

Richard Neidlein*) und Rainer Mosebach

Das Reaktionsverhalten acylierter Heterokumulene gegenüber Phospholenen, 2. Mitt.

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universitäten Karlsruhe (TH) und Heidelberg (Eingegangen am 1. Oktober 1975)

Das Reaktionsverhalten von N-Sulfonyl-isocyanaten **1** gegenüber Phospholen **2** sowie von **1** und N-Sulfonyl-isothiocyanaten **11** gegenüber substituierten Dihydro-1,3,4,2-oxadiazaphospholenen **9** wurde geprüft; aus N-Acylisocyanaten **18** und Phospholenen **17** werden 5-N-Acyl-oxazolinone **19** erhalten.

The Reactivity of N-Acyl-heterocumulenes towards Phospholenes, II

The reactivity of N-sulfonyl-isocyanates **1** towards the phospholenes **2** and of **1** and N-sulfonyl-isothiocyanates towards substituted dihydro-1,3,4,2-oxadiazaphospholenes **9** was examined; by reaction of N-acyl-isocyanates **18** and phospholenes **17** the 5-N-acyl-oxazolinones **19** were obtained.

Vor einiger Zeit berichteten wir¹⁾²⁾ über das Reaktionsverhalten von N-Sulfonyl-thionyl-iminen sowie N-Sulfonyl-isothiocyanaten gegenüber Phospholenen. Heterokumulene und acylierte Heterokumulene waren in unserem Arbeitskreis bereits mehrfach Gegenstand von Untersuchungen³⁻⁷⁾ und in diesem Zusammenhang interessierte das Reaktionsverhalten von N-Sulfonyl-isocyanaten gegenüber Phospholenen.

Versuche, N-Sulfonyl-isothiocyanate mit Phenyl-glyoxal-trimethylphosphit-phospholen reagieren zu lassen, scheiterten. Die Reaktionslösung erwärmte sich zwar sehr stark und nahm eine tiefrote Farbe an, doch es entstanden nichtkristallisierende, ölige Produkte, die mit Wasser zu einer klebrigen Masse polymerisierten. Einen neuen Syntheseweg zur Darstellung von Hydantoinen haben Ramirez⁸⁾ und Mitarb. beschrieben. Bei der Umsetzung von 2,2,2-Trimethoxy-4,5-dimethyl-2,2-dihydro-

* Herrn Professor Dr. *Hans Kaiser* zum 85. Geburtstag am 24. September 1975 in aufrichtiger Verehrung und Dankbarkeit gewidmet.

1 R. Neidlein und R. Mosebach, Arch. Pharm. (Weinheim) **307**, 291 (1974).

2 Dissertation R. Mosebach, Karlsruhe 1971.

3 R. Neidlein und K. Salzmann, Synthesis **1975**, 52.

4 R. Neidlein und H. G. Hege, Chem.-Ztg. **98**, 512 (1974).

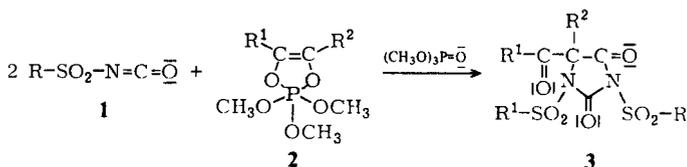
5 R. Neidlein und H. G. Hege, Synthesis **1975**, 50.

6 R. Neidlein und P. Leinberger, Angew. Chem. **87**, 811 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. **14**, 762 (1975); R. Neidlein und P. Leinberger, Chem.-Ztg. **99**, 433 (1975).

7 R. Neidlein und P. Leinberger, Chem.-Ztg. **99**, 465 (1975).

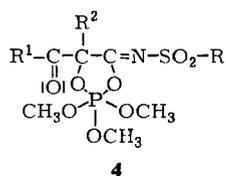
8 R. Ramirez, S. B. Bhatia und C. P. Smith, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3030 (1967).

1,3,2-dioxaphospholen und 2 Molen p-Chlor-phenyl-isocyanat erhielten die Autoren unter Abspaltung von Trimethylphosphat das 1,3-Di-p-chlorphenyl-5-methyl-hydan-toin. Wurden N-Sulfonyl-isocyanate **1** mit Phospholenen **2** 10 Min. in wasserfreiem Xylol erhitzt, so konnten die Verbindungen **3** in guter Ausbeute isoliert werden:



