

HELMUT ZINNER, HARALD HÜBSCH und DIETER BURMEISTER

Benzazole, VI¹⁾

MANNICH-BASEN DES BENZOXAZOLTHIONS

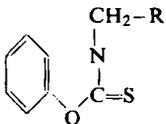
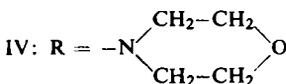
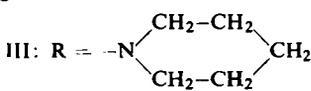
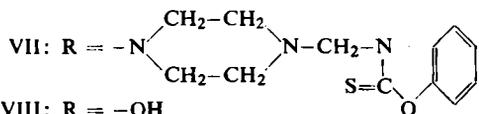
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 1. Juli 1957)

Während das Benzoxazolthion bei Alkylierungen hauptsächlich in der Mercapto-Form unter Bildung von 2-Alkylderivaten reagiert, setzt es sich bei der Mannich-Reaktion ausschließlich in der Thion-Form unter Bildung von 3-Dialkylaminomethyl-benzoxazolthionen um. Die Struktur dieser Mannich-Basen wird durch Überführen in das 3-Chlormethyl-benzoxazolthion und dessen Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zum 2-Dimethylamino-phenol bewiesen.

Nach einer früheren Mitteilung²⁾ kann das Benzoxazolthion in einer Thion- und in einer Mercapto-Form auftreten, bei Alkylierungsreaktionen wird aber hauptsächlich 2-Alkyl- (70% d. Th.) neben sehr wenig 3-Alkyl-benzoxazolthion (1% d. Th.) erhalten. Überraschenderweise reagiert das Benzoxazolthion in der Mannich-Reaktion nur in der Thion-Form unter Bildung von 3-Dialkylaminomethyl-benzoxazolthionen, worüber hier berichtet werden soll.

Das Benzoxazolthion bildet sehr glatt Mannich-Basen, wenn man es, in Äthanol gelöst, mit einem Amin und dann mit Formaldehyd versetzt. Das Dimethylaminomethyl- (I), Diäthylaminomethyl- (II), Piperidinomethyl- (III) und das Morpholinomethyl-benzoxazolthion (IV) kristallisieren dabei sofort aus der Lösung in gut ausgeprägten Nadeln aus. Durch einmaliges Umkristallisieren gewinnt man mit Ausbeuten von etwa 80% d. Th. analysenreine Verbindungen, die scharfe Schmelzpunkte besitzen. Das [Di-n-propyl-aminomethyl]- (V) und das [Di-n-butyl-aminomethyl]-benzoxazolthion (VI) fallen zunächst als Öle aus, sie sind aber dennoch analysenrein darstellbar. Die Verbindung VII, die beim Vereinigen einer Lösung von Benzoxazolthion in Äthanol mit Piperazin und Formalin sofort in feinen Nadeln auskristallisiert, ist in allen üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

I: R = -N(CH₃)₂II: R = -N(C₂H₅)₂V: R = -N(C₃H₇)₂VI: R = -N(C₄H₉)₂

VIII: R = -OH

IX: R = -Cl

X: R = -OCO·CH₃XI: R = -OCO·C₆H₅

¹⁾ V. Mitteil.: H. ZINNER und H. HERBIG, Chem. Ber. 90, 1548 [1957].

²⁾ H. ZINNER und K. NIENDORF, Chem. Ber. 89, 1012 [1956].

Die Mannich-Basen I—VII sollten zur weiteren Charakterisierung in quartäre Ammoniumsalze übergeführt werden, die aus anderen, ähnlich aufgebauten Mannich-Basen³⁾ ohne weiteres darstellbar sind. Es zeigte sich aber, daß die Mannich-Basen des Benzoxazolthions beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol entweder überhaupt nicht reagieren oder in die Komponenten aufgespalten werden, wobei dann das Benzoxazolthion zum 2-Methyl-benzoxazolthion²⁾ methyliert wird.

Beim Behandeln einer heißen, wäßr. Lösung von Benzoxazolthion mit Formalin kristallisiert das 3-Hydroxymethyl-benzoxazolthion (VIII) aus. Die gleiche Hydroxymethylverbindung erhält man auch aus allen obengenannten Mannich-Basen durch Hydrolyse mit 90-proz. Essigsäure. Andererseits bilden sich in einer spontan verlaufenden Reaktion aus dem Hydroxymethyl-benzoxazolthion auf Zusatz eines Amins die Mannich-Basen zurück. Daraus ist zu schließen, daß sich alle Mannich-Basen von der gleichen Form des Benzoxazolthions ableiten.

