

3. Eine partielle Deuterierung^[3] konnte sicherstellen, daß die Banden bei 3441 und 3388 cm⁻¹ zu einer primären Aminogruppe gehören (Auftreten einer neuen NH-Frequenz der NHD-Gruppe bei 3420 cm⁻¹).
4. Die Absorption bei 3227 cm⁻¹ muß der NH-Valenzschwingung der Ketiminogruppe in (2b) zugeschrieben werden^[4]. Zum Vergleich synthetisierten wir Dehydroindigo-diimin (3) (3219 cm⁻¹) sowie Thioindigo-diimin (1c)^[5] (3234 cm⁻¹).
5. Die verbleibende Bande bei 3286 cm⁻¹ ordnen wir der NH-Valenzschwingung im Indol-Ring von (2b) zu. (Zum Vergleich: ν_{NH} des Indigos (1a): 3268 cm⁻¹).
6. Eine ¹⁵N-Markierung der exocyclischen Stickstoffatome führt zu unterschiedlichen Isotopieeffekten. Der Befund stützt die unter 3 bis 5 getroffene Zuordnung und beweist das Vorliegen von (2b). Der geringe Isotopieeffekt der Bande bei 3286 cm⁻¹ erklärt sich durch starke Kopplung dieser Valenzschwingung mit ¹⁵N—H-Schwingungen, die durch intra- oder intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung begünstigt wird.
7. Zwischen 1650 und 1500 cm⁻¹ treten im Vergleich zum Indigospektrum vier neue Banden auf, die auf komplexe Schwingungen des vinylogenen Amidinsystems NH₂—C=C—C=N— zurückgehen.

Tabelle 1. NH-Valenzschwingungsfrequenzen ν des 3-Amino-2-(3-imino-2-indolyl)-1H-indols (2b) im assoziierten und monomeren Zustand sowie Isotopieverschiebungen $\Delta\nu$ bei partieller Deuterierung und ¹⁵N-Markierung.

| in KBr ν [cm ⁻¹] | in C ₂ Cl ₄ - Lsg. ν [cm ⁻¹] | D-Markierung [a] in KBr ν [cm ⁻¹] | $\Delta\nu$ [cm ⁻¹] | ¹⁵ N-Markierung [b] in KBr ν [cm ⁻¹] | $\Delta\nu$ [cm ⁻¹] | Zuordnung |
|-------------------------------------|--|---|------------------------------------|---|------------------------------------|---|
| 3227 | 3258 | 2385 | -842 | 3221 | -6 | $\nu_{\text{=NH}}$ |
| 3286 | 3305 | 2414 | -872 | 3283 | -3 | $\nu_{\text{>NH}}$ |
| 3388 | 3395 | 2522 (3420) | -866 | 3382 | -6 | $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ (ν_{NHD}) |
| 3441 | 3480 | 2573 | -868 | 3432 | -9 | $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ |

[a] Partielle Deuterierung der Aminogruppe.

[b] Markierung der exocyclischen Stickstoffatome.

Darüber hinaus liefert auch das ¹H-NMR-Spektrum Argumente für die unsymmetrische Struktur (2b).

Für die *symmetrischen* Indigofarbstoffe (1) fordert die Theorie^[6] (HMO- und PPP-Rechnungen) eine *hypsochrome* Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums bei einem Austausch der Carbonyl- (X' = O) gegen Ketiminogruppen (X' = NH). Diese Voraussage konnten wir am Beispiel des nicht tautomeriefähigen Thioindigos (1d) und des Thioindigo-diimins (1c) bestätigen: ihre langwelligen Banden (in CHCl₃) liegen bei 547 bzw. 518 nm^[6].

Weiterhin besagt die Theorie, daß die *unsymmetrische* Form stets *langwelliger* absorbiert als die *symmetrische*. Tatsächlich ist das Absorptionsmaximum von (2b) (in CHCl₃) gegenüber dem des Indigos (1a) um 13 nm nach längeren Wellenlängen – von 604 nm nach 617 nm – verlagert.

Alle physikalischen Daten zeigen also in Übereinstimmung mit den theoretischen Untersuchungen, daß das unsymmetrische Tautomere (2b) im festen Zustand und in Lösung die stabile Form ist.

