

## Umpolung von Kupplungsfunktionen durch Oxazolin-Ringschlußreaktion

Hans H. Credner\*, Ernst Meier und Wolfgang Lässig

Ressort Forschung und Entwicklung der Agfa-Gevaert AG,  
Werk Perutz, Kistlerhofstr. 75, D-8000 München 70

Eingegangen am 13. März 1978

$\alpha$ -Chlorierte Benzoylacetanilide **2a – c** lassen sich ebenso wie  $\beta$ -chlorierte Brenztraubensäure-Derivate **2d – f** mit Urethan in aprotischen Lösungsmitteln zu 2-Oxo-4-oxazolin-4-carbonsäure-Derivaten **3** cyclisieren. Die aus **3d, f** über die Säurechloride **4d, f** dargestellten 4-Oxazolin-5-carboxamide **5g – j** kuppeln mit *N,N*-Diethyl-*p*-phenylenediamin unter Ringöffnung und  $\text{CO}_2$ -Abspaltung zu Azomethinfarbstoffen **7**, wobei die Kupplung jetzt am ursprünglichen Keto-C-Atom erfolgt.

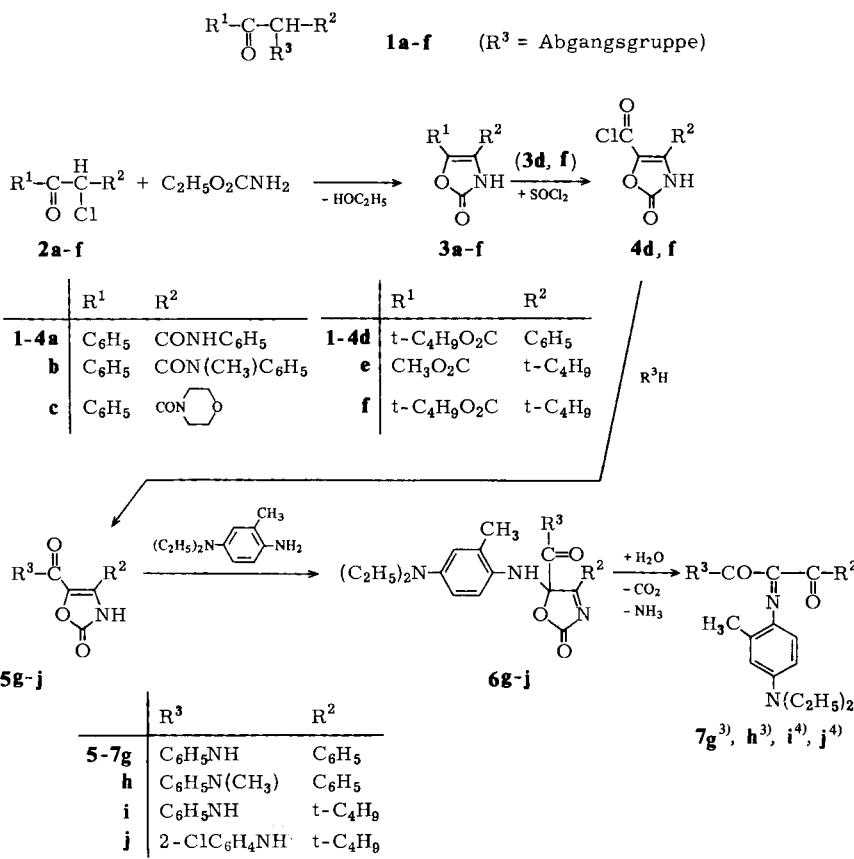
### Umpolung of Coupling Positions via Oxazoline Ring Closure

$\alpha$ -Chlorinated benzoylacetanilides **2a – c** as well as  $\beta$ -chlorinated pyruvic acid derivatives **2d – f** can be cyclised with urethane in aprotic solvents to give 2-oxo-4-oxazoline-4-carboxylic acid derivatives **3**. From **3d, f** the acyl chlorides **4d, f** are prepared which yield the 4-oxazoline-5-carboxamides **5g – j**. These react with *N,N*-diethyl-*p*-phenylenediamine to azomethin dyestuffs **7** under ring opening and elimination of  $\text{CO}_2$ . The coupling position is now shifted to the original keto C-atom.

