

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

Eingegangen am 17. November 1961 [Z 172]

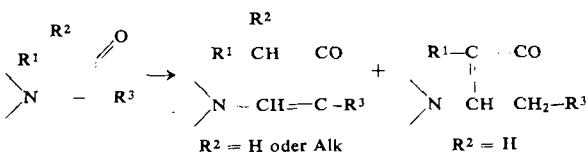
- [1] T. Mukaiyama u. T. Hata, Bull. Chem. Soc. Jap. 34, 99 (1961).  
[2] W. Davies u. W. H. Perkin jr., J. Chem. Soc. (London) 121, 2203 (1922).

### 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 ( $\text{R}_2\text{CH}-\text{COCl}$ ) 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, Acetoxyketen, Chlorketen.



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

#### Enamin: 1-Morpholino-isobuten

Säurechlorid	Cyclobutanon	Fp [°C]	Ausbeute [%]
Propionyl-Chloracetyl-Phenoxyacetyl-Acetoxyacetyl-Phenylacetyl-Isobutyryl-	2.2.4-Trimethyl-3-morpholino- 2.2-Dimethyl-3-morpholino-4-chlor- 2.2-Dimethyl-3-morpholino-4-phenoxy- 2.2-Dimethyl-3-morpholino-4-acetoxy- 2.2-Dimethyl-3-morpholino-4-phenyl- 2.2.4.4-Tetramethyl-3-morpholino-	38–39 80–81 112–113 95–96 Kp <sub>0,4</sub> 83–85	30 53 50
Diäthylacetyl-Diphenylacetyl-	2.2-Dimethyl-3-morpholino-4,4-diäthyl- 2.2-Dimethyl-3-morpholino-4,4-diphenyl-	39–40	25

#### Enamin: 1-Piperidino-isobuten

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

#### Enamin: 1-Pyrrolidino-isobuten

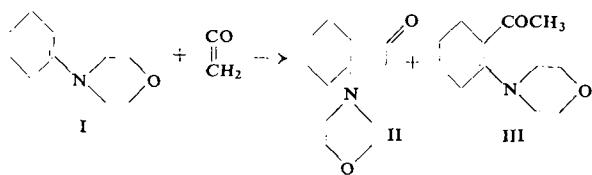
Propionyl-Äthyl-butyl-acetyl-	2.2.4-Trimethyl-3-pyrrolidino- 2.2-Dimethyl-3-pyrrolidino-4-äthyl-4-butyl-	Kp <sub>2</sub> 111–113	30
-------------------------------	---	----------------------------	----

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-butonen 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-

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

Die Ringbasen zeigen im IR-Spektrum eine scharfe Carbonylbande bei 1766–1781 cm<sup>-1</sup>. 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-acetyl-cyclohexen (III), das auch bei der Ringöffnung von II entsteht.



Die enolisierbaren Cyclobutanon-Basen reagieren unter Amin-Eliminierung zu Cyclobutenon-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  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  durch portionsweise Eintragen des letzteren in Wasser darstellen. Zur Herstellung von  $\text{ND}_3$  ist auch die Einwirkung von Wasserdampf auf  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  beschrieben worden [2]. Zur Darstellung größerer Mengen schweren Ammoniaks hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  in Paraffinöl zu suspendieren und schweres Wasser auf diese Suspension einwirken zu lassen. Das Verfahren kann folgendermaßen ausgeführt werden:

125–150 g  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  werden mit 500–600 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup>). 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 Rückfußkühler und ein oder zwei Kühlfallen ( $-25^\circ\text{C}$ ) zurückgehalten. Das  $\text{ND}_3$  wird in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage aufgefangen. Es ist zweckmäßig, ein Überdruckmanometer anzubringen, um plötzliche Druckschwankungen auszugleichen. Geht man von käuflichem  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  aus, so kann das als Verunreinigung auftretende  $\text{PH}_3$  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:

