

*Cyclohexylglyoxylsäure-äthylester (IIc)*: Die Lösung von 20 g *Ic* in 60 ccm Äther wird mit einer Mischung von 10 ccm konz. Salzsäure und 65 ccm 40-proz. Formalin-Lösung 16 Std. geschüttelt. Dann wird die Ätherschicht abgetrennt, die wäßr. Lösung mit demselben Vol. Wasser verdünnt und noch 2mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Produkt durch Destillation gereinigt. Ausb. 14 g (76% d. Th.) vom Sdp.<sub>15</sub> 117–120°. Das in üblicher Weise gewonnene Semicarbazon schmilzt bei 151–152°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$  (241.3) Ber. C 54.75 H 7.94 N 17.42 Gef. C 54.85 H 7.95 N 17.63

## HELLMUT BREDERECK, RUDOLF GOMPPER und FRIEDRICH REICH

### Säureamid-Reaktionen, XX<sup>1)</sup>

### Über die UV-Spektren verschiedener Azole

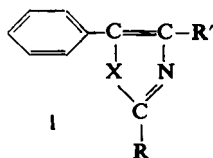
Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 16. Dezember 1959)

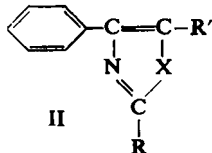
Die UV-Spektren verschiedener Azole werden im Zusammenhang mit ihrer Konstitution diskutiert.

Nachdem in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> von uns u. a. auch die UV-Spektren einzelner substituierter Azole (Oxazole, Imidazole und Thiazole) zum Konstitutionsbeweis herangezogen worden waren, haben wir jetzt UV-Spektren von 2.4.5-tri- bzw. 4.5-disubstituierten Azolen aufgenommen und interpretiert.

Die Absorptionsmaxima der UV-Spektren der fünfgliedrigen „aromatischen“ Heterocyklen liegen gegenüber dem ersten Absorptionsmaximum des Benzols ( $\lambda_{\text{max}}$  198 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  ca. 3.9)<sup>2)</sup> längerwellig (z. B. Imidazol  $\lambda_{\text{max}}$  210 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  3.69<sup>2)</sup>, Oxazol  $\lambda_{\text{max}}$  205 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  3.59<sup>3)</sup>), gegenüber dem zweiten Benzolmaximum ( $\lambda_{\text{max}}$  230–270 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  ca. 2.36)<sup>2)</sup> kürzerwellig (z. B. Imidazol  $\lambda_{\text{max}}$  250 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  1.78)<sup>2)</sup>.



I



II

X = O, S, NH      R = H, Alkyl      R' = Alkyl

Da die längerwelligeren Absorptionsmaxima der fünfgliedrigen Heterocyklen — mit Ausnahme der schwefelhaltigen — nur eine geringe Extinktion zeigen<sup>2)</sup>, kamen für

<sup>1)</sup> XIX. Mittell.: H. BREDERECK, R. GOMPPER und F. REICH, Chem. Ber. 93, 723 [1960].

<sup>2)</sup> A. E. GILLAM und E. S. STERN, Electronic Absorption Spectroscopy in organic Chemistry, E. ARNOLD Publishers Ltd. London 1954, S. 116, 132.

<sup>3)</sup> Eigene, unveröffentlichte Messungen.

unsere Betrachtungen nur die bei 200–210 m $\mu$  liegenden Absorptionsmaxima in Frage. Diese wiederum liegen an der unteren Grenze des mit dem Quarzspektrographen erfassbaren UV-Bereiches. Aus diesem Grund haben wir bei unseren Untersuchungen die 4- bzw. 5-arylsubstituierten Heterocyclen (I, II) verwendet.

Hier steht die Phenylgruppe mit den Doppelbindungen des Heterocyclen in Konjugation, wodurch eine Verschiebung der Absorptionsmaxima nach längeren Wellen und damit eine Ähnlichkeit der UV-Spektren mit denen des Styrols ( $\lambda_{\max}$  245 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  4.1,  $\lambda_{\max}$  282 m $\mu$   $\log \epsilon$  2.9)<sup>4)</sup> bzw. des Biphenyls ( $\lambda_{\max}$  248 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  4.29)<sup>4)</sup> zu erwarten war. Die analogen Verhältnisse wurden zwischen 4,5-diarylsubstituierten Azolen und *cis*-Stilben gefunden<sup>5)</sup>.

