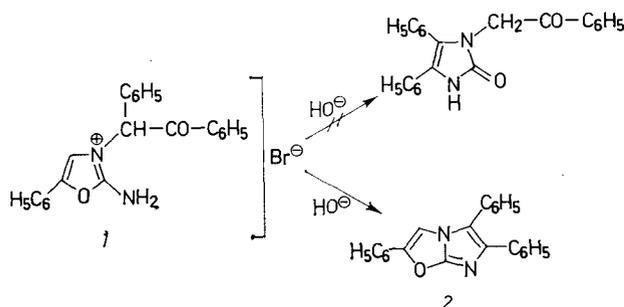


rend die Synthese von Imidazo[2,1-b]-1,3,4-oxadiazolen nur durch Cyclisierung von 1-Acylamino-4-aryl-imidazolonen (2) möglich war [4].

Bisher wurden in der Literatur nur hydrierte Imidazo[2,1-b]-oxazole beschrieben, so das 2,3,5,6-Tetrahydro-imidazo[2,1-b]-oxazol, das sich nur als Pikrat isolieren ließ [5], und das 8-Äthyl-7-phenyl-2,3,5,6,7,8-hexahydro-imidazo[2,1-b]oxazol [6] sowie das 2,3,5,6-Tetrahydro-6,6-diphenyl-imidazo[2,1-b]-oxazol und das 2,3-Dihydro-5,5-diphenyl-imidazo[2,1-b]-oxazol [7].

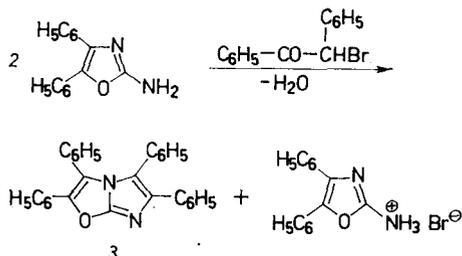
Versuche, dieses Ringsystem aus den erwähnten 1-Phenacyl- bzw. 1-(1'-Methyl-2'-oxo-propyl)-4-aryl-imidazolonen (2) mit Phosphoroxidchlorid, mit Alkalien oder in hochsiedenden Lösungsmitteln darzustellen, verliefen erfolglos.

Es gelang jedoch, aus 2-Amino-5-phenyl-3-desyl-oxazoliumbromid (1) durch 2,5stündiges Sieden in 0,5 n äthanolischer Kalilauge das 2,5,6-Triphenyl-imidazo[2,1-b]oxazol (2) zu synthetisieren.



Ein interessantes Ergebnis erhält man auch bei der Umsetzung von Desylbromid mit 2-Amino-4,5-diphenyl-oxazol.

Während mit *p, ω*-Dibrom-acetophenon 2-Amino-3-*p*-bromphenacyl-4,5-diphenyl-oxazoliumbromid isoliert wird, cyclisiert 2-Amino-4,5-diphenyl-oxazol mit Desylbromid in DMF/Äthanol bei 4,5stündiger Reaktionsdauer zu 2,3,5,6-Tetraphenylimidazo[2,1-b]oxazol (3). Die Strukturen von 2 und 3 wurden durch die Analysendaten, die IR-Spektren und die Massenspektren\*) belegt.



In den folgenden Untersuchungen hierzu werden weitere Synthesemöglichkeiten und die Reaktivität des beschriebenen Ringsystems geprüft und spektroskopische Eigenschaften näher untersucht.

\*) Für die Unterstützung bei der Anfertigung der Massenspektren danken wir Herrn Prof. Dr. Pracejus, Zentralinstitut für Organische Chemie der AdW der DDR, Rostock.

