

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

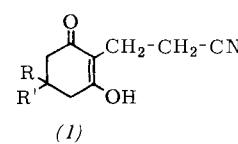
Von Dr. H. Reinshagen [1]

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

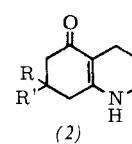
Die 2-(2'-Cyanäthyl)-dihydroresorcine (1a)–(1c) [2, 3] nehmen beim Hydrieren über Raney-Nickel in wäßrig-ammonikalischer Lösung rasch 2 Mol Wasserstoff auf und gehen über die nicht isolierten primären Amine unter Wasserabspaltung in die Octahydrochinolinketone (2) über (Ausbeute: 95 bis 98 %). Auf Grund 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)

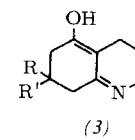


(2)

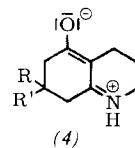
(a), R = R' = H

(b), R = H; R' = CH₃

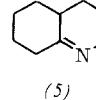
(c), R = R' = CH₃



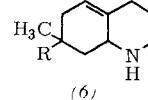
(3)



(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).

$\text{Li}[\text{Al}\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_4](1)$, während mit drei Molekülen eine hochviskose Substanz der Zusammensetzung $[\text{Al}\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]_n$ (undefinierte Molekellgröße) entsteht, die mit weiterem $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (1) bildet. Aus AlH_2Cl entsteht mit einem Mol $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ die Verbindung $[\text{H}_2\text{Al}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$, die mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zum $\text{Li}[\text{AlH}_2\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (2) reagiert. (2) ist auch direkt aus AlH_2Cl und zwei Mol $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zugänglich, entsprechend $\text{Li}[\text{AlH}_2\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ aus AlHCl_2 ; AlH_3 (gelöst in Äther) bildet mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ die Verbindung $\text{Li}[\text{AlH}_3\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$.

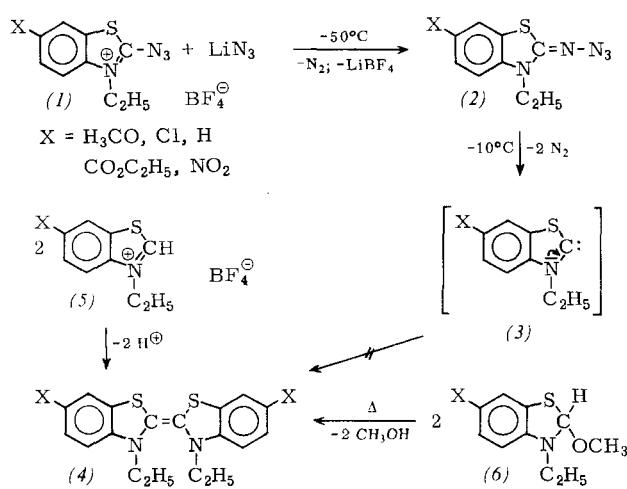
[VB 833]

Diazo-azo-heterocyclen als Quelle nucleophiler Carbene [*]

H. Balli, Marburg/Lahn

GDCh-Ortsverband Krefeld, am 17. September 1964

Diazo-azo-heterocyclen, Tetrazo-Verbindungen (2), eine neue mesomeriefähige Verbindungsklasse, sind in der Benzothiazolreihe aus den Azidiniumsalzen (1) [1] und Lithiumazid bei ca. -50°C darstellbar.



LITERATUR

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8., völlig neu bearbeitete Auflage [*]. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Begonnen von R. J. Meyer, fortgeführt von E. H. Erich Pietsch. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr.

System-Nr. 34: Quecksilber. Teil A, Lieferung 2 (Elektrochemie. Chemisches Verhalten. Legierungen), 1962, IV, XL, 709 Seiten mit 285 Abb., Ganzleinen DM 534.-. Bearbeitet von Erna Brennecke, Gertrud Glauner-Breitinger, Vera Haase, A. Kunze, K. Rehfeld, Ph. Stiess, K. Swars, Ursula Trobisch-Raussendorf.

Nachdem sich die 1960 erschienene Lieferung A 1 (466 Seiten, 53 Abb.) mit der Geschichte, dem Vorkommen, der Darstellung und den physikalischen Eigenschaften des Quecksilbers befaßt hatte, behandelt die vorliegende Lieferung A 2 (709 Seiten, 285 Abb.) die Elektrochemie (316 S.), das chemische Verhalten (102 S.) und die Legierungen (291 S.).

