

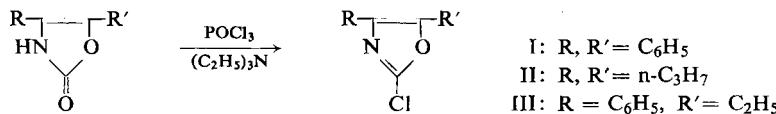
## RUDOLF GOMPPER und FRANZ EFFENBERGER

Untersuchungen in der Azolreihe, XI<sup>1)</sup>Synthese und Reaktionen der 2-Chlor-oxazole<sup>2)</sup>

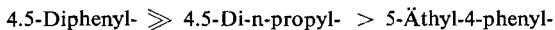
Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Eingegangen am 10. April 1959)

Oxazolone-(2) setzen sich mit Phosphoroxychlorid zu 2-Chlor-oxazolen um. Der Austausch des sehr reaktionsfähigen Chlors gelingt mit Na-Alkoholaten, Aminen und Na-Benzylcyanid. Die Struktur der so gewonnenen 2-Amino-oxazole wird an Hand ihrer UV-Spektren diskutiert und die Herstellung der zum Vergleich benötigten 2-Imino-oxazoline beschrieben.

In der IX. und X. Mitteil.<sup>1)</sup> dieser Reihe hatten wir gezeigt, daß es nicht möglich ist, 2-Halogen-oxazole durch Halogenierung der Oxazole herzustellen. In den früher von uns synthetisierten Oxazolonen-(2)<sup>3)</sup> standen uns jedoch geeignete Ausgangsverbindungen zur Verfügung; mit Phosphoroxychlorid und Triäthylamin erhielten wir daraus in guten Ausbeuten die gesuchten und bis jetzt noch nicht beschriebenen 2-Chlor-oxazole:



Die Beständigkeit der 2-Chlor-oxazole hängt stark von den Substituenten ab; wie bei den Oxazolonen-(2) ist die Reihenfolge:



(Das 2-Chlor-4.5-diphenyl-oxazol war auch nach 6 Monaten noch unverändert).

## UMSETZUNGEN DER 2-CHLOR-OXAZOLE

Die 2-Chlor-oxazole sind als cyclische Imidchloride aufzufassen; dementsprechend setzen sie sich leicht mit nucleophilen Reaktionspartnern um (im Gegensatz zu den 4- und 5-Brom-oxazolen<sup>1)</sup>).

Tab. 1. 2-Alkoxy-oxazole aus 2-Chlor-oxazolen

Oxazol	Schmp. °C	Sdp. °C/Torr	Ausb. in % d. Th.
2-Methoxy-4.5-diphenyl-	44	—	95
2-Methoxy-4.5-di-n-propyl-	—	90/10	52
2-Methoxy-5-äthyl-4-phenyl-	49	—	45
2-Äthoxy-4.5-diphenyl-	65	—	66

<sup>1)</sup> X. Mitteil.: R. GOMPPER und H. RÜHLE, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> Diplomarb. F. EFFENBERGER, Techn. Hochschule, Stuttgart 1956; vorläufige Mitteil.: Angew. Chem. **70**, 628 [1958].

<sup>3)</sup> I. Mitteil.: R. GOMPPER, Chem. Ber. **89**, 1748 [1956].

### 1. Mit Alkoholaten

Die Reaktion (in den entsprechenden Alkoholen als Lösungsmittel) setzt meist schon bei  $40-50^\circ$  ein und gleicht dann in ihrer Geschwindigkeit einer Ionenreaktion (Tab. 1).

### 2. Mit Aminen

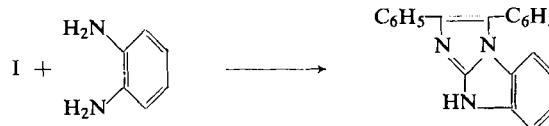
Erwärmst man I mit überschüssigem Anilin, so bildet sich in exothermer Reaktion das 2-Anilino-4,5-diphenyl-oxazol (XI). Vorteilhafter arbeitet man in Xylo als Lösungsmittel bei ca.  $145^\circ$  mit der doppelt äquivalenten Menge des Amins. Tab. 2 zeigt die so gewonnenen Verbindungen.

