

die rote Radikallösung nach Gelb. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen. Es hinterbleiben 3.4 g schwachgelblicher Kristalle. Die Verbindung schmilzt nach einmaligem Umkristallisieren aus Aceton von 115–116°. Ausb. 3.4 g (87.5% d. Th.).

$C_{36}H_{38}O_8$  (586.8) Ber. C 73.62 H 9.88 Gef. C 73.4 H 9.9

Mol.-Gew. 586 (Beckmann in Benzol)

Jodometrische Titration des Peroxydes III: 0.5 g von III werden in eine Lösung von 0.5 g Natriumjodid in 50 ccm Eisessig gegeben. Es erfolgt sofort Jodausscheidung. Wenn alles Peroxyd in Lösung gegangen ist, verdünnt man mit 100 ccm Wasser und titriert das Jod wie üblich mit  $n/10$  Natriumthiosulfat gegen Stärke als Indikator. Der Verbrauch von 17 ccm entspricht 99.5% der berechneten Menge unter der Annahme des Vorliegens eines Peroxydes. Die Lösung wird mehrfach ausgeäthert. Nach Trocknen der vereinigten Ätherauszüge wird das Lösungsmittel abgedunstet. Es hinterbleiben gelbe Kristalle, die von 67–68° (2 mal aus Methanol) schmelzen. Mit 2.6-Di-*tert.*-butylbenzochinon-(1.4) zeigen sie keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 320 mg (85.5% d. Th.).

#### b) Reduktion

α) jodometrisch: 10 ccm einer benzolischen Lösung mit 317.2 mg Radikal werden in üblicher Weise (s. I. Mitteil.)<sup>4)</sup> jodometrisch bestimmt. Der Verbrauch von 11.1 ccm  $n/10$  Natriumthiosulfat entspricht einem Radikalgehalt von 97%. Als einzig faßbares Reduktionsprodukt erhält man das Phenol I in nahezu quantitativer Ausbeute (85% d. Th.).

β) mit Hydrazobenzol: 67.3 mg schmelzpunktreines Hydrazobenzol werden in einem 50-ccm-Meßkolben in absol. Äther gelöst und die Lösung in eine mit Stickstoff gefüllte Bürette übergeführt. In einem gleichfalls mit Stickstoff gefüllten Schlenk-Rohr löst man 28.3 mg II in 10 ccm absol. Äther. II liegt dann als IIa vor. Nunmehr läßt man die Hydrazobenzol-Lösung langsam zutropfen, bis die rote Farbe von IIa einem klaren Gelb gewichen ist. Der Verbrauch von 7 ccm entspricht einem Radikalgehalt von 100%.

γ) mit katalytischem Wasserstoff: 40.0 mg II werden in 20 ccm Cyclohexan gelöst (IIa) und mit Platin als Katalysator hydriert. Nach 8 Min. ist die Lösung entfärbt und die Wasserstoffaufnahme beendet:

1.6 ccm  $H_2$  bei 725 Torr und 25°, entspr. einem Radikalgehalt von 94%.

Aus der hydrierten Lösung läßt sich das Ausgangsphenol I in einer Ausbeute von 91% wieder isolieren.

## 250. Rudolf Gompper: Untersuchungen in der Azolreihe I: Darstellung und Eigenschaften von Oxazolonen-(2)

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

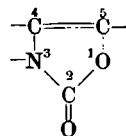
(Eingegangen am 21. April 1956)

Durch Umsetzung von α-Hydroxyketonen mit Carbamidsäurederivaten wie Urethan oder Carbamidsäurechlorid entstehen nach verschiedenen Verfahren *N*-unsubstituierte, mit Isocyanaten oder *N*-Aryl-urethanen *N*-arylsubstituierte Oxazolone-(2). Die Alkylierung der ersteren führt je nach den Reaktionsbedingungen zu *N*-Alkyl-oxazolonen-(2) oder zu 2-Alkoxy-oxazolonen; bei der Acylierung werden *N*-Acyl-oxazolone-(2) erhalten.

Im Gegensatz zu den ausführlich untersuchten Oxazolonen-(5) (Azlactonen) sind nur wenige Angaben über Oxazolone-(2) (Formel s. S. 1749 oben) in der Literatur zu finden; *N*-unsubstituierte Oxazolone-(2) sind unseres Wissens

mit einer Ausnahme<sup>1)</sup> noch nicht beschrieben (abgesehen von den Benzoxazolonen).

C. Maselli<sup>2)</sup> beobachtete beim Erhitzen von *N*-Carbäthoxy-anilinoacetophenon auf 180° bzw. beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge die Bildung des 3.5-Diphenyl-oxazolons-(2). Ebenfalls durch Erwärmen von *N*-Carbäthoxy-*N*-aryl- $\alpha$ -aminoketonen mit alkoholischer Kalilauge stellten H. McCombie und Mitarbb.<sup>3,4)</sup> verschiedene 4-substituierte bzw. 4.5-disubstituierte *N*-Phenyl- und *N*-Tolyl-oxazolone-(2) dar. Dieselben Autoren stellten fest, daß die Umsetzung von  $\alpha$ -Anilinketonen mit Phosgen in Gegenwart von Pyridin ebenfalls zu Oxazolonen-(2) führt. Das Verfahren wurde von D. L. Pain und R. Slack<sup>5)</sup> in abgewandelter Form (Umsetzung eines  $\alpha$ -Anilinketons mit Chlorameisensäureester in Pyridin) zur Synthese des 3-Phenyl-5-[*p*-nitro-phenyl]-oxazolons-(2) herangezogen.



K. v. Auwers und H. Mauss<sup>6)</sup> stellten *N*-Phenyl-oxazolone-(2) durch Umsetzung von  $\alpha$ -Ketolen (z. B.  $\alpha$ -Hydroxy-propioiphenon) mit Phenylisocyanat und Ringschluß der erhaltenen Phenylurethane mit Alkohol/Schwefelsäure dar und wiesen gleichzeitig darauf hin, daß die Verbindungen durch Lagen in der Hitze eine Ringaufspaltung erleiden; McCombie<sup>3)</sup> hatte früher schon festgestellt, daß *N*-substituierte Oxazolone-(2) sich unter dem Einfluß von  $\text{PCl}_5$ , Anilin, Phenylhydrazin und verd. Säuren nicht verändern.

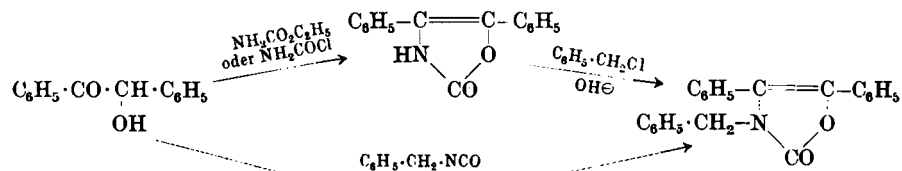
In jüngster Zeit berichteten F. Cramer und W. Krum<sup>1)</sup>, daß  $\alpha$ -Pyridoin beim Erhitzen mit Harnstoff in Eisessig im Gegensatz zum Verhalten anderer  $\alpha$ -Ketole (welche Imidazole liefern) in 4.5-Di-[pyridyl-(2)]-oxazolone-(2) übergeht.

A. H. Cook und G. D. Hunter<sup>7)</sup> erhielten aus *N,N'*-substituierten  $\alpha$ -Ureidonitrilen Iminoderivate von Oxazolonen-(2), die sich allerdings nicht zu den Oxazolonen verseifen ließen.

### Darstellung *N*-unsubstituierter Oxazolone-(2)

Im Verlauf der Untersuchungen über die Reaktionsmöglichkeiten von Carbonsäureamiden stellte sich uns die Frage, ob Urethan auf Grund seiner  $\text{CONH}_2$ -Gruppierung ebenso wie Formamid befähigt sein könnte,  $\alpha$ -Hydroxyketone in Imidazole zu überführen<sup>8)</sup>, oder ob diese Reaktion wie bei den übrigen Fettsäureamiden ausbleiben würde.

2-Äthoxy-imidazole, die in Analogie zur Formamidumsetzung hätten entstehen müssen, konnten bis jetzt in keinem Falle nachgewiesen werden: es wurden stets die Oxazolone-(2) isoliert, deren Struktur sichergestellt wurde durch Analysenwerte, IR-Spektren (s. die III. Mitteil. dieser Reihe), Reaktionen mit Phosphoroxychlorid und metallorganischen Verbindungen, sowie durch folgenden Syntheseweg:



<sup>1)</sup> F. Cramer u. W. Krum, Chem. Ber. 86, 1588 [1953].

<sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 85 II, 91 [1905]; C. 1905 II, 894.

<sup>3)</sup> H. McCombie u. J. W. Parkes, J. chem. Soc. [London] 101, 1991 [1912].

<sup>4)</sup> H. McCombie u. H. A. Scarborough, J. chem. Soc. [London] 103, 56 [1913].

<sup>5)</sup> J. chem. Soc. [London] 1951, 2529.

