Ihr IR-Spektrum kennzeichnet eine sekundäre Amidgruppe. Das Produkt ist mit dem nach dem Verfahren von HEILBRON und Mitarbb. 9) dargestellten 1.2-Dimethyl-4-oxo-1.4-dihydrochinazolin identisch (Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum).

Pikrat: Schmp. 236-237° (aus Essigsäure). Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat 236°.

 $C_{10}H_{10}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ (403.3) Ber. C 47.65 H 3.25 N 17.36 Gef. C 47.39 H 3.21 N 17.17

Die prozentuale Bestimmung der Pikrinsäure ergibt für die Base ein Mol.-Gewicht von 175. Perchlorat: Schmp. 260-261° (aus Äthanol/Wasser). Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat 259-261°.

C₁₀H₁₀N₂O·HClO₄ (274.7) Ber. C 43.72 H 4.03 N 10.19 Gef. C 43.60 H 4.00 N 10.31

Die 2-ständige Methylgruppe des festen Produktes verhält sich aktiv. Die unter den von Heilbron und Mitarbb. 9) beschriebenen Bedingungen durchgeführte Kondensation mit Piperonal führt zu einem festen gelben Produkt, welches, aus Methanol umkristallisiert, bei 261–262° schmilzt. Dieses Styrylderivat ist mit dem aus authent. 1.2-Dimethyl-4-oxo-1.4-dihydro-chinazolin dargestellten identisch.

Umsetzung von Benzonitril mit o-Chlormethyl-anilin-hydrochlorid in Abwesenheit von SnCl₄: Ein Gemisch von 1.03 g (0.01 Mol) Benzonitril und 2.6 g (0.01 Mol) o-Chlormethyl-anilin-hydrochlorid, gelöst in 50 ccm wasserfreiem Nitrobenzol, wird 3 Stdn. auf 150–160° erhitzt. Die so gewonnene farblose Substanz löst sich in Chloroform, nicht jedoch in Äther, und wird auch beim Versetzen des o-Chlormethyl-anilin-hydrochlorids mit Natriumhydroxyd erhalten.

Die Dehydrierung einiger 3.4-Dihydro-chinazolin-Derivate wurde mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in alkalischer Lösung nach der Gabrielschen Methode¹¹⁾ ausgeführt. In allen Fällen wurde das von RIED und STAHLHOFEN⁶⁾ beschriebene experimentelle Verfahren angewandt. Die erhaltenen Chinazoline sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

LEONHARD BIRKOFER und ERNST FRANKUS

Synthese von \(\beta \)-Aminoaldehyden (1)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln (Eingegangen am 22. Juli 1960)

Die 2.4-Dinitrophenylhydrazon-hydrochloride der β-Aminoaldehyde werden erhalten durch Reduktion von N-Methylaniliden, Indoliden und Carbazoliden der entsprechenden β-Aminosäuren mit Lithiumaluminiumhydrid.

β-Aminoaldehyde wurden durch Dehydrierung von β-Aminoalkoholen mit aktivem Mangandioxyd hergestellt¹⁾, wobei sich allerdings nur geringe Ausbeuten erzielen ließen. Um diese zu verbessern, zogen wir eine Reihe von anderen Verfahren zur Synthese heran.

¹¹⁾ S. GABRIEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 800 [1903].

 $^{^{1)}}$ II. Mitteil. über β -Aminoaldehyde; I. Mitteil.: L. Birkofer und L. Erlenbach, Chem. Ber. 91, 2383 [1958].

Unsere Bemühungen, sie nach bewährten Aldehyddarstellungsmethoden wie z.B. aus Thioestern 2) oder aus Säurechloriden, Chinolin und Cyaniden 3) zu erhalten, scheiterten ebenso wie die Reduktion der Säurechloride 4). Auch die Reduktion der Orthoester 5) mit Lithiumaluminiumhydrid ließ sich in unserem Fall nicht durchführen, weil die Alkoholyse der Nitrile 6) bei β-substituierten Nitrilen fast vollständig die entsprechenden Amide und nicht die Orthoester ergab, was mit Untersuchungen von F. Cramer, K. Pawelzik und F. W. Lichtenthaler 7) übereinstimmt.

