

417. Rudolf Gompper und Heinz Herlinger: Untersuchungen in der Azolreihe IV¹⁾: Die Struktur der Oxazolone-(2) und Oxazolthione-(2): IR-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 IR-Spektren von Oxazolonen-(2) zeigen charakteristische Banden bei 3210 bzw. 3110 cm^{-1} (ν NH), 1700 cm^{-1} (ν C=C im 5-Ring), 1750 cm^{-1} (Amid I) und 1380 cm^{-1} (Amid III). Die entsprechenden Banden der Oxazolthione-(2) liegen bei 3060 bzw. 2920 cm^{-1} (ν NH), 1670 cm^{-1} (ν C=C im 5-Ring), 1500 cm^{-1} (Amid II), 1380 cm^{-1} (Amid III) und 1180 cm^{-1} (Amid I). Nach diesen Untersuchungen liegen beide Verbindungsklassen und ebenso die Imidazolone und Imidazolthione in der Amid- bzw. Thioamid-Struktur vor; der aus den UV-Absorptions- und den Fluoreszenzspektren gezogene Schluß wird damit bestätigt.

Die Tatsache, daß die Struktur der Oxazolone-(2) aus den UV-Absorptionsspektren nicht und aus den Fluoreszenzspektren nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit abgeleitet werden kann¹⁾, veranlaßte uns, die IR-Spektren zur Klärung dieses Problems mit heranzuziehen.

Über die IR-Spektren von Carbonsäureamiden liegen ausführliche Literaturzusammenfassungen vor²⁾; es soll deshalb hier nur die allgemeine Bandenzuordnung für cyclische Verbindungen mit dem Strukturelement $-\text{NH}-\text{CX}-$ angeführt werden³⁾:

3400 cm^{-1}	} ν NH	(Lösung)	1550 cm^{-1}	Amid II	(δ NH)
3200 und 3100 cm^{-1}		(krist.)			
1660 bzw. 1100 cm^{-1}	Amid I	(ν C=O bzw. ν C=S)	1300 cm^{-1}	Amid III	(ν C-N)

Eine etwas andere Deutung für Amid II und III wurde von Miyazawa⁴⁾ gegeben. Für die spezielle Frage nach der Struktur der Oxazolone-(2) und -thione-(2) ist besonders interessant eine Arbeit von M. G. Ettliger⁵⁾, derzufolge Verbindungen wie 4-Methylthiazolon-(2), Thiazolthion-(2) oder 1-Methylimidazolthion-(2) nachstehende charakteristische Banden besitzen:

2500–3330 cm^{-1}	ν NH	1488 und 1458 cm^{-1}	} N-CS-NH-	
1580 cm^{-1}	ν C=C	1475 und 1449 cm^{-1}		-S-CS-NH-
		1640 cm^{-1}		-S-CO-NH-

Die genannten Substanzen sind gegenüber gesättigten Heterocyclen wie z. B. dem 4.5-Dimethyl-oxazolidinthion-(2) durch eine breite, z. T. aufgespaltene Absorptionsbande im Bereich von 2500–3330 cm^{-1} ausgezeichnet, die nach Ettliger von Valenzschwingungen assoziierter Iminogruppen herrührt. Daß derartige Assoziationen gerade z. B. bei den Azolthionen-(2) auftreten, soll seine Ursache darin haben, daß von den beiden folgenden Grenzstrukturen die rechte am Grundzustand infolge der Neigung zur Ausbildung eines „aromatischen“ Systems stärker beteiligt ist als bei den entsprechenden gesättigten Verbindungen und damit die Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen

¹⁾ III. Mitteil.: R. Gompper u. H. Herlinger, Chem. Ber. 89, 2816 [1956], vorstehend.

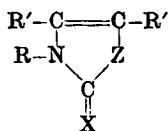
²⁾ L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, übersetzt von W. Brügel (Steinkopff, Darmstadt, 1955), S. 160–185.

³⁾ R. Mecke jr. u. R. Mecke sen., Chem. Ber. 89, 343 [1956].

