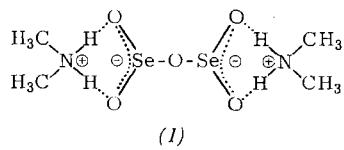


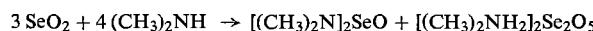
Se-Gehalt: 27,8 %, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gehalt: 48,1 %. Im IR-Spektrum sind NH-Valenzbanden isolierter $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ -Ionen nicht nachweisbar, wohl aber starke, breite Banden von Brücken N—H···O mit Maxima bei 2450, 2780 und 2970 cm^{-1} . Die SeO_2 -Valenzschwingungsbanden liegen um ca. 30 cm^{-1} tiefer als in den Spektren der Alkalidiselenite [4].



Man darf daraus auf eine Struktur der Formel (1) schließen. Zur Sicherung des Ergebnisses haben wir Dimethylammonium-diselenit auch durch Umsetzung einer wäßrigen Lösung von H_2SeO_3 mit $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (Molverhältnis 1:1) dargestellt. Es besitzt dieselben Eigenschaften (Schmelzpunkt, Se- und $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gehalt, IR-Spektrum) wie die Verbindung (1).

Aus der spezifisch leichteren Phase kann man bei -20°C eine bei 42°C schmelzende, farblose, kristallisierte Verbindung, oder bei Raumtemperatur eine bei $32,5^\circ\text{C}/14$ Torr siedende farblose Flüssigkeit isolieren. Aus den Se- und $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Analysen sowie den IR-Spektren ergibt sich für die kristallisierte Verbindung die Formel $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$, für die Flüssigkeit die Formel $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Se}$. Das $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ ist thermisch instabil und geht unter Sauerstoffabspaltung in das $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Se}$ über. $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ haben wir auch aus SeOCl_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ synthetisiert [5].

$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{Se}_2\text{O}_5$ (1) entstehen stets im Molverhältnis 1:1. Für die Aminolyse des Selendioxyds ergibt sich somit die Gleichung:



Danach wird in der Selendioxyd-Kette nicht jede SeOSe -Brücke aminolysiert. Offenbar erhöhen anionische Endgruppen die Solvolysestabilität benachbarter SeOSe -Brücken. Dafür spricht, daß nicht nur $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{Se}_2\text{O}_5$, sondern auch die Diselenite $(\text{NH}_4)_2\text{Se}_2\text{O}_5$ und $\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ selbst bei Raumtemperatur gegenüber flüssigem Dimethylamin und auch flüssigem Ammoniak stabil sind.

Eingegangen am 23. Oktober 1964 [Z 849]

[1] Über Untersuchungen an Selen-Sauerstoff-Verbindungen, XXIX. Mitteilung. – XXVIII. Mitteilung: Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[2] J. Jander u. V. Doetsch, Angew. Chem. 70, 704 (1958).

[3] J. Jander u. V. Doetsch, Chem. Ber. 93, 561 (1960).

[4] A. Simon u. R. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 303, 39 (1960).

[5] R. Paetzold u. E. Rönsch, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Eine einfache Nitrovinylierungs-Reaktion

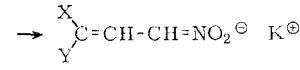
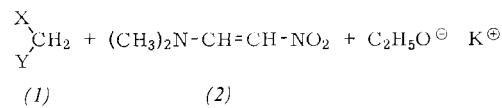
Von Doz. Dr. Th. Severin und Apotheker B. Brück

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

β -Dimethylamino-nitroäthylen (2) ist aus Nitromethan und Dimethylformamid-diäthylacetal leicht darzustellen [1]. Wir fanden, daß (2) mit CH-aciden Verbindungen (1) in Gegenwart von Alkoholat unter Abspaltung von Dimethylamin zu den Salzen substituierter Nitropropene (3) reagiert.

Man erhitzt stöchiometrische Mengen der Komponenten in Äthanol 3 bis 5 min auf etwa 70°C . Verbindung (3d) erhält man besser, wenn man zu einer siedenden Lösung von (2) in

Aceton eine heiße Lösung von Kalium in Äthanol gibt. Die Ausbeuten liegen in allen Fällen über 75 %. Zur Reinigung kristallisiert man aus Methanol, Äthanol oder Acetonitril um. Analog entsteht aus (2) mit Phenylmagnesiumbromid in 50-proz. Ausbeute ω -Nitrostyrol. Bei der Einwirkung von

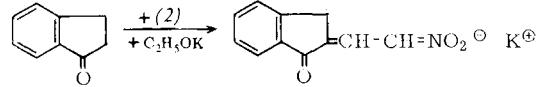


(3a), X = CO_2CH_3 Y = CO_2CH_3

(3b), X = CN Y = CN

(3c), X = CN Y = C_6H_5

(3d), X = CH_3CO Y = H



Säuren auf die Salze (3a) bis (3d) erhält man zersetzbare Öle, deren Reinigung Schwierigkeiten bereitet. In 1-Stellung disubstituierte 3-Nitropropene wurden schon früher durch Umsetzung von Nitromethan mit den Äthoxymethylen-Derivaten einiger β -Dicarbonyl-Verbindungen dargestellt [2].