<sup>6)</sup> Biochem. Z. 192, 200 [1928]; C. 1928 I, 2605. <sup>7)</sup> J. chem. Soc. [London] 1952, 3789.

<sup>8)</sup> H. Brederick u. G. Theilig, Chem. Ber. 86, 88 [1953].

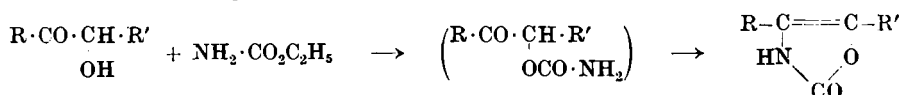
Urethan reagiert also nicht wie Formamid, sondern analog dem Harnstoff.

Die Umsetzung der  $\alpha$ -Hydroxyketone mit Urethan läßt sich verschieden durchführen:

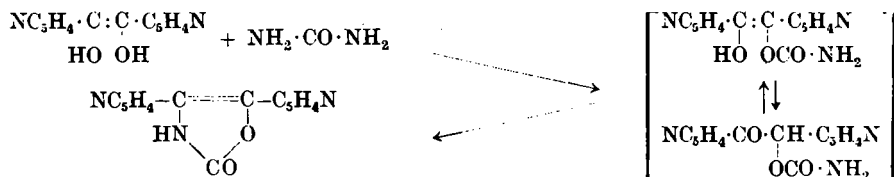
1. Durch 5–10stdg. Erhitzen der Komponenten unter Abdestillieren des Alkohols; bei zu langem Erhitzen bildet sich zunehmend Cyanursäure.
2. Bei niedrig siedenden  $\alpha$ -Hydroxyketonen vorteilhaft in Dimethylformamid, evtl. in Gegenwart von etwas Pyridin.
3. In manchen Fällen durch Kochen in Eisessig, wobei die Anwesenheit stöchiometrischer Mengen konz. Schwefelsäure erforderlich ist. Die Produkte sind hier weniger rein.

Bei allen Verfahren ist ein Überschuß an Urethan notwendig: die Umsetzung von Benzoin mit Urethan im Mol.-Verhältnis 1:1.3 ergab nach 15 Stdn. nur wieder die Ausgangsprodukte.

Der Reaktionsablauf ergibt sich aus der Tatsache, daß Benzoin-acetat beim Erhitzen mit Urethan unverändert bleibt. Damit scheidet die Möglichkeit aus, daß das Urethan zuerst mit der Ketogruppe des Ketols in Reaktion tritt, wie es bei der Bildung von Carbäthoxyamino-crotonsäureester<sup>9)</sup> aus Acetessigester und Urethan in Gegenwart von Salzsäure der Fall ist. Primär dürfte also eine Umesterung stattfinden, der sofort der Ringschluß folgt (die Zwischenverbindung konnte nicht abgefangen werden).

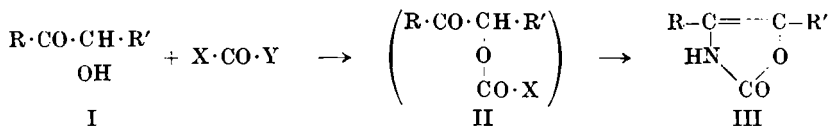


Einen Hinweis für die Richtigkeit dieser Formulierung sehen wir darin, daß sich aus Pyridoin und Harnstoff das Oxazolone<sup>1)</sup> und nicht das Imidazolone bildet. Diese Reaktion kann unseres Erachtens in der ersten Stufe kaum anders als Veresterung unter Ammoniakaustritt aufgefaßt werden:



Mit Urethan in Dimethylformamid entsteht übrigens dieselbe Verbindung.

Die Darstellung der Oxazolone-(2) aus  $\alpha$ -Hydroxyketonen und Urethan läßt sich auf folgendes allgemeine Schema zurückführen:

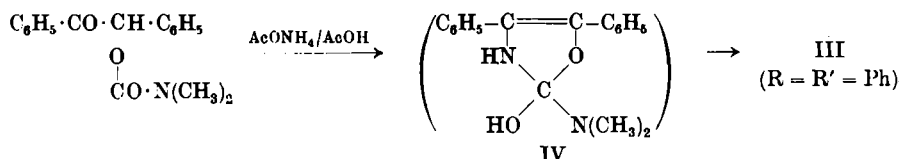


Bei der beschriebenen Umsetzung ist  $\text{X} = \text{NH}_2$  und  $\text{Y} = \text{OC}_2\text{H}_5$ ; da Urethan nur ein schwaches Acylierungsmittel für I darstellt, muß bei hoher Temperatur gearbeitet werden, wodurch die Isolierung von II unmöglich wird.

<sup>9)</sup> J. Meister, Liebigs Ann. Chem. 244, 233 [1888].

Die Verwendung von Carbamidsäurechlorid ( $X = \text{NH}_2$ ,  $Y = \text{Cl}$ ) an Stelle von Urethan bringt den Vorteil, daß sich II rascher und vollständiger bildet. Die Carbamidsäureester II wurden nicht isoliert, sondern sofort durch Erwärmen mit Alkohol/Schwefelsäure oder schonender durch Behandeln mit Polyphosphorsäure in der Kälte in III übergeführt.

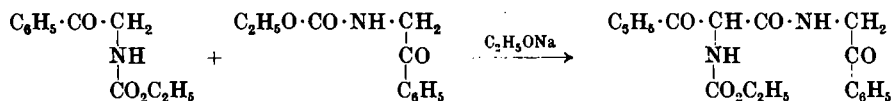
Die Darstellung und Handhabung von Carbamidsäurechlorid<sup>10)</sup> ist leider mit einigen Umständen verbunden, so daß es in manchen Fällen einfacher ist, an seiner Stelle Dimethyl- oder auch Diphenylcarbamidsäurechlorid zu benutzen ( $X = \text{NR}_2$ ,  $Y = \text{Cl}$ ), wobei jedoch zu beachten ist, daß nicht alle  $\alpha$ -Hydroxyketone gleich leicht reagieren. Der Ringschluß zu III läßt sich durch Erhitzen mit Ammoniumacetat in Eisessig bewerkstelligen:



Es bildet sich also kein 2-Amino-oxazol, wie nach den Arbeiten von Davidson<sup>11)</sup> hätte erwartet werden können. Die Abspaltung von Dimethylamin aus dem Zwischenprodukt IV ist unter den vorliegenden Bedingungen gegenüber der von Wasser offensichtlich begünstigt.

Die Umsetzungen von I mit Chlorameisensäureester ( $X = \text{Cl}$ ,  $Y = \text{OC}_2\text{H}_5$ ) führten nicht zum Erfolg. Das Carbäthoxybenzoin ist zwar von McCombie<sup>12)</sup> beschrieben, es gelang uns jedoch nicht, die Angaben zu reproduzieren.

Die Übertragung des von McCombie<sup>3,4)</sup> angewandten Verfahrens zur Darstellung *N*-substituierter Oxazolone-(2) (s. oben) auf die Synthese *N*-unsubstituierter Verbindungen schlug fehl: beim  $\omega$ -Carbäthoxyamino-acetophenon erfolgte an Stelle der intramolekularen Umesterung eine intermolekulare Esterkondensation:



Mit der Untersuchung der Anwendungsmöglichkeiten dieser Reaktion sind wir noch beschäftigt.

Auf die Reaktion von  $\alpha$ -Halogenketonen mit Urethan, bei der auch Oxazolone-(2) entstehen können, soll in einer späteren Mittell. eingegangen werden.

Die nach den vorstehenden Methoden dargestellten *N*-unsubstituierten Oxazolone-(2) zeigt Tafel 1.

Bei der Umsetzung von Cyclohexanolon mit Urethan konnte nur das 4.5-Tetramethylen-imidazolone-(2) isoliert werden. *p*-Dimethyl- und *p*-Diäthylamino-benzoin reagierten mit Carbamidsäurechlorid sehr unübersichtlich: es bildeten sich in der Hauptsache tiefrote Farbstoffe, die jedoch nicht rein gewonnen werden konnten.

<sup>10)</sup> H. Hopff u. H. Ohlinger, Angew. Chem. 61, 183 [1949].

<sup>11)</sup> D. Davidson, M. Weiss u. M. Jelling, J. org. Chemistry 2, 328 [1937].

<sup>12)</sup> H. McCombie u. J. W. Parkes, J. chem. Soc. [London] 105, 1689 [1914].