⁴⁾ T. Miyazawa, T. Shimanouchi u. S. Mizushima, J. chem. Physics 24, 408 [1956].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 72, 4699 [1950].

IR-Spektren von Oxazolonen-(2), -thionen-(2), Imidazolonen-(2) und -thionen-(2)



X	Z	R	R'	**)	ν_{NH}	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ im 5-Ring	Amid			ω Ring
							I	II	III	
O	O	H	C ₂ H ₅	f	3213 3124 (2765) (2665)	1704	1753 1728	—	1337	980
O	O	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	T	3200 3120	1705	1750 1720*)	—	1340	975
				fl	3220 3125	1701	1748	—	1380	972
O	O	H	<i>i</i> -C ₃ H ₇	fl	3210 3110	1700	1746	—	1378	970
O	O	H	<i>i</i> -C ₄ H ₉	fl	3220 3115	1701	1750	—	1370	977
O	O	H	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	fl	3200 3105*)	1700	1745	—	1380	980
O	O	H	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	fl	3215 3100*)	1702	1748	—	—	968
O	O	H	<i>n</i> -C ₈ H ₁₉	fl	3205 3115*)	1697	1750	—	1375	970
O	O	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	fl	—	1695	1754	—	1389	920
O	O	CH ₃ CO	<i>n</i> -C ₃ H ₇	fl	—	1703	1782 1725	—	1370	961
O	O	C ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	f	—	1693	1748	—	1386	985
O	O	C ₆ H ₁₁	<i>n</i> -C ₄ H ₉	fl	—	1691	1747	—	1392	992
O	O	H	C ₆ H ₅	S	3195 3055 (2875)					
				f	3175 3037 (2937*) (2850) (2755) (2680)	1688*)	1750	—	1302	948
O	O	CH ₃	C ₆ H ₅	f	—	1709	1749	—	1375	950
O	O	CH ₃ CO	C ₆ H ₅	f	—	1680	1784 1728	—	1371	934
O	O	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	f	—	1671	1750 1715*)	—	1374	986
O	NH	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	f	3165 3015 (2822)	—	1684	—	1397	—

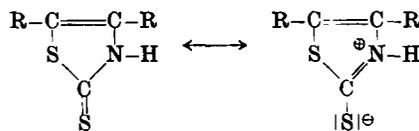
*) als Schulter angedeutet.

**) f = fest in KBr, fl = flüssig als kapillarer Film, T = gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, S = gelöst in Schwefelkohlenstoff.