Tab. 2. 2-Amino-oxazole aus 2-Chlor-oxazolen

Oxazol	Schmp. °C	Sdp. °C/Torr	Ausb. in % d. Th.
2-Anilino-4,5-diphenyl-	155	—	77
2-[N-Methyl-anilino]-4,5-diphenyl-	118	—	86
2-Benzylamino-4,5-diphenyl-	135	—	42
2-[N-Methyl-benzylamino]-4,5-diphenyl-	73	—	47
2-[N-Benzyl-anilino]-4,5-diphenyl-	105	—	52
2-[N-Methyl-anilino]-4,5-di-n-propyl-	—	114/0.15	96
2-[N-Methyl-benzylamino]-5-äthyl-4-phenyl-	—	145/0.09	58

Das aus I und Ammoniak (Äthanol als Lösungsmittel) im Autoklaven bei  $150^\circ$  gebildete 2-Amino-4,5-diphenyl-oxazol konnten wir nur als Acetylverbindung isolieren.

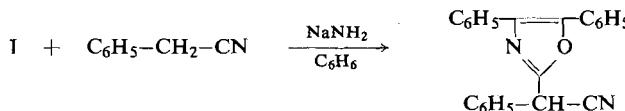
Aus I und *o*-Phenyldiamin entstand eine Verbindung vom Schmp.  $298^\circ$ , bei der es sich nach Analyse und Reaktionsweg nur um das 1,2-Diphenyl-imidazo[1,2-a]-benzimidazol handeln kann:



Die 4,5-diphenyl-substituierten 2-Amino-oxazole zeichnen sich durch kräftige blaue Fluoreszenz aus.

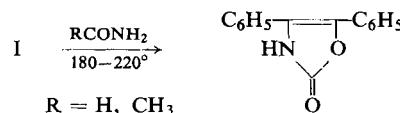
### 3. Mit CH-aciden Verbindungen

2-Chlor-4,5-diphenyl-oxazol lieferte mit Na-Malonester in absol. Äthanol nur das 2-Äthoxy-4,5-diphenyl-oxazol. Mit Benzylcyanid und Natriumamid in Benzollösung entstand jedoch in 50-proz. Ausb. das  $\alpha$ -[4,5-Diphenyl-oxazolyl-(2)]-benzylcyanid:



### 4. Mit Säureamiden

Erhitzt man 2-Chlor-4,5-diphenyl-oxazol mit Formamid auf  $185^\circ$  (bei  $150^\circ$  bleibt die Umsetzung aus), so entsteht quantitativ das 4,5-Diphenyl-oxazolon-(2). Analog verläuft die Reaktion mit Acetamid bei  $220-230^\circ$ :



Diese Umsetzungen lassen sich zwanglos in das allgemeine Schema der Säureamidreaktionen einordnen (vgl. die nachstehende Mitteil.), wenn man davon ausgeht, daß die 2-Chlor-oxazole nach  $S_N2$  reagieren.

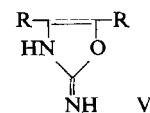
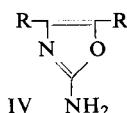
Versuche zur Quartärisierung des 2-Chlor-4,5-diphenyl-oxazols mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol und anderen Lösungsmitteln waren erfolglos; wir konnten stets nur Benzil isolieren. Mit Benzylbromid bei  $180^\circ$  erfolgte überwiegend Verharzung. Mit Triäthyl-oxonium-fluoroborat in Methylenchlorid als Lösungsmittel erhielten wir jedoch das gewünschte quartäre Salz:



Die Verbindung wird durch Wasser rasch hydrolysiert und läßt somit eine gesteigerte Beweglichkeit des Chlors erkennen.

