyquinaldine (*loc. cit.*).

Les produits obtenus sont tous colorés du jaune au rouge. Leur formule général est



(1) ANDRÉ MEYER et M^{lle} MADELEINE MAURIN, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 931; M^{lle} MADELEINE MAURIN, *Annales de Chimie*, 4, 1935, p. 301.

(2) ANDRÉ MEYER et HENRI DRUTEL, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1824, et 205, 1937, p. 148.