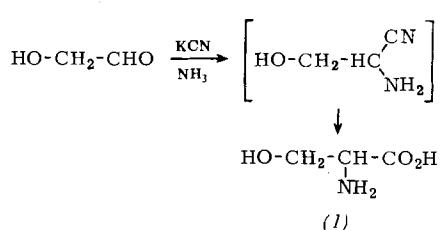


Die Verbindung (5) ist das erste Derivat, das man sowohl aus einer cyclischen als auch aus einer linearen Diazoverbindung erhalten kann.

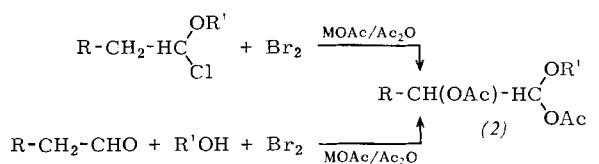
### Neue Möglichkeiten zur Synthese von $\beta$ -Hydroxy- $\alpha$ -aminoäuren

H. Groß, H. Geipel, J. Gloede und K.-P. Hilgetag

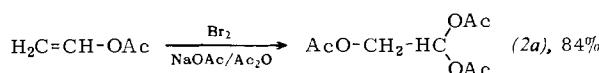
Zur Darstellung von  $\beta$ -Hydroxyaminoäuren wurde die Strecker-Synthese bisher nur beim Serin (1) benutzt. Ausgangsmaterial war Glykolaldehyd, die Ausbeutelag unter 10%.



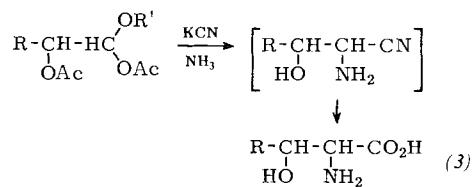
Höhere Hydroxylaldehyde wurden nicht verwendet, da die Gefahr einer Tautomerisierung zum Hydroxyketon besteht. Man kann jedoch statt der freien Hydroxylaldehyde deren Acylester (2) für die Strecker-Synthese einsetzen. Verbindungen dieser Art erhält man in hohen Ausbeuten auf folgenden Wegen:



M = Na bei R = C<sub>1</sub> bis R = C<sub>3</sub>, Ag bei R > C<sub>3</sub>



Strecker-Synthesen mit Verbindungen vom Typ (2) ergeben bei R = CH<sub>3</sub> bis C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  $\beta$ -Hydroxyaminoäuren (3) mit Ausbeuten zwischen 60 und 80%. Mit R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> bis C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> liegen die Ausbeuten zwischen 45 und 60%, sind also im allgemeinen höher als sonst bei Strecker-Synthesen.

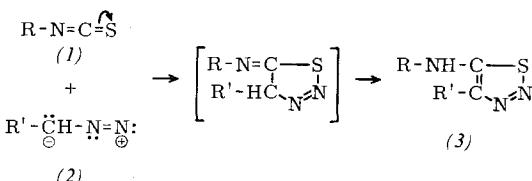


Aus (2a) erhält man mit 87% Ausbeute Serin. Verwendet man primäre Amine anstelle des Ammoniaks, so erhält man N-alkylierte Serine, allerdings mit geringeren Ausbeuten.

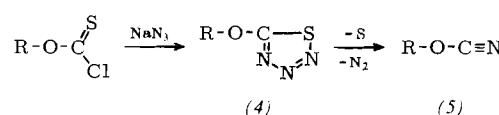
### Synthese von Schwefelheterocyclen und deren Ringsprengung unter Bildung von Cyansäureestern

D. Martin und W. Mucke

Bei der Umsetzung von Isothiocyanaten (1) mit Diazoverbindungen (2) entstehen 5-Alkylamino-1,2,3-thiadiazole (3). Nach kinetischen Untersuchungen verläuft diese Reaktion in einem einstufigen Prozeß als 1,3-dipolare Cycloaddition. Die Additionsgeschwindigkeit wächst mit steigender Elektrophilie des C-Atoms in (1) und wird durch elektronenanziehende Gruppen R' in (2) vermindert.



Die Thiadiazole (3) sind thermisch sehr beständig. Dagegen zerfallen die strukturell ähnlichen 1,2,3,4-Thiatriazole (4), die aus Thionkohlenstoffchloriden und Natriumazid zugänglich sind, in exothermer Reaktion bereits bei 0°C.

