

taten von *Schemjakin*<sup>5)</sup> beim 2-Phenyl-4-alkyl-oxazolon-(5) – II und III, daneben die äquivalente Menge Diäthylsulfid.

Unsere Resultate zeigen, daß der Ringöffnung von I eine bisher bei ges. Azlactonen nicht beobachtete, durch die CF<sub>3</sub>-Gruppe bedingte intramolekulare Oxydo-Reduktion zu Ia vorgelagert sein muß. Nach dem NMR-Spektrum<sup>6)</sup> liegt die Verbindung (R = CH<sub>3</sub>) vor der Reaktion in der Struktur I vor.

Über die schon weit fortgeschrittenen reaktionsmechanistischen Untersuchungen und weitere Resultate soll an anderer Stelle berichtet werden.

Eingegangen am 15. Mai 1961 [Z 89]

<sup>1)</sup> 19. Mittell. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 322, 38 [1960]; 1. Mittell. Angew. Chem. 64, 136 [1952]. – <sup>2)</sup> F. Weygand u. U. Glöckler, Chem. Ber. 89, 653 [1956]. – <sup>3)</sup> Auch bei der Mercaptolisierung von  $\alpha$ -Keto-isovaleriansäure mit Äthylmercaptan in HBr/Eisessig bildet sich vorwiegend die ungesättigte Verbindung (~ 70 % isoliert). – <sup>4)</sup> Nach Versuchen von cand. [chem. H. Tanner. – <sup>5)</sup> E. S. Tschaman u. M. M. Schemjakin, J. allg. Chem. [russ.] 25 (87), 1360 [1955] und spätere Arbeiten von M. M. Schemjakin et al. – <sup>6)</sup> Wir danken Prof. Dr. F. Korte u. Dr. H. Weitkamp, Shell Grundlagenforschung, Schloß Birlinghoven, für die Aufnahme und Interpretation.

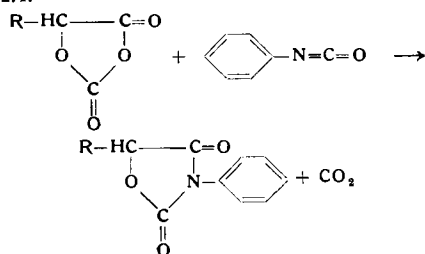
## Umsetzung cyclischer Carbonate von $\alpha$ -Hydroxysäuren und verwandter Verbindungen mit Isocyanaten

Von Dr. K. GULBINS, M. ROTH

und Prof. Dr. K. HAMANN

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

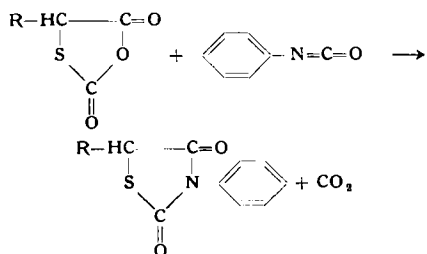
Bei der Umsetzung cyclischer Carbonate von  $\alpha$ -Hydroxysäuren bei erhöhter Temperatur mit Isocyanaten<sup>1)</sup> entstehen Oxazolidindione-2.4.



Cycl. Carbonat	Isocyanat	Katalysator	Temp. °C	% Ausb.	Produkt	Fp °C
1.3-Dioxolan-2.4-dion	Phenyl-	—	120	50	3-Phenyl-oxazolidin-dion-2.4	127
5-Methyl-1.3-Dioxolan-2.4-dion	Phenyl-	LiCl	160	34,4	3-Phenyl-5-methyloxazolidin-dion-2.4	144
5-Phenyl-1.3-Dioxolan-2.4-dion	Phenyl-	LiCl	160	40,3	3.5-Diphenyl-oxazolidin-dion-2.4	112
1.3-Dioxolan-2.4-dion	4-Carbäthoxyphenyl-	—	150	68	3-(4-Carbäthoxyphenyl)-oxazolidin-dion-2.4	142
1.3-Oxathiolan-2.5-dion	Phenyl-	—	200	41,5	3-Phenylthiazolidin-dion-2.4	145
1.3-Oxathiolan-2.5-dion	4-Carbäthoxyphenyl-	—	160	32,9	3-(4-Carbäthoxyphenyl)-thiazolidin-dion-2.4	130
3-Phenyl-oxazolidin-dion-2.5	Phenyl-	—	200	72,5	1.3-Diphenyl-imidazolidin-dion-2.4	135
3-Phenyl-Oxazolidin-dion-2.5	Benzyl-	—	200	52,3	1-Phenyl-3-benzyl-imidazolidin-dion-2.4	192–193

Tabelle 1. Umsetzung von cyclischen Carbonaten der  $\alpha$ -Hydroxysäuren und verwandter Verbindungen mit Isocyanaten

An Stelle der cyclischen Carbonate der  $\alpha$ -Hydroxysäuren sind auch die entspr. Derivate der  $\alpha$ -Mercapto-carbonsäuren und der am Stickstoff monosubstituierten  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren dieser Reaktion zugänglich. Dabei entstehen Thiazolidindione (s. Beispiel) bzw. Imidazolidindione.



