

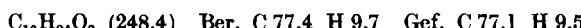
$\alpha$ -Hydroxy-butyrophenon: Aus 169 g  $\alpha$ -Brom-butyrophenon durch 12stdg. Kochen unter Rückfluß mit 133 g Wasser in 375 g DMF (durch Destillation mit Benzol von Aminen befreit). Aufarbeitung durch Eingießen in Wasser, Ausäthern und Destillieren. Sdp.<sub>12</sub> 130–132°; Lit.<sup>19</sup>)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



$\alpha$ -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.



## 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 (Thiocarbamidsäure-*O*-äthylester) infolge dessen Zersetzunglichkeit<sup>2)</sup> nicht reagieren und daß eine Umsetzung mit Senfölen entweder nicht erfolgt oder aber in anderer Richtung verläuft; beim Erhitzen von Benzoin mit Phenylsenföl bildete sich beispielsweise Benzalid. Auch die Umsetzung von Benzoin mit *N,N*-Dimethyl-thiocarbamidsäurechlorid 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].

Tafel 1. Oxazolthione-(2) aus Oxazolonen-(2)

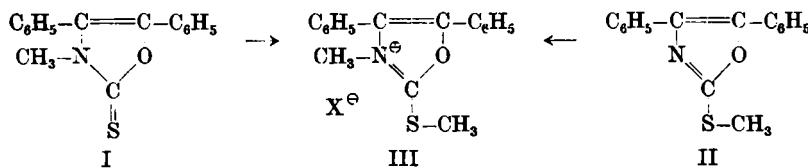
Oxazolthion-(2)	Schmp.°	Sdp.°/Torr
4.5-Di- <i>n</i> -propyl-.....	—	185—190/0.1
4.5-Di- <i>n</i> -propyl-3-phenyl-.....	89	—
4.5-Diphenyl-.....	256	—
3-Methyl-4.5-diphenyl-.....	188	—
3.4.5-Triphenyl-.....	229	—
4.5-Diphenyl-3- $\beta$ -naphthyl-.....	232	—
3.5-Diphenyl-4-[ <i>p</i> -dimethylamino-phenyl]-...	218	—

die Oxazolone-(2) im UV-Licht eine blaue, besonders im alkalischen Medium sehr intensive Fluoreszenz. Sie sind etwas lichtempfindlich: die Zersetzung macht sich durch Gelbfärbung, Klebrigwerden der Kristalle und durch unangenehmen Geruch bemerkbar. Die Löslichkeit der Oxazolthione entspricht etwa derjenigen der Oxazolone; in wässrigen Alkalien ist sie erwartungsgemäß beträchtlich größer.

### Reaktionen der Oxazolthione-(2)

Die Frage nach der Struktur der Oxazolthione (2-Thion-2.3-dihydro-oxazole oder 2-Mercapto-oxazole) soll in der III. Mitteil. im Zusammenhang mit der Besprechung der Spektren dieser Verbindungen behandelt werden.

Das reaktive Verhalten der Oxazolthione entspricht im wesentlichen dem anderer *N*-mono- bzw. *N,N*-disubstituierter Thioamide. So führt die Alkylierung der 3-unsubstituierten Verbindungen mit Dimethylsulfat/Alkali oder Alkylhalogenid/Alkali zu 2-Alkylmercapto-oxazolen, die sich deutlich von den isomeren, durch Umsetzung von 3-Alkyl-oxazolonen-(2) mit Phosphorpentasulfid dargestellten 3-Alkyl-oxazolthionen-(2) unterscheiden. Durch Quaternierung mit Dimethylsulfat gelangt man, von beiden Verbindungsklassen ausgehend, zu identischen Salzen (III), deren Struktur damit gleichzeitig sichergestellt ist:



Theoretisch besonders interessant ist die Umsetzung der Oxazolthione-(2) mit Methyljodid in Gegenwart von Silberoxyd: aus 4.5-Diphenyl-oxazolthion-(2) wurde nach diesem Verfahren das 2-Methylmercapto-oxazol II erhalten. Im Gegensatz zu den entsprechenden Reaktionen der Oxazolone-(2)<sup>1</sup>) verläuft also bei den Oxazolthionen die Methylierung mit Dimethylsulfat/Natronlauge und die mit Methyljodid/Silberoxyd gleich. Dieses Verhalten steht im Widerspruch zu einer von N. Kornblum<sup>3</sup>) aufgestellten Regel, nach der bei der Umsetzung der Natriumsalze tautomerer bzw. potentiell tauto-

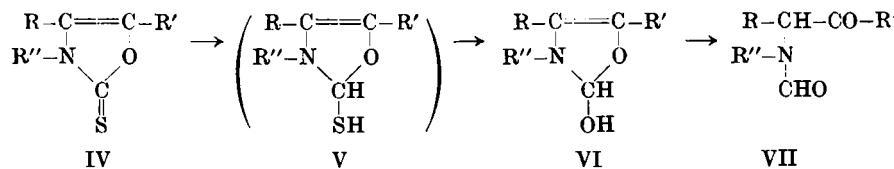
<sup>3</sup>) N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood u. D. C. Iffland, J. Amer. chem. Soc. 77, 6269 [1955].

merer Systeme (die Anionen sind dabei selbstverständlich durch mesomere Grenzstrukturen wiederzugeben) mit Alkylhalogeniden bevorzugt das nucleophilste Atom ( $S_N2$ -Typus), bei derjenigen der Silbersalze dagegen das elektro-negativste ( $S_N1$ -Typus) in Reaktion treten soll. Im obigen Falle hätte dem-nach hauptsächlich das 3-Methyl-oxazolthion-(2) entstehen müssen (Elektronegativität N = 3.0, S = 2.5). Bei der Alkylierung der Oxazolone-(2) ist die Kornblumsche Regel streng erfüllt, obwohl die Elektronegativitätsdifferenz von O und N ebenfalls 0.5 Einheiten beträgt. Wir beabsichtigen, das besondere Verhalten der Gruppierung  $-\text{NH}-\text{CS}-$  an weiteren Beispielen zu studieren.

Eine Acylierung der Oxazolthione-(2) durch Erhitzen mit Säurechloriden oder -anhydriden gelingt nicht. Nach Schotten-Baumann läßt sich jedoch aus 4,5-Diphenyl-oxazolthion-(2) das 2-Benzoylmercapto-4,5-diphenyl-oxazol darstellen.

Beim Versuch der Dehydrierung des 4,5-Diphenyl-oxazolthions-(2) mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung oder mit Jod wurde nur das 4,5-Diphenyl-oxazolon-(2) erhalten. Ähnlich lieferte die Oxydation von 2-Mercapto-4,5-diphenyl-oxazol mit Perhydrol in Eisessig/Acetanhydrid nur ein Gemisch von 4,5-Diphenyl-oxazolon-(2) und Benzil. Die Schwierigkeiten, aus 4,5-disubstituierten Oxazolthionen-(2) die Oxazolyl-disulfide darzustellen, dürften ihren Grund zu einem großen Teil darin haben, daß die Thione wie Oxazole oder Imidazolone-(2) von Oxydationsmitteln mehr oder minder leicht unter Ringaufspaltung angegriffen werden. Es gelingt deshalb z. B. auch nur im Falle sehr stabiler Oxazole (Triphenyloxazol) mit Hilfe von Persäuren die N-Oxyde darzustellen<sup>4)</sup>.

