

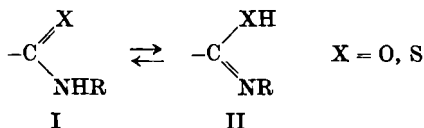
Der Niederschlag wurde nach dem Trocknen in 0,5 l Benzol gelöst und durch ein Chromatographierohr (3 cm Durchm.) gegeben, das auf 15 cm Länge mit Aluminiumoxyd (Brockmann) gefüllt war. Es wurde mit Benzol entwickelt, bis das Filtrat farblos ablief. Aus dem Filtrat wurden durch Einengen 0,19 g Benzaldehyd-2,4-dinitro-phenylhydrazon erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 237–239°. Die auf der Säule adsorbierte nicht wandernde Zone wurde mit Benzol-Methanol (10:1) ohne Erwärmen eluiert. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben 357 mg eines roten Festkörpers, der zwischen 170 und 255° schmolz. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Chlorbenzol wurden daraus 60 mg ziegelrote Kristalle vom Schmp. 257–260° erhalten. Sie gaben keine Schmp.-Depression mit dem Produkt, das durch Bromierung von 1-Methyl-isochroman (II), Verseifung und Umsetzung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin hergestellt worden war. Auch in der Farbreaktion mit 2n NaOH stimmten beide Produkte überein.

#### 416. Rudolf Gompper und Heinz Herlinger: Untersuchungen in der Azolreihe III<sup>1)</sup>: Die Struktur der Oxazolone-(2) und Oxazolthione-(2): UV-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektren dieser und verwandter Verbindungen

[Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart]  
(Eingegangen am 24. August 1956)

Die UV-Absorptionsspektren des 3-Methyl-4,5-diphenyl-oxazolons-(2) und des 2-Methoxy-4,5-diphenyl-oxazols sind einander so ähnlich, daß eine Strukturzuordnung des 4,5-Diphenyl-oxazolons-(2) nicht möglich ist. Sie kann jedoch mit Hilfe der Fluoreszenzspektren wahrscheinlich gemacht werden. Die Struktur des 4,5-Diphenyl-oxazolthions-(2) ergibt sich sowohl aus den Absorptions- als auch aus den Fluoreszenzspektren. Beide Verbindungsklassen weisen nach diesen Untersuchungen die Amid-(Thioamid)-Gruppierung auf.

In den beiden vorausgegangenen Mitteilungen<sup>1)</sup> über Synthesen und Eigenschaften von Oxazolonen-(2) und -thionen-(2) wurde die Frage nach der Struktur dieser Verbindungen unbeantwortet gelassen. Es handelt sich bei ihnen um cyclische, ungesättigte Urethane bzw. Thiourethane (V bzw. VI), so daß sich das Problem ihrer Struktur auf das der Struktur der Carbonsäureamide zurückführen läßt (Amid-Iminol-Tautomerie):



Damit liegt eine Diskussionsgrundlage vor, da nach den Untersuchungen von R. E. Richards und H. W. Thompson<sup>2)</sup>, von C. A. Grob und B. Fischer<sup>3)</sup> u. a. kein Zweifel mehr darüber bestehen kann, daß normale Carbonsäureamide praktisch ausschließlich in der Form I vorliegen. Nach Arbeiten von K. W. F. Kohlrusch und J. Wagner<sup>4)</sup>, A. Clow und J. M. C. Thompson<sup>5)</sup> und von R. Mecke jr. und R. Mecke sen.<sup>6)</sup> gilt für Thioamide dasselbe.

<sup>1)</sup> II. Mittel.: R. Gompper, Chem. Ber. 89, 1762 [1956].

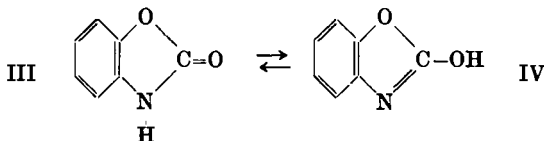
<sup>2)</sup> J. chem. Soc. [London] 1947, 1248. <sup>3)</sup> Helv. chim. Acta 38, 1794 [1955].

