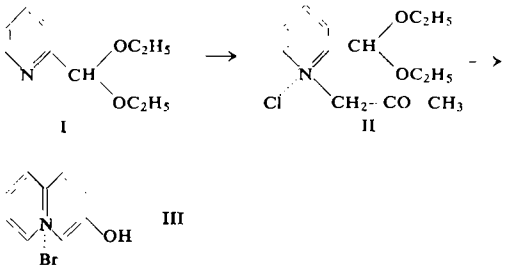
mit Chloraceton zu II (Fp 148 °C, aus Aceton umkrist.) umgesetzt und wird dann durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure zum 3-Hydroxy-dehydrochinolizinium-bromid (III, Fp 251 °C unter Zers., aus Alkohol umkrist.) cyclisiert.



Den UV- und IR-Spektren [1] nach liegt III ausschließlich in der Hydroxyform vor. Das UV-Spektrum (Maxima bei 340 mμ (log ε = 3,92); 330 mμ (log ε = 3,90), 246 mμ (log ε = 4,37); 227 mμ (log ε = 4,39) ist dem des Dehydrochinoliziniumjodids ähnlich.

Die direkte Umsetzung von Pyridin-2-aldehyd mit Chlor- oder Bromaceton gelang nicht.

Eingegangen am 3. September 1962 [Z 341]

[1] Für Aufnahme und Auswertung der Spektren danke ich Dr. *W. Geiger*.

Neue Derivate des 4-Phenyl-4-hydroxy-piperidins [1]

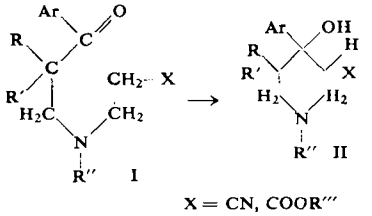
Von Dr. H. Henecka, Dr. G. Aichinger und Dr. W. Schubert

Farbenfabriken Bayer A.-G., Wuppertal-Elberfeld

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. e. h. Dr. h. c. Otto Bayer zum 60. Geburtstag gewidmet

Wie bekannt ist, können die Hydrochloride des Bis-(β-benzoyläthyl)-methylamins und ähnlicher symmetrischer Bis-Mannichbasen mit wäßriger Natronlauge zu 3-Benzoyl-4-phenyl-4-hydroxypiperidinen ringgeschlossen werden [2].

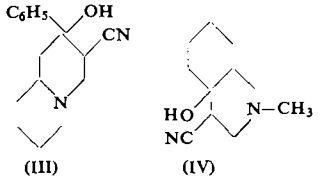
Auf der Suche nach Derivaten des 4-Phenyl-4-hydroxy-piperidins mit einer Carboxylfunktion in 3-Stellung haben wir nun Mannichbasen der allgemeinen Konstitution (I) aufgebaut, die zwar nicht in wäßrigem Medium, wohl aber in inerten Lösungsmitteln mit stark alkalischen Kondensationsmitteln, z. B. in absolutem Äther oder Tetrahydrofuran mit Natriumamid oder Natriumhydrid, zu den gewünschten 4-Phenyl-4-hydroxy-piperidinen (II) cyclisiert werden konnten.



X = CN, COOR‴

Bei der Darstellung der Mannichbasen (I) fanden als CH-acide Komponente Ketone Ar–CO–CHRR′ (z. B. im Phenylkern substituierte oder unsubstituierte Acetophenone, Propiophenon und Isobutyrophenon, außerdem Tetralon-(1) und 2-Methyl-tetralon-(1) (R mit Ar verknüpft)), als Aldehydkomponente Formaldehyd und als Aminkomponente R″HN–CH_2CH_2X am Stickstoff unsubstituierte bzw. N-alkyl- und N-aralkyl-substituierte β-Aminonitrile (X = CN) und β-Aminocarbonsäureester (X = COOR‴) Verwendung. Im Fall X = COOR‴ muß mindestens einer der Substituenten R und R′ eine Alkylgruppe sein, da sich sonst nicht 4-Piperidole, sondern unter innermolekularer Esterkondensation 3-Aroyl-piperidone-(4) bilden [3].

Die Ringschlußreaktion ist keineswegs auf Verbindungen beschränkt, die genau der Formel (I) entsprechen. Durch Addition von Acrylnitril an α-Phenacetylpiperidin und anschließende Cyclisierung haben wir z. B. (III), ausgehend von Cyclohexanon, Formaldehyd und β-Methylamino-propionitril (IV) darstellen können.



(III) (IV)

Eingegangen am 5. September 1962 [Z 339]

[1] DBP.-Anmeldungen F. 33529 IVb/12p 28. 3. 61 und F. 34678 IVd/12p 11. 8. 61.

[2] *C. Mannich* u. *G. Heilner*, Ber. dtsch. chem. Ges. *55*, 356 (1922); *J. T. Plati* u. *W. Wenner*, J. org. Chemistry *14*, 543 (1949); *J. T. Plati, R. A. Schmidt* u. *W. Wenner*, J. org. Chemistry *14*, 873 (1949).

[3] *E. van Heyninger*, J. Amer. chem. Soc. *80*, 156 (1958).

Silyltriazide

Von Dr. W. Sundermeyer

Anorganisch-wissenschaftliches Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Dr. e.h. Dr. h.c. Otto Bayer zum 60. Geburtstag gewidmet

Phenyltriazidosilan (I) konnte quantitativ durch Umsetzung von Phenyltrichlorsilan mit Trimethylazidosilan erhalten werden.

$$C_6H_5SiCl_3 + 3\,(CH_3)_3SiN_3 \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\mathrm{I}}{C_6H_5Si(N_3)_3} + 3\,(CH_3)_3SiCl$$

I ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei 62,5–63,5 °C/0,01 Torr ohne Zersetzung siedet.

Nach einer kürzlich beschriebenen Methode [1] wurde auch Methyltrichlorsilan mit Natriumazid umgesetzt.

$$CH_3SiCl_3 + 3\,NaN_3 \rightarrow \underset{\mathrm{II}}{CH_3Si(N_3)_3},\ \underset{\mathrm{III}}{CH_3Si(N_3)_2Cl},\ \underset{\mathrm{IV}}{CH_3SiN_3Cl_2}$$

Entgegen allen bisherigen Erfahrungen wurden auch die partiell pseudohalogen-substituierten Verbindungen erhalten. Methylazido-dichlorsilan (IV) wurde in Substanz isoliert (Kp = 100,5 °C; Molgewichtsbestimmung, Analyse). II und III konnten in dem bis 200 °C ausdestillierten Sumpf durch Aufnahme des Massenspektrums nachgewiesen werden. Beim Versuch, II und III durch Destillation zu trennen (III, Kp ca. 70 °C/20 Torr) kam es zu einer brisanten Explosion, die auf die Anreicherung von II zurückzuführen sein dürfte. Die unerwartete Beständigkeit der Silylazide findet hier ihre Grenze. Vor der Isolierung von II und III unter Normalbedingungen muß daher gewarnt werden.

Eingegangen am 10. September 1962 [Z 345]

[1] *W. Sundermeyer*, Angew. Chem. *74*, 717 (1962).