

Ihr IR-Spektrum kennzeichnet eine sekundäre Amidgruppe. Das Produkt ist mit dem nach dem Verfahren von HEILBRON und Mitarbb.<sup>9)</sup> 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°.

$C_{10}H_{10}N_2O \cdot HClO_4$  (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.<sup>9)</sup> 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-dihydrochinazolin* dargestellten identisch.

*Umsetzung von Benzonitril mit o-Chlormethyl-anilin-hydrochlorid in Abwesenheit von SnCl<sub>4</sub>*: 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-Dihydrochinazolin-Derivate* wurde mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in alkalischer Lösung nach der Gabrielschen Methode<sup>11)</sup> ausgeführt. In allen Fällen wurde das von RIED und STAHLHOFEN<sup>6)</sup> beschriebene experimentelle Verfahren angewandt. Die erhaltenen *Chinazoline* sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

<sup>11)</sup> S. GABRIEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 800 [1903].

## LEONHARD BIRKOFER und ERNST FRANKUS

### Synthese von $\beta$ -Aminoaldehyden<sup>1)</sup>

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

(Eingegangen am 22. Juli 1960)

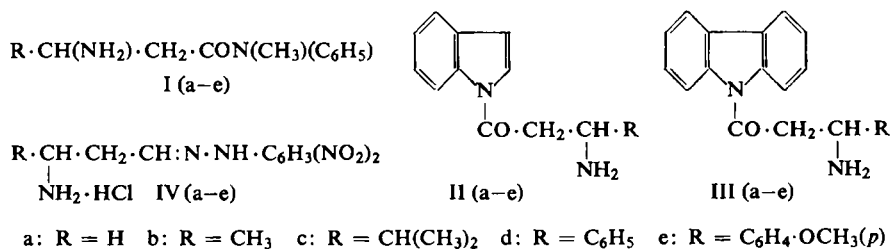
Die 2,4-Dinitrophenylhydrazon-hydrochloride der  $\beta$ -Aminoaldehyde werden erhalten durch Reduktion von *N*-Methylaniliden, Indoliden und Carbazoliden der entsprechenden  $\beta$ -Aminosäuren mit Lithiumaluminiumhydrid.

$\beta$ -Aminoaldehyde wurden durch Dehydrierung von  $\beta$ -Aminoalkoholen mit aktivem Mangandioxyd hergestellt<sup>1)</sup>, wobei sich allerdings nur geringe Ausbeuten erzielen ließen. Um diese zu verbessern, zogen wir eine Reihe von anderen Verfahren zur Synthese heran.

<sup>1)</sup> II. Mittel. über  $\beta$ -Aminoaldehyde; I. Mittel.: L. BIRKOFER und L. ERLNBACH, Chem. Ber. 91, 2383 [1958].

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

Um nach dem von F. WEYGAND<sup>8)</sup> beschriebenen Verfahren der Reduktion *N*-substituierter Carbonsäureamide mit Lithiumaluminiumhydrid zu den gewünschten  $\beta$ -Aminoaldehyden zu gelangen, stellten wir die *N*-Methylanilide, Indolide und Carbazolide von  $\beta$ -Aminosäuren dar. Zu diesem Zweck wurden die Grignard-Verbindungen von *N*-Methylanilin, Indol bzw. Carbazol mit den Estern der  $\beta$ -Amino-propionsäure,  $\beta$ -Amino-buttersäure,  $\beta$ -Amino-isocaprinsäure ( $\beta$ -Leucin),  $\beta$ -Amino- $\beta$ -phenylpropionsäure und  $\beta$ -Amino- $\beta$ -[*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.



Durch Reduktion der  $\beta$ -Aminosäure-amide I–III mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther oder Tetrahydrofuran bei  $-10$  bis  $-15^\circ$  erhielten wir die  $\beta$ -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  $\beta$ -Aminosäure. Während die Carbazolide nur zwischen 10 und 15% an  $\beta$ -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. dtsh. chem. Ges. **38**, 1603 [1905].