<sup>4)</sup> Z. physik. Chem., Abt. B 45, 93 [1939]; C. 1940 I, 3091.

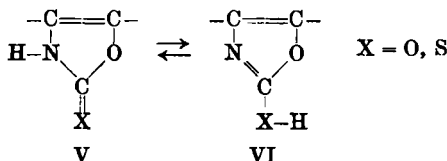
<sup>5)</sup> Nature [London] 188, 802 [1938]; C. 1937 I, 3619. <sup>6)</sup> Chem. Ber. 89, 343 [1956].

Bei cyclischen ungesättigten Amidinen und Thioamidinen tritt gegenüber den besprochenen ein neuer Faktor insofern in Erscheinung, als durch die Möglichkeit der Ausbildung mehr oder weniger aromatischer Systeme die Energiedifferenz zwischen I und II (vergl. I. c.<sup>3</sup>) vermindert werden kann und damit die Struktur II begünstigt erscheint. Offensichtlich sind die dabei zu gewinnenden Energiebeträge im allgemeinen noch zu gering, da Verbindungen wie  $\alpha$ -Pyridon<sup>7</sup>), 2- und 4-Pyrimidon<sup>8</sup>), 2- und 4-Pyrimidinthion<sup>9</sup>), Uracil<sup>9</sup>), Benzthiazolon-(2)<sup>10</sup>), Benzoxazolthion-(2)<sup>11</sup>), 4-Methyl-thiazolon-(2)<sup>12</sup>), 1-Methyl-imidazolthion-(2)<sup>13</sup>) und Thiazolon-(2)<sup>13</sup>) nach UV- und IR-spektroskopischen Untersuchungen in der Amidform I vorliegen.

In zwei vor kurzer Zeit veröffentlichten Arbeiten diskutieren H. Zinner und H. Herbig<sup>14</sup>) die Struktur der Benzoxazolone-(2):



Die Autoren schließen aus der Tatsache, daß bei Alkylierungen (z. B. mit Dimethylsulfat/Alkali) ausschließlich die *N*-Alkyl-benzoxazolone-(2) entstehen, daß überwiegend die Struktur III vorliegen müsse. Obwohl dies, wie die nachfolgenden Ausführungen über die Oxazolone-(2) zeigen werden (s. auch IV. Mitteil.), mit großer Wahrscheinlichkeit der Fall ist, kann aus chemischen Reaktionen wohl kaum mit Sicherheit auf den Grundzustand einer tautomeriefähigen Molekel geschlossen werden. Die Frage nach der Struktur der Oxazolone-(2) und Oxazolthione-(2) dürfte wie bei den oben genannten Verbindungen (I. c.<sup>4-13</sup>) nur mit Hilfe physikalischer Methoden zu beantworten sein. Wie zweifelhaft der Beweiswert der Alkylierungsergebnisse für das vorliegende Problem



ist, zeigt sich deutlich daran, daß aus 4.5-Diphenyl-oxazolone-(2) mit Dimethylsulfat/Natronlauge und mit Diazomethan das 3-Methyl-4.5-diphenyl-oxazolone-(2)<sup>15</sup>) entsteht, mit Methyljodid/Silberoxyd dagegen überwiegend das 2-Methoxy-4.5-diphenyl-oxazol<sup>15</sup>). Auf der andern Seite liefert das 4.5-Diphenyl-oxazolthion-(2) sowohl mit Dimethylsulfat/Natronlauge als auch mit Methyljodid/Silberoxyd jeweils praktisch ausschließlich das 2-Methylmercapto-4.5-diphenyl-oxazol<sup>1</sup>), das auch mit Diazomethan in Methanol/Äther nahezu quantitativ gebildet wird (vergl. dazu I. c.<sup>16</sup>)).

Zur Klärung der Strukturverhältnisse wurden zunächst die UV-Spektren herangezogen (s. Tafeln 1 und 2).

<sup>7</sup>) H. Specker u. H. Gawrosch, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1341 [1942].

<sup>8</sup>) J. R. Marshall u. J. Walker, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1004; D. J. Brown u. L. N. Short, ebenda **1953**, 331.