Das 3-Hydroxymethyl-benzoxazolthion läßt sich durch Behandeln mit Thionylchlorid bei Zimmertemp. zum 3-Chlormethyl-benzoxazolthion (IX) chlorieren, das sich beim Abkühlen der Lösung kristallin abscheidet. Das Reaktionsprodukt ist schon genügend rein, es läßt sich nicht ohne größere Zersetzung umkristallisieren. Beim Acetylieren des 3-Hydroxymethyl-benzoxazolthions erhält man das 3-Acetoxy-methyl- (X), beim Benzoylieren das 3-Benzoyloxymethyl-benzoxazolthion (XI) in gut ausgeprägten Nadeln.

Daß die Mannich-Basen des Benzoxazolthions Derivate der Thion-Form sind, läßt sich beweisen, indem man sie über das 3-Hydroxymethyl- in das 3-Chlormethyl-benzoxazolthion überführt und dieses mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert; dabei wird, wie kürzlich auch bei der Reduktion des Chlormethyl-benzoxazolons beschrieben¹⁾, die Chlormethylgruppe zur Methylgruppe reduziert und der Heteroring unter Bildung einer zweiten Methylgruppe gespalten; es entsteht in 80-proz. Ausb. das 2-Dimethylamino-phenol (XV), das als *p*-Toluolsulfonat charakterisiert wird.

Nach E. HOGGARTH⁴⁾ und nach L. KATZ und M. S. COHEN⁵⁾ lassen sich nur in 2-Stellung substituierte Benzoxazolthione zu Sulfonen oxydieren und diese zu Benzoxazolone hydrolysieren. Obwohl kein Beispiel angegeben ist, sollen in 3-Stellung substituierte Benzoxazolthione dieser Umwandlung nicht unterliegen. Wir konnten diese Annahme am Beispiel des 3-Methyl-benzoxazolthions bestätigen. Dieses bildet bei den oben erwähnten Umsetzungen kein Benzoxazolone, sondern wird zum Teil unverändert zurückgewonnen. Diese Beweisführung hat aber offenbar nur für Alkylderivate des Benzoxazolthions Gültigkeit. Die Struktur des 3-Acetoxy-methyl- (X), des 3-Benzoyloxymethyl-benzoxazolthions (XI) und damit auch die der Mannich-Basen kann man auf diesem Wege nicht ermitteln, denn diese werden ebenfalls, obwohl sie *N*-Substitutionsprodukte sind, durch Oxydation mit Perpropionsäure und anschließende Hydrolyse in ungeklärter Weise zu Benzoxazolone abgebaut.

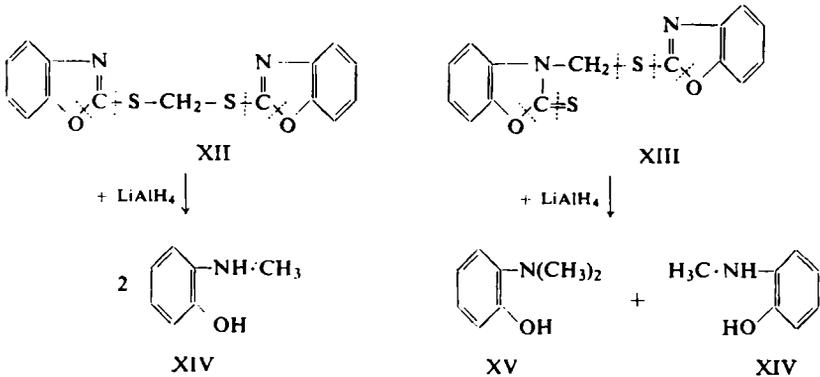
Daß das Benzoxazolthion bei Alkylierungsreaktionen in der Mercapto-, bei der Mannich-Reaktion aber in der Thion-Form reagiert, zeigt auch die Darstellung von

³⁾ H. ZINNER, H. HERBIG und H. WIGERT, Chem. Ber. **89**, 2131 [1956].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] **1949**, 3311.

