

Δ^2 -OXAZOLINE AUS α -METALLIERTEN ISOCYANIDEN UND CARBONYLVERBINDUNGEN (1)

F. Gerhart und U. Schöllkopf

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Received in Germany 24 October 1968; received in UK for publication 14 November 1968)

α -metallierte Isocyanide (2) (II), dargestellt aus Isocyaniden (I) und Basen wie z.B. Butyllithium, liefern mit Carbonylverbindungen Olefine (V) und Metallcyanat (2). Zwischenstufen dieser Carbonylolefinierung sind die Carbonylladukte III und die metallierten Oxazoline IV. III und IV dürften im mobilen Gleichgewicht miteinander stehen, über dessen Lage nichts bekannt ist.

Im allgemeinen erfordert die Eliminierung des Cyanations eine höhere Aktivierungsenergie als die Carbonyladdition, die bereits bei -70° bereitwillig abläuft, so daß sich die Zwischenstufen durch Protonierung in Form von Δ^2 -Oxazolinen (VII) abfangen lassen (vgl. Tabelle 1).

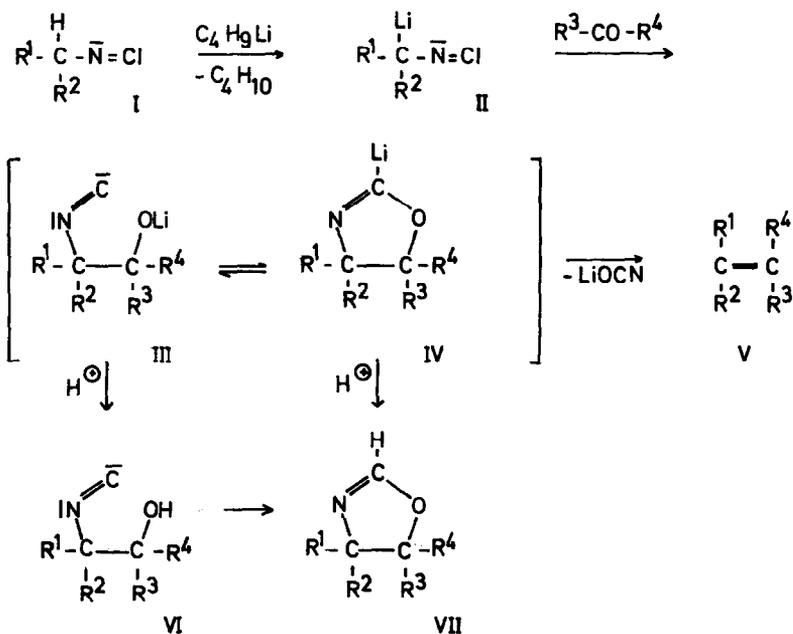


Tabelle 1: Dargestellte Δ^2 -Oxazoline^{a)}

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Δ^2 -Oxazolin	Ausb.	$\nu_{C=N}$	τ_{2-H}	τ_{4-H}
H	H	C ₆ H ₅	H	5-Phenyl- Δ^2 -oxazolin	60	1625 ^{b)}	3,30	6,26 ^{d)}
H	H	Styryl	H	5-Styryl- Δ^2 -oxazolin	58	1625 ^{b)}	3,31	6,30 ^{d)}
H	H	Furyl-(2)H		5-Furyl- Δ^2 -oxazolin	44	1630 ^{b)}	3,29	6,03 ^{d)}
H	H	CH ₃	CH ₃	5,5-Dimethyl- Δ^2 -oxazolin	31	1630 ^{b)}	3,39	6,56 ^{d)}
H	H	-(CH ₂) ₅ -		Cyclohexanspiro- 5'- Δ^2 -oxazolin	30	1630 ^{b)}	3,43	6,63 ^{d)}
H	H	C ₆ H ₅	CH ₃	5-Methyl-5-phenyl- Δ^2 - oxazolin	69	1630 ^{b)}	3,25	6,20 ^{d)}
H	CH ₂ =CH-	-(CH ₂) ₅ -		Cyclohexanspiro- 5'-(4'-vinyl- Δ^2 -oxazolin	13	1625 ^{b)}	3,28	6,03 ^{d)}
H	C ₆ H ₅	-(CH ₂) ₅ -		Cyclohexanspiro-5'- (4'-phenyl- Δ^2 -oxazolin)	26	1625 ^{b)}	3,11	5,39 ^{d)}
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-(CH ₂) ₅ -		Cyclohexanspiro-5'- (4',4'-diphenyl- Δ^2 - oxazolin	72	1655 ^{c)}	2,8 ^{e)}	-

