

Auch CH-acide Verbindungen wie Nitroalkane lassen sich in Gegenwart von Basen problemlos an **3** addieren. Mit Enaminen entstehen Addukte, die bei saurer Aufarbeitung 2-Oxoalkyl-Derivate (z. B. **2j**) ergeben. Diethyl(1-propinyl)amin reagiert mit **3** (R = Ph) zum isolierbaren Cycloaddukt **7**, das sich mit 1 N HCl zum Amid **2p** hydrolysierten läßt.

Mit dem neuen Verfahren können Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl- und Alkinyreste in Benzoylaminomalonester eingeführt werden, wodurch der Anwendungsbereich der klassischen, auf Elektrophile beschränkten Sörensen-Synthese beträchtlich erweitert wird.

Eingegangen am 25. September 1981 [Z 27]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 542-548

- [1] Vgl. z. B. Zusammenfassung in J. P. Greenstein, M. Winitz: *Chemistry of the Amino Acids*, Wiley, New York 1961.
[2] Umsetzung von *N*-(2,2,2-Trihalogenethyliden)-carbonsäureamiden (*N*-Acyl-trihalogenacetaldiminen) mit C-Nucleophilen: F. Weygand, W. Steglich, W. Oettmeier, *Chem. Ber.* 103 (1970) 818; vgl. auch F. Weygand, W. Steglich, *ibid.* 98 (1965) 487.
[4] Vgl. F. Weygand, W. Steglich, I. Lengyel, F. Fraunberger, A. Meierhofer, W. Oettmeier, *Chem. Ber.* 99 (1966) 1944; Alkoxy-carbonyliminomalonester: D. von der Brück, R. Bühler, H. Plieninger, *Tetrahedron* 28 (1972) 791; D. Seyferth, H. Shih, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2336.

Ein neuer Weg zum Aufbau von Pyridin-Derivaten: Reaktion von *N*-Methylen-*tert*-butylamin (*N*-*tert*-Butylmethanimin) mit Enaminen**

Von Mitsuo Komatsu*, Hideo Ohgishi, Shigeki Takamatsu, Yoshiki Ohshiro und Toshio Agawa

Wir berichten über eine mechanistisch neuartige Methode zur Synthese 3,5-disubstituierter Pyridine^[2], die sich durch gute Ausbeuten und leicht verfügbare Edukte auszeichnet.

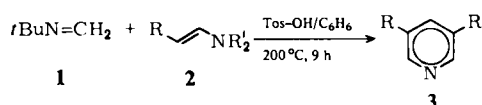


Tabelle 1. Synthese 3,5-disubstituierter Pyridine **3**.

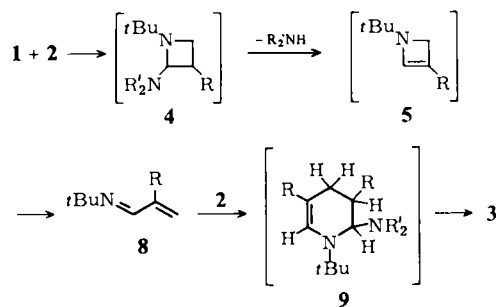
	R	NR ₂	Katalysator	Ausb. [%] [a]
a	Me	Piperidino	Tos-OH	67
b	Et	Piperidino	Tos-OH	72
c	<i>i</i> -Pr	Piperidino	Tos-OH	78
d	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	Piperidino	—	85
e	Ph	Morpholino	—	73
f	PhS	Dimethylamino	Tos-OH	87

[a] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt; Ausbeuten an isolierten Produkten sind 0-20% niedriger.

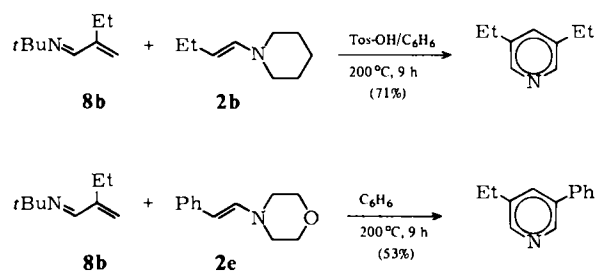
Die Pyridin-Derivate **3** lassen sich durch Erhitzen von *N*-Methylen-*tert*-butylamin **1**^[3] mit den Enaminen **2** (Molverhältnis 1:2) in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure (0.03 Äquiv.) erhalten (Tabelle 1). Enamine mit sterisch anspruchsvollen Substituenten (Ph, *c*-C₆H₁₁) setzen sich auch unkatalysiert um.

[*] Prof. Dr. T. Agawa, Prof. Dr. Y. Ohshiro, Dr. M. Komatsu, H. Ohgishi, S. Takamatsu
Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering,
Osaka University
Yamada-oka, Suita, Osaka 565 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Erziehungsministerium (Nr. 543 025) und der Watanabe-Stiftung unterstützt.



Zur Erklärung des Reaktionsverlaufs nehmen wir an, daß die Azadiene **8** als Zwischenstufe auftreten; in einer Cycloaddition^[4] reagieren diese mit den Enaminen **2** zu den Tetrahydropyridinen **9**, die sich schließlich unter thermischer oder säurekatalysierter Abspaltung von R₂NH, CH₂=C(CH₃)₂ und H₂ in die aromatischen Pyridin-Derivate **3** umwandeln.



In den Fällen, in denen der Substituent R weniger raumerfüllend ist, konnte die Zwischenstufe **8** in 13-53% Ausbeute isoliert werden, wenn die Reaktion unter schonenderen Bedingungen durchgeführt wurde. Daß **8b** mit 1-Butenylpiperidin zu 3,5-Diethylpyridin reagiert, ist ein Beleg für den vorgeschlagenen Mechanismus. Die Methode läßt sich auch zur Synthese unsymmetrisch 3,5-disubstituierter Pyridin-Derivate verwenden, wie die Umsetzung von **8b** mit *N*-Styryl-morpholin zu 3-Ethyl-5-phenylpyridin zeigt.

Eingegangen am 19. Juni 1981 [Z 6]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 483-488

- [2] 3,5-Dialkylpyridine wurden wenig untersucht, obwohl sie als Edukte für 3,5-Pyridindicarbonsäuren nützlich sind: D. Dietrich, H. Reiff, H. Ziemann, R. Braden, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1973, 111, zit. Lit.
[3] **1** wurde als Trimer, 1,3,5-Tri-*tert*-butylhexahydro-1,3,5-triazin, verwendet.
[4] C. M. Gladstone, F. H. Daniels, J. L. Wong, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1375; Y.-S. Cheng, F. W. Fowler, A. T. Lupo, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2090; zit. Lit.

„Dodecasile“ – eine neue Reihe polytyper Einschlußverbindungen von SiO₂

Von Hermann Gies, Friedrich Liebau* und Horst Gerke

Die bekannte Strukturanalogie zwischen H₂O und SiO₂, die sich in der Isotypie mehrerer Eis-Modifikationen mit solchen von SiO₂ zeigt, erstreckt sich auch auf Einschlußverbindungen (Clathrate) beider Oxide. So ist das seltene Mineral Melanophlogit ein den Clathrhydraten vom Typ I analoges „Clathrasil“ der Idealformel 46SiO₂·8M

[*] Prof. Dr. F. Liebau, H. Gies, Dr. H. Gerke
Mineralogisches Institut der Universität
Olshausenstraße 40-60, D-2300 Kiel