

260 m μ) characteristic for the excitation of aromatic π electron neither systems of benzene nor of the phosphonitrilic halides have absorption, interprets that this π electron system has a high bond energy and so does not form complexes with transition metal ions. The similarity of NQR spectra of cyclic (PNCI $_3$) $_n$ and POCl $_3$, RPOCl $_2$ and R $_3$ POCl compounds²), ⁹) also shows that this π electron system of the ring is not a delocalized aromatic but a highly localized three-centre (PNP) π -bond. Similarly, the tetrameric borazynes e.g. (Bu⁴NBCl $_4$) and (Bu⁴NBBR $_4$) have instead of an aromatic ring that with highly localized two-centre π -bonds, between boron and nitrogen atoms of the separate B-N pairs, but not between those of adjacent pairs¹⁰).

Reaction Kinetical Research Group of the Hungarian Academy of Sciences, University of Szeged, Szeged, Hungary

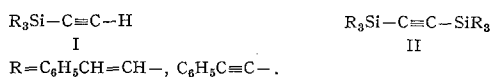
B. LAKATOS, A. HESS, S. HOLLY and G. HORVÁTH

Eingegangen am 17. Juli 1962

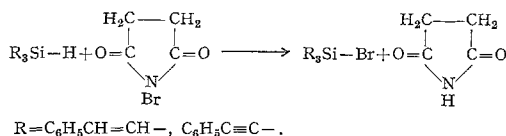
¹) CRAIG, D. P., and N. L. PADDOCK: Nature [London] 181, 1052 (1958); — J. Chem. Soc. 1961, 1376. — ²) DEWAR, M. J. S. et al.: J. Chem. Soc. 1960, 2423. — ³) LAKATOS, B., J. BOHUS u. A. HESS: Magyar Kémiai Folyóirat 67, 374 (1961); — Acta Chim. Hung. 31, 357 (1962). — ⁴) FISCHER, E. O.: Priv. comm. in letter-form (München, Febr. 1, 1961). — ⁵) KRAUSE, H. J.: Z. Elektrochem. 59, 1004 (1955). — ⁶) PADDOCK, N. L., and H. T. SEARLE: Adv. in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, vol. 1, p. 348, 1959. (Exp. carried out by D. R. SMITH). — ⁷) WALSH, A. D. et al.: Chem. and Ind. 1960, 1445. — ⁸) JOHN, K., and T. MOELLER: J. Inorg. Nucl. Chem. 22, 199 (1961). — ⁹) TORIZUKA, K.: J. Phys. Chem. Japan 11, 84 (1956). — ¹⁰) TURNER, H. S., and R. J. WARNE: Proc. Chem. Soc. 1962, 69.

Die Reaktion von triorganosubstituierten Silanen mit N-Bromsuccinimid. Die Darstellung einiger neuer β -Styryl-, Phenyläthynyl- und Acetylsiliciumverbindungen

Im Rahmen der metallorganischen Untersuchungen im hiesigen Institut benötigte man für die Darstellung von asymmetrischen bzw. symmetrischen Acetylsiliciumverbindungen vom Typ I und II die entsprechenden Tri- β -styryl- und Triphenyläthynylsiliciumhalogenide.



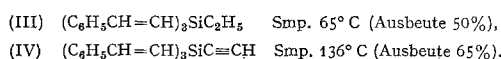
Da die Umsetzung von Tri- β -styryl- und Triphenyläthynylsilan mit freien Halogenen keine Aussicht einer selektiven Halogenierung der Si-H-Bindung, in der β -Stellung einer Doppel- bzw. Dreifachbindung, hatte, wurden die Silane mit N-Bromsuccinimid in CCl $_4$ unter UV-Bestrahlung und in Gegenwart von Dibenzoylperoxid umgesetzt.



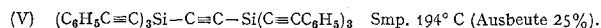
Die Ausbeute betrug für das Tri- β -styrylbromsilan 70 bis 75% und für das Triphenyläthynylbromsilan 80%, berechnet aus den durch Hydrolyse der Bromsilane entstehenden Disiloxanen.

Das Tri- β -styryl- sowie das Triphenyläthynylbromsilan sind feste, kristalline Substanzen, die sich in indifferenten organischen Lösungsmitteln sehr gut lösen. Sie sind äußerst empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit; konzentrierte Äther- und Tetrachlorkohlenstofflösungen der Verbindungen rauchen in der Luft.

