

RUDOLF GOMPPER

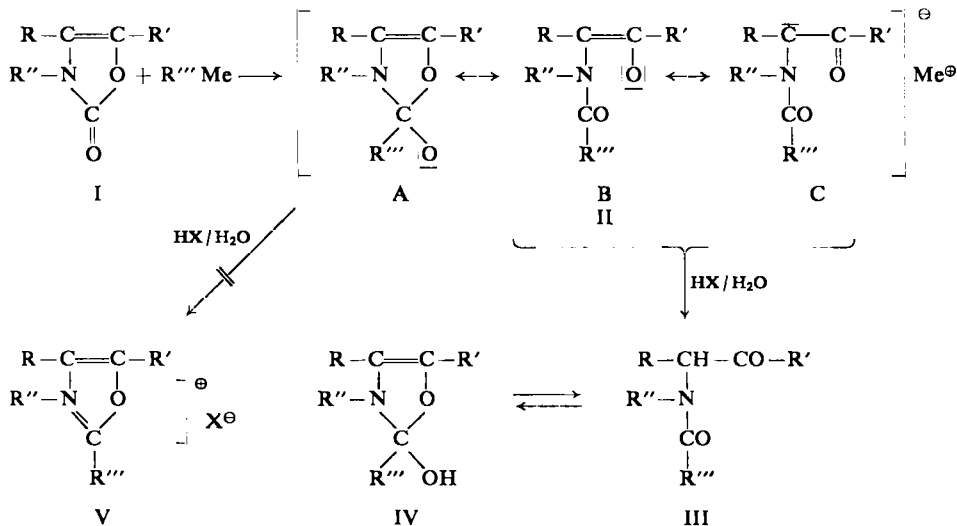
Untersuchungen in der Azolreihe, V¹⁾UMSETZUNGEN DER OXAZOLONE-(2) MIT
METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 10. Dezember 1956)

Durch Umsetzung der Oxazolone-(2) mit metallorganischen Verbindungen entstehen α -Acylamino-ketone; ihre Struktur wird an Hand der UV- und IR-Spektren diskutiert. Mittels starker Säuren können die *N*-substituierten α -Acylamino-ketone in quartäre Oxazoliumsalze übergeführt werden. Nach diesem Verfahren ist erstmals die Darstellung quartärer *N*-Phenyl-oxazoliumsalze möglich. Sowohl aus den α -Acylamino-ketonen als auch aus den quartären Oxazoliumsalzen lassen sich *N*-substituierte Imidazole gewinnen.

In der II. Mitteil. dieser Reihe²⁾ wurde die Darstellung *N*-substituierter α -Formamino-ketone aus Oxazolthionen-(2) mit Hilfe von Raney-Nickel und ihre Umsetzung zu in 2-Stellung unsubstituierten Imidazolen beschrieben. Die Synthese *N*-substituierter und *N*-unsubstituierter α -Acylamino-ketone (Formyl ausgenommen) und damit auch diejenige 2-substituierter Imidazole läßt sich dadurch verwirklichen, daß die Reduktion der Oxazolthione-(2) mittels Raney-Nickels durch eine solche der Oxazolone-(2)



Me = Li, MgBr

R, R', R''' = Alkyl, Aryl

R'' = H, Alkyl, Aryl

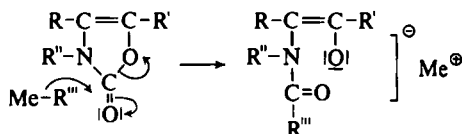
Die α -Acylamino-ketone III (s. Tab. 4) entstehen im allgemeinen in guten Ausbeuten.

1) IV. Mitteil.: R. GOMPPER und H. HERLINGER, Chem. Ber. **89**, 2825 [1956].

2) II. Mitteil.: R. GOMPPER, Chem. Ber. **89**, 1762 [1956].

mittels metallorganischer Verbindungen ersetzt wird. Bei Anwendung eines geringen Überschusses an metallorganischer Verbindung (Mol.-Verhältnis 1:1.1–1.5) verläuft die Reaktion gemäß vorstehendem Schema in der Folge I → II → III (zur Umsetzung der Benzoxazolone vgl. I. c.³⁾).

Der Grad der Beteiligung der verschiedenen Grenzstrukturen von II am mesomeren Gleichgewicht erhellt aus dem Befund, daß in keinem Falle ein quartäres Oxazoliumsalz V isoliert werden konnte. Das deutet darauf, daß die Grenzstruktur IIA für den Grundzustand von II kaum Bedeutung hat und daß die Umsetzungen der Oxazolone-(2) mit metallorganischen Verbindungen eher als nucleophile Substitutionen denn als nucleophile Additionen aufzufassen sind:



Der Grund für diesen Reaktionsablauf dürfte darin zu suchen sein, daß dem Enolatsauerstoff der Grenzstruktur IIB eine für die Ringbildung bzw. -stabilisierung zu geringe Nucleophilie zukommt. Ist diese Anschauung richtig, dann sollte es in der Imidazol- und Thiazol- Reihe möglich sein, mit metallorganischen Verbindungen zu quartären Imidazolium- und Thiazolium-Salzen (entsprechend V) zu gelangen. Mit Untersuchungen darüber haben wir begonnen.