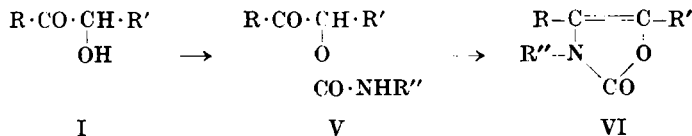
Tafel 1. *N*-unsubstituierte Oxazolone-(2)

Oxazolone-(2)	Schmp.°	Sdp.°/Torr
4.5-Diäthyl- .....	73	135–136/0.01
4.5-Di- <i>n</i> -propyl- .....	—	149/0.2
4.5-Diisopropyl- .....	140	150/0.05
4.5-Di- <i>n</i> -butyl- .....	—	166–167/0.01
4.5-Diisobutyl- .....	—	172–174/0.2
4.5-Di- <i>n</i> -amyl- .....	—	160–162/0.02
4.5-Di- <i>n</i> -hexyl- .....	—	162/0.02
4.5-Di- <i>n</i> -heptyl- .....	—	167/0.005
4.5-Di- <i>n</i> -nonyl- .....	—	220–222/0.02
5-Äthyl-4-phenyl- .....	128	ca. 140/0.005
5- <i>n</i> -Propyl-4-phenyl- .....	135	180–185/0.01
5- <i>n</i> -Butyl-4-phenyl- .....	—	186/0.01
5- <i>n</i> -Octyl-4-phenyl- .....	—	193/0.01
4.5-Diphenyl- .....	211	—
5-Phenyl-4-[ <i>p</i> -methoxy-phenyl]- .....	212	—
4.5-Bis-[3.4.5-trimethoxy-phenyl]- .....	214–215	—
4.5-Bis-[ <i>o</i> -chlor-phenyl]- .....	195	—
5-Phenyl-4-[ <i>p</i> -dimethylamino-phenyl]- .....	204 (Zers.)	—
5-Phenyl-4-[ <i>p</i> -diäthylamino-phenyl]- .....	208 (Zers.)	—
4.5-Di-[pyridyl-(2)]- .....	219	—

Darstellung *N*-substituierter Oxazolone-(2)

Für die Darstellung 3-substituierter Oxazolone-(2) gibt es prinzipiell drei Möglichkeiten: man kann von *N*-monosubstituierten  $\alpha$ -Aminoketonen, von  $\alpha$ -Hydroxyketonen oder von den *N*-unsubstituierten Oxazolonen-(2) ausgehen. Für die Synthese von *N*-Aryloxazolonen ist der letzte Weg nicht gangbar.

Da die *N*-monosubstituierten  $\alpha$ -Aminoketone im allgemeinen nicht besonders gut zugänglich sind, wurden als Ausgangsprodukte wieder die  $\alpha$ -Hydroxyketone herangezogen, von denen folgender Weg zu den Oxazolonen-(2) führt:



Man kann dabei nach K. v. Auwers<sup>6)</sup> so vorgehen (s. oben), daß man die  $\alpha$ -Hydroxyketone mit Isocyanaten zu V umsetzt und dann den Ring mit Alkohol/Schwefelsäure (einfacher mit Eisessig) schließt.

Die Darstellung der Isocyanate, ihre Umsetzung mit den  $\alpha$ -Hydroxyketonen und der Ringschluß können in einen Reaktionsgang zusammengefaßt werden: Benzoylchlorid ließ sich beispielsweise mit Natriumazid in wasserfreiem Dimethylformamid zu Benzazid umsetzen, das beim Erwärmen auf ca. 100° mit zugesetztem Benzoin in Gegenwart von Pyridin das Benzoin-carbanilat bildete, dessen Ringschluß zum 3.4.5-Triphenyl-oxazolone-(2) durch stärkeres Erhitzen bewirkt wurde. Die Ausbeute war nicht besonders gut; als Nebenprodukt entstand eine größere Menge Benzil.

Eine zweite Möglichkeit besteht darin, das oben (S. 1750) angeführte Schema zugrunde zu legen und die  $\alpha$ -Hydroxyketone durch Erhitzen mit *N*-substituierten Urethanen ( $X = \text{NHR}$ ,  $Y = \text{OC}_2\text{H}_5$ ) direkt in die Oxazolone VI umzuwandeln. Die Stufe V wird dabei übersprungen. Die Umsetzung von I mit *N*-Aryl-urethanen läßt sich durch Erhitzen sowohl in Dimethylformamid in Gegenwart von Pyridin als auch in Eisessig mit stöchiometrischen Mengen konz. Schwefelsäure durchführen. Überraschenderweise gelang es uns jedoch nicht, *N*-Methyl-urethan mit verschiedenen  $\alpha$ -Ketolen zur Reaktion zu bringen.

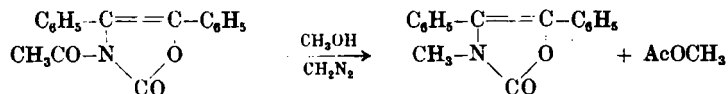
Der einzige brauchbare Weg, um zu *N*-alkylierten oder -acylierten Oxazolonen zu gelangen, besteht somit in der Substitution *N*-freier Oxazolone-(2).

1. Alkylierung: Es können hierfür die gängigen Verfahren benutzt werden. Es ist lediglich darauf zu achten, daß einzelne Oxazolone evtl. etwas alkaliempfindlich sein können. Auch die Methylierung mit Diazomethan ist möglich, wobei zur Reaktionsbeschleunigung zweckmäßig Methanol zugesetzt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark von den Substituenten abhängig: 4.5-Diphenyl-oxazolone-(2) ist schon nach etwa 1 Stde. umgesetzt, beim 4.5-Di-*n*-propyl-oxazolone sind etwa 24 Stdn. erforderlich.

Sowohl bei den Alkylierungen im alkalischen Medium als auch bei der mit Diazomethan erfolgt erwartungsgemäß jeweils *N*-Alkylierung (vergl. oben Benzylierung).

Im Gegensatz dazu führt die Umsetzung mit Methyljodid/Silberoxyd in der Hauptsache zu einer *O*-Alkylierung: aus 4.5-Diphenyl-oxazolone-(2) entstand so das 2-Methoxy-4.5-diphenyl-oxazol (identifiziert durch Vergleich mit einem aus 4.5-Diphenyl-2-chlor-oxazol und Natriummethylat dargestellten Produkt<sup>13</sup>) neben wenig *N*-Methyl-oxazolone-(2). Diese Reaktion hat ihr Analogon in der Bildung von Imidomethylestern aus den Silbersalzen von *N*-Aryl-carbonsäureamiden und Methyljodid<sup>14</sup>).

2. Acylierung: Die Umsetzung der Oxazolone-(2) mit Säureanhydriden oder -chloriden bietet keine Schwierigkeiten. Es entstehen stets *N*-Acylverbindungen, was dadurch sichergestellt ist, daß z. B. ein reines Produkt der Acetylierung von 4.5-Diphenyl-oxazolone-(2) kein Hydrochlorid gibt, bei mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol keine Schmelzpunktänderung zeigt und bei der entacetylierenden Methylierung mit Diazomethan/Methanol<sup>15</sup>) ausschließlich das 3-Methyl-4.5-diphenyl-oxazolone-(2) liefert:



Interessant ist die leichte Spaltbarkeit der *N*-Acylverbindungen: beim Übergießen von z. B. 4.5-Diphenyl-3-acetyl-oxazolone mit wäßrigem Ammoniak entsteht fast momentan das 4.5-Diphenyl-oxazolone.

<sup>13</sup>) R. Gompper u. F. Effenberger, unveröffentlichte Versuche.

<sup>14</sup>) Vergl. z. B. M. D. Farrow u. C. K. Ingold, J. chem. Soc. [London] 125, 2546 [1924].

<sup>15</sup>) Vergl. H. Bredereck, R. Sieber u. L. Kamphenkel, Chem. Ber. 89, 1169 [1956].

3. Hydroxymethylierung und Aminomethylierung: Die Umsetzung von 4.5-Diphenyl-oxazolon-(2) mit Formaldehyd bereitet insofern Schwierigkeiten, als aus der gebildeten *N*-Hydroxymethyl-Verbindung relativ leicht wieder Formaldehyd abgespalten wird. Ähnliches gilt für die Umsetzung mit Dimethylamin und Formaldehyd.

Tafel 2. *N*-substituierte Oxazolone-(2)

Oxazolon-(2)	Schmp.°	Sdp.°/Torr
3-Methyl-4.5-di- <i>n</i> -propyl-.....	—	132–136/0.6
3-Methyl-4.5-diphenyl-.....	96	195–215/0.04
3-Benzyl-4.5-diphenyl-.....	100	—
4.5-Di- <i>n</i> -propyl-3-acetyl-.....	—	86–87/0.02
3-Acetyl-4.5-diphenyl-.....	139	—
3-Chloracetyl-4.5-diphenyl-.....	155	—
3-Benzoyl-4.5-diphenyl-.....	178	—
3-Acetyl-5-phenyl-4-[ <i>p</i> -dimethylamino-phenyl]-.....	147	—
4.5-Diäthyl-3-phenyl-.....	96.5	—
4.5-Di- <i>n</i> -propyl-3-phenyl-.....	50.5	152/0.06
4.5-Di- <i>n</i> -propyl-3-benzyl-.....	ca. 40	148–156/0.001
1.4-Bis-[4.5-di- <i>n</i> -propyl-oxazolon-(2)-yl-(3)]-benzol.....	132	—
5-Äthyl-3.4-diphenyl-.....	121	—
3.4.5-Triphenyl-.....	211	—
4.5-Diphenyl-3-β-naphthyl-.....	195–196	—
3.5-Diphenyl-4-[ <i>p</i> -methoxy-phenyl]-.....	161	—
3.5-Diphenyl-4-[ <i>p</i> -dimethylamino-phenyl]-.....	245	—

### Allgemeine Eigenschaften der Oxazolone-(2)

Die Tautomerieverhältnisse (2-Oxo-2.3-dihydro-oxazole oder 2-Hydroxy-oxazole) sollen im Zusammenhang mit der Besprechung der Spektren (s. III. Mitteil.) diskutiert werden.

