

taten von Schemjakin⁶) beim 2-Phenyl-4-alkyl-oxazolon-(5) – II und III, daneben die äquivalente Menge Diäthyldisulfid.

Unsere Resultate zeigen, daß der Ringöffnung von I eine bisher bei ges. Azlactonen nicht beobachtete, durch die CF_3 -Gruppe bedingte intramolekulare Oxydo-Reduktion zu Ia vorgelagert sein muß. Nach dem NMR-Spektrum⁸) liegt die Verbindung ($R = \text{CH}_3$) 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]

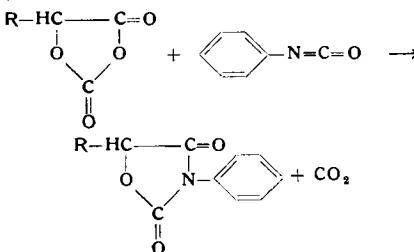
¹⁾ 19. Mitteil. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 322, 38 [1960]; 1. Mittell. Angew. Chem. 64, 136 [1952]. – ²⁾ F. Weygand u. U. Glöckler, Chem. Ber. 89, 653 [1956]. – ³⁾ Auch bei der Mercaptolisierung von α -Keto-isovaleriansäure mit Äthylmercaptan in HBr/Eisessig bildet sich vorwiegend die ungesättigte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

Umsetzung cyclischer Carbonate von α -Hydroxysäuren und verwandter Verbindungen mit Isocyanaten

Von Dr. K. GULBINS, M. ROTH
und Prof. Dr. K. HAMANN

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

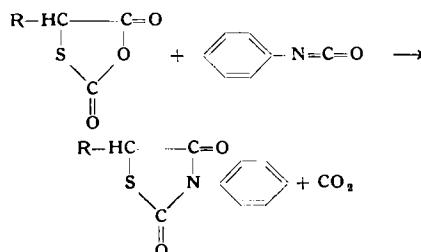
Bei der Umsetzung cyclischer Carbonate von α -Hydroxysäuren bei erhöhter Temperatur mit Isocyanaten¹⁾ entstehen Oxazolidione-2,4.



Cycl. Carbonat	Isocyanat	Kataly-sator	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-methoxyoxazolidin-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-Carbäthoxy-phenyl-	–	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-Carbäthoxy-phenyl-	–	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 α -Hydroxysäuren und verwandter Verbindungen mit Isocyanaten

An Stelle der cyclischen Carbonate der α -Hydroxysäuren sind auch die entspr. Derivate der α -Mercaptoacbonsäuren und der am Stickstoff monosubstituierten α -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]

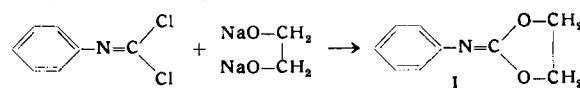
¹⁾ Umsetzung cyclischer Carbonate von 1,2-Diolen mit Isocyanaten: K. Gulbins u. K. Hamann, Angew. Chem. 70, 705 [1958]; K. Gulbins, G. Benzing, R. Mayserhölder u. K. Hamann, Chem. Ber. 93, 1975 [1960].

Umlagerungsreaktion zu Oxazolidonen und Imidazolidonen

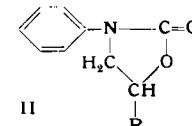
Von Dr. K. GULBINS und Prof. Dr. K. HAMANN

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

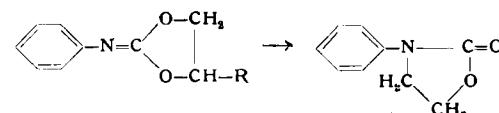
1minoderivate cyclische Carbonate von 1,2-Diolen lassen sich aus Isoeyanid-dichloriden und Alkalialzen von 1,2-Glykolen herstellen, so das 2-Phenylimino-1,3-dioxolan (I):



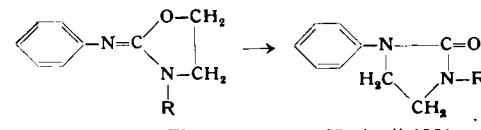
Erhitzt man I kurze Zeit mit LiCl auf 200 °C, so wird es in 3-Phenyloxazolidon-2 (II) umgelagert.



Unsymmetrisch am Dioxolan-Ring substituierte Verbindungen spalten so auf, daß die Bindung zwischen einem Sauerstoff und der benachbarten nicht substituierten CH_2 -Gruppe gesprengt wird.



Die Verhältnisse ähneln somit denen bei der Spaltung unsymmetrisch substituierter Epoxyde.¹⁾ Entsprechend geben N-substituierte Imino-oxazolidine 1,3-disubstituierte Imidazolidone-2.



Eingegangen am 25. April 1961 [Z 84]

¹⁾ K. Gulbins, G. Benzing, R. Mayserhölder 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. MUSSO¹⁾, 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 grünlichblaue 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 kristallisierte, in Lösung roter Farbstoff $C_{24}H_{16}NO_7$ (III) (λ_{\max} 528 m μ , methanol, HCl; 637 m μ , methanol, KOH) und mit 4 % ein kristallisierte, in Lösung violetter Farbstoff $C_{24}H_{16}N_2O_6$ (IV) (λ_{\max} 587 m μ , Methanol) isolieren.

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