<sup>9</sup>) D. Shugar u. J. J. Fox, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **9**, 199 [1952]; C. A. **47**, 7895d [1953]. <sup>10</sup>) R. F. Hunter u. E. R. Parken, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1755.

<sup>11</sup>) M. St. C. Flett, J. chem. Soc. [London] **1953**, 347.

<sup>12</sup>) M. G. Ettliger, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4699 [1950].

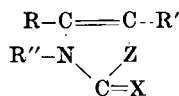
<sup>13</sup>) G. Klein u. B. Prijs, Helv. chim. Acta **37**, 2057 [1954].

<sup>14</sup>) Chem. Ber. **88**, 693, 1241 [1955].

<sup>15</sup>) R. Gompper, Chem. Ber. **89**, 1748 [1956]; I. Mitteil.

<sup>16</sup>) H. Zinner u. K. Niendorf, Chem. Ber. **89**, 1012 [1956].

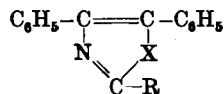
Tafel 1. UV-Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Oxazolonen-(2), -thionen-(2), Imidazolonen-(2) und -thionen-(2) (in Methanol)



Z	X	R	R'	R''	Absorption $\lambda_{\max}$ m $\mu$ log $\epsilon$	Fluoreszenz $\lambda_{\max}$ m $\mu$
O	O	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	< 210	—
O	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	264 3.97	
O	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	220 4.26	
					299 4.09	398
O	O	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	240 4.26	
					298 4.16	404
O	O	<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	264 4.33	
					322 4.23	435
O	O	<i>p</i> -(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	267 4.37	
					333 4.24	440
O	O	<i>o</i> -Cl·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>o</i> -Cl·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	278 3.90	409
O	O	2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N	2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N	H	270 3.81	
					440 4.21	
O	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	220*) 4.20	
					290.5 4.15	401
O	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub>	288 4.21	405
O	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CO	220*) 4.21	
					285 4.18	398
O	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	250 3.54	
O	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	225*) 4.22	
					291.5 4.21	407
O	O	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	240 4.17	
					288 4.22	404
O	O	<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CO	262 4.42	
					325*) 3.89	
O	O	<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	266 4.45	
					314*) 4.15	
O	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	285 4.09	
O	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	226 4.21	
					280 4.24	
					304 4.21	409
O	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	226 4.20	
					280*) 4.14	
					309 4.23	404
O	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	225 4.44	
					308 4.39	
					312 4.39	413
NH	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	220*) 4.23	
					260 3.82	
					308 4.03	423
NCH <sub>3</sub>	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	245 3.79	
					292 3.93	420
NH	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	222 4.24	
					280 4.29	
					330*) 3.82	437

\*) Als Schulter angedeutet.

Tafel 2. UV-Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 4.5-diphenyl-substituierten Oxazolen und Imidazolen (in Methanol)



X	R	Absorption		Fluoreszenz
		$\lambda_{\text{max}}$ m $\mu$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\text{max}}$ m $\mu$
O	H	220 *)	4.27	390
		275	4.09	
O	CH <sub>3</sub>	220	4.21	375
		285	4.07	
O	CH <sub>3</sub> O	220	4.26	384
		293	4.13	
O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	222	4.31	394
		292	4.15	
O	CH <sub>3</sub> S	225	4.33	379
		260	4.03	
		298	4.15	
		220	4.42	
O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub> S	265 *)	4.08	398
		298	4.19	
O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·COS	230	4.41	413
		272	4.21	
		320 *)	3.98	
O	Cl <sup>17)</sup>	225	4.35	370
		282	4.16	
O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	225	4.41	387
		307	4.38	
		225 *)	4.23	
NH	H	252	4.00	376
		280	4.10	
		258	4.09	
		270 *)	4.06	
NCH <sub>3</sub>	H	220	4.20	382
		252	4.00	
NH	CH <sub>3</sub>	291	4.05	386

\*) Als Schalter angedeutet.