N-Unsubstituierte Oxazolone-(2) (I: R''=H) setzen sich weniger glatt um als die N-substituierten, da einerseits die Substanzen sowie ihre sich bildenden Salze in Äther nahezu unlöslich sind, andererseits durch die Salzbildung eine negative Ladung an der Amidgruppe induziert wird, die den nucleophilen Angriff der metallorganischen Verbindung erschwert. Die Reaktionen verlaufen jedoch, wenn auch manchmal unvollständig, nach dem obigen Schema. Es gelang bis jetzt bei keiner der Umsetzungen, nennenswerte Mengen eines Oxazols (V: R''=H) mit Sicherheit nachzuweisen und damit eine Parallele zu der Bildung von Isoindolonen⁴⁾ aus Phthalimid und Grignard-Verbindungen aufzuzeigen. Dies schließt nicht unbedingt aus, daß kleine Anteile davon in den Reaktionsgemischen enthalten sein können; bei der in den meisten Fällen erforderlichen Aufarbeitung durch Hochvakuumdestillation ist ihr Nachweis allerdings schwierig.

Es muß an dieser Stelle auch darauf hingewiesen werden, daß die Isolierung der quartären Oxazoliumsalze V – falls sie gebildet würden – im Falle der 4,5-dialkyl-substituierten Verbindungen (V: R, R' = Alkyl) unmöglich wäre, da diese durch Wasser außerordentlich leicht gespalten werden. Darauf soll an späterer Stelle noch eingegangen werden. Da jedoch auch die stabileren Verbindungen V (R, R' = Phenyl) nicht aufgefunden werden konnten, dürfte die oben angeführte Verallgemeinerung gerechtfertigt sein.

In diesem Zusammenhang erhebt sich die Frage, ob die α -Acylamino-ketone III bis zu einem gewissen Grade in der Ringstruktur IV vorliegen (vgl. dazu I. c.²⁾). Die IR-Spektren der Verbindungen lassen, wie die Tab. 1 zeigt, in Übereinstimmung mit

³⁾ A. MUSTAFA, W. ASKER und O. H. HISHMAT, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5127 [1955].

⁴⁾ C. BÉIS, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **138**, 987 [1904]; C. **1904** I, 1446.

Tab. 1. IR-Spektren der α -Acylamino-ketone III (in KBr)⁵⁾

| R | R' | III R'' | R''' | ν NH | Frequenz (cm ⁻¹) ν >C=O | Amid I | Amid II |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|----------|--|--------|---------|
| C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | H | n-C ₄ H ₉ | 3280 | 1684 | 1638 | 1530 |
| C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | H | C ₆ H ₅ | 3220 | 1692 | 1635 | 1514 |
| C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | CH ₃ | C ₆ H ₅ | — | 1692 | 1629 | — |
| C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | — | 1689 | 1640 | — |

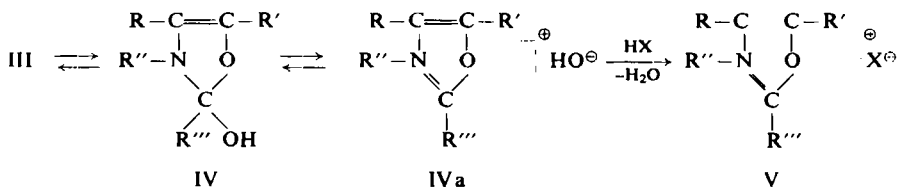
denen der α -Formamino-ketone²⁾ keine Anzeichen für die Struktur IV erkennen. Auch die UV-Spektren (s. Tab. 2) weisen darauf hin, daß das Gleichgewicht ganz auf der Seite von III liegt.

Tab. 2. UV-Spektren der α -Acylamino-ketone III (in Methanol)

| R | R' | III R'' | R''' | λ_{\max} (m μ) | log ϵ |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------|
| C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | H | C ₆ H ₅ | 241 | 4.35 |
| | | | | 320 | 2.64 |
| C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | CH ₃ | C ₆ H ₅ | 248 | 4.21 |
| | | | | 290*) | 3.09 |
| | | | | 320*) | 2.61 |
| C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 245 | 4.33 |

*) Als Schulter angedeutet.

Eine andere Frage ist die, ob nicht z. B. durch starke Säuren eine Umlagerung von III in IV erreicht werden könnte, wobei im Endeffekt, evtl. über die dem Carbinol IV entsprechende Ammoniumbase IVa, das quartäre Salz V zu erwarten wäre:



In der Benzimidazolreihe sind Umsetzungen dieser Art schon bekannt⁶⁾. Die Abbildung zeigt nun, daß eine solche Umlagerung mit anschließender Salzbildung in der Tat auch hier möglich ist: die UV-Spektren des *N*-Methyl-*N*-desyl-benzamids und des 3-Methyl-2.4.5-triphenyl-oxazolium-methylsulfats (jeweils in konz. Schwefelsäure) sind identisch, womit der Ringschluß bewiesen ist.

