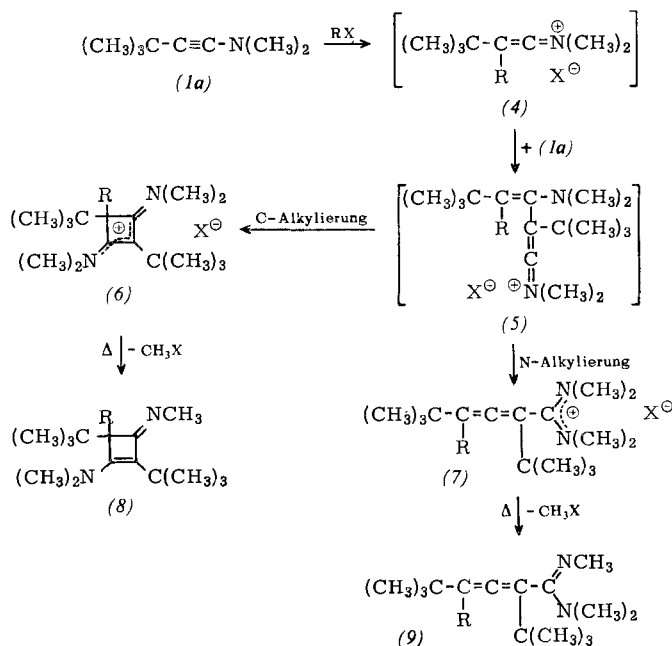


aus dem „Cyclobutancyanin“ (6), R = CH₃, und zu 65% aus dem Allenaminidiniumsalz (7) besteht. Diese Verbindungen lassen sich durch Umkristallisieren aus Aceton trennen. Bei der Destillation spalten beide Salze Methylbromid ab, und man erhält aus (6) bei 250 °C/0,2 Torr mit 80% Ausbeute das Iminocyclobutenylamin (8), während (7) bei 225 °C/0,2 Torr mit 94% Ausbeute das Allencarboxamidin (9) ergibt.



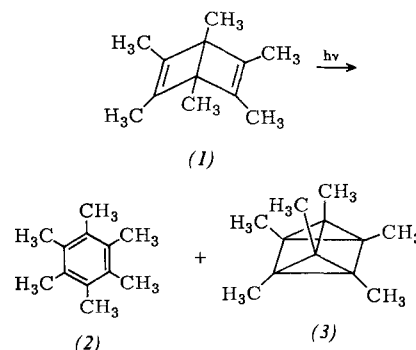
[1] XIV. Mitteilung über heterosubstituierte Acetylene. – XIII. Mitteilung: R. Fuks, R. Buijle u. H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 78, 594 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 585 (1966).

[2] Den Herren M. Reinstein und W. Renaerts danken wir für experimentelle Mitarbeit.

Synthese von Hexamethylprisman

Von W. Schäfer, R. Criegee, R. Askani und H. Grüner^[*]

Bestrahlt man eine Lösung von 80 g Hexamethyl-Dewar-Benzol (1)^[1] in 450 ml wasserfreiem Äther 170 Std. bei ca. 3 °C mit UV-Licht der Wellenlänge 254 mμ (Niederdrucktauchlampe der Fa. Hanau, Typ PL 368-NK 6/20; 33 W), so



erhält man ein Gemisch von Hexamethylbenzol (2) (Ausbeute 11 g = 14%) und Hexamethylprisman (3) (Ausbeute 4 g = 5%). 80% (1) werden unverändert zurückerhalten.

