

*Saure Hydrolyse:* 3.42 g II wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdampfen der überschüss. Salzsäure und des Wassers i. Vak. verblieb ein gelblicher Rückstand, der nach längerem Aufbewahren im Eisschrank mit Chloroform kristallisierte: 2.3-Diäthoxy-*n*-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4) (III). Schmp. 132° (aus Äthylacetat/Äthanol).

b) mit Natrium-äthylmalonsäure-diäthylester: 12.5 g (0.5 Mol) gepulvertes Natrium setzte man, wie unter a) angegeben, in 500 ccm absol. Äther mit 94 g (0.5 Mol) Äthylmalonsäure-diäthylester um und ließ anschließend unter Rühren 47 g (0.25 Mol) 1.2-Diäthoxy-1.2-dichlor-äthan zutropfen. Der Brei des Natriumäthylmalonesters verschwand, während sich unter Gelbfärbung NaCl ausschied. Dann wurde noch 8 Stdn. unter Rückfluß und Rühren gekocht. Nach Abtrennung des NaCl wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 0.4 Torr/130° rasch überdestilliert. Durch Rektifikation über eine Einstichkolonne (Rücklaufverhältnis 1:20) wurden schließlich 49% d. Th. 4.5-Diäthoxy-*n*-octan-tetracarbonsäure-(3.3.6.6)-tetraäthylester (IV) erhalten. Sdp.<sub>0.2</sub> 115°;  $n_D^{25}$  1.4410.

$C_{24}H_{42}O_{10}$  (490.6) Ber. C 58.76 H 8.68 Gef. C 58.96 H 8.97

c) mit Natrium-acetessigsäure-äthylester: 12.5 g (0.5 Mol) gepulvertes Natrium setzte man, wie unter a) angegeben, in 500 ccm absol. Äther mit 70 g (0.5 Mol) frisch dest. Acetessigsäure-äthylester um und ließ dem dicken Brei von Natrium-acetessigeste unter kräftigem Rühren 47 g (0.25 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan zutropfen. Das Ganze wurde dann weitere 8 Stdn. unter Rückfluß und Rühren gekocht, wobei unter Gelbfärbung der dicke Brei des Natrium-acetessigesters verschwand und NaCl ausfiel. Nach Aufarbeitung, wie unter a) angegeben, wurden bei der Vakuumdestillation 52% d. Th. 2.3-Diäthoxy-1.4-diacetyl-*n*-butan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester (V) erhalten. Sdp.<sub>0.2</sub> 114°;  $n_D^{25}$  1.4491.

$C_{18}H_{30}O_8$  (374.4) Ber. C 57.74 H 8.08 Gef. C 57.85 H 8.24

## HORST BAGANZ und ROLAND WILLE

### Über *N,N'*-Äthylen-bis-glycin-Derivate

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 3. Februar 1961)

Ausgehend vom Äthylendiamin wird nach einer modifizierten Streckerschen Synthese *N,N'*-Äthylen-bis-[*p*-nitrobenzolsulfonyl-glycin] (III) dargestellt. Aus III werden das entspr. Bis-diäthylamid (IV) und nach der Phosphorazo-Methode das Bis-[isonicotinoyl-hydrazid] (VI) erhalten.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> mißlang der Versuch, *N,N'*-Äthylen-bis-[*p*-nitrobenzolsulfonyl-glycin] (III) in reiner Form zu synthetisieren. Nunmehr ist die Darstellung nach einer modifizierten Streckerschen Synthese gelungen. Die Methode ist schon von N. SCHLESINGER<sup>2)</sup> und später von H. ZAHN<sup>3)</sup> auf Diamine übertragen worden.

