

der Rückstand 3 Std. in 250 ml Methanol gekocht, mit Aktivkohle entfärbt und filtriert. Beim Abkühlen kristallisierten in zwei Portionen 6.67 g (90%) *N*⁶-(β -Phenäthyl)-adenosin vom Fp = 166–167°C.

Eingegangen am 27. Dezember 1971 [Z 581a]

- [1] K. Biemann et al., Angew. Chem. 78, 600 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 590 (1966); R. H. Hall, Progr. Nucl. Acid Mol. Biol. 10, 57 (1970).
- [2] F. Skoog u. D. J. Armstrong, Annu. Rev. Plant Physiol. 21, 359 (1970).
- [3] K. Dietmann, H. Birkenheier u. W. Schaumann, Arzneim.-Forsch. 20, 1749 (1970).
- [4] J. J. Fox, I. Wempen, A. Hampton u. I. L. Doerr, J. Amer. Chem. Soc. 80, 1669 (1958); J. F. Gerster, J. W. Jones u. R. K. Robins, J. Org. Chem. 28, 945 (1963).
- [5] H. Vorbrüggen u. U. Niedballa, Angew. Chem. 83, 729 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 657 (1971).
- [6] C. K. Banks, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1127 (1944); G. Illuminati, Advan. Heterocycl. Chem. 3, 285 (1964); R. Roger u. D. G. Nelson, Chem. Rev. 61, 193 (1961).
- [7] T. Nishimura u. I. Iwai, Chem. Pharm. Bull. 12, 352 (1964).
- [8] E. P. Gracheva et al., Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1970, 420.
- [9] M. Thiel, K. Stach, K. Dietmann, W. Kampe u. W. Schaumann, DOS 1670077. Boehringer Mannheim GmbH.

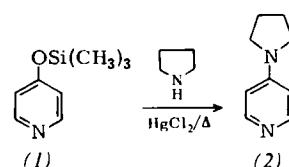
Einfache Aminierung von aromatischen Hydroxy-Stickstoffheterocyclen

Von Helmut Vorbrüggen^[a]

Zur Aminierung von aromatischen Hydroxy-Stickstoffheterocyclen werden meist die mit Phosphoroxidchlorid oder Phosphorpentachlorid hergestellten Chlorverbindungen^[1] herangezogen. In einigen Fällen wie z.B.

(dimethylamino)titan^[3] oder die Reaktion mit Aminen und fast äquimolekularen Mengen Titanetrachlorid^[4] nur in geringen Ausbeuten zu den aromatischen Aminoderivaten führt.

Wir fanden, daß sich die von uns^[5] beschriebene Aminierung von Purinen und Purin-nucleosiden auf die mit Hexamethyldisilazan/Trimethylchlorsilan sehr leicht zugänglichen Mono- und Poly-trimethylsilylather^[6] von aromatischen Hydroxy-Stickstoffheterocyclen übertragen läßt. Die Silylderivate können mit Ammoniak, primären und sekundären Aminen in Gegenwart von 0.1–0.2 Äquivalenten Lewis-Säuren in meist guten Ausbeuten bei ca. 145°C zu den Aminoverbindungen der Stickstoffheterocyclen umgesetzt werden, wobei das Amin in dreifachem Überschuß bezogen auf jede Trimethylsilylgruppe angewendet wurde und gleichzeitig als Lösungsmittel diente. So setzt sich z.B. die Trimethylsilylverbindung des 4-Pyridons (1) mit Pyrrolidin in 67% Ausbeute zum 4-Pyrrolidino-pyridin (2)^[7] um.



Einige weitere Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

4-Pyrrolidino-pyridin^[7]

9.51 g (0.1 mmol) im Hochvakuum destilliertes 4-Pyridon wurden durch 5-stündiges Erhitzen auf 155°C Badtemperatur in 125 ml Hexamethyldisilazan und 0.5 ml Tri-

Tabelle 1. Aminoverbindungen von Hydroxy-Stickstoffheterocyclen.

