

analysenrein erhalten (0.92 g). (Vakuumsublimation sowie Umkristallisieren aus Lösungsmitteln ist mit teilweiser Zersetzung verbunden). — Der Kohlenwasserstoff kristallisiert in gelben Rhomben, die sich bei ca. 300° zersetzen. Er ist in konz. Schwefelsäure schwerlöslich mit grünlicher Farbe. UV-Absorptionsbanden (Benzol) in  $\mu$  mit  $\log \epsilon$  in Klammern: 410 (4.68), 385 (4.62), 365 (4.28), 342 (4.14), 322 (4.28). Charakteristische IR-Banden (KBr): 11.79, 11.86, 12.17, 12.58, 12.69, 13.00  $\mu$ .

$C_{48}H_{28}$  (604.8) Ber. C 95.33 H 4.67 Gef. C 95.42 H 4.74 Mol.-Gew. 598 \*)

\*) Kryoskop. in Naphthalin (molare Depression = 6.9°).

Der Kohlenwasserstoff reagiert im Gegensatz zum Fluorocyclen mit siedendem Maleinsäure-anhydrid (unter  $CO_2$ ).

9.10-Dihydro-1.2;3.4-di-[naphthylen-(1.8)]-anthracen (VII): Zu 0.5 g 1.2;3.4-Di-[naphthylen-(1.8)]-anthrachinon (VI)<sup>12)</sup> und 8 g Zinkstaub in 30 ccm Pyridin wurden in der Siedehitze zunächst 2 ccm Eisessig, dann innerhalb von 2 Stdn. weitere 9 ccm 80-proz. Essigsäure gegeben. Die Dihydroverbindung VII kristallisierte aus der insgesamt 3 Stdn. gekochten hellgelben Reaktionslösung in gelben Nadeln vom Schmp. 324–325° (unter Rotfärbung) (0.47 g).

$C_{34}H_{20}$  (428.5) Ber. C 95.30 H 4.70 Gef. C 95.13 H 4.60

1.2;3.4-Di-[naphthylen-(1.8)]-anthracen (VIII): 70 mg VII wurden mit Kupferpulver 1 Stde. im Kohlendioxidstrom auf ca. 400° erhitzt. Bei der anschließenden Vakuumsublimation erhielt man 43 mg VIII. Lange, violette Nadeln vom Schmp. 326–327° (aus Xylol), die sich in konz. Schwefelsäure zunächst blau, dann umschlagend nach Grün lösen.

$C_{34}H_{18}$  (426.5) Ber. C 95.75 H 4.25 Gef. C 95.91 H 4.34

## KLAUS RÜHLMANN

### Über die Si—N-Bindung, VI<sup>1)</sup>

### Silylierung von Aminosäuren

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 27. Dezember 1960)

Die physikalischen Daten der Trimethylsilylderivate von Aminosäuren werden angegeben.

In der ersten Mitteilung dieser Reihe<sup>2)</sup> wurde die Silylierung der Monoaminomonocarbonsäuren und der Glutaminsäure beschrieben. Diese Arbeiten wurden nun durch die Silylierung aller uns zugänglichen Aminosäuren mit *N*-Trimethylsilyldiäthylamin<sup>3)</sup> fortgesetzt. Die Ausbeuten der Reaktionen und die physikalischen

1) V. Mittel.: K. RÜHLMANN und W. GIESECKE, *Angew. Chem.* 73, 113 [1961].

2) K. RÜHLMANN, *J. prakt. Chem.* [4] 9, 86 [1959].

3) K. RÜHLMANN, *J. prakt. Chem.* [4] 9, 315 [1959].

Daten der silylierten Aminosäuren (z. B. *N*-Trimethylsilyl-glycin-trimethylsilylester,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{HN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) sind in Tab. 1 zusammengestellt. (Evtl. vorhandene dritte funktionelle Gruppen, wie  $\text{NH}_2$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{OH}$  und  $\text{CO}_2\text{H}$ , wurden ebenfalls silyliert.) In die Tabelle wurden die in früheren Mitteilungen bereits beschriebenen Silylderivate der Vollständigkeit halber nochmals mit aufgenommen.

Tab. 1. Trimethylsilylderivate von Aminosäuren

Nr.	Trimethylsilylderivat von	Ausb. % d. Th.	Sdp. °C/Torr	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
1	Glycin *) **)	88	85/15	1.4216	0.8975
2	Sarkosin	87	93/25	1.4228	0.8915
3	Alanin *) **)	91	76/15	1.4174	0.8831
4	$\beta$ -Alanin	92	42/0.1	1.4238	0.8920
5	Valin **)	97	98/15	1.4229	0.8775
6	Norvalin	96	58/0.6	1.4230	0.8773
7	Leucin **)	92	63/0.8	1.4244	0.8729
8	Isoleucin *)	93	108/15	1.4268	0.8806
9	Phenylalanin *)	96	110/1.1	1.4853	0.9930
10	Tyrosin	82 †)	103/10 <sup>-4</sup>	1.4680	0.956
11	Serin	97	73/0.4	1.4229	0.9002
12	Cystein	90	78/0.1	1.4559	0.9334
13	Asparaginsäure	93	74/0.1	1.4307	0.9481
14	Glutaminsäure *)	93	115/1.1	1.4390	0.9539
15	Lysin	91	92/5 · 10 <sup>-4</sup>	1.4385	0.8894
16	Histidin	93	115/10 <sup>-3</sup>	1.4644	0.9655 ††)
17	Prolin	87	56/0.1	1.4395	0.9261
18	Hydroxyprolin	93	75/10 <sup>-3</sup>	1.4370	0.9281

\*) Vgl. I. c. 2).