Um nach dem von F. Weygand⁸⁾ beschriebenen Verfahren der Reduktion N-substituierter Carbonsäureamide mit Lithiumaluminiumhydrid zu den gewünschten β-Aminoaldehyden zu gelangen, stellten wir die N-Methylanilide, Indolide und Carbazolide von β-Aminosäuren dar. Zu diesem Zweck wurden die Grignard-Verbindungen von N-Methylanilin, Indol bzw. Carbazol mit den Estern der β-Amino-propionsäure, β-Amino-buttersäure, β-Amino-isocapronsäure (β-Leucin), β-Amino-β-phenylpropionsäure und β-Amino-β-[p-methoxy-phenyl]-propionsäure umgesetzt und so die N-Methylanilide I, die Indolide II, sowie die Carbazolide III dargestellt. Sie wurden über ihre Pikrate gereinigt.

$$R \cdot CH(NH_{2}) \cdot CH_{2} \cdot CON(CH_{3})(C_{6}H_{5})$$

$$I (a-e)$$

$$CO \cdot CH_{2} \cdot CH \cdot R$$

$$R \cdot CH \cdot CH_{2} \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_{6}H_{3}(NO_{2})_{2}$$

$$NH_{2} \cdot HCI \quad IV (a-e)$$

$$a: R = H \quad b: R = CH_{3} \quad c: R = CH(CH_{3})_{2} \quad d: R = C_{6}H_{5} \quad e: R = C_{6}H_{4} \cdot OCH_{3}(p)$$

Durch Reduktion der β -Aminosäure-amide I—III mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther oder Tetrahydrofuran bei -10 bis -15° erhielten wir die β -Aminoaldehyde, die wegen ihrer Empfindlichkeit bereits in der Reaktionslösung in die 2.4-Dinitrophenylhydrazone übergeführt wurden. Da wir bei der Aufarbeitung die Komplexe mit Salzsäure zersetzten, entstanden stets die entsprechenden Hydrochloride der Dinitrophenylhydrazone (IV) in maximal 50-proz. Ausbeute. Die Ausbeuten sind abhängig von der Art des Substituenten an der Säureamidgruppe der β -Aminosäure. Während die Carbazolide nur zwischen 10 und 15% an β -Aminoaldehyden ergaben, lieferten die Indolide 20-25% und die N-Methylanilide 39-50% d. Th.

Den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, danken wir für die liebenswürdige Überlassung von Chemikalien.

²⁾ M. L. Wolfrom und J. V. Karabinos, J. Amer. chem. Soc. 68, 1455 [1946].

³⁾ A. REISSERT, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1603 [1905].

⁴⁾ K. W. ROSENMUND und F. ZETZSCHE, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2038 [1921].

⁵⁾ C. J. CLAUS und J. L. MORGENTHAU JR., J. Amer. chem. Soc. 73, 5005 [[1951].

⁶⁾ S. M. McElvain und G. W. Nelson, J. Amer. chem. Soc. 64, 1825 [1942]; S. M. McElvain und B. E. Tate, ebenda 73, 2233 [1951].

⁷⁾ Chem. Ber. 91, 1555 [1958].

