

o-Chinone als Keten-Fänger

Von Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. W. Radt

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Ketene addieren o-Chinone in der Kälte zu cyclischen Lactonen [1]. Diese Reaktion eignet sich dazu, Ketene, die bei der Thermolyse von o-Chinondiaziden und Diazoketenen als unbeständige Zwischenverbindungen auftreten, abzufangen. Auch die gewöhnlich nicht herstellbaren Aldoketene können an die o-Chinone angelagert werden. Die in Tabelle I aufgeführten Diazocarbonyl-Verbindungen wurden mit Tetrachlor-o-chinon zu den entsprechenden Lactonen umgesetzt.

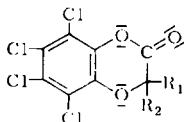


Tabelle 1

o-Chinondiazid	Lacton-Fp
Phenanthrenchinondiazid	307 °C
Chrysanthrenchinondiazid	306–308 °C
2-Nitrophenanthrenchinond.	310–312 °C
Benzoyldiazomethan	185–187 °C

Verwendet man an Stelle von Tetrachlor-o-chinon das reaktionsfähigeres Tetrabrom-o-chinon, so wird das aus dem o-Chinondiazid unter Stickstoff - Abspaltung entstehende Rumpfmolekül schon vor der „Wolfschen Umlagerung“ zum

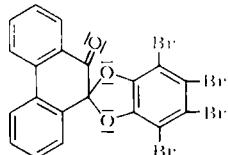


Tabelle 2

o-Chinondiazid	Chinonacetal-Fp
Phenanthrenchinondiazid	280–282 °C
Chrysanthrenchinondiazid	304–305 °C

Keten zu den in Tabelle 2 aufgeführten Chinonacetalen abgefangen, die im Gegensatz zu den farblosen Lactonen intensiv gelb sind. Ihre Konstitution wurde durch saure Hydrolyse zu den Ausgangschinonen bewiesen.

Eingegangen am 7. Mai 1963 [Z 504]

[1] L. Horner, E. Spietschka u. A. Gross, Liebigs Ann. Chem. 573, 17 (1951).

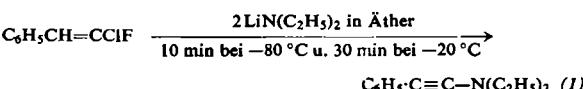
Synthese substituierter Acetylen-Verbindungen

Heterosubstituierte Acetylene V

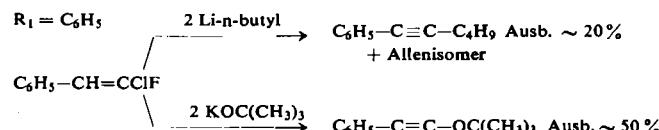
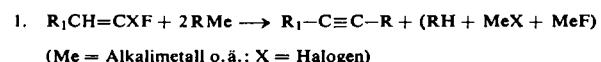
Von Dr. H. G. Viehe [1]

Union Carbide European Research Associates, Brüssel

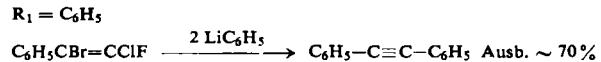
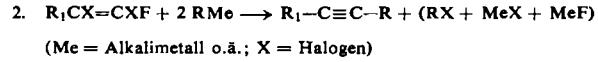
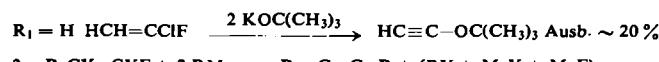
Die Darstellung des Inamins (1) in 86 % Reinausbeute erschließt nicht nur diese sonst wenig zugängliche Stoffklasse [2], sondern auch eine allgemeine Synthesemethode von mono- und disubstituierten Acetylenverbindungen.