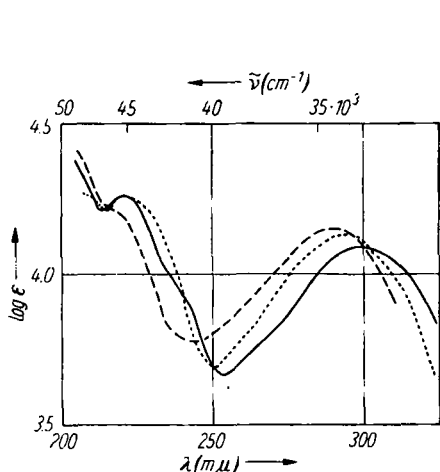
Das Oxazolonsystem selbst absorbiert, wie die Untersuchung der 4.5-dialkyl-substituierten Verbindungen zeigte, oberhalb von 200 m $\mu$  nur schwach; für Strukturuntersuchungen bleiben somit nur 4-aryl- bzw. 4.5-diaryl-substituierte Derivate. Die UV-Absorption der letzteren ist zwar im wesentlichen durch die Stilbenkomponente bedingt (*cis*-Stilben:  $\lambda_{\text{max}}$  278 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  3.97<sup>18)</sup>), ein Einfluß des heterocyclischen Ringes ist jedoch unverkennbar: das Absorptionsmaximum der *cis*-Stilben-Struktur, die aus sterischen Gründen im 4.5-Diphenyl-oxazol(2) allein vorliegen kann, ist bei dieser Verbindung um 21 m $\mu$  nach längeren Wellen verschoben; beim 4.5-Diphenyl-imidazol(2) sind es sogar 30 m $\mu$ .

<sup>17)</sup> R. Gompper u. F. Effenberger, unveröffentl. Versuche.

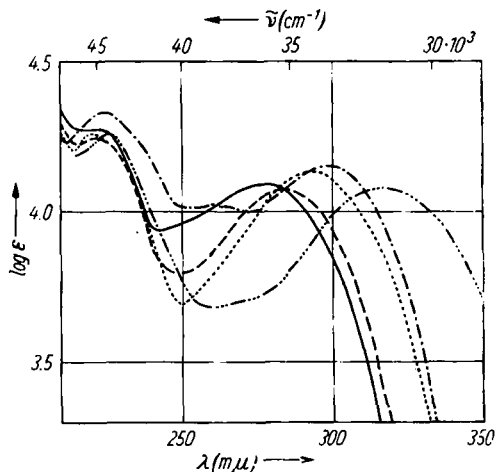
<sup>18)</sup> B. Arends, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1941 [1931].

Allerdings absorbieren sowohl das 4.5-Diphenyl-oxazol als auch das 4.5-Diphenyl-imidazol (s. Tafel 2) beträchtlich kürzerwellig als die entsprechenden 2-Oxo-Verbindungen; offenbar ist beim Oxazol und Imidazol die Beanspruchung der  $\pi$ -Elektronen der 4.5-Doppelbindung durch den aromatischen Azolring größer als in den 2-Oxoazolinen mit dem weniger aromatischen Ringsystem. Bleibt also bei den 2-Oxo-azolinen (z. B. 4.5-Diphenyl-oxazol-(2)) die *cis*-Stilben-Struktur bestimmend, so sind die Azole (z. B. 4.5-Diphenyl-oxazol) als Verbindungen aufzufassen, die dem Terphenyl ( $\lambda_{\max}$  280  $m\mu$ , in Chloroform<sup>19</sup>) ähnlich gebaut sind und eine dementsprechende UV-Absorption besitzen (vergl. dazu auch l. c.<sup>20</sup>). Inwieweit die hypsochrome Verschiebung der längstwelligsten Bande, die bei der Einführung von Methylgruppen in die 3- bzw. 1-Stellung (N) des 4.5-Diphenyl-oxazolons-(2) bzw. -imidazols zu beobachten ist, auf sterische Mesomeriehemmung zurückzuführen ist, muß in Anbetracht der umgekehrten Erscheinung in der Oxazolthionreihe dahingestellt bleiben (vergl. dazu l. c.<sup>20</sup>, S. 726).

Vergleicht man nun, um eine Aussage über die Struktur des 4.5-Diphenyl-oxazolons-(2) machen zu können, sein UV-Spektrum mit denen des 3-Methyl-4.5-diphenyl-oxazolons-(2) und des 2-Methoxy-4.5-diphenyl-oxazols, so zeigt sich, daß weder nach der Lage der Maxima, noch nach dem Kurvenverlauf eine Zuordnung möglich ist (s. Abbild. 1 und 2).



