

## 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 Diazoketonen 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.

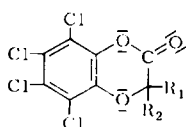
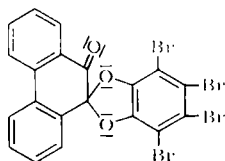


Tabelle 1

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

Verwendet man an Stelle von Tetrachlor-o-chinon das reaktionsfähigere 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
Chrysenchinondiazid	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).

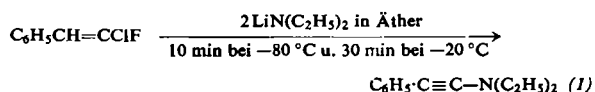
## Synthese substituierter Acetylen-Verbindungen

## Heterosubstituierte Acetylene V

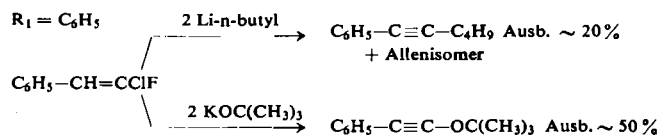
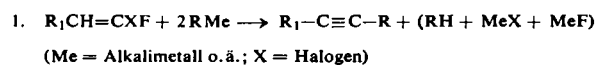
Von Dr. H. G. Viehe [1]

**Union Carbide European Research Associates, Brüssel**

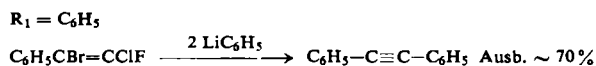
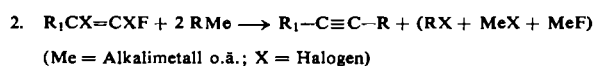
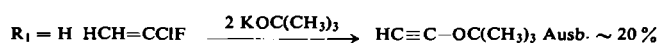
Die Darstellung des Inamins (1) in 86 % Reinausbeute erschließt nicht nur diese sonst wenig zugängliche Stoffklasse [2], sondern auch eine allgemeine Synthesemethode von mono- und disubstituierten Acetylenverbindungen.



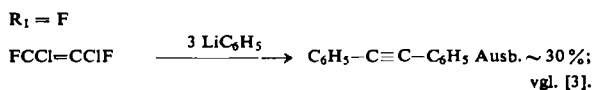
Die Elementaranalyse und das IR-Spektrum beweisen die Struktur von (1) übereinstimmend mit den Angaben nach [2]. Nach diesem aus der letzten Mitteilung gefolgerten Reaktionsprinzip gelang nach Anpassung der Reaktionsbedingungen die Darstellung weiterer heterosubstituierter Acetylene; die angegebenen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



Analog reagieren Phenyl- und Methyllithium in schlechten Ausbeuten.



Phenylmagnesiumbromid liefert hier nur Spuren Tolan, während Phenyl- und Methyllithium 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).

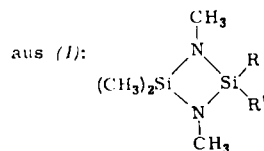
[3] D. Seyferth, D. E. Welch u. G. Raab, J. Amer. chem. Soc. 84, 4267 (1962).

## Über N-methylsubstituierte Cyclosilazane

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

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

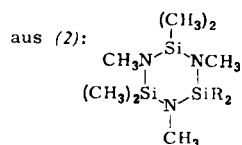
Die aus Methylamin und Dimethyldichlorsilan erhaltlichen Verbindungen Bis-methylamino-dimethylsilan und  $\alpha,\omega$ -Bis-methylamino-pentamethylsilazan [1] ergeben mit  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$   $\text{LiN}(\text{CH}_3)\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{Li}$  (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  $\text{SiCl}_2$  N-methylsubstituierte Cyclosilazane liefern. Bisher konnten wir darstellen:


$$\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3: \text{Kp}_{51} = 52-52,5^\circ\text{C}; \text{Fp} = 16-17^\circ\text{C};$$

$$n_{\text{D}}^{20} = 1,4210 \quad (3)$$

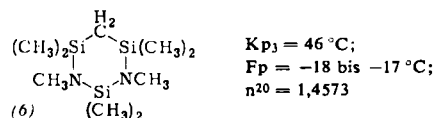
$R = CH_3$ ,  $R' = C_6H_5$ ;  $Kp_3 = 69,5 - 71^\circ C$ ;  
 $n_{D}^{20} = 1,4932$

$$R = R_1 = C_6H_5; Kp_4 = 143-144^\circ C; n_{D}^{20} = 1,5460$$



R = CH<sub>3</sub>: Kp<sub>12</sub> = 91 °C; Fp = 36 °C (4) [2]  
 R = Cl: Kp<sub>3</sub> = 71–72,5 °C; Fp = 55–58 °C (5)  
 R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: Kp<sub>3</sub> = 151–152 °C; Fp = 62–64 °C