Die Entschwefelung N-substituierter Oxazolthione-(2) (IV) mittels eines großen Überschusses an Raney-Nickel in Alkohol verläuft nach folgendem Schema:



Die von uns erwarteten  $\Delta^4$ -Oxazoline (V:H statt SH) konnten in keinem Falle isoliert werden. Der Reaktionsverlauf läßt sich so erklären, daß das 2-Mercapto-oxazolin V durch im Alkohol oder im Raney-Nickel enthaltenes Wasser (es wurde nicht mit absolutem Äthanol gearbeitet) rasch in das 2-Hydroxy-oxazolin VI bzw. in das dazu isomere  $\alpha$ -Formaminoketon VII übergeht. Die Umsetzung hat Parallelen in der Bildung von Tetrahydro-2-hydroxy-4-oxo-5,5-pentamethylen-imidazol aus 5,5-Pentamethylen-2-thiohydantoin beim Erhitzen mit Raney-Nickel in Äthanol<sup>5)</sup> und der von Hexahydro-4,6-dioxo-5-äthyl-5-phenyl-2-äthoxy-pyrimidin aus 5-Äthyl-5-phenyl-2-thiobarbitursäure mittels W1-Raney-Nickels<sup>6)</sup> (zum Reaktionsmechanismus vergl. l. c.<sup>7)</sup>).

<sup>4)</sup> R. Gompper u. J. Ruf, unveröffentlichte Versuche.

<sup>5)</sup> H. C. Carrington, C. H. Vasey u. W. S. Waring, J. chem. Soc. [London] 1953, 3105.

<sup>6)</sup> W. R. Boon, H. C. Carrington, N. Greenhalgh u. C. H. Vasey, J. chem. Soc. [London] 1954, 3263.

<sup>7)</sup> W. B. Whalley, E. L. Anderson, F. Du Gan, J. W. Wilson u. G. E. Ullyot, J. Amer. chem. Soc. 77, 745 [1955].

Die Frage nach der Möglichkeit eines tautomeren Gleichgewichtes zwischen VII und VI kann an Hand der UV- und IR-Spektren beantwortet werden. Aus den UV-Spektren (Tafel 2) geht hervor, daß das *N*-Desyl-form-

Tafel 2. UV-Spektren

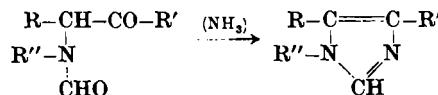
	$\lambda_{\text{max}} (\text{m}\mu)$	$\log \epsilon$
Desoxybenzoin <sup>8)</sup> .....	241	3.95
	280	3.08
	323	2.19
<i>N</i> -Desyl-formanilid <sup>9)</sup> .....	242	4.20
	285	3.15
	320	2.56
3.4.5-Triphenyl-oxazolon-(2) <sup>10)</sup>	288	4.20
<i>cis</i> -Stilben <sup>9)</sup> .....	278	3.97

<sup>8)</sup> in Methanol

anilid (VII:  $\text{R}, \text{R}', \text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$ ) zum überwiegenden Teil als VII vorliegt, da sich die Form VI, wenn sie in einer wesentlichen Menge im Gleichgewicht vorhanden wäre, auf Grund ihrer Stilbengruppierung, deren erste Hauptbande im ähnlich gebauten 3.4.5-Triphenyl-oxazolon-(2) deutlich hervortritt, durch eine Änderung des Kurvencharakters (Desoxybenzoin  $\rightarrow$  Stilben) bemerkbar gemacht hätte. Diese Aussage wird ergänzt durch das IR-Spektrum des *N*-Desyl-formanilids (in KBr)<sup>10)</sup>, das die beiden CO-Gruppen von VII als starke Banden bei  $1693$  und  $1669 \text{ cm}^{-1}$ , jedoch keine Anzeichen für das Vorhandensein einer HO-Gruppe erkennen läßt.

Daß  $\alpha$ -Formaminoketone praktisch ausschließlich in der Form VII vorliegen, erklärt sich zwanglos daraus, daß für eine Umlagerung von VII in VI ein Energieaufwand von  $20-30 \text{ kcal/Mol}$  notwendig sein dürfte<sup>11)</sup>. Selbst in der Benzimidazol-Reihe<sup>12)</sup> scheinen Strukturen wie VI nicht stabil zu sein, obwohl dort die C=C-Doppelbindung und damit auch die HO-Gruppe durch den aromatischen Ring fixiert sind.