⁵⁾ J. org. Chemistry **19**, 767 [1954].

zwei isomeren Bis-benzoxazolthionyl-methanen. Durch Alkylieren von Benzoxazolthion mit Dibrommethan in alkohol. Lösung bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd gewinnt man das Bis-benzoxazolthionyl-(2)-methan (XII) mit einer Ausb. von 76 % d. Th. Bei der Umsetzung von Benzoxazolthion mit 3-Chlormethyl-benzoxazolthion, das hier als Alkylierungsmittel anzusehen ist, entsteht das Benzoxazolthionyl-(3)-benzoxazolthionyl-(2)-methan (XIII) mit 63-proz. Ausbeute. Die beiden isomeren Verbindungen unterscheiden sich in ihren Löslichkeiten und Schmelzpunkten.

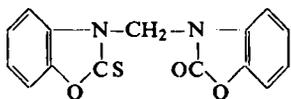


Die Strukturen der beiden isomeren Benzoxazolthionyl-methane lassen sich durch eine hydrierende Spaltung mit Lithiumaluminiumhydrid sicherstellen. Dabei müßten theoretisch aus XII 2 Moll. Methylamino-phenol (XIV) gebildet werden. Diese Verbindung konnten wir mit einer Ausb. von 81 % d. Th. gewinnen und als Dibenzooat charakterisieren. Bei der Reduktion von XIII ist theoretisch 1 Mol. Methylamino-phenol (XIV) und 1 Mol. Dimethylamino-phenol (XV) zu erwarten; beide Verbindungen ließen sich auch in Form ihrer Benzoate (47 % bzw. 21 % d. Th.) isolieren.

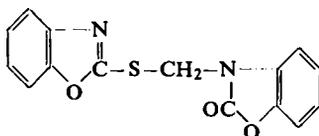
Da die beiden Bis-benzoxazolthionyl-methane als Alkylderivate des Benzoxazolthions aufzufassen sind, müßte nach den allgemein gemachten Erfahrungen auch eine Strukturaufklärung durch Oxydation und anschließende Hydrolyse nach HOGGARTH⁴⁾ möglich sein. Dabei sind aus XII 2 Moll. Benzoxazolone, aus XIII ist 1 Mol. Benzoxazolone zu erwarten. Unter gleichen Reaktionsbedingungen erhielten wir aus XII 36 % d. Th., aus XIII 17 % d. Th. Benzoxazolone. Wegen der geringen Ausbeuten sind die gefundenen Ergebnisse zwar keine exakten Strukturbeweise, sie fügen sich aber widerspruchsfrei in das Gesamtbild ein.

Die oben geschilderte, unterschiedliche Reaktionsweise des Benzoxazolthions bei der Mannich-Reaktion und bei Alkylierungen wird auch bestätigt durch die Darstellung von je zwei isomeren Benzoxazolthionyl-benzoxazolonyl-methanen und von zwei isomeren Benzoxazolthionyl-saccharinyl-methanen. Aus 3-Chlormethyl-benzoxazolthion und Benzoxazolone erhält man das Benzoxazolthionyl-(3)-benzoxazolonyl-(3)-methan (XVI), durch Alkylieren des Benzoxazolthions mit 3-Chlormethyl-benzoxazolone aber das Benzoxazolthionyl-(2)-benzoxazolonyl-(3)-methan (XVII). Analog entsteht bei der Umsetzung von 3-Chlormethyl-benzoxazolthion mit Saccharin das Benzoxazolthionyl-(3)-saccharinyl-(2)-methan (XVIII), während durch Al-

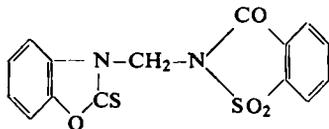
kylieren des Benzoxazolthions mit 2-Chlormethyl-saccharin das Benzoxazolthionyl-(2)-saccharinyl-(2)-methan (XIX) gebildet wird. Die Benzoxazolthion-Derivate, die sich von der Thion-Form ableiten, schmelzen allgemein bei höherer Temperatur als die der Mercapto-Form.



