

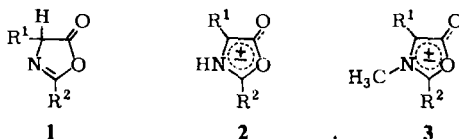
Notiz zur Isolierung der 2-Oxazolinon- und Oxazolium-5-olat-Formen bei 2,4-Diaryloxazolin-5-onen

Gerhard Höfle, Wolfgang Steglich* und Helmut Daniel**

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn*,
 Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn, und
 Wissenschaftliche Abteilung der Firma C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim am Rhein**

Eingegangen am 8. Dezember 1975

2-Oxazolin-5-one **1** gehen bei erhöhter Temperatur die typischen 1,3-dipolaren Cycloadditionen ihrer mesoionischen Verwandten **3** ein¹⁾. Daraus wurde auf das Vorliegen geringer Mengen der Oxazolium-5-olat-Form **2** im Gleichgewicht geschlossen. Versuche, die Mesoionen **2** bei den 2-Alkyl-4-aryl- und 4-Alkyl-2-aryl-Derivaten mit spektroskopischen Methoden nachzuweisen, hatten keinen Erfolg. Dagegen gelang dies beim 2,4-Diphenyl-2-oxazolin-5-on (**1a**) nach Lösen in polaren Solventien durch Extinktionsvergleich mit dem entsprechenden 3-Methyl-derivat **3a**²⁾. Man fand, daß darin neben **1a** bis zu 50% Mesoion **2a** vorliegen. Bei entsprechenden 2-(*p*-Chlorphenyl)- und 2-(*p*-Nitrophenyl)-Verbindungen sind überhaupt nur die Mesoionen **2b**³⁾ bzw. **2c**⁴⁾ bekannt.



	R ¹	R ²
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
b	C ₆ H ₅	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄
c	C ₆ H ₅	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄
d	4-Pyridyl	C ₆ H ₅

Wie wir fanden, können im Fall der Diphenyl- und 2-(*p*-Chlorphenyl)-4-phenyl-Derivate beide tautomere Formen rein isoliert und ineinander umgewandelt werden. Löst man die Oxazolinone **1a**, **1b** in wenig heißem Isopropylalkohol, so tritt augenblicklich unter intensiver Gelbfärbung Umwandlung in die Mesoionen **2a**, **2b** ein, die wegen ihrer geringen Löslichkeit schnell analysenrein auskristallisieren. Sie zeigen im IR-Spektrum (Nujol) Carbonylbanden bei 1650 bis 1655 cm⁻¹, die deutlich längerwellig als beim *N*-Methylderivat **3a** liegen (1690 cm⁻¹)⁵⁾. Auch

¹⁾ R. Huisgen, H. Gotthardt und H. O. Bayer, *Angew. Chem.* **76**, 185 (1964); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **3**, 135 (1964); H. O. Bayer, H. Gotthardt und R. Huisgen, *Chem. Ber.* **103**, 2356 (1970); R. Huisgen, H. Gotthardt und H. O. Bayer, *ebenda* **103**, 2368 (1970).

²⁾ H. Gotthardt, R. Huisgen und H. O. Bayer, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4340 (1970).

³⁾ H. J. Petersen, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1557.

⁴⁾ G. Kille und J.-P. Fleury, *Bull. Soc. Chim. France* **1968**, 4636.

⁵⁾ H. O. Bayer, R. Huisgen, R. Knorr und F. C. Schäfer, *Chem. Ber.* **103**, 2581 (1970).

das langwellige Absorptionsmaximum ist mit 420 bzw. 413 nm (in Äthanol)⁶⁾ gegenüber **3a** (385 nm)⁵⁾ bathochrom verschoben.

Die Rückverwandlung in die Oxazolinone gelingt leicht durch kurzes Kochen in Toluol. Nach dem Einengen der entfärbten Lösungen werden **1a** und **1b** in farblosen Kristallen erhalten, die im IR-Spektrum (Nujol) eine intensive Lactonbande bei 1820–1830 cm⁻¹ aufweisen. Im Kontakt mit Alkohol, feuchter Luft oder beim längeren Verreiben mit KBr wandeln sie sich wieder in die thermodynamisch stabileren Mesoionen um. Bei **2c** und **2d** konnte auch nach längerem Kochen in Toluol keine Umwandlung in die Oxazolinone nachgewiesen werden.