Verbindungen vom Typ **1** reagieren bei der oxidativen Kupplung mit *p*-Phenylenediamin-Derivaten zu gelben Azomethinfarbstoffen. Auf dieser Eigenschaft beruht ihre Bedeutung als Gelbkuppler in der Farbfotografie<sup>1)</sup>. Je nach der Natur der Abgangsgruppe  $\text{R}^3$  werden dabei vier ( $\text{R}^3 = \text{H}$ ) oder zwei ( $\text{R}^3 = \text{Cl}$  u. a.<sup>2)</sup> Äquivalente Oxidationsmittel verbraucht. Die Abnahme der Weltrohstoffreserven an Silber erzwingt zunehmend den Ersatz der klassischen Vieräquivalentkuppler durch moderne Zweiäquivalentkuppler. Im Zusammenhang mit synthetischen Arbeiten, die der Auffindung neuer geeigneter Zweiäquivalentkuppler dienen, fanden wir ein reaktives Prinzip, das zur Verschiebung der Kupplungsstelle bei substituierten  $\alpha$ -Chlorketoverbindungen auf das Keto-C-Atom führt. Es dürfte damit von allgemeinem Interesse für die Chemie dieser Verbindungen sein.

Durch Umsetzung der substituierten  $\alpha$ -Chlorketone **2** mit Carbamidsäure-ethylester (Urethan) in Gegenwart von Kalium-*tert*-butylat oder mit Natriumcyanat in einem aprotischen Lösungsmittel erhält man glatt die entsprechend substituierten 2-Oxo-4-oxazoline **3**.

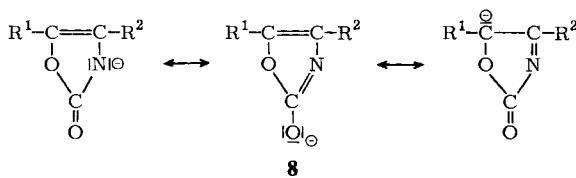
Oxidative Kupplung mit *N,N*-Diethyl-*p*-phenylenediaminen führt zu wenig stabilen Zwischenprodukten, die nach saurer Hydrolyse die stabilen Azomethinfarbstoffe vom Typ **7** liefern. In der vorliegenden Arbeit stellten wir aus **3d, f** mit  $\text{SOCl}_2$  die Säurechloride **4d, f** und daraus durch Aminolyse die Anilide **5g – j** her. Die mit *N,N*-Diethyl-



*p*-phenyldiamin aus **5** erhaltenen Azomethine **7g-j** sind mit den auf herkömmlichem Weg synthetisierten Farbstoffen identisch.

Entscheidend bei der hier vorgestellten Reaktionsfolge ist, daß in allen Fällen die Kupplungsstelle durch die Entstehung des 2-Oxo-4-oxazolinrings von der ursprünglichen kuppelnden aktivierten Methylengruppe zum benachbarten Keto-C-Atom der Ausgangsverbindung verschoben wird.

Die beobachtete Verschiebung der Kupplungsstelle läßt sich nur dann verstehen, wenn man für das im alkalischen Medium vorliegende Anion auch die rechts angegebene Grenzstruktur berücksichtigt.



Inwieweit für die neutralen Ausgangsverbindungen neben den bereits von *Gompper*<sup>5)</sup> diskutierten Formen mit  $-\text{CO}-\text{NH-}$  bzw.  $-\text{C}(\text{OH})=\text{N-}$  Gruppe auch eine tautomere 3-Oxazolin-Form (Proton in 5-Stellung) in Betracht zu ziehen ist, dürfte eine für die Chemie der 2-Oxo-4-oxazoline nicht uninteressante Frage darstellen, die jedoch im Zusammenhang mit den von uns untersuchten Problemen nicht weiter verfolgt werden konnte.

Die primär gebildete Leukoverbindung **6**<sup>6)</sup> geht dann bei der sauren Hydrolyse unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung in den stabilen Azomethinfarbstoff **7** über.

Der Syntheseweg über die Säurechloride **4** erlaubt die Herstellung spezifisch substituierter Anilide<sup>7)</sup>, wie sie in der Farbfotografie benötigt werden.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heiztisch, nicht korrigiert. – Molmassen wurden durch die Molekülpeaks der Massenspektren bestätigt (gemessen im Org.-analyt. Labor der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, wo auch die Analysen ausgeführt wurden). – Absorptionsspektren: Beckman-Spektralphotometer DK 2.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Oxo-5-phenyl-4-oxazolin-4-carboxamide **3a – c**:* Zu einem auf 80°C erhitzten Gemisch aus 20 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid, 1.8 g Carbamidsäure-ethylester (Urethan) (20 mmol) und 1.35 g Kalium-*tert*-butylat (12 mmol) werden 10 mmol des entsprechenden 2-Benzoyl-2-chloracetamids **2a – c** gegeben. Dann wird noch 3 h weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wird in Essigester aufgenommen, die Lösung dreimal mit verd. Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Man kocht den Rückstand mit Butylchlorid auf, kühlt, saugt ab, löst den Niederschlag mit Butylchlorid und wenig Essigester, filtriert und bringt zur Kristallisation (Tab. 1).