[*] Zur vorhergehenden Besprechung vgl. Angew. Chem. 76, 992 (1964).

Die bei Zimmertemperatur im trockenen Zustand explosiven „azo-homologen“ Diazo-Verbindungen (2) werden mit HBF_4 bei -50°C unter N_2 -Abspaltung (2 N_2) zu Benzothiazoliumsalzen (5) protoniert und erfahren in Tetrahydrofuran oder Dimethylformamid bei ca. -10°C eine kontrollierte Zersetzung in nucleophile heterocyclische Carbene (3), die durch Tetracyanäthylen, Azidiniumsalze (1) und Diazoniumsalze zu Cyclopropan-Derivaten, Triaza-trimethincyaninen [2,3] und quartären heterocyclischen Azofarsalzen [3,4] abgefangen werden.

Aus der Reaktionskinetik (1) \rightarrow (2) \rightarrow (3) \rightarrow Triaza-trimethincyanin ($\text{X}=\text{H}$) wird die Existenz des äußerst kurzlebigen, nicht isolierbaren (vgl. dagegen [4]) Carbens (3) gesichert.

Eine echte Dimerisierung der nucleophilen Carbene (3) zu (4) (Konfiguration unbekannt) konnte, wie mit $\text{X}=\text{NO}_2$ gezeigt wurde, nicht beobachtet werden (vgl. dagegen [4]). (4) ist leicht über (5) oder (6) darstellbar.

[VB 860]

[*] Vgl. auch H. Quast u. S. Hünig, Angew. Chem. 76, 989 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 800 (1964).

[1] H. Balli u. F. Kersting, Liebigs Ann. Chem. 647, 1 (1961).

[2] H. Balli u. F. Kersting, Liebigs Ann. Chem. 663, 96, 103 (1963).

[3] H. Balli, Angew. Chem. 70, 442 (1958).

[4] H. W. Wanzlick u. H. J. Kleiner, Angew. Chem. 75, 1204 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 65 (1964).

Berichtigung

Im Bericht „Immunchemie“ in Angew. Chem. 76, 721 (1964) muß es auf S. 721, rechte Spalte, Zeile 16 heißen:

3-O-Methyl-D-galaktose, statt: 3-O-Methylfucose.

Auf S. 721, rechte Spalte, Zeile 25 muß es heißen: mäßige Blutgruppen-A-Aktivität, statt: hohe Blutgruppen-A-Aktivität.

Im Absatz 3 der rechten Spalte auf S. 721 ist nachzutragen, daß nur auf Hühnerembryonen gezüchtete Viren untersucht wurden, und daß die Viren die Blutgruppen-A-Spezifität möglicherweise vom Wirt übernommen haben.

Das Kapitel über die Elektrochemie des Quecksilbers ist naturgemäß besonders umfangreich und beansprucht rund 45 % der vorliegenden Lieferung. Zuerst werden die Normalpotentiale der Redox-Systeme $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$, Hg/Hg^{2+} und $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ in wässrigen und nichtwässrigen Lösungen behandelt, woran sich dann Abschnitte über die Stellung des Quecksilbers in der Spannungsreihe, über seinen elektrolytischen Lösungsdruck und seine Ionenbeweglichkeit, über die Potentiale des Quecksilbers gegenüber 65 Elektroden und über 214 in der Literatur beschriebene galvanische Ketten anschließen. Eingehend berücksichtigt sind die Quecksilberelektroden (wie $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{O}$, Hg/HgO , $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{X}_2$ [1], $\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$, Hg/HgS , Hg/HgSO_4 , $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{CO}_3$), wobei die $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Elektroden („Kalomelektroden“) als wichtigste Bezugselektroden im Vordergrund stehen. Der Abschnitt über die Elektrokapillarkurven des Quecksilbers behandelt sowohl die experimentellen Ergebnisse in wässrigen und nichtwässrigen Medien wie ihre theoretische Deutung.

Im Abschnitt über die Kapazität und Struktur der Phasengrenzschicht $\text{Hg}/\text{Lösung}$ werden im Hinblick auf die grund-

[1] $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$.