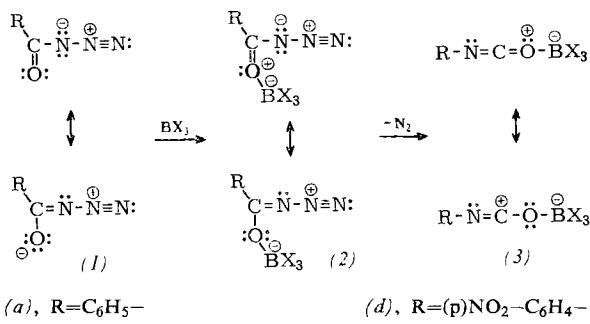


Curtius-Reaktion mit Bortrihalogeniden

Von Priv.-Doz. Dr. E. Fahr und
Dipl.-Chem. L. Neumann [!]

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Die Acylazide (*1a*)–(*1f*) geben in Toluol mit Bortrifluorid oder Bortrichlorid bei Temperaturen um –60 °C die 1:1-Addukte (*2a*)–(*2f*). Ihr IR-Spektrum (aufgenommen in CH₂Cl₂) beweist, daß sich die BX₃-Molekel an die C=O-Gruppierung addiert. Die N₃-Bande bleibt unverändert, während die C=O-Bande langwellig (1645–1667 cm^{–1}) verschoben wird [2].



Die analysenreinen Addukte (2a), (2b), (2d), (2f) (mit BF_3), sowie (2a) und (2b) (mit BCl_3) sind farblose oder schwach gelbliche, kristalline Substanzen. Zwischen -20 und 0°C zerfallen sie unter Stickstoffentwicklung und Curtius-Umlagerung in die Isocyanat- BX_3 -Addukte (3), da durch die Elektrophilie des BX_3 -Moleküls in den Addukten die $\text{IN} \equiv \text{N}^+$ -Gruppierung begünstigt und damit die Zersetzungstemperatur der Acylazide um ca. 100°C herabgesetzt wird [3]. Präparativ arbeitet man – ohne die Addukte zu isolieren – in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel. Nach Beendigung des Einleitens von BF_3 oder BCl_3 in die mit Trockeneis gekühlte Lösung des Acylazids wird auf Raumtemperatur erwärmt und zuerst mit Äthanol, danach mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Das Urethan lässt sich aus der Methylenchlorid-Phase isolieren.

Acylazid	Ausbeute [%] an Urethan [a] bei der Umsetzung mit			
	BF ₃		BCl ₃	
[b]	[c]	[b]	[c]	
(Ia)	70	66	—	46
(Ib)	67	56	—	71
(Ic)	94	67	92	68
(Id)	91	81	68	60
(Ie)	92	69	77	66
(If)	100	78	100	76

[a] Bezogen auf eingesetztes Acylazid.

[b] IR-spektroskopisch bestimmt.

[c] durch spektroskopisch bestimmt. [c] Durch Isotierung bestimmt.

Wird das Benzazid/BF₃-Addukt in Toluol zersetzt, so tritt der R-NH-CO-Rest an den aromatischen Kern. Wir erhielten so p-Toluylsäureanilid mit 29 % Ausbeute. Dagegen liefert die Zersetzung des Benzazid/BCl₃-Addukts in Toluol N,N'-Diphenylallophansäurechlorid (Ausbeute 89 %).

Eingegangen am 10. Mai 1965 [Z 983]

wiesen darauf hin, daß Säuren die Zersetzung von Acylaziden katalysieren. Die Autoren diskutieren einen Angriff des Protons an das zur CO-Gruppierung benachbarte N-Atom. Die Kinetik der Zersetzung von Acylaziden in Gegenwart von Lewis-Säuren (Halogenide des Fe, Sb, Ti, Te, Sn, Ga, Al) haben *R. A. Coleman, M. S. Newman u. A. B. Garrett*, J. Amer. chem. Soc. 76, 4534 (1954), vermesssen, ohne jedoch die Addukte zu isolieren.

1.3-Oxazolidine durch Mehrkomponentenreaktion aus Trialkylboran, Isonitril und Aldehyd

Von Prof. Dr. G. Hesse, Dr. H. Witte und
cand. chem. W. Gulden [1]

Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg

Tropft man ein Gemisch aus 1 Mol Phenylisonitril und 2 Mol eines aromatischen Aldehyds in Diäthyläther oder Tetrahydrofuran zu 1 Mol Tri-n-butylboran, so erhält man die Oxazolidin-Derivate (1). Die Produkte kristallisieren nach Abdestillieren des Lösungsmittels auf Zusatz von Methanol und werden aus diesem umkristallisiert.