#### ZUR STRUKTUR DER 2-AMINO-OXAZOLE

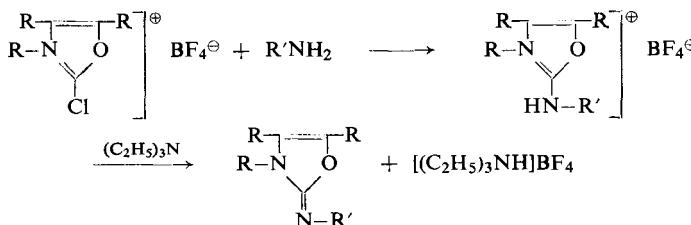
Die 2-Amino-oxazole können theoretisch in den beiden tautomeren Formen IV und V vorliegen. Um zu entscheiden, welche der beiden vorliegt bzw. überwiegt,



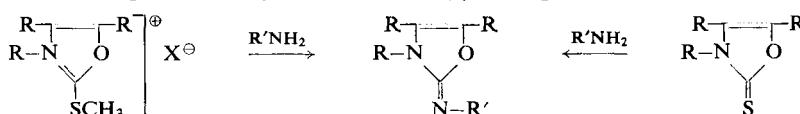
haben wir die UV-Absorptionsspektren der *N*-alkylierten Verbindungen aufgenommen, die den beiden Strukturtypen IV und V entsprechen. Ihre Herstellung gelingt auf folgende Weise:

- Definierte 2-Amino-oxazole der Struktur IV sind leicht aus den 2-Chlor-oxazolen durch Umsetzung mit sekundären Aminen zugänglich.
- Zu *N*-substituierten 2-Imino-oxazolen der Konstitution V gelangt man auf 3 Wegen:

- Umsetzung quartärer 2-Chlor-oxazoliumsalze mit primären Aminen.

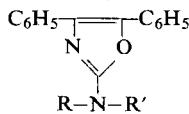


- Umsetzung quartärer 2-Methylmercaptop-oxazoliumsalze<sup>4)</sup> mit primären Aminen.
- Umsetzung von *N*-Alkyl-oxazolthionen-(2)<sup>4)</sup> mit primären Aminen.

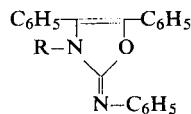


<sup>4)</sup> II. Mitteil.: R. GOMPPER, Chem. Ber. 89, 1762 [1956].

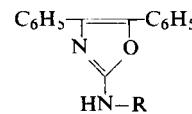
Die nach den genannten Methoden hergestellten Oxazolderivate sind zusammen mit ihren UV-Absorptionsspektren (Lösungsmittel Methanol) nachstehend aufgeführt ( $\lambda_{\max}$  in  $\mu$ , log  $\epsilon$  in Klammern).



VI: R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R' =  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   
 225 (4.35)  
 270 (4.16)  
 318 (4.18)



IX: R =  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   
 280 (4.28)  
 X: R =  $\text{C}_2\text{H}_5$   
 280 (4.26)



XI: R =  $\text{C}_6\text{H}_5$   
 225 (4.23)  
 268 (4.35)  
 320 (4.24)

VII: R =  $\text{CH}_3$ , R' =  $\text{C}_6\text{H}_5$   
 227 (4.19)  
 271 (4.07)  
 315 (4.05)

XII: R =  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   
 225 (4.35)  
 312 (4.11)

VIII: R =  $\text{CH}_3$ , R' =  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   
 228 (4.35)  
 315 (4.14)

Man erkennt ohne weiteres, daß für die 2-Amino-oxazole nur die Struktur IV in Betracht kommt.

Selbstverständlich erlauben chemische Reaktionen keine Aussage über die Lage eines tautomeren Gleichgewichtes. Trotzdem ist es im Zusammenhang mit den spektroskopischen Befunden erwähnenswert, daß die Methylierung des 2-Anilino-4,5-diphenyl-oxazols (XI) mittels Dimethylsulfats und Natronlauge in 85-proz. Ausbeute das 2-[N-Methyl-anilino]-4,5-diphenyl-oxazol (VII) liefert. Die Amino-oxazol-Struktur IV bleibt also erhalten.