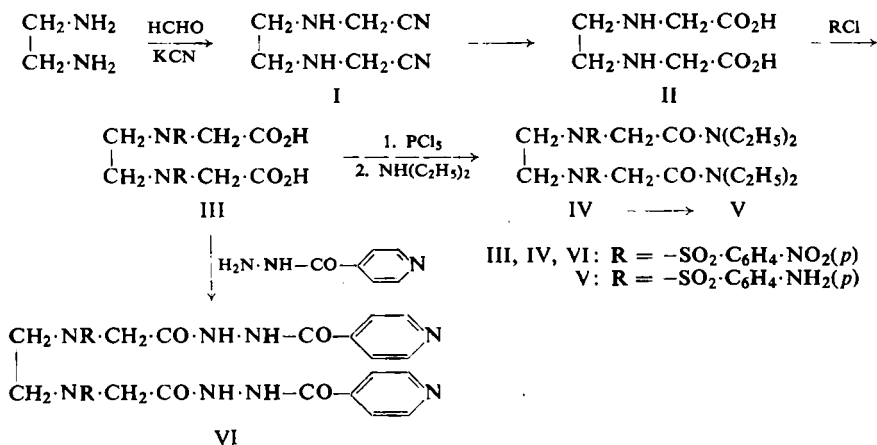
1) H. BAGANZ und H. PEISSKER, Chem. Ber. **90**, 2944 [1957].

2) N. SCHLESINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 1135 [1911]; **45**, 1486 [1912]; **47**, 2406 [1914]; **58**, 1877 [1925].

3) H. ZAHN und H. WILHELM, Liebigs Ann. Chem. **579**, 1 [1953].

Durch Reaktion von Äthylendiamin-hydrochlorid, Kaliumcyanid und Formaldehyd wurde *N,N'*-Äthylen-bis-glycinnitril (I) erhalten und anschließend alkalisch verseift. Da eine Isolierung des sehr leicht wasserlöslichen *N,N'*-Äthylen-bis-glycins (II) zu verlustreich war, wurde die Reaktionslösung sofort mit *p*-Nitrobenzolsulfochlorid umgesetzt. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung mit konz. Salzsäure wurde die Verbindung III in Freiheit gesetzt.

Zur Darstellung des Bis-diäthylamids von III wurde die Verbindung mit  $\text{PCl}_5$  in absol. Äther behandelt. Da das Säurechlorid in Äther schwerlöslich ist, konnte nur ein kleiner Überschuß an  $\text{PCl}_5$  genommen werden. Die Reaktion des Säurechlorids mit einer wäßrigen Lösung von Diäthylamin führte zum Bis-diäthylamid IV. Anschließende katalytische Reduktion der Nitrogruppe ergab *N,N'*-Äthylen-bis-[*p*-aminobenzolsulfonyl-glycin-diäthylamid] (V).



Die Darstellung der entsprechenden Isonicotinsäurehydrazid-Derivate, ausgehend von Verbindung III, nach der Säurechloridmethode mißlang. Hier führten die in der Peptidchemie gebräuchlichen Methoden, Carbodiimid<sup>4)</sup> und Phosphorazo<sup>5)</sup> Methode zum Erfolg. Hierbei zeigte es sich, daß ein Teil des nach der Carbodiimid-Methode entstandenen *N,N'*-Dicyclohexyl-harnstoffes von der Substanz festgehalten wird, so daß die Reinigung des Bis-isonicotinoylhydrazids VI verlustreich ist. Diese Schwierigkeiten treten dagegen bei Anwendung der Phosphorazo-Methode nicht auf.

Der Firma Dr. KADE, PHARMAZEUTISCHE FABRIK GMBH, Berlin, und dem FONDS DER CHEMIE möchten wir für die Förderung der Arbeit unseren besten Dank sagen.

4) J. C. SHEEHAN und G. P. HESS, J. Amer. chem. Soc. 77, 1067 [1955].