Die  $\alpha$ -Formaminoketone VII lassen sich ohne Schwierigkeiten mittels Ammoniumformiats/Ameisensäure<sup>13)</sup> oder Formamids<sup>14)</sup> in *N*-substituierte Imidazole überführen, womit gleichzeitig auch ihre Struktur bewiesen ist. Man



kann Entschwefelung und Ringschluß zu den Imidazolen miteinander verbinden, wenn man die Oxazolthione in Formamid mit Raney-Nickel einige

<sup>8)</sup> H. Ley u. H. Wingchen, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 501 [1934].

<sup>9)</sup> B. Arends, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1941 [1931].

<sup>10)</sup> Für die Aufnahme sei Hrn. Dipl.-Chem. K.-G. Kottenhahn herzlich gedankt.

<sup>11)</sup> Vergl. F. Klages, Lehrbuch der Organ. Chemie, Bd. II, S. 376 (Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1954).

<sup>12)</sup> Vergl. J. B. Wright, Chem. Reviews **48**, 466 [1951].

<sup>13)</sup> D. Davidson, M. Weiss u. M. Jelling, J. org. Chemistry **2**, 328 [1937].

<sup>14)</sup> Vergl. H. Bredereck u. G. Theilig, Chem. Ber. **86**, 88 [1953].

Zeit auf 100° erwärmt, vom Nickel abfiltriert und dann zum Sieden erhitzt. Die von uns dargestellten  $\alpha$ -Formaminoketone und Imidazole sind in Tafel 3 zusammengefaßt:

Tafel 3.  $\alpha$ -Formaminoketone und Imidazole

$\alpha$ -Formaminoketon	Schmp. <sup>o</sup>	Imidazol	Schmp. <sup>o</sup>
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -desyl-formamid .....	..	1-Methyl-4,5-diphenyl. <sup>15)</sup>	158–159
<i>N</i> -Desyl-formanilid <sup>16)</sup> .....	105	1,4,5-Triphenyl. <sup>16)</sup> .....	181
<i>N</i> -Desyl- <i>N</i> - $\beta$ -naphthyl-formamid .....	142	4,5-Diphenyl-1- $\beta$ -naphthyl-	139–141
<i>N</i> -Phenyl- <i>N</i> -[octanon-(5)-yl-(4)]-formamid .....	–	–	–

Herrn Prof. Dr. H. Bredereck bin ich für die Unterstützung und sein Interesse an dieser Arbeit, den Herren cand. chem. H. Herlinger und cand. chem. W. Jentzsch für ihre wertvolle experimentelle Mithilfe sehr zu Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche

Die folgenden Oxazolthione-(2) wurden aus den Oxazolonen-(2)<sup>1)</sup> durch Kochen mit Phosphorpentasulfid in Xylol unter Rückfluß dargestellt (starkes Rühren ist notwendig). Es wurde heiß dekantiert und der Rückstand dann noch mehrfach mit Xylol ausgekocht. Die Ausbeuten hängen stark vom Reinheitsgrad des Pentasulfids ab (Umkristallisieren aus CS<sub>2</sub>).

4,5-Di-*n*-propyl-oxazolthion-(2): Aus 15 g 4,5-Di-*n*-propyl-oxazolon-(2) und 30 g P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> in 300 ccm Xylol (10 Stdn.). Sdp.<sub>0,1</sub> 185–190°. Gelbes Öl. Ausb. 10 g (62% d.Th.).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ONS (185.3) Ber. N 7.6 S 17.3 Gef. N 8.0 S 16.9

4,5-Di-*n*-propyl-3-phenyl-oxazolthion-(2): Aus 9 g 4,5-Di-*n*-propyl-3-phenyl-oxazolon-(2) und 18 g P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> in 180 ccm Xylol (10 Stdn.). Nach Abdestillieren des Xylols bis auf 10–15 ccm Ausscheidung von Kristallen. Lange schwach gelbe Nadeln aus Diisopropyläther. Schmp. 89°. Ausb. 5 g (53% d.Th.).

