

Die Chromatographie wurde nach Entwickeln mit Petroläther/Benzol 1:1 abgebrochen und die Säule zerteilt. Nach dem UV-Spektrum gleiche Zonen vereinigte man und eluierte mit Äther. Es wurden 1.5 g rohes Cicutol erhalten, das bei Zimmertemp. flüssig war. Durch Kristallisation aus Petroläther konnte hieraus das *trans*-Cicutol(II) abgetrennt werden, Schmp. 67.5–68.5°; natürliches Cicutol 65–66°, Misch-Schmp. 65 bis 67.5°⁹⁾. $\lambda_{\max} = 242, 251.5, 317.5, 334.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 12400, 20200, 60000, 61000$) in Methanol.

IR-Spektrum: $\text{C}=\text{C}$: 2235, 2165; $\text{HC}=\text{CH}$: 1635, 1605, 995 cm^{-1} .

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$ (242.3) Ber. C 84.25 H 9.15 Gef. C 84.56, 83.77 H 9.32, 9.06

Die tiefschmelzenden Anteile zeigten im IR-Spektrum Banden bei 958, 847 und eine starke bei 756 cm^{-1} , die bei der *trans*-Verbindung fehlen und daher dem 10-*cis*-Cicutol zugeordnet wurden. Diese öligen Anteile kochte man in Petroläther mit einer Spur Jod 3 Stdn. unter Rückfluß. Beim Erkalten fiel ein Teil direkt kristallin an; die Kristalle schmolzen nach dem Umlösen aus Petroläther bei 67° und gaben mit *trans*-Cicutol (II) keine Schmp.-Depression.

191. Hellmut Bredereck, Rudolf Gompper und Helmut Wild: Notiz zur Darstellung von Imidazolen aus Oxazolen mittels Formamids (Formamid-Reaktionen, VI. Mitteil.¹⁾)

[Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 20. Mai 1955)

Eine Reihe von Oxazolen, die durch Kochen mit Formamid nicht in Imidazole übergehen, lassen sich mit Formamid/Ammoniak durch Umsetzung im Autoklaven in die Imidazole überführen.

In einer früheren Mitteilung²⁾ berichteten wir über die Überführung von Oxazolen in Imidazole durch Erhitzen mit Formamid auf etwa 180°. Die untersuchten Beispiele zeigten, daß in mehreren Fällen die erwartete Reaktion nicht erfolgte, obwohl die Struktur der betreffenden Oxazole dies nicht voraussehen ließ. Versuche, durch Erhöhung der Reaktionstemperatur (Zusatz von Nitrobenzol) eine Imidazolbildung zu erreichen, blieben damals ohne Erfolg.

Im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen führten wir nunmehr die Umsetzungen im Autoklaven bei 200–210° durch. Bei dem Versuch, 2.4.5-Triphenyl-oxazol in 2.4.5-Triphenyl-imidazol überzuführen, erhielten wir infolge der starken Zersetzung des Formamids eine Ausbeute von nur etwa 10 % d. Theorie. Das Reaktionsgemisch war dunkelbraun bis schwarz gefärbt (z. Tl. auch Ausscheidung dunkelgefärbter Massen), so daß die Aufarbeitung sehr erschwert war.

Einen wesentlichen Fortschritt brachte die Umsetzung mit Formamid in Gegenwart von Ammoniak. Es trat dabei nur eine geringe Verfärbung des Reaktionsgemisches ein, und das 2.4.5-Triphenyl-imidazol konnte in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden.

In Tafel I sind die nach dieser Methode dargestellten Imidazole zusammengefaßt.

¹⁾ V. Mitteil.: H. Bredereck u. R. Gompper, Chem. Ber. 87, 726 [1954].

²⁾ G. Theilig, Chem. Ber. 86, 96 [1953].

Tafel 1. Imidazole aus Oxazolen mit Formamid/
Ammoniak bei 200–210°

Imidazol	Ausbeute in %
2.4.5-Triphenyl-	85
2-Heptyl-4.5-diphenyl-	80
2-Methyl-4.5-di- <i>n</i> -propyl-	70
2.5-Diäthyl-4-phenyl-	25
2.4.5-Triäthyl-	—

Die schlechte Ausbeute an 2.5-Diäthyl-4-phenyl-imidazol und das Versagen der Reaktion beim 2.4.5-Triäthyl-oxazol müssen so erklärt werden, daß die Ausgangssubstanzen sich unter den doch recht extremen Reaktionsbedingungen zum Teil oder sogar völlig zersetzen; im Falle des Triäthyl-oxazols z. B. konnte aus dem Reaktionsgemisch weder Oxazol noch Imidazol isoliert werden.

Daß das Ammoniak nicht allein für die Reaktion verantwortlich ist, geht daraus hervor, daß 2.4.5-Triphenyl-oxazol, mit Ammoniak allein im Autoklaven auf 210° erhitzt, das Ausgangsprodukt wieder zurückliefert. Das Formamid ist also sowohl Lösungs- als auch Kondensationsmittel.

Wir glauben aus diesen Befunden den Schluß ziehen zu können, daß die Umwandlung von Oxazolen in Imidazole mit Hilfe von Formamid oder Formamid/Ammoniak im Autoklaven prinzipiell in allen den Fällen möglich ist, in welchen die Oxazole genügend beständig sind.

Beschreibung der Versuche

2.4.5-Triphenyl-imidazol: 5 g 2.4.5-Triphenyl-oxazol wurden mit 40 g Formamid und 100 ccm flüssigem Ammoniak im Autoklaven 5 Stdn. auf 200–210° erhitzt. Das bräunlich verfärbte Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, der ausgefallene flockige Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. 273°. Ausb. 4.3 g (85% d. Th.).

2-*n*-Heptyl-4.5-diphenyl-oxazol: Durch 3stdg. Kochen von 82 g Benzoin-caprylat mit 92 g Ammoniumacetat und 325 g Eisessig, Eingießen in Wasser, Neutralisieren mit NaOH, Ausschütteln mit Äther und Destillation. Sdp._{1.5-10} 176–178°. Gelbliches zähflüssiges Öl. Ausb. 40 g (57% d. Th.).

C₂₂H₂₆ON (319.4) Ber. N 4.38 Gef. N 4.27, 4.56

2-*n*-Heptyl-4.5-diphenyl-imidazol: Aus 5 g vorst. Oxazols mit 40 g Formamid und 100 ccm Ammoniak, wie oben beschrieben. Weiße Nadeln. Schmp. 161° (aus wäbr. Alkohol). Ausb. 4 g (80% d. Th.).

C₂₂H₂₆N₂ (318.4) Ber. N 8.80 Gef. N 8.50

2-Methyl-4.5-di-*n*-propyl-imidazol: Aus 8 g 2-Methyl-4.5-di-*n*-propyl-oxazol, 40 g Formamid und 100 ccm Ammoniak. Reinigung durch Umfällen mit Essigsäure/Ammoniak. Weiße Tafeln. Schmp. 108°. Ausb. 5.6 g (70% d. Th.).

C₁₀H₁₈N₂ (166.3) Ber. N 16.85 Gef. N 17.41

2.5-Diäthyl-4-phenyl-imidazol: Aus 3 g 2.5-Diäthyl-4-phenyl-oxazol, 40 g Formamid und 100 ccm Ammoniak. Aufarbeitung wie vorstehend. Schmp. 131°. Ausb. 0.75 g (25% d. Th.).

C₁₃H₁₆N₂ (200.3) Ber. N 13.99 Gef. N 14.00