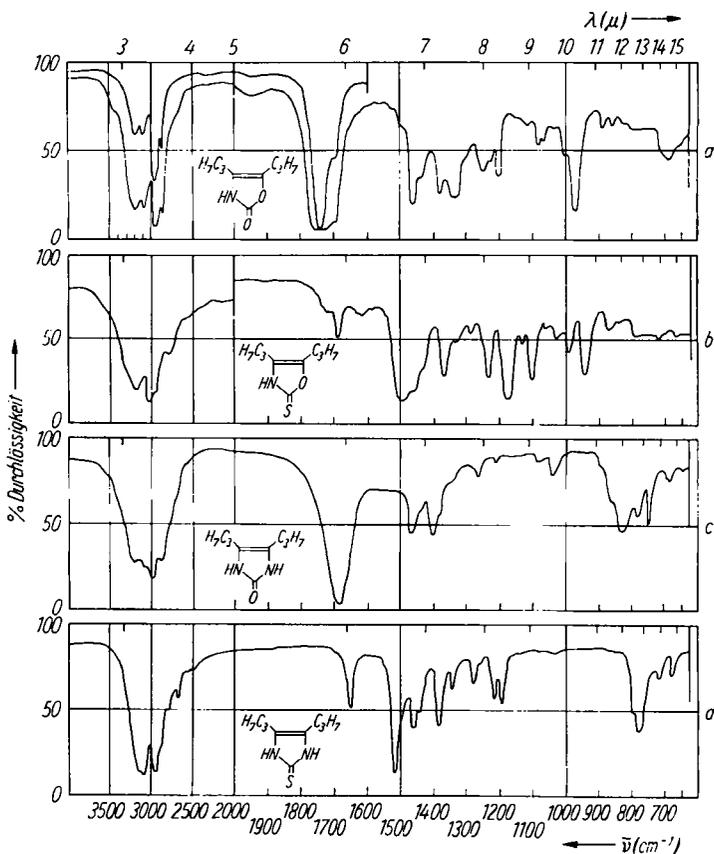
Fortsetzung der Tafel

X	Z	R	R'	**)	νNH	νC=C im 5-Ring	Amid			ω Ring
							I	II	III	
O	NH	H	C ₆ H ₅	f	3135 3015 (2915) (2860*) (2800*) (2700*)	1631	1677	—	1380	—
O	NCH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	f	—	1640*	1684	—	1380	—
S	O	H	n-C ₃ H ₇	fl	3080 2918	1688	1180	1486	1344	961
S	O	C ₆ H ₅	n-C ₃ H ₇	fl	—	1688	1161	—	1340	978
S	O	H	C ₆ H ₅	T	3170 2930 3055 (2885)	—	1170	1462	1367	—
				f	3055 2918 (2760) (2660) (2600)	1655	1198	1510	1378	966
S	O	CH ₃	C ₆ H ₅	f	—	1665	1168	—	1385	950
S	O	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	f	—	—	1161	—	1371	980
S	NH	H	n-C ₃ H ₇	f	3120 3055 (2640) (2540) (2460)	1649	1192	1512	1380	—
S	NH	H	C ₆ H ₅	f	3020 (2890) (2780) (2625) (2510)	1622	1207	1497	1308	—

verständlicherweise erhöht. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß z. B. auch das Diformyl-hydrazin diese breite, aufgespaltene Bande zwischen 2500 und 3200 cm⁻¹ aufweist⁴⁾. Bei allen von Ettlinger untersuchten Azolderivaten war das Aromatisierungsstreben in keinem Falle so groß, daß eine Umlagerung in die 2-Mercapto- bzw. 2-Hydroxyazol-Form beobachtet werden konnte.



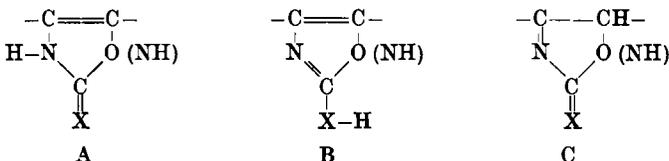
Einen Überblick über die IR-Spektren der von uns untersuchten Heterocyclen gibt die Tafel (vergl. auch die Abbild. S. 2828 u. 2829).