a) alle Versuche bei -70° C

b) Film

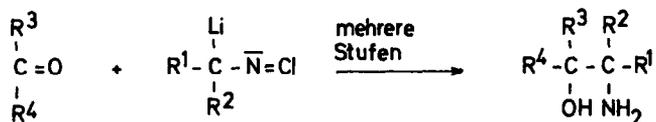
c) KBr-Preßling

d) $J_{2,4} = 2$ Hz

e) verdeckt durch Phenyl-Absorption

Ob sich die Oxazoline unmittelbar aus IV oder mittelbar über β -Hydroxyisocyanide (VI) (3) bilden, sei dahingestellt^{†)}. Da sich die Reste R¹, R², R³ und R⁴ in weiten Grenzen variieren lassen (vgl. Tabelle 1), liegt hier eine ergiebige Synthese für die sonst nur schwer zugänglichen Δ^2 -Oxazoline (4) vor. Diese verdienen Beachtung, weil sie sich mit wäßrigen Säuren (über die N-Formyl-Derivate) in Aminoäthanol überführen lassen (4); α -metallierte Isocyanide ermöglichen also im Endeffekt die nucleophile Einführung der Aminomethyl-Gruppierung in Carbonylverbindungen:

†) Mit Vorbehalt möchten wir dem letztgenannten Reaktionsweg den Vorzug geben. Hierfür spricht u.a., daß die Ausbeute an 5-Phenyl- Δ^2 -oxazolin bei der Umsetzung von Isocyanmethyllithium mit Benzaldehyd nahezu unabhängig davon ist, ob man ein oder zwei Äquivalente des Aldehyds einsetzt (60 bzw. 61 %).



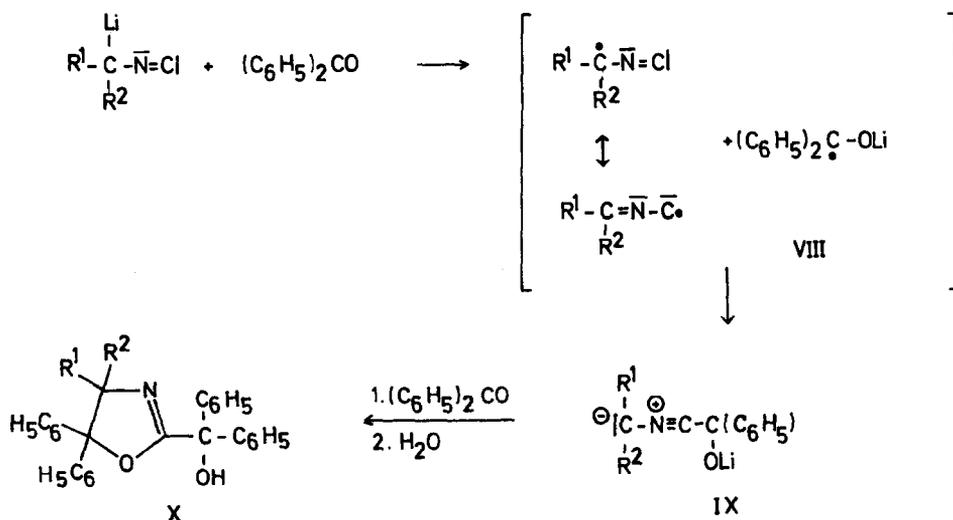
Soweit bisher untersucht, fallen die Umsetzungen von II mit Benzophenon aus der Reihe. Neben den Olefinen V sind hier in wechselnden Mengen 2-(Diphenylhydroxymethyl)- Δ^2 -oxazoline (X) isolierbar (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2: 2-(Diphenylhydroxymethyl)- Δ^2 -oxazoline (X)