Die Frage nach dem Stammchromophor dieses unsymmetrisch gebauten Farbstoffs soll einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Eingegangen am 29. Mai 1974, auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.
[Z 58]

[1] Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigofarbstoffen, 17. Mitteilung. – 16. Mitteilung: E. Wille u. W. Lüttke, Chem. Ber. 106, 3240 (1973).

[2] W. Madelung, Ber. Deut. Chem. Ges. 46, 2259 (1913); Liebigs Ann. Chem. 405, 58 (1914).

[3] A. G. Moritz, Spectrochim. Acta 18, 671 (1962); A. J. Boulton u. A. R. Katritzky, Tetrahedron 12, 51 (1961); N. Bacon, A. J. Boulton, R. T. C. Brownlee, A. R. Katritzky u. R. D. Topsom, J. Chem. Soc. 1965, 5230.

[4] R. Mathis-Noel, Ph. Puig u. P. Bourbon, C. R. Acad. Sci. C 264, 1252 (1967); G. Geiseler u. A. Jánosy, J. Mol. Struct. 11, 393 (1972); W. Kalus, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1963.

[5] K. Fries u. E. Hemmecke, Liebigs Ann. Chem. 470, 1 (1929).

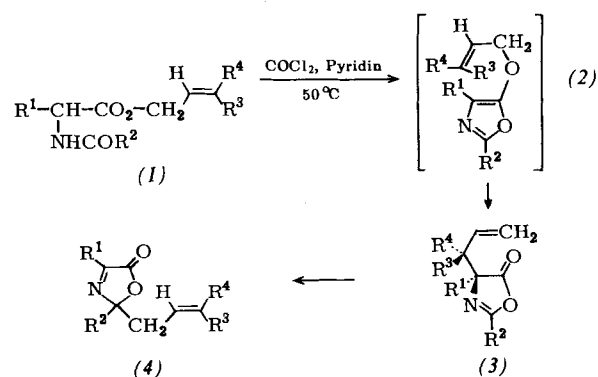
[6] H. Sieghold, Dissertation, Universität Göttingen 1973.

Hetero-Cope-Umlagerungen bei der Cyclisierung von N-Acylaminosäureallylestern und -propargylestern zu Oxazolin-5-onen^[**]

Von Börries Kübel, Gerhard Höfle und Wolfgang Steglich^[*]

N-Acylaminosäurealkylester gehen bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel in 5-Alkoxyoxazole über^[1,2]. Wie wir fanden, lagern sich die aus N-Acylaminosäureallylestern (1)^[3] entstehenden 5-Allyloxyoxazole (2) bereits unter den Darstellungsbedingungen in 4-Allyloxazolin-5-one (3) um. Zur Cyclisierung werden die Ester (1) und 3–6 mol Pyridin in Chloroform tropfenweise mit einer Lösung von 1.5 mol Phosgen in Toluol versetzt und nach halbstündigem Rühren bei 20°C

1–3 h auf 50–70°C erwärmt^[2]. Weniger bewährt hat sich P₂O₅ in Chloroform (6 h, Rückfluß)^[1], da hierbei säureempfindliche Allylreste abgespalten werden (Tabelle 1).



Aus den ¹H-NMR-Spektren von (3e) und (3f) ist ersichtlich, daß jeweils nur ein Diastereomer gebildet wird, im Einklang mit dem stereospezifischen Verlauf der Claisen-Umlagerung^[5]. Die aus 3,3-disubstituierten Allylestern erhaltenen 2-Oxazolin-5-one (3), R³, R⁴ ≠ H, gehen bei längerem Erwärmen unter erneuter Hetero-Cope-Umlagerung in 2-Allyl-3-oxazolin-5-one (4) über. Für die präparative Darstellung von (4) emp-

[*] Dr. B. Kübel, Dr. G. Höfle und Prof. Dr. W. Steglich
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

[**] Diese Arbeit wurde vom ERP-Sondervermögen unterstützt. Der BASF, Ludwigshafen, danken wir für Ausgangsmaterialien.