IR-Spektren

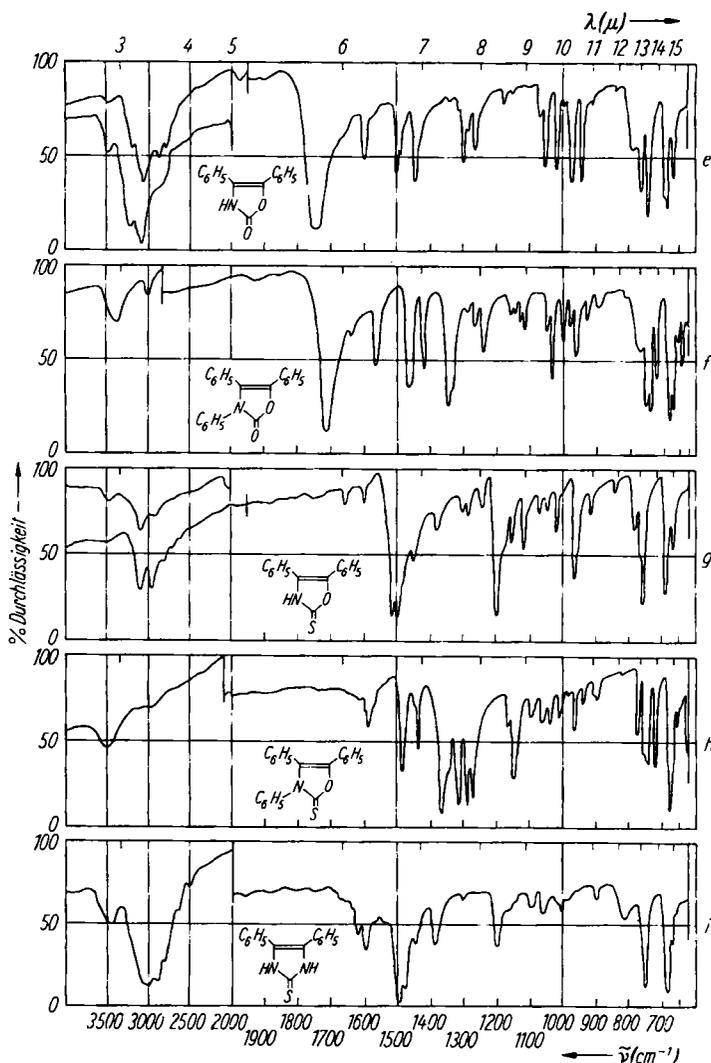
- a) 4,5-Di-*n*-propyl-oxazolone-(2) (in Tetrachlorkohlenstoff)
 b) 4,5-Di-*n*-propyl-oxazolthion-(2) (kapillar)
 c) 4,5-Di-*n*-propyl-imidazolone-(2) (in KBr wasserfrei)
 d) 4,5-Di-*n*-propyl-imidazolthion-(2) (in KBr wasserfrei)

Eine Diskussion der IR-Spektren der Oxazolone-(2) und der Oxazolthione-(2) muß davon ausgehen, daß diese Verbindungen (und ebenso die entsprechenden Imidazolderivate) im Prinzip in drei tautomeren Formen existieren können:



Versuche von Roger und Mitarbb.⁶⁾, beim 4,5-Diphenyl-imidazolone-(2) durch Umsetzung von optisch aktivem Benzoin mit Harnstoff in Eisessig einen Hinweis auf die Struktur C zu erhalten (die als einzige ein asymmetrisches C-Atom besitzt), schlugen fehl. Die

⁶⁾ R. Roger, K. C. Reid u. R. Wood, J. chem. Soc. [London] 1954, 3453.



IR-Spektren

- | | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| e) 4,5-Diphenyl-oxazolone-(2) | { obere Kurve (in KBr wasserfrei) |
| | { untere Kurve (in CS_2) |
| f) 3,4,5-Triphenyl-oxazolone-(2) | (in KBr) |
| g) 4,5-Diphenyl-oxazolthion-(2) | { obere Kurve (in CS_2) |
| | { untere Kurve (in KBr wasserfrei) |
| h) 3,4,5-Triphenyl-oxazolthion-(2) | (in KBr) |
| i) 4,5-Diphenyl-imidazolthion-(2) | (in KBr) |

UV-Spektren der 4,5-Diphenyl-oxazolone-(2) erlauben zwar keine Unterscheidung zwischen A und B, sie schließen jedoch durch ihre Ähnlichkeit mit dem UV-Spektrum des *cis*-Stilbens die Struktur C weitgehend aus; bei den Oxazolthionen-(2) kann die Struktur

A direkt bewiesen werden¹⁾. Nun ist diese Bevorzugung der Form A (evtl. auch von B) bei den 4.5-diphenyl-substituierten Verbindungen immer noch dadurch zu erklären, daß durch die Tendenz zur Ausbildung des energieärmeren konjugierten Systems die Stilbenkonfiguration erzwungen wird; bei 4.5-dialkyl-substituierten Derivaten fehlt jedoch dieser Konjugationseffekt, und die Struktur C wird dadurch hier wieder wahrscheinlicher. Die chemischen Reaktionen sprechen zwar alle gegen C, doch ist dies selbstverständlich nur ein Hinweis. Sichere Auskunft müßten die IR-Spektren sowohl der aliphatisch als auch der aromatisch substituierten Oxazalone-(2) und Azolthione-(2) geben.

