

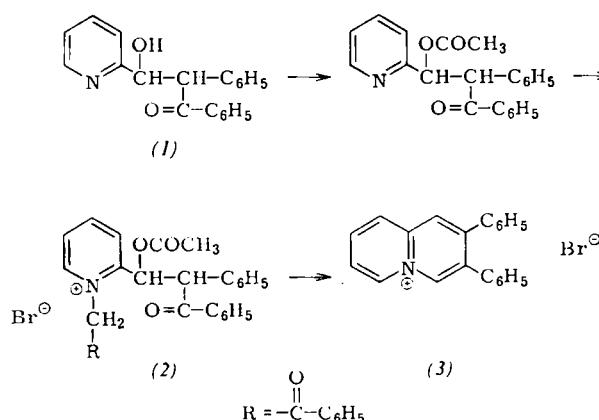
Zur Synthese des Dehydrochinolizinium-Systems

Von Prof. Dr. O. Westphal und Dipl.-Chem. G. Feix

Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

1,2-Diketone lassen sich leicht mit N-Methylen- α -picoliniumsalzen zu Dehydrochinolizinium-Derivaten kondensieren [1]. Dabei stellt die eine Komponente die beiden zum Ringschluß benötigten Oxogruppen, die andere liefert die beiden aktivierte Methylengruppen. Wir verwenden nun zwei Reaktionspartner, die beide sowohl eine Oxo-Funktion als auch eine aktivierte Methylengruppe tragen, so daß, von N-Methylen-pyridinium(2)-aldehyd ausgehend, Monooxoverbindungen zur Synthese des Dehydrochinolizinium-Systems [2] benutzt werden können.

Das aus Pyridin(2)-aldehyd und Desoxybenzoin gebildete (1,3)-Ketol (1) wurde verestert, mit Bromacetophenon zum quartären Ammoniumsalz (2) umgesetzt, und dieses anschließend mit Dibutylamin in siedendem Aceton zu 2,3-Diphenyl-dehydrochinoliziniumbromid (3) kondensiert. Dabei wird, wie auch bei der oben genannten Synthese [1] der aktiverende Rest R als Benzoësäure abgespalten. Die Ausbeuten der einzelnen Reaktionsstufen liegen zwischen 65 und 80 %



(3) ist nach Schmelzpunkt (284–285 °C), Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum identisch mit der aus Benzil und N-Carbäthoxy-(α)picoliniumbromid gewonnenen Verbindung [3].

Eingegangen am 19. November 1962 [Z 398]

[1] O. Westphal, K. Jann u. W. Heße, Arch. Pharmac. 294/66, 37 (1961).

[2] Vgl. auch E. Schraufstätter, Angew. Chem. 74, 874 (1962).

[3] K. Jann, Dissertation, Freiburg i. Br. 1958.

Dimerisierung des Chromons

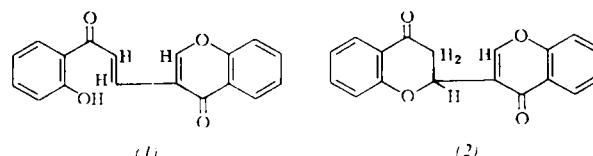
Von Prof. Dr. A. Schönberg und Dr. E. Singer

Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften
der Technischen Universität Berlin

Wird Chromon in absolutem Äther bei Raumtemperatur der Einwirkung von Natriumäthylat ausgesetzt und das Reaktionsprodukt mit verd. Essigsäure zersetzt, so bildet sich das gelbe α -(Chromonyl-3)- β -salicoyl-äthylen (1) vom Fp = 173 bis 174 °C. (1) gibt eine Eisen(III)-chlorid-Reaktion und liefert mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Medium Salicylsäure. Durch Behandeln von (1) mit konz. Schwefelsäure in Eisessig erhält man das farblose 2-(Chromonyl-3)-chromanon (2) (Fp = 154–155 °C). Die Umwandlung ist reversibel.

