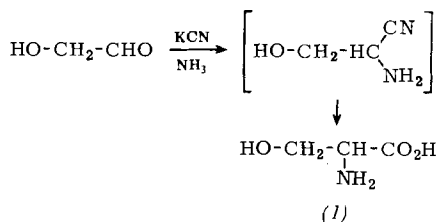


Die Verbindung (5) ist das erste Derivat, das man sowohl aus einer cyclischen als auch aus einer linearen Diazoverbindung erhalten kann.

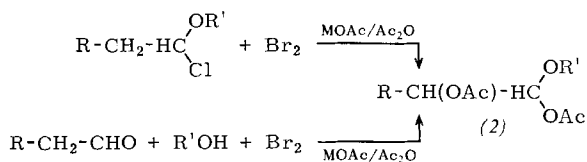
Neue Möglichkeiten zur Synthese von β -Hydroxy- α -aminosäuren

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

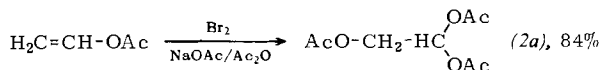
Zur Darstellung von β -Hydroxyaminosäuren wurde die Strecker-Synthese bisher nur beim Serin (1) benutzt. Ausgangsmaterial war Glykolaldehyd, die Ausbeute lag unter 10%.



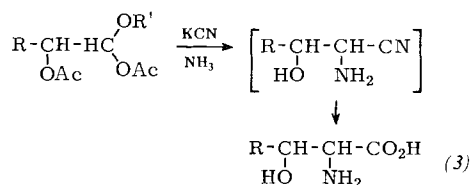
Höhere Hydroxyaldehyde wurden nicht verwendet, da die Gefahr einer Tautomerisierung zum Hydroxyketon besteht. Man kann jedoch statt der freien Hydroxyaldehyde deren Acylalester (2) für die Strecker-Synthese einsetzen. Verbindungen dieser Art erhält man in hohen Ausbeuten auf folgenden Wegen:



M = Na bei R = C₁ bis R = C₃, Ag bei R > C₃



Strecker-Synthesen mit Verbindungen vom Typ (2) ergeben bei R = CH₃ bis C₄H₉ β -Hydroxyaminosäuren (3) mit Ausbeuten zwischen 60 und 80%. Mit R = C₅H₁₁ bis C₁₀H₂₁ liegen die Ausbeuten zwischen 45 und 60%, sind also im allgemeinen höher als sonst bei Strecker-Synthesen.

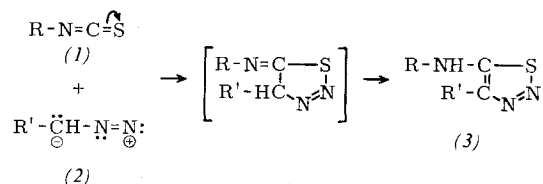


Aus (2a) erhält man mit 87% Ausbeute Serin. Verwendet man primäre Amine anstelle des Ammoniaks, so erhält man N-alkylierte Serine, allerdings mit geringeren Ausbeuten.

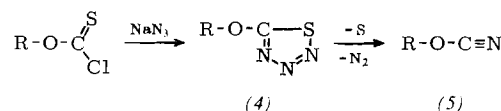
Synthese von Schwefelheterocyclen und deren Ringsprengung unter Bildung von Cyansäureestern

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-Thiadiazole (4), die aus Thionkohlen säureester-chloriden und Natriumazid zugänglich sind, in exothermer Reaktion bereits bei 0°C.

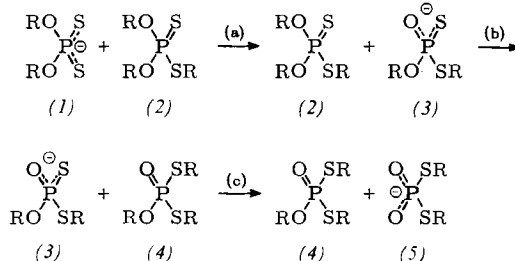


Fractionierte Destillation der Reaktionsprodukte ergibt Cyansäureester (5) in Ausbeuten um 85%. Die Arylester (5), R = Aryl, trimerisieren beim Erhitzen auf 200°C zu Cyanursäureestern. Friedel-Crafts-Katalysatoren oder Natriumalkoholate beschleunigen diese Reaktion. Cyansäurealkylester (5), R = Alkyl, 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 dünn-schichtchromatographisch untersucht. Äquimolare Mengen (1) und (2), R = CH₃, 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).