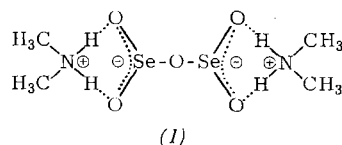


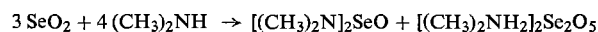
Se-Gehalt: 27,8 %, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gehalt: 48,1 %. Im IR-Spektrum sind NH -Valenzbanden isolierter $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ -Ionen nicht nachweisbar, wohl aber starke, breite Banden von Brücken $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ mit Maxima bei 2450, 2780 und 2970 cm^{-1} . Die SeO_2 -Valenzschwingungsbanden 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 Dimethylammoniumdiselenit 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 Solvolysenstabilität 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. Rösch, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Eine einfache Nitrovinylierungs-Reaktion

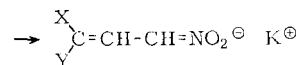
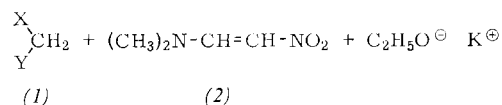
Von Doz. Dr. Th. Severin und Apotheker B. Brück

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

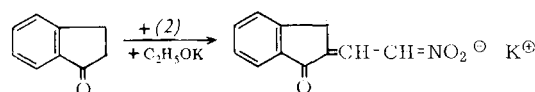


(3a), X = CO_2CH_3 Y = CO_2CH_3

(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 zersetzliche 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. Lüpfer, Liebigs Ann. Chem. 606, 56 (1957).

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

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

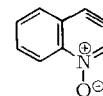
Die Bildung der 4-Piperidino-Verbindungen deutet auf einen Eliminierungs-Additions-Substitutionsmechanismus, der über die Heterin-N-oxyde (2) bzw. (3) verläuft [4].



(1)



(2)



(3)