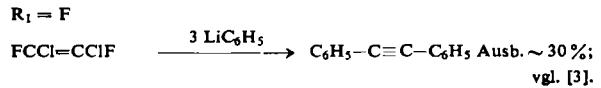
Die Elementaranalyse und das IR-Spektrum beweisen die Struktur von (1) übereinstimmend mit den Angaben nach [2]. Nach diesem aus der letzten Mitteilung gefolgerten Reaktionsprinzip gelang nach Anpassung der Reaktionsbedingungen die Darstellung weiterer heterosubstituierter Acetylene; die angegebenen Ausbeuten entstammen Erstversuchen und sind verbessungsfähig.



Analog reagieren Phenyl- und Methylolithium in schlechten Ausbeuten.



Phenylmagnesiumbromid liefert hier nur Spuren Tolan, während Phenyl- und Methylolithium glatt reagieren.



Eingegangen am 2. Januar 1963 [Z 519]

Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht.

[1] 4. Mitteil.: H. G. Viehe u. E. Franchimont, Chem. Ber. 95, 319 (1962).

[2] V. Wolf u. F. Kowitz, Liebigs Ann. Chem. 638, 33 (1960).

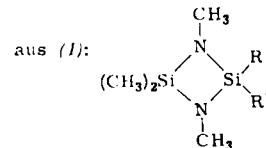
[3] D. Seyferth, D. E. Welch u. G. Raab, J. Amer. chem. Soc. 84, 4267 (1962).

Über N-methylsubstituierte Cyclosilazane

Von Dr. K. Lienhard und Prof. Dr. E. G. Rochow

Harvard University, Department of Chemistry,
Cambridge, Massachusetts (USA)

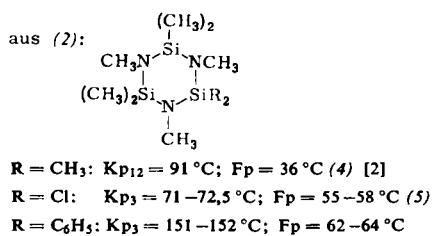
Die aus Methylamin und Dimethyldichlorsilan erhältlichen Verbindungen Bis-methylamino-dimethylsilan und α,ω -Bis-methylamino-pentamethylsilazan [1] ergeben mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ $\text{LiN}(\text{CH}_3)-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Li}$ (1) bzw. $\text{LiN}(\text{CH}_3)-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{NCH}_3\text{Li}$ (2). Wir fanden, daß (1) und (2) mit Chlorsilanen vom Typ SiCl_2 N-methylsubstituierte Cyclosilazane liefern. Bisher konnten wir darstellen:



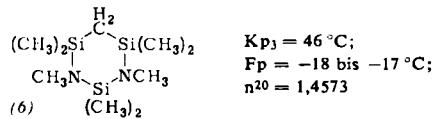
$\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3: K_{p51} = 52-52,5^\circ\text{C}; F_p = 16-17^\circ\text{C}; n^{20} = 1,4210 \quad (3)$

$\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5: K_{p3} = 69,5-71^\circ\text{C}; n^{20} = 1,4932$

$\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5: K_{p4} = 143-144^\circ\text{C}; n^{20} = 1,5460$



(5) entsteht auch bei Anwendung von zwei Äquivalenten (2) pro $SiCl_4$. (3) läßt sich mit Katalysatoren wie NH_4Br in (4) umwandeln, während (4) auch unter verschärften Reaktionsbedingungen unverändert bleibt. Desgleichen reagiert (3) mit H_2O und CH_3OH weit heftiger als (4). Im IR-Spektrum der Cyclodisilazane ist die Bande $\nu_{as}(SiNSi)$ gegenüber der entspr. Bande beim Cyclotrisilazan um $70 - 80\text{ cm}^{-1}$ nach niedrigeren Frequenzen verschoben. Dies bedeutet, daß die SiN-Bindung hier durch den erzwungenen kleineren Valenzwinkel und der hierdurch bedingten Verminderung des $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungsanteils geschwächt ist.