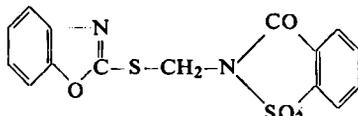
XVI



XVII



XVIII



XIX

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Mannich-Basen des Benzoxazolthions

1. *3-Dimethylaminomethyl-benzoxazolthion (I)*: a) 7.6 g (0.05 Mol) *Benzoxazolthion* und 6.25 ccm 40-proz. wäbr. *Dimethylamin* werden in 5 ccm Äthanol gelöst und dann bei Zimmer-temp. mit 7.5 ccm 30-proz. *Formalin* versetzt. Man läßt 3 Stdn. bei etwa 15° stehen, saugt die gebildeten Kristalle ab und fällt aus dem Filtrat die restliche Substanz mit Wasser aus. Das vereinigte Rohprodukt wird aus Essigester und Petroläther (1:4) umkristallisiert. Ausb. 8.4 g (81 % d. Th.), Nadeln, Schmp. 105–106°.

b) 3.62 g (0.02 Mol) fein gepulvertes *3-Hydroxymethyl-benzoxazolthion (VIII)* werden in 5 ccm Äthanol aufgeschlämmt und mit 2.5 ccm *Dimethylaminlösung* vermischt. Das ausfallende Rohprodukt wird wie zuvor aufgearbeitet. Ausb. 80 % d. Theorie.

$C_{10}H_{12}ON_2S$ (208.3) Ber. C 57.66 H 5.81 N 13.45 Gef. C 58.00 H 5.57 N 13.64

2. *3-Diäthylaminomethyl-benzoxazolthion (II)*: a) Mit 5.0 g *Diäthylamin* gewinnt man, wie unter 1a) beschrieben, 9.7 g (82 % d. Th.) Nadeln vom Schmp. 105–107°.

b) Wie unter 1b) gewinnt man mit 1.5 g *Diäthylamin* 3.7 g (78 % d. Th.) reine Substanz.

$C_{12}H_{16}ON_2S$ (236.3) Ber. C 60.99 H 6.82 N 11.86 Gef. C 61.27 H 6.83 N 12.02

3. *3-Piperidinomethyl-benzoxazolthion (III)*: a) Mit 4.7 g *Piperidin* erhält man wie unter 1a) 10.1 g (81 % d. Th.) Blättchen aus Benzol und Petroläther (1:5), Schmp. 130–131°.

b) Aus 3.62 g *VIII* und 1.8 g *Piperidin* gewinnt man 4.1 g (83 % d. Th.) reine Verbindung.

c) 3.02 g (0.02 Mol) *Benzoxazolthion* werden in 20 ccm Methanol gelöst und mit 2.58 g (0.02 Mol) *N-[Methoxymethyl]-piperidin* vermischt. Das auskristallisierende Rohprodukt wird gereinigt, wie oben beschrieben. Ausb. 4.0 g (80 % d. Th.).

d) 3.62 g *VIII* werden in 20 ccm Methanol aufgeschlämmt und mit 2.58 g *N-[Methoxymethyl]-piperidin* versetzt. Es entsteht zunächst eine Lösung, aus der die Verbindung auskristallisiert. Ausb. 4.0 g (80 % d. Th.).

$C_{13}H_{16}ON_2S$ (248.3) Ber. C 62.88 H 6.50 N 11.28 Gef. C 62.90 H 6.67 N 11.26

4. 3-Morpholinomethyl-benzoxazolthion (IV): a) Mit 4.8 g *Morpholin* in 6 ccm Äthanol gewinnt man nach dem Umkristallisieren des Rohproduktes aus Äthanol 9.5 g (76 % d. Th.) Nadeln, Schmp. 157—158°.

b) 3.62 g VIII werden mit 1.8 g *Morpholin* wie unter 1 b) umgesetzt. Das Rohprodukt wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 3.8 g (76 % d. Th.).

$C_{12}H_{14}O_2N_2S$ (250.3) Ber. C 57.58 H 5.64 N 11.19 Gef. C 57.75 H 5.78 N 11.46

5. 3-(Di-n-propyl-aminomethyl)-benzoxazolthion (V): a) Zu einer Lösung von 7.6 g *Benzoxazolthion* und 5.5 g *Di-n-propylamin* in 6 ccm Äthanol gibt man 7.5 ccm *Formalin*. Im Laufe von 2 Stdn. fällt ein Öl aus, das beim Aufbewahren im Eisschrank nach 2 Tagen kristallisiert. Die Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 12.5 g (94 % d. Th.), Schmp. 41—43°.

b) Aus 3.62 g VIII und 2.1 g *Di-n-propylamin* erhält man 4.9 g (93 % d. Th.) reine Verbindung.