\*\*) Vgl. L. BIRKOFER und A. RITTER, Chem. Ber. 93, 424 [1960].

\*\*\*) Vgl. K. RÜHLMANN, Angew. Chem. 71, 650 [1959].

†) Unreines Ausgangsprodukt.

††) Mittelwert aus mehreren Bestimmungen. Die Dichte ließ sich wegen der hohen Viskosität der Substanz schlecht bestimmen.

Alle beschriebenen Silylamino-säuren sind farblose Flüssigkeiten, die unzersetzt destillieren. Mit Wasser lassen sie sich bei Raumtemperatur quantitativ zu den freien Aminosäuren und Hexamethyldisiloxan hydrolysieren.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. LANGENBECK, für die Unterstützung dieser Arbeit recht herzlich zu danken. Weiterhin danke ich Herrn J. HEIN für seine verständnisvolle Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Reaktionen wurden in einer Atmosphäre von trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff durchgeführt.

Die Silylierungsapparatur bestand aus einem Kolben, der mit einem Rührer und einer mit Methanoldampf geheizten Kolonne versehen war. An diese Kolonne schloß sich ein absteigender Kühler zur Kondensation des Diäthylamins an.

*Freie Aminosäuren* wurden in der angegebenen Menge *N*-Trimethylsilyl-diäthylamin suspendiert und das Gemisch unter Rühren erwärmt, bis die berechnete Menge Diäthylamin übergegangen war. Die im Reaktionskolben zurückbleibende Flüssigkeit wurde destilliert.

*Aminosäure-hydrochloride* wurden in einem Gemisch aus der angegebenen Menge *N*-Trimethylsilyl-diäthylamin und der doppelten Menge Xylol suspendiert und unter Rühren bis zum Sdp. des Lösungsmittels erhitzt. Nachdem die berechnete Menge Diäthylamin übergegangen war, wurde abgekühlt, filtriert und das Filtrat destilliert.

Tab. 2. Die Silylierung von Aminosäuren

Nr.	Trimethylsilylderiv. von	Mol.-Verh. Aminosäure: <i>N</i> -Trimethylsilyl-diäthylamin	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysenwerte		
				C	H	N
1	Glycin	1:2.6	C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (219.4)	Ber. 43.80 Gef. 43.91	9.65 9.66	6.38 6.25
2	Sarkosin	1:2.6	C <sub>9</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (233.4)	Ber. 46.31 Gef. 45.96	9.93 9.91	6.00 6.11
3	Alanin	1:2.6	C <sub>9</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (233.4)	Ber. 46.31 Gef. 46.55	9.93 9.78	6.00 6.23
4	β-Alanin	1:2.6	C <sub>9</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (233.4)	Ber. 46.31 Gef. 46.60	9.93 9.97	6.00 6.25
5	Valin	1:2.6	C <sub>11</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (261.5)	Ber. 50.53 Gef. 50.39	10.41 10.66	5.36 5.62
6	Norvalin	1:2.6	C <sub>11</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (261.5)	Ber. 50.53 Gef. 50.74	10.41 10.29	5.36 5.42
7	Leucin	1:2.6	C <sub>12</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (275.5)	Ber. 52.32 Gef. 52.31	10.61 10.50	5.09 5.18
8	Isoleucin	1:2.6	C <sub>12</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (275.5)	Ber. 52.32 Gef. 52.12	10.61 10.50	5.09 5.22
9	Phenylalanin	1:2.6	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (309.5)	Ber. 58.21 Gef. 58.58	8.79 8.44	4.53 4.59
10	Tyrosin	1:3.9	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> (397.7)	Ber. 54.36 Gef. 54.50	8.87 8.64	3.52 3.53
11	Serin	1:3.9	C <sub>12</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> (321.6)	Ber. 44.82 Gef. 44.71	9.72 9.44	4.36 4.60
12	Cystein	1:3.9	C <sub>12</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub> SSi <sub>3</sub> (337.6)	Ber. 42.69 Gef. 42.80	9.26 9.05	4.15 3.81
13	Asparaginsäure	1:3.9	C <sub>13</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> (349.6)	Ber. 44.66 Gef. 44.40	8.94 9.00	4.01 3.93
14	Glutaminsäure	1:3.9	C <sub>14</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> (363.6)	Ber. 46.24 Gef. 46.22	9.15 8.96	3.85 3.83
15	Lysin	1:3.9	C <sub>15</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> (362.7)	Ber. 49.68 Gef. 50.01	10.56 10.43	7.73 7.78
16	Histidin	1:3.9	C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> (357.6)	Ber. 50.38 Gef. 49.87	9.30 9.13	7.84 7.79
17	Prolin	1:2.6	C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (259.4)	Ber. 50.92 Gef. 51.25	9.71 9.57	5.40 5.33
18	Hydroxyprolin	1:3.9	C <sub>14</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> (347.6)	Ber. 48.37 Gef. 48.80	9.57 9.73	4.03 4.00