### OXAZOLE

Tab. 1. Übersicht über die untersuchten Oxazole

-oxazol	Lit.	Sdp. °C/ Torr.	Schmp. °C	$n_D^{20}$	$\lambda_{\max}$ m $\mu$	$\log \epsilon$	Pikrat Schmp. °C Analyse
4-Methyl-5-phenyl-	6)	118/ 11	—	—	265	4.23	119 — C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (388.3) 121 Ber. C 49.47 H 3.12 N 14.43 Gef. C 49.28 H 3.10 N 14.20
2,4-Dimethyl-5-phenyl-	7)	129–131/ 12	52	—	264	4.29	170 — C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (402.3) 172 Ber. C 50.75 H 3.51 N 13.93 Gef. C 50.53 H 3.56 N 13.88
2-Methyl-4-äthyl- 5-phenyl-	1)	135/ 11	—	1.5633	264	4.20	siehe l. c. <sup>1)</sup>
4-Phenyl-	8)	104/ 11	—	1.5760	245	4.25	110 — C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (347.3) 112 Ber. C 48.13 H 2.69 N 14.97 Gef. C 47.95 H 2.86 N 15.12
5-Methyl-4-phenyl-	6)	122/ 11	—	1.5723	247	4.18	97 — C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (388.3) 99 Ber. C 49.47 H 3.12 N 14.43 Gef. C 49.79 H 3.29 N 14.59
5-Äthyl-4-phenyl-	6)	128/ 11	—	1.5613	247	4.14	121 — C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (402.3) 123 Ber. C 50.75 H 3.51 N 13.93 Gef. C 50.93 H 3.58 N 14.01
5-n-Propyl-4-phenyl-	1)	138–142/ 13	—	—	247	4.14	siehe l. c. <sup>1)</sup>
2,5-Dimethyl- 4-phenyl-	*)9)	134/ 11	—	1.5638	247	4.06	133 — C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (402.3) 135 Ber. C 50.75 H 3.51 N 13.93 Lit. <sup>11)</sup> : 130 — Gef. C 50.94 H 3.59 N 14.24 131
2-Methyl-5-äthyl- 4-phenyl-	*)10)	134.5/ 11	—	1.5551	248	4.08	123 — C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (416.3) 125 Ber. C 51.92 H 3.87 N 13.46 Gef. C 52.01 H 3.80 N 13.90

4) M. PESTEMER und L. WILLIGUT, Mh. Chem. 66, 119 [1935].

5) R. GOMPPER und H. HERLINGER, Chem. Ber. 89, 2816 [1956].

6) H. BREDERECK und R. GOMPPER, Chem. Ber. 87, 700 [1954].

7) M. BACHSTEZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 3163 [1914].

8) F. O. BLÜMLEIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 2578 [1884].

9) R. H. WILEY, J. org. Chemistry 12, 43 [1947].

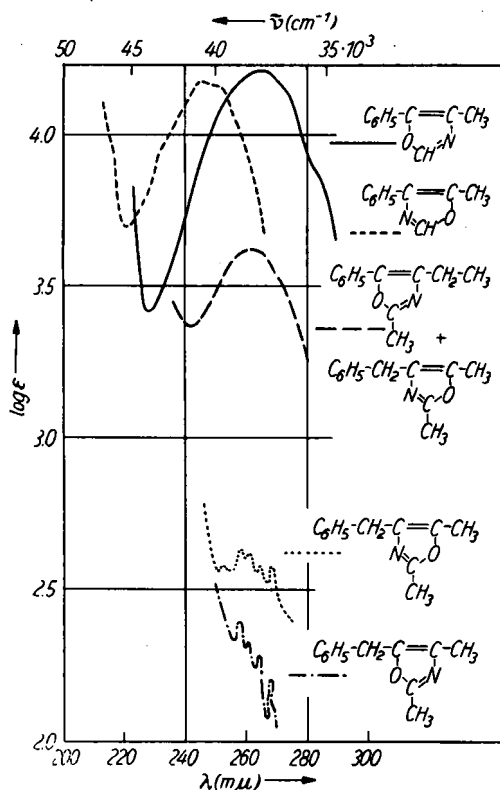
10) G. THEILIG, Chem. Ber. 86, 96 [1953].