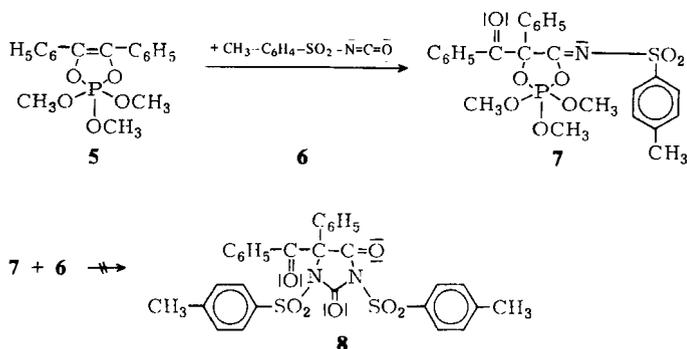
- | | | |
|--|---|------------------------------------|
| 3a) R = p-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | R ¹ = CH ₃ -; | R ² = CH ₃ - |
| 3b) R = C ₆ H ₅ - | R ¹ = CH ₃ -; | R ² = CH ₃ - |
| 3c) R = p-Cl-C ₆ H ₄ - | R ¹ = CH ₃ -; | R ² = CH ₃ - |
| 3d) R = m-NO ₂ -C ₆ H ₄ - | R ¹ = CH ₃ -; | R ² = CH ₃ - |
| 3e) R = p-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | R ¹ = C ₆ H ₅ -; | R ² = CH ₃ - |
| 3f) R = C ₆ H ₅ - | R ¹ = C ₆ H ₅ -; | R ² = H- |
| 3g) R = p-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | R ¹ = C ₆ H ₅ -; | R ² = H- |
| 3h) R = p-Cl-C ₆ H ₄ - | R ¹ = C ₆ H ₅ -; | R ² = H- |
| 3i) R = m-NO ₂ -C ₆ H ₄ - | R ¹ = C ₆ H ₅ -; | R ² = H- |

Diese Reaktion läuft möglicherweise über 2 Stufen ab; wahrscheinlich bildet sich zunächst ein 1 : 1-Addukt der Struktur **4**;



während der erste Reaktionsschritt exotherm verlaufen dürfte, erfolgt die sich anschließende Abspaltung von Trimethylphosphat unter Cyclisierung zum Endprodukt endotherm. Die Verbindungen **3f–3i** wurden in CH₂Cl₂ direkt ohne zusätzliches Erwärmen aus den Ausgangssubstanzen erhalten. Ein analoges 1 : 1-Addukt, das der Struktur **4** entsprechen müßte, konnte in diesen Fällen nicht nachgewiesen und isoliert werden.

Wurde hingegen Benzil-trimethylphosphit-methylen (**5**) mit p-Toluolsulfonyl-isocyanat (**6**) zur Reaktion gebracht, so konnte **8** auch nach längerem Erhitzen in Xylol nicht isoliert werden. Die Reaktion blieb auf der Stufe eines 1 : 1-Adduktes der Struktur **7** stehen, wobei sicherlich sterische Gründe die Ursache für dieses Reaktionsverhalten sein dürften.



IR-spektroskopische Untersuchungen von 5-N-Acyl-hydantoinen- wie u.a. auch von Ramirez⁹⁾ an einer Reihe von Beispielen gezeigt wurde – lassen eine Aufspaltung ihrer Carbonylbande erkennen, die zahlenmäßig den vorhandenen drei Carbonylfunktionen im Molekül entspricht. Diese Tatsache ist auch bei den von uns dargestellten N,N-Disulfonyl-hydantoinen **3a–3i** feststellbar, wobei besonders auffällig ist, daß eine starke Verschiebung dieser Banden in den kurzwelligen Bereich des Spektrums erfolgt.

Tab. 1: IR-Spektren von 5-Acyl-1,3-disulfonyl-hydantoinen

3	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$		
a	1802	1756	1736
b	1804	1760	1734
c	1800	1753	1737
d	1806	1754	1734
e	1804	1758	1705
f	1823	1778	1715
g	1825	1779	1712
h	1819	1776	1708
i	1814	1768	1688

Die Strukturen der Verbindungen **3a–3i** wurden mit Hilfe der Massenspektroskopie gesichert.

Hydantoine nehmen unter den Arzneimitteln eine zentrale Stellung ein; sie finden neben Barbituraten und Oxazolindinen bei der Behandlung beispielsweise von verschiedenen Formen der Epilepsie Verwendung, da sie eine stark krampfunterdrückende Wirkung ohne ausgeprägte sedative Merkmale aufweisen. In diesen Eigenschaften sollen ihre Vorzüge gegenüber den Barbituraten liegen.

