

Synthesen mit  $\alpha$ -metallierten Isocyaniden, XX<sup>1)</sup>  
 $\alpha$ -LITHIIERTE ISOCYANMETHYL-ARYLSULFIDE UND IHRE UMSETZUNG  
 MIT EINIGEN CARBONYLVERBINDUNGEN

Ulrich Schnilkopf und Ernst Blume

Organisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

(Received in Germany 11 December 1972; received in UK for publication 17 January 1973)

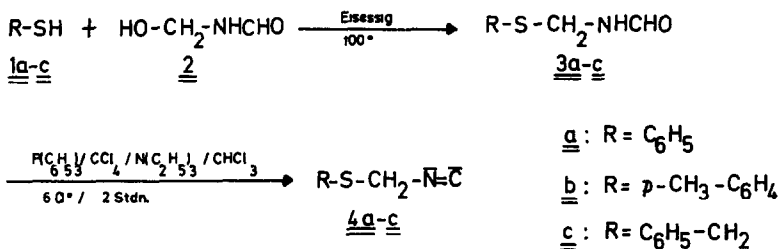
In Fortführung unserer Untersuchungen über die präparative Bedeutung  $\alpha$ -metallierter Alkylisocyanide<sup>1)</sup> beschäftigten wir uns zur Zeit insbesondere mit Umsetzungen  $\alpha$ -hetero-substituierter Isocyanide.

Die vorliegende Mitteilung behandelt die Synthese von Isocyanmethyl-arylsulfiden, ihre Metallierung mit Butyllithium und die Umsetzung der Lithium-Derivate mit Aceton und Ameisensäuremethylester.

Isocyanmethyl-aryl-sulfide

Isocyanmethyl-phenyl- bzw. -(4-methylphenyl)-sulfid (4a bzw. 4b, ca. 50 %) erhielten wir - ebenso wie Isocyanmethyl-benzyl-sulfid 4c (ca. 70 %) - aus den N-Formylaminomethyl-sulfiden (3a bzw. 3b bzw. 3c) nach Appel und Mitarbb.<sup>2,3)</sup>

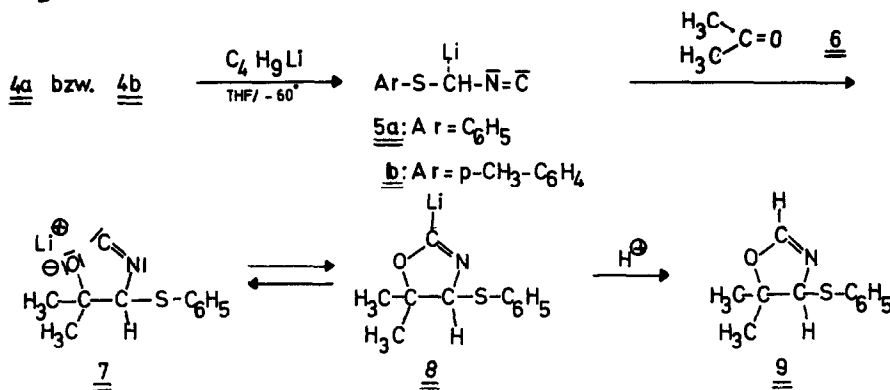
Im IR-Spektrum zeigen 4a-c eine typische Absorption bei  $2135\text{ cm}^{-1}$ ; im NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) absorbieren die Methylen-Protonen bei  $\tau = 5,54$  bzw.  $5,48$  bzw.  $5,94$ .



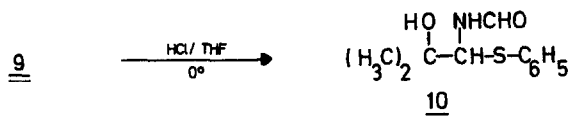
Die Formylamino-Verbindungen 3a-c<sup>4)</sup> gewannen wir durch einstündiges Erhitzen von Phenyl- bzw. (4-Methylphenyl)- bzw. Benzyl-mercaptan (1a bzw. 1b bzw. 1c) mit der dreifachen Menge Hydroxymethylformamid (2) in Eisessig bei 100°.

Umsetzung der Lithium-Verbindungen 5a bzw. 5b mit Aceton bzw. Ameisensäure-methylester