Abbild. 1. UV-Absorptionsspektren (in Methanol) von 4.5-Diphenyl-oxazol-(2) —, 3-Methyl-4.5-diphenyl-oxazol-(2) - - -, 2-Methoxy-4.5-diphenyl-oxazol ····



Abbild. 2. UV-Absorptionsspektren (in Methanol) von 4.5-Diphenyl-oxazol —, 2-Methyl-4.5-diphenyl-oxazol - - -, 2-Methoxy-4.5-diphenyl-oxazol ····, 2-Methylmercapto-4.5-diphenyl-oxazol - - - - -, 4.5-Diphenyl-oxazol-(2) (in Methanol + 10% n NaOH) - - - - -

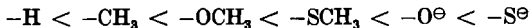
Die Ursache ist darin zu suchen, daß im allgemeinen (l. c.<sup>4-13</sup>) die *N*-Methylierung von Carbonamiden keine oder eine geringe bathochrome Verschiebung des UV-Absorptionsmaximums im Gefolge hat, hier beim Oxazol-(2) hingegen eine hypsochrome zu beobachten ist. Ein Vergleich der Spektren in

<sup>19</sup> A. E. Gillam u. D. H. Hey, J. chem. Soc. [London] 1939, 1173.

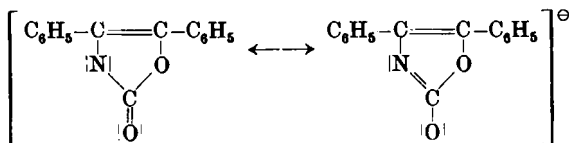
<sup>20</sup> M. Pestemer u. D. Brück in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. III/2, S. 722 (G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955).

saurem Medium führt ebenfalls nicht zum Ziel, da unter diesen Bedingungen das 2-Methoxy-4.5-diphenyl-oxazol rasch in das 4.5-Diphenyl-oxazolone-(2) übergeht.

Wie nach den obigen Ausführungen zu erwarten (vergl. auch l. c.<sup>20</sup>), S. 678), bewirken Substituenten in 2-Stellung des 4.5-Diphenyl-oxazols eine in der Reihe

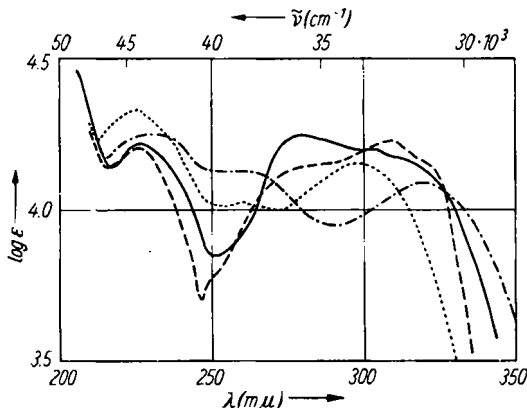


zunehmende Verschiebung des UV-Absorptionsmaximums ins Längerwellige (s. Abbild. 2 und 3). Die Gruppen  $CH_3S$  und  $CH_3O$  bzw.  $S^\ominus$  und  $O^\ominus$  sind dabei allerdings, wenn man die Größe ihres +M-Effektes als Maß nimmt, vertauscht. Das Anion des 4.5-Diphenyl-oxazolons-(2) ist durch folgende Grenzstrukturen wiederzugeben:



Als Folge der größeren Elektronegativität des Sauerstoffs dürfte der rechtsstehenden Struktur für den Grundzustand die größere Bedeutung beizumessen sein.

