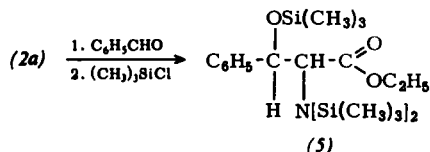


Tabelle 1. *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminosäure-äthylester (3) und *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminoketenacetale (4).

Verb.	R	R ²	X	Kp (°C/Torr)	n _D ²⁰	Ausb. (%)
(3a)	C ₂ H ₅	CH ₃	J	110/11	1,4422	55
(3b)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	J	115–117/12	1,4460	65
(3c)	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ –CH ₂	Br	179–181/10	1,4952	70
(3d)	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ HSi–CH ₂	J	133–134/10	1,4518	52
(4a)	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₃ Si	Cl	118/9	1,4430	77
(4b)	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	Cl	122–126/10	1,4397	67

Mit verdünnter wässriger oder ätherischer HCl werden alle Si–O- und Si–N-Bindungen der Verbindungen (3) und (4) rasch und vollständig gespalten. Dabei ergeben (3a)–(3d) Aminosäureäthylester-hydrochloride, (4a) das Glycinäthylester-hydrochlorid und (4b) Glycin.

Mit Aldehyden bilden sich aus (1a) unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan Imine, aus (2a) Salze von β-Hydroxy-α-aminosäure-äthylestern, die mit Trimethylchlorsilan in die *N,N,O*-Tris(trimethylsilyl)derivate übergeführt werden können. Als Beispiel wird die Umsetzung mit Benzaldehyd zu *N,N,O*-Tris(trimethylsilyl)phenylserin-äthylester (5) (Kp = 115°C/0,5 Torr, n_D²⁰ = 1,4703) beschrieben.



Das in guter Ausbeute zugängliche (5) hydrolysiert mit verdünnter HCl zum Phenylserin-äthylester-hydrochlorid (Fp = 170°C)^[3].

N,N-Bis(trimethylsilyl)glycinester (1):

Glycinäthylester oder Glycin wird mit einem Überschuß Trimethylsilyl-diäthylamin in Gegenwart einer katalytischen Menge (NH₄)₂SO₄ solange auf ca. 120°C erhitzt, bis kein Diäthylamin mehr abdestilliert. Zur Reinigung wird der Rückstand im Vakuum destilliert.

(1a) entsteht aus Glycinäthylester; Kp = 100°C/10 Torr, n_D²⁰ = 1,4369, Ausbeute 75%; (1b) entsteht aus Glycin; Kp = 106–108°C/10 Torr, n_D²⁰ = 1,4341, Ausbeute 90%.

N,N-Bis(trimethylsilyl)aminosäure-äthylester (3):

Zu 0,05 mol (1a) in 50 ml Äther werden bei –10 bis 0°C unter Rühren 0,055 mol Na-Bis(trimethylsilyl)amid in 100 ml Äther gegeben. Nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur werden 0,05 mol R²X zugetropft. Das Gemisch wird anschließend 10–15 Std. zum Sieden erhitzt; darauf wird filtriert und destilliert. (4a) bildet sich unter analogen Bedingungen. Die Synthese von (4b) wird analog bei –60°C durchgeführt.

Eingegangen am 16. April 1968, ergänzt am 25. Juli 1968 [Z 834]

[*] Prof. Dr. K. Rühlmann und Dipl.-Chem. G. Kuhr
Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin
DDR-104 Berlin 4, Hessische Straße 1–2

[1] 30. Mitteilung über die Si–N-Bindung. – 29. Mitteilung: K.-D. Kaufmann, H. Bormann, K. Rühlmann, G. Engelhardt u. H. Kriegsmann, Chem. Ber. 101, 984 (1968).

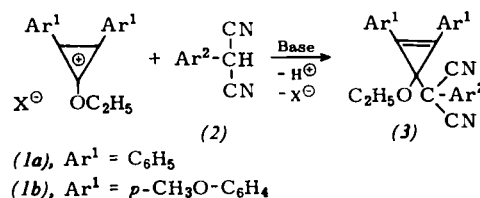
[2] J. Hils, V. Hagen, H. Ludwig u. K. Rühlmann, Chem. Ber. 99, 776 (1966).

[3] C. Tanaka u. N. Saito, J. pharmac. Soc. Japan (Yakugaku Zasshi) 82, 136 (1962).