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>ONS (261.4) Ber. C 68.9 H 7.3 N 5.4 S 12.3  
Gef. C 68.5 H 7.1 N 5.8 S 11.9

4,5-Diphenyl-oxazolthion-(2): Aus 40 g 4,5-Diphenyl-oxazolon-(2) und 80 g P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> in 700 ccm Xylol (12 Stdn.). Fast farblose Kristalle aus Methanol. Schmp. 256°. Ausb. 33 g (77% d.Th.).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ONS (253.3) Ber. C 71.1 H 4.4 N 5.5 S 12.6  
Gef. C 70.8 H 4.3 N 5.6 S 12.6

3-Methyl-4,5-diphenyl-oxazolthion-(2): Aus 16 g 3-Methyl-4,5-diphenyl-oxazolon-(2) und 32 g P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> in 1 l Xylol (13 Stdn.). Ausb. 12 g (75% d.Th.). Aus Methanol umkrist., Schmp. 188°.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ONS (267.4) Ber. C 71.9 H 4.9 N 5.2 S 12.0  
Gef. C 71.5 H 4.9 N 5.6 S 11.7

3,4,5-Triphenyl-oxazolthion-(2): Aus 10 g 3,4,5-Triphenyl-oxazolon-(2) und 20 g P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> in 180 ccm Xylol (16 Stdn.). Ausb. 9.5 g (90% d.Th.). Aus Butylacetat unter Zusatz von A-Kohle umkrist., Schmp. 229°.

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>ONS (329.4) Ber. C 76.6 H 4.6 N 4.3 S 9.7 Gef. C 76.7 H 4.5 N 4.4 S 9.5

<sup>15)</sup> L. Hunter u. J. A. Marriott, J. chem. Soc. [London] 1941, 785.

<sup>16)</sup> A. E. Everest u. H. McCombie, J. chem. Soc. [London] 99, 1750, 1751 [1911].

4.5-Diphenyl-3- $\beta$ -naphthyl-oxazolthion-(2): Aus 9 g 4.5-Diphenyl-3- $\beta$ -naphthyl-oxazolthion-(2) und 20 g  $P_2S_5$  in 300 ccm Xylol (12 Stdn.). Ausb. 5.5 g (59% d. Th.). Zweimal aus Xylol umkrist., feine farblose Nadelchen, Schmp. 232°.

$C_{26}H_{17}ONS$  (397.5) Ber. N 3.7 S 8.4 Gef. N 3.5 S 8.2

3.5-Diphenyl-4-[*p*-dimethylamino-phenyl]-oxazolthion-(2): Aus 13 g 3.5-Diphenyl-4-[*p*-dimethylamino-phenyl]-oxazolthion-(2) und 19 g  $P_2S_5$  in 300 ccm Xylol (10 Stdn.). Ausb. 4 g (30% d. Th.). Aus Xylol umkrist., Schmp. 218°.

$C_{23}H_{20}ON_2S$  (372.5) Ber. N 7.5 S 8.6 Gef. N 7.5 S 8.6

#### Alkylierung und Acylierung von *N*-unsubstituierten Oxazolthionen-(2)

4.5-Diphenyl-2-methylmercapto-oxazol: a) Eine Lösung von 10 g 4.5-Diphenyl-oxazolthion-(2) in 400 ccm Aceton wurde mit 14.8 g Dimethylsulfat und 80 ccm 6*n*NaOH versetzt, unter Röhren  $1\frac{1}{2}$  Stde. auf 50° und dann noch 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen wurde die leichtere Acetonschicht abgetrennt, das Aceton zum größten Teil abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, mit Essigsäure neutralisiert, ausgeäthert und nach Trocknen destilliert. Sdp.<sub>0.1</sub> 182 bis 186°. Ausb. 6.5 g (69% d. Th.). Gelblicher, zäher Sirup, der nach Anreiben mit Methanol kristallisierte. Farblose Kristalle, Schmp. 65° (aus Methanol-Wasser).

b) Durch 8stdg. Kochen von 3.2 g Diphenyloxazolthion und 6 g Silberoxyd mit 15 g Methyljodid unter Rückfluß, Verdünnen mit Äther, Filtrieren und Eindampfen. Der zurückbleibende Sirup wurde rasch fest; aus Methanol-Wasser umkrist., Schmp. 65° (Misch-Schmp. mit Prod. von a) keine Depression). Ausb. 3.3 g (98% d. Th.).

