

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°C ca. 6 Tage.

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

H. Seebot

An einem Nickel-Kontakt (Ni/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°C über Benzaldehyd, der decarbonyliert wird, quantitativ Benzol.

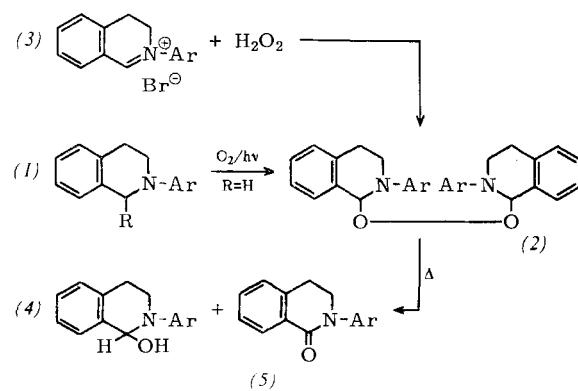
Die drucklose Hydrodemethylierung von Toluol gelingt bei $300\text{--}350^\circ\text{C}$. Dabei bildet sich Methan, dessen Menge mit der Temperatur und dem Verhältnis Wasserstoff: Toluol ansteigt, durch Wasserzusatz aber verringert werden kann. Auch Äthylbenzol und Cumol werden – durch sukzessive Abspaltung 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°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}C]-Toluol erhält, wenn man $^{14}\text{CH}_4$ und Toluol bei 350°C miteinander reagieren läßt.

Über die Peroxygenierung einiger N-Heterocyclen

E. Höft und H. Schultze

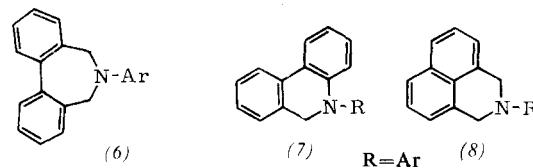
Schüttelt man N-Aryl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin (1), $\text{R} = \text{H}$, in benzolischer Lösung unter UV-Bestrahlung mit Sauerstoff, so entsteht ein Peroxyd der Struktur (2), das nach Zusatz von Isopropylalkohol kristallisiert.



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 H_2O_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 Tetrahydroisochinolinen (1), $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl, und nicht aus N-Aryl-2,3-dihydro-1*H*-benz[*d*]-isoquinolinen (8).

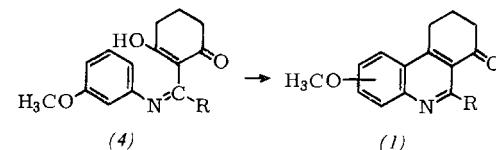
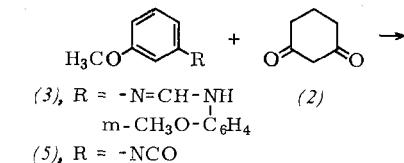


Synthesen mit Dihydroresorcin

G. Lehmann

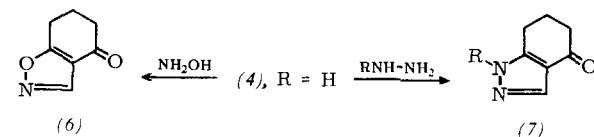
Für die Synthese des Phenanthridin-Derivates (1), $\text{R} = \text{H}$, ist keine der üblichen Chinolinsynthesen ohne weiteres brauchbar. Sie führen entweder nicht zum Ziel oder verlangen Ausgangsstoffe, die selbst erst in mehrstufigen Synthesen gewonnen werden müßten.

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°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]