Chinodimethane aus 1,2-Diaryl-3-äthoxy-cyclopropenylum-Ionen

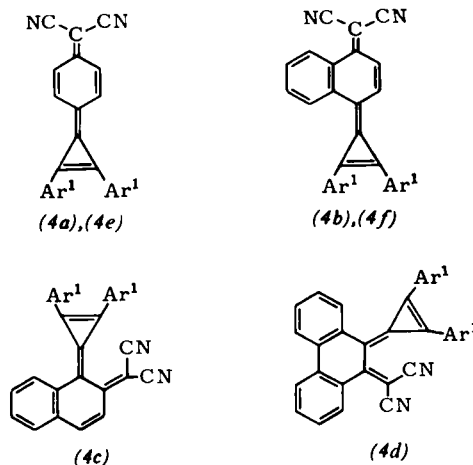
Von K. Eiglmeier und Th. Eicher[*]

1,2-Diaryl-3-äthoxy-cyclopropenylum-Salze (1)^[1] (X = BF₄) setzen sich mit Aryl-malonsäure-dinitrilen (2) in Gegenwart einer Hilfsbase, vorzugsweise Diisopropyläthylamin (Hünig-Base), unter Bildung von 1:1-Addukten (3) um.



Verb.	Ar ¹	Ar ²	erhalten aus	(3) Fp (°C)	(3) Aust (%)
(3a)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(1a)	103–104	24
(3b)	C ₆ H ₅	α-Naphthyl	(1a)	146–147 (Zers.)	27
(3c)	p-CH ₃ O–C ₆ H ₄	β-Naphthyl	(1b)	133–135 (Zers.)	74
(3d)	p-CH ₃ O–C ₆ H ₄	9-Phenanthryl	(1b)	164–165 (Zers.)	62
(3e)	p-CH ₃ O–C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	(1b)	180 (Zers.)	42
(3f)	p-CH ₃ O–C ₆ H ₄	α-Naphthyl	(1b)	161–162 (Zers.)	78

Die Struktur der Addukte (3) als 3-Äthoxy-1-cyclopropene geht aus den IR-Spektren (Cyclopropen-Bande^[2] bei ca. 1800 cm^{–1}) und den NMR-Spektren [CH₂-Quadruplett einer an einem sp³-hybridisierten C-Atom gebundenen Äthoxy-Gruppe (τ = 6,5–6,7)] eindeutig hervor. Beim Erhitzen in der Schmelze, in siedendem Eisessig/Acetanhydrid-Gemisch oder [bei (3f) und (3d)] beim Stehenlassen in CHCl₃ mit katalytischen Mengen Säure wandeln sich die Addukte (3a),

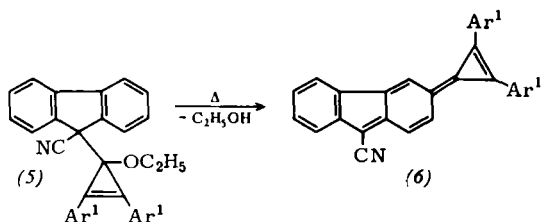


(3e), (3b) und (3f) unter Abspaltung von Äthanol in die p-Chinodimethane (4a), (4e), (4b) bzw. (4f) um. Aus (3c) und (3d) dagegen werden die o-Chinodimethan-Derivate (4c) bzw. (4d) gebildet.

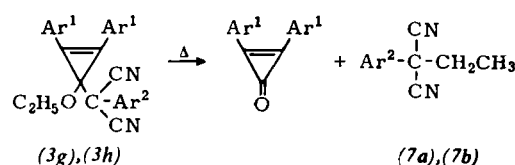
Verb.	Ar ¹	Fp (°C)	λ_{\max} (nm) ($\epsilon \cdot 10^{-4}$) [a]	Ausb. (%)
(4a)	C ₆ H ₅	200 (Zers.)	503 (3,9) [3]	10
(4b)	C ₆ H ₅	> 340	527 (8,1)	26
(4c)	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	228–229	533 (1,8)	7
(4d)	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	218–219	513 (2,05)	56
(4e)	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	240 (Zers.)	504 (7,05)	95
(4f)	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	300 (Zers.)	537 (10,5)	72

[a] In CH₂Cl₂.

Das 1:1-Addukt (5) aus (1b) und 9-Cyan-fluoren ergibt beim Erhitzen das *p*-chinoide System (6) [(5), Fp = 219–220°C (Zers.), 81 % Ausbeute; (6), Fp > 340°C, 38 % Ausbeute, λ_{\max} (CH₂Cl₂) = 582 nm, ϵ = 3,0·10⁴]. (6) konnte nur mit einem mol CH₃COOH als Kristallsolvat aus Eisessig/Acetanhydrid rein erhalten werden.



Die Struktur der Chinodimethane (4) wird durch IR- und NMR-spektroskopische Befunde gestützt. Die IR-Spektren zeigen die charakteristische Absorption der Methylencyclopropen-Gruppierung^[4] bei ca. 1850 cm⁻¹, die NMR-Spektren lediglich aromatische (bei Ar¹ = *p*-Anisyl auch OCH₃-) Protonen. Für die *p*-chinoide Anordnung in (4a) und (4b) spricht die Tatsache, daß bei Blockierung der *p*-Stellung zur Malonsäure-dinitril-Gruppierung, also aus Addukten z.B. des (4-Methyl- α -naphthyl)- (3g) und des (4-Biphenyl)malonsäure-dinitrils (3h) mit (1a) kein Chinodimethan, sondern äthylierte Aryl-malonsäure-dinitrile (7a) bzw. (7b) gebildet werden, deren Struktur durch Synthese auf unabhängigem Wege bewiesen wurde. Die Äthylierung ist auch beim Erhitzen von (3c) die Hauptreaktion.



