

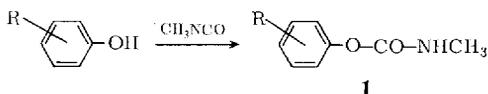
## Notiz über eine ungewöhnliche, doppelte Anlagerung von Methylisocyanat an 2-(1-Iminoäthyl)phenole

Rudolf Gottschlich

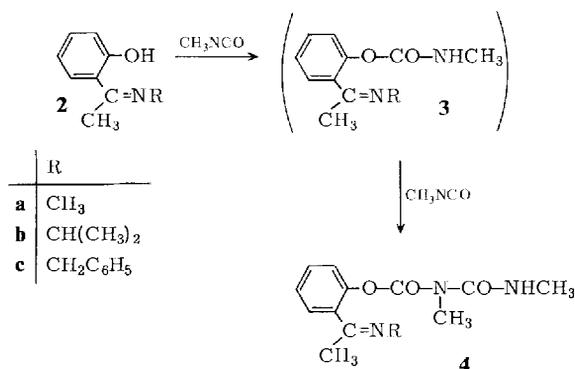
Chemische Forschung der E. Merck, Darmstadt, Postfach 4119

Eingegangen am 23. Februar 1973

Substituierte wie unsubstituierte Phenole setzen sich mit Methylisocyanat zu den Phenylestern der Methylcarbamidsäure um<sup>1)</sup>:



Am Carbamidstickstoff wird normalerweise kein zweites Molekül Methylisocyanat unter Bildung eines nichtcyclischen Allophansäureesters angelagert. Eine Ausnahme von dieser Regel machen jedoch Alkyl- und Benzylimine des 2-Hydroxyacetophenons, die mit Methylisocyanat glatt zu den entsprechenden Estern **4** der 2,4-Dimethylallophansäure reagieren:



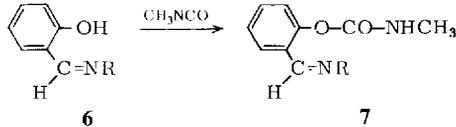
Diese zunächst unerwartete Besonderheit kann auf folgende Weise erklärt werden: In den einfach substituierten Methylcarbamidsäureestern **1** ist die Nucleophilie des Stickstoffatoms infolge der Carbonamid-Mesomerie so stark herabgesetzt, daß sie nicht mit weiterem Methylisocyanat reagieren. Dagegen steht bei den Methylcarbamidsäureestern vom Typus **3** (die nicht in Substanz erhältlich sind, jedoch als Zwischenstufe angenommen werden müssen) das Stickstoffatom der Azomethin-Gruppierung sterisch so günstig zur Estercarbonylgruppe, daß folgende Gleichgewichtsbeziehung – in der Art einer Ring-Ketten-Tautomerie – formuliert werden kann (**3** und **5** können nicht als mesomere Grenzformeln aufgefaßt werden, da in **3** der Carbamidester-Carbonylkohlenstoff planar, in **5** jedoch tetraedrisch ist):



<sup>1)</sup> M. J. Kolbezen, R. L. Metcalf und T. R. Fukuto, J. Agr. Food Chem. 2, 864 (1954).

In der Gleichgewichtsform **5** ist der Carbaminsäure-Stickstoff der Carbonamid-Mesomerie entzogen. Seine hieraus resultierende größere Nucleophilie ermöglicht die Reaktion mit weiterem Methylisocyanat zum Allophan säureester.

Geht man vom Ketimin **2** zum Aldimin **6** über, so beobachtet man bei der Umsetzung mit Methylisocyanat wieder die Bildung des Methylcarbamidsäureesters **7**, ohne daß dieser zum Allophan säureester weiterreagiert:



Mögliche Erklärungen für diese Beobachtung sind entweder die im Vergleich zu **3** wahrscheinlich geringere Basizität des Azomethin-Stickstoffs im Aldimin **7** oder eine geringere Population der **3** entsprechenden Konformation im Falle von **7**.

## Experimenteller Teil

2-[1-(Methylimino)äthyl]phenylester der 2,4-Dimethylallophan säure (**4a**): 14.9 g (0.1 mol) 2-[1-(Methylimino)äthyl]phenol (**2a**) (aus Methylamin und 2-Hydroxyacetophenon nach einem allgemeinen Verfahren zur Darstellung von Acetophenonimininen<sup>2)</sup> hergestellt) und 11.4 g (0.2 mol) Methylisocyanat werden in je 25 ml absol. Äther gelöst. Die Lösungen werden zusammengegeben und 6 h bei Raumtemp. stehengelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und mit wenig Äther gewaschen. Wegen ihrer Unbeständigkeit bei höheren Temperaturen müssen sie vorsichtig umgelöst werden: Die Substanz wird schnell in warmem Acetonitril gelöst und sofort im Eisbad abgekühlt. Nach Filtrieren wird mit etwas niedrig-siedendem Petroläther nachgewaschen. Ausb. 13.1 g (50%), Schmp. 147°C.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$  (263.3) Ber. C 59.30 H 6.51 N 15.96

Gef. C 59.3 H 6.50 N 15.7 Mol.-Masse 263 (MS)

Analog wurden synthetisiert:

2-[1-(Isopropylimino)äthyl]phenylester der 2,4-Dimethylallophan säure (**4b**): Ausb. 44 %, Schmp. 128–129°C.

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$  (291.4) Ber. C 61.84 H 7.26 N 14.46 Gef. C 62.4 H 7.45 N 14.4

2-[1-(Benzylimino)äthyl]phenylester der 2,4-Dimethylallophan säure (**4c**): Ausb. 33%, Schmp. 128°C.

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$  (339.4) Ber. C 67.24 H 6.24 N 12.42 Gef. C 67.2 H 6.34 N 12.3

<sup>2)</sup> F. Aisinger, H. W. Becker, W. Schäfer und A. Saus, Monatsh. Chem. **97**, 301 (1966).