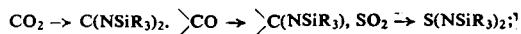
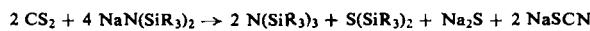


Mit Nichtmetallhalogeniden anderer Elemente setzt sich  $\text{NaN}(\text{SiR}_3)_2$  teils unter  $\text{NaX}$ -, teils unter  $\text{R}_3\text{SiX}$ -Abspaltung um, so daß oft komplizierte Reaktionsgemische entstehen. Isoliert werden konnten aus den Umsetzungen ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) mit  $\text{J}_2$ :  $\text{JN}(\text{SiR}_3)_2$  ( $\text{Kp}_{16} = 83^\circ\text{C}$ ; nicht ganz rein), mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ :  $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NS}-\text{J}_2]$ , mit  $\text{SCl}_2$ :  $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{S}$  und  $(\text{R}_3\text{SiN})_2\text{S}$ , mit  $\text{PCl}_3$ : Polymere der angenäherten Zusammensetzung  $[(\text{R}_3\text{Si})\text{NP}(\text{Cl})]_x$ , mit  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : bei stark exothermer Reaktion u. a.  $\text{C}$ , mit  $\text{COCl}_2$ : Carbodiimide  $(\text{R}_3\text{SiN})_2\text{C}$ , mit  $\text{SnCl}_4$ : Gemische von  $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NSnCl}_3$ ,  $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{SnCl}_2$  und  $[\text{R}_3\text{SiN}(\text{SnCl}_2)]_x$ , mit  $\text{HgBr}_2$ : neben  $\text{Hg}$  eine flüchtige, sehr empfindliche  $\text{HgNSi}$ -Verbindung. Oxo-Nichtmetallverbindungen mit kovalenter Sauerstoff-Nichtmetall-Doppelbindung tauschen bei Umsetzung mit  $\text{NaN}(\text{SiR}_3)_2$  O gegen  $\text{NSiR}_3$ -Gruppen aus:



dagegen reagiert  $\text{CS}_2$  gemäß



$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHSiR}'_3$  wird nach Metallierung mit  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  durch nachfolgende Oxydation mit  $\text{Br}_2$  zu tiefblauen, flüssigen und destillierbaren, aber sehr feuchtigkeitsempfindlichen Silyl-phenyl-diazenen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{SiR}'_3$  umgewandelt. [VB 660]

## Cycloadditionen mit Enaminen

G. Opitz, Tübingen

Organisch-chemisches Kolloquium der TH Aachen  
am 20. November 1962

Durch Cycloaddition von Keten bzw. in situ erzeugten Aldo- und Ketoketenen an Enamine [1] wurden weitere Derivate des 3-Amino-cyclobutanons dargestellt. Zum Strukturbeweis dienten „Synthesen über Kreuz“. Z. B. erhält man 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-4,4-pentamethylen-cyclobutanon einerseits aus 1-Pyrrolidino-isobuten und Cyclohexancarbonsäure-chlorid (72%), andererseits aus Pyrrolidinomethylencyclohexan und Isobutyrylchlorid (81%). Die Struktur der aus enolisierbaren Cyclobutanon-Basen durch thermische Ringöffnung entstehenden Produkte ließ sich durch Vergleichssynthesen beweisen. Mit überschüssigem Keten wurden aus den Ringöffnungsprodukten substituierte  $\alpha$ -Pyrone erhalten [2].

Dihydropyran-Basen [3] konnten nun auch aus  $\beta,\beta$ -disubstituierten Vinylaminen und Acrolein dargestellt werden. Aus 1-Pyrrolidino-2-äthyl-hexen und Acrolein entstand durch Dien-Synthese und anschließende Umlagerung 2-Butyl-2-äthyl-penten-(4)-al. Saure Hydrolyse der Dihydropyran-Basen bzw. ihrer Umlagerungsprodukte führte zu  $\alpha,\alpha$ -disubstituierten Glutardialdehyden.

Die Synthese von Derivaten des 3-Amino-trimethylsulfons aus Enaminen und aliphatischen Sulfochloriden in Gegenwart von Triäthylamin [4] gelingt mit  $\text{RCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$  ( $\text{R}=\text{H}$ , Alkyl, Aryl), aber nicht mit  $\text{R}_2\text{CHSO}_2\text{Cl}$  ( $\text{R}=\text{Alkyl}$ ). 1-Pyrrolidino-isobuten liefert mit Mesylchlorid in guter, mit Diazomethan und  $\text{SO}_2$  in schlechter Ausbeute 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-trimethylsulfon. Die Struktur der thermisch erstaunlich stabilen Vierring-Basen folgt u. a. aus Synthesen über Kreuz: 2-Äthyl-3-morpholino-4-benzyl-trimethylsulfon entsteht einerseits aus 1-Morpholino-buten und  $\beta$ -Phenyl-äthansulfochlorid, andererseits aus 1-Morpholino-3-phenyl-propen und Propan-1-sulfochlorid als Diastereomengemisch. [VB 664]

[1] G. Opitz, M. Kleemann u. F. Zimmermann, Angew. Chem. 74, 32 (1962).