(2) zeigt im IR-Spektrum zwei Carbonylbanden bei 1685/cm (vgl. Flavanon $\nu_{\text{C=O}} = 1680/\text{cm}$) und bei 1638/cm (vgl. 3-Methylchromon $\nu_{\text{C=O}} = 1640/\text{cm}$). Die NMR-Spektren von (1) und (2) sind in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.

Dimere Chromone vom Typ (1) erhielten wir auch aus 6-Methylchromon und 7,8-Benzochromon.



Alle Angaben über IR-Spektren beziehen sich auf Substanzen in kristallisiertem Zustand (KBr-Preßling).

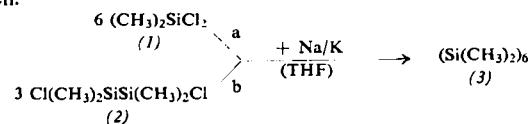
Eingegangen am 10. Dezember 1962 [Z 418]

Dodecamethyl-cyclohexasilan [1]

Von Dr. U. Graf zu Stolberg [*]

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Natrium soll mit Dimethyldichlorsilan (1) im Autoklaven neben $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_x$ etwas Dodecamethyl-cyclohexasilan (3) geben [2]. Unter ähnlichen Bedingungen fanden wir nur polymere Verbindungen. (3) kann jedoch durch Umsetzung von (1) oder Tetramethyldichlor-disilan (2) [3] mit Na/K-Legierung in Tetrahydrofuran in hoher Ausbeute dargestellt werden.



Reaktion a findet spontan statt, wenn (1) zu einer Suspension von Na/K-Legierung in reinstem THF zugetropft wird (Verdünnungsprinzip). 138 g (1) ergaben 50 g (81 %) (3) und 8 g (13 %) unlösliche höhermolekulare Substanzen. Reaktion b verläuft selbst bei dreitägigem Kochen unter Rückfluß nicht vollständig; als einziges Produkt wurde (3) in 31 % Ausbeute erhalten.

(3) (aus Methanol lange farblose Nadeln, Fp ~ 140 °C, scharfer Umwandlungspunkt 74,5 °C) sublimiert ab 120 °C. Die Formel wurde u. a. durch das Protonenresonanz-Spektrum bestätigt. (3) gibt nur ein Signal bei $-10,0$ cps (TMS als interner Standard), n-Tetradecamethyl-hexasilan dagegen zwei bei $-7,5$ für die mittleren und bei $-5,3$ für die endständigen Methylgruppen. Jod gibt mit (3) (Molverhältnis 1:1) als Hauptprodukt (1,6)-Dijod-decamethyl-cyclohexasilan ($\text{Kp}_2 = 185$ °C). (3) wird in THF von Na/K-Legierung langsam unter Bildung löslicher Alkalimetall-silanyle gespalten; wird die klare orangefarbene Lösung zu Trimethylchlorosilan in THF gegeben, so lassen sich gaschromatographisch neben (3) die geradkettigen Methylpolysilane $\text{Si}_n\text{Me}_{2n-2}$ von $n=2$ bis $n=5$ nachweisen. Eine Spaltung der Si–Si-Bindungen durch Alkalimetalle ist bei einem rein aliphatisch substituierten Polysilan bisher nicht gelungen; (3) ist das erste Beispiel.

Eingegangen am 13. Dezember 1962 [Z 421]

[*] Anschrift: Central Research Department, Experimental Station, E. I. Du Pont De Nemours & Co., Wilmington 98, Del., USA.

[1] 2. Mitteilung über Methylpolysilane. 1. Mitteil.: Angew. Chem. 74, 696 (1962).

[2] C. A. Burkhardt, J. Amer. chem. Soc. 71, 963 (1949).

[3] M. Kumada et al., J. org. Chemistry 21, 1264 (1956).