⁸⁾ F. WEYGAND und G. EBERHARDT, Angew. Chem. 64, 458 [1952]; F. WEYGAND, G. EBERHARDT, H. LINDEN, F. SCHÄFER und I. EIGEN, ebenda 65, 525 [1953].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N-Methylanilide der β-Aminosäuren: 3.6 g Mg (0.15 Mol) in 50 ccm Äther wurden mit 21.3 g CH₃J (0.15 Mol), gelöst in 50 ccm Äther, umgesetzt. Nach Erhitzen zum Sieden ließ man 15.9 g (0.15 Mol) N-Methylanilin in 100 ccm Äther zutropfen. Dabei fiel unter Entwicklung von Methan N-Methylanilino-magnesiumjodid aus. Hierauf wurde 0.1 Mol des jeweiligen Aminosäure-äthylesters, gelöst in 100 ccm Äther, unter Rühren tropfenweise zugegeben, wobei der ursprüngliche Niederschlag in Lösung ging, und eine weiße gallertartige Masse ausfiel. Nach weiterem 1stdg. Rühren wurde mit 250 ccm 50-proz. Essigsäure zersetzt. Die ätherische Lösung enthielt nur Spuren des N-Methylanilids und konnte verworfen

Tab. 1. Pikrate der N-Methylanilide I, der Indolide II und der Carbazolide III

Pikrat von	Bruttoformel (MolGew.)	Schmp.	Ausbeute % d. Th.	Elementaranalysen C H N			
la	$C_{10}H_{14}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ (407.4)	143-146°a)	76	Ber. Gef.	17.20 16.93 17.21		
Ιb	$C_{11}H_{16}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7 $ (421.4)	141 – 142° b)	73	Ber. Gef.	16.62 16.80 16.71		
lc	$C_{13}H_{20}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ (449.4)	143°c)	78	Ber. 50.78 5.61 Gef. 51.06 5.46	15.58 15.38		
Id	$C_{16}H_{18}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7 $ (483.4)	[91°c)	81	Ber. Gef.	15.46 14.49 14.59		
I e	$C_{17}H_{20}N_2O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (513.4)	168 – 169° b)	80	Ber. 53.80 4.52 Gef. 53.97 4.54	13.72		
Ha	$C_{11}H_{12}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ (417.3)	19()° a)	59	54.00 4.68 Ber. 48.92 3.63 Gef. 49.18 3.73	13.03		
llb	$C_{12}H_{14}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ (431.4)	197-200°a)	54	Ber. 50.12 3.97 Gef. 50.33 4.05 50.27 4.03	16.29		
ΙΙ¢	$C_{14}H_{18}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ (459.4)	210° d)	62	Ber. 52.28 4.61 Gef. 52.15 4.71 52.19 4.82	15.25		
Πđ	$C_{17}H_{16}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ (493.4)	214°d)	65	32.19 4.82 Ber. Gef.	14.20 13.99		
Пe	$C_{18}H_{18}N_2O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (523.5)	217 – 218° d)	58	Ber. 55.07 4.04 Gef. 55.16 4.34	13.38		
IIIa	$C_{15}H_{14}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ (467.4)	208 — 209° e)	38	Ber. 53.96 3.67 Gef. 54.12 3.65 54.15 3.56	14.98		
IIIb	$C_{16}H_{16}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ (481.4)	211—213°°)	35	Ber. Gef.	14.55 14.79 14.68		
III c	$C_{18}H_{20}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ (509.5)	215° e)	31	Ber. Gef.	13.75 13.46 13.55		
IIId	$C_{21}H_{18}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ (543.5)	206° e)	38	Ber. 59.67 3.89 Gef. 60.19 4.19	12.89		
llle	$C_{22}H_{20}N_2O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (573.5)	205° €)	35	Ber. 58.64 4.04 Gef. 59.08 4.17	12.21		

a) Umkristallisiert aus Essigester/Petrolather. b) Umkristallisiert aus Essigester/Benzol. c) Umkristallisiert aus Isopropylalkohol/Wasser. d) Umkristallisiert aus Aceton/Wasser. e) Umkristallisiert aus Äthanol/Wasser.

werden. Die wäßrige Schicht wurde nach Neutralisieren mit Na₂CO₃ mit Chloroform extrahiert. Nach dem Trocknen wurde das Chloroform i. Vak. entfernt und der Rückstand mit methanol. Pikrinsäurelösung, der einige Tropfen Wasser zugesetzt waren, versetzt (Einzelheiten siehe Tab. 1).