[2] Vgl. G. A. Berchtold et al., J. org. Chemistry 26, 4776 (1961).

[3] G. Opitz u. I. Löschmann, Angew. Chem. 72, 523 (1960).

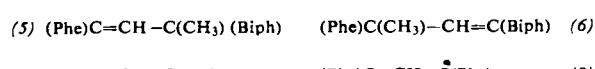
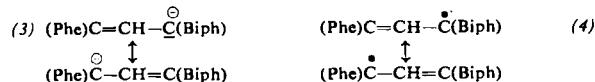
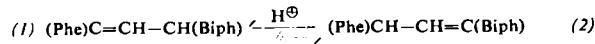
[4] G. Opitz u. H. Adolph, Angew. Chem. 74, 77 (1962).

## Anionen und freie Radikale acider Kohlenwasserstoffe und ihrer Aza-Isologen

Richard Kuhn, Heidelberg

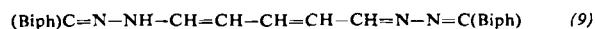
GDCh-Ortsverband Berlin, 26. November 1962

Der Ersatz eines Fluoren-Restes im aciden Bis-biphenyl- $\alpha$ -propen durch den Rest des 4H-Cyclopenta[def]phenanthrens liefert die beiden Isomeren (1) ( $\text{Fp} = 252-254^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\max_1} = 376 \mu\text{m}$ ) und (2) ( $\text{Fp} = 196-197^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\max_1} = 346 \mu\text{m}$ ) (F. A. Neugebauer). Säuren lagern (2) in (1) um. (1) und (2) liefern mit Basen das identische rote Anion (3) ( $\lambda_{\max_1} = 555 \mu\text{m}$ ), das beim Neutralisieren jeweils (1) und (2) im Verhältnis ca. 1:1 ergibt [1].



Die Methylierung von (1) und (2) führt über das identische Anion (3) zu (5) ( $\text{Fp} = 207-208^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\max_1} = 380 \mu\text{m}$ , ca. 56 % Ausb.) und zu (6) ( $\text{Fp} = 245-247^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\max_1} = 348 \mu\text{m}$ , ca. 28 % Ausb.). Die Entladung des Anions (3) ergibt ein Gemisch dimerer Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_{58}\text{H}_{34}$ , die in Lösung schwach in orangefarbene Radikale (4) ( $\lambda_{\max_1} = 515 \mu\text{m}$ ) dissoziieren. Orangefarbene, nahezu sauerstoff-unempfindliche Radikale (8) liefern auch die Dissoziation des dimeren Kohlenwasserstoffes  $\text{C}_{62}\text{H}_{34}$  ( $\text{Fp} = 282-285^\circ\text{C}$ ), der bei der Entladung des roten Anions ( $\lambda_{\max_1} = 555 \mu\text{m}$ ) von (7) ( $\text{Fp} = 276-277^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\max_1} = 376 \mu\text{m}$ ) erhalten wird (ESR-Spektren, K. H. Haussler).

Das aus Fluorenhydraron und Glutacondialdehyd erhaltenen rote (9) ( $\text{Fp} = 147-148^\circ\text{C}$ ) gibt ein grünes Anion; seine Dissoziationskonstante übertrifft aber nicht diejenigen der bereits beschriebenen [2] Aza-Isologen.



[VB 671]

## Heterogene Isotopenaustauschreaktionen

R. Haul, Bonn

GDCh-Ortsverband Hannover, am 15. November 1962

Unter dem gemeinsamen Gesichtspunkt der heterogenen Isotopenaustauschreaktionen wurden drei Beispiele näher erörtert:

a)  $^{18}\text{O}$ -Austausch zwischen Sauerstoff und Oxyden [3];

b) Austausch von  $^{13}\text{C}$ -markiertem  $\text{CO}_2$  zwischen Gas- und Adsorptionsphase (c)  $\text{H/D}$ -Austausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak in Gegenwart heterogener Katalysatoren [4].

b) interessiert im Zusammenhang mit Fragen des Stofftransports in porösen Medien. Als Modellsystem wird ein Preßling aus Aerosil verwendet. In einer Versuchsreihe (A) wird aus Messungen von Adsorptionsgeschwindigkeiten mit Hilfe

[1] Phe = 4,5-Phenanthrylen, Biph = Biphenylen.

[2] R. Kuhn, Angew. Chem. 74, 721 (1962).

[3] Vgl. R. Haul u. G. Dümbgen, Z. Elektrochem. 66, 636 (1962).

[4] R. Haul u. D. Blennemann, J. Catalysis (im Druck).