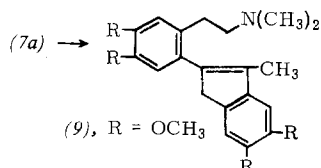
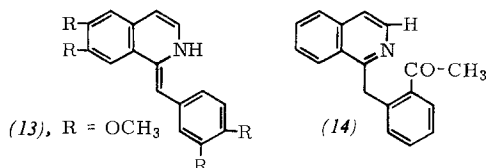


(7), $R' = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)-CO-OC}_2\text{H}_5$

(7a) $R' = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)}_2$



benzyl)-6,7-dimethoxy-isochinolin (11) u.a. zu Coralyn-Analogen umzusetzen, ist die Hertelsche Auffassung widerlegt. Andererseits konnte 3-Methylpapaverin (1a) zwar in sein 6'-Acetyl-Derivat (12) übergeführt werden, das aber nicht zum Coralyn-Abkömmling weiterreagierte. Dies bestätigt die Auffassung Halpaaps. Die Lage der Acetylgruppe in (12) wurde im wesentlichen durch NMR-Spektren^[3] festgelegt. Die NMR-Spektren der Basen und Kationen von (1) und (12) zeigen, daß in diesen Substanzen die als Zwischenprodukte der Coralynbildung diskutierten, theoretisch unwahrscheinlichen Benzalstrukturen (13) nicht vorliegen. Die Coralynbildung läuft über ein 6'-Acetylbenzyl-isochinolin (14), das entsprechend dem Übergang der Aldehydform des Berberins in das quartäre Salz zum Coralyn reagiert.



[VB 984]

[*] Den Herren Dr. Dolejš und Dr. Hanuš, Prag, danke ich verbindlich für die Massenspektren.

[1] W. Awe, H. Halpaap u. O. Hertel, Arzneimittel-Forsch. 10, 936 (1960).

[2] J. Knabe u. U. R. Shukla, Arch. Pharmaz. 295, 871 (1962).

[3] L. Pohl u. W. Wiegrobe, Z. Naturforsch. 20b, 1033 (1964).

Silylverbindungen des Hydrazins und des Hydroxylamins

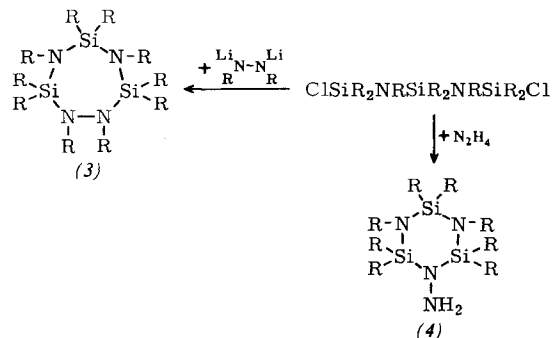
U. Wannagat, Braunschweig

GDCh-Ortsverband Unterfranken (Würzburg), am 28. Januar 1966

Die Umsetzung des Hydrazins mit Trimethylchlorsilan führt nur unterhalb 20 °C und dann in mäßigen Ausbeuten (ca. 25 %) zum reinen 1,2-Bis-(trimethylsilyl)-hydrazin (1), bei längerem Rühren und Kochen unter Rückfluß dagegen zu einem Gemisch des 1,2- und des 1,1-Isomeren (2). Beide konnten durch präparative Gaschromatographie getrennt und durch IR- und Raman-Spektroskopie identifiziert werden: (2), $\nu_{\text{as-SiNSi}} = 1005$, $\nu_{\text{s-SiNSi}} = 490$, $\delta\text{-NH}_2 = 1575 \text{ cm}^{-1}$. In ihren physikalischen Eigenschaften sind sie sehr ähnlich, so im Schmelzpunkt: (1) -64 °C, (2) -61 °C, oder im Siedepunkt: (1) 149 °C, (2) 158 °C.