Präparativ sind die quartären Oxazoliumsalze V (s. Tab. 3) auf zwei Arten zugänglich:

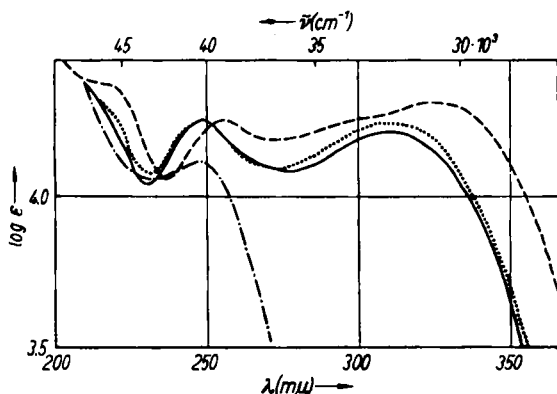
1. Auflösen der α -Acylamino-ketone III in konz. Schwefelsäure (bei R'' = H werden dabei Oxazole erhalten⁸⁾), Verdünnen mit Wasser und Eingießen in wäßrige Natriumperchloratlösung.

⁵⁾ Für die Aufnahme der Spektren sei Herrn Dipl. Chem. K.-G. KOTTENHAHN auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

⁶⁾ J. B. WRIGHT, Chem. Reviews **48**, 466 [1951].

⁷⁾ III. Mitteil.: R. GOMPPER und H. HERLINGER, Chem. Ber. **89**, 2816 [1956].

2. Versetzen der Lösung von III in Eisessig mit Perchlorsäure; die Salze kristallisieren nach einigem Stehenlassen aus.



UV-Absorptionsspektren

Triphenyl-oxazol -----, 3-Methyl-2.4.5-triphenyl-oxazolium-methylsulfat ,
 N-Methyl-N-desyl-benzamid ———, in konz. Schwefelsäure;
 N-Methyl-N-desyl-benzamid —.—.— in Methanol

Es ist bemerkenswert, daß das Absorptionsmaximum des Triphenylloxazols in konz. Schwefelsäure bei längeren Wellen liegt als das des 3-Methyl-2.4.5-triphenyl-oxazolium-methylsulfats (Abbild.); man hat hier also denselben hypsochromen Effekt der Methylgruppe wie beim 1-Methyl-4.5-diphenyl-imidazol und beim 3-Methyl-4.5-diphenyl-oxazol-(2) ⁷⁾.

Für die Umsetzung der dialkyl-substituierten α -Acylamino-ketone (III: R, R' = Alkyl) kommt nur die Methode 2 in Frage; beim Eingießen der schwefelsauren Lösungen dieser Verbindungen in Wasser erhält man stets wieder die Ausgangsprodukte zurück. Auch die nach 2 dargestellten entsprechenden Perchlorate (V: R, R' = Alkyl) gehen in Berührung mit Wasser unter hydrolytischer Ringöffnung fast momentan wieder in III über. Dieselbe Ringaufspaltung beobachtet man auch beim Versuch, die stabileren 4.5-diphenyl-substituierten Oxazolium-perchlorate aus Wasser umzukristallisieren. In jüngster Zeit haben D. G. OTT und Mitarbb.⁹⁾ ebenfalls auf die leichte Hydrolisierbarkeit quartärer Oxazoliumsalze aufmerksam gemacht.

Tab. 3. Quartäre Oxazoliumsalze aus N-substituierten α -Acylamino-ketonen

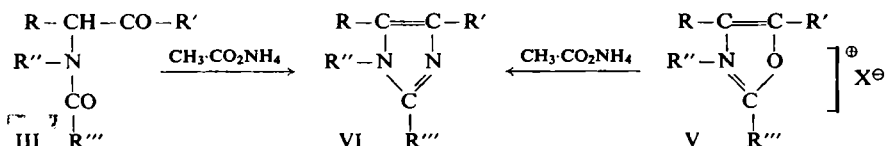
| Oxazolium-perchlorat | Schmp. ° |
|-------------------------------------|-------------|
| 4.5-Di-n-propyl-2-n-butyl-3-phenyl- | 130 |
| 4.5-Di-n-propyl-2.3-diphenyl- | 152 |
| 2-Methyl-3.4.5-triphenyl- | 259 |
| 3-Methyl-2.4.5-triphenyl- | 210 |
| 5-Äthyl-2.3.4-triphenyl- | 255 |
| 2.3.4.5-Tetraphenyl- | 337 (Zers.) |

Es ist nach den obigen Verfahren zum erstenmal möglich, quartäre 3-Phenyl-oxazoliumsalze darzustellen; diese Verbindungen sind durch Quaternierung der Oxazole prinzipiell nicht zu erhalten.

