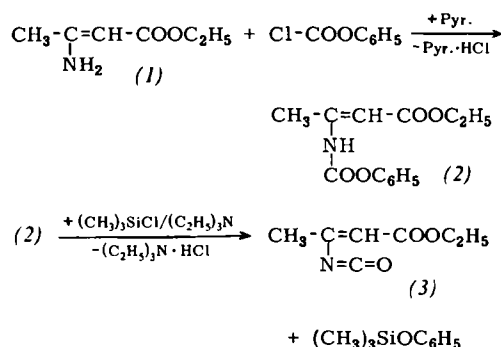


## Reversible Isomerisierung bei $\beta$ -Isocyanatocroton-säureestern

Von Hans R. Kricheldorf<sup>[\*]</sup>

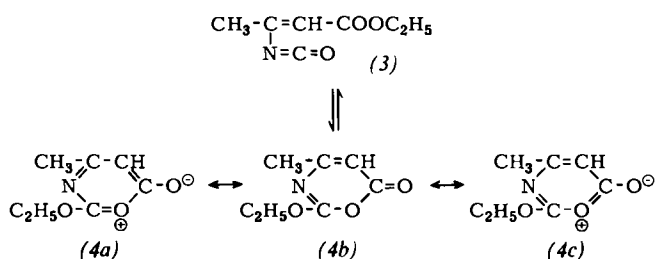
Die Synthese des  $\beta$ -Isocyanatocrotonsäure-äthylesters (3) gelang durch Überführung des  $\beta$ -Aminocrotonsäure-äthylesters (1) in das *N*-Phenoxycarbonyl-Derivat (2), welches von Trimethylchlorsilan in (3) und Phenoxytrimethylsilan gespalten wird (vgl. <sup>[1,2]</sup>).



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<sup>-1</sup>), der Estercarbonylgruppe (1695 cm<sup>-1</sup>) und der CC-Doppelbindung auf (1610 cm<sup>-1</sup>). 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 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 CCl<sub>4</sub> 3:1).



Das IR-Spektrum von (4) weist eine Carbonylbande bei 1770 cm<sup>-1</sup> sowie die auch bei (3) vorhandene Bande bei 1610 cm<sup>-1</sup> 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<sub>3</sub>-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.

### $\beta$ -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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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]

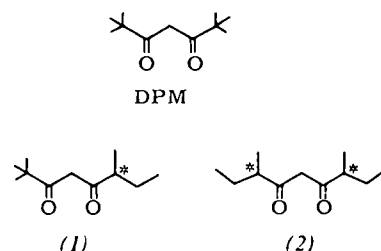
[1] G. Greber u. H. R. Kricheldorf, Angew. Chem. 80, 1028 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 941 (1968).

[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<sup>[\*]</sup>

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Lanthanoid-Komplexe von chiralen 1,3-Diketonen, die zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit geeignet sind<sup>[1]</sup>, 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