	Aldehyd	Fp [°C]	Ausb. [%]
(1a)	Benzaldehyd	101	72
(1b)	p-Chlorbenzaldehyd	136	72
(1c)	p-Nitrobenzaldehyd	164	66

Zur Strukturaufklärung wurde (*1a*) mit halbkonzentrierter Salzsäure in Dioxan zu Di-n-butylketon (58 %) und zum Hydrochlorid des threo-1,2-Diphenyl-2-N-phenylaminoäthan-1-ols (82 %; Fp = 112°C) hydrolysiert. Das NMR-Spektrum von (*1a*) (Tetramethylsilan als innerer Standard) zeigt bei 0,8–2,5 ppm das nicht aufgelöste Multiplett von 18 Protonen der Butylgruppen, bei 6,5–7,3 ppm 15 aromatische Protonen. Die aliphatischen Protonen am Ring erscheinen als AB-System bei 4,75 ppm mit $J \approx 8$ Hz. Die Strukturen von (*1b*) und (*1c*) ergeben sich aus den Elementaranalysen, den Molekulargewichten und den IR-Spektren.

Eingegangen am 10. Mai 1965 [Z 984]

[1] W. *Gulden*, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1965.

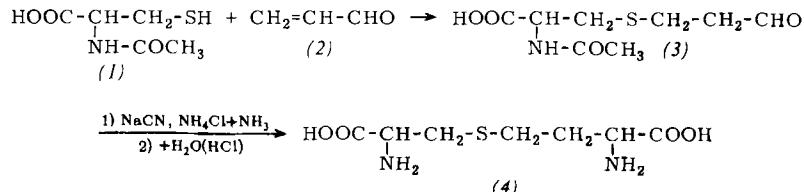
Eine neue Synthese von Cystathionin und von Allocystathionin [*]

Von Prof. Dr. A. Schöberl und Dipl.-Chem. J. Borchers

Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover

Läßt man Acrolein (2) und L-(+)-N-Acetylcystein (1) [1] im

Molverhälftzeit 1:1,25 in Pyridin/Wasser bei 55 °C und pH = 5,5 reagieren, so entsteht innerhalb von 3 Std. der Thioäther (3) mit 100 % Ausbeute. Dieser Äther kann ohne Reinigung durch eine Strecker-Synthese in ein Gemisch von L-Cystathionin (4) und L-Allocystathionin umgewandelt werden (Gesamtausbeute: 43 % bezogen auf (1)).



Noch günstiger ist es, (1) mit Acrolein-cyanhydrin (1-Cyan-1-hydroxyprop-2-en) [2] bei 75 °C umzusetzen. Hierbei entsteht an Stelle von (3) das Cyanhydrin, aus dem man durch Strecker-Synthese mit 70 % Ausbeute [bezogen auf (1)] ein disulfidfreies Isomerengemisch erhält. Es besteht im Verhältnis 1:1 aus L-(+)-Cystathionin (4) und L-(--)-Allocystathionin, die sich über die Dibenzoylderivate ($F_p = 233$ °C (Zers.) bzw. 186 °C) reinigen und trennen lassen [3].

Eingegangen am 20. Mai 1965 [Z 986]

[*] Die Deutsche Forschungsgemeinschaft förderte diese Arbeiten.

[1] Herrn Dr. P. Rambacher, Fa. Pharmazell, Redenfelden, danken wir für die fortgesetzte Belieferung mit diesem Präparat.

[2] R. Rambaud, Bull. Soc. chim. France 1, [5], 1318 (1934); J. W. E. Glattfeld u. R. E. Hoen, J. Amer. chem. Soc. 57, 1406 (1935).

[3] A. Schöberl u. G. Täuber, Liebigs Ann. Chem. 599, 140 (1956).

Druck [Torr]	Temp. [°C]	(2), Ausb. [%]
0,1	300	1
0,1	400	19
0,1	500	92
0,1	600	87
0,3	300	12
0,3	400	22
0,3	500	51
0,3	600	83
1,0	400	35

Die gelben nadelförmigen Kristalle von (2) können bei -78 °C unter Stickstoff mindestens einen Monat aufbewahrt werden. Bei Zimmertemperatur werden sie langsam weiß und bilden Poly-($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrachlor-p-xylylen). Eine 0,0244 M Lösung von (2) in Tetrahydrofuran ist bei 20 °C in etwa 30 min zu 50 % polymerisiert.