⁸⁾ R. H. WILEY, Chem. Reviews 37, 403 [1945].

⁹⁾ D. G. OTT, F. N. HAYES und V. N. KERR, J. Amer. chem. Soc. 78, 1941 [1956].

Die α -Acylamino-ketone III lassen sich durch Erhitzen mit Ammoniumacetat/Eisessig¹⁰⁾ in substituierte Imidazole VI umwandeln:



Analog gelangt man zu den Imidazolen VI auch ausgehend von den quartären Oxazoliumsalsen V. Dabei hat der Rest X^\ominus einen nicht unwesentlichen Einfluß: während aus 3-Methyl-2.4.5-triphenyl-oxazolium-methylsulfat (dargestellt aus Triphenyl-oxazol mit Dimethylsulfat) glatt das 1-Methyl-2.4.5-triphenyl-imidazol entstand, wurde aus dem entsprechenden *Perchlorat* unter Abspaltung der Methylgruppe das Triphenyl-oxazol erhalten (bei Variation der Reaktionsbedingungen gelingt allerdings auch hier die Synthese des Imidazols).

Die positive Ladung des Oxazolrings (verteilt auf N und C-2) in den quartären Salzen V ist offenbar dafür verantwortlich, daß diese wesentlich leichter in *N*-substituierte Imidazole übergehen als normale Oxazole in Imidazole. Die Folgerungen, die daraus für den Mechanismus der Überführung der Oxazole in Imidazole mittels Formamids¹¹⁾ zu ziehen sind, sollen in einer späteren Mitteil. Erwähnung finden.

Tab. 4. α -Acylamino-ketone und Imidazole

| α -Acylamino-keton | Imidazol |
|--|--|
| 4-Benzamino-octanon-(5) | 4.5-Di-n-propyl-2-phenyl- ¹⁴⁾ |
| 4-[<i>N</i> -Methyl-benzamino]-octanon-(5) | — |
| 4-[<i>N</i> -Phenyl-valeryl-amino]-octanon-(5) | — |
| 4-[<i>N</i> -Phenyl-benzamino]-octanon-(5) | 4.5-Di-n-propyl-1.2-diphenyl- |
| 5-[<i>N</i> -Phenyl-benzamino]-decanon-(6) | 4.5-Di-n-butyl-1.2-diphenyl- |
| 1-Phenyl-1-[<i>N</i> -phenyl-benzamino]-butanon-(2) | 4-Äthyl-1.2.5-triphenyl- |
| Valeryl-desyl-amin | 2-n-Butyl-4.5-diphenyl- |
| Benzoyl-desyl-amin ¹²⁾ | 2.4.5-Triphenyl- ¹²⁾ |
| <i>N</i> -Methyl-valeryl-desyl-amin | — |
| <i>N</i> -Methyl-benzoyl-desyl-amin | 1-Methyl-2.4.5-triphenyl- |
| — | 2-Methyl-1.4.5-triphenyl- ¹²⁾ |
| Benzoyl-desyl-anilin ¹³⁾ | 1.2.4.5-Tetraphenyl- ¹²⁾ |

Die aus Oxazolonen-(2) und metallorganischen Verbindungen erhaltenen α -Acylamino-ketone III und die daraus und aus quartären Oxazoliumsalsen V dargestellten Imidazole VI sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Aus 4.5-Di-n-propyl-3-phenyl-oxazolonen-(2) und Phenyl-Li wurde in einem Falle an Stelle des α -Acylamino-ketons in guter Ausbeute eine Verbindung erhalten, bei welcher es sich nach den Analysenwerten um das 4.5-Di-n-propyl-2.2.3-triphenyl- Δ^4 -oxazolin gehandelt haben könnte. Die eingehende Untersuchung dieser Substanz und der ihrer Bildung zugrundeliegenden Reaktionsweise steht noch aus. Dies gilt auch für die in relativ geringen Mengen durch Sekundärreaktionen der α -Acylamino-ketone mit überschüssiger metallorganischer Verbindung gebildeten Produkte.

¹⁰⁾ D. DAVIDSON, M. WEISS und M. JELLING, J. org. Chemistry 2, 328 [1938].

¹¹⁾ G. THEILIG, Chem. Ber. 86, 96 [1953].

¹²⁾ D. DAVIDSON, M. WEISS und M. JELLING, J. org. Chemistry 2, 326, 327 [1938].

¹³⁾ A. EVEREST und H. McCOMBIE, J. chem. Soc. [London] 99, 1748 [1911].

¹⁴⁾ K. BERNHAUER und R. HOFFMANN, J. prakt. Chem. 149, 321 [1937].