Tabelle 1. 4-Allyl-2-oxazolin-5-one (3) [4] und 2-Allyl-3-oxazolin-5-one (4) [4].

| | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | Cyclisierungs- bedingungen | (3) Ausb. [%] Aufarb. | Kp [°C/Torr] (Fp [°C]) | (4) Reaktions- bedingungen | Ausb. [%] |
|-----|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------|---|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------------|---------------------|
| (a) | CH ₃ | C ₆ H ₅ | H | H | 2.5 h [a] 55°C | 82 [c] | 99–100/0.03 | | |
| (b) | CH(CH ₃) ₂ | C ₆ H ₅ | H | H | 3 h [a] 70°C | 70 [c] | 99/0.2 | | |
| (c) | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | H | H | [b] | 32 [c] | | | |
| (d) | CH(CH ₃) ₂ | C ₆ H ₅ | CH ₃ | CH ₃ | 2 h [a] 55°C | 40 52 [d] | Öl [f] Öl [f] | [g] | 41 [d] Öl |
| (e) | CH ₃ | C ₆ H ₅ | CH ₃ | (CH ₂) ₂ CH=C(CH ₃) ₂ | 1.5 h [a] 55°C | 55 [d] | Öl [f] | 12 h [h] | 100 [j] Öl |
| (f) | CH(CH ₃) ₂ | C ₆ H ₅ | CH ₃ | (CH ₂) ₂ CH=C(CH ₃) ₂ | 1.5 h [a] 50°C | 27 [d] | (65–67) | 3 h [h] 2.5 h [i] 70°C | 100 Öl 41 [d] Öl |
| (g) | CH(CH ₃) ₂ | C ₆ H ₅ | H | C ₆ H ₅ | 1.5 h [a] 50°C | 26 [d, e] | (67) | 1.5 h [i] 50°C | 12 [d, e] Öl |
| (h) | C ₆ H ₅ | CH(CH ₃) ₂ | CH ₃ | (CH ₂) ₂ CH=C(CH ₃) ₂ | | | | 1.5 h [i] 50°C | 67 [d] Öl |

[a] COCl₂-Pyridin-Methode. [b] P₂O₅-Methode. [c] Destillation. [d] Chromatographie an Kieselgel; Eluent CCl₄. [e] Rohausb. 63 %; nach NMR Gemisch von 60% (3g) und 40% (4g). [f] Zersetzung bei der Destillation. [g] Aus (1a), COCl₂ und Pyridin (2.5h, 55°C), dann 16h Erhitzen in Benzol. [h] Aus (3) durch Erhitzen in Benzol. [i] Aus (1), COCl₂ und Pyridin. [j] Rohprodukt, nicht analysiert.

fehlt es sich, von den Estern (1) auszugehen, ohne (3) zu isolieren (Tabelle 1).

Die Leichtigkeit der Folgereaktion (3) → (4) hängt von der Raumerfüllung der Reste R¹, R³ und R⁴ ab. So lagert sich (3f) bereits durch 3h Kochen in Chloroform vollständig in (4f) um, während für die Umwandlung (3e) → (4e) 12h in siedendem Benzol erforderlich sind. *N*-Isobutyryl-2-phenylglycingeranylester liefert unter den Cyclisierungsbedingungen (COCl₂/Pyridin, 1.5h, 50°C) direkt (4h) – eine Folge der zusätzlichen Stabilisierung der 3-Oxazolinon-Form durch Konjugation der C=N-Doppelbindung mit einem Phenylrest.

Analog zu (3) werden 4-Allyl-2-oxazolin-5-one (6) zugänglich, wenn man *N*-Acylaminosäurepropargylester (5) [3] anstelle von (1) cyclisiert (Tabelle 2). Wird die Cyclisierung der

(20 mmol) 4-Isopropyl-2-phenyl-2-oxazolin-5-on gegeben. Nach 1 Tag Rühren wird mit 0.5 N HCl gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft [Ausb. 6.1 g (86%) (1f), blaßgelbes Öl]. – 2.5 g (7 mmol) des Esters (1f) und 4 ml (40 mmol) Pyridin in 30 ml CHCl₃ werden langsam unter Rühren mit einer Lösung von 10.3 mmol COCl₂ in 3 ml Toluol versetzt. Nach 30 min bei 20°C rührt man noch 1.5 h bei 50°C, wäscht anschließend mit 0.5 N HCl, trocknet und dampft im Vakuum bei 35°C ein. Filtration über eine kurze Kieselgelsäule mit CCl₄ als Eluent und Umkristallisation aus Petroläther ergeben 0.65 g (27%) (3f), Fp = 65–67°C, IR (CCl₄): 1815, 1660 cm⁻¹. – 0.5 g (3f) werden in 5 ml Benzol 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Eindampfen im Vakuum bleiben 0.5 g (100%) analysenreines (4f) als hellgelbes Öl zurück. IR (CCl₄): 1780, 1645 cm⁻¹.