Das UV-Spektrum von (2) in Cyclohexan zeigt Maxima bei 349 m μ ($\epsilon = 45000$), 331 m μ (26000), 316 m μ (9200) und 247 m μ (6300).

Lösungsmittel, die Elektronendonatoren sind, scheinen (2) zu stabilisieren. Eine Lösung von N,N'-Tetramethylphenylen-diamin in Toluol bildet mit einer Lösung von (2) dunkelblaue Kristalle, deren spezifischer Widerstand 4·10⁻⁸ Ohm·cm beträgt [2] und damit von der gleichen Größenordnung ist wie der spezifische Widerstand des Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexes aus Chloranil und N,N'-Tetramethylphenylen-diamin [3]. Mit Brom reagiert (2) unter Bildung von α,α' -Dibrom- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrachlor-p-xylol, $F_p = 130$ –131 °C.

Aus Stickstoffdioxyd und (2) bildet sich α,α' -Dinitro- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrachlor-p-xylol, $F_p = 95$ °C. Der Schmelzpunkt steigt von 95 °C auf 105 °C, wenn die Verbindung einige Wochen bei Raumtemperatur gelagert oder kurz auf 105 °C erhitzt wird; das IR-Spektrum ändert sich dabei nicht.

Eingegangen am 19. Mai 1965 [Z 987]

[1] Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer AG., Werk Uerdingen, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium.

[2] Die Widerstandsmessung wurde von Dr. R. W. Kluiber ausgeführt.

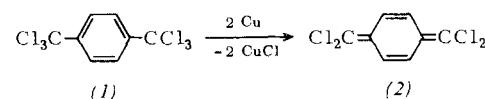
[3] G. Briegleb: Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe. Springer, Berlin 1961, S. 37.

Darstellung und Reaktionen von $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrachlor-p-xylylen

Von Dr. H. Gilch [1]

Union Carbide Plastics Division, Research and Development, Bound Brook, N.J. (USA)

Leitet man $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha',\alpha',\alpha'$ -Hexachlor-p-xylol (1) bei 300 bis 600 °C und einem Druck von 0,1–1,0 Torr über ein Kupfergewebe (42 cm² Oberfläche/g Cu), so entsteht $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrachlor-p-xylylen (2). Kupfer(I)-chlorid wurde durch Abkühlen des Gemisches auf 250 °C abgetrennt und (2) anschließend



ßend bei -78 °C von Toluol, das schnell gerührt wurde, absorbiert. Die gelbe Suspension von (2) in Toluol wurde bei -78 °C filtriert und der feste Rückstand aus Tetrahydrofuran zwischen 0 und -60 °C umkristallisiert. Alle Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Internationales Symposium über Thermoanalyse

Am 13. und 14. April 1965 veranstaltete das Chemistry Department des Northern Polytechnic in London ein Symposium über thermische Analysenverfahren.

Aus den Vorträgen

Differentialthermoanalytische Studien der Polymerauflösung

D. A. Blackadder und H. M. Schleinitz, Cambridge (England)

Fällt man Polyäthylen aus einer verdünnten Lösung, so kristallisiert es in dünnen Lamellen, deren Dicke mit der Kristallisationstemperatur zunimmt. Tempert man die Kristalle in einem Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen der Kristallisations- und der Schmelztemperatur, so tritt, beginnend an den Kristallkanten, eine teilweise Auflösung und anschließende Wiederausfällung ein. Die umgefallten Kristalle be-

sitzen die charakteristische Dicke für die Temperatur, auf die sie erhitzt wurden. Die Schmelztemperatur der Kristalle hängt von der Kristalldicke und somit von der thermischen Vorbehandlung ab.

Suspensionen von Polyäthylen-Einkristallen in mehreren Lösungsmitteln wurden differentialthermoanalytisch bei kleiner Heizgeschwindigkeit untersucht. Der Schmelzpunkt der Kristalle steigt monoton mit der Kristallisationstemperatur an. Bei niedriger Temperatur hergestellte Kristalle gehen die geschilderte Umwandlung in stärkerem Maße und mit höherer Geschwindigkeit ein als bei höherer Temperatur hergestellte. Kurzzeitig getemperte Proben zeigten sowohl die für die ursprüngliche Kristallisationstemperatur als auch die für die Temperungstemperatur charakteristischen Maxima. Man schließt hieraus, daß die Kristalle bei der Temperung nicht gleichmäßig wachsen. Entweder werden einige Kristalle dicker und andere überhaupt nicht, oder es wachsen nur Teile eines jeden Kristalls. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, daß die zweite Deutung zutrifft.