Tab. 1. Analytische Daten von **3a – c**

	Name	Ausb. %	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
					C	H	N	O
<b>3a</b>	2-Oxo- <i>N</i> ,5-diphenyl-4-oxazolin-4-carboxamid	18	200	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ (280.3)	Ber. 68.56 Gef. 68.41	4.31 4.35	9.99 10.2	17.12 17.03
<b>3b</b>	<i>N</i> -Methyl-2-oxo- <i>N</i> ,5-diphenyl-4-oxazolin-4-carboxamid	25	146	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (294.3)	Ber. 69.38 Gef. 69.16	4.79 4.85	9.52 9.65	16.30 16.10
<b>3c</b>	2-Oxo-5-phenyl-4-oxazolin-4-carboxomorpholid	23	157	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ (274.3)	Ber. 61.30 Gef. 61.10	5.14 5.20	10.21 10.05	23.33 23.45

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Oxo-4-oxazolin-5-carbonsäureester **3d – f**:* In eine Suspension von 8.9 g Carbamidsäure-ethylester (Urethan) (100 mmol) und 8.4 g Kalium-*tert*-butylat (75 mmol) in 120 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid werden unter Rühren bei 90–100°C rasch 50 mmol der entsprechenden 3-Chlorbrenztraubensäureester-Derivate **2d**<sup>8)</sup>, **e**–**f**<sup>9)</sup> getropft. Das Gemisch wird 2 h bei dieser Temp. weitergerührt, in 700 ml Essigester gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Essigester umkristallisiert (Tab. 2).

Tab. 2. Analytische Daten von 3d – f

	Name	Ausb. %	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	Analyse				
					C	H	N	O	
3d	2-Oxo-4-phenyl-4-oxazolin-5-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester	63	156	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub> (261.3)	Ber. Gef.	64.36 64.70	5.78 5.65	5.36 5.20	24.49 24.60
3e	4- <i>tert</i> -Butyl-2-oxo-4-oxazolin-5-carbonsäure-methylester	51	178	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub> (199.2)	Ber. Gef.	54.26 54.10	6.58 6.50	7.03 7.20	32.13 32.05
3f	4- <i>tert</i> -Butyl-2-oxo-4-oxazolin-5-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester	65	240	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub> (241.3)	Ber. Gef.	59.73 59.95	7.94 8.05	5.80 5.55	26.52 26.50

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Oxo-4-oxazolin-5-carbonylchloride 4d, f: 0.1 mol 3d, f werden mit 80 ml Thionylchlorid und 1.2 g p-Toluolsulfonsäure 4 h unter Rückfluß erhitzt, das überschüssige Säurechlorid wird abdestilliert und der Rückstand mit Methylchlorid zur Kristallisation gebracht (Tab. 3).

Tab. 3. Analytische Daten von 4d, f

-4-oxazolin-5-carbonylchlorid	Ausb. %	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	Analyse						
				C	H	Cl	O			
4d	2-Oxo-4-phenyl-	80	170	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ClNO <sub>3</sub> (223.6)	Ber. Gef.	53.71 53.60	2.70 2.85	15.85 15.75	6.26 6.15	21.46 21.20
4f	4- <i>tert</i> -Butyl-2-oxo-	90	203	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>3</sub> (203.6)	Ber. Gef.	47.18 47.30	4.95 5.05	17.41 17.40	6.87 6.80	23.57 23.45

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Oxo-4-oxazolin-5-carboxanilide 5g – j: 0.1 mol 4d, f werden mit 0.1 mol der entsprechenden Anilinderivate in 150 ml Acetonitril 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 5g – j abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert (Tab. 4).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Azomethine 7g – j: Zur Lösung von 10 mmol 5g – j in 200 ml Ethanol werden unter Rühren 5 g Natriumcarbonat in 50 ml Wasser und 2.53 g 4-Amino-*N,N*-diethyl-3-methylanilin (11 mmol) in 50 ml Wasser sowie anschließend 13.2 g Kaliumferricyanid (40 mmol) in 150 ml Wasser gegeben. Es wird 15 min nachgerührt, mit 2 ml Essigsäure versetzt, weitere 15 min gerührt und mit Essigester extrahiert. Der Extrakt wird gewaschen, getrocknet und eingeengt und der Rückstand über eine Kieselgel-Säule in Toluol/Methanol (6 : 2) gereinigt. Ausb. 30 – 60% (Tab. 5).