Eingegangen am 30. August 1974 [Z 113]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 53777-87-0 / (1b): 53777-88-1 / (1c): 53777-89-2 /
(1d): 53777-90-5 / (1e): 53777-91-6 / (1f): 53777-92-7 /
(1g): 53777-93-8 / (3a): 53777-94-9 / (3b): 53777-95-0 /
(3c): 53777-96-1 / (3d): 53777-97-2 / (3e): 53777-98-3 /
(3f): 53777-99-4 / (3g): 53778-00-0 / (4d): 53778-01-1 /
(4e): 53778-02-2 / (4f): 53778-03-3 / (4h): 53778-04-4 /
(5i): 53778-05-5 / (5j): 53778-06-6 / (5k): 53778-07-7 /
(5l): 53778-08-8 / (6i): 53778-09-9 / (6j): 53778-10-2 /

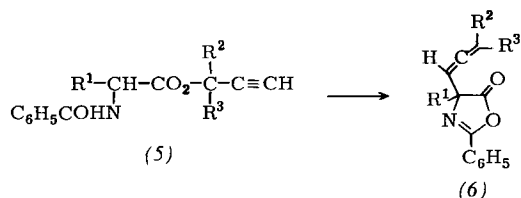


Tabelle 2. 4-Allyl-2-oxazolin-5-one (6) [4].

| | R ¹ | R ² | R ³ | Cyclisierungs- bedingungen | Ausb. [%] | Kp [°C/Torr] (Fp [°C]) |
|------|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|--------------|---------------------------|
| (6i) | CH(CH ₃) ₂ | H | H | 6 h [a] [b] [b] | 43 68 | 88–89/0.03 |
| (6j) | C ₆ H ₅ | H | H | 15 h [a] | 30 | (56) |
| (6k) | CH(CH ₃) ₂ | H | CH ₃ | [c] | 78 | 103–106/0.04 |
| (6l) | CH(CH ₃) ₂ | CH ₃ | CH ₃ | [c] | 65 | 123/0.1 |

[a] P₂O₅-Methode (Chloroform, Rückfluß). [b] P₂O₅ in DMF, 4 h, 125°C. [c] COCl₂-Pyridin-Methode, 3 h, 65°C.

Ester (1c) und (5i) mit P₄S₁₀ in 1,2-Dichloräthan (24h, Rückfluß)^[6] durchgeführt, so entstehen die (3c) und (6i) entsprechenden 2-Thiazolin-5-one (Fp = 53 bzw. 59°C)^[4] in 40% Ausbeute.

4-Isopropyl-4-linalyl-2-phenyl-2-oxazolin-5-on (3f) und 2-Geranyl-4-isopropyl-2-phenyl-2-oxazolin-5-on (4f)

Zu 3.1 g (20 mmol) Geraniol in 30 ml Benzol werden unter Rühren 2.5 mmol Butyllithium und anschließend 4.0 g

(6k): 53778-11-3 / (6l): 53778-12-4 / *N*-Isobutyryl-2-phenylglycingeranylester: 53778-13-5.

[1] J. W. Cornforth in H. T. Clarke, J. R. Johnson u. R. Robinson: The Chemistry of Penicillin. Princeton University Press 1949, S. 695, 708; vgl. auch R. A. Firestone, E. E. Harris u. W. Reuter, Tetrahedron 23, 943 (1967).

[2] J. Maeda, M. Takehara, K. Togo, S. Asai u. R. Yoshida, Bull. Chem. Soc. Jap. 42, 1435 (1969).

[3] Die Ester entstehen in hohen Ausbeuten durch Reaktion der Oxazolin-5-one mit Alkoholen in Benzol unter Zusatz von 0.1 mol Butyllithium [bei (1d), (1f), (1g), (5l)], säurekatalysierte Veresterung der *N*-Acylaminosäuren [bei

[6] L. Wilschowitz. Dissertation. Technische Universität München 1973.

