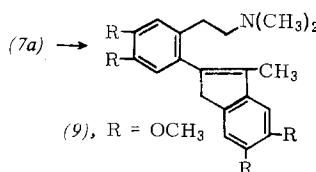
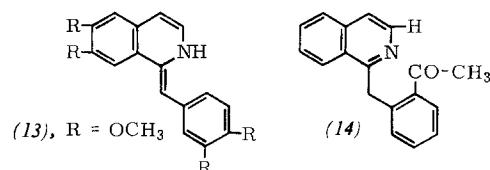


(7), R' = $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-CO-OC}_2\text{H}_5$
(7a) R' = $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$



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. Wiegerebe, Z. Naturforsch. 20b, 1033 (1964).

Silylverbindungen des Hydrazins und des Hydroxylamins

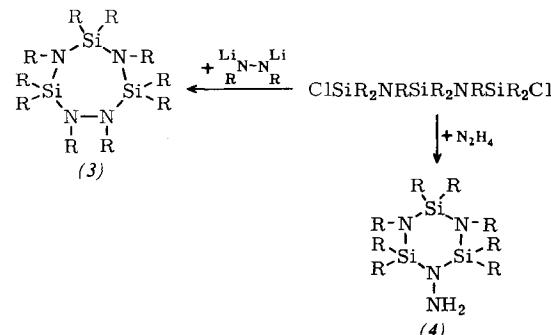
U. Wannagat, Braunschweig

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 Röhren 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), ν_{as} -SiNSi = 1005, ν_s -SiNSi = 490, δ -NH₂ = 1575 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 = CH₃) $\text{R}_2\text{NNHSiR}_3$, Kp = 100 °C/721 Torr, $\tau(\text{SiCH}_3)$ = 10,05 ppm,

und RHNNRSiR₃, Kp = 109 °C/762 Torr, $\tau(\text{SiCH}_3)$ = 9,96 ppm, deren weitere Silylierung nach vorangehender Metallierung die zweifach silylierten Derivate $\text{R}_2\text{NN}(\text{SiR}_3)_2$, Kp = 63 °C/13 Torr, $\tau(\text{SiCH}_3)$ = 9,99 ppm, und $\text{R}_3\text{SiRNNRSiR}_3$, Kp = 61 °C/13 Torr, $\tau(\text{SiCH}_3)$ = 9,87 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-tetraaza-3,5,7-trisilacycloheptan (3), Fp = 42–43 °C, Kp = 67 °C/0,1 Torr, $\tau(\text{SiCH}_3)$ = 9,95 und 9,92 ppm im Verhältnis 2:1, $\tau(\text{NCH}_3)$ = 7,56 und 7,42 ppm im Verhältnis 1:1, ergibt die analoge Umsetzung mit Hydrazin selbst nur den SiN-Sechsring, N-Amino-octamethyl-cyclotrisilazan (4), Fp = 45 °C, Kp = 57 °C/0,05 Torr, was vor allem aus den IR-Spektren zu erkennen ist.



Viele der bisher untersuchten silylsubstituierten Hydrazine zeigen gegenüber rauchender Salpetersäure hypergoles Verhalten (Zündzeiten ca. 10 msec), brennen mit F₂ sofort ab und explodieren beim Eintropfen in Lösungen von O₃ in flüssigem Sauerstoff.

Die folgenden neuen silylierten Hydroxylamine wurden dargestellt: aus (C₂H₅)₂NOH das (C₂H₅)₂NOSiR₃, Kp = 35 °C/15 Torr, aus RO-NHR das RO-NR-SiR₃, Kp = 98 °C/734 Torr, und aus H₂NOH das (R₃Si)₂[NHO], Kp = 80 °C/97 Torr, das im ¹H-NMR-Spektrum nur ein R₃Si-Signal zeigt (τ = 9,94 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]

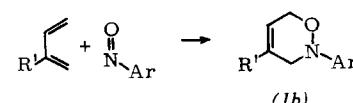
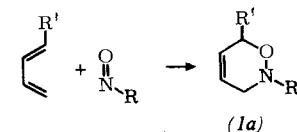
Dienensynthesen von Heterocyclen

G. Kresze, München

GDCh-Ortsverband Aachen, am 6. Mai 1966

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

Am leichtesten reagieren Nitrosoverbindungen (Nitrosoaromatene und α -Halogennitrosoderivate). 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).