Die physikalischen Eigenschaften der Oxazolone-(2) gleichen denen der Imidazolone-(2). Die Schmelzpunkte liegen erwartungsgemäß tiefer und die Löslichkeiten sind größer. Wie die Imidazolone zeigen alle Oxazolone im UV-Licht blaue Fluoreszenz, und zwar sowohl im festen Zustand als auch in Lösung (jeweils besonders ausgeprägt bei den 4.5-diphenyl-substituierten Verbindungen). Ihrer Verwendung als optische Bleichmittel steht jedoch die Tatsache entgegen, daß sie gegen Alkalien und Lichteinflüsse empfindlicher sind als die Imidazolone und auch die Fluoreszenzintensität ein wenig geringer ist. Die Fluoreszenz ist besonders intensiv im alkalischen Medium.

Durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird 4.5-Diphenyl-oxazolon wasserlöslich; die Sulfonsäure konnte jedoch nicht isoliert werden.

Interessant ist ein Vergleich der Schmelzpunkte (vergl. Tafeln 1 und 2). Während 4.5-Diäthyl- und 4.5-Diisopropyl-oxazolon-(2) fest sind, konnten 4.5-Di-*n*-propyl- und die höheren aliphatisch substituierten Oxazolone nur flüssig gewonnen werden. Auch in der 3-Phenyl-Reihe liegt der Schmelzpunkt des 4.5-Di-*n*-propyl- unter dem des 4.5-Diäthyl-Derivates (vergl. dazu auch I. c. <sup>18</sup>).

Im übrigen zeigen die Oxazolone die typischen Eigenschaften von *N*-mono- bzw. *N,N*-disubstituierten Carbonsäureamiden: ihre Alkylierung und Acylierung wurden bereits beschrieben, sie lassen sich mit metallorganischen Verbindungen zur Reaktion bringen<sup>16)</sup>, in die entsprechenden Thione (s. nachstehende Mitteil.) und mittels Phosphoroxychlorids (im Falle der *N*-freien Oxazolone) in 2-Chlor-oxazole überführen<sup>13)</sup>. Der Säureamidcharakter ist in Richtung auf den Typus des Phthalimids verschoben. Darauf weisen sowohl die relativ rasche Reaktion der *N*-unsubstituierten Oxazolone mit Diazomethan und das Gelingen der entacetylierenden Methylierung mit Diazomethan/Methanol als auch die Löslichkeit in wäßrigen Alkalien hin.

Die Stabilität der cyclischen Urethanstruktur ist größer als die des entsprechenden Imidoesters: während z. B. 4.5-Diphenyl-oxazol durch Kochen mit Formamid glatt in 4.5-Diphenyl-imidazol übergeht<sup>17)</sup>, bleibt das 4.5-Diphenyl-oxazon-(2) bei der gleichen Behandlung unverändert. Das hängt sicher nicht damit zusammen, daß die Oxazolone etwa einen stärker „aromatischen Charakter“ aufweisen würden als die Oxazole (das Umgekehrte wird der Fall sein), sondern damit, daß ein nucleophiler Angriff (Ammonolyse) am C<sup>2</sup> des Oxazolons schwerer erfolgt als am C<sup>2</sup> des Oxazols. Derselbe Unterschied findet sich bei einem Vergleich der Bildungsgeschwindigkeiten von Harnstoffen aus Urethanen und von Amidinen aus Imidoestern.

Herrn Prof. Dr. H. Bredereck bin ich für die Unterstützung und sein Interesse an dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet. Für geschickte experimentelle Mithilfe sei den Herren cand. chem. H. Herlinger und cand. chem. O. Christmann auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

### Beschreibung der Versuche

**Benzoin-*N,N*-dimethyl-carbamate:** 10 g Benzoin wurden mit 25 g Dimethyl-carbaminsäurechlorid zuerst auf dem siedenden Wasserbad, dann zum schwachen Sieden erhitzt (insgesamt 4 Stdn.), das Säurechlorid i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Benzol und Äthanol umkristallisiert. Schmp. 156°. Ausb. 12 g (90% d. Th.).

$C_{17}H_{17}O_3N$  (283.4) Ber. N 5.0 Gef. N 5.1

**$\alpha$ -Carbäthoxyamino-*N*-phenacyl-benzoylacetamid:** Eine Lösung von 37 g *N*-Carbäthoxy- $\alpha$ -aminoacetophenon in Äthanol wurde mit einer Lösung von 4.5 g Na in Äthanol versetzt (Gelbfärbung, leichte Erwärmung und Bildung eines weißgelben Niederschlags) und 15 Stdn. stehengelassen. Nach Zugabe von Wasser wurde der Niederschlag abgesaugt und aus Dimethylformamid/Wasser (4:1) umkristallisiert. Farblose Kristalle. Schmp. 286° (Zers.).

$C_{20}H_{20}O_5N_2$  (368.4) Ber. C 65.2 H 5.5 N 7.6  $C_2H_5O$  12.2  
Gef. C 66.3 H 5.7 N 7.5  $C_2H_5O$  12.2

### A. *N*-Unsubstituierte Oxazolone-(2)

*N*-Unsubstituierte Oxazolone-(2) lassen sich nach den fünf nachstehend beschriebenen Verfahren darstellen (Abänderungen sind bei den einzelnen Substanzen jeweils angegeben).

1. Erhitzen des  $\alpha$ -Hydroxyketons mit überschüssigem Urethan (Mol.-Verhältnis 1:5 bis 1:10) am absteigenden Kühler zum schwachen Sieden und Eingießen des etwas abgekühlten Reaktionsgemisches in Wasser. Bei sich fest abscheidenden Produkten Abfiltrieren und Umkristallisieren, bei öligen Substanzen Ausäthern und Destillieren.

<sup>16)</sup> R. Gompper, wird demnächst veröffentlicht.

<sup>17)</sup> G. Theilig, Chem. Ber. 86, 96 [1953].



2. Kochen des  $\alpha$ -Hydroxyketons mit überschüssigem Urethan in Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel (Rückfluß) in Gegenwart von etwas Pyridin. Aufarbeitung wie bei 1.

3. Kochen des  $\alpha$ -Hydroxyketons mit Urethan in Eisessig (Rückfluß) unter Zusatz von konz. Schwefelsäure, Eingießen in Wasser und Neutralisieren.

4. Versetzen der Benzol- oder Ätherlösung des  $\alpha$ -Hydroxyketons mit Carbamidsäurechlorid (evtl. Kühlung), Zugabe von Pyridin unter Kühlung und einige Stdn. Stehenlassen bei Zimmertemperatur. Dann Abdestillieren des Lösungsmittels und Ringschluß durch etwa 1stdg. Kochen des Rückstandes mit Alkohol/Schwefelsäure (etwa 5:1) (a), oder ohne Entfernung des Lösungsmittels durch 2–4stdg. Verrühren mit Polyphosphorsäure (b). Zum Schluß in beiden Fällen Eingießen in Wasser, schwach Alkalisieren mit Natronlauge und dann weiter wie bei 1 beschrieben.

5. Erhitzen der *N,N*-Dimethyl-carbamidsäureester von  $\alpha$ -Hydroxyketonen mit einem Gemisch aus Ammoniumacetat und Eisessig und Aufbereitung wie bei 1 angegeben.

4.5-Diäthyl-oxazonon-(2): a) Aus 33 g Propionoin und 81 g Urethan in 70 ccm DMF nach 2 (15 Stdn.). Aufarbeitung durch direkte fraktionierte Destillation. Sdp.<sub>0.01</sub> 135–136°. Zäher gelber Sirup, der nach einiger Zeit kristallisierte. Ausb. 15 g (37% d.Th.).

b) Aus 38.7 g Propionoin und 27 g Carbamidsäurechlorid in 500 ccm Benzol nach 4a. Nach Eingießen in Wasser wurde auf  $p_H$  8 eingestellt und dann ausgeäthert. Sdp.<sub>0.05</sub> 127–132°. Ausb. 19 g (40% d.Th.). Der Vorlauf (Sdp.<sub>0.05</sub> 80–120°, 5 g; wahrscheinlich zum größten Teil Propionoin) und der Nachlauf (Sdp.<sub>0.05</sub> ca. 195°, 4 g) wurden nicht weiter untersucht. Aus dem bei der Destillation erhaltenen gelben Sirup schieden sich nach einiger Zeit Kristalle ab, die nach Waschen mit Leichtbenzin rein weiß erhalten wurden. Schmp. 73°.