Herrn Prof. Dr. H. BREDERECK habe ich für das Interesse und die Unterstützung, die er dieser Arbeit zuteil werden ließ, sehr zu danken. Den Herren cand. chem. H. HERLINGER und cand. chem. W. JENTZSCH bin ich für ihre fleißige Mithilfe bei der Durchführung der Versuche zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

α -Acylamino-ketone aus Oxazolonen-(2)

4-Benzamino-octanon-(5): Zu einer Lösung von 7 g 4,5-Di-*n*-propyl-oxazolon-(2) in 100 ccm absol. Äther ließ man 10,5 g *Phenyl-Li* (Mol.-Verhältnis 1:3) in Äther langsam unter Rühren zutropfen und erhitzte das Gemisch dann unter Rückfluß 8 Stdn. zum Sieden. Aufarbeitung durch Zersetzen mit Eis/Salzsäure, Abtrennen der Ätherschicht, Trocknen mit Natriumsulfat, Verdampfen des Äthers und Vakuumdestillation des Rückstandes. Nach einem Vorlauf von Diphenyl wurde die Fraktion von 140–180°/0,02 Torr aufgefangen: gelber Sirup, Ausb. 4,5 g (44% d. Th.). Bei wiederholter Destillation Sdp._{0,01} 140–155°.

C₁₅H₂₁O₂N (247,3) Ber. C 72,8 H 8,6 N 5,7 O 12,9 Gef. C 72,3 H 8,7 N 6,2 O 12,9

Als zweite Fraktion, Sdp._{0,02} 190–205°, wurden 1,2 g (9% d. Th.) eines gelben Sirups erhalten, wahrscheinlich 5-Benzamino-4-phenyl-octanol-(4).

C₂₁H₂₇O₂N (325,4) Ber. C 77,5 H 8,4 N 4,3 Gef. C 77,1 H 8,4 N 4,5

4-[N-Methyl-benzamino]-octanon-(5): Aus 18,3 g 3-Methyl-4,5-di-*n*-propyl-oxazolon-(2) durch 8 stdg. Kochen mit 11 g *Phenyl-Li* (Mol.-Verhältnis 1:1,3) in Äther. Bei der Destillation des Ätherrückstandes wurde die Fraktion von 125–133°/0,01 Torr abgetrennt (Vorlauf Diphenyl) und nochmals destilliert: Sdp._{0,005} 128–130°. Gelbliches Öl; Ausb. 17,5 g (67% d. Th.).

C₁₆H₂₃O₂N (261,4) Ber. C 73,5 H 8,9 N 5,4 Gef. C 73,6 H 8,9 N 5,4

4-[N-Phenyl-valerylamino]-octanon-(5): Aus 18 g 4,5-Di-*n*-propyl-3-phenyl-oxazolon-(2) durch 5 stdg. Kochen mit *Butyl-MgBr* (aus 15 g *n*-Butylbromid und 2,5 g Mg) in Äther. Gelbliches Öl vom Sdp._{0,01} 160–165°. Ausb. 17 g (76% d. Th.).

C₁₉H₂₉O₂N (303,4) Ber. C 75,2 H 9,6 N 4,6 Gef. C 75,0 H 9,4 N 5,0

4-[N-Phenyl-benzamino]-octanon-(5): Aus 24,5 g 4,5-Di-*n*-propyl-3-phenyl-oxazolon-(2), gelöst in 250 ccm Äther, durch langsames Versetzen mit 90 ccm einer 1,36 *m* äther. Lösung von *Phenyl-Li* und 2 stdg. Erhitzen unter Rückfluß. Gelblicher Sirup vom Sdp._{0,02} 158–160°. Ausb. 26 g (79% d. Th.).

C₂₁H₂₅O₂N (323,4) Ber. C 78,0 H 7,8 N 4,3 Gef. C 77,5 H 7,6 N 4,8

5-[N-Phenyl-benzamino]-decanon-(6): Aus 23 g 4,5-Di-*n*-butyl-3-phenyl-oxazolon-(2) durch 1 stdg. Kochen mit 9,2 g *Phenyl-Li* in 300 ccm Äther. Zähes, gelbliches Öl vom Sdp._{0,006} 162–166°. Ausb. 20 g (68% d. Th.).

C₂₃H₂₉O₂N (351,5) Ber. C 78,6 H 8,3 N 4,0 Gef. C 78,6 H 8,3 N 4,0

1-Phenyl-1-[N-phenyl-benzamino]-butanon-(2): Aus 13,3 g 5-Äthyl-3,4-diphenyl-oxazolon-(2) durch 8 stdg. Kochen mit *Phenyl-MgBr* (aus 11,7 g Brombenzol und 1,75 g Mg) in Äther. Sehr zähes, gelbes Öl vom Sdp._{0,01} 165–175°. Ausb. 12 g (70% d. Th.).

C₂₃H₂₁O₂N (343,4) Ber. C 80,4 H 6,2 N 4,1 Gef. C 80,8 H 6,3 N 4,2

Valeryl-desyl-amin: Aus 10 g 4,5-Diphenyl-oxazolon-(2) durch 7 stdg. Kochen mit 6,2 g *n*-Butyl-*Li* in Äther. Sdp._{0,001} 165–170°. Ausb. 8 g (58% d. Th.).