11) J. A. KING und F. H. McMILLAN, J. Amer. chem. Soc. 77, 2814 [1955].

Tab. 1 (Fortsetzung)

-oxazol	Lit.	Sdp. °C/ Torr	Schmp. °C	$n_D^{20}$	$m\mu$	$\lambda_{max}$ log $\epsilon$	Schmp. °C	Pikrat Analyse
2-Methyl-5-n-propyl- 4-phenyl-	*)	148–151/ 12	—	—	247	4.11	113– 115	$C_{13}H_{15}NO \cdot C_6H_5N_3O_7$ (430.4) Ber. C 53.02 H 4.22 N 13.02 Gef. C 53.08 H 4.31 N 13.14
4-Methyl-5-benzyl-	1)	124/ 11	—	1.5390	250– 270	ca. 2.6	87– 90	
2,4-Dimethyl-5-benzyl-	*)	133/ 11	—	1.5316	250– 270	2.1–2.5	115– 117	$C_{12}H_{13}NO \cdot C_6H_5N_3O_7$ (416.3) Ber. C 51.92 H 3.87 N 13.46 Gef. C 52.05 H 4.00 N 13.81
2,5-Dimethyl-4-benzyl	1)	134/ 11	—	1.5323	250– 270	ca. 2.6		siehe l. c. 1)
Gemisch: 5-Methyl-4-benzyl- + 5-Phenyl-4-äthyl-	1)	124/ 11	—	1.5460	264	3.70		siehe l. c. 1)
Gemisch: 5-Äthyl-4-benzyl- + 5-Phenyl-4-propyl-	1)	131–135/ 13	—	—	264	3.64	—	
Gemisch: 2,5-Dimethyl- 4-benzyl- + 2-Methyl- 5-phenyl-4-äthyl-	1)	133–135/ 11	—	1.5390	264	3.63		siehe l. c. 1)

\*) im Versuchsteil beschrieben.

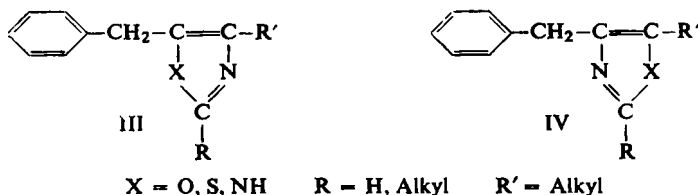


Abbild. 1.  
UV-Spektren 4.5-  
und 2.4.5-substituierter  
Oxazole in Methanol

Wie aus Tab. 1 und Abbild. 1 hervorgeht, hat sich diese Annahme bestätigt. Die Absorptionsmaxima der Phenylloxazole I und II liegen bei 247 bzw. 265 m $\mu$  ( $\log \epsilon$  4.06–4.29).

Außerdem ist der Einfluß der Doppelbindungen des Heterocyclus deutlich zu erkennen: Die Absorptionsmaxima der 5-Phenyl-oxazole (I) liegen um ca. 20 m $\mu$  längerwellig als die der 4-Phenyl-oxazole (II). Der aromatische Substituent der 5-Phenyl-oxazole steht formal in Konjugation mit zwei Doppelbindungen des heterocyclischen Fünfringes, der der 4-Phenyl-oxazole jedoch nur mit einer; dadurch wird die bathochrome Verschiebung geringer.

Betrachtet man dagegen die Spektren der 4- bzw. 5-benzylsubstituierten Oxazole (III, IV)



( $\lambda_{\max}$  250–270 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  2.1–2.6) (Tab. 1 und Abbild. 1 und 2), so zeigt sich, daß diese im wesentlichen ein Spektrum ergeben, das sich additiv aus dem eines unsubstituierten bzw. alkylsubstituierten fünfgliedrigen Heterocyclus ( $\lambda_{\max}$  ca. 210 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  ca. 4) und dem eines Phenylrestes mit seiner Feinstruktur zwischen 240 und 270 m $\mu$  zusammensetzt. Die Konjugation zwischen Aryl- und Oxazolrest ist durch die CH<sub>2</sub>-Gruppe des Benzylrestes unterbrochen.

