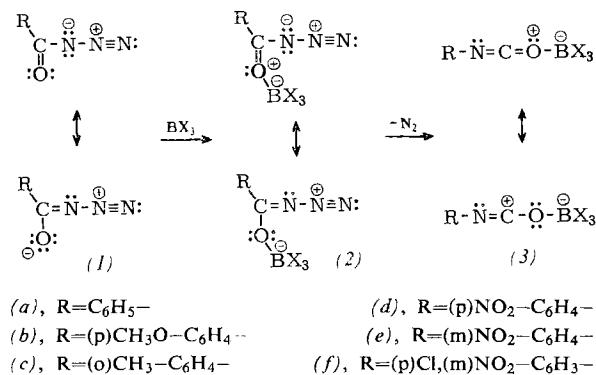


Curtius-Reaktion mit Bortrihalogeniden

Von Priv.-Doz. Dr. E. Fahr und
Dipl.-Chem. L. Neumann [1]

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Die Acylazide (1a)–(1f) geben in Toluol mit Borotrifluorid oder Bortrichlorid bei Temperaturen um -60°C die 1:1-Addukte (2a)–(2f). Ihr IR-Spektrum (aufgenommen in CH_2Cl_2) beweist, daß sich die BX_3 -Molekül an die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppierung addiert. Die N_3 -Bande bleibt unverändert, während die $\text{C}=\text{O}$ -Bande langwellig ($1645\text{--}1667\text{ cm}^{-1}$) 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-BX₃-Addukte (3), da durch die Elektrophilie des BX₃-Moleküls in den Addukten die IN⁺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 Trocken-eis 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]
(1a)	70	66	—	46
(1b)	67	56	—	71
(1c)	94	67	92	68
(1d)	91	81	68	60
(1e)	92	69	77	66
(1f)	100	78	100	76

[a] Bezogen auf eingesetztes Acylazid.

[b] IR-spektroskopisch bestimmt.

[c] Durch Isolierung 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]

[1] Teil der Dissertation, Universität Würzburg.

[2] Eine analoge Verschiebung beobachteten R. Kreher u. G. Jäger, Z. Naturforsch. 20b, 276 (1965), am AlCl₃-Addukt des Azidoameisensäure-methylesters.

[3] Analog wird die Zersetzungstemperatur der Diazoketone durch Bildung der BX₃-Addukte herabgesetzt; vgl. E. Fahr u. W. D. Hörmann, Liebigs Ann. Chem. 682, 48 (1965). — M. S. Newman u. H. L. Gildenhorn, J. Amer. chem. Soc. 70, 317 (1948),

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), vermessen, 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 ≈ 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 Molverhältnis 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)).