#### Literatur

- [1] Hetzheim, A.; Köhler, G.; Beyer, H.: Z. Chem. 7 (1967) 186
- [2] Kondo, H.; Nagasawa, F.: J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] 57 (1937) 308; Chem. Zbl. 1938 II, 859
- [3] Matsukawa, T.; Ban, S.: J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] 72 (1952) 610; C. A. 47 (1970) 6409g
- [4] Hetzheim, A.; Beyer, H.: Chem. Ber. 103 (1970) 272
- [5] McKay, A. F.; Paris, G. Y.; Kreling, M. E.: J. Amer. chem. Soc. 79 (1957) 5276
- [6] Feinbauer, R.: Angew. Chem. 78 (1966) 938

- [7] Marquez, V. E.; Twanmoh, L.-M.; Wood, M. B.; Driscoll, J. S.: J. org. Chemistry 37 (1972) 2558; Marquez, V. E.; Mirata, T.; Twanmoh, L.-M.; Wood, M. B.; Driscoll, J. S.: J. heterocycl. Chem. 9 (1972) 1145

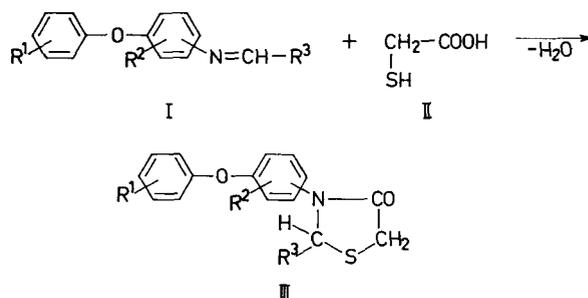
Annamarie Hetzheim und Herwig Pusch, Sektion Chemie, Universität Greifswald, Wissenschaftsbereich Organische Chemie, 22 Greifswald, Soldtmannstr. 16

eingegangen am 11. November 1974

ZCM 4730

#### Substituierte 3-Phenoxyphenyl-4-thiazolidinone

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Azomethine des Diphenyläthers [1] und deren biozide Eigenschaften [2] interessierten uns besonders mit Diphenyläthern verknüpfte Heterocyklen. Zu diesem Zweck addierten wir [3] verschiedene Verbindungen (2-Mercaptoketone, Diazomethan, Thioglykolsäure) an die CN-Doppelbindung von *N*-Aryliden-(alkyliden)-amino-diphenyläthern (I) und erhielten die entsprechenden 1,2,3-Triazole und 4-Thiazolidinone. Hier soll über die Reaktion von I mit Thioglykolsäure (II) zu 2-substituierten 3-Phenoxyphenyl-4-thiazolidinonen (III) berichtet werden.



Die Umsetzung von Azomethinen mit II wurde unseres Wissens zuerst von Erlenmeyer und Oberlin [4] ausgeführt. Obgleich wiederholt modifiziert [5], bedarf sie, um bei den verschiedenartigsten Verbindungen mit Azomethin-Struktur erfolgreich zu sein, stets erneuter kritischer Prüfung auf Anwendbarkeit und optimaler Spezifizierung.

Wir setzten die substituierten 2- bzw. 4-Aminodiphenyläther [6] mit aromatischen Aldehyden bzw. Chloral in Benzol am Wasserabscheider um und cyclisierten die Azomethine ohne Isolierung mit einem 20%igen Überschuß von Thioglykolsäure. Diese Methode eignet sich besonders dann, wenn die Azomethine — wie hier beim Chloral — unbeständig sind und sich nur schwierig in Substanz erhalten lassen [7], [8]. Die höchsten Ausbeuten an III waren aus Azomethinen möglich, die in R<sup>3</sup> (= Aryl) Substituenten mit Akzeptoreigenschaften enthielten.

Azomethine vom Salicylaldehyd und substituierten Salicylaldehyden reagierten nicht mit II.