Wie sich durch Vergleich der physikalischen Daten ergibt, handelt es sich bei der von Cornforth⁷⁾ als 2,4-Diphenyl-5-hydroxyoxazol beschriebenen Verbindung um das Mesoion **2a**. Ebenso dürfte das Azlacton des *N*-Benzoyl-*C*-(4'-pyridyl)glycins⁸⁾ als Mesoion **2d** vorliegen, wie das Fehlen einer Lactonbande im IR-Spektrum, die UV-Absorption bei 450 und 428 nm sowie die geringe Löslichkeit in organischen Solventien zeigen.

Experimenteller Teil

2,4-Diphenyloxazolin-5-on (1a): 2.0 g **2a** wurden in 10 ml siedendem, absol. Toluol suspendiert. Nach ca. 1 min trat Lösung und Entfärbung ein, worauf i. Vak. eingedampft wurde. Der Rückstand ergab nach Umkristallisieren aus Petroläther 1.7 g (85%) vom Schmp. 100°C; Lit.²⁾ Schmp. 103.5–104.5°C. IR (KBr): 1820 cm⁻¹.

Bei der Darstellung von **1a** nach Cornforth⁷⁾ erhält man ein Gemisch von **1a** und 5-Acetoxy-2,4-diphenyloxazol⁹⁾, das wie dort angegeben bei 80°C schmilzt.

2,4-Diphenyl-3H-oxazolium-5-olat (2a)

a) 4.0 g (15.7 mmol) *N*-Benzoyl-*C*-phenylglycin wurden bei 70°C in 30 ml Acetanhydrid gelöst und anschließend im Wasserstrahlvak. eingedampft. Der harzige Rückstand, nach dem IR-Spektrum **1a**, ergab beim Verreiben mit wenig Isopropylalkohol ein leuchtend gelbes Kristallisat. Es wurde sogleich abgenutscht und mit kaltem Aceton gewaschen, Ausb. 2.4 g (65%), Schmp. 113–115°C (Zers.).

b) 0.2 g **1a** wurden bei 100°C in Isopropylalkohol gelöst und anschließend auf –25°C gekühlt, wobei 0.1 g (50%) **2a** vom Schmp. 112–114°C (Zers.) auskristallisierten. – IR (Nujol): 3100 bis 2200 (m), 1650 (st), 1590 cm⁻¹ (m).

C₁₅H₁₁NO₂ (237.3) Ber. C 75.93 H 4.67 N 5.90 Gef. C 75.79 H 4.90 N 5.85

2-(p-Chlorphenyl)-4-phenyl-3H-oxazolium-5-olat (2b)

a) 5.8 g (20 mmol) *N*-(*p*-Chlorbenzoyl)-*C*-phenylglycin wurden in 50 ml absol. THF gelöst und mit einer Lösung von 4.2 g (20 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in THF versetzt. Nach 1 h Rühren filtrierte man vom Dicyclohexylharnstoff ab und dampfte die schwach gelbe Lösung i. Vak. ein. Der ölige Rückstand zeigte eine intensive Lactonbande bei 1830 cm⁻¹, beim Verreiben mit Isopropylalkohol kristallisierte leuchtend gelbes **2b** aus, Ausb. 3.7 g (68%) vom Schmp. 172–174°C (Zers.).

⁶⁾ Die Extinktionskoeffizienten konnten wegen der raschen Zersetzung in Äthanol nicht bestimmt werden.

⁷⁾ J. W. Cornforth in T. H. Clarke, J. R. Johnson und Sir R. Robinson, The Chemistry of Penicillin, S. 738, Princeton University Press 1949.

⁸⁾ W. Steglich und G. Höfle, Chem. Ber. **102**, 1129 (1969).

⁹⁾ W. Steglich und G. Höfle, Tetrahedron Lett. **1970**, 4727.

b) 0.3 g **1b** löste man unter Erwärmen in Isopropylalkohol, beim Abkühlen kristallisierten 0.28 g (93%) **2b** vom gleichen Schmp. aus.

2-(*p*-Chlorphenyl)-4-phenyloxazolin-5-on (**1b**): 1.0 g **2b**³⁾ wurden bis zur Entfärbung in 10 ml absol. Toluol gekocht (ca. 5 min) und aufgearbeitet wie oben beschrieben. Ausb. 0.75 g (75%), farblose Nadeln vom Schmp. 132–133°C.

IR (Nujol): 1830 (sst), 1650 (st), 1595 cm⁻¹ (st). – NMR (CDCl₃): 5.48 (s) [1]; 7.25–7.55 (m) [5]; 7.48 und 8.00 (AA'BB'-System, $J_{AB} = 8.5$ Hz) [4].

C₁₅H₁₀ClNO₂ (272.7) Ber. C 66.31 H 3.71 N 5.16

1b: Gef. C 66.89 H 3.64 N 5.33

2b: Gef. C 66.32 H 3.79 N 5.19

[530/75]