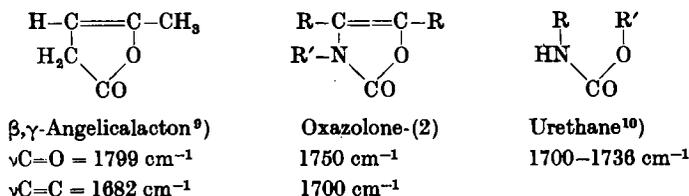
Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt zunächst die IR-Spektren der Oxazolone-(2), so zeigt sich, daß auf Grund der Banden im Bereich der NH- und CH-Valenzschwingungen eine Entscheidung zwischen den drei obigen Formeln nicht ohne weiteres zu treffen ist. Sämtliche *N*-unsubstituierten Oxazolone-(2) zeigen zwischen 2650 und 3220 cm^{-1} eine starke, breite Bande, meistens in mehrere Einzelbanden aufgespalten. Obwohl sich die NH-Valenzschwingung jeweils durch Banden bei 3220 und 3110 cm^{-1} , die bei den *N*-substituierten Verbindungen fehlen, zu erkennen gibt und damit auf jeden Fall erwiesen ist, daß ganz überwiegend die Struktur A vorliegt, kann durch das Vorhandensein von Banden im Bereich der aliphatischen CH-Valenzschwingungen, z. B. beim 4.5-Diphenyl-oxazolone-(2), C nicht von vornherein vollständig ausgeschlossen werden. Das Schwächerwerden bzw. Verschwinden dieser Banden in verdünnten Lösungen (vergl. Abbild. e) zeigt jedoch, daß es sich dabei um Schwingungen assoziierter NH-Gruppen handelt (vergl. auch l. c.⁵⁾); damit fallen die Argumente für eine Beteiligung der Struktur C. B scheidet mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls aus; eine schwache Bande bei 3450 cm^{-1} , die in den Spektren des 4.5-Diäthyl-, 4.5-Di-*n*-propyl- und 4.5-Diphenyl-oxazolons-(2) auftritt (vergl. Abbild. a und e), könnte zwar der Lage (nicht der Form) nach einer assoziierten OH-Schwingung zugeordnet werden; wahrscheinlicher ist sie jedoch eine NH-Valenzschwingung, da das 4.5-Diphenyl-oxazolthione-(2) ebenfalls eine Bande bei 3430 cm^{-1} aufweist und auch das *N*-Äthyl-benzamid bei der Festkörperaufnahme eine starke Bande bei 3400 cm^{-1} zeigt. Eine Zuordnung als Oberton der C=O-Valenzschwingung kann allerdings nach dem bis jetzt vorhandenen Material nicht ausgeschlossen werden; sie wird durch Beobachtungen von H. Leta w jr. und A. H. Gropp⁷⁾ an den Spektren von Carbonsäureamiden nahegelegt und würde verständlich machen, daß die Imidazolone-(2) mit ihrer niedrigeren C=O-Frequenz keine Absorption in diesem Gebiet erkennen lassen. Eine endgültige Entscheidung muß also weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Die C=C-Valenzschwingung (nicht aromatisch) der Oxazolone-(2) (höchste 5-Ringfrequenz) liegt nach der Tafel bei 1671–1709 cm^{-1} . Dieser recht hohe Wert ist nur mit Formel A zu vereinbaren, da nach noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen an Oxazolen, Imidazolen u. a. in diesen „aromatischen“ Heterocyclen (Struktur B) die C=C-Valenzschwingung – wenn überhaupt – bei deutlich kleineren Frequenzen erscheint. Die Bande bei 1700 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ im 5-Ring) schließt also neben C auch die Struktur B aus. Es ist bemerkenswert, daß die C=C-Valenzschwingung stark von der Natur der Heteroatome

⁷⁾ J. chem. Physics 21, 1621 [1953].

abhängt: bei den Imidazolonen-(2) (s. Tafel) findet sie sich im Bereich von 1635 cm^{-1} (Imidazolon-dinitril 1594 cm^{-1} ⁸⁾).

