

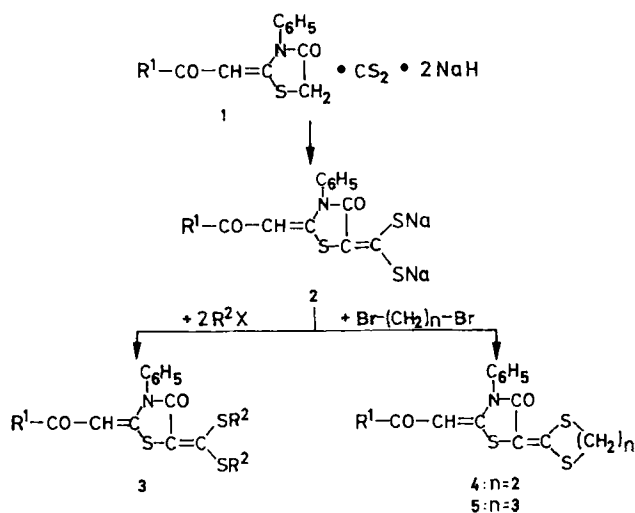
Tabelle 1

Ver- bin- dung	R ¹	R ²	Schmp./°C	Aus- beute/ %	IR (KBr) $\nu_{(C=O)}/\text{cm}^{-1}$
3a	Phenyl-	CH ₃	228–231	45	1630, 1690
3b	Fur-2-yl-	CH ₃	268–270	54	1625, 1690
3c	Thien-2-yl	CH ₃	264–267	47	1615, 1680
3d	1-Methylbenz- imidazol-2-yl	C ₆ H ₅ —CH ₂	312–315	66	1615, 1690
3e	Fur-2-yl-	C ₆ H ₅ —CH ₂	258–260	46	1620, 1690

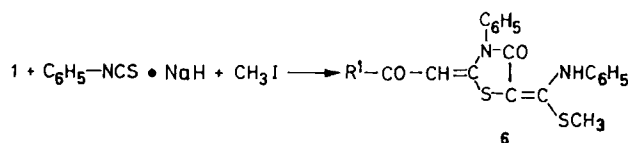
Tabelle 2

Ver- bin- dung	R ¹	Schmp./°C (umkrist. aus)	Aus- beute/%	IR (KBr) $\nu_{(C=O)}/\text{cm}^{-1}$
4a	Phenyl-	235–240 (BuOH)	50	1630, 1685
4b	Fur-2-yl-	290–293 (BuOH)	54	1610, 1685
4c	Thien-2-yl-	258–260 (BuOH)	57	1610, 1680
5a	Phenyl-	168–170 (EtOH)	54	1630, 1680
5b	Fur-2-yl-	213–216 (EtOH/DMF)	50	1610, 1685
5c	Thien-2-yl-	229–231 (EtOH/DMF)	60	1610, 1680
5d	1-Methylbenz- imidazol-2-yl-	298–300 (EtOH/DMF)	43	1620, 1690
6a	Phenyl-	223–225 (EtOH/BuOH)	88	1610, 1670
6b	Fur-2-yl-	238–240 (EtOH/BuOH)	58	1605, 1665
6c	Thien-2-yl-	268–270 (EtOH/BuOH)	71	1600, 1660
6d	1-Methylbenz- imidazol-2-yl-	278–280 (EtOH/BuOH)	56	1600, 1660

Ein Vergleich der IR-Spektren von 1 mit 3, 4 und 5 macht deutlich, daß die Bande für die Carbonylgruppe des Thiazolidinringes um 35–50 cm⁻¹ nach tieferen Wellenzahlen verschoben ist, während die Lage der Ketocarbonylgruppe nahezu unverändert ist.



Eine Aminolyse von 3 konnte auch unter drastischen Bedingungen nicht erzwungen werden. Ein einfacher Weg zur Synthese der Ketten-S,N-acetale 6 ergibt sich durch Addition von Phenylisothiocyanat in Dimethylformamid unter Verwendung von Natriumhydrid an 1. Anschließend wird mit Methyljodid alkyliert (Tab. 2).