$C_{14}H_{20}ON_2S$ (264.4) Ber. C 63.60 H 7.63 N 10.60 Gef. C 63.51 H 7.63 N 10.20

6. 3-(Di-n-butyl-aminomethyl)-benzoxazolthion (VI): a) Mit 6.5 g *Di-n-butylamin* gewinnt man, wie unter 5a) angegeben, 13.1 g (90 % d. Th.) Substanz vom Schmp. 31—33°.

b) Mit 2.6 g *Di-n-butylamin* gewinnt man, wie unter 1 b) beschrieben, 5.2 g (89 % d. Th.) Substanz.

$C_{16}H_{24}ON_2S$ (292.4) Ber. C 65.71 H 8.27 N 9.58 Gef. C 66.43 H 8.38 N 9.41

7. 1,4-Bis-benzoxazolthionyl-(3)-methyl-piperazin (VII): 7.6 g *Benzoxazolthion* und 2.25 g *Piperazin* werden in 25 ccm Äthanol gelöst und mit 7.5 ccm *Formalin* versetzt. Nach 3 Stdn. werden die auskristallisierten, feinen Nadeln abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen, in 60 ccm Äthanol 1 Stde. auf 70° erwärmt, abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 8.2 g (80 % d. Th.), Schmp. 199—201° (Zers.). Die Verbindung ist in allen üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

$C_{20}H_{20}O_2N_4S_2$ (412.5) Ber. C 58.23 H 4.89 N 13.58 Gef. C 58.37 H 5.07 N 13.75

3-Hydroxymethyl-benzoxazolthion und Derivate

3-Hydroxymethyl-benzoxazolthion (VIII): a) 15.1 g fein gepulvertes *Benzoxazolthion* werden in 800 ccm Wasser aufgekocht und dann mit 20 ccm 30-proz. *Formalin* versetzt, wobei das Benzoxazolthion ganz in Lösung geht. Die heiße Lösung wird sofort durch ein Kieselgurfilter filtriert und dann bei Zimmertemp. etwa 20 Stdn. stengelassen. Die dabei auskristallisierten, glänzenden Blättchen werden abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ausb. 12.6 g (70 % d. Th.), Schmp. 125—128°.

b) 0.01 Mol einer *Mannich-Base* (I—VI) wird in 20 ccm 90-proz. *Essigsäure* bei 50° gelöst und über Nacht bei 20° stengelassen. Dann läßt man langsam 20 ccm Wasser hinzutropfen, saugt die dabei ausfallenden Blättchen ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet über Natriumhydroxyd. Die Ausb. beträgt bei der Spaltung aller Mannich-Basen etwa 60 % d. Th., Schmp. 124—128°.

$C_8H_7O_2NS$ (181.2) Ber. C 53.02 H 3.89 N 7.73 Gef. C 53.20 H 4.02 N 7.80

3-Chlormethyl-benzoxazolthion (IX): 3.62 g VIII werden bei 20° in 6 ccm *Thionylchlorid* gelöst und 30 Min. stengelassen. Dann kühlt man mit einem Gemisch von Kohlensäureschnee und Aceton, saugt den dabei entstandenen, fein kristallinen Niederschlag ab und trocknet über Natriumhydroxyd. Ausb. 2.4 g (60 % d. Th.), Schmp. 141—145°.

C_8H_6ONClS (199.6) Ber. C 48.14 H 3.03 N 7.02 Gef. C 47.91 H 2.79 N 7.00

3-Acetoxyethyl-benzoxazolthion (X): 3,62 g VIII werden mit 12 g Acetanhydrid 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Auf Zugabe von 15 ccm Wasser scheidet sich beim Erkalten das Rohprodukt ab; es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol und Wasser (1:1) umkristallisiert. Ausb. 2.5 g (56 % d. Th.), Nadeln, Schmp. 105–106.5°.

