

Im Gegensatz zu den 3-Halogen-Verbindungen reagieren 2- und 4-Chlorpyridin-N-oxyl sowie 4-Chlorchinolin-N-oxyl 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-oxyl (Fp = 124,5–125,5 °C), 4-Piperidinopyridin-N-oxyl bzw. 4-Piperidinochinolin-N-oxyl.

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] Bezogen 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

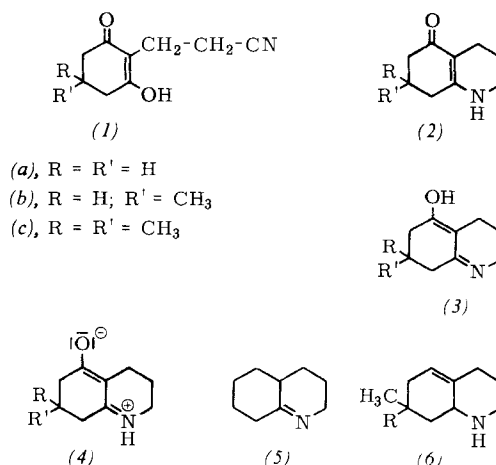
Von Dr. H. Reinshagen [1]

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-ammoniakalischer 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 vinylogenen 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].



Die Reduktion von (2a) mit überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid 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'yalov, 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 vinylogenen Amidinen 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, SiCl₃-haltigen Pyrolyseprodukten ließen sich mit LiAlH₄ die SiCl₃- 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

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 SiCl₃-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 definierter Molekülgröße, wenn die Zahl der PR₂-Gruppen am Al-Atom so niedrig bleibt, daß keine Anlagerung zu höhermolekularen Produkten möglich ist ($\text{>Al-R}_2\text{P-Al}<$), 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

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

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

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