In den IR-Spektren von 6 treten neben den Carbonylbänden NH-Valenzschwingungen im Bereich um 3100 cm⁻¹ auf. Sie sind infolge intramolekularer N—H...O-Wasserstoffbrücken verbreitert und erscheinen bei niedrigeren Wellenzahlen. Dies steht in Übereinstimmung mit den ¹H-NMR-Spektren [3], die ein Signal bei $\delta \approx 10,5$ ppm zeigen, welches nach Zugabe von D₂O verschwindet.

Experimentelles

Elementaranalysen, Massen- und ¹H-NMR-Spektren stehen mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

Keten-S,S-acetale 3, 4, 5: 0,05 mol des Thiazolidons 1 werden in 100 ml absol. Dimethylsulfoxid gelöst. Man arbeitet unter einer Inertgasatmosphäre. Unter Rühren und Kühlen werden zunächst 3,8 g (0,05 mol) Schwefelkohlenstoff und anschließend 2,4 g (0,1 mol) Natriumhydrid portionsweise zugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Zutropfen von 0,1 mol (bzw. 0,05 mol bei 4 und 5) des Alkylierungsmittels rührt man für weitere 2 h bei Raumtemperatur, gießt dann in 300 ml Eiswasser, saugt den Feststoff ab und kristallisiert aus n-Butanol um.

Keten-S,N-acetale 6: 0,05 mol 1 werden in 90 ml absol. Dimethylformamid gelöst und bei 0°C unter Rühren mit 1,2 g (0,05 mol) Natriumhydrid portionsweise versetzt. Ohne weitere Kühlung fügt man langsam 6,8 g (0,05 mol) Phenylisothiocyanat zu. Dann wird noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend tropft man 7,1 g (0,05 mol) Methyljodid hinzu. Es wird weitere 2 h gerührt, mit 300 ml Eiswasser verdünnt und der gebildete Niederschlag abgesaugt.

Literatur

- [1] Rudolf, W.-D.; Schierhorn, A.; Augustin, M.: Tetrahedron [London] **35** (1979) 551
- [2] Ben Mansour, N.; Rudolf, W.-D.; Augustin, M.: Z. Chem. **21** (1981) 69
- [3] Dudek, G. O.; Volpp, G. P.: J. Amer. chem. Soc. **85** (1963) 2697

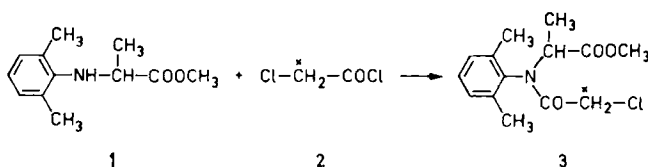
Nouredine Ben Mansour, Wolf-Dieter Rudolf und Manfred Augustin, Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, DDR-4020 Halle (Saale), Weinbergweg 16

eingegangen am 3. Juni 1981

ZCM 7026

Synthese des fungiziden Wirkstoffs D,L-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-[chloracetyl-(2-¹⁴C)]-alaninmethylester

Für Untersuchungen der Wirkungsweise von Acylalanin-Fungiziden an Pilz und Pflanze [1]–[3] werden radioaktiv markierte Verbindungen benötigt. Mit Chloressigsäure-(2-¹⁴C) als radioaktivem Ausgangsmaterial kann der im Acylrest markierte Wirkstoff 3 hergestellt werden. Zur Darstellung von N-acylierten N-Arylalaninen vgl. [4]–[6]. Die Mikrosynthese des fungiziden Wirkstoffs 3 unter modifizierten Reaktionsbedingungen ergibt durch Acy-



lierung von D,L-N-(2,6-Dimethylphenyl)-alaninmethylester (1) mit Chloracetylchlorid-(2-¹⁴C) (2) ein Endprodukt mit hoher radiochemischer Reinheit.

Versuche zur Synthese des entsprechenden methoxyacetyl-substituierten Wirkstoffs Metalaxyl unter Verwendung von Chloressigsäure-(2-¹⁴C) blieben erfolglos, da eine Umsetzung zur Methoxyessigsäure mit Natriummethylat auch unter Variation der Reaktionsbedingungen nicht quantitativ abläuft.