$C_7H_{11}O_2N$  (141.2) Ber. C 59.6 H 7.9 N 9.9 Gef. C 59.9 H 7.9 N 10.1

4.5-Di-*n*-propyl-oxazonon-(2): a) Aus 28 g Butyroin und 174 g Urethan in 6 Stdn. nach 1. Es wurde die Fraktion mit Sdp.<sub>0.1</sub> 162–168° aufgefangen; bei wiederholter Destillation Sdp.<sub>0.05</sub> 150°. Ausb. 14 g (41% d.Th.). Eine 2. Fraktion ging bei 210°/0.1 Torr über. Zähes gelbes Öl, das sofort kristallisierte. Aus Essigester Schmp. 220°; 4.5-Di-*n*-propyl-imidazonon-(2), Schmp. 216°<sup>13)</sup>.

b) Aus 29 g Butyroin und 60 g Urethan in 100 ccm DMF nach 2 (15 Stdn.). Im Vorlauf etwa 14 g Butyroin. Hauptfraktion Sdp.<sub>0.01</sub> 138–142°. Ausb. 15.5 g (46% d.Th., bezogen auf umgesetztes Butyroin ca. 90% d.Th.).

c) Aus 53 g Butyroin und 44 g Carbamidsäurechlorid in 400 ccm Benzol nach 4b. Destillation: Vorlauf 70–130°/0.05 Torr (ca. 6 g); Hauptfraktion 140–170°/0.05 bis 0.35 Torr (Badtemperatur 160–202°). Hellgelbes Öl. Ausb. 44.5 g (71% d.Th.). Bei wiederholter Destillation Sdp.<sub>0.2</sub> 149°. Auch bei längerem Stehenlassen keine Kristallisation.

$C_9H_{15}O_2N$  (169.2) Ber. C 63.9 H 8.9 N 8.3 Gef. C 63.7 H 9.0 N 8.0

4.5-Diisopropyl-oxazonon-(2): a) Aus 29 g Isobutyroin und 80 g Urethan in 100 ccm DMF nach 2 (15 Stdn.). Sdp.<sub>0.02</sub> 128–133°. Gelbliches Öl, das rasch kristallisierte. Ausb. 15.5 g (46% d.Th.). Nach zweimaligem Umkrist. aus Methanol Schmp. 128°; weiße Plättchen.

$C_9H_{15}O_2N$  (169.2) Ber. C 63.9 H 8.9 N 8.3 Gef. C 64.1 H 8.8 N 8.0

b) Aus 18.5 g Isobutyroin und 10.3 g Carbamidsäurechlorid in 350 ccm Benzol nach 4a. Nach Einengen der Ätherlösung auf ca. 60 ccm und Aufbewahren im Eisschrank schieden sich 6.5 g weiße Kristalle aus, die noch mit eiskaltem Äther gewaschen wurden. Schmp. 140°. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand destilliert. Sdp.<sub>0.06</sub> 150°. Öl, das kristallisierte. Schmp. 136°. Ausb. 6 g. Gesamtausb. 12.5 g (58% d.Th.).

Ber. O 18.9 Gef. C 63.9 H 8.9 N 8.5 O 19.4

<sup>13)</sup> A. Basse u. H. Klinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1220 [1898]; 4.5-Diisopropyl-imidazonon-(2), Schmp. > 295°.

4.5-Di-*n*-butyl-oxazolon-(2): Aus 10.5 g Valeroin und 4.8 g Carbamidsäurechlorid in 200 ccm Benzol nach 4a. Sdp.<sub>0.01</sub> 166–167°. Gelbes Öl, Ausb. 5 g (42% d.Th.).

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N (197.3) Ber. C 67.0 H 9.7 N 7.1 Gef. C 66.7 H 9.8 N 6.9

4.5-Diisobutyl-oxazolon-(2): Aus 20 g Isovaleroin und 9 g Carbamidsäurechlorid in 230 ccm Benzol nach 4a. Destillation: Vorlauf 5 g Isovaleroin; Hauptfraktion Sdp.<sub>0.2</sub> 172–174°. Gelbliches zähflüssiges Öl. Ausb. 11 g (64%, bezogen auf umgesetztes Isovaleroin).

Gef. C 66.8 H 9.6 N 7.0

4.5-Di-*n*-amyl-oxazolon-(2): Aus 13 g Capronoin und 6 g Carbamidsäurechlorid nach 4a. Sdp.<sub>0.02</sub> 160–162°. Zähes gelbes Öl. Ausb. 2.5 g (17% d.Th.).

C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N (225.3) Ber. C 69.3 H 10.3 N 6.2 Gef. C 69.7 H 10.4 N 5.8

4.5-Di-*n*-hexyl-oxazolon-(2): Aus 14 g Önanthoin und 5 g Carbamidsäurechlorid nach 4a. Sdp.<sub>0.02</sub> 162°. Gelber Sirup. Ausb. 3 g (19% d.Th.).

C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N (253.4) Ber. C 71.1 H 10.7 N 5.5 Gef. C 71.2 H 10.8 N 6.1

4.5-Di-*n*-heptyl-oxazolon-(2): Aus 7.5 g Capryloin und 3 g Carbamidsäurechlorid nach 4a. Sdp.<sub>0.005</sub> 167°. Ausb. 4 g (50% d.Th.).

C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>N (281.4) Ber. C 72.6 H 11.1 N 5.0 Gef. C 73.7 H 11.1 N 5.5

4.5-Di-*n*-nonyl-oxazolon-(2): Aus 25 g Caprinoin und 7 g Carbamidsäurechlorid nach 4a. Fraktion vom Sdp.<sub>0.02</sub> 205–245° aufgefangen. Ausb. 11 g (41% d.Th.). Bei wiederholter Destillation Sdp.<sub>0.02</sub> 220–222°. Gelber zäher Sirup.

C<sub>21</sub>H<sub>39</sub>O<sub>2</sub>N (337.6) Ber. C 74.7 H 11.7 N 4.2 Gef. C 75.2 H 11.5 N 4.0

5-Äthyl-4-phenyl-oxazolon-(2): Aus 56 g α-Hydroxy-butyrophenon und 35 g Carbamidsäurechlorid in 200 ccm Äther nach 4b. Sdp.<sub>0.005</sub> 134–144°. Hellgelber Sirup, der sofort kristallisierte. Ausb. 20 g (49% d.Th.). Aus Benzol umkristallisiert, Schmp. 128°.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N (189.2) Ber. C 69.8 H 5.9 N 7.4 Gef. C 69.3 H 6.1 N 7.2

5-*n*-Propyl-4-phenyl-oxazolon-(2): Aus 23 g α-Hydroxy-valerophenon und 16 g Carbamidsäurechlorid in 200 ccm Benzol nach 4a. Sdp.<sub>0.01</sub> 180–185°. Ausb. 20 g (94% d.Th.). Umkrist. aus Methanol, Schmp. 135°.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N (203.2) Ber. C 70.9 H 6.5 N 6.9 Gef. C 70.2 H 6.5 N 7.7

5-*n*-Butyl-4-phenyl-oxazolon-(2): Aus 54 g α-Hydroxy-caprophenon und 30 g Carbamidsäurechlorid in 400 ccm Benzol nach 4b. Sdp.<sub>0.01</sub> 186°. Ausb. 25 g (41% d.Th.).

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N (217.3) Ber. C 71.9 H 7.0 N 6.5 Gef. C 72.2 H 7.5 N 6.0

5-*n*-Octyl-4-phenyl-oxazolon-(2): Aus 35 g α-Hydroxy-caprinophenon und 16 g Carbamidsäurechlorid in 300 ccm Benzol nach 4b. Sdp.<sub>0.01</sub> 193°. Ausb. 17 g (44% d.Th.).

C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N (273.4) Ber. N 5.1 Gef. N 5.4

4.5-Diphenyl-oxazolon-(2): a) Aus 26.5 g Benzoin und 57 g Urethan in 3 Stdn. nach 1. Ausb. 27 g (91% d.Th.).

b) Aus 21 g Benzoin und 45 g Urethan in 300 ccm DMF (6 Stdn.) nach 2. Ausb. 22 g (93% d.Th.).

c) Aus 10.5 g Benzoin, 23 g Urethan und 5 g konz. Schwefelsäure nach 3 (3 Stdn.). Ausb. 6 g (51% d.Th.).

d) Aus 40 g Benzoin und 15 g Carbamidsäurechlorid in 600 ccm Benzol nach 4a. Ausb. 36 g (84% d.Th.).

e) Aus 10 g Benzoin-*N,N*-dimethyl-carbammat, 19 g Ammoniumacetat, 100 ccm Eisessig und 6 ccm Acetanhydrid in 6 Stdn. nach 5. Ausb. 8 g (95% d.Th.). Glänzende Nadelchen aus Methanol, Schmp. 211°.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N (237.3) Ber. C 75.9 H 4.7 N 5.9 Gef. C 75.9 H 4.7 N 6.2

5-Phenyl-4-[*p*-methoxy-phenyl]-oxazolon-(2): Aus 12.5 g *p*-Methoxy-benzoin und 4.4 g Carbamidsäurechlorid in 100 ccm Benzol nach 4a. Ausb. 10 g (71% d.Th.). Zweimal aus Methanol umkrist., Schmp. 212°.

