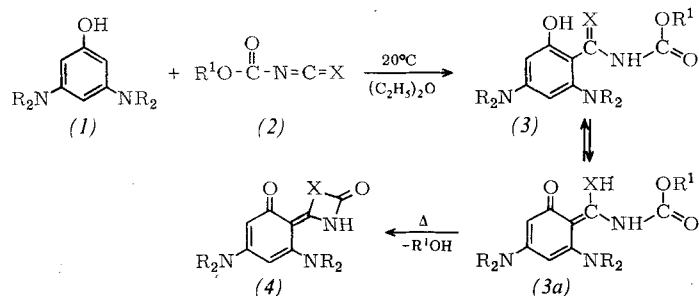


Reaktion von Isocyanato- und Isothiocyanatoformiaten mit aktivierten Phenolen^[1]

Von F. Effenberger und R. Niess^[*]

In den aus Phloroglucin mit sekundären Aminen zugänglichen 3,5-Bis(dialkylamino)phenolen (1)^[2] macht sich der Einfluß der zueinander in *m*-Stellung angeordneten positiv elektromeren Substituenten in einer erhöhten Reaktionsfähigkeit der Ring-Kohlenstoffatome gegenüber elektrophilen Agentien stark bemerkbar.

So reagieren Isocyanatoformiate (2), X = O, und Isothiocyanatoformiate (2), X = S, schon bei Raumtemperatur unter ausschließlicher C-Acylierung zu (3) bzw. (3a). Eine Acylierung in *p*-Stellung ist ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar.



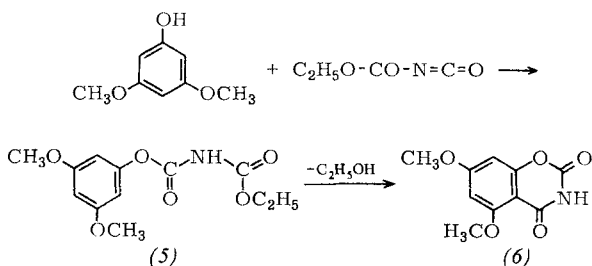
Die Verbindungen (1) und (2) werden in wasserfreiem Äther gelöst und im Molverhältnis 1:1 bei 20 °C zusammengegeben. Nach zweistündigem Stehen bei dieser Temperatur wird auf -20 °C abgekühlt und nach ca. 12 Std. von den ausgefallenen Kristallen abgesaugt.

R N R	R ¹	X	(3a)		(4)	
			Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)
Piperidino-	CH ₃	O	77,5	156–157	94	247–248
Piperidino-	C ₂ H ₅	O	80	155–157	84,5	247–248
Piperidino-	C ₂ H ₅	S	87	ca. 148	87	220–221
Dimethylamino-	CH ₃	O	100	125–127	80	223–224
Dimethylamino-	C ₂ H ₅	S	87,5	110–111	100	221–223

Während die Aminophenole (1) in benzoider Form vorliegen, kommt den Acylierungsprodukten auf Grund der spektroskopischen Befunde die tautomere Chinonmethid-Struktur (3a) zu. Nicht tautomeriefähige Chinonmethide mit ω,ω-Heterosubstituenten sind nach Arbeiten von Gompper et al.^[3] verhältnismäßig stabil. Möglicherweise sind für die Stabilisierung von (3a) zusätzlich Wasserstoffbrücken verantwortlich zu machen.

Erhitzt man die Acylierungsprodukte (3a) über ihren Schmelzpunkt, so entstehen unter intramolekularer Alkohol-Abspaltung 1,3-Oxazetidin-2-one (4), X = O, bzw. 1,3-Thiazetidin-2-one (4), X = S. Außer den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmung und der Elementaranalyse sind die ¹H-NMR- und die UV-Spektren für Struktur (4) beweisend.

In Gegensatz zu den Bis(dialkylamino)phenolen (1) reagiert der weniger aktivierte Phloroglucin-dimethyläther mit (2),



X=O, R'=C₂H₅, ausschließlich unter O-Acylierung zum Urethan (5), das beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ebenfalls Alkohol abspaltet und in das Benzoxazin-Derivat (6) übergeht.

Auch andere Phenole lassen sich so zu Benzoxazinen (6) umsetzen.

Eingegangen am 23. März 1967 [Z 477]

[*] Doz. Dr. F. Effenberger und Dr. R. Niess
Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule
7 Stuttgart-N, Azenbergstraße 14

[1] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

[2] F. Effenberger u. R. Niess, Angew. Chem. 1967, im Druck.

[3] R. Gompper, R. R. Schmidt u. E. Kutter, Liebigs Ann. Chem. 684, 37 (1965); R. Gompper u. E. Kutter, Chem. Ber. 98, 1365 (1965); R. Gompper u. R. R. Schmidt, ibid. 98, 1385 (1965).