Chloracetylchlorid-(2-¹⁴C) (2): 236,3 mg Chloressigsäure-(2-¹⁴C) (2,5 mmol; spez. Radioaktivität 109 MBq/mmol) werden in einem 20-ml-Rührgefäß in 1,5 ml wasserfreiem Benzen gelöst. Unter Rühren wird die Lösung mit 171 mg (1,25 mmol) frisch destilliertem Phosphortrichlorid versetzt. Man erwärmt die Reaktionsmischung unter Feuchtigkeitsausschluß 6 h bei 60°C. Die so erhaltene Lösung des Säurechlorids in Benzen wird ohne Reinigung in die nachfolgende Reaktion eingesetzt.

D,L-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-[chloracetyl-(2-¹⁴C)]-alaninmethylester (3): Zu der Benzenlösung von Chloracetylchlorid-(2-¹⁴C) (2) werden portionsweise unter Kühlung mit Eiswasser 530 mg (5 mmol) wasserfreies Natriumcarbonat und danach 570 mg (2,75 mmol) D,L-N-(2,6-Dimethylphenyl)-alaninmethylester [4] hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 20 h bei Raumtemperatur und 1 h bei 60°C gerührt. Danach wäscht man die mit 3 ml Benzen versetzte Reaktionsmischung mit 3 ml 1 N Natronlauge, indem die Lauge tropfenweise und unter Rühren mit einem dünnen Glasstab zugesetzt wird. Anschließend wird mit 3 ml Wasser gewaschen. Danach erfolgt eine Behandlung der organischen Phase mit 3 ml 1 N Salzsäure und wiederum mit 3 ml Wasser. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Kaliumcarbonat wird die Lösung an einer Aluminiumoxidsäule (Aktivitätsstufe I nach Brockmann; Durchmesser 1 cm; Füllhöhe 5 cm; Elutionsmittel Benzen) gereinigt. Danach engt man am Vakuumrotationsverdampfer ein und erhält ein Rohprodukt, das aus n-Hexan umkristallisiert wird. Bei der Synthese werden 349 mg Wirkstoff (49,2% bezogen auf eingesetzte Chloressigsäure-2-¹⁴C) der spez. Radioaktivität 81,4 MBq/mmol erhalten. Schmp. 96–96,5°C. Die dünnschichtchromatographische Bestimmung am Scanner (Kieselgel-G-Platte; Laufmittel n-Hexan/Aceton 65:35; Rf-Wert 0,52) ergab eine mehr als 99%ige radiochemische Reinheit des Wirkstoffs.

Literatur

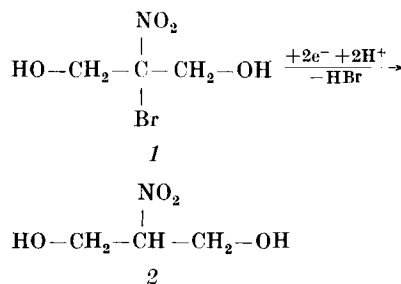
- [1] Staub, T. H.; Dahmen, H.; Schwinn, F. J.: Z. Pflanzenkrankh. (Pflanzenpathol.) Pflanzenschutz 87 (1980) 83
- [2] Staub, T. H.; Young, T. R.: Phytopathology 70 (1980) 797
- [3] Bruck, R. J.; Fry, W. E.; Apple, A. E.: Phytopathology 70 (1980) 597
- [4] DD 109 498 (12. 11. 1974)
- [5] DD 118 979 (05. 04. 1976)
- [6] DE 27 02 102 (20. 07. 1978)

Lothar Banasiak, Institut für Pflanzenschutzforschung der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR, Kleinmachnow

eingegangen am 12. Juni 1981

ZCM 7030

katodelektrode ein anorganischer Bromidgehalt von 89%, bezogen die auf eingesetzte Menge von 1, gefunden. Die potentiostatische Elektrolyse unter präparativen Bedingungen bei –0,500 V (gegen SCE) führte zum 2-Nitro-propan-1,3-diol (2).



Die Verbindung 1 wird bei diesem Potential in einem Zweielektronenvorgang enthalogeniert.