Eingegangen am 27. Oktober 1964 [Z 846]

[1] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).

[2] A. Dornow u. S. Lüpfert, Liebigs Ann. Chem. 606, 56 (1957).

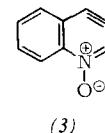
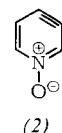
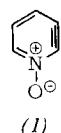
Anzeichen für das intermediäre Auftreten von 3,4-Dehydropyridin-N-oxyd und 3,4-Dehydrochinolin-N-oxyd

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann und cand. chem. R. Wirthwein

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Bei der Umsetzung von 2-Chlorpyridin-N-oxyd mit KNH_2 in flüssigem NH_3 entsteht neben undefinierten Produkten und 5 % 2-Aminopyridin-N-oxyd auch 1 % 3-Aminopyridin-N-oxyd, was auf intermediäres Auftreten von (1) hinweist; 3-Chlorpyridin-N-oxyd bildet dagegen nur die 3-Amino-Verbindung [1]. Wir erhielten bei achttätigem Erhitzen von 3-Chlorpyridin-N-oxyd mit Piperidin in wasserfreiem Benzol auf 100°C neben ca. 80 % Ausgangsverbindung, nicht identifizierten Produkten und 3-Piperidinopyridin-N-oxyd (82 % [2]; Pikrat: $\text{Fp} = 189^\circ\text{C}$) auch 4-Piperidinopyridin-N-oxyd (4 % [2]; Pikrat: $\text{Fp} = 153\text{--}154^\circ\text{C}$), dagegen nicht das 2-Isomere. Analog lieferte dreitägiges Erhitzen von 3-Bromchinolin-N-oxyd mit Piperidin auf 115°C neben wenig Ausgangssubstanz, nicht identifizierten Produkten und 3-Piperidinochinolin-N-oxyd (20 % [2]; Pikrat: $\text{Fp} = 165\text{--}166^\circ\text{C}$) auch 4-Piperidinochinolin-N-oxyd [3] (22 % [2]; Pikrat: $\text{Fp} = 132$ bis 133°C), jedoch wiederum nicht das 2-Isomere.

Die Bildung der 4-Piperidino-Verbindungen deutet auf einen Eliminierungs-Additions-Substitutionsmechanismus, der über die Hetarin-N-oxide (2) bzw. (3) verläuft [4].



Im Gegensatz zu den 3-Halogen-Verbindungen reagieren 2- und 4-Chlorpyridin-N-oxyd sowie 4-Chlorchinolin-N-oxyd beim Erhitzen mit Piperidin auf ca. 100 °C gänzlich nach dem normalen Additions-Eliminierungs-Mechanismus [5], denn es entstehen in fast quantitativer Ausbeute nur die „nicht umgelagerten“ Substitutionsprodukte 2-Piperidinopyridin-N-oxyd ($F_p = 124,5\text{--}125,5^\circ\text{C}$), 4-Piperidinopyridin-N-oxyd bzw. 4-Piperidinochinolin-N-oxyd.

Eingegangen am 26. Oktober 1964 [Z 852]

[1] R. J. Martens u. H. J. den Hertog, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 83, 621 (1964).

[2] Bezojen auf umgesetztes Arylhalogenid.

[3] T. Okamoto, H. Hayatsu u. Y. Baba, Chem. pharmac. Bull. (Tokio) 8, 892 (1960).

[4] Heterin-Bildung bei der Einwirkung von Piperidin auf Arylhalogenide: Th. Kauffmann, J. Hansen, K. Udluft u. R. Wirthwein, Angew. Chem. 76, 590 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 650 (1964).

[5] Anomaler Additions-Eliminierungs-Mechanismus: F. G. Bordwell, B. B. Lampert u. W. H. McKellin, J. Amer. chem. Soc. 71, 1702 (1949).

Synthese von Octahydrochinolinketonen und deren Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid

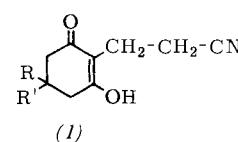
Von Dr. H. Reinshagen [1]

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

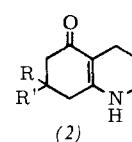
Die 2-(2'-Cyanäthyl)-dihydroresorcine (1a)–(1c) [2,3] nehmen beim Hydrieren über Raney-Nickel in wäßrig-ammoniakischer Lösung rasch 2 Mol Wasserstoff auf und gehen über die nicht isolierten primären Amine unter Wasserabspaltung in die Octahydrochinolinketone (2) über (Ausbeute: 95 bis 98 %). Auf Grund der IR- und NMR-Spektren liegen die neuen vinylogen Amide im festen Zustand (IR-Spektrum in

KBr) als Enolbetaine (4), in Chloroform in den Formen (2) und (3) vor.