4) K. W. ROSENMUND und F. ZETSCHE, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2038 [1921].

5) C. J. CLAU 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  $\beta$ -Aminosäuren: 3.6 g Mg (0.15 Mol) in 50 ccm Äther wurden mit 21.3 g  $\text{CH}_3\text{J}$  (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. I. Pikrate der *N*-Methylanilide I, der Indolide II und der Carbazolide III

Pikrat von	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Schmp.	Ausbeute % d. Th.	Elementaranalysen		
				C	H	N
Ia	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (407.4)	143 – 146° a)	76	Ber.		17.20
				Gef.		16.93
Ib	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (421.4)	141 – 142° b)	73	Ber.		17.21
				Gef.		16.62
Ic	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (449.4)	143° c)	78	Ber.	50.78	5.61
				Gef.	51.06	5.46
Id	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (483.4)	191° c)	81	Ber.		15.58
				Gef.		15.38
Ie	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (513.4)	168 – 169° b)	80	Ber.	53.80	4.52
				Gef.	53.97	4.54
IIa	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (417.3)	190° a)	59	Ber.	48.92	3.63
				Gef.	49.18	3.73
IIb	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (431.4)	197 – 200° a)	54	Ber.	50.12	3.97
				Gef.	50.33	4.05
IIc	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (459.4)	210° d)	62	Ber.	50.27	4.03
				Gef.	52.28	4.61
IId	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (493.4)	214° d)	65	Ber.	52.15	4.71
				Gef.	52.19	4.82
IIe	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (523.5)	217 – 218° d)	58	Ber.	52.19	4.82
				Gef.	55.07	4.04
IIIa	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (467.4)	208 – 209° e)	38	Ber.	55.16	4.34
				Gef.	53.96	3.67
IIIb	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (481.4)	211 – 213° e)	35	Ber.	54.12	3.65
				Gef.	54.15	3.56
IIIc	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (509.5)	215° e)	31	Ber.		14.55
				Gef.		14.79
IIId	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (543.5)	206° e)	38	Ber.		14.68
				Gef.		13.75
IIIe	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (573.5)	205° e)	35	Ber.	59.67	3.89
				Gef.	60.19	4.19
				Ber.	58.64	4.04
				Gef.	59.08	4.17

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



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 beige-mengt war, durch Sublimation entfernt (Tab. 2).

ECKHARD BONITZ<sup>1)</sup>

Lepidoide, VI<sup>2)</sup>

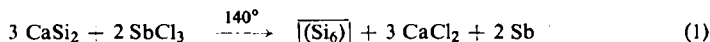
## Ein neuer Weg zur Herstellung von aktivem Silicium oder Siliciummonochlorid

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. Cl<sub>2</sub> auf eine Suspension von CaSi<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> bei 20–40°. Durch Umsetzung mit einem weiteren Mol. Cl<sub>2</sub> 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. HAASE<sup>3)</sup> berichten über „zweidimensionale Siliciumkristalle“, die durch Abbau von CaSi<sub>2</sub> mit 10-proz. SbCl<sub>3</sub>-Lösung in *o*-Dichlorbenzol bei etwa 140° erhalten werden<sup>4)</sup>.



SbCl<sub>3</sub> oxydiert silicidisch vorliegendes, d. h. im Kristall negativ geladenes Silicium  $\text{>}\overset{\ominus}{\text{Si}}\text{Ca}^{2\oplus}\overset{\ominus}{\text{Si}}\text{<}$  zu elementarem Silicium und wird selbst zu elementarem Antimon reduziert, welches anschließend bei Raumtemperatur mit Jodlösung in Chloroform in SbJ<sub>3</sub> 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.

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

<sup>2)</sup> V. Mitteil.: H. PFLÉGER und H. KAUTSKY, Kolloid-Z. 169, 11 [1960].

<sup>3)</sup> Chem. Ber. 86, 1226 [1953].

<sup>4)</sup> Bez. der Formulierung  $[\text{Si}_6]$  s. H. KAUTSKY, Z. Naturforsch. 7b, 174 [1952].