

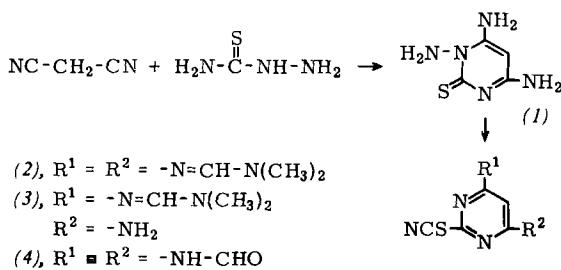
Bildung eines 2-Thiocyanatopyrimidins aus einem 1-Amino-2-thioxo-1,2-dihydropyrimidin und Dimethylformamid/Phosphoroxydchlorid

Von Prof. Dr. E. C. Taylor und Dr. R. W. Morrison, jr.

Department of Chemistry, Princeton University, Princeton, New Jersey (USA)

Die Kondensation von Malonsäuredinitril mit Thiosemicarbazid in 2 M alkoholischer Natriumäthylat-Lösung ergibt 1,4,6-Triamino-2-thioxo-1,2-dihydropyrimidin (1), $F_p = 261^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 34 %. Behandelt man (1) bei Raumtemperatur zwei Stunden mit dem Dimethylformamid-Phosphoroxydchlorid-Komplex [1], so entsteht mit 65 % Ausbeute das 4,6-Bis-(dimethylaminomethylenamino)-2-thiocyanatopyrimidin (2). Um die bei $130\text{--}131,5^\circ\text{C}$ schmelzende Verbindung zu isolieren, gießt man das Reaktionsgemisch auf zerkleinertes Eis, bringt den pH-Wert mit 6 N NaOH auf 7, filtriert rasch und kristallisiert den getrockneten Niederschlag aus Aceton/Hexan um.

Für die Struktur (2) sprechen die Elementaranalyse, eine starke, für die $-\text{SCN}$ -Gruppe charakteristische Absorptionsbande bei 2172 cm^{-1} sowie folgende Reaktionen: Benzylamin bei 25°C , 1 N Natronlauge bei Raumtemperatur oder eine kochende 2 M Lösung von Ammoniak in Äthanol überführen (2) in 4,6-Diamino-2-mercaptopypyrimidin [2]. Bei der Hydrolyse von (2) mit 0,5 N HCl bei Raumtemperatur entsteht 4-Amino-6-dimethylaminomethylenamino-2-thiocyanatopyrimidin (3), $F_p = 198,5\text{--}199^\circ\text{C}$, während die Hydrolyse mit 6 N HCl bei 100°C Barbitursäure ergibt. Mit 4 N Essigsäure bei Raumtemperatur erhält man 4,6-Bis-(formylamino)-2-thiocyanatopyrimidin (4), $F_p = 249^\circ\text{C}$ (Zers.).



Die Umsetzung von (2) mit Chlor in Essigsäure (4 g Cl_2 /15 ml Eisessig) führt zum 4,6-Diamino-2,5-dichlorpyrimidin [3].

Wir nehmen an, daß bei der Reaktion von (1) mit Dimethylformamid/POCl₃ zunächst die 1,4,6-Tris-(dimethylaminomethylenamino)-Verbindung entsteht [4]. Die (CH₃)₂NCH=N-Gruppe an N-1 könnte dann mit dem an C-2 stehenden Thioxo-Schwefel einen Thiadiazolring schließen; nach Abspaltung der Dimethylaminogruppe und Spaltung der N-N-Bindung könnte sich das Produkt (2) bilden.

Eingegangen am 24. Juni 1965 [Z 13]

[1] Z. Arnold u. A. Holy, Collect. czechoslov. chem. Commun. 27, 2886 (1962).

[2] W. Traube, Liebigs Ann. Chem. 331, 64 (1964).

[3] E. C. Taylor u. P. Drenckho, J. Amer. chem. Soc. 74, 1101 (1952).

