

83.5-proz. Hydrazinhydrat (0.15 Mol) in 25 cem absol. Äthanol unter Rühren zutropfen. Nach beendeter Zugabe und weiterem Rühren scheidet sich im Verlauf etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. ein weißer Kristallbrei ab. Nach mehrstg. Stehenlassen bei 0° werden die Kristalle abgesaugt, mit wenig eiskaltem Äthanol gewaschen, mehrfach aus absol. Äthanol umkristallisiert und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 188° (korr.); Ausb. 12.2 g = 46% d. Theorie.

$C_{13}H_{22}ON_3Cl$  (271.8) Ber. N 15.45 Cl 13.04 Gef. N 15.67 Cl 13.50

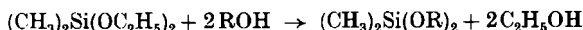
## 227. Erik Larsson: Notiz über einige Reaktionsprodukte von Dimethyl-diäthoxy-silan mit einwertigen Phenolen

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Lund, Schweden]

(Eingegangen am 20. August 1953)

Durch Umsetzung von Dimethyl-diäthoxy-silan mit Phenolen ROH wird eine Reihe von Verbindungen der allgemeinen Formel  $(CH_3)_2Si(OR)_2$  dargestellt.

Im Anschluß an eine Untersuchung über die Eigenschaften der unsubstituierten und substituierten Phenoxygruppen in organischen Molekülen wurden einige Umsetzungen zwischen Dimethyl-diäthoxy-silan und einigen einwertigen Phenolen ROH gemäß der Gleichung



ausgeführt. Eine solche Umsetzung verläuft glatt, wenn man zu einem Gemisch der Ausgangsmaterialien mit dem Phenol im Überschuß etwas Natrium zusetzt und den Alkohol in dem Maße abdestilliert, wie er gebildet wird.

Die Reaktion wurde mit sieben Phenolen ausgeführt. Die erhaltenen Verbindungen nebst Siedepunkten und Analysen zeigt die Tafel. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf Synthesen mit 0.1 Mol Dimethyl-diäthoxy-silan, 0.3 Mol Phenol und 0.1 g metallischem Natrium. Die Reaktionsbedingungen wurden mit Absicht so gewählt, daß beide Äthoxygruppen des Ausgangsmaterials mit dem Phenol reagierten.

Die Synthesen sind neue Beispiele für die bekannte Tatsache<sup>1)</sup>, daß eine an einem Siliciumatom gebundene Alkoxygruppe in vielen Fällen leicht mit den Oxygruppen von Oxyverbindungen (Alkoholen, Oxycarbonsäureestern, Silanolen usw.) reagieren kann. Die Reaktionen werden oft durch die Anwesenheit vor allem von sauren oder basischen Verbindungen katalysiert.

<sup>1)</sup> Vergl. z.B.: H. Hoffmann, Dissertat. Jena, 1930; H. P. Kauffmann, *Klin. Wochr.* **14**, 1420 [1935]; B. Helferich u. W. Reimann, *Chem. Ber.* **80**, 163 [1947]; R. H. Kriebel u. C. A. Burkhard, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2689 [1947]; L. Malatesta, *Gazz. chim. ital.* **78**, 747 [1948]; B. Smith, Dissertat. Gothenburg, 1951; A. F. Reilly u. H. W. Post, *J. org. Chemistry* **16**, 383 [1951]; J. L. Speier, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1003 [1952]; Franz. Pat. 684814 [1930]; U.S.-Pat. 2048799 [1936]; U.S.-Pat. 2496335 [1950]; U.S.-Pat. 2496340 [1950]; Engl. Pat. 654450 [1951]; U.S.-Pat. 2605274 [1952].

Tafel. Übersicht über die dargestellten Verbindungen

Verbindung	Sdp./Torr	% Ausbeute	% C (ber.)	% C (gef.)	% H (ber.)	% H (gef.)	% Si (ber.)	% Si (gef.)
Dimethyl-diphenoxy-silan, C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> Si (244.3) . . . . .	160–161°/19	69	68.8	68.7	6.6	6.6	11.5	11.4
Dimethyl-di- <i>o</i> -kresoxy-silan, C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si (272.4) . . . . .	165–167°/10	59	70.6	70.6	7.4	7.4	10.3	10.4
Dimethyl-di- <i>m</i> -kresoxy-silan, C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si (272.4) . . . . .	165–166°/11	67	70.6	70.3	7.4	7.5	10.3	10.3
Dimethyl-di- <i>p</i> -kresoxy-silan, C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si (272.4) . . . . .	181–182°/16	70	70.6	70.4	7.4	7.5	10.3	10.4
Dimethyl-dithymoxy-silan, C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> Si (356.5) . . . . .	203–204°/15	72	74.1	73.8	9.1	9.1	7.9	7.9
Dimethyl-diguajacoxy-silan, C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si (304.4) . . . . .	195–198°/20	81	63.1	63.2	6.6	6.6	9.2	9.2
Dimethyl-di- $\alpha$ -naphthoxy-silan, C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si (344.4) . . . . .	255–260°/11	71	76.7	76.7	5.9	5.8	8.2	8.3

## Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen zwischen Dimethyl-diäthoxy-silan und Phenolen wurden in folgender Weise ausgeführt: Ein Gemisch von 0.1 Mol Dimethyl-diäthoxy-silan und 0.3 Mol des betreffenden Phenols wurde mit 0.1 g metallischem Natrium versetzt und in einem mit einem Aufsatz versehenen Kolben erhitzt, so daß das Natrium sich löste und der gebildete Äthylalkohol nebst etwas Dimethyl-diäthoxy-silan abdestillierte. Nach dem Aufhören der Äthylalkoholbildung wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck destilliert, wobei zuerst etwas Dimethyl-diäthoxy-silan, dann unverbrauchtes Phenol und schließlich das gewünschte Umsetzungsprodukt übergingen.

## 228. Otto Dann und Werner Dimmling: *N*-substituierte 2.5-Dimethyl-pyrrole und -pyrrolidine (Über 1.4-Diketone, II. Mitteil.\*)

[Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen]

(Eingegangen am 4. Juni 1953)

1.4-Diketo-Verbindungen werden mit primären Mono- und Diaminen zu Pyrrolen umgesetzt, die sich bei 50–70° i. Ggw. von Platin in Eisessig unter Normaldruck gut zu Pyrrolidinen hydrieren lassen.

Im Zuge unserer Arbeiten über 1.4-Diketone<sup>1)</sup> suchten wir nach einer Möglichkeit, um aus öligen, nicht destillierbaren Reaktionsgemischen 1.4-Diketo-Verbindungen in Form kristallisierter Derivate abtrennen zu können. Dafür kam die Umsetzung der 1.4-Diketo-Verbindungen mit primären Aminen zu *N*-substituierten Pyrrolen in Betracht, welche von L. Knorr<sup>2)</sup> und von C. Paal und Mitarbb.<sup>3)</sup> entdeckt worden ist. Besonders das gut reagierende

\*) I. Mitteil.: Chem. Ber. **85**, 457 [1952].

<sup>1)</sup> O. Dann, H. Distler u. H. Merkel, Chem. Ber. **85**, 457 [1952].

<sup>2)</sup> L. Knorr, Ber. dtch. chem. Ges. **17**, 2869 [1884]; **18**, 299 u. 1558 [1885]; Liebig's Ann. Chem. **286**, 290 [1886].

<sup>3)</sup> C. Paal, Ber. dtch. chem. Ges. **18**, 367, 2251, 2591 [1885]; **19**, 558, 3156 [1886].