(5) entsteht auch bei Anwendung von zwei Äquivalenten (2) pro SiCl<sub>4</sub>. (3) läßt sich mit Katalysatoren wie NH<sub>4</sub>Br in (4) umwandeln, während (4) auch unter verschärften Reaktionsbedingungen unverändert bleibt. Desgleichen reagiert (3) mit H<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>OH weit heftiger als (4). Im IR-Spektrum der Cyclodisilazane ist die Bande ν<sub>as</sub>(SiNSi) gegenüber der entspr. Bande beim Cyclotrisilazan um 70–80 cm<sup>-1</sup> nach niedrigeren Frequenzen verschoben. Dies bedeutet, daß die SiN-Bindung hier durch den erzwungenen kleineren Valenzwinkel und der hierdurch bedingten Verminderung des d<sub>π</sub>-p<sub>π</sub>-Bindungsanteils geschwächt ist.



(6) wurde aus (1) und BrSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br (7) [3] (Kp<sub>27</sub> = 102–103 °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<sub>2</sub>-Gruppe unterbrochen. Dennoch ist (6) gegenüber katalytischen Mengen NH<sub>4</sub>Br 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<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>Li mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl und anschließende Spaltung der Si-Phenyl-Bindungen mit Br<sub>2</sub>.

## Photoisomerisierung von 1.3-Cyclohexadienen. II.

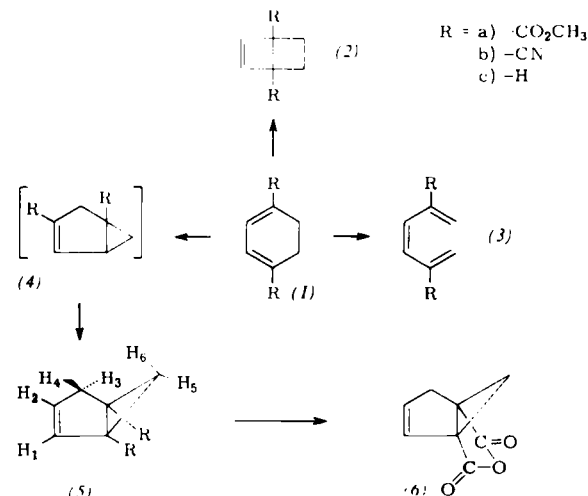
Von Dozent Dr. H. Prinzbach und  
 Dipl.-Chem. J. H. Hartenstein

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Die intramolekulare CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-sensibilisierte Photoisomerisierung des Cyclohexadien-diester (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<sub>max</sub> (Äthanol) 306 mμ ε: 11100; 296 mμ ε: 11150; im PR-Spektrum je ein Singulett bei τ = 3,25 (2 Protonen) und τ = 7,45 (4 Protonen) in Gegenwart von CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> das Bicyclo-[2.2.0]-hexen (2b) in ca. 70% Ausbeute (farbloses Öl, Kp<sub>0,001</sub> = 90–91 °C; bei 220 mμ nurmehr Endabsorption; PR-Spektrum: ein Singulett bei τ = 4,63 und ein A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Multipllett bei τ = 8,57; im IR-Spektrum liegt δ = C–H des Cyclobutens bei 741 cm<sup>-1</sup> [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<sub>max</sub> 260, 252, 247 mμ), gibt (1a) neben einem sterisch nicht einheitlichen Dimeren (Fp = 184–189 °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 mμ (ε: 1700), Cyclopropanringdeformationsschwingung bei 1020 cm<sup>-1</sup>, im PR-Spektrum für H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> und H<sub>4</sub> je zwei Triplets (τ = 3,98; 4,07–4,42; 4,51–6,61; 6,90–7,40; 7,69 J<sub>12</sub> = 6,0 Hz; J<sub>13</sub> ≈ J<sub>23</sub> ≈ J<sub>14</sub> ≈ J<sub>24</sub> ≈ 1,9 Hz), für H<sub>5</sub> und H<sub>6</sub> je ein Dublett (τ = 7,58 und 9,18; J = 4,0 Hz), sowie das CH<sub>3</sub>O-Singulett (τ = 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 intermediäre Auftreten von (4a) erbracht [3]. Wir müssen annehmen, daß die Reorganisation des angeregten Zustandes von (1a) nach (5a) direkt eintritt. Bezeichnenderweise ist CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 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.

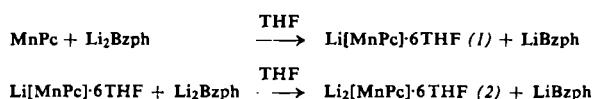
[4] D. H. R. Barton, Helv. chim. Acta 42, 2604 (1959); R. J. de Kock, N. G. Minnaard u. E. Havinga, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 79, 922 (1960).

## 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<sub>2</sub>Bzph) 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 °K