

oder Chlorbenzol [bei (2) dest. Tetramethylensulfon] und kocht die Mischung solange unter Rückfluß, bis die Gasentwicklung beendet ist (7 bis 18 Std.). Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum destilliert.

Eingegangen am 11. März 1971 [Z 391 b]

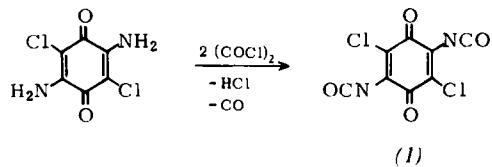
[1] Y. Kodama u. T. Sekiba, J. Soc. Org. Syn. Chem., Japan 21, 888 (1963).

### Chinonylisocyanate

Von Ulrich von Gifycki<sup>[\*]</sup>

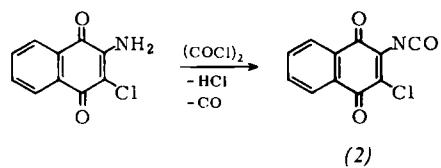
Chinone, die am chinoiden Ring eine Isocyanatfunktion tragen, sind bisher nicht bekannt. Wir berichten hier über die Synthese von zwei Vertretern dieser neuen Verbindungsklasse.

Kocht man eine Mischung von fein pulverisiertem 2,5-Diamino-3,6-dichlor-p-benzochinon (100 g), Oxalylchlorid (400 g), wasserfreiem n-Butylacetat (200 ml) und wasserfreiem Chlorbenzol (550 ml) solange unter Rückfluß, bis die Gasentwicklung beendet ist (ca. 36 Std.), so scheiden sich beim Abkühlen etwa 50 g rote Nadeln des 3,6-Dichlor-2,5-diisocyanato-p-benzochinons (1) aus.



Fp von (1): 259 bis 260 °C. IR: NCO bei 2205 cm<sup>-1</sup>, CO bei 1665 und 1675 cm<sup>-1</sup>. Bisäthylurethan: Orangefarbene Nadeln, Fp = 220 bis 221 °C.

Analog wird in wasserfreiem o-Dichlorbenzol aus 2-Amino-3-chlor-1,4-naphthochinon (50 g) und Oxalylchlorid (200 g) das gelbe Naphthochinonylisocyanat (2) erhalten (Ausbeute 75%).



Das Isocyanat (2) kristallisiert nach dem Filtern und Einengen der Lösung auf 1/3 des Volumens aus.

Fp von (2): 140 bis 142 °C. NCO bei 2200 cm<sup>-1</sup>, CO bei 1670 cm<sup>-1</sup>. Äthylurethan: gelbe Nadeln, Fp = 135 bis 136 °C.

Eingegangen am 11. März 1971 [Z 391 c]

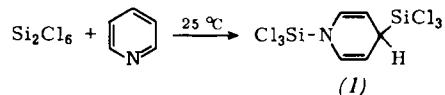
[\*] Dr. U. v. Gifycki  
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium,  
Farbenfabriken Bayer AG  
509 Leverkusen

### 1,4-Bis(trichlorsilyl)-1,4-dihydropyridin aus Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und Pyridin<sup>[\*\*]</sup>

Von D. Kummer und H. Köster<sup>[\*]</sup>

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Reaktionen von organischen Stickstoffbasen mit Si—Si-Verbindungen<sup>[1, 2]</sup> gelang uns die Darstellung eines stabilen Dihydropyridinderivates, des 1,4-Bis(trichlorsilyl)-1,4-dihydropyridins (1).

Die Verbindung bildet sich, wenn Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und Pyridin in Benzol im Molverhältnis 1:1 umgesetzt werden.



<sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen des Reaktionsverlaufs zeigen, daß das 1,2-Isomer auch intermediär nicht auftritt. Die Verbindung (1) kann aus der Reaktionslösung durch Destillation in reiner Form abgetrennt werden. Sie ist eine farblose, bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit stabile Flüssigkeit. Zusammensetzung und Aufbau sind durch die analytischen Befunde gesichert: Kp = 69 °C/0.17 Torr; <sup>1</sup>H-NMR(AA'LL'X-Typ): H<sub>2(6)</sub> τ = 3.77; H<sub>3(5)</sub> τ = 5.24; H<sub>4</sub> τ = 6.98; J<sub>2,3</sub> = J<sub>5,6</sub> = 8.2 Hz, J<sub>2,4</sub> = J<sub>6,4</sub> = 0.8 Hz, J<sub>4,3</sub> = J<sub>4,5</sub> = 4.4 Hz (in CCl<sub>4</sub>); Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 344.808.

Diese Reaktion bietet einen neuen Zugang zu den noch wenig bekannten stabilen 1,4-Bis(silyl)-1,4-dihydropyridinen<sup>[3]</sup>. NMR-Untersuchungen haben gezeigt, daß auch andere Halogendisilane wie Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub> oder Cl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si—Si(CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> mit Pyridin unter Bildung der Dihydropyridinderivate reagieren.

Gleichzeitig ist die Reaktion ein neuer Typ der basekatalysierten Umsetzungen von Si—Si-Verbindungen mit organischen Stickstoffbasen. Bei den bisher bekannten Umsetzungen tritt eine Disproportionierung des Disilans in Monosilane und Oligosilane ein, die anschließend in vielen Fällen mit der Base Addukte bilden<sup>[4]</sup>. Diese Disproportionierung tritt als Nebenreaktion auch bei der 1:1 Umsetzung auf. Sie macht sich durch die Bildung des weißen unlöslichen Adduktes SiCl<sub>4</sub>·2 pyr bemerkbar und läßt sich auch bei vorsichtigem Arbeiten nicht völlig zugunsten der Bildung von (1) unterdrücken. Die Ausbeute an (1) ist daher von den Reaktionsbedingungen abhängig.

#### Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von 1.90 g Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (7.1 mmol) in 30 ml Benzol wird unter Rühren bei 25 °C eine Lösung von 0.55 g Pyridin (7.0 mmol) in 30 ml Benzol getropft. Unter Gelbfärbung fällt wenig weißer Niederschlag aus (SiCl<sub>4</sub>·2 pyr). Nach einer Stunde wird abfiltriert, das Benzol von der

[\*] Prof. Dr. D. Kummer und Dipl.-Chem. H. Köster  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe 1, Englerstr. 11

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] 3. Mitteilung zur Chemie der Halogensilan-Addukte. – 2. Mitteilung: D. Kummer u. H. Köster, Angew. Chem. 81, 897 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 878 (1969).

[2] D. Kummer, H. Köster u. M. Speck, Angew. Chem. 81, 574 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 599 (1969).

[3] R. A. Sulzbach, J. Organometal. Chem. 24, 307 (1970).

[4] U. Wannagat, K. Hensen u. F. Vielberg, Monatsh. Chem. 99, 431 (1968).