Herrn Professor HELLMUT BREDERECK sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 2-Chlor-oxazole:* 1 Mol *Oxazolon-(2)* wird in der 5fachen Gewichtsmenge  $\text{POCl}_3$  gelöst und dieser Lösung unter Schütteln und guter Kühlung 1 Mol Triäthylamin tropfenweise zugesetzt. Dann wird auf ca.  $120^\circ$  erhitzt (Rückfluß). Nach beendeter Umsetzung wird entweder das überschüss.  $\text{POCl}_3$  i. Vak. abdestilliert und der Rückstand auf Eis gegossen oder die gesamte Reaktionsmischung vorsichtig auf Eis gegossen, mit  $\text{NaOH}$  und  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert, ausgeäthert, die äther. Schicht mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, der Äther mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und zuletzt destilliert.

*2-Chlor-4,5-diphenyl-oxazol (I):* Aus 48 g *4,5-Diphenyl-oxazolon-(2)*, 20.5 g Triäthylamin und 165 ccm  $\text{POCl}_3$  (Reaktionszeit 10 Stdn.). Ausb. 40.8 g (79 % d. Th.). Sdp.<sub>0,02</sub>  $150^\circ$ ; hellgelbes Öl, das nach kurzer Zeit zu blaßgelben Kristallen vom Schmp.  $44^\circ$  erstarrt.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ClNO}$  (255.7) Ber. C 70.47 H 3.94 Cl 13.97 N 5.48  
 Gef. C 70.82 H 3.89 Cl 14.03 N 5.65

*2-Chlor-4,5-di-n-propyl-oxazol (II):* Aus 12 g *4,5-Di-n-propyl-oxazolon-(2)*, 10 g Triäthylamin und 75 ccm  $\text{POCl}_3$  (2 Stdn.). Ausb. 5.9 g (44.5 % d. Th.). Sdp.<sub>10</sub>  $90-91^\circ$ . Hellegelbes Öl.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{ClNO}$  (187.7) Ber. Cl 18.89 Gef. Cl 19.11

*2-Chlor-5-äthyl-4-phenyl-oxazol (III):* Aus 10 g *5-Äthyl-4-phenyl-oxazol-(2)*, 6 g Triäthylamin und 50 ccm *POCl<sub>3</sub>* (2 Stdn.). Ausb. 7.8 g (71 % d. Th.). Sdp.<sub>0.2</sub> 93–94°. Schwach gelbes Öl.

$C_{11}H_{10}ClNO$  (207.6) Ber. Cl 17.08 Gef. Cl 17.80

*2-Alkoxy-oxazole:* 0.04 Mole Na werden in 100 ccm absol. Alkohol gelöst, 0.01 Mole 2-Chlor-oxazol eingetragen und die Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Das ausgefallene NaCl wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingeengt und der Rückstand entweder destilliert oder nach Behandeln mit Wasser umkristallisiert. Die 2-Alkoxy-oxazole (Tab. 1) besitzen einen angenehmen Geruch.

*2-Methoxy-4,5-diphenyl-oxazol:* 2.5 g *I*, 1 g Na und 100 ccm *Methanol*. Ausb. 2.35 g (95 % d. Th.). Hellgelbe Kristalle, Schmp. 44°.

$C_{16}H_{13}NO_2$  (251.3) Ber. N 5.57 CH<sub>3</sub>O 12.48 Gef. N 5.67 CH<sub>3</sub>O 12.95

*2-Methoxy-4,5-di-n-propyl-oxazol:* 2.1 g *II*, 1 g Na und 100 ccm *Methanol*. Ausb. 0.7 g (38 % d. Th.). Sdp.<sub>10</sub> 90°. Leicht bewegliche gelbliche Flüssigkeit.

$C_{10}H_{17}NO_2$  (183.2) Ber. CH<sub>3</sub>O 16.92 Gef. CH<sub>3</sub>O 17.07

*2-Methoxy-5-äthyl-4-phenyl-oxazol:* 1.6 g *III*, 1 g Na und 100 ccm *Methanol*. Ausb. 0.7 g (46.5 % d. Th.). Schmp. 49°.