5) ST. GOLDSCHMIDT und H. LAUTENSCHLAGER, Liebigs Ann. Chem. 580, 68 [1953].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*N,N'*-Äthylen-bis-[*p*-nitrobenzolsulfonyl-glycin] (*III*): Zu einer Lösung von 6.65 g (0.05 Mol) Äthylendiamin-hydrochlorid und 7.1 g (0.11 Mol) Kaliumcyanid in 30 ccm Wasser ließ man unter Eiskühlung und starkem Rühren innerhalb von 3 Stdn. 7.5 ccm (0.1 Mol) 40-proz. Formaldehyd tropfen. Danach wurde noch 1 Stde. bei Raumtemperatur weitergerührt. Das entstandene Nitril I wurde alkalisch verseift. Dazu wurde die wäbr. Lösung auf dem siedenden Wasserbad zu einer Lösung von 5 g NaOH in 20 ccm Wasser innerhalb von 15 Min. unter Rühren tropfenweise hinzugegeben. Das Gemisch wurde noch 2 bis 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung des in der Lösung enthaltenen Ammoniaks wurden 50 ccm Wasser hinzugegeben und die Lösung i. Vak. auf die Hälfte des Volumens eingengt. Die nach der alkalischen Verseifung dunkelbraun gefärbte Lösung wurde durch Aufkochen mit A-Kohle entfärbt.

Zu der wäbr. Lösung des *N,N'*-Äthylen-bis-glycins wurden dann unter Rühren portionsweise 22.2 g (0.1 Mol) *p*-Nitrobenzolsulfochlorid gegeben. Die Temperatur stieg dabei auf etwa 40° an. Durch Zugabe von konz. Natronlauge wurde ein pH-Wert zwischen 8 und 10 eingehalten. Nachdem alles Sulfochlorid eingetragen worden war, wurde noch 1 Stde. bei 40–45° weitergerührt. Danach wurde vom Ungelösten abfiltriert und *III* durch Ansäuern der Lösung mit konz. Salzsäure ausgefällt. Die Säure ist in Dimethylformamid gut, in Alkohol und Dioxan weniger gut und in Wasser schwer löslich. Schmp. (Zers.) 235–240° (aus Dimethylformamid/Wasser; Äthanol). Ausb. 12 g (44% d. Th.), bezogen auf Äthylendiamin-hydrochlorid.

$C_{18}H_{18}N_4O_{12}S_2$  (546.5) Ber. N 10.25 S 11.73 Gef. N 10.69 S 11.38

*N,N'*-Äthylen-bis-[*p*-nitrobenzolsulfonyl-glycindiäthylamid] (*IV*): Die Suspension von 10.9 g (0.02 Mol) *III* in ca. 100 ccm absol. Äther wurde unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser mit 8.4 g (0.04 Mol)  $PCl_5$  versetzt und 3 Stdn. bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Das in Äther schwer lösliche Säurechlorid wurde abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und in kleinen Anteilen in 60 ccm (0.2 Mol) ca. 33-proz. wäbr. Diäthylaminlösung eingetragen. Nachdem noch 1 Stde. bei Raumtemperatur weiter gerührt worden war, wurde *IV* abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Diäthylamid ist in Wasser schwer löslich. Schmp. 185° (aus Äthanol), Ausb. 10.1 g (76.3% d. Th.).

$C_{26}H_{36}N_6O_{10}S_2$  (656.7) Ber. C 47.54 H 5.53 N 12.80 S 9.76  
Gef. C 47.66 H 5.54 N 12.63 S 10.09

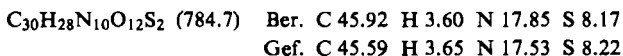
*N,N'*-Äthylen-bis-[*p*-aminobenzolsulfonyl-glycindiäthylamid] (*V*): 6.6 g (0.01 Mol) *IV* wurden in Gegenwart von Raney-Nickel in Dimethylformamid bei Raumtemperatur hydriert. Das Filtrat vom Katalysator wurde i. Vak. eingengt und *V* mit Wasser ausgefällt. Die Verbindung ist in Dimethylformamid gut, in Wasser, Alkohol, Dioxan und Tetrahydrofuran schwer löslich. Schmp. 215° (aus Dimethylformamid/Äthanol). Ausb. 5.2 g (86% d. Th.).