Das Spektrum des aus 2-Methyl-4-äthyl-5-phenyl-oxazol und 2.5-Dimethyl-4-benzyl-oxazol bestehenden Oxazolgemisches<sup>1)</sup> wird offensichtlich durch das stark absorbierende 5-Phenyl-oxazol bestimmt.

#### IMIDAZOLE

Tab. 2. Übersicht über die untersuchten Imidazole

-imidazol	Lit.	Schmp. °C	$\lambda_{\max}$ m $\mu$	$\log \epsilon$
4(5)-Phenyl-	12)	128	260	4.17
4(5)-Methyl-5(4)-phenyl-	13)	192	259	4.13
4(5)-Äthyl-5(4)-phenyl-	12, 14)	176	258	4.10
4(5)-n-Propyl-5(4)-phenyl-	1)	134	258	4.10
4(5)-Methyl-5(4)-benzyl-	1)	153	250–270	2.3–2.5
4(5)-Äthyl-5(4)-benzyl-	1)	106	250–270	2.6–2.8

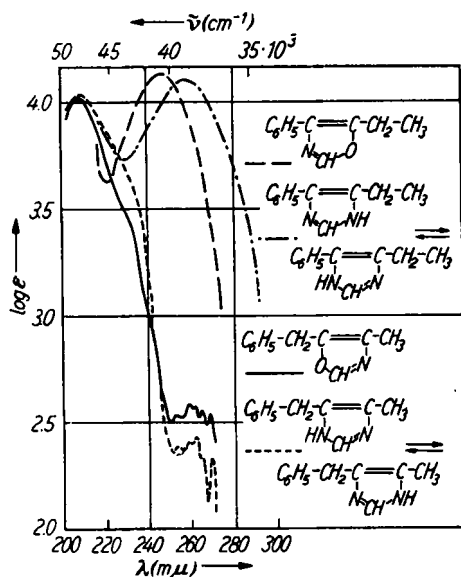
Aus Tab. 2 und Abbild. 2 ist die Ähnlichkeit der UV-Spektren der Phenyl-alkyl-imidazole und der Benzyl-alkyl-imidazole mit den entsprechenden Oxazolen sowie

<sup>12)</sup> H. BREDERECK und G. THEILIG, Chem. Ber. **86**, 88 [1953].

<sup>13)</sup> S. GABRIEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 1926 [1908].

<sup>14)</sup> A. HILDESHEIMER, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2801 [1910].

der Unterschied der isomeren Phenyl- und Benzyl-imidazole ersichtlich. Zur Struktur der Spektren gilt dasselbe wie bei den Oxazolen (Abbild. 2).



Abbild. 2.  
UV-Spektren  
4,5-substituierter Oxazole  
und der entspr. substituierten  
Imidazole in Methanol

### THIAZOLE

Tab. 3. Übersicht über die untersuchten Thiazole

-thiazol	Lit.	Sdp. Torr	°C	Schmp. °C	$n_D^{20}$	$\lambda_{\max}$ mμ	log ε
5-Phenyl-	7)	—	—	40	—	273	4.13
4-Methyl-5-phenyl-	15)	11	136.5	—	1.6165	267	3.97
2,4-Dimethyl-5-phenyl	7)	11	144.5	—	1.6003	270	4.00
2-Methyl-4-äthyl-5-phenyl	1)	11	148	—	1.5928	270	4.05
4-Phenyl-	*) 16)	—	—	51—53	—	252	4.16
5-Methyl-4-phenyl-	*)	11	146	—	1.6253	249	4.10
5-Äthyl-4-phenyl-	*)	11	152.5	—	1.6087	248	4.07
2-Methyl-4-phenyl-	17)	—	—	68	—	257	4.17
2,5-Dimethyl-4-phenyl-	18)	11	150	—	1.6093	254	4.10
2-Methyl-5-äthyl-4-phenyl-	*)	11	157	—	1.5961	253	4.06
4-Methyl-5-benzyl-	*)	11	148.5	—	1.5862	252	3.74
2,4-Dimethyl-5-benzyl-	*)	11	157	—	1.5728	252	3.80
5-Methyl-4-benzyl-	1)	11	147.5	—	1.5881	251	3.64
5-Äthyl-4-benzyl-	*)	12	155—160	—	—	255	3.83
2,5-Dimethyl-4-benzyl-	1)	11	152	—	1.5758	252	3.69
2-Methyl-5-äthyl-4-benzyl-	*)	11	156	—	1.5664	253	3.72

\*) im Versuchsteil beschrieben

15) H. ERLÉNMEYER und M. SIMON, *Helv. chim. Acta* **25**, 528 [1942].