$C_{16}H_{13}O_3N$  (267.3) Ber. C 71.9 H 4.9 N 5.2  $CH_3O$  11.6  
Gef. C 72.0 H 5.2 N 5.5  $CH_3O$  12.0

4.5-Bis-[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-oxazolon-(2): Aus 9.3 g 3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethoxy-benzoin und 11 g Urethan in 80 ccm DMF nach 2 (5 Stdn.). Ausb. 7.5 g (75% d.Th.). Nadeln aus Methanol, Schmp. 214–215°.

$C_{21}H_{23}O_5N$  (417.1) Ber. C 60.4 H 5.6 N 3.4  $CH_3O$  44.7  
Gef. C 60.2 H 5.7 N 3.6  $CH_3O$  45.3

4.5-Bis-[*o*-chlor-phenyl]-oxazolon-(2): Aus 9 g *o,o'*-Dichlor-benzoin und 14 g Urethan in 80 ccm DMF nach 2 (8 Stdn.). Ausb. 5.5 g (57% d.Th.). Aus Methanol umkrist., Schmp. 195°.

$C_{15}H_9O_2NCl_2$  (306.1) Ber. N 4.6 Cl 23.2 Gef. N 4.6 Cl 22.3

5-Phenyl-4-[*p*-dimethylamino-phenyl]-oxazolon-(2): Aus 7.5 g *p*-Dimethylamino-benzoin und 15 g Urethan in 5 Stdn. nach 1. Ausb. 3.5 g (42% d.Th.). Aus Butylacetat farblose Kristalle, die an der Luft rasch eine gelbgrüne Farbe annehmen. Schmp. 204° (Zers.), Verfärbung ab 170°.

$C_{17}H_{18}O_2N_2$  (280.3) Ber. C 72.8 H 5.8 N 10.0 Gef. C 72.5 H 5.6 N 9.9

5-Phenyl-4-[*p*-diäthylamino-phenyl]-oxazolon-(2): Aus 8.5 g *p*-Diäthylamino-benzoin und 21 g Urethan in 2 Stdn. nach 1. Ausb. 4 g (43% d.Th.). Nach dreimaligem Umkrist. aus Methanol farblose Kristalle, die an der Luft rasch gelb werden. Schmp. 208° (Zers.), Verfärbung ab 170°.

$C_{19}H_{20}O_2N_2$  (308.3) Ber. C 74.0 H 6.5 N 9.1 Gef. C 73.9 H 6.4 N 9.2

4.5-Di-[pyridyl-(2)]-oxazolon-(2): Aus 11 g  $\alpha$ -Pyridoin und 22 g Urethan in 16 Stdn. nach 2 (80 ccm DMF). Nach eintägigem Stehenlassen Abscheidung leuchtend roter Kristalle. Schmp. 210°. Ausb. 4.8 g (41% d.Th.). Tiefrote glänzende Nadeln aus Butanol, Schmp. 219°.

4.5-Tetramethylen-imidazolon-(2): Aus 20 g Cyclohexanolon und 90 g Urethan in 150 ccm DMF nach 2 (30 Stdn.). Ausb. 11 g (46% d.Th.). Farblose Kristalle, im UV-Licht blaue Fluoreszenz. Schmp. 346°.

$C_7H_{10}ON_2$  (138.2) Ber. N 20.3 Gef. N 20.3

#### B. 3.4.5-Trisubstituierte Oxazolone-(2)

##### 1. Alkylierung und Acylierung von *N*-unsubstituierten Oxazolonen-(2)

3-Methyl-4.5-di-*n*-propyl-oxazolon-(2): a) Aus 9 g 4.5-Di-*n*-propyl-oxazolon-(2), gelöst in 100 ccm Methanol, durch eintägiges Stehenlassen mit einem Überschuß an äther. Diazomethanolösung. Aufarbeitung durch direkte Destillation. Sdp.<sub>0.01</sub> 110–114°. Ausb. 5 g (51% d.Th.).

b) 9.6 g Dipropylloxazolon wurden mit 19 g Dimethylsulfat bei  $p_H$  8–9 in wäßrigem Aceton methyliert. Aufarbeitung durch Verdünnen mit Wasser, Ausäthern und Destillieren. Sdp.<sub>0.6</sub> 132–136°. Ausb. 7 g (68% d.Th.). Dünflüssiges gelbes Öl.

$C_{10}H_{17}O_2N$  (183.2) Ber. C 65.5 H 9.4 N 7.6 Gef. C 66.6 H 9.4 N 7.6

3-Methyl-4.5-diphenyl-oxazolon-(2): a) 11 g 4.5-Diphenyl-oxazolon-(2) wurden mit 300 ccm *n*-NaOH versetzt und dann solange Aceton zugegeben, bis vollständige Auflösung eintrat. Zu der Lösung wurden unter kräftigem Rühren gleichzeitig bei 40° 19 g Dimethylsulfat und 100 ccm *n*-NaOH zugetropft und schließlich noch 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich Kristalle ab. Ausb. 10.5 g (90% d.Th.).

b) 5 g Diphenylloxazolon wurden in 20 ccm Methanol suspendiert und mit überschüssiger äther. Diazomethanolösung versetzt. Rasche Auflösung. Nach 4stdg. Stehenlassen wurden die Lösungsmittel abdestilliert. Ausb. 5 g (94% d.Th.).

c) 4 g 3-Acetyl-4.5-diphenyl-oxazolon-(2) wurden in 50 ccm Methanol gelöst und mit überschüssiger äther. Diazomethanolösung 1 Tag stehengelassen. Die

Lösungsmittel wurden abgedampft und der Rückstand destilliert. Sdp.<sub>0.04</sub> 195–215°. Zäher gelblicher Sirup, der beim Anreiben mit Methanol sofort kristallisierte. Ausb. 2.8 g (78% d.Th.). Aus Methanol farblose Nadeln. Schmp. 96°.

$C_{16}H_{13}O_2N$  (251.3) Ber. N 5.6 Gef. N 6.0

2-Methoxy-4.5-diphenyl-oxazol: 5 g 4.5-Diphenyl-oxazol-(2) und 6 g Silberoxyd wurden mit 12 g Methyljodid 8 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, anschließend mit Äther versetzt, vom Unlöslichen abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand destilliert. 1. Fraktion: Sdp.<sub>0.01</sub> 125–142°. Ausb. 3.3 g (62% d.Th.).

$C_{16}H_{13}O_2N$  (251.3) Ber. C 76.5 H 5.2 N 5.6  $CH_3O$  12.5

Gef. C 76.7 H 5.8 N 5.1  $CH_3O$  10.4

Die Verbindung wurde identifiziert durch Vergleich mit einem aus 2-Chlor-4.5-diphenyl-oxazol dargestellte Produkt<sup>13)</sup> (Schmp. 44°): beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösungen entstand in beiden Fällen das 4.5-Diphenyl-oxazol-(2). Das 3-Methyl-4.5-diphenyl-oxazol-(2) gibt diese Reaktion nicht.

2. Fraktion: Sdp.<sub>0.01</sub> 160–172°. Ausb. 0.9 g.

$C_{16}H_{13}O_2N$  (251.3) Gef. C 77.0 H 5.2 N 5.2  $CH_3O$  3.4

3-Benzyl-4.5-diphenyl-oxazol-(2): In eine Lösung von 9 g 4.5-Diphenyl-oxazol-(2) in 100 ccm *n* NaOH und 100 ccm Aceton wurden bei 40–50° unter kräftigem Rühren 12 g Benzylchlorid eingetropft und dann noch 3 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Es wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und nach Trocknen das Lösungsmittel abgedampft. Die zurückbleibende zähe Masse kristallisierte nach längerem Stehenlassen mit wäbr. Ammoniak. Ausb. 4.8 g (41% d.Th.). Aus Methanol umkrist., Schmp. 100°.

$C_{22}H_{17}O_2N$  (327.4) Ber. C 80.7 H 5.2 N 4.3 Gef. C 80.9 H 5.3 N 4.4

4.5-Di-*n*-propyl-3-acetyl-oxazol-(2): Durch 3stdg. Kochen von 30 g 4.5-Di-*n*-propyl-oxazol-(2) mit 14 g Pyridin und 150 ccm Acetanhydrid unter Rückfluß. Aufarbeitung durch direkte Destillation. Sdp.<sub>0.02</sub> 86–87°, Sdp.<sub>0.002</sub> 70°. Ausb. 24 g (64% d.Th.). Leicht gelbes, dünnflüssiges Öl.