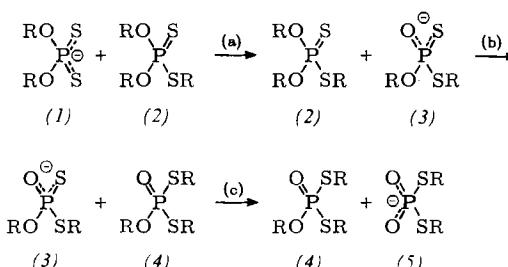


Fraktionierte Destillation der Reaktionsprodukte ergibt Cyansäureester (5) in Ausbeuten um 85%. Die Arylester (5), R = Aryl, trimerisieren beim Erhitzen auf 200°C zu Cyanursäureestern. Friedel-Crafts-Katalysatoren oder Natriumalkoholate beschleunigen diese Reaktion. Cyansäurealkylester (5), R = Alkyl, isomerisieren dagegen beim Erhitzen zu Alkylisocyanaten [2].

### Alkylierungs- und Isomerisierungsreaktionen von Dithiophosphaten

H. Teichmann

Zum Studium der bei technischen Synthesen von Dithiophosphat-Insektiziden auftretenden Nebenreaktionen wurde ein einfaches Modellsystem dünnenschichtchromatographisch untersucht. Äquimolare Mengen (1) und (2), R = CH<sub>3</sub>, reagieren in Methanol bei 65°C bereits in wenigen Minuten unter Bildung von (3); nach 1,5 Std. liegen gleiche Konzentrationen (1) und (3) vor, nach ca. 7 Std. ist (1) verschwunden.



(5) tritt nach ca. 1,5 Std. auf und bleibt nach 25 Std. als einziges Anion übrig. Der Umsatz des Esters (2) beträgt ca. 50%, wenn (1) verbraucht ist. Die Alkylierung von (3) nach Reak-

[2] Weitere Reaktionen der Cyansäureester: D. Martin et al., Angew. Chem. 77, 96 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 73 (1965).

tion (b) wird also durch Reaktion (c) überrundet. Endprodukte sind (5) neben etwa gleichen Mengen (2) und (4). Aus dem Reaktionsverlauf folgt, daß (4) ein stärkeres Alkylierungsmittel ist als (2) und daß die nucleophile Kraft der Anionen in der Reihe (1) > (3) > (5) stark abfällt.

Bei Synthesen von Dithiophosphaten ( $\text{RO}_2\text{P(S)SR}'$ ) aus (1) und  $\text{R}'\text{Hal}$  können Nebenreaktionen der Art (a) bis (c) durch Anwendung niedriger Temperaturen weitgehend unterdrückt werden: Die Halbwertszeit für Reaktion (a) beträgt bei  $20^\circ\text{C}$  ca. 6 Tage.

### Katalytische C—C-Spaltung und C—C-Knüpfung an Aromaten in der Gasphase

H. Seebot

An einem Nickel-Kontakt ( $\text{Ni}/\text{NiO}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Leunaer Kontakt 6524), der zur Phenol-Hydrierung verwendet wird, können C-C-Bindungen an Aromaten unter verhältnismäßig milden Bedingungen gespalten werden. Aus Benzylalkohol entsteht bei  $200^\circ\text{C}$  über Benzaldehyd, der decarbonyliert wird, quantitativ Benzol.

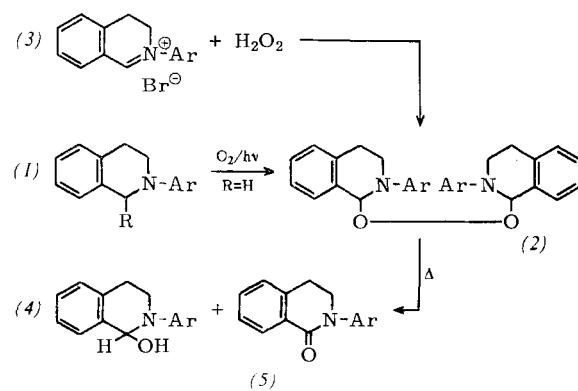
Die drucklose Hydrodemethylierung von Toluol gelingt bei  $300\text{--}350^\circ\text{C}$ . Dabei bildet sich Methan, dessen Menge mit der Temperatur und dem Verhältnis Wasserstoff: Toluol ansteigt, durch Wasserzusatz aber verringert werden kann. Auch Äthylbenzol und Cumol werden – durch sukzessive Abspaltung ihrer Methylgruppen – in Benzol umgewandelt. Die Entmethylierung verläuft radikalisch. Cycloaliphäten treten nicht als Zwischenstufen auf, denn geht man vom Methylcyclohexan aus, so bildet sich erst Toluol und daraus Benzol.

