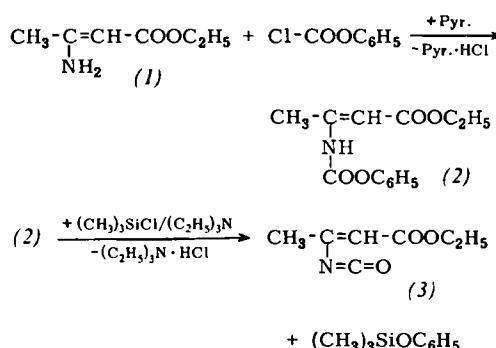


Reversible Isomerisierung bei β -Isocyanatocroton-säureestern

Von Hans R. Kricheldorf^[1]

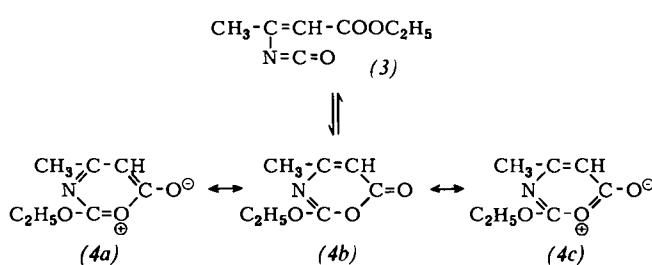
Die Synthese des β -Isocyanatocrotonsäure-äthylesters (3) gelang durch Überführung des β -Aminocrotonsäure-äthylesters (1) in das *N*-Phenoxy carbonyl-Derivat (2), welches von Trimethylchlorsilan in (3) und Phenoxytrimethylsilan gespalten wird (vgl. [1, 2]).



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 (2270cm^{-1}), der Estercarbonylgruppe (1695cm^{-1}) und der CC-Doppelbindung auf (1610cm^{-1}). Das NMR-Spektrum zeigt die Signale der Äthylgruppe bei $\tau=8.72$ (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 $F_p = 68-70^\circ\text{C}$ 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 CCl_4 , 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: $\tau = 8.59$ (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 CH_3 -Gruppe als Dublett vor ($J = 1\text{Hz}$), 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 11 Essigester mit 79 g (1 mol) Pyridin vorgelegt und 157 g (1 mol) Chlorameisensäurephenylester zugetropft (exotherme Reaktion). Danach wird die Lösung noch 30 min zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Beim Einengen im Vakuum kristallisiert (2) aus ($\text{Fp} = 70$ 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%.

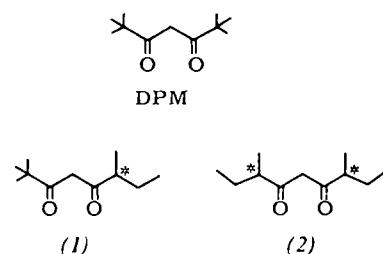
Eingegangen am 28. September 1971 [Z 534]

- [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^[1]

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