Ausgangs-heterocylus	Amin	Kata-lysator	T (°C)	t (Std.)	Produkt	Ausb. (%)	Fp (°C)
2-Hydroxy-chinolin	Benzylamin	HgCl ₂	145	24	2-Benzylamino-chinolin [8]	74	98–99
2-Hydroxyindol	Pyrrolidin	SnCl ₄	120	60	2-Pyrrolidino-3H-indol	36	134–137
Uracil	β -Phenäthylamin	HgCl ₂	145	46	2,4-Bis(β -phenäthylamino)pyrimidin	57	–
2-Thio-6-azauracil	Homoveratrylamin	SnCl ₄	145	48	3,5-Bis(3',4'-dimethoxy- β -phenäthyl)-1,2,4-triazin	55	136–137
Cyanursäure	Pyrrolidin	HgCl ₂	120	48	2,4,6-Tri-pyrrolidino-1,3,5-triazin [9] + 2,4-Dipyrrolidino-6-hydroxy-1,3,5-triazin	10 52	184–186 313–315

beim 4-Hydroxychinolin^[2] läßt sich die säurekatalysierte Aminierung mit einem höhersiedenden Amin direkt unter Wasserabspaltung erreichen, während die Umsetzung dieser aromatischen Hydroxyverbindungen mit Tetrakis-

methylsilylchlorid silyliert und der Überschuß an Reagentien bei 150°C Badtemperatur abdestilliert. Der Rückstand wurde anschließend mit 25 ml (0.3 mmol) Pyrrolidin und 2.715 g (0.01 mmol) HgCl₂ 48 Std. unter Stickstoff auf 120°C erhitzt, dann 3 Std. mit 200 ml Methanol gekocht und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Den dunklen Rückstand extrahierte man viermal mit 150 ml kochendem Pentan. Der schwach gelbe Extrakt lieferte

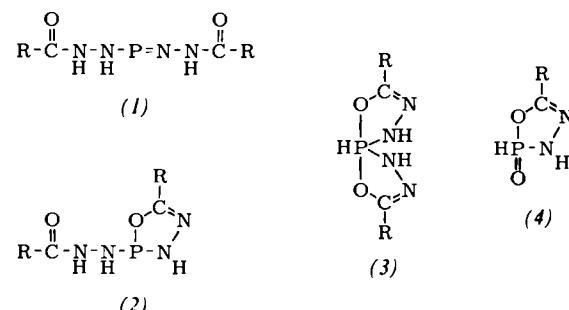
[*] Dr. H. Vorbrüggen
Forschungslaboratorien der Schering A.G.
1 Berlin 65, Müllerstraße 170–172

beim Abdampfen 9.86 g (67%) kristallines 4-Pyrrolidinopyridin, das nach Umkristallisation aus Pentan bei 57°C schmolz.

Eingegangen am 27. Dezember 1971 [Z 581 b]

- [1] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Thieme Verlag, Stuttgart 1957, Bd. XI/1, S. 68.
- [2] W. S. Johnson u. B. G. Buell, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4517 (1952).
- [3] J. D. Wilson, J. S. Wagner u. H. Weingarten, J. Org. Chem. 36, 1613 (1971).
- [4] R. I. Fryer, J. V. Earley, G. F. Field, W. Zally u. L. H. Sternbach, J. Org. Chem. 34, 1143 (1969).
- [5] H. Vorbrüggen, Angew. Chem. 84, 347 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. II, Heft 4 (1972).
- [6] A. E. Pierce: Silylation of Organic Compounds. Pierce Chem. Co., Rockford, Ill. 1968.
- [7] W. Steglich u. G. Höfle, Tetrahedron Lett. 1970, 4727.
- [8] H. H. Fox u. W. Wenner, J. Org. Chem. 16, 225 (1951).
- [9] W. K. Detweiler u. E. D. Amstutz, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1483 (1952).

Diazadiphosphetidin-Rings die normale Dreifachkoordination erreicht. Die fraglichen Verbindungen sind jedoch monomer. Wird die Koordinationslücke des Phosphors in (1) intramolekular durch den Sauerstoff eines Acylhydrazinrestes abgedeckt und zum Ladungsausgleich ein Proton auf den Nachbarstickstoff verschoben, so gelangt man zur anderen Formulierung (2). Auch sie kann nicht zutreffen, da sich die Reste R darin in unterschiedlicher Umgebung befinden, das ^1H -NMR-Spektrum (z. B. für $\text{R} = \text{CH}_3$) sie jedoch als äquivalent ausweist.