Die Amidbande I liegt bei allen Oxazolonen-(2) sehr nahe bei 1750 cm^{-1} , einem Wert, dessen hohe Frequenzlage sich aus der Überlagerung der Urethan- und der β,γ -ungesättigten Lactonstruktur erklärt:



Da die Atomverknüpfung in den *N*-substituierten Oxazolonen-(2) nach Darstellung und Umsetzungen sicher ist (keine *C*-Alkylverbindungen analog Struktur C) und damit die Bande bei 1750 cm^{-1} hier bestimmt der C=O-Valenzschwingung in der Gruppierung N-CO-O- zugehört, kann kein Zweifel mehr darüber bestehen, daß auch die *N*-unsubstituierten Oxazolone-(2) durch die Formel A zu beschreiben sind. Die Amid-I-Bande der Struktur C wäre bei beträchtlich tieferen Frequenzwerten als 1750 cm^{-1} zu erwarten, da beispielsweise das α,β -Homoangelicalacton, das in seinem Molekülbau der Struktur C entspricht (=CH- an Stelle von =N-), bei 1755 cm^{-1} absorbiert, das β,γ -Homoangelicalacton dagegen bei 1810 cm^{-1} ¹¹⁾. Bei den Imidazolonen-(2), denen die frequenzerhöhende Vinylestergruppierung fehlt, liegt die Amid-I-Bande erwartungsgemäß tiefer (1680 cm^{-1}). Auch hier ist bei der Übereinstimmung zwischen *N*-substituierten und *N*-unsubstituierten Verbindungen die Struktur A bewiesen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei einzelnen *N*-unsubstituierten Oxazolonen-(2) die Amid-I-Bande aufgespalten ist (1750 und 1730 cm^{-1}). Eine andersartige Aufspaltung, die einen weiteren Hinweis auf ihre Struktur gibt, beobachtet man bei den *N*-Acetylverbindungen (1780 und 1730 cm^{-1}).

Sowohl bei den Oxazolonen-(2) als auch bei den Imidazolonen-(2) erscheint eine starke Bande im Bereich von $1337\text{--}1397\text{ cm}^{-1}$, die als Amidbande III zu bezeichnen sein dürfte³⁾. Beim 4,5-Diphenyl-oxazolone-(2) liegt sie außer der Reihe bei 1302 cm^{-1} (bei 1346 cm^{-1} tritt nur eine schwache Bande auf).

Alle Oxazolone-(2) absorbieren zwischen 934 und 992 cm^{-1} ; es könnte sich dabei um eine Ringfrequenz (ω -Ring)³⁾ handeln. Bei den im allgemeinen gerade auch in diesem Gebiet sehr bandenreichen Spektren ist eine sichere Zuordnung allerdings nicht möglich.

Für die Deutung der IR-Spektren der Azolthione-(2) lassen sich weitgehend dieselben Argumente ins Feld führen wie bei den Azolonen-(2). So zeigen die *N*-unsubstituierten Thione im Bereich von $2500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ ebenfalls eine

⁸⁾ G. Schmötzer, Dissertat. Technische Hochschule Stuttgart, 1955.

⁹⁾ R. S. Rasmussen u. R. R. Brattain, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1077 [1949].

¹⁰⁾ Randall, Fowler, Fuson u. Dangle, Infrared Determination of Organic Structures (D. van Nostrand & Co., New York, 1949). ¹¹⁾ l. c.²⁾, S. 150.

