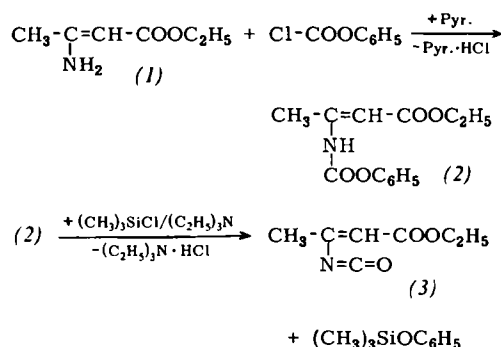


Reversible Isomerisierung bei β -Isocyanatocroton-säureestern

Von Hans R. Kricheldorf^[*]

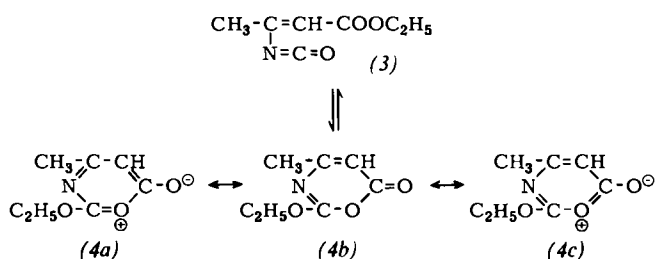
Die Synthese des β -Isocyanatocrotonsäure-äthylesters (3) gelang durch Überführung des β -Aminocrotonsäure-äthylesters (1) in das *N*-Phenoxycarbonyl-Derivat (2), welches von Trimethylchlorsilan in (3) und Phenoxytrimethylsilan gespalten wird (vgl. ^[1,2]).



Das Isocyanat (3) ist eine bei 82–83°C/12 Torr siedende, farblose Flüssigkeit mit stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. Mit Anilin setzt es sich auch bei 0°C schnell zum gleichen Harnstoff um, der auch aus (1) und Phenylisocyanat entsteht.

Im IR-Spektrum treten die Banden der Isocyanatgruppe (2270 cm⁻¹), der Estercarbonylgruppe (1695 cm⁻¹) und der CC-Doppelbindung auf (1610 cm⁻¹). Das NMR-Spektrum zeigt die Signale der Äthylgruppe bei τ =8.72 (t) und 5.82 (q), der Methylgruppe bei 8.09 (s) und der C—H-Gruppe bei 4.44 (s) (3:2:3:1).

Aus reinem (3) kristallisiert unterhalb 30°C ein Isomeres vom Fp=68–70°C aus, dem aufgrund der bisherigen Untersuchungen die Struktur eines 2-Äthoxy-4-methyl-1,3-oxazin-6-ons (4) zukommt. (4) kann isoliert und bei 0°C aufbewahrt werden, bildet aber in Lösung wieder (3) zurück, wobei sich in Tetrachlorkohlenstoff bei 20°C im Lauf von ca. vier Tagen das Gleichgewicht beim Verhältnis 1:1 einstellt. Temperatursteigerung erhöht den Anteil von (3) (bei 70°C in CCl₄ 3:1).



Das IR-Spektrum von (4) weist eine Carbonylbande bei 1770 cm⁻¹ sowie die auch bei (3) vorhandene Bande bei 1610 cm⁻¹ auf, die aus einer CC- oder CN-Doppelbindung resultieren kann. Das NMR-Spektrum von (4) zeigt

[*] Dr. H. R. Kricheldorf
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

dieselben Signale wie das von (3), jedoch ausnahmslos mit einer größeren paramagnetischen Verschiebung: τ =8.59 (t), 7.89 (d), 5.57 (q) und 4.38 (d), (3:3:2:1).

Darüber hinaus liegen die Signale der C—H- und der CH₃-Gruppe als Dublett vor (J=1 Jz), wie es für eine Allyl-cis-Stellung zu erwarten ist. Im Einklang mit drei konjugierten Doppelbindungen zeigt das UV-Spektrum von (4) eine intensive Absorption bei 274 nm. – Bei 0°C reagiert (4) nicht mit Anilin, solange kein (3) im Gleichgewicht vorliegt.

β -Isocyanatocrotonsäure-äthylester (3)

127 g (1) werden in 1 l Essigester mit 79 g (1 mol) Pyridin vorgelegt und 157 g (1 mol) Chlorameisensäurephenylester zuge tropft (exotherme Reaktion). Danach wird die Lösung noch 30 min zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Beim Einengen im Vakuum kristallisiert (2) aus (Fp=70 bis 72°C nach Umkristallisation aus Essigester/Petroläther); Ausbeute ca. 95%.

