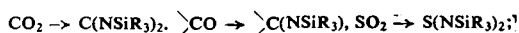
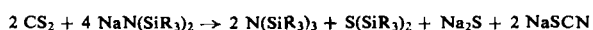


Mit Nichtmetallhalogeniden anderer Elemente setzt sich $\text{NaN}(\text{SiR}_3)_2$ teils unter NaX -, teils unter R_3SiX -Abspaltung um, so daß oft komplizierte Reaktionsgemische entstehen. Isoliert werden konnten aus den Umsetzungen ($\text{R}=\text{CH}_3$) mit $\text{J}_2:\text{JN}(\text{SiR}_3)_2$ ($\text{Kp}_{16} = 83^\circ\text{C}$; nicht ganz rein), mit S_2Cl_2 : $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NS}-]_2$, mit SCl_2 : $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{S}$ und $(\text{R}_3\text{SiN})_2\text{S}$, mit PCl_3 : Polymere der angenäherten Zusammensetzung $[(\text{R}_3\text{Si})\text{NP}(\text{Cl})]_x$, mit CCl_4 , CHCl_3 oder CH_2Cl_2 : bei stark exothermer Reaktion u. a. C, mit COCl_2 : Carbodiimide $(\text{R}_3\text{SiN})_2\text{C}$, mit 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 $[\text{R}_3\text{SiNSnCl}_2]_x$, mit HgBr_2 : neben Hg eine flüchtige, sehr empfindliche HgNSi -Verbindung.

Oxo-Nichtmetallverbindungen mit kovalenter Sauerstoff-Nichtmetall-Doppelbindung tauschen bei Umsetzung mit $\text{NaN}(\text{SiR}_3)_2$ O gegen NSiR_3 -Gruppen aus:



dagegen reagiert CS_2 gemäß



$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHSiR}'_3$ wird nach Metallierung mit LiC_6H_5 durch nachfolgende Oxydation mit Br_2 zu tiefblauen, flüssigen und destillierbaren, aber sehr feuchtigkeitsempfindlichen Silylphenyl-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 Cyclohexancarbonsäurechlorid (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 α -Pyrone erhalten [2].

Dihydropyran-Basen [3] konnten nun auch aus β,β -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 α,α -disubstituierten Glutarialdehyden.

Die Synthese von Derivaten des 3-Amino-trimethylensulfons 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 SO_2 in schlechter Ausbeute 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-trimethylensulfon. Die Struktur der thermisch erstaunlich stabilen Vierring-Basen folgt u. a. aus Synthesen über Kreuz: 2-Äthyl-3-morpholino-4-benzyl-trimethylensulfon entsteht einerseits aus 1-Morpholino-buten und β -Phenyl-äthansulfochlorid, andererseits aus 1-Morpholino-3-phenyl-propen und Propan-1-sulfochlorid als Diastereomerenmisch.

[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).

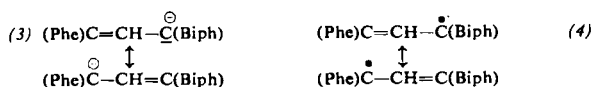
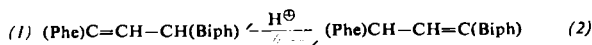
[4] G. Opitz u. H. Adolph, Angew. Chem. 74, 77 (1962).

Anionen und freie Radikale acider Kohlenwasserstoffe und ihrer Aza-Isologen

Richard Kuhn, Heidelberg

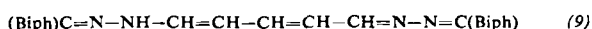
GDCh-Ortsverband Berlin, 26. November 1962

Der Ersatz eines Fluoren-Restes im aciden Bis-biphenylen-propen durch den Rest des 4H-Cyclopenta[def]phenanthrens liefert die beiden Isomeren (1) ($\text{Fp } 252-254^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}_1} = 376 \text{ m}\mu$) und (2) ($\text{Fp } 196-197^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}_1} = 346 \text{ m}\mu$) (F. A. Neugebauer). Säuren lagern (2) in (1) um. (1) und (2) liefern mit Basen das identische rote Anion (3) ($\lambda_{\text{max}_1} = 555 \text{ m}\mu$), 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) ($\text{Fp } 207-208^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}_1} = 380 \text{ m}\mu$, ca. 56 % Ausb.) und zu (6) ($\text{Fp } 245-247^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}_1} = 348 \text{ m}\mu$, 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) ($\lambda_{\text{max}_1} = 515 \text{ m}\mu$) dissoziieren. Orangefarbene, nahezu sauerstoff-unempfindliche Radikale (8) liefert 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 ($\lambda_{\text{max}_1} = 555 \text{ m}\mu$) von (7) ($\text{Fp } 276-277^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}_1} = 376 \text{ m}\mu$) erhalten wird (ESR-Spektren, K. H. Hausser).

Das aus Fluorenonhydrazon und Glutacondialdehyd erhaltene 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}O -Austausch zwischen Sauerstoff und Oxyden [3];

b) Austausch von ^{13}C -markiertem CO_2 zwischen Gas- und Adsorptionsphase (c) H/D-Austausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak in Gegenwart heterogener Katalysatoren [4].

b) interessiert im Zusammenhang mit Fragen des Stofftransportes 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).