$C_{10}H_9O_3NS$ (223.2) Ber. C 53.80 H 4.06 N 6.28 Gef. C 53.96 H 4.28 N 6.25

3-Benzoyloxymethyl-benzoxazolthion (XI): Eine Lösung von 3,62 g VIII in 10 ccm Pyridin wird bei 0° langsam mit einer Lösung von 2,8 g Benzoylchlorid in 5 ccm Pyridin versetzt und 16 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Das beim Eingießen in 400 ccm Wasser ausfallende Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 3,2 g (56 % d. Th.), Nadeln, Schmp. 124.5–125.5°.

$C_{15}H_{11}O_3NS$ (285.3) Ber. C 63.14 H 3.89 N 4.91 Gef. C 63.30 H 4.06 N 5.23

Darstellung der Bis-benzazolyl-methane

1. Bis-benzoxazolthionyl-(2)-methan (XII): 3,02 g (0,02 Mol) Benzoxazolthion, 1,74 g Dibrommethan und 1,12 g Kaliumhydroxyd werden in 30 ccm 96-proz. Äthanol 3 Stdn. unter Rühren und Rückfluß im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Rohprodukt abgesaugt, durch mehrmaliges Waschen mit warmem Wasser vom Kaliumbromid befreit und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2,4 g (76 % d. Th.), feine Nadeln, Schmp. 126°.

$C_{15}H_{10}O_2N_2S_2$ (314.4) Ber. C 57.30 H 3.21 N 8.91 Gef. C 57.19 H 3.30 N 8.91

2. Benzoxazolthionyl-(3)-benzoxazolthionyl-(2)-methan (XIII): In eine Natriumäthylat-Lösung (0,23 g Natrium in 30 ccm absol. Äthanol) werden 1,51 g (0,01 Mol) Benzoxazolthion und 1,99 g (0,01 Mol) IX eingetragen. Man rührt 2 Stdn. bei 20°, 2 Stdn. bei 40° und 1 Stde. unter Rückfluß und arbeitet auf, wie zuvor beschrieben. Ausb. 1,97 g (63 % d. Th.), verflochtene Nadeln aus Äthanol, Schmp. 152.5°.

$C_{15}H_{10}O_2N_2S_2$ (314.4) Ber. C 57.30 H 3.21 N 8.91 Gef. C 57.34 H 3.47 N 9.11

3. Benzoxazolthionyl-(3)-benzoxazolonyl-(3)-methan (XVI): Man löst 0,23 g Natrium in 50 ccm absol. Äthanol, gibt 1,35 g (0,01 Mol) Benzoxazolonyl und 1,99 g IX hinzu und behandelt, wie unter 2. beschrieben. Ausb. 1,8 g (60 % d. Th.), Nadelchen aus Isoamylalkohol, Schmp. 213°.

$C_{15}H_{10}O_3N_2S$ (298.3) Ber. C 60.39 H 3.38 N 9.39 Gef. C 60.76 H 3.52 N 9.28

4. Benzoxazolthionyl-(2)-benzoxazolonyl-(3)-methan (XVII): Aus 1,51 g (0,01 Mol) Benzoxazolthion und 1,83 g (0,01 Mol) 3-Chlormethyl-benzoxazolonyl³⁾ erhält man wie zuvor 1,65 g (55 % d. Th.) verfilzte Nadeln vom Schmp. 112°.

$C_{15}H_{10}O_3N_2S$ (298.3) Ber. C 60.39 H 3.38 N 9.39 Gef. C 60.27 H 3.63 N 9.59

5. Benzoxazolthionyl-(3)-saccharinyl-(2)-methan (XVIII): Aus 1,83 g (0,01 Mol) Saccharin und 1,99 g IX gewinnt man, wie unter 3. beschrieben, 1,65 g (48 % d. Th.) Nadeln aus Essigester, Schmp. 235°.

$C_{15}H_{10}O_4N_2S_2$ (346.4) Ber. C 52.01 H 2.91 N 8.09 Gef. C 52.28 H 2.73 N 8.13

6. Benzoxazolthionyl-(2)-saccharinyl-(2)-methan (XIX): 2,32 g 2-Chlormethyl-saccharin⁶⁾ und 1,51 g Benzoxazolthion werden zunächst wie unter 3. zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen saugt man das ausgeschiedene Natriumchlorid ab und engt das Filtrat auf $\frac{1}{10}$ des Volumens ein. Im Eisschrank kristallisiert das Rohprodukt aus, das aus wenig Äthanol umkristallisiert wird. Ausb. 1,50 g (43 % d. Th.), Nadeln vom Schmp. 113°.