$C_{12}H_{13}NO_2$  (203.1) Ber. CH<sub>3</sub>O 15.29 Gef. CH<sub>3</sub>O 15.40

*2-Äthoxy-4,5-diphenyl-oxazol:* 2.55 g *I*, 1 g Na und 150 ccm *Äthanol*. Ausb. 1.75 g (66 % d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 64–65°.

$C_{17}H_{15}NO_2$  (265.3) Ber. N 5.28 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O 16.98 Gef. N 5.45 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O 16.90

*2-Amino-oxazole:* 0.01 Mole *2-Chlor-oxazol* werden in 50 ccm Xylol gelöst, 0.03 Mole *Amin* zugegeben und auf 145–155° erhitzt. Nach beendeter Umsetzung wird das ausgefallene Amin-hydrochlorid abgesaugt, das Filtrat eingeengt und der Rückstand entweder durch Destillation oder Umkristallisieren gereinigt.

*2-Anilino-4,5-diphenyl-oxazol (XI):* 9 g *I*, 12 g *Anilin* und 100 ccm Xylol (4 Stdn.). Ausb. 8.5 g (77.5 % d. Th.). Schmp. 155° (aus Äthanol).

$C_{21}H_{16}N_2O$  (312.4) Ber. C 80.75 H 5.16 N 8.97 Gef. C 80.78 H 4.83 N 8.76

*Pikrat:* Goldgelbe Prismen (aus Äthanol), Schmp. 206–207°.

$C_{21}H_{16}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$  (541.5) Ber. N 12.94 Gef. N 12.47

*Hydrochlorid:* Farblose Nadelchen, Schmp. 168°.

*Acetyl derivat:* Durch Erhitzen mit Acetanhydrid, Eingießen in Wasser und Ausäthern. Farblose Nadelchen (aus Äthanol), Schmp. 93–94°.

$C_{23}H_{18}N_2O_2$  (354.4) Ber. Acetyl 12.15 Gef. Acetyl 12.65

*2-[N-Methyl-anilino]-4,5-diphenyl-oxazol (VII):* a) 4.3 g *I*, 4.5 g *N-Methyl-anilin*, 100 ccm Xylol (3 Stdn.). Ausb. 4.75 g (87 % d. Th.). Farblose Blättchen (aus Äthanol), Schmp. 118°.

$C_{22}H_{18}N_2O$  (326.4) Ber. C 80.95 H 5.56 N 8.58 Gef. C 81.59 H 5.72 N 9.26

b) 1.6 g *XI* wurden in einem Gemisch aus 200 ccm Aceton und 25 ccm 1*n* NaOH gelöst und bei 50° innerhalb von 2 Stdn. mit 2.5 g *Dimethylsulfat* und 25 ccm 1*n* NaOH versetzt. Ausb. 1.4 g (85 % d. Th.). Der Misch-Schmp. mit dem aus *I* dargestellten Präparat zeigte keine Depression.

*2-Benzylamino-4,5-diphenyl-oxazol (XII):* 4.3 g *I*, 5.4 g *Benzylamin*, 100 ccm Xylol (3 Stdn.). Das überschüssige Benzylamin wurde durch Einleiten von CO<sub>2</sub> und Ausschütteln mit Wasser entfernt. Ausb. 2.3 g (42 % d. Th.). Farblose Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 134–136°.

$C_{22}H_{18}N_2O$  (326.4) Ber. C 80.95 H 5.56 N 8.58 Gef. C 81.74 H 5.42 N 9.38

2-[*N*-Methyl-benzylamino]-4,5-diphenyl-oxazol (*VIII*): 2.5 g *I*, 3 g *N*-Methyl-benzylamin, 50 ccm Xylol (4 Stdn.). Ausb. 1.6 g (47 % d. Th.). Bläulich fluoreszierende Nadelchen (aus 80-proz. Äthanol), Schmp. 73°.