Im Gegensatz zu Umsetzungen von Bellavita und Martani [9] mit Salicylidenanilinen und II gelang es uns in keinem Falle, aus I (R<sup>3</sup> = 2-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) und II Cyclisierungsprodukte zu erhalten. Bei der spektroskopischen Prüfung der Reaktion konnten wir zwar Addition von II an die CN-Bindung der Azomethine nachweisen, aber diese Addukte waren instabil und zerfielen beim Aufarbeiten wieder in die Ausgangsstoffe. Die in den Tab. 1-3 aufgeführten Verbindungen III sind in ihren Strukturen durch elementaranalytische und spektroskopische Daten (IR, UV) gestützt [3].

Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzten Amine und wurden erst nach mehrmaligem Umkristallisieren berechnet.

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmp. in °C (Lösungsmittel)	Ausb. in %	Reaktionszeit in Stdn.
1	H	H	H	163-164 (Äthanol)	60	12
2	H	H	4-OCH <sub>3</sub>	135 (Äthanol)	19	8
3	H	H	4-NO <sub>2</sub>	176 (Äthanol)	67	7,5
4	2-Cl	H	H	131 (Äthanol)	42	6,5
5	2-Cl	H	4-NO <sub>2</sub>	167	93	7,5
6	2-Cl	H	4-OCH <sub>3</sub>	98-98,5	36	7,5
7	2-CH <sub>3</sub>	H	3-NO <sub>2</sub>	102 (Äthanol)	71	4,5
8	3-CH <sub>3</sub>	H	4-NO <sub>2</sub>	119	76	7
9	4-CH <sub>3</sub>	H	H	126,5-127	62	10
10	4-CH <sub>3</sub>	H	3-NO <sub>2</sub>	108,5-109 (Äthanol)	57	10,5
11	4-CH <sub>3</sub>	H	4-NO <sub>2</sub>	170 (Äthanol)	67	10,5
12	4-CH <sub>3</sub>	H	4-Cl	136,5 (Äthanol)	71	10
13	4-CH <sub>3</sub>	H	4-Br	145-145,5	83	9,5
14	4-CH <sub>3</sub>	H	4-OCH <sub>3</sub>	128 (Äthanol)	21	10,5
15	4-CH <sub>3</sub>	H	3-NO <sub>2</sub> , 4-OCH <sub>3</sub>	121,5-122	49	16
16	4-CH <sub>3</sub>	3-Cl	4-NO <sub>2</sub>	68-68,5 (chrom. Reinig.)	38	6,5
17	4-Cl	H	H	147	81	7,5
18	4-Cl	H	3-NO <sub>2</sub>	130-130,5	86	11
19	4-Cl	H	4-NO <sub>2</sub>	188-188,5	87	3
20	4-Cl	H	4-Cl	145-145,5	81	7
21	4-Cl	H	4-OCH <sub>3</sub>	128,5-129	33	11,5
22	4-Cl	3-Cl	4-NO <sub>2</sub>	115-115,5	50	5,5

Tabelle 1

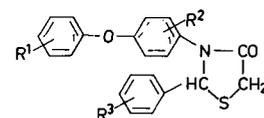
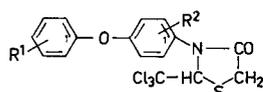
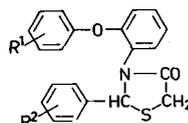


Tabelle 2



Nr.	R <sup>1</sup> (R <sup>2</sup> )	Schmp. in °C (Lösungsmittel)	Ausb. in %	Reaktionszeit in Stdn.
23	H (H)	175 (Äthanol)	47	3
24	2-Cl (H)	190-191 (Äthanol)	62	3,5
25	4-Cl (H)	184,5-185 (H)	74	10
26	4-Cl (3-Cl)	197-197,5 (Benzol/Methanol)	53	6
27	2-CH <sub>3</sub> (H)	171 (Äthanol)	60	3,5
28	3-CH <sub>3</sub> (H)	161-161,5 (H)	89	7
29	4-CH <sub>3</sub> (H)	178 (Äthanol)	80	12
30	4-CH <sub>3</sub> (3-Cl)	190,5 (H)	69	7
31	2,4-Cl <sub>2</sub> (3-Cl)	171,5 (H)	59	4
32	2,4,6-Cl <sub>3</sub> (3-Cl)	208,5-209 (H)	62	5,5