Indolide der β -Aminosäuren: 3.6 g Mg (0.15 Mol) in 50 ccm Äther wurden mit 21.3 g CH₃J (0.15 Mol), gelöst in 50 ccm Äther, umgesetzt. Nach Erhitzen zum Sieden wurden tropfenweise 17.5 g (0.15 Mol) Indol in 100 ccm Äther zugefügt. Dabei fiel unter Methanentwicklung das Indolylmagnesiumjodid als Öl aus. Unter starkem Rühren ließ man 0.1 Mol des jeweiligen Aminosäure-äthylesters, gelöst in 100 ccm Äther, zutropfen, wobei das Öl in Lösung ging, und eine weiße zähe Masse ausfiel. Zersetzung und Aufarbeitung erfolgten wie bei den N-Methylaniliden beschrieben (Einzelheiten Tab. 1).

Carbazolide der β -Aminosäuren: 1.2 g Mg (0.05 Mol) in 25 ccm Äther wurden mit 7.1 g CH₃J (0.05 Mol), gelöst in 25 ccm Äther, umgesetzt. Nach Erhitzen zum gelinden Sieden wurden 8.3 g Carbazol, gelöst in 500 ccm Äther, hinzugegeben. Anschließend ließ man 0.05 Mol des jeweiligen Aminosäure-äthylesters in 25 ccm Äther zutropfen. Bei Zersetzung mit 5n HCl fielen die Hydrochloride der Carbazolide aus. Diese wurden mit methanol. Pikrinsäure in die Pikrate übergeführt (Tab. 1).

2.4-Dinitrophenylhydrazon-hydrochloride der β-Aminoaldehyde

a) Aus den N-Methylaniliden: Der auf -10 bis -15° gekühlten Lösung von 0.02 Mol N-Methylanilid in 50 ccm Tetrahydrofuran fügte man unter starkem Rühren innerhalb von 1-2 Stdn. 0.2 g feingepulvertes LiAlH₄ (0.02 Mol) zu und zersetzte anschließend mit 300 ccm verd. Salzsäure (1:5), die 3 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin (0.015 Mol) enthielt. Die nach Abdestillieren des Tetrahydrofurans ausfallenden 2.4-Dinitrophenylhydrazon-hydrochloride wurden durch Lösen in wenig Methanol und Versetzen mit Essigester bis zur beglnnenden Trübung umkristallisiert (Einzelheiten Tab. 2).

Tab. 2. 2.4-Dinitrophenylhydrazor	n-hydrochloride IV	der β-Aminoaldehyde
-----------------------------------	--------------------	---------------------

2.4-Dinitrophenyl- hydrazon·HCl	Bruttoformel	Schmp. (Methanol/	Ausb. % d. Anilid Indo-			Elementar- analysen		
von	(MolGew.)	Essigester)		lid	azolid		Вег.	Gef.
β-Amino-propion-	C9H11N5O4·HCl	199°	39	25	11	C	37.31	36.99
aldehyd (IVa)	(289.7)					Н	4.18	4.36
β-Amino-butyr-	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄ · HCl	193 - 195°	41	23	15	С	39.55	40.05
aldehyd (IVb)	(303.7)					Н	4.65	4.89
• • •						N	23.06	23.33
								23.05
β-Amino-isocapron-	- C ₁₂ H ₁₇ N ₅ O ₄ ·HCl	203°	48	20	14	C	43.47	43.19
•								43.20
aldehyd (IVc)	(331.7)					Н	5.47	5.72
	` ,							5.58
						N	21.10	21.93
β-Amino-β-phenyl-	C15H15N5O4.HCI	230°	50	25	10	C	48.98	48.91
propionaldehyd	(365.8)					Н	4.93	5.22
(IVd)						N	19.04	18.96
(- · -)								18.88
β-Amino-β-[p-	C ₁₆ H ₁₇ N ₅ O ₅ · HCl (395.8)	245°	50	23	12	С	48.55	48.66
methoxy-phenyl]-								48.64
propionaldehyd	(222.0)					Н	4.59	4.63
(IVe)								4.69
(- · ♥)						N	17.69	17.69
								17.58