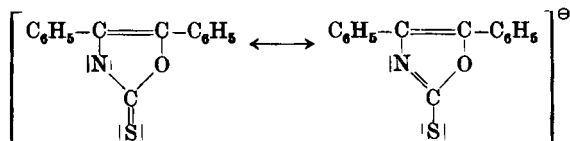
Verglichen mit denen der Oxazolone-(2) sind die UV-Spektren der Oxazolthione-(2) mehr vom Charakter des heterocyclischen Ringsystems geprägt (Tafel 1). Schon das 4.5-Di-*n*-propyl-3-phenyl-oxazolthion-(2) zeigt bei 285m $\mu$  ein ausgeprägtes Maximum, das sich auch bei den anderen Thionen wiederfindet (z. T. als Schulter angedeutet). Ein Vergleich der UV-Spektren des 4.5-Diphenyl-oxazolthions-(2), 3-Methyl-4.5-diphenyl-oxazolthions-(2) und des 2-Methylmercapto-4.5-diphenyl-oxazols (s. Abbild. 3) erlaubt denn auch den Schluß, daß der erstgenannten Verbindung die Struktur V zukommt.



Abbild. 3. UV-Absorptionsspektren (in Methanol) von 4.5-Diphenyl-oxazolthion-(2) ———, 3-Methyl-4.5-diphenyl-oxazolthion-(2) - - - -, 2-Methylmercapto-4.5-diphenyl-oxazol ·····, 4.5-Diphenyl-oxazolthion-(2) (in Methanol + 10% *n* NaOH) - · - · -

Überraschenderweise bringt die Einführung einer Methylgruppe in die Stellung 3 des 4.5-Diphenyl-oxazolthions-(2) anders als beim entsprechenden Oxazolone-(2) eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Maximums mit sich. Das Maximum bei 280 m $\mu$  erfährt allerdings auch hier eine Verminderung seiner Intensität.

Aus der Ähnlichkeit des Spektrums des 2-Methylmercapto-4.5-diphenyl-oxazols mit dem des 4.5-Diphenyl-oxazolthions-(2) in methanolischer Natronlauge kann gefolgert werden, daß für das Anion des letzteren die rechte der nachstehenden Grenzstrukturen

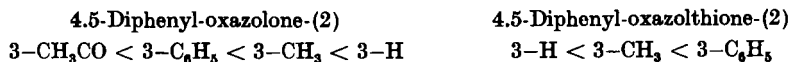


bestimmend ist.

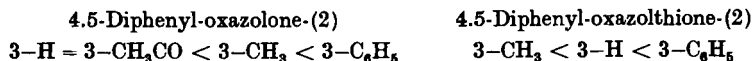
Da sich sowohl die Oxazolone-(2) als auch die Oxazolthione-(2) durch eine kräftige blaue Fluoreszenz im UV-Licht auszeichnen, wurden von verschiedenen Verbindungen die Fluoreszenzspektren aufgenommen (s. Tafel 1) und mit denen entsprechender Oxazole und Imidazole verglichen (s. Tafel 2). Wenn auch das Tatsachenmaterial noch zu unvollständig ist, um allgemein verbindliche Aussagen machen zu können, so lassen sich doch folgende Gesichtspunkte herauschälen:

Ordnet man die *N*-substituierten 4.5-Diphenyl-oxazolone-(2) und -thione-(2) einerseits nach ihren Absorptions-, andererseits nach ihren Fluoreszenzmaxima, so erhält man voneinander abweichende Substituentenreihen:

#### UV-Absorptionsmaxima

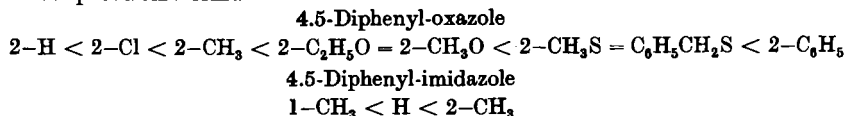


#### Fluoreszenzmaxima

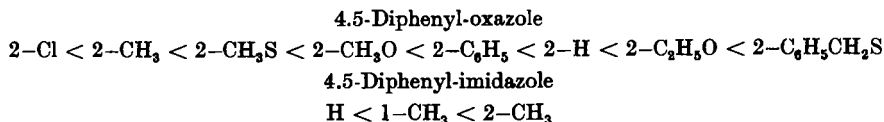


Dasselbe beobachtet man bei den Oxazolen und Imidazolen:

#### UV-Absorptionsmaxima



#### Fluoreszenzmaxima



Es soll besonders darauf hingewiesen werden, daß der Effekt, den der Ersatz von H durch CH<sub>3</sub> am N<sup>3</sup> der Oxazolone-(2) und -thione-(2) bzw. am N<sup>1</sup> der Imidazole bei der UV-Absorption zeigt, sich bei der Fluoreszenz umkehrt.