Tert. Amine sowie Lithiumsalze wirken als Katalysatoren. Die Umsetzungen wurden im Molverhältnis 1:1 durchgeführt; die Reaktionstemperaturen liegen bei 120–200 °C. Tabelle 1 gibt eine Übersicht.

Eingegangen am 26. April 1961 [Z 85]

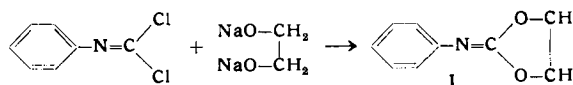
<sup>1)</sup> Umsetzung cyclischer Carbonate von 1.2-Diolen mit Isocyanaten: K. Gulbins u. K. Hamann, Angew. Chem. 70, 705 [1958]; K. Gulbins, G. Benzing, R. Maysenhölder u. K. Hamann, Chem. Ber. 93, 1975 [1960].

## Umlagerungsreaktion zu Oxazolidonen und Imidazolidonen

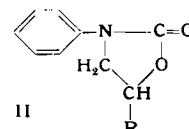
Von Dr. K. GULBINS und Prof. Dr. K. HAMANN

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

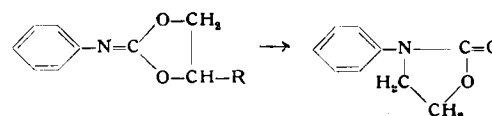
Iminoderivate cyclischer Carbonate von 1.2-Diolen lassen sich aus Isocyanid-dichloriden und Alkalisalzen von 1.2-Glykolen herstellen, so das 2-Phenylimino-1.3-dioxolan (I):



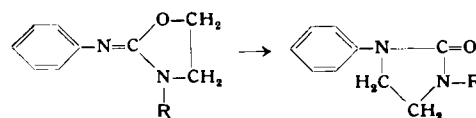
Erhitzt man I kurze Zeit mit LiCl auf 200 °C, so wird es in 3-Phenyloxazolidon-2 (II) umgelagert.



Unsymmetrisch am Dioxolan-Ring substituierte Verbindungen spalten so auf, daß die Bindung zwischen einem Sauerstoff und der benachbarten nicht substituierten CH<sub>2</sub>-Gruppe gesprengt wird.



Die Verhältnisse ähneln somit denen bei der Spaltung unsymmetrisch substituierter Epoxyde.<sup>1)</sup> Entsprechend geben N-substituierte Imino-oxazolidine 1.3-disubstituierte Imidazolidone-2.



Eingegangen am 25. April 1961 [Z 84]

<sup>1)</sup> K. Gulbins, G. Benzing, R. Maysenhölder u. K. Hamann, Chem. Ber. 93, 1975–82 [1960]; K. Gulbins u. K. Hamann, Angew. Chem. 70, 705 [1958].

## Die Konstitution von Resorcinblau und Lackmoid

Von Prof. Dr. H. MUSSO<sup>1)</sup>, Dipl.-Chem. I. SEEGER

und Dipl.-Chem. U. I. ZÁHORSZKY

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Bei der Autoxydation von Resorcin (I) in wäßrigem Ammoniak erhält man eine tief grünlich-blaue Lösung, aus der jetzt das rohe Resorcinblau in dunkelblauen Nadeln isoliert wurde. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol-Essigester (3:1 bis 2:1) lassen sich daraus mit 50 % ein kristallisierter, in Lösung roter Farbstoff C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>7</sub> (III) ( $\lambda_{\max}$  528 m $\mu$ , methanol. HCl; 637 m $\mu$ , methanol. KOH) und mit 4 % ein kristallisierter, in Lösung violetter Farbstoff C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (IV) ( $\lambda_{\max}$  587 m $\mu$ , Methanol) isolieren.

In Pyridin-Acetanhydrid liefert III ein orangefarbenes Penta-acetoxy-Derivat (Fp 142–144 °C; IR 5,64  $\mu$ ; UV 447, 381 m $\mu$ , Methanol), IV ein rotes Tetra-acetoxy-acetamino-Derivat (Fp