$C_{26}H_{40}N_6O_6S_2$  (596.7) Ber. C 52.32 H 6.76 N 14.08 S 10.74  
Gef. C 52.40 H 6.82 N 13.86 S 10.34

*N,N'*-Äthylen-bis-[*p*-nitrobenzolsulfonyl-glycin-isonicotinoylhydrazid] (*VI*)

a) nach der Phosphorazo-Methode: Zu einer Lösung von 5.5 g (0.04 Mol) Isonicotinsäure-hydrazid in absol. Pyridin wurde bei 0° unter Rühren eine Lösung von 1.7 ccm (0.02 Mol)  $PCl_3$  in 20 ccm absol. Pyridin gegeben. Nachdem noch 1/2 Stde. bei Raumtemperatur weitergerührt worden war, wurden in die Lösung der Phosphorazoverbindung 10.9 g (0.02 Mol) *III* eingetragen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch noch 3 Stdn. unter Rühren auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wurde die klare Lösung i. Vak. eingengt und *VI* mit

Wasser ausgefällt. Die Verbindung ist in Dimethylformamid und in Dioxan löslich, in Wasser und Äthanol schwer löslich. Schmp. (Zers.) 240° (aus Dimethylformamid/Äthanol); Ausb. 12.9 g (81.6% d. Th.).



b) nach der Carbodiimid-Methode: Zu einer Lösung von 5.5 g (0.01 Mol) III und 2.7 g (0.02 Mol) Isonicotinsäurehydrazid in Tetrahydrofuran/Wasser wurde eine Lösung von 4.5 g (0.022 Mol) *N,N'*-Dicyclohexyl-carbodiimid in Tetrahydrofuran gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen *N,N'*-Dicyclohexyl-harnstoffes wurde das Filtrat i. Vak. zur Trockene eingedampft. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte wie unter a) beschrieben. Ausb. 5.6 g (71.3% d. Th.).

## HUBERT SCHMIDBAUR und MAX SCHMIDT

### Über Germanosiloxane, III<sup>1)</sup>

### Spaltung von Germanosiloxanen durch Schwefelsäure- und Chromsäureanhydrid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
(Eingegangen am 4. Februar 1961)

Bis-trimethylgermanyl-sulfat wird durch doppelte Umsetzung mit Lithiumtrimethylsilanolat in Lithiumsulfat und Hexamethylgermanosiloxan (II) übergeführt. II liefert mit  $\text{SO}_3$  Trimethylgermanyl-trimethylsilyl-sulfat (III), das sich bei höherer Temperatur zu Bis-trimethylsilyl-sulfat und Bis-trimethylgermanyl-sulfat disproportioniert. Wasserfreies Chromsäureanhydrid spaltet II in gleicher Weise und führt es in ein explosives Trimethylgermanyl-trimethylsilyl-chromat über.

Alkylsiloxane lassen sich durch Einwirkung von Säureanhydriden an der Si—O—Si-Brücke spalten und zu Silylestern umlagern. Solche Reaktionen verlaufen besonders leicht mit stark elektrophilen Säureanhydriden wie  $\text{SO}_3$ <sup>2-4)</sup> und  $\text{CrO}_3$ <sup>5,6)</sup>. Auf diese Weise werden Alkylsilylsulfate und Alkylsilylchromate erhalten. Alkylgermoxane zeigen unter analogen Bedingungen die gleichen Reaktionen<sup>7)</sup>. Es war daher zu erwarten, daß die kürzlich gefundenen Alkylgermanosiloxane ebenfalls solchen Umsetzungen zugänglich sein würden<sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> II. Mittel.: H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, Chem. Ber. **94**, 1349 [1961].

<sup>2)</sup> L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSZA, C. T. KERR und F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **68**, 156 [1946].

<sup>3)</sup> M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Angew. Chem. **70**, 470 [1958].

<sup>4)</sup> M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. **93**, 878 [1960].

<sup>5)</sup> M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Angew. Chem. **70**, 704 [1958].

<sup>6)</sup> E. W. ABEL, Z. Naturforsch. **15 b**, 57 [1960].

<sup>7)</sup> M. SCHMIDT und J. RÜDISCH, unveröffentlicht.

<sup>8)</sup> M. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, Chem. Ber. **94**, 1138 [1961].