

mit Grignard-Verbindungen, wie z. B. $\text{CIMg}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$, in sehr guten Ausbeuten die entsprechenden Carbinole, die relativ leicht Wasser abspalten. Die erhaltenen basischen Propyliden-Verbindungen können auf übliche Weise hydriert werden.

Eingegangen am 17. November 1961 [Z 172]

[1] T. Mukaiyama u. T. Hata, Bull. Chem. Soc. Jap. 34, 99 (1961).

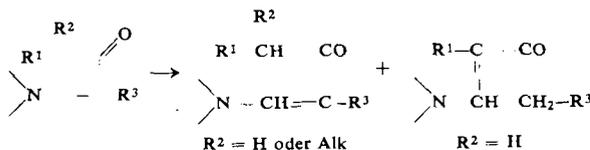
[2] W. Davies u. W. H. Perkin jr., J. Chem. Soc. (London) 121, 2203 (1922).

Abfangen von Ketenen durch Cycloaddition an Enamine

Von Doz. Dr. G. Opitz, cand. chem. M. Kleemann und cand. chem. F. Zimmermann

Chemisches Institut der Universität Tübingen

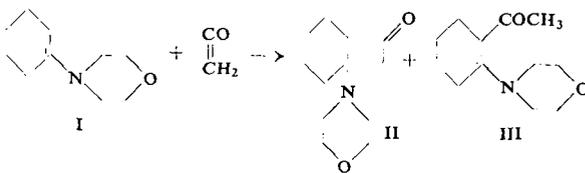
Die Synthese [1–3] von 3-Dialkylamino-cyclobutanon-Derivaten durch Cycloaddition von Ketenen an Enamine gelingt auch mit in situ erzeugten Ketenen. Besonders einfach ist es, die ätherische Lösung eines Carbonsäurechlorids ($\text{R}_2\text{CH}\cdot\text{COCl}$) in das Gemisch aus Enamin und Triäthylamin zu tropfen. Die vom Triäthylamin-hydrochlorid befreite Lösung enthält die Cyclobutanon-Base. So lassen sich Ketene abfangen, die in monomerer Form schwierig oder bisher gar nicht zugänglich sind, z. B. Methylketen, Isopropylketen, Butylketen, Phenylketen, Phenoxyketen, Acetoxylketen, Chlorketen.



Als Basen eignen sich tert. Enamine aus mono- und disubstituierten Acetaldehyden. Die enolisierbaren Cyclobutanon-Basen erleiden beim Erhitzen Ringöffnung zu vinylogenen Carbonsäureamiden, während die nicht-enolisierbaren Ringbasen thermisch beständig sind.

amin gebildete 2-Äthyl-3-piperidino-cyclobutanon und das 2-Äthyl-3-piperidino-4-methyl-cyclobutanon aus 1-Piperidino-buten und Propionylchlorid/Triäthylamin. Weitere Cyclobutanon-Basen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Ringbasen zeigen im IR-Spektrum eine scharfe Carbonylbande bei $1766\text{--}1781\text{ cm}^{-1}$. Bei der Reaktion von 1-Morpholino-cyclohexen (I) mit Keten ist die Bildung der bicyclischen Cyclobutanon-Base II IR-spektroskopisch nachweisbar. Als Hauptprodukt findet man 1-Morpholino-2-acetylcyclohexen (III), das auch bei der Ringöffnung von II entsteht.



Die enolisierbaren Cyclobutanon-Basen reagieren unter Amin-Eliminierung zu Cyclobutanon-Derivaten.

Eingegangen am 24. November 1961 [Z 176]

[1] G. Opitz, H. Adolph, M. Kleemann u. F. Zimmermann, Angew. Chem. 73, 654 (1961).

[2] R. H. Hasek u. J. C. Martin, J. org. Chemistry, im Druck.

[3] G. A. Berchtold, Privatmitteilung durch [2].