$C_{23}H_{20}N_2O$  (340.4) Ber. C 81.15 H 5.92 N 8.23 Gef. C 81.07 H 6.16 N 8.82

2-[*N*-Benzyl-anilino]-4,5-diphenyl-oxazol (*VI*): 2.5 g *I*, 3.7 g *N*-Benzyl-anilin (Schmelze ohne Xylol, 150°, 1½ Stdn.). Ausb. 2.45 g (54 % d. Th.). Farblose Nadelchen (aus Methanol), Schmp. 105°.

$C_{28}H_{22}N_2O$  (402.5) Ber. C 83.55 H 5.51 N 6.96 Gef. C 83.52 H 5.56 N 7.01

2-[*N*-Methyl-anilino]-4,5-di-*n*-propyl-oxazol: 1.9 g *II*, 3.1 g *N*-Methyl-anilin, 50 ccm Xylol (2 Stdn.). Ausb. 2.35 g (96.5 % d. Th.). Sdp.<sub>0.15</sub> 113–115°.

$C_{15}H_{20}N_2O$  (244.3) Ber. C 73.73 H 8.25 N 11.47 Gef. C 74.56 H 9.21 N 11.31

2-[*N*-Methyl-benzylamino]-5-äthyl-4-phenyl-oxazol: 2.1 g *III*, 3 g *N*-Methyl-benzylamin, 30 ccm Xylol (2 Stdn.). Ausb. 1.7 g (58 % d. Th.). Sdp.<sub>0.09</sub> 144–146°.

$C_{19}H_{20}N_2O$  (292.4) Ber. C 78.05 H 6.90 N 9.58 Gef. C 78.36 H 6.44 N 10.33

2-Acetamino-4,5-diphenyl-oxazol: Aus 5 g *I* durch 6 stdg. Erhitzen mit 200 ccm Äthanol, gesättigt mit  $NH_3$ , im Autoklaven auf 150°. Das Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert und ein Teil des nach Abdampfen des Äthers zurückgebliebenen Sirups mit *Acetanhydrid* gekocht. Das überschüss. Anhydrid wurde abdestilliert, der Rückstand mit Äthanol versetzt, der Niederschlag abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Blaßgelbe Nadeln, Schmp. 135 bis 136°.

$C_{17}H_{14}N_2O_2$  (278.3) Ber. Acetyl 15.47 Gef. Acetyl 15.70

1,2-Diphenyl-imidazo[1,2-*a*]benzimidazol: 2.5 g *I* und 3 g *o*-Phenylendiamin wurden 4 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach 30 Min. schied sich aus der klaren Schmelze ein krist. Produkt aus. Dies wurde nach beendeter Reaktion abgetrennt, 3mal mit je 150 ccm Wasser ausgekocht und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 2 g (65 % d. Th.). Schwach bräunliche Kristalle, Schmp. 297–298°.

$C_{21}H_{15}N_3$  (309.4) Ber. C 81.53 H 4.89 N 13.58 Gef. C 81.02 H 4.83 N 14.36

4,5-Diphenyl-oxazolon-(2): 2.55 g *I* wurden mit 30 ccm *Formamid* 3 Stdn. auf 185° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.5 g (100 % d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 211°. Analog verlief die Umsetzung mit *Acetamid* (4 Stdn., 220–230°).

*a*-[4,5-Diphenyl-oxazolyl-(2)]-benzylcyanid: 2.6 g *Benzylcyanid* wurden in 14 ccm absol. Benzol gelöst, 1.2 g  $NaNH_2$  zugegeben und dann innerhalb von 30 Min. tropfenweise mit 2.5 g *I*, gelöst in Benzol, versetzt. Nach 2 Stdn. wurde in Wasser gegossen, mit Benzol ausgeschüttelt, das Benzol mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und abdestilliert. Ausb. 1.35 g (40 % d. Th.). Gelbliche Kristalle, Schmp. 109°.