Die Toluolausbeute vergrößert sich, wenn man in Gegenwart von Wasserstoff arbeitet. Sie beträgt bei  $350^\circ\text{C}$ , einem Molverhältnis  $\text{C}_6\text{H}_6\text{:CH}_4\text{:H}_2 = 1:2:2$  und einer Raumgeschwindigkeit des Benzols von  $0,15/\text{Std.}$  etwa 10%. Toluol bildet sich durch Reaktion des Benzols mit Methyl- oder Methylenradikalen, die aus dem Benzol oder dem Methan stammen. Dem entspricht, daß man [ $^{14}\text{C}$ ]-Toluol erhält, wenn man  $^{14}\text{CH}_4$  und Toluol bei  $350^\circ\text{C}$  miteinander reagieren läßt.

### Über die Peroxygenierung einiger N-Heterocyclen

E. Höft und H. Schultze

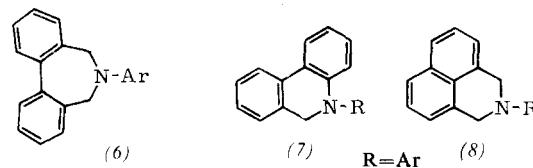
Schüttelt man N-Aryl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin (1),  $\text{R} = \text{H}$ , in benzolischer Lösung unter UV-Bestrahlung mit Sauerstoff, so entsteht ein Peroxyd der Struktur (2), das nach Zusatz von Isopropylalkohol kristallisiert.



Bemerkenswerterweise ist bei dieser Reaktion eine Hydroperoxyd-Zwischenstufe nicht nachzuweisen.

Peroxyde der Struktur (2) sind farblose, beständige Verbindungen, deren Hydrierung wieder zum Ausgangsmaterial (1) führt. Sie lassen sich auch aus den Immoniumsalzen (3) und  $\text{H}_2\text{O}_2$  synthetisieren. Beim Erhitzen zerfallen sie in die Pseudobasen (4) und die Lactame (5).

Wie (1) geben die Verbindungen (6) und (7) Peroxyde einer (2) entsprechenden Struktur. Peroxyde entstehen nicht aus 1,2-disubstituierten Tetrahydroisoquinolinen (1),  $\text{R} = \text{Alkyl}$  oder Aryl, und nicht aus N-Aryl-2,3-dihydro-1*H*-benz[*d*]-isoquinolinen (8).

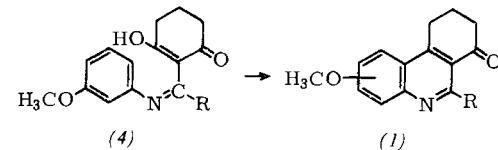
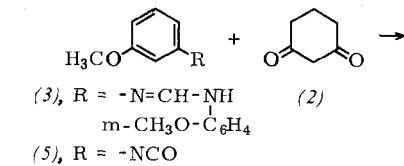


### Synthesen mit Dihydroresorcin

G. Lehmann

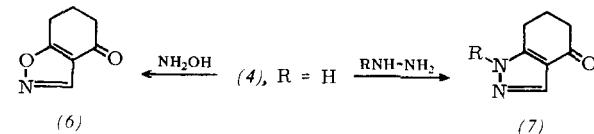
Für die Synthese des Phenanthridin-Derivates (1),  $\text{R} = \text{H}$ , ist keine der üblichen Chinolinsynthesen ohne weiteres brauchbar. Sie führen entweder nicht zum Ziel oder verlangen Ausgangsstoffe, die selbst erst in mehrstufigen Synthesen gewonnen werden müßten.

Die Synthese von (1),  $\text{R} = \text{H}$ , gelang durch Addition von Dihydroresorcin (2) an das Amidin (3). Es entsteht die Schiff'sche Base (4),  $\text{R} = \text{H}$ , die mit Polyphosphorsäure oberhalb



$100^\circ\text{C}$  zu einem Gemisch der 1- und 3-Methoxyderivate (1),  $\text{R} = \text{H}$ , cyclisiert werden kann. Ausgehend von Dihydroresorcin und dem Isocyanat (5) erhält man die Verbindungen (4),  $\text{R} = \text{OH}$ , und (1),  $\text{R} = \text{OH}$ .

Der Aryliminrest in (4),  $\text{R} = \text{H}$ , läßt sich leicht durch andere Aminderivate verdrängen. Mit Hydroxylamin entsteht das Oxim, das glatt zum Tetrahydrobenzisoxazolon (6) cyclisiert werden kann. Mit Hydrazinen bilden sich bei anschließender Cyclisierung die Tetrahydroindazolone (7).



[VB 898]