Die *o*-chinoide Struktur von (4c) und (4d) wird u.a. durch den UV-spektroskopischen Befund nahegelegt, daß sich die langwelligsten Maxima in ihrer Lage nur relativ geringfügig von denen des *p*-chinoiden (4b) unterscheiden; danach sind ein „amphi-chinoides“ System in (4c) und ein vinylog-*p*-chinoides System in (4d) wenig wahrscheinlich.

2-(1-Äthoxy-2,3-di-*p*-anisyl-2-cyclopropenyl)-2-phenyl-malonsäure-dinitril (3e):

Zu einer Suspension von 20 mmol (1b)^[1] und 2,8 g (≈ 20 mmol) Phenyl-malonsäure-dinitril in 35 ml wasserfreiem 1,2-Dichloräthan tropfte man während 5 min 2,60 g (≈ 20 mmol) Diisopropyläthylamin in 5 ml 1,2-Dichloräthan; dabei trat Erwärmung und Orangefärbung ein, der Bodenkörper löste sich auf. Nach 45 min wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit 100 ml Benzol digeriert; es blieben 4,36 g (≈ 20 mmol) Diisopropyläthylammonium-tetrafluorborat zurück. Die Benzollösung hinterließ nach Abziehen des Solvens ein rötliches Öl, das beim Anreiben mit 20 ml Äthanol kristallisierte: 3,70 g (42 %) (3e), Fp = 180°C (Zers.); Dünnschichtchromatogramm (Benzol) einheitlich.

2-[4-(2,3-Di-*p*-anisyl-2-cyclopropenyliden)-2,5-cyclohexadienyliden]malonsäure-dinitril (4e):

1,00 g (≈ 2,3 mmol) (3e) wurde 10 min auf 160°C erhitzt, wobei das Produkt sich karminrot färbte und Äthanol entwich. Nach Erkalten wurde in 20 ml Äther/CH₂Cl₂ aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (150 g Kieselgel Merck, 0,05–0,2 mm) chromatographiert. Nach der Elution von Spuren (3e) durch Äther/CH₂Cl₂ 1:1 wurde das am Start verbleibende rote Produkt durch CH₂Cl₂/Methanol 9:1 eluiert: 0,85 g (95 %) (4e), Fp = 230–235°C; karminrote Nadeln aus Glykolmonomethyläther, Fp = 240°C (Zers.).

Eingegangen am 22. Juli 1968 [Z 836]

[*] cand. chem. K. Eiglmeier und Doz. Dr. Th. Eicher
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] R. Breslow, Th. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson u. J. Posner, J. Amer. chem. Soc. 87, 1320 (1965); Th. Eicher, Habilitationsschrift, Universität Würzburg, 1967.

[2] R. Breslow, J. Lockhart u. H. W. Chang, J. Amer. chem. Soc. 83, 2375 (1961).

[3] (4a) wurde erstmals dargestellt von R. Gompper, E. Kutter u. H.-U. Wagner, Angew. Chem. 78, 545 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 517 (1966).

[4] S. Andreades, J. Amer. chem. Soc. 87, 3941 (1965); Th. Eicher u. A. Löschner, Z. Naturforsch. 21b, 295, 899 (1966).

2,7-Diazapyren und sein Bis(*N*-methyl)quartärsalz

Von E. F. Lier, S. Hünig und H. Quast[*]

Für das Studium des Redox-Verhaltens quaternierter, mehrkerniger Heteroaromaten^[1] wurden 2,7-Diazapyren (4), das kürzlich erstmals auf einem theoretisch interessanten Weg erhalten wurde^[2], sowie dessen Bis(*N*-methyl)quartärsalz (5) benötigt. Wir teilen für beide Verbindungen eine ergiebige Synthese mit.

Die technisch leicht zugängliche 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure wird durch Eindampfen mit wäßriger Methylamin-Lösung in ihr Tetrakis(*N*-methylammonium)salz (1) übergeführt. (1) (0,1 mol) wandelt sich bei einstündigem Erhitzen (150–203°C) in *N*-Methylpyrrolidon (500 ml) in das Bis(*N*-methyl)imid (2)^[3] um, das mit 89 % Ausbeute aus der Lösung bei 80°C isoliert werden kann. Eintragen von (2) (0,1 mol) unter Eiskühlung in eine Suspension von LiAlH₄ (0,7 mol) + AlCl₃ (0,235 mol) in Tetrahydrofuran (600 ml) und anschließendes Kochen unter Rückfluß (3,5 Std.) liefert 70 % des Diamins (3). (3) hat das geforderte Äquivalentgewicht; sein UV-Spektrum ähnelt dem des 1,4,5,8-Tetramethylnaphthalins^[4].