C₁₉H₂₁O₂N (295,4) Ber. C 77,3 H 7,2 N 4,8 Gef. C 77,6 H 7,5 N 4,8

2.4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 180°.

Benzoyl-desyl-amin: Aus 16 g 4.5-Diphenyl-oxazon-(2) und 5.1 g *Phenyl-Li* durch dreitägiges Kochen in 200 ccm Äther, Zersetzen mit Eis/Salzsäure und Ausschütteln mit viel Äther. Das Reaktionsprodukt wurde destilliert: Sdp._{0,01} 185–215° (Vorlauf bei 80–100°: Diphenyl); gelbliches zähes Öl, das rasch kristallisierte. Aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. und Misch-Schmp. 137–138°, Lit.¹²⁾: 141° (korr.). Ausb. 13 g (69% d. Th.).

N-Methyl-valeryl-desyl-amin: Aus 5 g 3-Methyl-4.5-diphenyl-oxazon-(2) und 2.3 g *n-Butyl-Li* durch 6 stdg. Kochen in 150 ccm Äther. Bei der Vakuumdestillation wurde die Fraktion von 130–160°/0.005 Torr abgetrennt und nochmals destilliert: Sdp._{0,005} 150–155°; gelblicher Sirup. Ausb. 3.5 g (57% d. Th.).

C₂₀H₂₃O₂N (309.4) Ber. C 77.6 H 6.5 N 4.5 Gef. C 77.9 H 7.0 N 4.4

N-Methyl-benzoyl-desyl-amin: Aus 22 g 3-Methyl-4.5-diphenyl-oxazon-(2) und 8.1 g *Phenyl-Li* durch 1 stdg. Kochen der Lösung in 100 ccm Dioxan und 100 ccm Äther. Aufarbeitung durch Destillation; Sdp._{0,01} 190–210°; sehr zäher, gelber Sirup, der glasig erstarrte. Ausb. 18 g (62% d. Th.). Aus wenig Äthanol oder aus Methanol/Wasser umkristallisiert, Schmp. 109°.

Aus 15 g 3-Methyl-4.5-diphenyl-oxazon-(2) und *Phenyl-MgBr* (aus 15.6 g Brombenzol und 2.4 g Mg) wurde die Verbindung nach 8 stdg. Kochen in Äther in einer Ausb. von 10 g (51% d. Th.) erhalten.

C₂₂H₁₉O₂N (329.4) Ber. C 80.2 H 5.8 N 4.3 Gef. C 79.8 H 5.8 N 4.3

Benzoyl-desyl-anilin: Durch Versetzen einer Lösung von 2 g Triphenyl-oxazon-(2) in 100 ccm Dioxan mit *Phenyl-MgBr* in 100 ccm Äther (aus 2 g Brombenzol und 0.3 g Mg) und 1 stdg. Erhitzen unter Rückfluß. Der nach Verdampfen des Äthers verbliebene ölige Rückstand kristallisierte nach Anreiben mit Methanol. Umkristallisiert aus Methanol, Schmp. 148–149°, Lit.¹³⁾: 149°. Ausb. 1.8 g (68% d. Th.).

Imidazole aus α -Acylamino-ketonen und quartären Oxazoliumsalzen

4.5-Di-*n*-propyl-2-phenyl-imidazol: Aus 6.1 g 4-Benzamino-octanon-(5), 35 g Ammoniumacetat, 50 ccm Eisessig und 2 ccm Acetanhydrid durch 6 stdg. Erhitzen unter Rückfluß. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, die Lösung alkalisch gemacht und das ausgeschiedene schmierige Produkt zuerst aus Wasser/Methanol, dann aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 178°, Lit.¹⁴⁾: 175°. Ausb. 3.2 g (57% d. Th.).

4.5-Di-*n*-propyl-1.2-diphenyl-imidazol: a) Aus 10 g 4-[*N*-Phenyl-benzamino]-octanon-(5) durch 5 stdg. Erhitzen mit 40 g Ammoniumacetat und 20 ccm Eisessig unter Rückfluß. Aufarbeitung durch Eintropfen des abgekühlten Reaktionsgemisches unter Rühren in verd. Natronlauge. Ausb. 7 g (75% d. Th.).

b) Aus 5 g 4.5-Di-*n*-propyl-2.3-diphenyl-oxazolium-perchlorat (s. u.) durch 5 stdg. Erhitzen mit 50 g Ammoniumacetat, 50 ccm Eisessig und 10 ccm Acetanhydrid. Aufarbeitung wie unter a) beschrieben. Ausb. 2.5 g (67% d. Th.). Aus Methanol/Wasser (8:1) umkristallisiert, Schmp. 84–85°. Farblose Nadelchen.