Tabelle 3



Nr.	R <sup>1</sup> (R <sup>2</sup> )	Schmp. in °C (Lösungsmittel)	Ausb. in %	Reaktionszeit in Stdn.
33	H (H)	146-146,5 (H)	33	9
34	H (3-NO <sub>2</sub> )	145 (H)	80	6
35	H (4-NO <sub>2</sub> )	151 (H)	70	6
36	H (4-Cl)	110-110,5 (H)	46	12
37	4-Cl (4-NO <sub>2</sub> )	145 (Äthanol)	54	3

## Experimentelles

0,05 mol Amin und 0,05 mol Aldehyd werden in 200 ml Benzol gelöst und mehrere Stunden [1], [3] am Wasserabscheider erhitzt. Nach Zugabe von 0,06 mol Thioglykolsäure kocht man einige Stunden weiter (Reaktionszeiten vgl. Tab. 1-3). Im Vakuum wird auf ein Drittel des Volumens eingedampft und dann abgekühlt. Erfolgt keine Kristallisation, wird alles Benzol abdestilliert und der Rückstand mit

wenig Methanol aufgeköcht. Anschließend wird aus Methanol bzw. anderen geeigneten Lösungsmitteln (vgl. Tab. 1-3) umkristallisiert.

Wir danken dem VEB Chemiekombinat Bitterfeld für die Unterstützung der Arbeiten.

#### Literatur

- [1] Dehne, H.; Süße, M.: Z. Chem. **11** (1971) 420
- [2] Dehne, H.; Rüttinger, H.-H.; Süße, M.: Wiss. Z. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, math.-naturwiss. R., im Druck
- [3] Süße, M.: Halle, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation 1974
- [4] Erlenmeyer, H.; Oberlin, V.: Helv. chim. Acta **30** (1947) 1329
- [5] Brown, F. C.: Chem. Reviews **61** (1961) 470
- [6] DDR-Pat. 110 651; Dehne, H.; Süße, M.
- [7] Surrey, A. R.: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947) 2911
- [8] Surrey, A. R.: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948) 4262
- [9] Bellavita, V.; Martani, A.: Gazz. chim. ital. **97** (1967) 135; C. **138**, 56-0503 (1967)

Manfred Süße und Heinz Dehne, Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, DDR-402 Halle (Saale), Weinbergweg

eingegangen am 16. Januar 1975

ZCM 4782

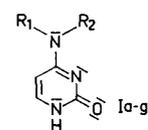
#### N(4)-Alkyl- bzw. -Arylcytosinderivate

Im Zuge von Untersuchungen zur Variation von Hydrophilie/Hydrophobie- und  $\pi$ -Leitungsmustern an Nucleobasen interessierten wir uns für Cytosine mit langkettigen Aliphaten- wie auch unterschiedlichen Aromatensubstituenten an der 4-Aminofunktion [1].

Als Ausgangsprodukte zur Synthese derartiger Verbindungen fanden im Anschluß an Ergebnisse von Arbeitsgruppen um Ballweg [2] und Fox [3] 4-Alkylmercapto-pyrimidinone-(2) Verwendung [1]-[5], deren relativ labile 4-Alkylmercapto-gruppierung — wie wir und andere Autoren auch in komplizierteren Umsetzungen demonstrierten [1], [3], [6]-[8] — sich relativ leicht nucleophil gegen Aminokomponenten austauschen läßt.

Tab. 1 gibt einen Überblick über Verbindungen, die im Rahmen von Vorstudien für abgeleitete ferne Nucleosid- und Nucleotidderivate sowie unkonventionelle Nucleobasen-, „stack“-Modelle [10] von uns dargestellt wurden.