$C_{16}H_{15}ONS$  (267.3) Ber. C 71.9 H 4.9 N 5.2 S 12.0 Gef. C 71.9 H 5.0 N 5.3 S 11.5

3-Methyl-4.5-diphenyl-2-methylmercapto-oxazolium-perchlorat: a) Aus 5 g vorst. Verbindung, 30 ccm Dimethylsulfat und 20 ccm Nitrobenzol durch 8stdg. Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad. Das Reaktionsgemisch wurde nach Zugabe von Wasser mit Äther ausgeschüttelt, die wässrige Schicht in eine Natriumperchlorat-Lösung eingerührt und der Niederschlag aus Wasser umkrist.; Ausb. 3 g (42% d. Th.), Schmp. 198°.

b) Aus 5 g 3-Methyl-4.5-diphenyl-oxazolthion-(2), wie unter a) beschrieben. Ausb. 6 g (84% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 198°.

$C_{17}H_{16}ONS]ClO_4$  (381.9) Ber. N 3.7 Gef. N 3.5

4.5-Diphenyl-2-benzylmercapto-oxazol: In eine Lösung von 8 g 4.5-Diphenyl-oxazolthion-(2) in 50 ccm Aceton und 200 ccm *n*NaOH wurden bei 45° 8 g Benzylchlorid unter Röhren eingetropft und dann noch 2 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert, der Äther abgedampft und der Rückstand destilliert. Sdp.<sub>0.005</sub> 225–228°; gelbes Öl, das rasch kristallisierte. Ausb. 7 g (65% d. Th.). Aus Äthanol umkrist., Schmp. 59°.

$C_{22}H_{17}ONS$  (343.5) Ber. C 76.9 H 5.0 N 4.1 S 9.3 Gef. C 76.9 H 4.8 N 4.3 S 9.0

4.5-Diphenyl-2-benzoylmercapto-oxazol: 4 g 4.5-Diphenyl-oxazolthion-(2) wurden in verd. NaOH gelöst und unter Röhren in der Kälte mit Benzoylchlorid versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Methanol umkrist.; Ausb. 4 g (71% d. Th.), feine farblose Nadeln; Schmp. 125°.

$C_{22}H_{15}O_2NS$  (357.4) Ber. C 73.9 H 4.2 N 3.9 S 9.0 Gef. C 73.9 H 4.3 N 4.3 S 8.7

#### $\alpha$ -Formaminoketone durch Entschwefelung von Oxazolthionen-(2)

##### Imidazole aus *N*-substituierten $\alpha$ -Formaminoketonen

*N*-Methyl-*N*-desyl-formamid: Aus 4 g 3-Methyl-4.5-diphenyl-oxazolthion-(2) und 13 g Raney-Nickel, das in 3 Portionen eingesetzt wurde, durch 6stdg. Kochen in 100 ccm Äthanol. Es wurde heiß dekantiert und der Rückstand dann noch zweimal mit Äthanol ausgekocht. Der nach Abdampfen des Äthanol verbliebene ölige Rückstand wurde destilliert. Sdp.<sub>0.05-0.1</sub> 160–180°. Ausb. 2.8 g (74% d. Th.).

$C_{16}H_{15}O_2N$  (253.3) Ber. N 5.5 Gef. N 5.7

1-Methyl-4.5-diphenyl-imidazol: Aus 2.1 g vorst. Verbindung durch 25stdg. Kochen mit einem Gemisch aus 30 g Ammoniumformiat und 15 ccm Formamid. Beim

Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser und Alkalisieren schied sich eine schmierige Masse ab, die abgetrennt und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wurde. Schmp. 158 bis 159°, Lit.<sup>15</sup>) 158°. Ausb. 1.5 g (77% d. Th.).