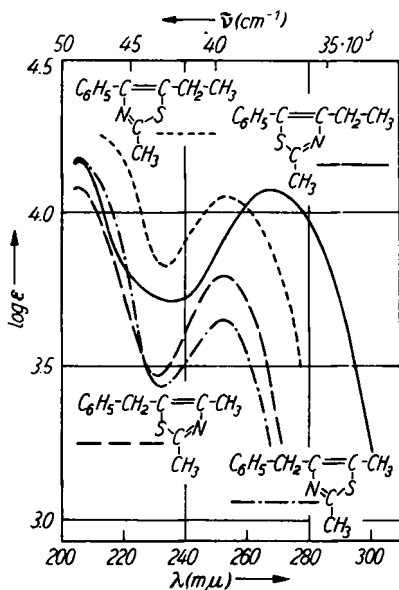
16) G. POPP, *Liebigs Ann. Chem.* **250**, 273 [1889].

17) A. HANTZSCH, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **21**, 943 [1888].

18) J. L. B. SMITH, *J. chem. Soc. [London]* **1923**, 2291.

Die 5-Phenyl-thiazole absorbieren wie die entsprechenden 5-Phenyl-oxazole um etwa 20 m $\mu$  längerwellig als die 4-Phenyl-thiazole, wobei die Maxima gegenüber den Oxazolen jeweils um ca. 5 m $\mu$  bathochrom verschoben sind. Ebenso wie bei den Oxazolen unterscheiden sich die Spektren der 4-Benzyl-thiazole nicht merklich von denen der 5-Benzyl-thiazole. Allerdings haben die Benzyl-thiazole eine wesentlich höhere Extinktion und einen anderen Kurvenverlauf als die entsprechenden Benzyl-oxazole (Abbild. 3).

Eine Erklärung für diese Abweichungen der Benzyl-thiazol-Spektren ergibt sich aus dem Vergleich mit den Spektren der Imidazol- und Thiazol-Stammverbindungen. Von diesen zeigt nur das Thiazol in dem hier untersuchten Bereich eine wesentliche Extinktion<sup>19)</sup>.



Abbild. 3.  
UV-Spektren  
2.4.5-substituierter  
Thiazole  
in Methanol

#### 2-AMINO-THIAZOLE

Die bei den Thiazolen beschriebenen Gesetzmäßigkeiten finden sich im wesentlichen auch bei den 2-Amino-thiazolen; auffallend ist allerdings der größere Unterschied im Kurvenverlauf der Phenyl-alkyl-amino-thiazole (Abbild. 4, — und ----); die 2-Amino-5-alkyl-4-phenyl-thiazole absorbieren ca. 10 m $\mu$  längerwellig als die entsprechenden 2-freien und 2-Methyl-thiazole, die Absorptionsverschiebung der 2-Amino-4-alkyl-5-phenyl-thiazole gegenüber den entsprechenden 2-freien und 2-Methyl-thiazolen beträgt 20–30 m $\mu$ .

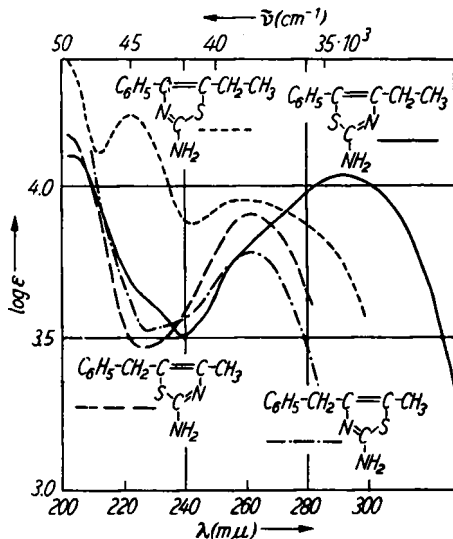
Oben zeigten wir, daß sich die 4.5-disubstituierten Alkyl-phenyl-imidazole leicht an Hand ihrer UV-Spektren von den Alkyl-benzyl-imidazolen unterscheiden lassen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß es sich im erstgenannten Fall um Verbindungen handelt, die mit dem Biphenyl zu vergleichen sind, im zweitgenannten dagegen um

<sup>19)</sup> A. ALBERT, Chem. and Ind. 1957, 1271.