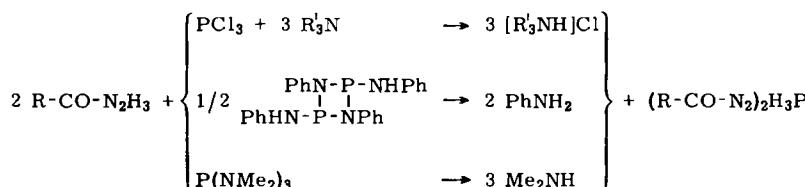


Spirophosphorane aus Acylhydrazinen und Phosphor(III)-Verbindungen^[1]

Von Alfred Schmidpeter und Jörg Luber^[a]

In zwei Patentschriften^[2, 3] wurde über die Reaktion von Carbonsäurehydraziden mit P^{III}-Verbindungen berichtet: Mit PCl_3 oder PBr_3 und einem Halogenwasserstoff-Acceptor oder auch mit Diaminodiazadiphosphetidinen sollen jeweils Produkte entstehen, in denen ein Phosphoratom

Eine symmetrische, spirocyclische Struktur (3) kommt zu stande, wenn auch der Sauerstoff des zweiten Acylhydrazinrestes am Phosphor koordiniert und zur Tilgung der resultierenden Ladungen ein stickstoffgebundenes Proton auf den Phosphor übertragen wird. Sie lässt sich außer durch die Äquivalenz von R auch durch die Äquivalenz der NH-Protonen, die sich in einer Triplet-Aufspaltung des ^{31}P -NMR-Signals zu erkennen gibt, durch die PH-Valenz-



drei Wasserstoffatome zweier Hydrazidmoleküle substituiert. Wir haben gefunden, daß sich solche Verbindungen besonders einfach durch Erwärmen des Hydrazids mit Tris(dimethylamino)phosphan (unter gleichen Bedingungen hingegen nicht mit Trimethylphosphit) erhalten lassen.

Den Produkten waren früher die Strukturen (1) oder (2) zugeschrieben worden^[2, 3]. Formulierung (1) mit zwei-

schwingungsbande, die $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung sowie die für penta-kordinierten Phosphor charakteristische große zugehörige Kopplungskonstante^[4] (Richtwert für einen O_2N_2 -umgebenen Phosphor: 765 Hz^[5]) und hohe ^{31}P -Abschirmung beweisen (vgl. Tabelle).

Zwischen (2) und (3) wäre an sich ein Tautomeriegleichgewicht nicht unmöglich. Ein Anteil der Phosphan-Form

Tabelle. Kennzeichnende IR- und NMR-Daten von (3) (Verschiebungen gegen TMS bzw. H_3PO_4 zu höherem Feld positiv, Signalmultiplizität in Klammern).

R	ν_{PH} (cm ⁻¹)	ν_{CN} (cm ⁻¹)	PH	$\delta^{1}\text{H} \cdot 10^6$ NH	$\delta^{1}\text{H} \cdot 10^6$ CH_3	$\delta^{31}\text{P} \cdot 10^6$	J_{PH} (Hz)	J_{PNH} (Hz)
CH_3	2460	1650	-8.60 (2)	-7.40 (2)	-1.86	+51.9 (2 × 3)	810	35
C_6H_5	2460	1630	-8.61 (2)	-8.73 (2)		+55.5 (2 × 3)	828	36
4-C ₆ H ₄ N	2450	1625						

fach koordiniertem Phosphor ist von vornherein auszuschließen. Alle Phosphor(III)-imidamide erwiesen sich bisher als dimer, wobei der Phosphor unter Bildung eines

(2) ist allerdings weder spektroskopisch noch chemisch nachweisbar; sonst für Phosphane charakteristische Reaktionen – z. B. mit siedendem CCl_4 oder mit S_8 in siedendem Benzol – bleiben aus. Die Verbindungen (3) sind in ihrer diesbezüglichen Stabilität den sich von N-unsubstituierten α-Aminoalkoholen herleitenden PH-Spirophosphorananen^[6, 7] mindestens vergleichbar. Von Wasser in Dimethyl-

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. J. Luber
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1