Es war oben gezeigt worden, daß eine Festlegung der Struktur des 4.5-Diphenyl-oxazolons-(2) auf Grund der UV-Spektren nicht möglich ist, weil der Methylgruppe im 3-Methyl-4.5-diphenyl-oxazol-(2) ein hypsochromer Effekt zukommt. Da nun bei den Fluoreszenzspektren dieser Effekt sich in einen bathochromen verwandelt, war zu hoffen, daß hier eine Strukturbestimmung möglich würde (vergl. Tafel 3).

Tafel 3. Fluoreszenzspektren

	$\lambda_{\max}$ , m $\mu$	$\Delta$
1. 4.5-Diphenyl-oxazol-(2) .....	398	} +3 } -17
2. 3-Methyl-4.5-diphenyl-oxazol-(2) .....	401	
3. 2-Methoxy-4.5-diphenyl-oxazol .....	384	
4. 4.5-Diphenyl-oxazolthion-(2) .....	409	} -5 } -30
5. 3-Methyl-4.5-diphenyl-oxazolthion-(2) .....	404	
6. 2-Methylmercapto-4.5-diphenyl-oxazol .....	379	

Der geringe Unterschied zwischen den beiden ersten Verbindungen der Tafel 3 und der große Abstand beider vom 2-Methoxy-oxazol weisen darauf hin, daß dem 4.5-Diphenyl-oxazol-(2) wahrscheinlich die Struktur V zukommt. Es ist dabei vorausgesetzt, daß der bei den UV-Absorptionsspektren übliche Schluß von der Ähnlichkeit des Spektrums des tautomeriefähigen Stammkörpers mit dem einer der möglichen Methylverbindungen auf dessen Struktur auch bei den Fluoreszenzspektren erlaubt ist (vergl. dazu l. c.<sup>21</sup>). Im speziellen Fall der Oxazolone-(2) wird diese Annahme gestützt durch den Befund, daß bei den 4.5-Diphenyl-oxazolthionen-(2), deren Struktur auf Grund der UV-Spektren gesichert ist, die  $\Delta$ -Werte ähnliche Abstufungen zeigen wie bei den Oxazolonen-(2) (s. Tafel 3). Die konstitutionelle Verwandtschaft der Substanzen 4 und 5 und somit die Thionstruktur V für das 4.5-Diphenyl-oxazolthion-(2) werden hierdurch nochmals belegt.

Es muß betont werden, daß Veränderungen an den Substituenten bei den Fluoreszenzspektren allem Anschein nach einen beträchtlich größeren Einfluß ausüben als bei den Absorptionsspektren und daß deshalb das Bild weniger übersichtlich wird, wenn man die übrigen Verbindungen der Tafeln 1 und 2 für den Strukturvergleich hinzunimmt. Es zeichnet sich jedoch trotzdem die Regel ab, daß in der 4.5-Diphenyl-oxazol-(2)-Reihe beim Übergang vom 4.5-Diphenyl-oxazol-(2) zu *N*-substituierten Derivaten die Differenzen der Fluoreszenzmaxima positiv (0 bis +9), beim Übergang zu 4.5-Diphenyl-oxazol-Derivaten jedoch negativ werden (-4 bis -28). Bei den 4.5-Diphenyl-oxazolthionen-(2) ist bei *N*-Substitution die Abweichung schwach negativ oder posi-

<sup>21</sup>) Th. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, S. 95 (Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951).



tiv (-5 bis +4), beim Übergang in die Oxazolreihe dagegen stark negativ (-11 bis -39).