- b) Aus den Indoliden: Reduktion und Zersetzung erfolgten analog den N-Methylaniliden, wobei jedoch an Stelle des Tetrahydrofurans Äther als Lösungsmittel verwendet wurde. Die 2.4-Dinitrophenylhydrazon-hydrochloride fielen hier teils ölig an und waren stark mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid verunreinigt (Einzelheiten Tab. 2).
- c) Aus den Carbazoliden: Die Hydrochloride der Carbazolide wurden in äther. Suspension reduziert. Nach der Zersetzung mit Salzsäure/2.4-Dinitrophenylhydrazin wurde von den Hydrochloriden der Dinitrophenylhydrazone das Carbazol, das als Verunreinigung beigemengt war, durch Sublimation entfernt (Tab. 2).

ECKHARD BONITZ1)

Lepidoide, VI²⁾

Ein neuer Weg zur Herstellung von aktivem Silicium oder Siliciummonochlorid

Aus dem Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 22. Juli 1960)

Aktives Silicium erhält man als dunkelbraunes, pyrophores Pulver im Gemisch mit Calciumchlorid durch Einwirkung von 1 Mol. Cl₂ auf eine Suspension von CaSi₂ in CCl₄ bei 20-40°. Durch Umsetzung mit einem weiteren Mol. Cl₂ entsteht daraus bei 40-60° braunrotes bis ziegelrotes Siliciummonochlorid. Mit Wasser wie mit Methanol reagieren beide Stoffe unter Feuererscheinung. Es sind sog. Lepidoide, d. h. Feststoffe mit Lamellenstruktur, welche die größte innere Oberfläche besitzen, die möglich ist.

H. KAUTSKY und L. HAASE³⁾ berichten über "zweidimensionale Siliciumkristalle", die durch Abbau von CaSi₂ mit 10-proz. SbCl₃-Lösung in *o*-Dichlorbenzol bei etwa 140° erhalten werden⁴⁾.

$$3 \text{ CaSi}_2 + 2 \text{ SbCl}_3 \xrightarrow{140^{\circ}} \overline{(\text{Si}_6)} + 3 \text{ CaCl}_2 + 2 \text{ Sb}$$
 (1)

SbCl₃ oxydiert silicidisch vorliegendes, d. h. im Kristall negativ geladenes Silicium $\stackrel{>}{>}$ Si Ca²⁶ Si $\stackrel{<}{<}$ zu elementarem Silicium und wird selbst zu elementarem Antimon reduziert, welches anschließend bei Raumtemperatur mit Jodlösung in Chloroform in SbJ₃ übergeführt und mit Benzol herausgelöst wird. Zur Herstellung des Siliciums sind äquimolare Jodmengen erforderlich. Nach dieser Methode hergestelltes aktives Silicium reagiert bei Raumtemperatur mit Luftsauerstoff, wobei seine braune Farbe ausbleicht. Es entzündet sich in Chloratmosphäre wie mit Wasser und wird von Alkohol in der Wärme unter Esterbildung angegriffen. Bei gewöhnlicher Temperatur reagiert es kaum mit Alkohol.

¹⁾ Jetzt Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein.

²⁾ V. Mitteil.: H. PFLEGER und H. KAUTSKY, Kolloid-Z. 169, 11 [1960].

³⁾ Chem. Ber. 86, 1226 [1953].

⁴⁾ Bez. der Formulierung (Si₆) s. H. KAUTSKY, Z. Naturforsch. 7b, 174 [1952].