Mit Methyljodid reagieren (2a) und (2b) zu den Hydrojodiden der am Sauerstoff methylierten Basen [4].



(1)

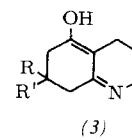


(2)

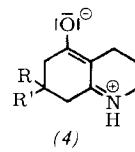
(a), R = R' = H

(b), R = H; R' = CH₃

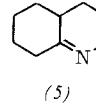
(c), R = R' = CH₃



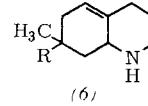
(3)



(4)



(5)



(6)

Die Reduktion von (2a) mit überschüssigem Lithiumaluminimumhydrid ergibt das $\Delta^{1(9)}$ -Octahydrochinolin (5), aus (2b) und (2c) entstehen die $\Delta^{5(10)}$ -Octahydrochinoline (6). Beim Hydrieren über Pd/BaSO₄ in Wasser oder Äthanol erhält man aus den Hydrobromiden der Basen (5) und (6) die Gemische der cis- und trans-Decahydrochinoline.

Eingegangen am 30. Oktober 1964 [Z 854]

[1] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für eine Sachbeihilfe.

[2] J. N. Nazarov u. S. I. Zav'yakov, J. allg. Chem. (russ.) 24, 469 (1964).

[3] H. Reinshagen, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[4] NMR-Signal bei $\tau = 5,91$ als Singulett und keine Eisenchloridreaktion, die bei den vinylogen Amiden eine rotviolette Farbe hervorruft. Verbindung (2c) reagiert nicht mit Methyljodid.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Verbindungen zwischen einigen Elementen der dritten, vierten und fünften Gruppe des Periodensystems

G. Fritz, Gießen

Karlsruher Chemische Gesellschaft, am 18. Juni 1964

Bei der thermischen Zersetzung von Methylchlorsilanen [1] in der Gasphase um 700 °C bilden sich funktionelle Carbosilane (Si—C—Si-Gerüst). In den höhersiedenden, SiCl-haltigen Pyrolyseprodukten ließen sich mit LiAlH₄ die SiCl- in SiH-Gruppen überführen (ohne Änderung des Si—C—Si-Gerüsts), wodurch Carbosilane mit SiH-Gruppen zugänglich werden [2].

Die Verwendung der Si-Phenylgruppe als „Schutzgruppe“ ermöglichte die metallorganische Synthese funktioneller Carbosilane. Die Si-Phenylgruppe lässt sich durch Spaltung mit HBr in eine funktionelle SiBr-Gruppe am ausgewählten Si-Atom

[1] G. Fritz, Fortschr. chem. Forsch. 4 (1963).

[2] G. Fritz, H. J. Buhl u. D. Kummer, Z. anorg. allg. Chem. 327, 165 (1964).

überführen. So gelingt z.B. die Synthese des 1,3-Dibrom-1,3,5,5-tetramethyl-1,3,5-trisilacyclohexans [3].

Spezifische Reaktionen der Si—C—Si-Gruppierung werden bei der Methylierung der SiCl-Gruppe im Cl₃Si—CH(CH₃)—SiCl₃, bei der Umsetzung von Carbosilanen mit C-chloriertem Brücken-C-Atom wie (Cl₃Si)₂CCl₂ mit CH₃MgCl und bei der Reaktion von [(CH₃)₃Si]₂C=CH₂ mit HBr sichtbar [1].

Da die Bildung verschiedener Silylphosphine aus LiP(C₂H₅)₂ und Siliciumchloriden schwierig ist, wurden Aluminium-Phosphor-Verbindungen aufgebaut, um diese als Überträger der PR₂-Gruppe einzusetzen.

Umsetzungen von LiP(C₂H₅)₂ mit AlCl₃ oder AlH_nCl_{3-n} (n = 1, 2) liefern nur dann Verbindungen definiter Molekülgröße, wenn die Zahl der PR₂-Gruppen am Al-Atom so niedrig bleibt, daß keine Anlagerung zu höhermolekularen Produkten möglich ist ($\text{Al}-\text{R}_2\text{P}\rightarrow\text{Al}$), oder wenn das Anion [AlX₄]⁻ gebildet wird (X = P(C₂H₅)₂ oder H). So bildet AlCl₃ mit einem Mol LiP(C₂H₅)₂ die Verbindung [Cl₂Al—P(C₂H₅)₂]₃, mit vier Mol die Verbindung

[3] G. Fritz u. W. Kemmerling, Z. anorg. allg. Chem. 322, 34 (1963).