

Synthese einiger Oxazolin-5-one

Von

S. K. Gandhi, C. S. Pande und R. K. Kaul

Chemistry Department, Allahabad University, Allahabad, Indien

(Eingegangen am 14. Juni 1966)

Oxazolin-5-one sind durch Umsetzung von Hippursäure mit Aldehyden leicht darstellbar und dienen als Ausgangsmaterial für die Synthese von α -Ketosäuren, Arylessigsäuren, as-Triazinen^{1, 2}, Chinolinen (Chinaldinen), Isochinolinen, Imidazolonen^{3, 4}, Indolderivaten⁵, Hydraziden⁶ und einigen anderen Substanzklassen mehr.

Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Ziel ausgeführt, physiologisch aktive Substanzen zu gewinnen und den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Wirkung zu untersuchen.

Experimenteller Teil

2,4-Dichlorhippursäure

70 g 2,4-Dichlorbenzoylchlorid wurden tropfenweise und unter kräftigem Rühren zu einer eiskalten Lösung von 25 g Glycerin in 150 ml 20proz. NaOH zugesetzt, eine Zeit lang stehengelassen und dann mit HCl angesäuert. Die ausfallende 2,4-Dichlorhippursäure wurde abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 80%. Schmp. 158—159°.

p-Methylhippursäure

Wurde nach der Methode von *Ellis* und *Walker*⁷ hergestellt, o-Methylhippursäure nach *Bondi*⁸.

¹ H. R. Snyder, J. S. Buck, and W. S. Ide, Org. Synth., coll. vol. **2**, 333 (1943).

² K. F. Jenning, J. chem. Soc. **1957**, 1512.

³ K. S. Narang, and J. N. Ray, J. chem. Soc. **1931**, 976.

⁴ S. Sugawara, J. Pharm. Soc. Japan **55**, 224 (1935).

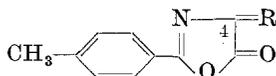
⁵ P. Hill, and R. Robinson, J. chem. Soc. **1933**, 486.

⁶ F. H. Stodola, J. Org. Chem. **13**, 757 (1948).

⁷ S. Ellis and B. S. Walker. J. Biol. Chem. **142**, 291 (1942).

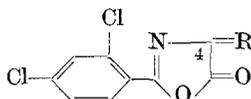
⁸ S. Bondi, Z. Physiol. Chem. **52**, 172 (1907).

Tabelle 1. 2-p-Tolyl-oxazolin-5-one



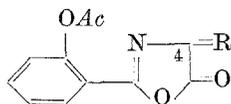
Aldehyd	R in Stellung 4	Schmp., °C Aussehen der Kristalle
Benzaldehyd	Benzyliden-	184—185 blaßgelb
o-Chlorbenzaldehyd	o-Chlorbenzyliden-	198—200 blaßgelb
Anisaldehyd	Anisyliden-	170—171 tiefgelb
m-Nitrobenzaldehyd	m-Nitrobenzyliden-	186—187 gelb
Veratrumaldehyd	Veratryliden-	162—163 gelb
p-Dimethylamino-benzaldehyd	p-Dimethylamino-benzyliden-	206—207 leuchtend rot
Piperonal	Piperonyliden-	176—178 gelb
Zimtaldehyd	Cinnamyliden-	155 orange
Furfurol	Furfuryliden-	146—148 tiefgelb

Tabelle 2. 2,4-Dichlorphenyl-oxazolin-5-one



Aldehyd	R in Stellung 4	Schmp., °C Aussehen der Kristalle
Benzaldehyd	Benzyliden-	146 blaßgelb
o-Chlorbenzaldehyd	o-Chlorobenzyliden-	186—187 leuchtend gelb
Anisaldehyd	Anisyliden-	190 leuchtend gelb
m-Nitrobenzaldehyd	m-Nitrobenzyliden-	217—218 gelb
Veratrumaldehyd	Veratryliden-	176 gelb
p-Dimethylamino-benzaldehyd	p-Dimethylamino-benzyliden-	230 leuchtend rot
Piperonal	Piperonyliden-	202 gelb
Zimtaldehyd	Cinnamyliden-	135 orange
Furfurol	Furfuryliden-	187 tiefgelb

Tabelle 3. 2-o-Acetophenyl-oxazolin-5-one



Aldehyd	R in Stellung 4	Schmp., °C Aussehen der Kristalle
Benzaldehyd	Benzyliden-	144 gelb
o-Chlorbenzaldehyd	o-Chlorbenzyliden-	168 gelb
Anisaldehyd	Anisyliden-	179—180 leuchtend gelb
m-Nitrobenzaldehyd	m-Nitrobenzyliden-	170 gelb
Veratrumaldehyd	Veratryliden-	197 gelb
p-Dimethylamino-benzaldehyd	p-Dimethylamino-benzyliden-	230 leuchtend rot
Piperonal	Piperonyliden-	180—181 leuchtend gelb
Zimtaldehyd	Cinnamyliden-	123—124 orange
Furfurol	Furfuryliden-	167—168 gelb

2-(p-Tolyl)-4-benzyliden-oxazolin-5-on

1,1 Mol p-Methylbenzoylglycerin, 1 Mol Benzaldehyd und 2 Mol Ac_2O wurden 45 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierte das Oxazolinon aus, wurde abfiltriert und mit kaltem Äthylalkohol und heißem Wasser gewaschen. Gelbe Kristalle, Schmp. 184—185° (aus Benzol). In manchen Fällen wurde bis zu 90 Min. lang erhitzt.

In den obenstehenden Tabellen 1, 2 und 3 sind die durch Kondensation von p-Methylhippursäure, 2,4-Dichlorhippursäure und o-Hydroxyhippursäure mit acht verschiedenen aromatischen Aldehyden (und Furfurol) gewonnenen 4-arylidensubstituierten Oxazolidinone mit ihren Schmelzpunkten angeführt. Die Stickstoffanalysen aller Kondensationsprodukte entsprachen den Erwartungen.

⁹ M. Crawford and W. T. Little, J. chem. Soc. **1959**, 729.

¹⁰ M. Brenner, J. P. Zimmermann, J. Wehrmüller, P. Quitt, A. Hartmann, W. Schneider und V. Beglinger, Helv. Chim. Acta **40**, 1497 (1957).