Tab. 4. Übersicht über die untersuchten 2-Amino-thiazole

-2-amino-thiazol	Lit.	Schmp. °C	$\lambda_{\max}$ m $\mu$	$\log \epsilon$	Schmp. °C	Pikrat Analyse
4-Methyl-5-phenyl-	20)	169— 170	298	4.04	249— 250	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S·C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (419.3) Ber. C 45.83 H 3.13 N 16.70 S 7.65 Gef. C 45.46 H 3.18 N 16.87 S 7.56 siehe l. c. <sup>1)</sup>
4-Äthyl-5-phenyl-	1)	128— 129	293	4.06		
5-Methyl-4-phenyl-	20)	126— 127	260 223	3.93 4.22	221— 222	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S·C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (419.3) Ber. C 45.83 H 3.13 N 16.70 S 7.65 Gef. C 45.65 H 3.12 N 17.20 S 7.74
5-Äthyl-4-phenyl-	20,21)	68— 69	262 223	3.95 4.23	212— 213	—
4-Methyl-5-benzyl-	20)	115— 116	263	3.90	201— 202	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S·C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (433.3) Ber. C 47.12 H 3.49 N 16.16 S 7.40 Gef. C 46.75 H 3.97 N 15.92 S 7.16
4-Benzyl-	22)	92— 93	—	—	220— 221	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S·C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (419.3) Ber. C 45.83 H 3.13 N 16.70 S 7.65 Gef. C 45.87 H 3.30 N 16.54 S 7.50
5-Methyl-4-benzyl-	1)	72— 74	—	—		siehe l. c. <sup>1)</sup>

Abbild. 4.  
UV-Spektren  
4,5-substituierter  
2-Amino-thiazole  
in Methanol

Tab. 5.  $p_K$ -Werte von Imidazol-Derivaten

-imidazol	$p_K$ -Wert	-imidazol	$p_K$ -Wert
4(5)-Phenyl-	6.05	4(5)-n-Propyl-5(4)-phenyl-	6.70
4(5)-Methyl-5(4)-phenyl-	6.85	4(5)-Methyl-5(4)-benzyl-	7.60
4(5)-Äthyl-5(4)-phenyl-	6.65	4(5)-Äthyl-5(4)-benzyl-	7.70

20) M. KOPP, Bull. Soc. chim. France 17, 582 [1950]; C. 1953, 7293.

21) L. C. KING und R. J. HLAVACEK, J. Amer. chem. Soc. 72, 3722 [1950].

22) A. C. B. SMITH, W. WILSON und R. WOODGER, Chem. and Ind. 1954, 309.

Analoga des Diphenylmethans. Unter diesem Gesichtspunkt ist es nicht überraschend, daß sich die beiden Verbindungsklassen auch sehr deutlich in ihren Basizitäten unterscheiden (Tab. 5): Die  $p_K$ -Werte der Alkyl-phenyl-imidazole liegen stets um etwa eine Einheit niedriger als die der Alkyl-benzyl-imidazole und spiegeln damit den elektronenbeanspruchenden Charakter des Phenylrestes auf den Imidazolring wider.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die folgenden Oxazole wurden nach H. BREDERECK und R. GOMPPER<sup>6)</sup> durch mehrstündiges Kochen des entsprechenden Bromketons mit Ammoniumacetat in Eisessig dargestellt und wie üblich aufgearbeitet.

Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman Spektralphotometer, Modell DU, bzw. mit einem Cary-Spektralphotometer, Modell 14, aufgenommen.