breite, aufgespaltene Bande (s. Tafel sowie Abbild. b, d, g und i), und es dürfte auch hier nicht richtig sein, aus dem Auftreten von Banden zwischen 2500 und 2800 cm^{-1} auf das Vorliegen der Struktur B ($-\text{SH}$) zu schließen; man wird sie vielmehr wie bei den Azolonen-(2) auf NH-Assoziationen zurückführen müssen (möglicherweise ist auch die starke Bande bei 2918 cm^{-1} so zu deuten). Daß Wasserstoffbrückenbindungen Anlaß zur Absorption im Gebiet zwischen 2500 und 3000 cm^{-1} geben können, zeigen besonders deutlich neuere Untersuchungen an Systemen wie Diäthylsulfoxyd/Phenol¹²). Schon oben wurde auf eine Bande im Spektrum des 4.5-Diphenyl-oxazolthions-(2) bei 3430 cm^{-1} aufmerksam gemacht; sie erscheint bei der Aufnahme in Kaliumbromid wenig scharf, dagegen gut ausgeprägt in Schwefelkohlenstoff und kann nur einer NH-Valenzschwingung zugeordnet werden, da im Bereich von 1700–1800 cm^{-1} keine definierte Bande vorliegt, für welche sie als Oberton in Frage käme. Auch das Thiopropionamid besitzt im kristallisierten Zustand eine NH-Frequenz bei 3375 cm^{-1} ¹³).

Die Amidbande I ($\nu\text{C}=\text{S}$) liegt bei den Oxazol- und Imidazolthionen-(2) zwischen 1160 und 1200 cm^{-1} und damit den von Marvel¹³) an offenen Thioamiden gefundenen Werten (1180–1265 cm^{-1}) näher als den von Mecke³) an gesättigten Ringsystemen beobachteten. Da die $\text{C}=\text{S}$ -Frequenzen der *N*-substituierten und die der *N*-unsubstituierten Thione nahe beisammen liegen, ist es berechtigt anzunehmen, daß die letzteren in der Form A vorliegen, demnach also die 2-Mercapto-azol-Struktur B zu vernachlässigen ist. Diese Schlußfolgerung stimmt mit der von M. St. C. Flett¹⁴) aus den IR-Spektren von Benzoxazolthionen-(2) gezogenen überein (betreffs einer Auffassung von Thioamiden als Iminthiole auf Grund von IR-Spektren vergl. i. c. ¹⁵)). Als zusätzliche Stütze für diese Anschauung kann das Auftreten der Amidbande II bei 1462–1512 cm^{-1} angesehen werden, das nur mit der Thionstruktur A zu vereinbaren ist.

Die Amidbande III liegt bei den Azolthionen-(2) ebenso wie bei den Azolonen im Bereich von 1340–1385 cm^{-1} (eine Ausnahme bildet hier das 4.5-Diphenyl-imidazolthion-(2) mit 1308 cm^{-1}). Eine Bande zwischen 950 und 980 cm^{-1} kann versuchsweise einer Ringschwingung (ω -Ring) zugeordnet werden.

Während bei den Amidbanden eine gute Übereinstimmung zwischen den Azolonen-(2) und Azolthionen-(2) besteht, ist bei der $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung eine gewisse Abstufung vorhanden: bei den Oxazolonen-(2) wurde der Bereich von 1671–1709 cm^{-1} genannt, bei den Oxazolthionen-(2) liegt er zwischen 1655 und 1688 cm^{-1} und sinkt bei den Imidazolthionen-(2) auf 1622–1649 cm^{-1} ab.

Abschließend soll darauf hingewiesen werden, daß die von Ettliger⁵) der $\text{N}-\text{C}=\text{S}$ - bzw. der $\text{S}-\text{C}=\text{S}$ -Gruppierung zugeordneten Banden bei 1450 und 1480 cm^{-1} in den IR-Spektren sämtlicher von uns untersuchten Verbindungen (Azolone und Azolthione),

¹²) A. Wagner, H. J. Becher u. K.-G. Kottenhahn, Chem. Ber. 89, 1712 [1956].

¹³) C. S. Marvel, P. de Radzitzky u. J. J. Brader, J. Amer. chem. Soc. 77, 5998 [1955]. ¹⁴) J. chem. Soc. [London] 1953, 347.