249 g (1 mol) (2) werden mit 108 g (1 mol) Trimethylchlorsilan und 101 g (1 mol) Triäthylamin in 1.2 l Toluol 2 Std. zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Aus dem Filtrat wird (3) durch fraktionierende Destillation über eine 20-cm-Füllkörperkolonne isoliert; Ausbeute 30–50%.

Für die Isolierung von (4) wird (3) zwei Wochen bei 0°C belassen; danach werden die abgeschiedenen Kristalle abfiltriert, gründlich mit Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute 70–85%.

Eingegangen am 28. September 1971 [Z 534]

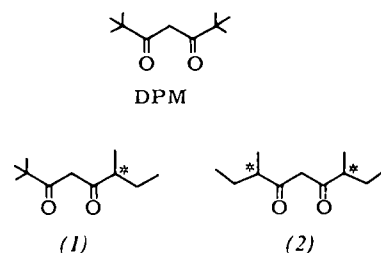
[1] G. Greber u. H. R. Kricheldorf, Angew. Chem. 80, 1028 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 941 (1968).

[2] H. R. Kricheldorf, Synthesis 1970, 649.

Synthese des Lithiumenolates von (S)-(+)-sek.-Butyl-methyl-keton und Acylierung zu chiralen 1,3-Diketonen

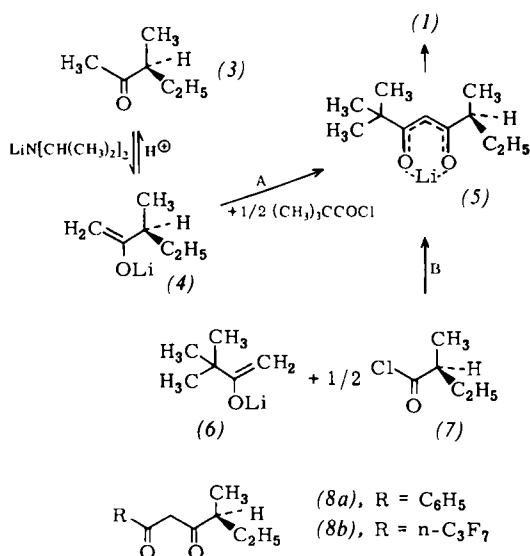
Von Dieter Seebach und Volker Ehrig^[*]

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Lanthanoid-Komplexe von chiralen 1,3-Diketonen, die zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit geeignet sind^[1], stellte sich das Problem der Synthese dipivaloylmethan-(DPM)-ähnlicher Liganden wie (1) und (2).



[*] Prof. Dr. D. Seebach und Dipl.-Chem. V. Ehrig
Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe
Neue Adresse
Institut für Organische Chemie der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

Zur Synthese von (1) sollte das Enolat (4) des optisch aktiven 3-Methyl-pentanons (3)^[2] C-acyliert werden. Durch Modifikation der von Schlosser^[3] und House^[4] angegebenen Vorschriften zur Erzeugung von Lithiumenolaten gelingt es, aminfreie Lösungen von (S)-(4) in Toluol/THF herzustellen. „Neutralisiert“ man mit der berechneten Menge Säure, so gewinnt man das Keton (3) mit weniger als 5% Verlust an Aktivität zurück; Zugabe eines halben Äquivalents Pivaloylchlorid bei -80°C ergibt nach Reaktion A das Lithiumsalz (5), aus welchem 2,2,6-Trimethyl-3,5-octandion (1) freigesetzt wird.



Weder aus dem NMR-Spektrum noch aus dem Gaschromatogramm des durch Kurzwegdestillation in 83% Ausbeute isolierten Diketons (1) ergibt sich ein Hinweis auf Verunreinigung durch O-acyliertes oder am α' -C-Atom acyliertes Produkt. (1) wurde auch durch Acylierung des Lithiumenolats (6) von Pinakolon mit optisch aktivem α -Methylbuttersäurechlorid (7) hergestellt (Weg B).

Tabelle. Ausgangskomponenten zur Synthese und physikalische Daten der Diketone (1), (2) und (8); physikalische Daten der Diketon-Komplexe CuL_2 und EuL_3 . Die Ausbeuten der Acylierungen liegen zwischen 70 und 90%, bezogen auf eingesetztes Säurechlorid.