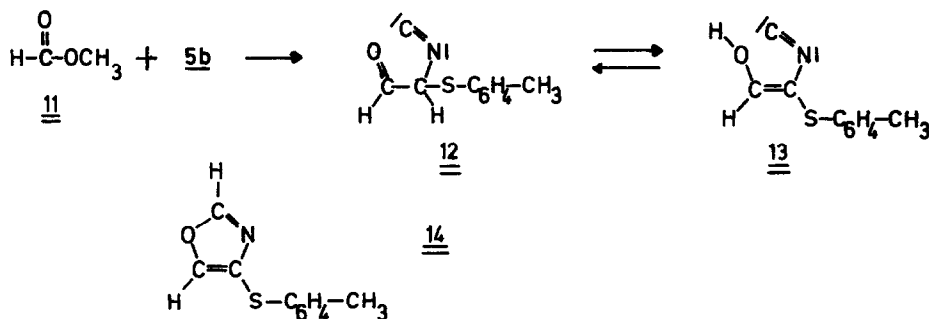
Isocyanmethyl-phenyl- bzw. -(4-methylphenyl)-sulfid (4a bzw. 4b) wurde in Tetrahydrofuran bei -60° mit Butyllithium (in Hexan) umgesetzt, wobei Lösungen von  $\alpha$ -Lithium-isocyanmethyl-phenyl- bzw. -(4-methylphenyl)-sulfid (5a bzw. 5b) entstanden. Zur Charakterisierung von 5a setzte man (bei -30°) Aceton (6) hinzu, rührte bei dieser Temp. ca. 30 Min., neutralisierte mit Eisessig und arbeitete wie üblich auf. Dabei erhielt man zu 74 % 4-Phenylmercapto-5,5-dimethyl-2-oxazolin (9)<sup>5)</sup> [NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 3,13 (s) (breit, N=C-H); 4,9 (d, J=2Hz, S-C-H); 8,56 und 8,47 (je s, -CH<sub>3</sub>); IR-(Film):  $\nu$  = 3070 (N=C-H) und 1615 (C=N) cm<sup>-1</sup>].



zwischenstufen der Synthese sind die Carbonyl-Addukte 7 sowie die 2-lithiierten 2-Oxazoline 8.<sup>6)</sup> Als man 9 ca. 30 Min. mit halbkonz. Salzsäure bei 0° in Tetrahydrofuran rührte, erhielt man zu 85 % 1-Phenylmercapto-1-formylamino-2-methyl-2-propanol (10). Schmp. 100° [NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 1,91 (s, CHO); 4,55 bzw. 5,50 (d, J=10Hz, S-C-H); 7,71 (OH); 8,67 und 8,57 (je s, -CH<sub>3</sub>)].



Bei der Umsetzung von 5b mit Ameisensäuremethylester (11) isolierte man 4-(4-Methylphenyl)-2-oxazol (14)<sup>7)</sup> in 52-proz. Ausbeute [NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 2,14 (s) (breit, N=C-H); 2,33 (s, breit, C=C-H); 7,71 (s, -CH<sub>3</sub>); IR-(KBr):  $\nu$  = 3135, 3165, 1490, 1500, 1530 und 1565 cm<sup>-1</sup>].



Als Intermediarprodukt hat man hier das  $\beta$ -Ketoisocyanid 12 anzunehmen<sup>6)</sup>, das über seine Enol-Form 13 cyclisiert.

- 1) XIX. Mitteilung: U. Schollkopf und D. Hoppe, Liebigs Ann.Chem., im Druck.
- 2) Isocyanmethyl-aryl-bzw. -alkylsulfide wurden kürzlich auch von A.M. van Leusen und Mitarbb. dargestellt (Privatmitteilung), nachdem in der Literatur zuvor über mißglückte Syntheseveruche berichtet worden war (vgl. H. Böhme und G. Fuchs, Chem.Ber. 103, 2775 (1970)).
- 3) R. Appel, R. Kleinstück und A.D. Ziehn, Angew.Chem. 83, 143 (1971); Angew. Chem.internat.Edit. 10, 132 (1971); Diese Methode ist hier günstiger als z.B. die Wasserabspaltung mit Phosgen/Triäthylamin, weil sich die Isocyanide 4a-c bereitwillig durch Destillation von den anderen Reaktionsprodukten trennen lassen (Sdr<sub>0,01</sub> 4a: 52°, 4b: 62°, 4c: 65°).
- 4) Zu Synthesen der Verbindungen 3a und 3b s. auch H. Bredereck, R. Gompper, H. Herlinger und E. Woitum, Chem.Ber. 93, 2423 (1960); T. Olijnsma, J.B.F.N. Engberts und J. Strating, Rec. Trav.Chim. 91, 209 (1972); A.M. van Leusen et.al. Tetrahedron Letters (London) 1972, 2367.

- 5) Übersichten über 2-Oxazolin-Synthesen mit  $d$ -metallierten Isocyaniden:  
U. Schöllkopf, Angew.Chem. 82, 795 (1970); Angew.Chem.internat.Edit. 9, 703 (1970); U. Schöllkopf in Houben-Weyl-Müller, Herstellung und Umwandlung lithiumorganischer Verbindungen, Bd. 13/1, Thieme-Verlag, Stuttgart 1970.
- 6) Wegen der acidifizierenden Wirkung der Phenylmercapto-Gruppe ist zu erwarten, daß sich 2-lithiierte 2-Oxazoline vom Typ 8 beim Erwärmen in 4-lithiierte 2-Oxazoline umwandeln, die dann Ringöffnung zu Lithium-Derivaten von 1-Formylamino-1-phenylmercapto-ethenen erleiden (Formylaminomethylenierung, vgl. dazu U. Schöllkopf und K. Schroder, Angew.Chem. 84, 289 (1972); Angew.Chem. internat.Edit. 11, 311 (1972).
- 7) Übersichten über Oxazol-Synthesen mit  $d$ -metallierten Isocyaniden vgl. l.c. 5); ferner U. Schöllkopf und R. Schroder, Angew.Chem. 83, 358 (1971); Angew.Chem.internat.Edit. 10, 333 (1971).