Die analoge Silylierung des 1,1- und des 1,2-Dimethylhydrazins ergibt die monosilylierten Derivate ($R = \text{CH}_3$) $R_2\text{NNHSiR}_3$, $K_p = 100^\circ\text{C}/721 \text{ Torr}$, $\tau(\text{SiCH}_3) = 10,05 \text{ ppm}$,

und $R\text{HNNRSiR}_3$, $K_p = 109^\circ\text{C}/762 \text{ Torr}$, $\tau(\text{SiCH}_3) = 9,96 \text{ ppm}$, deren weitere Silylierung nach vorangehender Metallierung die zweifach silylierten Derivate $R_2\text{NN}(\text{SiR}_3)_2$, $K_p = 63^\circ\text{C}/13 \text{ Torr}$, $\tau(\text{SiCH}_3) = 9,99 \text{ ppm}$, und $R_3\text{SiRNNRSiR}_3$, $K_p = 61^\circ\text{C}/13 \text{ Torr}$, $\tau(\text{SiCH}_3) = 9,87 \text{ ppm}$, liefert. Während bei der Umsetzung von 1,5-Dichlor-octamethyltrisilazan mit zweifach Li-metalliertem 1,2-Dimethylhydrazin ein SiN-Siebenring entsteht, das Decamethyl-1,2,4,6-tetraza-3,5,7-trisilacycloheptan (3), $F_p = 42\text{--}43^\circ\text{C}$, $K_p = 67^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$, $\tau(\text{SiCH}_3) = 9,95$ und $9,92 \text{ ppm}$ im Verhältnis 2:1, $\tau(\text{NCH}_3) = 7,56$ und $7,42 \text{ ppm}$ im Verhältnis 1:1, ergibt die analoge Umsetzung mit Hydrazin selbst nur den SiN-Sechsering, N-Amino-octamethyl-cyclotrisilazan (4), $F_p = 45^\circ\text{C}$, $K_p = 57^\circ\text{C}/0,05 \text{ Torr}$, was vor allem aus den IR-Spektren zu sehen ist.



Viele der bisher untersuchten silylsubstituierten Hydrazine zeigen gegenüber rauchender Salpetersäure hypergoles Verhalten (Zündzeiten ca. 10 msec), brennen mit F_2 sofort ab und explodieren beim Eintropfen in Lösungen von O_3 in flüssigem Sauerstoff.

Die folgenden neuen silylierten Hydroxylamine wurden dargestellt: aus $(C_2H_5)_2\text{NOH}$ das $(C_2H_5)_2\text{NOSiR}_3$, $K_p = 35^\circ\text{C}/15 \text{ Torr}$, aus RO-NHR das RO-NR-SiR_3 , $K_p = 98^\circ\text{C}/734 \text{ Torr}$, und aus $H_2\text{NOH}$ das $(R_3\text{Si})_2[\text{NHO}]$, $K_p = 80^\circ\text{C}/97 \text{ Torr}$, das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein $R_3\text{Si}$ -Signal zeigt ($\tau = 9,94 \text{ ppm}$) und somit vermutlich das N,N-Bis-(trimethylsilyl)-hydroxylamin ist. O-Silylierte Hydroxylamine werden von Phenylisocyanat an der SiO-Bindung nicht gespalten.

[VB 986]

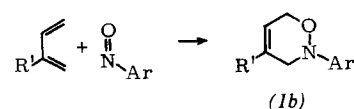
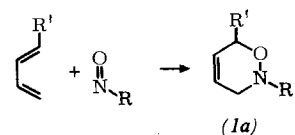
Diensynthesen von Heterocyclen

G. Kresze, München

GDCh-Ortsverband Aachen, am 6. Mai 1966

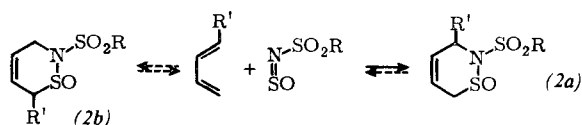
Heterocyclen lassen sich durch (2 + 4)-Cycloadditionen dann besonders gut aufbauen, wenn das Dienophil Heteroatome enthält.