$C_{11}H_{17}O_3N$  (211.3) Ber. C 62.5 H 8.1 N 6.6 Acetyl 20.0

Gef. C 62.2 H 8.4 N 6.7 Acetyl 20.8

3-Acetyl-4.5-diphenyl-oxazol-(2): Durch 3stdg. Erhitzen zum Sieden von 10 g 4.5-Diphenyl-oxazol-(2) mit 80 ccm Acetanhydrid und Eingießen in Wasser. Ausb. 10 g (85% d.Th.). Aus Äthanol umkrist., Schmp. 139°.

$C_{17}H_{13}O_3N$  (279.3) Ber. C 73.1 H 4.7 N 5.0 Acetyl 15.5

Gef. C 73.1 H 5.0 N 5.2 Acetyl 15.9

Beim Übergießen mit wäbr. Ammoniak fand rasch Auflösung statt; beim Ansäuern fiel quantitativ 4.5-Diphenyl-oxazol-(2) aus.

3-Chloracetyl-4.5-diphenyl-oxazol-(2): Aus 5 g 4.5-Diphenyl-oxazol-(2) und 5.9 g Chloracetylchlorid durch 3stdg. Kochen. Aus Äthanol umkrist., Schmp. 155°. Ausb. 6 g (91% d.Th.).

$C_{17}H_{12}O_3NCl$  (313.8) Ber. N 4.5 Cl 11.3 Gef. N 4.7 Cl 12.5

3-Benzoyl-4.5-diphenyl-oxazol-(2): Aus 5 g 4.5-Diphenyl-oxazol-(2) und 20 ccm Benzoylchlorid durch 2stdg. Kochen. Umkrist. aus Äthanol, Schmp. 178°. Ausb. 4.8 g (67% d.Th.).

$C_{22}H_{15}O_3N$  (341.4) Ber. N 4.1 Gef. N 4.5

3-Acetyl-5-phenyl-4-[*p*-dimethylamino-phenyl]-oxazol-(2): Durch 2stdg. Kochen von 2 g 5-Phenyl-4-[*p*-dimethylamino-phenyl]-oxazol-(2) mit 30 ccm Acetanhydrid und Eingießen in Wasser. Aus 50-proz. Essigsäure umkrist., Schmp. 147°; farblose Nadeln, die an der Luft langsam grünlich wurden. Ausb. 1.5 g (55% d.Th.).

$C_{19}H_{18}O_3N_2$  (322.4) Ber. C 70.8 H 5.6 N 8.7 Acetyl 13.4

Gef. C 70.3 H 5.6 N 9.2 Acetyl 13.4

## 2. Direkte Synthesen

Propionoin-carbanilat: 23 g Propionoin und 23 g Phenylisocyanat wurden mit einigen Tropfen Pyridin bei Zimmertemperatur stengelassen, die nach 2 Tagen abgeschiedenen Kristalle abgesaugt und zweimal aus Essigester umkrist.; Schmp. 121°. Ausb. 14 g (42% d.Th.).

$C_{13}H_{17}O_3N$  (235.3) Ber. C 66.4 H 7.3 N 6.0 Gef. C 66.7 H 7.5 N 6.3

4.5-Diäthyl-3-phenyl-oxazolon-(2): Durch 3stdg. Kochen von 13.7 g vorst. Verbindung mit 80 ccm Acetanhydrid und Eingießen in Wasser. Ausb. 8.5 g (64% d.Th.). Aus 50-proz. Essigsäure umkrist., Schmp. 96.5°.

$C_{15}H_{15}O_2N$  (217.3) Ber. C 71.9 H 7.0 N 6.5 Gef. C 71.3 H 6.9 N 6.8

Butyroin-carbanilat: Durch 5stdg. Kochen von 50 g Butyroin, 41.5 g Phenylisocyanat und 1 ccm Pyridin in 150 ccm Benzol. Lösungsmittel abdestilliert und Rückstand aus Essigester umkrist., Schmp. 132°. Ausb. 61 g (67% d.Th.).

$C_{15}H_{21}O_3N$  (263.3) Ber. C 68.4 H 8.0 N 5.3 Gef. C 68.6 H 7.8 N 5.8

4.5-Di-*n*-propyl-3-phenyl-oxazolon-(2): Durch 3stdg. Kochen von 10 g vorst. Verbindung mit 75 ccm Acetanhydrid, Eingießen in Wasser, Ausäthern und Destillieren. Sdp.<sub>0.06</sub> 152°. Schwach gelbes Öl, das in der Vorlage fest wird. Ausb. 7.8 g (84% d.Th.). Aus Äthanol/Wasser umkrist., Schmp. 50.5°.

$C_{15}H_{19}O_2N$  (245.3) Ber. N 5.7 Gef. N 6.0

Butyroin-*N*-benzyl-carbamat: Aus 10 g Butyroin und 10 g Benzylisocyanat durch 2stdg. Erwärmen mit etwas Pyridin auf dem siedenden Wasserbad und zweimaliges Umkristallisieren der entstandenen Kristallmasse aus Äthanol. Ausb. 17 g (88% d.Th.). Schmp. 133–134°.

$C_{16}H_{23}O_3N$  (277.4) Ber. C 69.3 H 8.4 N 5.1 Gef. C 69.2 H 8.4 N 5.6

4.5-Di-*n*-propyl-3-benzyl-oxazolon-(2): Durch 2stdg. Kochen von 17 g vorst. Verbindung mit 50 ccm Eisessig, Eingießen in Wasser, Neutralisieren, Ausäthern und Destillieren. Sdp.<sub>0.001</sub> 148–156°. Ausb. 13 g (82% d.Th.). Hellgelbes Öl, das nach einiger Zeit kristallisierte. Schmp. ca. 40°.

$C_{18}H_{21}O_2N$  (259.4) Ber. C 74.1 H 8.2 N 5.4 Gef. C 73.9 H 7.8 N 5.5

*N,N'*-*p*-Phenylene-bis-[carbamidsäure-butyroinester]: Aus 57.5 g Butyroin, 35.2 g *p*-Phenylendiisocyanat und 1 ccm Pyridin durch 4stdg. Kochen in 140 ccm Benzol. Ausb. 72 g (81% d.Th.). Umkrist. aus Butanol, Schmp. 181°.

$C_{24}H_{36}O_6N_2$  (448.6) Ber. C 64.3 H 8.1 N 6.2 Gef. C 64.1 H 8.3 N 6.8

1.4-Bis-[4.5-di-*n*-propyl-oxazolon-(2)-yl-(3)]-benzol: Aus 54 g vorst. Verbindung durch 2stdg. Kochen mit 300 ccm Äthanol und 50 g konz. Schwefelsäure. Ausb. 45 g (91% d.Th.). Dreimal aus Petroläther unter Zusatz von A-Kohle umkrist., Schmp. 132°.

$C_{24}H_{32}O_4N_2$  (412.5) Ber. C 69.9 H 7.8 N 6.8 Gef. C 69.6 H 7.9 N 7.2

4.5-Di-*n*-butyl-3-cyclohexyl-oxazolon-(2): 34.5 g Valeroïn wurden mit 27.5 g Cyclohexylisocyanat und 1 ccm Pyridin in 100 ccm Benzol 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, dann das Benzol abdestilliert und der verbliebene Rückstand mit 200 ccm Äthanol und 50 g konz. Schwefelsäure 1 Stde. gekocht. Aufarbeitung durch Eingießen in Wasser, Ausäthern und Destillieren. Die Fraktion vom Sdp.<sub>0.05</sub> 136–146° wurde abgetrennt; bei wiederholter Destillation Sdp.<sub>0.01</sub> 115–119°. Gelbes Öl. Ausb. 22.5 g (40% d.Th.).

$C_{17}H_{29}O_2N$  (279.4) Ber. C 73.1 H 10.5 N 5.0 Gef. C 73.2 H 10.9 N 4.7

4.5-Di-*n*-butyl-3-phenyl-oxazolon-(2): 34 g Valeroïn und 24 g Phenylisocyanat wurden in Gegenwart von etwas Pyridin bei Zimmertemperatur 1 Tag stengelassen, dann noch 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 40 ccm Acetanhydrid 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt; Aufarbeitung wie vorstehend beschrieben. Sdp.<sub>0.005</sub> 142–146°. Gelbes Öl. Ausb. 25 g (46% d.Th.).

$\alpha$ -Hydroxy-butyrophenon-carbanilat: Aus 50 g  $\alpha$ -Hydroxy-butyrophenon, 58 g Phenylisocyanat und 1 ccm Pyridin durch 3stdg. Kochen in 100 ccm Benzol.

Ausb. 43 g (50% d.Th.). Seidenglänzende Nadelchen aus Methanol. Schmp. 164°. Lit.<sup>19)</sup> 162–163°.

5-Äthyl-3.4-diphenyl-oxazolon-(2): Aus 41 g vorst. Verbindung durch 3stdg. Kochen mit 160 g Eisessig und Einrühren in Eiswasser. Ausb. 35 g (91% d.Th.). Harte farblose Würfel aus Methanol, Schmp. 121°.