$C_{15}H_{10}O_4N_2S_2$ (346.4) Ber. C 52.01 H 2.91 N 8.09 Gef. C 51.99 H 2.82 N 8.09

⁶⁾ Die Darstellung des 2-Chlormethyl-saccharins wird in einer der nächsten Mitteilungen beschrieben werden.

Die Hydrierung der Benzoxazolthionylverbindungen mit LiAlH_4

1. *Die Reduktion von 3-Chlormethyl-benzoxazolthion (IX) zu 2-Dimethylamino-phenol (XV)*: Zu 1.0 g fein gepulvertem LiAlH_4 in 50 ccm Äther gibt man unter kräftigem Rühren in kleinen Anteilen im Laufe von 20 Min. eine Aufschlämmung von 1.99 g IX in 100 ccm Äther. Dann erhitzt man 4 Stdn. unter Rückfluß, zersetzt anschließend unter Kühlen mit Eis-Kochsalz durch Zutropfen von 10 ccm Wasser und neutralisiert mit 5 n HCl. Die äther. Schicht wird abgetrennt, die wäbr. Schicht dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten äther. Lösungen werden über Natriumsulfat getrocknet und unter Stickstoff eingedampft. Die zurückbleibenden Kristalle werden mit Petroläther gewaschen. Ausb. 1.1 g (80 % d. Th.), Schmp. 44°.

2-Dimethylamino-phenol-p-toluolsulfonat: Zu einer Lösung von 1.37 g (0.01 Mol) XV in 10 ccm Pyridin setzt man tropfenweise eine Lösung von 2.1 g (0.011 Mol) *p-Toluolsulfochlorid* in 10 ccm Pyridin hinzu. Man läßt 20 Stdn. bei etwa 20° stehen, destilliert das Pyridin i. Vak. ab, nimmt das zurückbleibende Öl in Äthanol auf, behandelt mit Aktivkohle und destilliert den Alkohol wieder ab. Das zurückbleibende Öl kristallisiert beim Aufbewahren im Eisschrank in gut ausgebildeten Prismen, die mehrmals mit Wasser gewaschen werden. Ausb. 0.8 g (28 % d. Th.), Schmp. 34°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NS}$ (291.4) Ber. C 61.83 H 5.88 N 4.81 Gef. C 61.90 H 6.00 N 5.13

2. *Die Reduktion von Bis-benzoxazolthionyl-(2)-methan (XII) zu 2-Methylamino-phenol*: Zu 2.0 g LiAlH_4 in 50 ccm Äther gibt man im Laufe von 30 Min. unter Rühren in mehreren Anteilen eine Aufschlämmung von 3.14 g XII in 100 ccm Äther. Dann wird 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und wie zuvor aufgearbeitet. Man gewinnt 2.0 g (81 % d. Th.) 2-Methylamino-phenol vom Schmp. 83–86°.

2-(Benzoyl-methylamino)-phenol-benzoat: Zu einer Lösung von 1.23 g 2-Methylamino-phenol in 10 ccm Pyridin gibt man unter Eiskühlung tropfenweise eine Lösung von 3.1 g Benzoylchlorid in 20 ccm Pyridin. Dann läßt man 16 Stdn. bei etwa 20° stehen, destilliert das Pyridin i. Vak. ab, wäscht das zurückbleibende Öl mehrmals mit Wasser, löst es in 50 ccm Äthanol, behandelt mit Aktivkohle und engt nach dem Filtrieren auf 5 ccm ein. Die auskristallisierenden Prismen werden aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.1 g (63 % d. Th.), Schmp. 114°. Lit.⁷⁾: Schmp. 113–114°.

3. *Die Reduktion von Benzoxazolthionyl-(3)-benzoxazolthionyl-(2)-methan (XIII) zu 2-Dimethylamino-phenol (XV) und 2-Methylamino-phenol (XIV)*: 3.14 g XIII werden reduziert, wie unter 2. beschrieben. Man erhält ein Öl, das aus XV und XIV besteht; dieses wird in 20 ccm Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 4.2 g Benzoylchlorid in 20 ccm Pyridin benzoyliert. Nach dem Abdestillieren des Pyridins i. Vak. wird das zurückbleibende Öl einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat scheidet sich das 2-Dimethylamino-phenol-benzoat zunächst als Öl ab, es erstarrt beim Abkühlen zu feinen Nadeln, Ausb. 0.4 g (21 % d. Th.), Schmp. 54°. Das nicht flüchtige 2-(Benzoyl-methylamino)-phenol-benzoat bleibt im Destillierkolben zurück, es wird nach dem Abkühlen abfiltriert und unter Verwendung von Aktivkohle aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.6 g (47 % d. Th.), Schmp. 114°.

