

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.

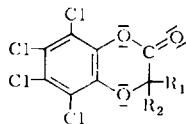


Tabelle 1

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 reaktionsfähigere Tetrabrom-o-chinon, so wird das aus dem o-Chinondiazid unter Stickstoff - Abspaltung entstehende Rumpfmolekül schon vor der „Wolfschen Umlagerung“ zum

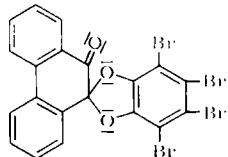


Tabelle 2

o-Chinondiazid	Chinonacetal-Fp
Phenanthrenchinondiazid	280–282 °C
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).

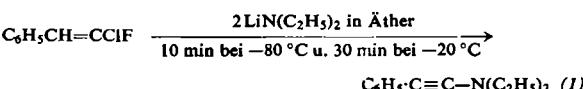
Synthese substituierter Acetylen-Verbindungen

Heterosubstituierte Acetylene V

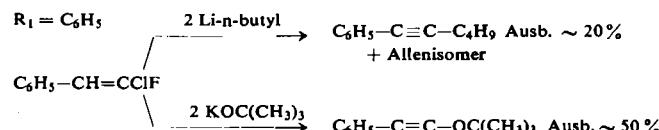
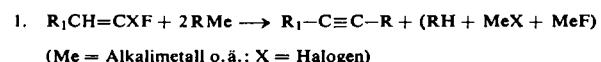
Von Dr. H. G. Viehe [1]

Union Carbide European Research Associates, Brüssel

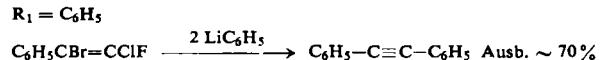
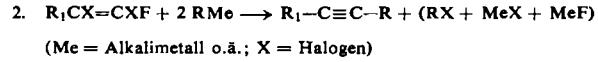
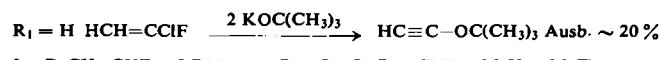
Die Darstellung des Inamins (1) in 86 % Reinausbeute erschließt nicht nur diese sonst wenig zugängliche Stoffklasse [2], sondern auch eine allgemeine Synthesemethode von mono- und disubstituierten Acetylenverbindungen.



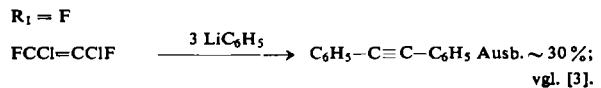
Die Elementaranalyse und das IR-Spektrum beweisen die Struktur von (1) übereinstimmend mit den Angaben nach [2]. Nach diesem aus der letzten Mitteilung gefolgerten Reaktionsprinzip gelang nach Anpassung der Reaktionsbedingungen die Darstellung weiterer heterosubstituierter Acetylene; die angegebenen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

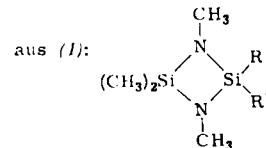
[3] D. Seyferth, D. E. Welch u. G. Raab, J. Amer. chem. Soc. 84, 4267 (1962).

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-C₄H₉Li oder C₆H₅Li LiN(CH₃)₂-Si(CH₃)₂-N(CH₃)₂Li (1) bzw. LiN(CH₃)₂-Si(CH₃)₂-NCH₃-Si(CH₃)₂-NCH₃Li (2). Wir fanden, daß (1) und (2) mit Chlorsilanen vom Typ >SiCl₂ N-methylsubstituierte Cyclosilazane liefern. Bisher konnten wir darstellen:



R = R' = CH₃: K_{p51} = 52–52,5 °C; Fp = 16–17 °C;
n²⁰ = 1,4210 (3)

R = CH₃, R' = C₆H₅: K_{p3} = 69,5–71 °C;
n²⁰ = 1,4932

R = R' = C₆H₅: K_{p4} = 143–144 °C; n²⁰ = 1,5460