Mittels IR-Spektrum und Elementaranalyse konnte 2 identifiziert werden. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen zeigten ebenfalls, daß im Elektrolyseprodukt die NO₂-Gruppe erhalten blieb und das Bromatom abgespalten wurde.

Die Reduktion des analogen Chlorderivates sollte aufgrund der stärkeren Bindung bei negativerem Potential erfolgen. Wir fanden beim 2-Chlor-2-nitro-propan-1,3-diol (3) eine irreversible Stufe mit einem Halbstufenpotential von –0,775 V (gegen SCE). Die potentiostatische Coulometrie lieferte einen Verbrauch von 1,75 F/mol. Somit wird auch 3 unter Enthalogenierung zu 2 reduziert.

Die angenommene leichte Reduzierbarkeit der Nitrogruppe konnte bei den Titelverbindungen nicht bestätigt werden.

Experimentelles

Potentiostatische Elektrolyse von 2-Brom-2-nitro-propan-1,3-diol (1): 1 g 1 wurde in 50 ml 50%igem wäßrigen Ethanol gelöst und in die Elektrolysezelle gegeben. Als Leitelektrolyt wurde 0,1 N Kaliumchloridlösung zugesetzt und bei –0,500 V (gegen SCE) elektrolysiert. Als Kathode und als Anode wurde eine Platinelektrode verwendet. Kathoden- und Anodenraum waren durch ein Fritten-diaphragma getrennt. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Lösung im Vakuum mit einem Rotationsverdampfer eingengt. Aus dem festen Rückstand wurde mit Aceton die Verbindung 2 extrahiert.

Apparates: Die Polarogramme wurden mit dem Polarographen GWP 563 bei Raumtemperatur aufgenommen. Die coulometrischen Arbeiten und die präparative Elektrolyse wurden mit dem Coulometer OH-404 (Radelkis, Budapest) durchgeführt.

Literatur

- [1] Prosz, I.; Cielezky, U.; Györbiero, K.: Polarographie, Budapest, Akademiai Kiado, 1967, S. 415 u. S. 459

Bernd Müller und Lutz Schröder, VEB Fahlberg-List, DDR-3013 Magdeburg, Alt-Salbke 60–63

eingegangen am 4. Mai 1981

ZCM 6998

Zur elektrochemischen Reduktion von 2-Halogen-2-nitro-propan-1,3-diol

Aliphatische Kohlenwasserstoffe, die eine Nitrogruppe bzw. ein Halogenatom enthalten, werden in der Regel elektrochemisch recht leicht zum Amin bzw. zum enthalogenierten Paraffin reduziert [1]. Das Polarogramm von 2-Brom-2-nitro-propan-1,3-diol (1) zeigt im wäßrig ethanolischen Milieu im Bereich von 0 bis –1,7 V eine irreversible Stufe bei –0,345 V (gegen SCE). Diese Stufe ist vom pH-Wert unabhängig und der Konzentration proportional. Die potentiostatische Coulometrie beim Potential der Stufe ergibt einen Verbrauch von 1,83 F/mol.

In der vereinigten Lösung aus Anoden- und Kathodenraum, die nach der coulometrischen Analyse vorlag, wurde mittels Titration mit Silbernitrat und einer bromidsensitiven Elektrode als Indi-

Elektrochemische Synthese von 1,2,3,4-Tetrahydrochinoxalinderivaten

Nach Baizer und Mitarb. [1]–[3] kann die Elektrohdrodimerisierung durch Elektronenakzeptoren aktivierter Bis-olefine R–CH=CH–Z–CH=CH–R (R = COOC₂H₅, CN) intramolekular verlaufen. In Abhängigkeit von der Natur der Gruppierung Z sind durch diese kathodische Elektrohdrocyclisierung (EHC) Carbocyclen und Heterocyclen unterschiedlicher Ringgröße zugänglich.

Ziel unserer Untersuchungen war ausgehend von 1,2-Bis(diethoxycarbonylvinylamino)benzenen 1a–1d die Elektrosynthese der 2,3-Bis(diethoxycarbonylmethyl)-1,2,3,4-tetrahydrochinoxaline 3a–3d. Die Ausgangsverbindungen 1a–1d sind durch Umsetzung der entsprechenden o-Phenylendiamine mit Ethoxy-