(6) wurde aus (1) und $BrSi(CH_3)_2-CH_2-Si(CH_3)_2Br$ (7) [3] ($K_{p27} = 102 - 103^\circ C$) erhalten. In (6) ist die geschlossene Resonanz der Stickstoff- π -Elektronen mit den d-Orbitalen des Si, die man in den Cyclotrisilazanen annimmt, durch die CH_2 -Gruppe unterbrochen. Dennoch ist (6) gegenüber katalytischen Mengen NH_4Br ebenso beständig wie (4).

Von den dargestellten Verbindungen wurden außer den IR-Spektren auch die NMR-Spektren aufgenommen und die τ -Werte der chemischen Verschiebung der Protonenresonanz ermittelt.

Eingegangen am 5. April 1963 [Z 486]

[1] E. Larson u. B. Smith, Acta chem. scand. 3, 487 (1949).

[2] (4) wurde erstmals von Th. W. Ray u. R. E. Burks, Jr. beschrieben; vgl. Annual Report, Southern Research Institute, Birmingham, Alabama, 20. Februar 1961, S. 23.

[3] (7) wurde dargestellt durch Kondensation des nach G. Fritz u. H. Burdt, Z. anorg. allg. Chem. 314, 51 (1962), erhaltenen $C_6H_5(CH_3)_2SiCH_2Li$ mit $C_6H_5(CH_3)_2SiCl$ und anschließende Spaltung der Si-Phenyl-Bindungen mit Br_2 .

Photoisomerisierung von 1,3-Cyclohexadienen. II.

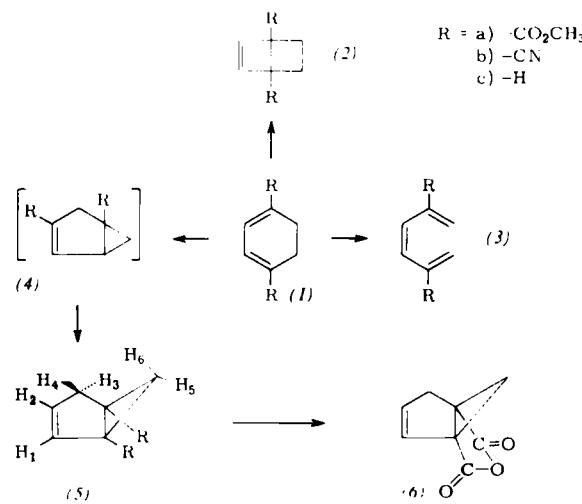
Von Dozent Dr. H. Prinzbach und
Dipl.-Chem. J. H. Hartenstein

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Die intramolekulare CH_2N_2 -sensibilisierte Photoisomerisierung des Cyclohexadien-diesters (1a) in das Bicyclo-[2.2.0]-Derivat (2a) [1] wird nicht durch spezifische geometrische oder optische Eigenschaften der Estergruppe bedingt: Unter denselben Bedingungen liefert auch die Bestrahlung einer ätherischen Lösung des Dinitrils (1b) λ_{max} (Äthanol) $306\text{ m}\mu$ ϵ : 11100 ; $296\text{ m}\mu$ ϵ : 11150 ; im PR-Spektrum je ein Singulett bei $\tau = 3,25$ (2 Protonen) und $\tau = 7,45$ (4 Protonen) in Gegenwart von CH_2N_2 das Bicyclo-[2.2.0]-hexen (2b) in ca. 70% Ausbeute (farbloses Öl, $K_{p0,001} = 90 - 91^\circ C$; bei $220\text{ m}\mu$ nurmehr Endabsorption; PR-Spektrum: ein Singulett bei $\tau = 4,63$ und ein A_2B_2 -Multiplett bei $\tau = 8,57$; im IR-Spektrum liegt $\delta = C-H$ des Cyclobutens bei 741 cm^{-1} [2].