9 F. Ramirez, S. B. Bhatia, C. D. Telefus und C. P. Smith, *Tetrahedron* **25**, 771 (1969).

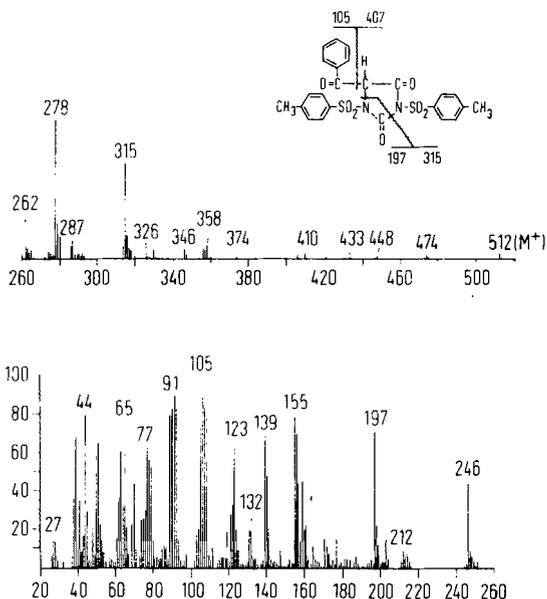
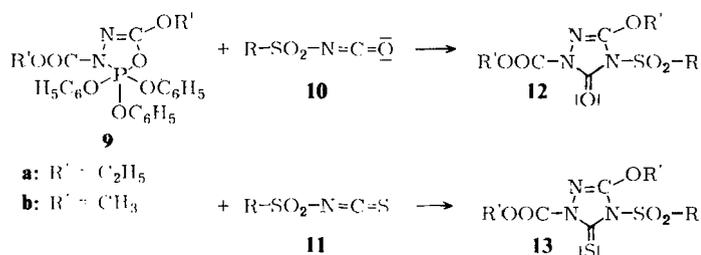


Abb. 1: Massenspektrum (70 eV) von 1,3-Di-p-toluyl-sulfonyl-5-benzoyl-hydantoin (3g).

Ginsburg und Mitarb.¹⁰⁾ sowie Arbusow und Mitarb.¹¹⁾ erhielten aus Azodicarbon-säureester mit Triphenylphosphit ein Phospholen der cyclischen Struktur 9. Werden acylierte Heterokumulene, beispielsweise N-Sulfonyl-isocyanate 10 und N-Sulfonyl-isothiocyanate 11 mit 9 zur Reaktion gebracht, so konnten die N-Sulfonyl-1,2,4-triazolinderivate 12, 13 isoliert werden:



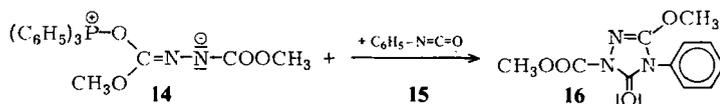
10 V. A. Ginsburg, M. N. Vasilova, S. S. Dubov und A. Y. Yakubovich, J. Gen. Chem. USSR 30, 2834 (1960).

11 B. A. Arbusow, N. A. Poleschajewa und W. C. Winogradowa, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim, 11, 2525 (1968); C. A. 70, 87 683 (1969).

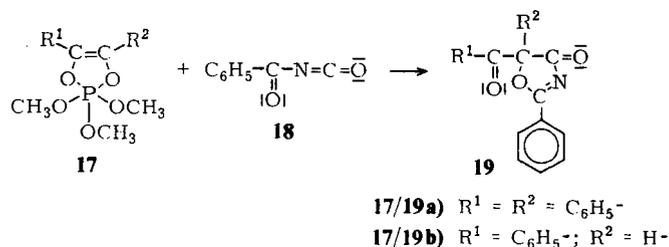
Tab. 2: *N*-Sulfonyl-1,2,4-triazolin-3-on- 12 sowie *N*-Sulfonyl-1,2,4-triazolin-3-thion-derivate 13

12	R	R'	13	R	R'
a	p-CH ₃ C ₆ H ₄ -	C ₂ H ₅ -	a	C ₆ H ₅ -	C ₂ H ₅ -
b	C ₆ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	b	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -
c	p-CH ₃ C ₆ H ₄ -	CH ₃ -	c	CH ₃ -	C ₂ H ₅ -
d	p-Cl-C ₆ H ₄ -	C ₂ H ₅ -	d	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₂ H ₅ -
e	m-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	C ₂ H ₅ -			

Ebenfalls zu Triazolinonderivaten waren *Huisgen* und *Brunn*¹²⁾ gelangt, als sie das Addukt der Struktur **14** – hergestellt aus Triphenylphosphin und Azodicarbon-säureester – mit Phenylisocyanat (**15**) zur Reaktion gebracht haben.



Aus acylierten Isocyanaten, beispielsweise *N*-Benzoyl-isocyanat (**18**), können mit entsprechenden Phospholenen **17** 5-*N*-Acyl-oxazolinone **19** gewonnen werden⁹⁾¹⁰⁾



Dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie –, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danken wir sehr für die Förderung unserer Untersuchungen, Herrn Professor Dr. *H. Musso*, Herrn Dr. *U. I. Zahorszky*, Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe und Herrn Dr. *Senn*, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, für die Anfertigung von Massenspektren, der BASF AG., Ludwigshafen/Rhein, für die besondere stetige Unterstützung unserer wissenschaftlichen Untersuchungen, der Firma Bayer AG., Leverkusen und den Farbwerken Hoechst AG., Frankfurt/Main – Hoechst, für die Lieferung von Chemikalien.