C₂₁H₂₄N₂ (304.4) Ber. C 82.9 H 8.0 N 9.2 Gef. C 82.9 H 7.9 N 9.4

4.5-Di-*n*-butyl-1.2-diphenyl-imidazol: Aus 8 g 5-[*N*-Phenyl-benzamino]-decanon-(6) mit 40 g Ammoniumacetat und 40 ccm Eisessig in 5 Stdn. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, die Lösung mit Natronlauge neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Der nach Verdampfen des Äthers verbliebene Rückstand wurde destilliert. Sdp._{0,08} 162–168°. Schwach

braunes, zähes Öl, das langsam kristallisierte. Ausb. 5.3 g (70% d. Th.). Aus Methanol/Wasser umkristallisiert, Schmp. 56°.

$C_{23}H_{28}N_2$ (332.5) Ber. C 83.1 H 8.5 N 8.4 Gef. C 83.0 H 8.5 N 8.1

4-Äthyl-1.2.5-triphenyl-imidazol: Aus 6.4 g *5-Äthyl-2.3.4-triphenyl-oxazolium-perchlorat* (s. u.) mit 15 g Ammoniumacetat, 20 ccm Acetanhydrid und 100 ccm Eisessig in 3 Stdn. Aufarbeitung wie vorstehend beschrieben; der Ätherrückstand wurde aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 182°; farblose Nadeln. Ausb. 4 g (82% d. Th.).

$C_{23}H_{20}N_2$ (324.4) Ber. C 85.2 H 6.2 N 8.6 Gef. C 85.0 H 6.5 N 8.6

2-n-Butyl-4.5-diphenyl-imidazol: Aus 5 g *Valeryl-desyl-amin* durch 3 stdg. Erhitzen mit 50 ccm Formamid, Eingießen des Reaktionsgemisches in verd. Natronlauge und Umkristallisieren des Niederschlags aus Butylacetat. Ausb. 3 g (64% d. Th.). Schmp. 193°.

$C_{19}H_{20}N_2$ (276.4) Ber. C 82.6 H 7.3 N 10.1 Gef. C 82.3 H 7.2 N 10.3

2.4.5-Triphenyl-imidazol: Es wurde nach der Vorschrift von DAVIDSON und Mitarbb.¹²⁾ gearbeitet. Triphenyl-oxazol erleidet unter diesen Bedingungen keine Veränderung.

1-Methyl-2.4.5-triphenyl-imidazol: a) Aus 1.3 g *N-Methyl-benzoyl-desyl-amin* durch 5 stdg. Erhitzen mit 10 g Ammoniumacetat und 10 ccm Eisessig. Aufarbeitung wie vorstehend beschrieben. Aus Äthanol umkristallisiert, Ausb. 1.2 g (98% d. Th.). Farblose Kristalle.

b) Aus 5 g *3-Methyl-2.4.5-triphenyl-oxazolium-methylsulfat* (dargestellt aus Triphenyl-oxazol und Dimethylsulfat bei 100°, Schmp. 143–144°) durch 3 stdg. Erhitzen mit 20 g Ammoniumacetat und 10 ccm Eisessig. Ausb. 3.2 g (88% d. Th.).

$C_{22}H_{18}N_2$ (310.4) Ber. C 85.1 H 5.9 N 9.0 Gef. C 85.1 H 5.5 N 9.3

2-Methyl-1.4.5-triphenyl-imidazol: Aus 4.8 g *2-Methyl-3.4.5-triphenyl-oxazolium-perchlorat* (s. u.) durch 6 stdg. Erhitzen mit 30 g Ammoniumacetat, 50 ccm Eisessig und 10 ccm Acetanhydrid. Ausb. 2.9 g (80% d. Th.). Umkristallisiert aus Äthanol, Schmp. 197°, Lit.¹²⁾: 197°.

1.2.4.5-Tetraphenyl-imidazol: Aus 1.2 g *2.3.4.5-Tetraphenyl-oxazolium-perchlorat* (s. u.) durch 5 stdg. Erhitzen mit 10 g Ammoniumacetat und 20 ccm Eisessig. Ausb. 0.8 g (87% d. Th.). Aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 217–218°, Lit.¹²⁾: 221° (korr.).

Quartäre Oxazoliumsalze aus α -Acylamino-ketonen

4.5-Di-n-propyl-2-n-butyl-3-phenyl-oxazolium-perchlorat: Eine Lösung von 14 g *4-[N-Phenyl-valeryl-amino]-octanon-(5)* in 110 ccm Eisessig wurde mit 200 ccm 72-proz. Perchlorsäure versetzt, die nach kurzem Stehenlassen ausgeschiedene gelbliche Kristallmasse abgesaugt, mit Eisessig/Perchlorsäure gewaschen und aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 130°. Farblose Prismen. Ausb. 12 g (67% d. Th.).

$C_{19}H_{28}ON \cdot ClO_4$ (385.9) Ber. N 3.6 Gef. N 3.7

4.5-Di-n-propyl-2.3-diphenyl-oxazolium-perchlorat: Aus 5 g *4-[N-Phenyl-benzamino]-octanon-(5)*, 50 ccm Eisessig und 100 ccm Perchlorsäure wie vorstehend beschrieben. Ausb. 5 g (80% d. Th.). Aus Essigester/Benzol umkristallisiert, Schmp. 152°. Farblose Nadeln.