*N*-Desyl-formanilid: Aus 5 g 3.4.5-Triphenyl-oxazolthion-(2) und 10 g Raney-Nickel in 250 ccm Äthanol (6 Stdn.), anschließend nochmals 3 Stdn. mit 5 g Raney-Nickel. Ausb. 4.1 g (86% d.Th.). Zweimal aus Äthanol umkrist., Schmp. 105°; Lit.<sup>16</sup>) 105°.

1.4.5-Triphenyl-imidazol: Aus 3.8 g vorst. Verbindung durch 20stdg. Kochen mit 30 g Ammoniumformiat, Eingießen in Wasser, Ausäthern und Eindampfen. Ausb. 2 g (68% d. Th.). Umkrist. aus Äthanol, Schmp. 181°; Lit.<sup>16</sup>) 172°.

$C_{21}H_{16}N_2$  (296.4) Ber. C 85.1 H 5.4 N 9.5 Gef. C 85.5 H 5.4 N 9.3

*N*-Desyl-*N*-β-naphthyl-formamid: Aus 3 g 4.5-Diphenyl-3-β-naphthyl-oxazolthion-(2) und 10 g Raney-Nickel in 100 ccm Äthanol (6 Stdn.). Ausb. 1.7 g (58% d. Th.). Aus Äthanol umkrist., Schmp. 142°.

$C_{25}H_{19}O_2N$  (365.4) Ber. N 3.8 Formyl 7.9 Gef. N 4.2 Formyl 8.2

4.5-Diphenyl-1-β-naphthyl-imidazol: Durch 20stdg. Kochen von 1.5 g vorst. Verbindung mit 30 g Ammoniumformiat. Ausb. 1.2 g (85% d. Th.). Aus Benzol/Petroläther umkrist., Schmp. 139–141°.

$C_{25}H_{16}N_2$  (346.4) Ber. C 86.7 H 5.2 N 8.1 Gef. C 86.5 H 5.5 N 8.1

*N*-Phenyl-*N*-(octanon-(5)-yl-(4))-formamid: Durch 6stdg. Kochen von 2.8 g 4.5-Di-*n*-propyl-oxazolthion-(2) mit 10 g Raney-Nickel in 100 ccm Äthanol. Sdp.<sub>0.01</sub> 115°. Ausb. 1.3 g (49% d. Th.).

$C_{15}H_{21}O_2N$  (247.4) Ber. C 72.8 H 8.6 N 5.7 Gef. C 73.0 H 8.8 N 6.0

## 252. Margot Goehring und Kurt Niedenzu: Über Phosphor-Stickstoffverbindungen, I. Mitteil.: Zur Kenntnis der Amide der Phosphorsäure und der Thiophosphorsäure

[Aus der I. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 21. April 1956)

Verfahren zur Herstellung von Phosphoroxy-triamid,  $OP(NH_2)_3$ , sowie von alkylierten Amiden der Orthophosphorsäure und der Thiophosphorsäure und von Amiden der Phosphorsäureester werden beschrieben.

Bei der Umsetzung von Phosphorsäurechloriden mit verflüssigtem Ammoniak entstehen die entsprechenden Säureamide in ausgezeichneter Ausbeute. Wir konnten z. B. die Verbindungen s. S. 1769 erhalten.

Zur Aufarbeitung der Reaktionsansätze erwiesen sich drei verschiedene Verfahren als geeignet.

Wenn das gesuchte Amid in verflüssigtem Ammoniak schwer löslich war, lösten wir das gleichzeitig entstandene Ammoniumchlorid mit verflüssigtem Ammoniak aus dem Reaktionsprodukt heraus (Verf. I.).

War das gesuchte Amid in verflüssigtem Ammoniak und in organischen Lösungsmitteln wie z. B. Chloroform oder Alkoholen löslich, so verdampften wir das Ammoniak und extrahierten das Amid aus dem Reaktionsprodukt mit dem organischen Lösungsmittel (Verf. II.).