Am leichtesten reagieren Nitrosoverbindungen (Nitrosoaromaten und α -Halogenitrosoderivate). Die dabei mit unsymmetrischen Dienen entstehenden 3,6-Dihydro-1,2-oxazine

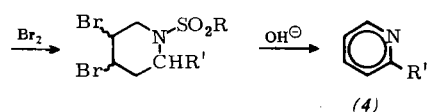
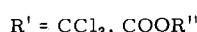
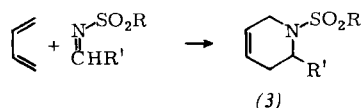


sind in spezifischer Weise substituiert; aus monosubstituierten Dienen entstehen so vorwiegend oder ausschließlich die 3,6-Dihydro-1,2-oxazine (1a) bzw. (1b).

Auch die Diensynthese mit N-Sulfinylverbindungen, speziell N-Sulfinylsulfonamiden, führt zu spezifisch substituierten 3,6-Dihydro-1,2-thiazin-1-oxiden, falls die Reaktionen kinetisch kontrolliert ablaufen. In manchen Fällen kommt es jedoch zu Gleichgewichten gemäß (2a) \rightleftharpoons (2b).



N-Sulfonylimine, die aus N-Sulfinylsulfonamiden mit einigen Aldehyden gewonnen werden können, sind dann als Dienophile aktiv, wenn sie am C-Atom der Iminogruppe einen als Elektronenacceptor wirkenden Substituenten tragen. Die bei



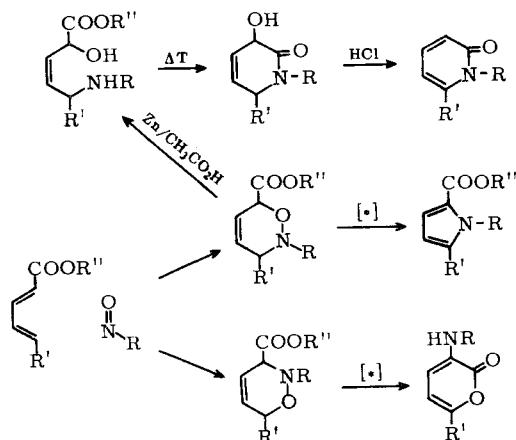
der Diensynthese in guter Ausbeute erhaltenen 1,2,3,6-Tetrahydropyridine (3) lassen sich durch Bromierung, HBr- und Sulfinsäureabspaltung in Pyridine (4) überführen.

RUNDSCHAU

Zwölf neue Puffersubstanzen für biochemische Reaktionen im pH-Bereich von 6,1–8,3 führen *N. E. Good* und Mitarbeiter ein. Für diesen Bereich waren bisher nur wenige, oft ungeeignete Puffer gebräuchlich. Die vorgeschlagenen Substanzen (mit ihrem pK_a -Wert bei 20 °C) sind 1) 2-Morpholino-äthansulfonsäure (6,15), 2) N-(Carbamoylmethyl)iminodiessigsäure (6,6), 3) Piperazin-N,N'-bis(2-äthansulfonsäure) (6,8), 4) 2-(Carbamoylmethylamino)äthansulfonsäure (6,9), 5) (2-Ammonioäthyl)trimethylammoniumdichlorid = Cholin (7,1), 6) 2-[Bis(2-hydroxyäthyl)amino]äthansulfonsäure (7,15), 7) N-(2-Hydroxyäthyl)piperazin-N'-2-äthansulfonsäure (7,55), 8) N-[Tris(hydroxymethyl)methyl]-2-aminoäthansulfonsäure (7,5), 9) N-(Carbamoylmethyl)glycin (7,7), 10) N-[tris(hydroxymethyl)methyl]glycin (8,15), 11) Glycinamidhydrochlorid (8,2) und 12) N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-glycin (8,35). Als Testreaktionen für die biologische Eignung dienten die Reduktion von Hexacyanoferrat(III) durch belichtete Chloroplasten, die manometrisch verfolgte Oxidation von Succinat mit Sauerstoff mit Hilfe von Pflanzenmitochondrien und die zellfreie Proteinbiosynthese in Extrakten aus *Escherichia coli*. / *Biochemistry* 5, 467 (1966) / –Hö. [Rd 473]

