

Tabelle 1. Diels-Alder-Reaktionen von 1 und 2 [5].

Dienophil	1	2
4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion		C ₆ H ₆ , 20 °C, 3 h, 79%
Hexafluor-2-butin 3	CDCl ₃ , 20 °C, < 1 h, 100%	
Tetracyanethen 4	CDCl ₃ , 20 °C, 15 min, 100%	C ₆ H ₆ , 20 °C, 20 h, 59%
Maleinsäureanhydrid 5	CDCl ₃ , 20 °C, 15 min, 100%	C ₆ H ₆ , 100 °C, 10 h, 53%
Acetylendicarbonsäuredimethyl-ester 6	CDCl ₃ , 20 °C, 5 h, 100%	C ₆ H ₆ , 170 °C, 1 h, 61%
Maleinsäuredimethylester 7	C ₆ D ₁₂ , 65 °C, 25 h, 77%	C ₆ H ₆ , 100 °C, 10 h, 0%
Cyclopenten	C ₆ D ₁₂ , 80 °C, 64 h, 0%	

In Tabelle 1 sind die Resultate der Diels-Alder-Reaktionen von 1 mit denen des reaktionsfähigen, ebenfalls nicht-anellierten Benzol-Derivates [2,1](1,2,4)Cyclophan 2^[5] verglichen. Es zeigt sich, daß 1 wesentlich reaktiver ist als 2, was besonders augenfällig durch das Verhalten gegenüber den beiden schwachen Dienophilen 6 und 7 demonstriert wird. 6 reagiert mit 1 schon bei Raumtemperatur quantitativ, während sich 2 erst bei 170 °C umsetzt. Bei 7 ist für 2 die Grenze der Reaktionsfähigkeit offenbar unterschritten, hingegen reagiert 1 bei 65 °C noch mit brauchbarer Geschwindigkeit. Erst bei Cyclopenten, das gegenüber 9,10-Dimethylanthracen in Dioxan nur ungefähr dreimal weniger reaktiv ist als 7^[9], konnte auch für 1 selbst bei 80 °C keine Reaktion mehr festgestellt werden.

Damit ist 1 von allen nichtanellierten Benzol-Derivaten bei [4+2]-Cycloadditionen das bisher reaktivste, d. h. es hat den ausgeprägtesten Cyclohexatrien-Charakter.

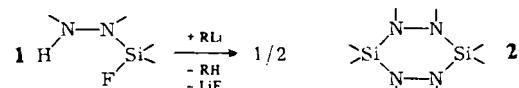
Eingegangen am 25. September 1981 [Z 37]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 744–749

- [5] A. F. Murad, J. Kleinschroth, H. Hopf, *Angew. Chem.* 92 (1980) 388; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 389.
- [8] J. W. van Straten, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 1977, 4667; L. A. M. Turkenburg, P. M. L. Blok, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3317.
- [9] J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, *Chem. Ber.* 97 (1964) 3183.

Ein stabiles Diazasilacyclopropan**

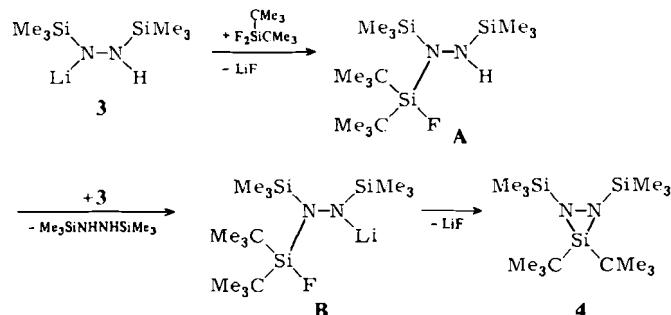
Von Johann Hluchy und Uwe Klingebiel*

Der erste dreigliedrige siliciumhaltige Ring, das Azadiazasilacyclopropan, wurde 1963 von Fink beschrieben^[1]. Inzwischen gelang auch die Synthese anderer Silicium-Element-Dreiringsysteme^[2–4]. Wir berichten nun über die Herstellung eines Diazasilacyclopropans.



Fluorsilylsubstituierte Hydrazine 1 reagieren mit Basen wie Butyllithium bevorzugt zu sechsgliedrigen Heterocyclen 2^[7]. Das die sperrige Di-*tert*-butyl(fluor)silylgruppe enthaltende Hydrazin-Derivat A, das durch Umsetzung

von einfach lithiiertem *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)hydrazin 3 mit Di-*tert*-butyldifluorsilan entsteht, reagiert mit überschüssigem 3 unter Bildung des Diazasilacyclopropan 4.



Das Zwischenprodukt A wird nicht isoliert, es reagiert mit 3 unter Ummetallierung über das Lithiumsalz B zum Produkt 4. Oberhalb +80 °C und bei Versuchen zur destillativen oder gaschromatographischen Reinigung entsteht aus 4 Di-*tert*-butyl-bis(trimethylsilylamino)silan (Me₃SiNH)₂Si(CMe₃)₂. Das Diazasilacyclopropan 4 läßt sich durch mehrmaliges Umkristallisieren bei –15 °C aus n-Hexan reinigen.

Die bei siliciumhaltigen Kleinring-Verbindungen auftretende starke Hochfeldverschiebung des ²⁹Si-NMR-Signals ist auch bei 4 (in C₆F₆, TMS int.: δ = –30.73) zu beobachten^[2,4].

Eingegangen am 29. Mai 1981 [Z 38]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 750–754

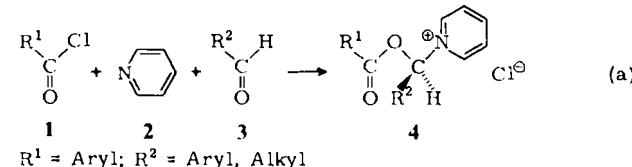
- [1] W. Fink, *Helv. Chim. Acta* 79 (1963) 720.
- [2] D. Seyerth, *J. Organomet. Chem.* 100 (1975) 237; D. Seyerth, D. C. Annarelli, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2273.
- [3] R. T. Conlin, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3715; D. Seyerth, D. C. Annarelli, S. C. Vick, *ibid.* 98 (1976) 6382.
- [4] M. Baudler, H. Jongbloed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 458 (1979) 9.
- [7] U. Klingebiel, G. Wendenburg, A. Meller, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 1482.

Synthese und Eigenschaften von *N*-[1-(Arylcabonyloxy)alkyl]pyridiniumsalzen**

Von Ernst Anders* und Thomas Gaßner

Über die Reaktion von Carbonylverbindungen mit Acylchloriden in Pyridin ist wenig bekannt. Ketone wie Acetophenon reagieren mit Benzoylchlorid in Pyridin nur langsam und mit schlechten Ausbeuten zu speziellen 4-substituierten 1-Acyl-1,4-dihydropyridinen sowie teerartigen Nebenprodukten^[1]. Von einigen Aldehyden wurden nicht näher untersuchte Additionsprodukte beschrieben^[2].

Wir fanden, daß aus Aldehyden 3 und Arenkarbonsäurechloriden 1 in Pyridin 2 bei Raumtemperatur in 75–90% Ausbeute die *N*-[1-(Arylcabonyloxy)alkyl]pyridiniumchloride 4 entstehen (Beispiele: 4b, R¹=R²=C₆H₅, Fp = 169 °C, ν(CO) = 1740 cm^{–1}; 4d, R¹=C₆H₅, R²=n-



R¹ = Aryl; R² = Aryl, Alkyl

- [*] Dr. E. Anders, T. Gaßner
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen
- [**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.