Die Isolierung der reinen Verbindungen für die Bestimmung ihrer physikalischen Daten ist wegen dieser Eigenschaften nicht gelungen, weil bis jetzt in sehr kleinen Ansätzen gearbeitet wurde. Die aus der obigen Reaktion entstehenden Bromsilane konnte man entweder in THF- oder in THF/CCl $_4$ -Lösung erfolgreich für die Umsetzung mit Grignardverbindungen verwenden. So wurden aus Tri- β -styrylbromsilan mit C $_6$ H $_5$ MgBr und HC $\equiv$ CMgBr²) das Tri- β -styrylathylsilan (III) und Tri- β -styrylathynylsilan (IV) dargestellt.

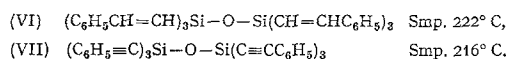


Bei der Umsetzung des Triphenyläthynylbromsilans mit HC $\equiv$ CMgBr erhielt man das Bis-triphenyläthynylsilicium-acetylen (V).



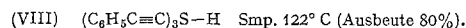
Die Verbindungen III, IV und V sind in organischen Lösungsmitteln gut löslich. Starkes Alkali spaltet die Verbindungen IV und V unter Acetylen- bzw. Phenylacetylen-verlust. Auch AgNO $_3$ - und Ilosway-Lösungen¹) spalten die Si-C $\equiv$ -Bindungen.

Durch Hydrolyse einer ätherischen Lösung des Tri- β -styryl- bzw. Triphenyläthynylbromsilans mit 96% Äthanol wurde das Hexa- β -styryldisiloxan (VI) bzw. Hexaphenyläthynyldisiloxan (VII) dargestellt.

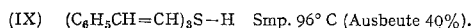


Die Verbindungen VI und VII sind weiße, kristalline, thermisch stabile Substanzen, die in organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als die entsprechenden Silane sind.

Das Triphenyläthynylsilan³) (VIII) wurde aus Lithiumphenylacetylen und SiHCl $_3$ in Äther dargestellt.



Das Tri- β -styrylsilan (IX) erhielt man durch Umsetzung des SiHCl $_3$ mit β -Styrylmagnesiumbromid in THF.



Die Verbindung IX ist eine weiße, kristalline Substanz. Sie löst sich gut in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Äther, Chloroform, Tetrahydrofuran. Die Si-H-Bindung zeigt die gewöhnlichen reduzierenden Eigenschaften der Silane. Sie wird auch durch alkalische Agentien leicht zu dem Hexa- β -styryldisiloxan übergeführt. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Braunschweig

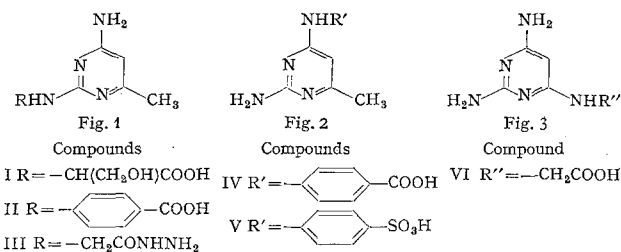
H. HARTMANN und C. SARAFIDIS

Eingegangen am 31. Juli 1962

¹) ILOSWAY, L.: Chem. Ber. 32, 2627 (1899). — ²) JONES, E., L. SKATTEBÖL und M. WHITING: J. Chem. Soc. [London] 1956, 4765. — ³) HARTMANN, H., u. P. SCHAPER: Unveröff. Studien. Braunschweig 1961.

Synthesis of Some N-Pyrimidyl Amino Acids. Part III

That the 2,4-diamino pyrimidine moiety possesses some unique biological properties has been shown among others by HITCHINGS and co-workers¹). We have thought it to be of interest to study the effect of the substitution of the amino group of the 2,4-diamino pyrimidines by various amino acid moieties on their biological properties and have already synthesized a number of N-pyrimidyl amino acids^{2,3}) in order to carry out this type of investigation. In the present paper we report the synthesis of some new compounds of this type having amino acid moiety at C $_2$ (Fig. 1, compounds I and II), at C $_4$ (Fig. 2, compounds IV and V) and at C $_6$ position (Fig. 3, compound VI) as also the synthesis of the hydrazone derivative (III) of a N-2-pyrimidyl amino acid³).



I: m.p. 213–14° (d) (frothing), $\lambda_{\max}$ = 270 m μ . (Found C: 42.08, H: 5.81, N: 24.34%. C $_8$ H $_{12}$ O $_3$ N $_4$, H $_2$ O requires C: 41.73, H: 6.04, N: 24.34%).

II: chars without melting at 338–40°, $\lambda_{\max}$ = 300 m μ . (Found C: 59.00, H: 4.96, N: 23.00%. C $_{12}$ H $_{12}$ O $_2$ N $_4$ requires C: 59.01, H: 4.91, N: 22.95%).