Die Substanzen 7g – j sind auch laut Absorptionsspektren identisch mit den in Lit.<sup>3)</sup> beschriebenen bzw. mit den aus den Kupplern in Lit.<sup>4)</sup> hergestellten. Die Darstellung der Farbstoffe aus den Kupplern 1 und 2 in Lit.<sup>4)</sup> erfolgte nach der in Lit.<sup>3)</sup> beschriebenen Methode A.

Tab. 4. Analytische Daten von **5g-j**

	-4-oxazolin-5-carboxamid	Ausb. %	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)									
<b>5g</b>	2-Oxo- <i>N</i> ,4-di-phenyl- <i>N</i> -Methyl-2-oxo- <i>N</i> ,4-diphenyl-	89	253	$C_{16}H_{12}N_2O_3$ (280.3)	Ber.	68.56	4.31	9.99	17.12				
<b>5h</b>	<b>4-<i>tert</i>-Butyl-2-oxo-<i>N</i>-phenyl-</b>	85	187	$C_{17}H_{14}N_2O_3$ (294.31)	Gef.	68.70	4.20	10.10	17.03				
<b>5i</b>	<b>4-<i>tert</i>-Butyl-2-oxo-<i>N</i>-phenyl-</b>	93	225	$C_{14}H_{16}N_2O_3$ (260.3)	Ber.	69.38	4.79	9.52	16.31				
<b>5j</b>	<b>4-<i>tert</i>-Butyl-<i>N</i>-(2-chlorophenyl)-2-oxo-</b>	94	217	$C_{14}H_{15}ClN_2O_3$ (294.7)	Gef.	69.30	4.80	9.35	16.95				

Tab. 5. Analytische Daten der Azomethinamidstoffe **7g-j** (UV-Absorption in Butylacetat)

	Name	Schmp. (°C) (Lit.)	$\lambda_{\text{max}}$ nm ( $\epsilon \cdot 10^{-4}$ )	Summenformel (Molmasse)									
<b>7g</b>	2-[4-(Diethylamino)-2-methylphenylimino]-3-oxo- <i>N</i> ,3-diphenylpropanamid	164 (165 <sup>3)</sup> )	433 (1.6)	$C_{26}H_{27}N_3O_2$ (413.5)	Ber.	75.52	6.58	10.16	7.74				
<b>7h</b>	2-[4-(Diethylamino)-2-methylphenylimino]- <i>N</i> , <i>N</i> -methyl-3-oxo- <i>N</i> ,3-diphenylpropanamid	139 (139 <sup>3)</sup> )	457 (1.2)	$C_{27}H_{29}N_3O_2$ (427.5)	Gef.	75.30	6.75	10.20	7.80				
<b>7i</b>	2-[4-(Diethylamino)-2-methylphenylimino]-4,4-dimethyl-3-oxo- <i>N</i> -phenylpentanamid	140 (140 <sup>4)</sup> )	424 (0.9)	$C_{24}H_{31}N_3O_2$ (393.5)	Ber.	75.85	6.84	9.83	7.48				
<b>7j</b>	<i>N</i> -(2-Chlorophenyl)-2-[4-(diethylamino)-2-methylphenylimino]-4,4-dimethyl-3-oxopentanamid	155 (156 <sup>4)</sup> )	432 (1.5)	$C_{24}H_{30}ClN_3O_2$ (427.9)	Gef.	73.25	7.94	10.68	8.13				

## Literatur

- 1) *W. Pelz*, Farbkuppler in Mitteil. aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Bd. III, S. 111, Springer Verlag, Berlin 1961.
- 2) *T. H. James*, The Theory of the Photographic Process, 4. Aufl., S. 355, MacMillan Publishing Co., New York 1977.
- 3) *G. H. Brown, J. Figueras, R. J. Gledhill, J. C. Kibler, F. C. McCrossen, S. M. Parmerter, P. W. Vittum und A. Weissberger*, J. Am. Chem. Soc. **79**, 2919 (1957).
- 4) *Eastman Kodak Comp. (Erf. A. Weissberger und C. Kibler)*, US-Pat. 3265506 (9. Aug. 1966) [Chem. Abstr. **65**, P 5573h (1966)].
- 5) *R. Gompper und H. Herlinger*, Chem. Ber. **89**, 2825 (1956).
- 6) Siehe Lit.<sup>2)</sup>, S. 241.
- 7) *Agfa-Gevaert AG (Erf. E. Meier, H. Credner, W. Lässig, K. Küffner und K. Schranz)*, D.O.S. 2461949 (31. Dez. 1974) [Chem. Abstr. **86**, P 99005r (1977)].
- 8) *R. McDonald und P. Schwab*, J. Org. Chem. **29**, 2459 (1964).
- 9) *J. Villieras und N. Ferracutti*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 2699.

[97/78]