$C_{21}H_{24}ON \cdot ClO_4$ (405.9) Ber. N 3.5 Gef. N 3.4

Durch Auflösen der α -Acylamino-ketone in konz. Schwefelsäure, Eingießen in genügend Eiswasser (evtl. Beseitigen schmieriger Verunreinigungen durch etwas A-Kohle) und Versetzen mit Natriumperchloratlösung wurden folgende quartären Oxazoliumperchlorate erhalten:

2-Methyl-3.4.5-triphenyl-oxazolium-perchlorat: Aus 2 g *N-Desyl-acetanilid*¹³⁾. Ausb. 2 g (80% d. Th.). Aus Butylacetat/Dimethylformamid umkristallisiert, Schmp. 259°. Farblose Prismen.

$C_{22}H_{18}ON \cdot ClO_4$ (411.9) Ber. C 64.2 H 4.4 N 3.4 Gef. C 63.7 H 4.3 N 3.4

3-Methyl-2.4.5-triphenyl-oxazolium-perchlorat: Aus 1.8 g *N*-Methyl-benzoyl-desyl-amin. Ausb. 1.6 g (71 % d. Th.). Aus Butylacetat/Dimethylformamid umkristallisiert, Schmp. 210° (mit einem aus 3-Methyl-2.4.5-triphenyl-oxazolium-methylsulfat und Natriumperchloratlösung dargestellten Produkt keine Schmp.-Depression). Farblose Prismen.

$C_{22}H_{18}ON \cdot ClO_4$ (411.9) Ber. C 64.2 H 4.4 N 3.4 Gef. C 63.9 H 4.4 N 3.6

5-Äthyl-2.3.4-triphenyl-oxazolium-perchlorat: Aus 11 g 1-Phenyl-1-[*N*-phenyl-benzamino]-butanon-(2). Ausb. 10.4 g (76 % d. Th.). Aus Butylacetat/Dimethylformamid umkristallisiert, Schmp. 255°. Farblose Prismen.

$C_{23}H_{20}ON \cdot ClO_4$ (426.0) Ber. C 64.9 H 4.7 N 3.3 Gef. C 64.6 H 4.7 N 3.5

2.3.4.5-Tetraphenyl-oxazolium-perchlorat: Aus 2 g Benzoyl-desyl-anilin. Ausb. 2 g (83 % d. Th.). Aus Butylacetat/Dimethylformamid umkristallisiert, Schmp. 337° (Zers.). Farblose Nadeln.

$C_{27}H_{20}ON \cdot ClO_4$ (473.9) Ber. C 68.4 H 4.2 N 3.0 Gef. C 68.3 H 4.2 N 3.2

RUDOLF GOMPPER

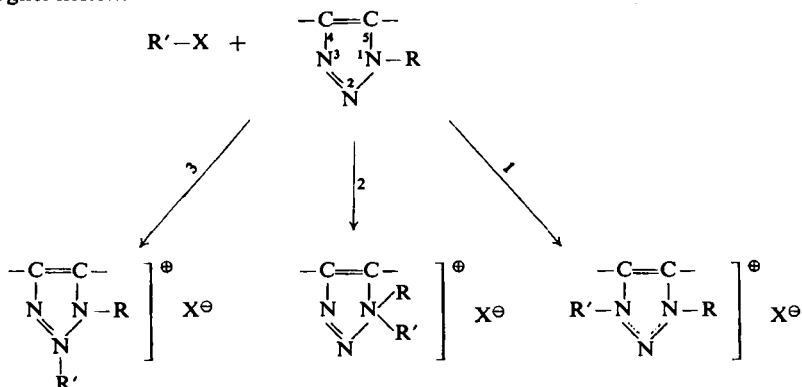
Untersuchungen in der Azolreihe, VI¹⁾

ZUM VERLAUF DER QUATERNIERUNG 1-SUBSTITUIERTER 4- UND 5-PHENYL-1.2.3-TRIAZOLE

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 10. Dezember 1956)

Durch Vergleich der bei der Quaternierung 1-substituierter 4- und 5-Phenyl-1.2.3-triazole entstehenden Salze läßt sich zeigen, daß die Reaktion jeweils am N-3 erfolgt. Die auf Grund der Untersuchungen von WILEY und MOFFAT²⁾ an 1-substituierten 1.2.3-Triazolen noch bestehende Möglichkeit einer Quaternierung am N-1 wird dadurch mit Sicherheit ausgeschlossen.

Für den Verlauf der Quaternierung 1-substituierter 1.2.3-Triazole³⁾ gibt es formal drei Möglichkeiten:



¹⁾ V. Mitteil.: R. GOMPPER, Chem. Ber. **90**, 374 [1957], vorstehend.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **77**, 1703 [1955].

³⁾ F. R. BENSON, Chem. Reviews **46**, 1 [1950].