**2.4-Dimethyl-5-phenyl-oxazol:** Aus 45 g  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -phenyl-aceton und 80 g Ammoniumacetat in 70 ccm Eisessig durch 2stdg. Kochen unter Rückfluß. Ausb. 15 g (41% d. Th.), Sdp.<sub>12</sub> 129–131° (nicht an der Drehbandkolonne destilliert), Schmp. 52° (Lit.<sup>7)</sup>; Schmp. 51–52°).

**2.5-Dimethyl-4-phenyl-oxazol:** Aus 43 g  $\alpha$ -Brom-propiophenon und 80 g Ammoniumacetat in 300 ccm Eisessig durch 5stdg. Kochen unter Rückfluß. Ausb. 23 g (66% d. Th.), Sdp.<sub>11</sub> 134° (Lit.<sup>9)</sup>; Sdp.<sub>760</sub> 255–258°).

**2-Methyl-5-äthyl-4-phenyl-oxazol:** Aus 70 g  $\alpha$ -Brom-butyrophenon und 150 g Ammoniumacetat in 200 ccm Eisessig und 40 ccm Acetanhydrid durch 10stdg. Kochen unter Rückfluß. Ausb. 38 g (66% d. Th.), Sdp.<sub>11</sub> 134.5° (Lit.<sup>10)</sup>; Sdp.<sub>12</sub> 146–148°).

**2-Methyl-5-n-propyl-4-phenyl-oxazol:** Aus 21 g  $\alpha$ -Brom-valerophenon und 40 g Ammoniumacetat in 50 ccm Eisessig durch 4stdg. Kochen unter Rückfluß. Ausb. 9 g (50% d. Th.), Sdp.<sub>12</sub> 148–151° (nicht an der Drehbandkolonne destilliert).

$C_{13}H_{15}NO$  (201.3) Ber. C 77.58 H 7.51 N 6.96 Gef. C 77.74 H 7.48 N 6.63

**2.4-Dimethyl-5-benzyl-oxazol:** Aus dem durch Bromieren von 45 g Benzylacetone gewonnenen rohen  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -benzyl-aceton durch 3stdg. Kochen unter Rückfluß mit 120 g Ammoniumacetat in 400 ccm Eisessig und 50 ccm Acetanhydrid. Ausb. 31 g (55% d. Th.), Sdp.<sub>11</sub> 135°.

Die 2-freien Thiazole wurden analog O. HROMATKA<sup>23)</sup> durch Erwärmen des entsprechenden Bromketons mit einem Überschuß gleicher Teile Formamid und Phosphorpentasulfid auf dem Wasserbad dargestellt. Bei etwa 70–80° findet eine heftige Reaktion statt. Nach deren Abklingen wird noch etwas erwärmt, evtl. unter Zusatz von Alkohol. Nach dem Alkalischemachen wird ausgeäthert. Das nach Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Rohprodukt wird destilliert oder das Thiazol mit Pikrinsäurelösung gefällt und nach Wasserdampfdestillation der alkalisch gemachten Lösung das freie Thiazol gewonnen.

Die 2-Methyl-thiazole wurden analog A. HANTZSCH<sup>17)</sup> durch Kochen des entsprechenden Bromketons mit der äquiv. Menge Thioacetamid und wenig Alkohol dargestellt und aufgearbeitet, wie bei den 2-freien Thiazolen angegeben.

**2-Methyl-4-äthyl-5-phenyl-thiazol:** Dargestellt nach l.c.<sup>1)</sup>; Pikrat: Schmp. 140–141°.

$C_{12}H_{13}NS \cdot C_6H_3N_3O_7$  (432.3) Ber. C 50.00 H 3.73 N 12.96 S 7.42  
Gef. C 50.07 H 3.73 N 12.97 S 7.43

**4-Phenyl-thiazol:** Aus 10 g Bromacetophenon, 3 g Formamid und 3 g Phosphorpentasulfid Ausb. 4.5 g (56% d. Th.), Schmp. 51–53° (Lit.<sup>16)</sup>; Schmp. 52°).

<sup>23)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 670 131; C. A. 33, 2909 [1939]; Amer. Pat. 2160867; C. A. 33, 7320 [1939].



*5-Methyl-4-phenyl-thiazol*: Aus 64 g  $\alpha$ -Brom-propiofenon, 18 g Formamid und 18 g Phosphorpentasulfid. Ausb. 7 g (13% d. Th.), Sdp.<sub>11</sub> 146° (Lit.<sup>24</sup>): Sdp.<sub>2</sub> 110–111°; Pikrat: Schmp. 125–127° (Lit.<sup>24</sup>): Schmp. 124–125°.