$C_{17}H_{16}O_2N$  (265.3) Ber. C 77.0 H 5.7 N 5.3 Gef. C 76.8 H 5.8 N 5.5

3.4.5-Triphenyl-oxazolon-(2): a) Nach McCombie<sup>3)</sup> aus Benzoin und Phenylisocyanat über Benzoin-carbanilat. Ausb. 90% (bez. auf Benzoin-carbanilat).

b) Aus 15 g Benzoin, 57 g *N*-Phenylurethan und 2 ccm Pyridin durch 12stdg. Kochen in 150 ccm DMF. Nach Einrühren in Eiswasser wurde die abgeschiedene zähe Masse langsam fest. Ausb. 10 g (76% d.Th.).

c) 14 g Benzoylchlorid wurden langsam zu einer Suspension von 7 g Natriumazid in 150 ccm DMF unter kräftigem Rühren zugetropft (dabei leichte Gelbfärbung und schwache Erwärmung) und dann, nach Zugabe von 20 g Benzoin und  $\frac{1}{2}$  ccm Pyridin, langsam auf 50° erwärmt und 2 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Schließlich wurde noch 1 Stde. zum Sieden erhitzt und danach das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Durch fraktionierte Kristallisation (Äthanol) neben 4 g Benzil 3 g Triphenyloxazolon (10% d.Th., bezogen auf Benzoin). Aus Butylacetat oder Äthanol Schmp. 211°. Lit.<sup>3)</sup> Schmp. 210°.

Benzoin-*N*-benzyl-carbamate: Aus 10 g Benzoin und 6.6 g Benzylisocyanat durch  $\frac{1}{2}$ stdg. Erwärmen auf 110–120° in Gegenwart von etwas Pyridin. Ausb. 8 g (50% d.Th.). Aus Benzol oder Methanol umkrist., Schmp. 188°.

$C_{22}H_{19}O_3N$  (345.4) Ber. N 4.1 Gef. N 3.9

3-Benzyl-4.5-diphenyl-oxazolon-(2): Aus 7 g vorst. Verbindung und 150 ccm Eisessig durch 2stdg. Kochen und Eingießen in Eiswasser. Ausb. 5.5 g (83% d.Th.). Schmp. und Misch-Schmp. (s. Verbindung auf S. 1759) 100°.

4.5-Diphenyl-3- $\beta$ -naphthyl-oxazolon-(2): Aus 7 g Benzoin und 35 g *N*- $\beta$ -Naphthylurethan durch 20stdg. Kochen in 100 ccm DMF und Eingießen in Wasser. Die abgesaugten Kristalle wurden mit Äthanol ausgekocht (zurück bleibt Dinaphthylharnstoff) und die alkoholische Lösung langsam eingedampft. Als 1. Fraktion 6 g (52% d.Th.) Oxazolon, danach noch 10 g Naphthylurethan. Schmp. 195–196°.

$C_{19}H_{17}O_2N$  (363.4) Ber. N 3.9 Gef. N 4.2

*p*-Methoxy-benzoin-carbanilat: Aus 20 g *p*-Methoxy-benzoin und 12 g Phenylisocyanat durch 2stdg. Kochen in 150 ccm Benzol. Ausb. 29 g (97% d.Th.). Umkrist. aus Äthanol, Schmp. 209°.

$C_{22}H_{19}O_4N$  (361.4) Ber. N 3.9  $CH_3O$  8.5 Gef. N 3.9  $CH_3O$  8.8

3.5-Diphenyl-4-[*p*-methoxy-phenyl]-oxazolon-(2): Aus 16 g vorst. Verbindung durch 2stdg. Kochen mit 150 ccm Äthanol und 30 g konz. Schwefelsäure. Ausb. 13 g (85% d.Th.). Aus Äthanol umkrist., Schmp. 161°.

$C_{22}H_{17}O_3N$  (343.4) Ber. N 4.1 Gef. N 4.3

*p*-Dimethylamino-benzoin-carbanilat: Aus 23 g *p*-Dimethylamino-benzoin und 21 g Phenylisocyanat durch 1stdg. Kochen in 150 ccm Benzol. Ausb. 31 g (91% d.Th.). Umkrist. aus Äthanol, Schmp. 211°.

$C_{23}H_{22}O_3N_2$  (374.4) Ber. N 7.5 Gef. N 7.7

3.5-Diphenyl-4-[*p*-dimethylamino-phenyl]-oxazolon-(2): Aus 16 g vorst. Verbindung wie vorstehend beschrieben. Ausb. 13 g (85% d.Th.). Umkrist. aus Äthanol, Schmp. 245°.

$C_{23}H_{20}O_2N_2$  (356.4) Ber. N 7.9 Gef. N 8.1

Die verwendeten  $\alpha$ -Hydroxyalkyl-phenyl-ketone wurden aus den entsprechenden Bromketonen auf einfache Weise durch Kochen mit Dimethylformamid/Wasser dargestellt:

<sup>19)</sup> T. I. Temnikova u. E. F. Afanas'eva, J. allg. Chem. 11, 70 [1941]; C. A. 35, 6580 [1941].

$\alpha$ -Hydroxy-butyrophenon: Aus 169 g  $\alpha$ -Brom-butyrophenon durch 12stdg. Kochen unter Rückfluß mit 133 g Wasser in 375 g DMF (durch Destillation mit Benzol von Aminen befreit). Aufarbeitung durch Eingießen in Wasser, Ausäthern und Destillieren. Sdp.<sub>12</sub> 130–132°; Lit.<sup>19)</sup> Sdp.<sub>12</sub> 131.5–132.5°. Ausb. 91 g (75% d.Th.).

$\alpha$ -Hydroxy-valerophenon: Aus 101 g  $\alpha$ -Brom-valerophenon durch 20stdg. Kochen mit 90 g Wasser in 250 ccm DMF. Sdp.<sub>0.05</sub> 80°. Ausb. 60 g (80% d.Th.).

$\alpha$ -Hydroxy-caprophenon: Aus 107 g  $\alpha$ -Brom-caprophenon durch 14stdg. Kochen mit 87 g Wasser in 240 ccm DMF. Sdp.<sub>0.01</sub> 84°. Gelbes Öl. Ausb. 54 g (67% d.Th.).

$C_{12}H_{16}O_2$  (192.3) Ber. C 75.0 H 8.4 Gef. C 75.1 H 8.4

$\alpha$ -Hydroxy-caprinophenon: Aus 56 g  $\alpha$ -Brom-caprinophenon durch 20stdg. Kochen mit 44 g Wasser in 300 ccm DMF. Sdp.<sub>0.01</sub> 115°. Ausb. 35 g (78% d.Th.). Gelbes Öl.

$C_{16}H_{24}O_2$  (248.4) Ber. C 77.4 H 9.7 Gef. C 77.1 H 9.5

## 251. Rudolf Gompper: Untersuchungen in der Azolreihe II<sup>1)</sup>: Darstellung und Eigenschaften von Oxazolthionen-(2)

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

(Eingegangen am 21. April 1956)

Oxazolone-(2) lassen sich mittels Phosphorpentasulfids in Oxazolthione-(2) überführen, deren Eigenschaften, Alkylierung und Acylierung beschrieben werden. Bei der Entschwefelung mittels Raney-Nickels entstehen *N*-substituierte  $\alpha$ -Formaminoketone, die sich zu *N*-substituierten Imidazolen umsetzen lassen.

Oxazolthione-(2) bzw. 2-Mercapto-oxazole sind unseres Wissens mit Ausnahme der Benzoxazolthione-(2) noch nicht bekannt. Für ihre Darstellung läßt sich im Prinzip wieder das in der I. Mitteil.<sup>1)</sup> angegebene Schema heranziehen, indem man einfach X–CO–Y durch X–CS–Y ersetzt. Bei der praktischen Durchführung zeigte es sich jedoch, daß  $\alpha$ -Hydroxyketone mit Thiourethan (Thiocarbaminsäure-*O*-äthylester) infolge dessen Zersetzlichkeit<sup>2)</sup> nicht reagieren und daß eine Umsetzung mit Scfölen entweder nicht erfolgt oder aber in anderer Richtung verläuft; beim Erhitzen von Benzoin mit Phenylsenfölbildete sich beispielsweise Benzanilid. Auch die Umsetzung von Benzoin mit *N,N*-Dimethyl-thiocarbaminsäurechlorid in Gegenwart von Pyridin führte nicht zum Erfolg.

Wir beschränkten uns deshalb auf die Behandlung der in der I. Mitteil.<sup>1)</sup> beschriebenen Oxazolone-(2) mit Phosphorpentasulfid in Xylol, die im allgemeinen mit sehr guten Ausbeuten verlief (Tafel 1).

Die Umwandlung des 4,5-Di-[pyridyl-(2)]-oxazolons-(2) in das Thion gelang trotz wiederholter Versuche nicht.

Die Oxazolthione-(2) sind farblose oder höchstens schwach gelbe Verbindungen, die in reinem Zustande nahezu geruchlos sind. Sie zeigen ebenso wie

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: R. Gompper, Chem. Ber. 89, 1748 [1956], vorstehend.

<sup>2)</sup> H. Debus, Liebigs Ann. Chem. 72, 18 [1849].