Unterschiedliches Verhalten zeigen (1a) und (1b) hingegen bei der unsensibilisierten Bestrahlung (Hg-Hochdruckbrenner Q 81 Hanau): Während (1b) Ringöffnung zu dem nur in Lösung beständigen Hexatrien (3b) erfährt (λ_{max} 260, 252, 247 μ), gibt (1a) neben einem sterisch nicht einheitlichen Dimeren ($F_p = 184 - 189^\circ C$) in ca. 20 - 25% Ausbeute ein monomeres Photoprodukt, dem wir die Struktur des Bicyclo-

[3.1.0]-hexen-Derivates (5a) zuordnen [nur Endabsorption bei $220\text{ m}\mu$ (ϵ : 1700), Cyclopropanringdeformationsschwingung bei 1020 cm^{-1} , im PR-Spektrum für H_1 , H_2 , H_3 und H_4 je zwei Triplets ($\tau = 3,98$; $4,07 - 4,42$; $4,51 - 6,61$; $6,90 - 7,40$; $7,69$ $J_{12} = 6,0\text{ Hz}$; $J_{13} \simeq J_{23} \simeq J_{14} \simeq J_{24} \simeq 1,9\text{ Hz}$], für H_5 und H_6 je ein Dublett ($\tau = 7,58$ und $9,18$; $J = 4,0\text{ Hz}$), sowie das CH_3O -Singulett ($\tau = 6,33$]. Der Diester (5a) läßt sich



in die Dicarbonsäure und in das tricyclische Anhydrid (6) überführen. Die Bestrahlung von (1a) unter Bedingungen, die eine Anregung des chromophoren Systems in (4a) ausschließen, hat bislang keinen Hinweis auf das intermedäre Auftreten von (4a) erbracht [3]. Wir müssen annehmen, daß die Reorganisation des angeregten Zustandes von (1a) nach (5a) direkt eintritt. Bezeichnenderweise ist CH_2N_2 als Sensibilisator für die Valenzisomerisierung des unsubstituierten Cyclohexadiens (1c) wirkungslos. Wie bei der unsensibilisierten Bestrahlung wird (1c) zum Hexatrien geöffnet [4]. Möglicherweise ist eine Aktivierung der Doppelbindungen im Cyclohexadien-1,3 durch elektronegative Substituenten Voraussetzung für die sensibilisierende Wirkung des Diazomethans.

Eingegangen am 16. Mai 1963 [Z 509]

[1] H. Prinzbach u. J. H. Hartenstein, Angew. Chem. 74, 651 (1962).

[2] W. G. Dauben u. R. L. Cargill, Tetrahedron 12, 186 (1961).

[3] H. Prinzbach u. H. Hagemann, unveröffentlicht.

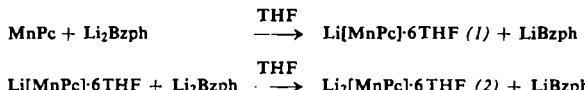
[4] D. H. R. Barton, Helv. chim. Acta 42, 2604 (1959); R. J. de Kock, N. G. Minnaard u. E. Havinga, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 79, 922 (1960).

Lithium-phthalocyaninato-manganat(I) und (0)

Von Dr. R. Taube und cand. chem. H. Munke

Institut für Anorganische Chemie der Universität Greifswald

Manganphthalocyanin (MnPc) und eine Lösung von Dilithiumbenzophenon (Li_2Bzph) in Tetrahydrofuran (THF) ergeben unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß nach



(1) als hellgrüne und (2) als dunkelgrüne Kristalle. Sie geben beim thermischen Abbau im Vakuum das Tetrahydrofuran quantitativ ab und zersetzen sich an der Luft sofort unter Dunkelfärbung und Tetrahydrofuran-Abspaltung. Außer in Tetrahydrofuran lösen sie sich auch in Acetonitril mit intensiv violetter Farbe. Jod in Tetrahydrofuran oxydiert quantitativ zu LiJ und $MnPcJ$.

Der Ionen-Charakter von (1) und (2) wurde durch Überführungsversuche in Acetonitril bewiesen. Die bei $293^\circ K$