*5-Äthyl-4-phenyl-thiazol*: Aus 46 g  $\alpha$ -Brom-butyrophenon, 12 g Formamid und 12 g Phosphorpentasulfid. Ausb. 14 g (36% d. Th.), Sdp.<sub>11</sub> 152.5°.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NS (189.2) Ber. C 69.82 H 5.86 N 7.40 S 16.91

Gef. C 69.65 H 5.62 N 7.24 S 16.72

*2-Methyl-4-phenyl-thiazol*: Dargestellt nach l.c.<sup>17</sup>); Pikrat: Schmp. 155–156°.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NS·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (404.4) Ber. C 47.52 H 2.99 N 13.86 S 7.93

Gef. C 47.51 H 2.97 N 13.23 S 7.57

*2-Methyl-5-äthyl-4-phenyl-thiazol*: Aus 29 g  $\alpha$ -Brom-butyrophenon und 10 g Thioacetamid. Ausb. 13 g (50% d. Th.), Sdp.<sub>11</sub> 157°.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NS (203.2) Ber. C 70.91 H 6.45 N 6.89 S 15.75

Gef. C 70.45 H 6.31 N 7.22 S 16.06

Pikrat: Schmp. 110–112°.

*4-Methyl-5-benzyl-thiazol*: Aus 46 g  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -benzyl-aceton, 12 g Formamid und 12 g Phosphorpentasulfid. Ausb. 18 g (47% d. Th.), Sdp.<sub>11</sub> 148.5°.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NS (189.2) Ber. C 69.82 H 5.86 N 7.40 S 16.91

Gef. C 69.51 H 5.68 N 7.48 S 17.02

Pikrat: Schmp. 143–145°.

*2,4-Dimethyl-5-benzyl-thiazol*: Aus 30 g  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -benzyl-aceton und 10 g Thioacetamid. Ausb. 16 g (60% d. Th.), Sdp.<sub>11</sub> 157°.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NS (203.2) Ber. C 70.91 H 6.45 N 6.89 S 15.75

Gef. C 70.86 H 6.25 N 7.57 S 15.79

Pikrat: Schmp. 115–116°.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NS·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (432.3) Ber. C 50.00 H 3.73 N 12.96 S 7.42

Gef. C 49.94 H 3.69 N 12.89 S 6.82

*5-Methyl-4-benzyl-thiazol*: Dargestellt nach l.c.<sup>1</sup>). Pikrat: Schmp. 128–130°.

*5-Äthyl-4-benzyl-thiazol*: Aus 24 g *n*-Propyl-[ $\alpha$ -brom-benzyl]-keton, 6 g Formamid und 6 g Phosphorpentasulfid. Ausb. 5 g (25% d. Th.), Sdp.<sub>12</sub> 155–160° (nicht an der Drehbandkolonne destilliert).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NS (203.3) Ber. C 70.91 H 6.45 N 6.89 Gef. C 70.94 H 6.40 N 6.72

Pikrat: Schmp. 144–146°.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NS·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (432.3) Ber. C 50.00 H 3.73 N 12.96 S 7.42

Gef. C 49.98 H 3.64 N 13.38 S 7.45

*2-Methyl-5-äthyl-4-benzyl-thiazol*: Aus 24 g *n*-Propyl-[ $\alpha$ -brom-benzyl]-keton. und 7.5 g Thioacetamid. Ausb. 9.5 g (50% d. Th.), Sdp.<sub>11</sub> 156°.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NS (217.3) Ber. C 71.86 H 6.96 N 6.45 S 14.73

Gef. C 71.77 H 7.12 N 6.95 S 15.22

Pikrat: Schmp. 133°.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NS·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (446.4) Ber. C 51.12 H 4.06 N 12.55 S 7.18

Gef. C 51.36 H 4.19 N 12.99 S 6.89

<sup>24</sup>) E. OCHIAI, T. KAKUDA, I. NAKAYAMA und G. MASUDA, J. pharm. Soc. Japan 59, 462 [1939]; C. A. 34, 101 [1939].