Tabelle 1



Verbindung	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Schmp. in °C	Ausbeute in %
Ia	H	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	154-156	76
Ib	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	178-180	32
Ic	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> NH <sub>2</sub>	163-165	20
Id	H	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	189-192	24
Ie	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	276-278*)	12
If	H	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	269-273	10
Ig	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	194-197	5

\*) Lit. vgl. [9] (anderes Darstellungsverfahren)

Die mit zunehmenden Aliphatenkettenlängen sowie elektronischer Basizitätsverminderung und sterischer Aufwendigkeit der Aromaten im Aminreagens rasch fallenden Ausbeuten markieren Grenzen des hier gewählten Syntheseverfahrens.

#### Experimentelles

0,0068 mol 4-Methylmercapto-uracil [1, 3, 7, 8] und 0,0068 mol Amin wurden — in etwa 10 ml Äthanol gelöst — etwa 8 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und längerem Stehen (gegebenenfalls nach Volumenverminderung im Eisschrank) fielen die entsprechenden Rohprodukte aus und wurden aus Äthanol umkristallisiert.

#### Literatur

- [1] Brown, D. J.: The Pyrimidines, New York, Interscience Publishers, Inc. 1962
- [2] Ballweg, H.: Liebigs Ann. Chem. **673** (1963) 153
- [3] Ueda, T.; Fox, J. J.: J. med. Chemistry **6** (1963) 697
- [4] Wheeler, H. L.; McFarland, D. F.: Amer. chem. J. **42** (1909) 437
- [5] Mizuno, Y.; Ikehara, M.; Watanabe, K. A.: Chem. pharmac. Bull. [Tokyo] **10** (1962) 647
- [6] Paegle, R. A.; Plata, M. G.; Lidak, M. J.: Chemie heterocyclischer Verbindungen [UdSSR] **1969**, 558
- [7] Hoffmann, S.; Mühle, E.: Z. Chem. **9** (1969) 112
- [8] Hoffmann, S.; Schubert, H.; Nitsche, K.: Z. Chem. **12** (1972) 21
- [9] Wheeler, H. L.; Bristol, R.: Amer. chem. J. **33** (1900) 459
- [10] Manuskript in Vorbereitung

Siegfried, Hoffmann, Hans-Christoph Schmidt und Hermann Schubert, Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, DDR-40 Halle (Saale), Weinbergweg

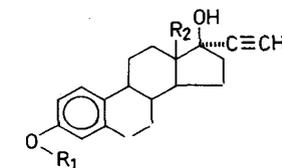
eingegangen am 7. Februar 1975

ZCM 4804

#### Steroidsulfamate;<sup>1)</sup> Phasentransfer-katalysierte Veresterung von Östrogenen mit Sulfonylchloriden<sup>2)</sup>

Im Rahmen unseres Programms zur Synthese antifertil wirkender Östrogene suchten wir nach einer effektiven Methode für die Darstellung größerer Mengen der bereits beschriebenen [3], [4] Sulfamate 1-4.

Die Versuche zur Veresterung von 17 $\alpha$ -Äthinylöstradiol (5) sowie dessen 18-Homoderivat 6 mit Diäthylamidofulfonylchlorid (7) und Pyrrolidinosulfonylchlorid (8) in Gegenwart



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
1	SO <sub>2</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
2	SO <sub>2</sub> -Pyrrolidino	CH <sub>3</sub>
3	SO <sub>2</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
4	SO <sub>2</sub> -Pyrrolidino	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
5	H	CH <sub>3</sub>
6	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
9	Na	CH <sub>3</sub>
10	SO <sub>2</sub> -Alkyl oder SO <sub>2</sub> -Cycloalkyl	CH <sub>3</sub> oder C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

<sup>1)</sup> Teil III, Teil II vgl. [1]

<sup>2)</sup> XVII. Mitteilung über Steroide, XVI. Mitteilung vgl. [2]