Der Abbau von Benzoxazolthionylverbindungen zu Benzoxazolone durch Oxydation und anschließende Hydrolyse

1. *Abbau des 2-Methyl-benzoxazolthions*: Zu einer Lösung von 1.65 g (0.01 Mol) 2-Methyl-benzoxazolthion²⁾ gibt man tropfenweise unter Rühren und Eiskühlung 5.6 ccm 50-proz.

⁷⁾ N. G. GAYLORD und D. J. KAY, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2167 [1956].

wäßr. *Perpropionsäure* hinzu. Dann wird noch 2 Stdn. bei 0° gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der zurückbleibende Sirup mit 35 ccm einer 10-proz. *Natriumacetat*-Lösung 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von Aktivkohle wird die heiße Lösung filtriert. Beim Abkühlen des Filtrates kristallisieren 1.1 g (80 % d. Th.) Benzoxazolone vom Schmp. 136° aus.

1.65 g *3-Methyl-benzoxazolthion*²⁾ werden wie zuvor behandelt; die nach dem Abkühlen des Filtrates erhaltene Substanz (0.7 g = 42 % d. Th.) ist unverändertes *3-Methyl-benzoxazolthion*, es enthält kein Benzoxazolone.

2. *Abbau von Bis-benzoxazolthionyl-(2)-methan (XII)*: Eine Lösung von 3.14 g XII wird mit 11.2 g 50-proz. *Perpropionsäure* behandelt, wie unter 1. beschrieben. Man gewinnt 0.97 g (36 % d. Th.) Benzoxazolone.

3. Beim Abbau von 3.14 g *Benzoxazolthionyl-(3)-benzoxazolthionyl-(2)-methan (XIII)*, wie unter 2. beschrieben, erhält man nach dem Umkristallisieren des Rohproduktes aus Wasser 0.45 g (17 % d. Th.) Benzoxazolone.

VALENTIN ZANKER und WERNER SCHMID

DIE TIEFTEMPÉRATURSPEKTREN DER BASEN UND KATIONEN DES PYRIDINS, CHINOLINS, ACRIDINS, 2,3-BENZACRIDINS UND VORHERSAGE DER BANDENLAGEN FÜR DAS 2,3;6,7-DIBENZACRIDIN

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 14. Mai 1957)

Die Tieftemperatur-Absorptionsspektren (-183°) der Basen und Kationen des Pyridins, Chinolins, Acridins und 2,3-Benzacridins im Alkohol-Äther-Lösungsmittelgemisch werden gemessen. Nach Struktur, Intensität und Lage wird in Anlehnung an das von PLATT für die Aromaten gegebene Elektronenmodell eine Klassifikation der Banden durchgeführt. Es wird festgestellt, daß bei den linearen N-Heterocyclen eine den Acenen ähnliche homologe Reihe der Spektren vorliegt, die besonders durch die Lockerung des Übergangsverbotes für die 1L_b -Bande und den Intensitätsrückgang der 1L_a -Bande gekennzeichnet ist. — Durch Auftragen der Lage der 1L_a -, 1L_b - und 1B_b -Banden für die 4 ersten Glieder dieser Reihe wird die Bandenlage für die drei wesentlichen Banden des 2,3;6,7-Dibenzacridins extrapoliert; einige Eigenschaften dieses noch nicht synthetisierten Stoffes werden angegeben.

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurden die vom Sichtbaren bis ins UV nachgewiesenen Banden der Tieftemperaturspektren einiger wichtiger basischer Acridinfarbstoffe zu deuten und zuzuordnen versucht. Durch die successive Wegnahme der basischen Auxochrome an der relativ komplizierten aromatischen Farbstoffmolekel und den Übergang zum Acridin selbst, sowie durch die Entfernung der linear anellierten

¹⁾ V. ZANKER, Z. physik. Chem., Neue Folge, 2, 52 [1954].