Eine Ausnahme scheint die durch Umsetzung des 4.5-Diphenyl-oxazolthions-(2) mit Benzoylchlorid/Natronlauge dargestellte Verbindung zu bilden, die auf Grund ähnlicher Umsetzungen mit Imidazolthionen-(2)<sup>22)</sup> als 2-Benzoylmercapto-4.5-diphenyl-oxazol bezeichnet wurde<sup>1)</sup>. Mit einem  $\Delta$ -Wert von +4 gehört sie nach den vorstehenden Ausführungen in die Thion-Reihe und wäre demnach als 3-Benzoyl-4.5-diphenyl-oxazolthion-(2) zu formulieren; Hinweise darauf geben die Produkte der Umsetzung von Thioharnstoffen mit Benzoylchlorid<sup>23)</sup> und eine neuere Arbeit von A. Lawson und H. V. Morley<sup>24)</sup>. Da bis jetzt weitere Beweise fehlen, kann eine endgültige Festlegung der Struktur der Benzoylverbindung noch nicht vorgenommen werden (vergl. dazu auch nachstehende IV. Mitteil.).

#### Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman-Spektralphotometer Modell DU in 1-cm-Quarzküvetten gemessen.

Für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren mit einem schnellregistrierenden Fluoreszenzspektrophotometer mit Kathodenstrahlanzeige<sup>25)</sup> sind wir den Herren Dr. H. Renner und Dipl.-Chem. W. Nägele (Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule Stuttgart) zu großem Dank verpflichtet.

2-Methylmercapto-4.5-diphenyl-oxazol: 6.5 g 4.5-Diphenyl-oxazolthion-(2) wurden in 100 ccm Methanol suspendiert und mit 5.5 g Diazomethan in 230 ccm Äther 20 Stdn. stehengelassen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde mit Methanol aufgenommen, mit A-Kohle versetzt und nach Filtrieren das Methanol langsam verdampft. Ausb. 6.3 g (92% d.Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 64<sup>21)</sup>.

Die Oxazolone-(2) und Oxazolthione-(2) wurden dargestellt wie beschrieben<sup>1,15)</sup>; 3-Methyl-4.5-diphenyl-oxazolone-(2), Schmp. 102°. Statt  $\beta$ -Naphthyl muß in der I. und II. Mitteil. jeweils  $\alpha$ -Naphthyl stehen.

Nach bekannten Verfahren erhalten wurden: 4.5-Diphenyl-imidazolone-(2)<sup>26)</sup>, 1.3-Dimethyl-4.5-diphenyl-imidazolone-(2)<sup>27)</sup>, 4.5-Diphenyl-imidazolthion-(2)<sup>28)</sup>, 4.5-Diphenyl-oxazol<sup>29)</sup>, 2-Methyl-4.5-diphenyl-oxazol<sup>30)</sup>, Triphenyl-oxazol<sup>31)</sup>, 4.5-Diphenyl-imidazol<sup>32)</sup>, 1-Methyl-4.5-diphenyl-imidazol<sup>33)</sup> und 2-Methyl-4.5-diphenyl-imidazol<sup>30)</sup>.

<sup>22)</sup> H. Heath, A. Lawson u. C. Rimington, J. chem. Soc. [London] 1951, 2215, 2218.

<sup>23)</sup> M. Bögemann, S. Petersen, O.-E. Schultz u. H. Söll, in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. IX, S. 898 (G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1955).

<sup>24)</sup> J. chem. Soc. [London] 1956, 1103.

<sup>25)</sup> E. Lippert u. S. Moll, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 719 [1954]. <sup>26)</sup> Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 231.

<sup>27)</sup> H. Biltz, Liebigs Ann. Chem. 368, 206 [1909].

<sup>28)</sup> H. Biltz u. P. Krebs, Liebigs Ann. Chem. 391, 195 [1912].

<sup>29)</sup> H. Brederock u. R. Gompper, Chem. Ber. 87, 731 [1954].

<sup>30)</sup> D. Davidson, M. Weiss u. M. Jelling, J. org. Chemistry 2, 327, 328 [1938].

<sup>31)</sup> A. McKenzie u. F. Barrow, J. chem. Soc. [London] 103, 1334 [1913].

<sup>32)</sup> H. Brederock u. G. Theilig, Chem. Ber. 86, 94 [1953].

<sup>33)</sup> L. Hunter u. J. A. Marriott, J. chem. Soc. [London] 1941, 785.