R ¹	R ²	Δ^2 -Oxazolin	Ausb. (%)	$\nu_{\text{C=N}}$ (cm ⁻¹) ^{a)}	ν_{OH} (cm ⁻¹) ^{a)}
CH ₃	H	2-(Diphenylhydroxymethyl)-5,5-diphenyl- Δ^2 -oxazolin	30	1645	3170
CH ₂ =CH-	H	2-(Diphenylhydroxymethyl)-4-vinyl-5,5-diphenyl- Δ^2 -oxazolin	4,6	1645	3150
C ₆ H ₅	H	2-(Diphenylhydroxymethyl)-4,5,5-triphenyl- Δ^2 -oxazolin	15,5	1655	3390
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2-(Diphenylhydroxymethyl)-4,4,5,5-tetraphenyl- Δ^2 -oxazolin	95	1655	3460

a) KBr-Preßling

Deren Anteil ist weitgehend unabhängig davon, ob man dem metallierten Isocyanid (II) einen Unterschub an Benzophenon rasch und als konzentrierte Lösung oder langsam in Form einer verdünnten Lösung anbietet. Es ist daher unwahrscheinlich, daß sie sich über die Zwischenstufen IV bilden. Wahrscheinlich reagiert ein Teil des metallierten Isocyanids (II) mit dem Keton unter Elektronenübergang; im Radikalpaar VIII kombinieren dann Ketyl und Isonitrilradikal zum Nitrilylid IX, das mit einem Benzophenonmolekül zu X weiterreagiert.



5-Styryl- Δ^2 -oxazolin

Zu 198 ml n-Butyllithium (0,30 Mol; als 1,25-N Lösung in Hexan verwendet) in 900 ml absol. Tetrahydrofuran tropfte man bei ca. -70° unter Stickstoff 12,3 g (0,30 Mol) Methylisocyanid in 100 ml des gleichen Solvens und anschließend (bei -70°) 39,6 g (0,30 Mol) Zimtaldehyd. Man ließ auf Raumtemp. kommen und entfernte nach 7 Stdn. das Solvens am Rotationsverdampfer (i.Vak., Badtemp. 40°). Den Rückstand versetzte man mit 50 ml Wasser, schüttelte dreimal mit je 200 ml Äther aus und trocknete über Magnesiumsulfat. Destillation über eine 50cm-Vigreux-Kolonnen lieferte 1,2 g (3,1 %) 1-Phenylbutadien-(1,3) (Kp.₁ 53°) und 30 g (58 %) 5-Styryl- Δ^2 -oxazolin mit Kp._{0,01} $85-87^\circ$.

2-(Diphenylhydroxymethyl)-5,5-diphenyl- Δ^2 -oxazolin

Arbeitsweise wie oben; verwendet wurden 39 ml (40 mMol; 1,03-N Lösung in Pentan) Butyllithium in 130 ml Tetrahydrofuran, 1,64 g (40 mMol) Methylisocyanid und 7,28 g (40 mMol) Benzophenon. Man ließ auf Raumtemp. kommen, fügte 600 ml Wasser hinzu und filtrierte nach 10 Min. 2,41 g (30 %) 2-(Diphenylhydroxymethyl)-5,5-diphenyl- Δ^2 -oxazolin ab; Schmp. 185° (aus CH_3NO_2).

- 1) 2. Mitteilung über "Synthesen mit α -metallierten Isocyaniden"; 1. Mitteilung s. l.c.(2).
- 2) U. Schöllkopf und F. Gerhart, Angew. Chem., im Druck.
- 3) Nach I. Hagedorn können β -Hydroxyisocyanide zu Δ^2 -Oxazolinen cyclisieren; vgl. I. Hagedorn, Angew. Chem. 75, 305 (1963).
- 4) Zu Synthesen und Reaktionen von Δ^2 -Oxazolinen s. J.W. Cornforth in R.C. Elderfield, Heterocyclic Compounds, Bd. V, S. 377 ff.