Eine Lösung von Dichlorketen, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, stellten *W. T. Brady*, *H. G. Liddell* und *W. L. Vaughn* erstmalig aus Trichloracetylchlorid und Zink (mit Cu aktiviert) in wasserfreiem Äther oder Essigester dar. In diesen Lösungsmitteln ist Dichlorketen bis 5 °C mehrere Tage haltbar. Die Verbindung konnte zwar wegen ihrer großen Polymerisationstendenz nicht in Substanz isoliert werden, doch destilliert sie mit Octan oder Decan bei vermindertem Druck teilweise mit. Die destillierte Lösung zeigt im IR-Spektrum eine Bande bei 1940 cm^{-1} , die der $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ -Gruppierung zukommt. Den chemischen Nachweis (gleichzeitig Ausbeutebestimmung) des Dichlorketens erbrachten die Autoren durch Umsetzung

Besonders bei den Addukten aus Diencarbonsäureestern und Nitrosoverbindungen gibt es viele präparativ gut gangbare Wege zur Umwandlung in andere Heterocyklen:



Der erste Schritt der Ringumwandlung der Oxazinderivate, eine inverse β -Fragmentierung,



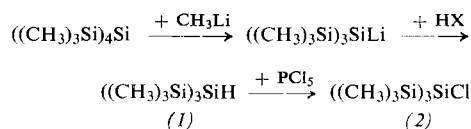
scheint ein allgemeiner Reaktionstyp zu sein.

[VB 992]

[*] Chromatographie an Al_2O_3 oder Behandlung mit Basen in protonischen Lösungsmitteln.

mit Ammoniak, Benzylamin oder Anilin zu den entsprechenden Dichloracetamiden (Ausbeuten bis 96 %) / *J. org. Chemistry* 31, 626 (1966) / –Bu. [Rd 485]

Tris(trimethylsilyl)chlorsilan (2) entsteht nach *H. Gilman* und *R. Harrell* in 50-proz. Ausbeute in einer Dreistufen-Synthese.



(2), $\text{Kp} = 70\text{--}72^\circ\text{C}/0,5$ Torr, $\text{Fp} = 51\text{--}52^\circ\text{C}$, kann sogar in 80- bis 90-proz. Ausbeute durch Umsetzung von (1) mit überschüssigem CCl_4 erhalten werden. Die Chlorierung von (2) bei tiefen Temperaturen führt zu 2,2-Dichlorhexamethyltrisilan, $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{SiCl}_2$ (3) (Ausbeute 75 %, $\text{Kp} = 76\text{--}77^\circ\text{C}/10$ Torr); die Hydrolyse mit wäßrigem Tetrahydrofuran ergibt Tris(trimethylsilyl)silanol, $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_3\text{SiOH}$, Ausbeute 68 %, $\text{Kp} = 81^\circ\text{C}/15$ Torr). (3) läßt sich mit Methylmagnesiumjodid zum Octamethyltrisilan und mit LiAlH_4 zum 1,1,1,3,3,3-Hexamethyltrisilan umsetzen (Ausbeute 60 %, $\text{Kp} = 65^\circ\text{C}/45$ Torr). / *J. organomet. Chemistry* 5, 199 (1966) / –Sch. [Rd 479]

Bor-Schwefel-Ringverbindungen beschreiben *J. A. Forstner* und *E. L. Muetterties*. Bei der Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Triäthylamin-Boran bei 200 °C entstehen Wasserstoff, Alkane und ausschließlich das Dithiadiboretanderivat (1).