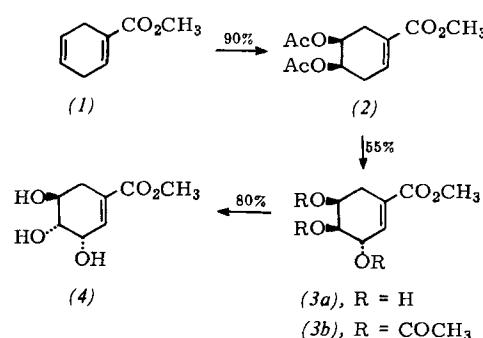
[4] Bei der Reaktion von 4,5-Diamino-6-fluorpyrimidin mit Dimethylformamid/POCl₃ entsteht das 4,5-Bis-(dimethylaminomethylenamino)-Derivat: A. G. Beaman u. R. K. Robins, J. med. pharmac. Chem. 5, 1067 (1962).

Eine einfache Synthese der Shikimisäure

Von Prof. Dr. R. Grewe und Dipl.-Chem. S. Kersten

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

Die bisher bekannten Verfahren [1] zur Synthese von Shikimisäure sind präparativ nicht brauchbar. Wir haben nun gefunden, daß man die Konfiguration (3) leicht aufbauen kann und daß sie sich in den Shikimisäure-methylester (4) umlagern läßt. Auf diese Weise ergibt sich erstmalig eine präparativ brauchbare Synthese. Auf keiner Stufe sind chromatographische Reinigungsoperationen erforderlich; die kristallinen Methylester (3a) und (3b) fallen unmittelbar in großer Reinheit an und sind frei von Isomeren.



Die Ausgangsverbindung (1) ist durch Diensynthese aus Butadien und Propiolsäure leicht zugänglich [1]. Sie liefert mit Silberacetat/Jod in wasserhaltiger Essigsäure [2] ein partiell acetyliertes cis-Diol, welches nach dem Erhitzen mit 4-proz. methanolischer Salzsäure und anschließender Behandlung mit Acetanhydrid/Pyridin in der Form des Diacetyl-methylesters (2), $K_p = 140^\circ\text{C}/0,005$ Torr, isoliert wird. Behandelt man (2) nacheinander mit Bromsuccinimid (30 min in siedendem Tetrachlorkohlenstoff), dann mit überschüssigem Kaliumacetat (3 Std. in siedendem Eisessig) und schließlich mit methanolischer Salzsäure unter Rückfluß, so erhält man (3a), $F_p = 155^\circ\text{C}$ (aus Essigester). Mit Acetanhydrid/Pyridin läßt sich (3a) quantitativ zu (3b), $K_p = 150^\circ\text{C}/0,005$ Torr, acetylieren. Läßt man auf (3b) flüssigen Fluorwasserstoff 24 Std. bei Raumtemperatur einwirken [3] und estert anschließend mit methanolischer Salzsäure um, so entsteht (\pm) -Shikimisäure-methylester (4), $F_p = 172^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 18. Juni 1965 [Z 31]

[1] Literatur siehe: R. Grewe u. I. Hinrichs, Chem. Ber. 97, 443 (1964).

[2] „Woodward-Variante“ des Prevost-Verfahrens: R. B. Woodward u. F. V. Butcher, J. Amer. chem. Soc. 80, 209 (1958).

[3] E. J. Hedgley u. H. G. Fletcher, J. Amer. chem. Soc. 84, 3726 (1962).

Bildung von Phenylcarbenen bei der Photolyse von Phenyloxiranen

Von Dr. H. Kristinsson und Prof. Dr. G. W. Griffin [*]

Department of Chemistry, Tulane University, New Orleans, Louisiana (USA)

Wir fanden, daß bei der Photolyse [1] von trans-Stilbenoxyd (1a) [2] in 2-Methyl-2-butene mit 90 % Ausbeute ein 1:1-Gemisch aus cis-(5a) und trans-2,2,3-Trimethyl-1-phenylcyclopropan (5b) [3] entsteht. Außerdem isoliert man das aus Benzaldehyd und dem Lösungsmittel gebildete Oxetan (6) [4].