Li-Enolat + 1/2 Säurechlorid	Diketon	Kp (°C/Torr)	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{25}$ (°) [a] (1 dm, pur)
(4) + $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COCl}$ (6) + (7)	(S) - (1)	95/15	1.4610	+31 +31
(4) + $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COCl}$ $\text{C}_6\text{H}_5(\text{LiO})\text{C}=\text{CH}_2$ + (7)	(S) - (8a)	80/0.3	1.5672	+47 +38
(4) + (7)	(S,S) - (2)	90/7	1.4608	+53
(4) + $n\text{-C}_3\text{F}_7-\text{COCl}$	(S) - (8b)	74/19	1.3832	+30

L	Komplex	Fp (°C)	$[\alpha]_D^{25}$ [a] (c. in Pentan)
(S) - (1)	CuL_2	110–111	+30 (9.6)
(S) - (1)	EuL_3	209–210	
(S) - (8a)	CuL_2	113–115	
(S) - (8a)	EuL_3	206–210 (Zers.)	-170 (5.7)
(S,S) - (2)	EuL_3		+67 (10)

[a] Bezogen auf (3) vom höchsten extrapolierbaren Drehwert ($[\alpha]_D = +30^\circ$ (pur)) [5] und optisch reines (7) ($[\alpha]_D = +17.8^\circ$ (pur)) [6].

Für Weg A setzten wir ein Keton (3) vom $[\alpha]_D^{25} = +17.8^\circ$ (pur) ein, das höchstens^[2,5] 60% optisch rein war, und erhielten Diketon (1) vom $\alpha_D^{25} = +19.0^\circ$ (1 dm, pur); das für Weg B verwendete (S)-(+)-Säurechlorid (7) war mindestens^[6] 89% optisch rein und ergab (1) vom $\alpha_D^{25} = +27.5^\circ$; es läßt sich für optisch reines Diketon aus beiden Versuchen ein Wert von $+31^\circ$ errechnen.

Das Diketon (2) mit zwei Asymmetriezentren und die Verbindungen (8) wurden entsprechend erhalten (s. Tab.); alle liegen laut NMR-Spektrum (CCl_4) zu über 90% in der Enolform vor.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß man offenkettige, in α -Stellung zur Carbonylgruppe asymmetrische, enolisierbare und damit racemisierbare Ketone – unter geeigneten Bedingungen offensichtlich ohne weitgehende Racemisierung – in Richtung auf das weniger substituierte α' -C-Atom „enolisieren“ und in hohen Ausbeuten acylieren kann^[7].

Eingegangen am 6. September 1971 [Z 526]

- [1] G. M. Whitesides u. D. W. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6979 (1970).
- [2] D. Seebach u. D. Steinmüller, Angew. Chem. 80, 617 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 619 (1968), und dort zit. Lit.
- [3] M. Schlosser u. G. Heinz, Chem. Ber. 102, 1944 (1969).
- [4] H. O. House et al., J. Org. Chem. 34, 2324 (1969).
- [5] P. D. Bartlett u. C. H. Stauffer, J. Amer. Chem. Soc. 57, 2583 (1935).
- [6] K. Freudenberg u. W. Cowowski, Liebigs Ann. Chem. 594, 76 (1955); F. L. Weisenborn u. J. W. Bolger, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1793 (1954).
- [7] House et al. [4] beobachteten bei der Enolaterzeugung und anschließenden Trimethylsilylierung von 2-Butanon, 2-Heptanon und 2-Methyl-3-pentanon weniger Regiospezifität und bis zu 40% Aldolbildung aus dem eingesetzten Keton.

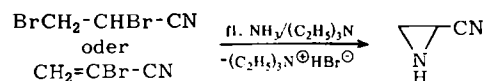
2-Cyan-aziridin

Von Klaus Burzin und Klaus Enderer^[*]

Herrn Professor Franz Broich zum 65. Geburtstag gewidmet

Während die Synthese N-substituierter 2-Cyan-aziridine vielfach beschrieben ist^[1,2], wurde das unsubstituierte 2-Cyan-aziridin (1) lediglich als Zwischenstufe bei der Reaktion von 2,3-Dichlor-propionitril sowie 2-Chlor-3-methoxy-propionitril mit Ammoniak postuliert^[3]. Gundermann et al. berichteten über erfolglose Darstellungsversuche von (1)^[2].

Wir synthetisierten (1) durch Umsetzung von 2,3-Dibrom-propionitril oder 2-Brom-acrylnitril^[4] mit flüssigem Ammoniak^[5] in Gegenwart von Triäthylamin.



Neben der Elementaranalyse sprechen folgende Daten für die Struktur von (1): NMR (CDCl_3): $\tau = 8.56$ (1 H/breites s), 7.86 (2 H/d), 7.44 (1 H/q); IR (Film): ν (N—H) = 3300 cm^{-1} , ν (C≡N) = 2230 cm^{-1} .

Mit p-Nitrobenzoylchlorid in Äther wurde (1) in Gegenwart von Triäthylamin in 96-proz. Ausbeute in 1-p-Nitrobenzoyl-2-cyan-aziridin überführt, schwachgelbe Kristalle,

[*] Dr. K. Burzin und Dr. K. Enderer
Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG
437 Marl