$C_{23}H_{16}N_2O$  (336.4) Ber. C 82.12 H 4.79 N 8.33

Gef. C 81.40 H 4.98 N 7.97 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 340

2-Phenylimino-3-äthyl-4,5-diphenyl-oxazolin (*X*): Die Lösung von 2.5 g *I* in 25 ccm Methylenchlorid ließ man in die Lösung von 2.1 g *Triäthyloxoniumfluoroborat*<sup>5)</sup> in 25 ccm Methylenchlorid rasch eintropfen (schwache Erwärmung). Nach einigen Stdn. wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert; der ölige Rückstand kristallisierte nach 24 stdg. Aufbewahren unter Äther. Das sehr wasserempfindliche 2-Chlor-3-äthyl-4,5-diphenyl-oxazolium-fluoroborat wurde direkt weiterverarbeitet: 1.8 g davon wurden in 20 ccm Methylenchlorid mit

5) H. MEERWEIN und Mitarb., J. prakt. Chem. 141, 136 [1934]; 147, 268 [1937].

einer Lösung von 2 g *Anilin* in 10 ccm Methylenechlorid versetzt. Es bildete sich sofort ein Niederschlag; die gleichzeitig aufgetretene violette Farbe verschwand nach einigen Stunden. Der Niederschlag wurde abfiltriert (wasserlösliche Salze des Anilins), das Filtrat eingedunstet und der Rückstand mit wenig Äthanol versetzt. Farblose Kristalle vom Schmp. 236–238°. Ausb. 1.4 g (65 % d. Th.) *Fluoroborat des 2-Phenylimino-3-äthyl-4,5-diphenyl-oxazolins*.

$C_{23}H_{20}N_2O \cdot HBF_4$  (428.3) Ber. C 64.50 H 4.95 N 6.55 Gef. C 64.80 H 5.53 N 6.38

0.6 g des *Fluoroborats* wurden mit 0.5 g *Triäthylamin* in 50 ccm Dioxan 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, anschließend das Dioxan i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand mit wenig Methanol versetzt. Blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 97°.

$C_{23}H_{20}N_2O$  (340.4) Ber. N 8.23 Gef. N 8.19

*3-Benzyl-4,5-diphenyl-oxazolthion-(2)*: Durch 24stdg. Erhitzen auf 95–115° von 10 g *3-Benzyl-4,5-diphenyl-oxazolon-(2)*<sup>3)</sup> mit 20 g  $P_4S_10$  in 600 ccm Xylo. Das Xylo wurde abdestilliert (Ungelöstes zuvor heiß abfiltriert) und der Rückstand mit Methanol versetzt. Ausb. 5.5 g (53 % d. Th.). Farblose Kristalle vom Schmp. 122° (aus Methanol).

$C_{22}H_{17}NOS$  (343.4) Ber. S 9.34 Gef. S 8.82

*2-Phenylimino-3-benzyl-4,5-diphenyl-oxazolin (IX)*: a) Durch 4stdg. Erhitzen auf 120 bis 135° von 1.7 g *3-Benzyl-4,5-diphenyl-oxazolthion-(2)* mit 0.5 g *Anilin*. Das Reaktionsgemisch wurde nach Erkalten mit wenig Methanol digeriert und das Produkt aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 119°; farblose Nadelchen. Ausb. 1.6 g (80 % d. Th.).

$C_{28}H_{22}N_2O$  (402.5) Ber. C 83.55 H 5.51 N 6.96 Gef. C 83.70 H 5.42 N 7.06

b) *3-Benzyl-4,5-diphenyl-oxazolthion-(2)* wurde durch Erhitzen mit *Dimethylsulfat* in Nitrobenzol<sup>4)</sup> quartärisiert, das Nitrobenzol durch Schütteln mit Äther entfernt und das Produkt ohne weitere Reinigung in methanol. Lösung mit 2 g *Anilin* versetzt. Das ausgeschiedene Produkt wurde abfiltriert und zusammen mit dem durch Einengen des Filtrats erhaltenen mit wenig kaltem Wasser gewaschen, dann aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 119°. Ausb. 2.9 g (73 % d. Th.).