Verwendung von Paraffinöl bei der Herstellung von schwerem Ammoniak aus Magnesiumnitrid

Von Inge Melczynski [1]

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Ammoniak kann man aus Mg_3N_2 durch portionsweises Eintragen des letzteren in Wasser darstellen. Zur Herstellung von ND_3 ist auch die Einwirkung von Wasserdampf auf Mg_3N_2 beschrieben worden [2]. Zur Darstellung größerer Mengen schweren Ammoniaks hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Mg_3N_2 in Paraffinöl zu suspendieren und schweres Wasser auf diese Suspension einwirken zu lassen. Das Verfahren kann folgendermaßen ausgeführt werden:

125–150 g Mg_3N_2 werden mit 500–600 cm³ Paraffinöl in einem Zweiliterkolben gut vermischt. Während die Suspension mit einem Magnetrührer gerührt wird, fügt man aus einem Tropftrichter tropfenweise Wasser hinzu. Um die Reaktion in Gang zu bringen, muß am Anfang eine größere Menge Wasser zugegeben werden (ca. 8 cm³). Die Suspension erwärmt sich und fördert dadurch das Schäumen des Paraffins. Diese Wirkung kann zum Teil ausgeschaltet werden, wenn man die Flüssigkeit mit hohlen Glaskugeln bedeckt (\varnothing 2–3 cm). Wasserdampf wird durch einen Rückflußkühler und ein oder zwei Kühlfallen (-25°C) zurückgehalten. Das ND_3 wird in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage aufgefangen. Es ist zweckmäßig, ein Überdruckmanometer anzubringen, um plötzliche Druckschwankungen auszugleichen. Geht man von käuflichem Mg_3N_2 aus, so kann das als Verunreinigung auftretende PH_3 durch Überleiten über einen reduzierten Ammoniak-Katalysator entfernt werden.

Eingegangen am 29. November 1961 [Z 174]

[1] Kurze Originalmitteilung, die andernorts nicht mehr veröffentlicht wird.

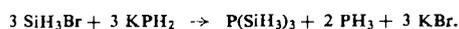
[2] G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Enke, Stuttgart 1960, Bd. 1.

Darstellung von Trisilylphosphin

Von Dr. E. Amberger und H. Boeters

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Bei der Umsetzung von Monobromsilan mit Kaliumphosphordihydrid im Molverhältnis 1:1 bildet sich in 55-proz. Ausbeute Trisilylphosphin:



Enamin: 1-Morpholino-isobuten

Säurechlorid	Cyclobutanon	Fp [°C]	Ausbeute [%]
Propionyl-	2.2.4-Trimethyl-3-morpholino-	38–39	30
Chloracetyl-	2.2-Dimethyl-3-morpholino-4-chlor-	80–81	
Phenoxyacetyl-	2.2-Dimethyl-3-morpholino-4-phenoxy-	112–113	
Acetoxyacetyl-	2.2-Dimethyl-3-morpholino-4-acetoxy-	95–96	50
Phenylacetyl-	2.2-Dimethyl-3-morpholino-4-phenyl-	Kp _{0,4} 83–85	25
Isobutyryl-	2.2.4.4-Tetramethyl-3-morpholino-		
Diäthylacetyl-	2.2-Dimethyl-3-morpholino-4.4-diäthyl-	39–40	25
Diphenylacetyl-	2.2-Dimethyl-3-morpholino-4.4-diphenyl-		

Enamin: 1-Piperidino-isobuten

Phenoxyacetyl-	2.2-Dimethyl-3-piperidino-4-phenoxy-	82–83	78
Isovaleryl-	2.2-Dimethyl-3-piperidino-4-isopropyl-		
Capronsäure-	2.2-Dimethyl-3-piperidino-4-butyl-		
Stearinsäure-	2.2-Dimethyl-3-piperidino-4-hexadecyl-		

Enamin: 1-Pyrrolidino-isobuten

Propionyl-	2.2.4-Trimethyl-3-pyrrolidino-	Kp ₂ 111–113	30
Äthyl-butylacetyl-	2.2-Dimethyl-3-pyrrolidino-4-äthyl-4-butyl-		

Tabelle 1. Synthese von Cyclobutanon-Basen aus Enaminen und Säurechloriden in Gegenwart von Triäthylamin

Aus 1-Piperidino-propen entsteht mit Keten bzw. Acetylchlorid/Triäthylamin 2-Methyl-3-piperidino-cyclobutanon, das schon beim Stehenlassen in ein Gemisch aus 1-Piperidino-1-penten-3-on und 1-Piperidino-2-methyl-butenon übergeht. Analog verhalten sich das mit Propionylchlorid/Triäthylamin gebildete 2.4-Dimethyl-3-piperidino-cyclobutanon, das aus 1-Piperidino-buten und Keten bzw. Acetylchlorid/Triäthyl-