| | R | X [⊖] | Kp [°C/Torr] oder Fp [°C] | NMR [b] | | | | | IR | UV [d] | |
|-----|-----------------|------------------------------|---------------------------|---------|--------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|------------------------|-----------------------|---------------|
| | | | | –CH | –C–CH ₃ | –C(CH ₃) ₃ [c] | –N(CH ₃) ₂ | =N–CH ₃ | λ _{max} [μ] | λ _{max} [mμ] | ε |
| (6) | CH ₃ | Br [⊖] | 251–252 | | 8,42 | 8,63 8,87 | 6,63 | | C≡C 5,91 C≡N 6,35 | 220 293 | 5800 23700 |
| | H | Cl [⊖] | 258 | 5,70 | | 8,64 8,87 | 6,63 | | C≡C 5,91 C≡N 6,35 | 227 290 | 5600 22300 |
| | H | BF ₄ [⊖] | 219–220 | 6,04 | | 8,65 8,90 | 6,74 | | C≡C 5,90 C≡N 6,32 | 221 290 | 7000 24300 |
| (8) | CH ₃ | | 140/12 [a] | | 8,55 | 8,73 8,98 | 7,13 | 6,82 | C=C 5,97 C=N 6,35 | 277 | 13000 |
| | H | | 130/12 [a] | 6,64 | | 8,72 8,99 | 7,13 | 6,94 | C=C 5,97 C=N 6,35 | 275 | 11800 |
| (7) | CH ₃ | Br [⊖] | 237–238 | | 8,18 | 8,79 8,88 | 6,55 | | C=C=C 5,11 C≡N 6,18 | 242 | 10200 |
| (9) | CH ₃ | | 67–70/0,2 | | 8,33 | 8,88 8,98 | 7,20 | 6,75 | C=C=C 5,20 C=N 6,25 | 222 (S) | 6600 |

[a] Die angegebenen Temperaturen sind Badtemperaturen. [b] τ-Werte bezogen auf τ-Tetramethylsilan – 10. [c] Von den beiden Werten gilt jeweils der obere für die Gruppe (CH₃)₃C–C≡ oder (CH₃)₃C–C≡[⊕], der untere für die Gruppe (CH₃)₃C–C–R oder (CH₃)₃C–C≡[⊖]R. [d] Gemessen in Methanol. S = Schulter.

Bei der Protonierung des Alkynylamins (1a) mit HCl oder HBF₄ entstehen nur die Cyclobutancyanine (6), R = H. Man gibt langsam zu 6 mmol (1a) in 5 ml Dichlormethan bei –5 °C die Lösung von 3 mmol HCl-Gas in 20 ml Dichlormethan. Beim Einengen der Lösung hinterbleibt das Salz (6), R = H, X = Cl, das man aus Alkohol/Äther umkristallisiert. Reinausbeute 44%. Bei 275 °C/0,2 Torr spaltet die Verbindung CH₃Cl ab und liefert mit 90% Ausbeute die Verbindung (8), R = H. Mit HBF₄ statt HCl erhält man aus (1a) das Salz (6), R = H, X = BF₄, mit 59% Ausbeute (umkristallisiert aus Äthanol).

Eingegangen am 7. April 1965

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 364]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. G. Viehe
Dr. R. Buijle
Dr. R. Fuks
Dipl.-Ing. R. Merényi
Dr. J. M. F. Oth
Union Carbide European Research Associates
Brüssel (Belgien)
Rue Gatti de Gamond 95

Man destilliert den Äther unter Normaldruck ab, filtriert vom Rückstand die Hauptmenge (8–9 g) des gebildeten (2) ab, destilliert das Filtrat im Wasserstrahlvakuum, wobei man bei Kp = 58–60 °C/18 Torr ein Gemisch von (1) und des auf Grund seiner Kugelgestalt leicht flüchtigen (3) erhält [Destillationsrückstand ca. 1,5 g (2)]. Das bei 12-stündigem Aufbewahren im Kühlschrank erstarrende Gemisch wird auf einer Drucknutsche unter N₂ durch langsames Erwärmen auf Raumtemperatur geschmolzen. Hexamethylprisman (3) verbleibt als Filterkuchen und wird z.B. aus Äthanol umkristallisiert.

Die Bestrahlung einer 1-proz. Ätherlösung von (1) mit einem 100-Watt-Quecksilber-Niederdruckbrenner (Fa. Gräntzel, Karlsruhe) bei 0 °C führt in 3 Std. zu einem Gemisch aus 7% (3), 47% (1) und 45% (2). Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand mit Äthanol (25 ml auf 5 g Gemisch) versetzt. Bei 25 °C und 30 Torr destilliert im Rotationsverdampfer mit dem Alkohol das Hexamethylprisman ab und kristallisiert beim Abkühlen der Vorlage auf –30 °C aus.