¹⁵) G. D. Thorn u. R. A. Ludwig, Canad. J. Chem. 32, 872 [1954].

unabhängig von der Art der Substituenten auftreten. Inwieweit es sich in den einzelnen Fällen dabei um CH-Deformations- oder um Ringschwingungen handelt, muß offengelassen werden; charakteristisch für die genannten Gruppierungen scheinen diese Banden demnach nicht zu sein. Weiterhin ist noch zu erwähnen, daß in den Spektren von Azolen (z. B. 2-Methoxy- oder 2-Methylmercapto-4.5-diphenyl-oxazol) Banden erscheinen, die zu Verwechslungen mit denjenigen von Azolonen-(2) und Azolthionen-(2) Anlaß geben können (1505 und 1200 cm^{-1}). Es kann deshalb auch noch keine Aussage über die Struktur des benzozylierten 4.5-Diphenyl-oxazolthions-(2) gemacht werden. Mit weiteren Untersuchungen sind wir noch beschäftigt.

Beschreibung der Versuche

Die Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahlenspektrograph, Modell 21, aufgenommen; Herrn Dipl.-Chem. K.-G. Kottenhahn sind wir für seine Mithilfe zu großem Dank verpflichtet.

Die Darstellung der Imidazolone-(2) und Imidazolthione-(2) erfolgte wie in der III. Mitteil. angegeben¹).

4.5-Di-*n*-propyl-imidazolone-(2): Durch 3stdg. Kochen einer Mischung aus 50 g Butyrolin, 25 g Harnstoff und 50 ccm Eisessig unter Rückfluß, nach Abkühlen Eingießen in Wasser und Umkristallisieren der ausgefallenen Kristallmasse aus Wasser. Nadelchen vom Schmp. 214° (Zers.), Lit.¹⁶) 216° (Zers.). Ausb. 43 g (74% d.Th.).

4.5-Di-*n*-propyl-imidazolthione-(2): Durch 2stdg. Kochen einer Lösung von 5 g Butyrolin und 3 g Thioharnstoff in 20 ccm Dimethylformamid, Eingießen in viel Wasser und Umkristallisieren des gelblichen Niederschlags aus Methanol. Fast farblose Nadelchen, bei 250° Dunkelfärbung¹⁶). Ausb. 2.7 g (42% d.Th.).

418. Kurt Heyns und Wolfgang Stumme: Die Reaktionen von α -Hydroxycarbonylverbindungen mit aromatischen Aminen (Modellreaktionen für die Bildung von Aminozuckern, I. Mitteil.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 25. September 1956)

α -Hydroxycarbonylverbindungen reagieren mit aromatischen Aminen primär an der Carbonylgruppe zu Ketiminen, welche sich spontan zu α -Arylamino-ketonen umlagern. Endständige Ketole reagieren in der Form der tautomeren α -Hydroxyaldehyde und bilden entsprechend ω -Arylamino-ketone. Endständige α -Hydroxycarbonylverbindungen, die an 3 oder 4 eine weitere OH-Gruppe besitzen, zersetzen sich unter dem katalytischen Einfluß des aromatischen Amins. Eine OH-Gruppe an 5 ist ohne Einfluß auf die Reaktion.

Die Reaktion von α -Hydroxycarbonylverbindungen mit Aminen ist in der Kohlenhydratchemie von erheblicher Bedeutung, da sie es ermöglicht, Aminokomponenten in Aldosen bzw. Ketosen einzuführen.

Aus *N*-Glykosiden von Aldosen und aromatischen Aminen können durch Amadori-Umlagerung Verbindungen vom Typ einer 1-Desoxy-1-arylamino-ketose entstehen¹), z. B. aus *N*-Aryl-glycosid 1-Desoxy-1-arylamino-fructose. Andere Aldohexosen (Mannose, Galaktose) und Aldopentosen (Xylose, Arabinose, Rhamnose) reagieren ähnlich^{1,2}).

¹⁶) A. Basse u. H. Klinger, Ber. dtsh. chem. Ges. **81**, 1220 [1898].

¹) F. Weygand, Ber. dtsh. chem. Ges. **78**, 1259, 1263, 1279 [1940].

²) J. E. Hodge, Advances Carbohydrate Chem. **10**, 169 [1955].