12 E. Brunn und R. Huisgen, *Angew. Chem.* **81**, 534 (1969).

Beschreibung der Versuche

Schmp.: Linström-Gerät bzw. Kofler-Heizblock, (nicht korrigiert). IR-Spektren: Spektrophotometer 21 und 257 von Perkin-Elmer. Massenspektren wurden teilweise mit Massenspektrometer 21-10 – Bell und Howell – durch Herrn Dr. *Senn*, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, teilweise mit Massenspektrometer CH-5 der Fa. Varian MAT durch Herrn Dr. *U. I. Zahorsky*, Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe, angefertigt. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Ilse Beetz, Kronach/Oberfranken.

1,3-Di-p-toluol-sulfonyl-5-acetyl-5-methyl-hydantoin (3a)

Zu einer Lösung von 2,10 g (10mMol) 2,2,2-Trimethoxy-4,5-dimethyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen in 10 ml wasserfreiem Xylol werden unter Rühren und Kühlen 3,94 g (20mMol) N-p-Toluol-sulfonyl-isocyanat in 10 ml wasserfreiem Xylol getropft. Nach beendetem Zutropfen wird die Mischung unter Rückfluß erhitzt, nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein gelbes Öl zurück, das beim Stehenlassen im Kühlschrank kristallin erstarrt; aus Toluol Schmp. 184°; Ausb. 2,14 g (46 % d. Th.).

$C_{20}H_{20}H_2O_7S_2$ (464,5) Ber.: C 51,77 H 4,35 N 6,04 S 13,79; Gef.: C 51,80 H 4,44 N 5,81 S 13,79.

1,3-Dibenzol-sulfonyl-5-acetyl-5-methyl-hydantoin (3b)

Aus 2,10 g (10 mMol) 2,2,2-Trimethoxy-4,5-dimethyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen und 3,66 g (20 mMol) N-Benzolsulfonyl-isocyanat analog 3a. Schmp. 169° aus Essigester/Ligroin; Ausb. 1,97 g (45 % d. Th.).

$C_{18}H_{16}N_2O_7S_2$ (436,5) Ber.: C 49,53 H 3,71 N 6,43 S 14,72; Gef.: C 49,81 H 3,85 N 6,61 S 14,71.

1,3-Di-p-chlorbenzolsulfonyl-5-acetyl-5-methyl-hydantoin (3c)

Aus 2,10 g (10 mMol) 2,2,2-Trimethoxy-4,5-dimethyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen und 4,34 g (20 mMol) N-p-Chlorbenzolsulfonyl-isocyanat analog 3a. Schmp. 201° aus Essigester/Ligroin. Ausb. 2,31 g (45 % d. Th.).

$C_{18}H_{14}Cl_2N_2O_7S_2$ (505,4) Ber.: C 42,78 H 2,79 N 5,55 S 12,76; Gef.: C 42,33 H 2,92 N 5,69 S 12,81.

1,3-Di-m-nitro-benzolsulfonyl-5-acetyl-5-methyl-hydantoin (3d)

Aus 2,10 g (10 mMol) 2,2,2-Trimethoxy-4,5-dimethyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen und 4,56 g (20 mMol) N-m-Nitro-benzol-sulfonyl-isocyanat analog 3a. Schmp.: 232° aus Acetonitril; Ausb. 2,47 g (47 % d. Th.).

$C_{18}H_{14}N_4O_{11}S_2$ (526,5) Ber.: C 41,10 H 2,70 N 10,65 S 11,20; Gef.: C 41,19 H 2,65 N 10,13 S 11,99.

1,3-Di-p-toluol-sulfonyl-5-benzoyl-5-methyl-hydantoin (3e)

Aus 2,72 g (10 mMol) 2,2,2-Trimethoxy-4-methyl-5-phenyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen und 3,94 g (20 mMol) N-p-Toluol-sulfonyl-isocyanat analog 3a. Schmp. 212° aus Essigester/Ligroin; Ausbeute: 1,46 g (28 % d. Th.).

$C_{25}H_{22}N_2O_7S_2$ (526,6) Ber.: C 57,03 H 4,22 N 5,33; Gef.: C 56,66 H 4,33 N 4,89.

1,3-Dibenzolsulfonyl-5-benzoyl-hydantoin (3f)

Aus 2,58 g (10 mMol) 2,2,2-Trimethoxy-4-phenyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen und 3,66 g (20 mMol) N-Benzol-sulfonyl-isocyanat analog 3a. Schmp.: 220° aus Acetonitril; Ausb.: 4,65 g (96 % d. Th.).

C₂₂H₁₆N₂O₇S₂ (484,5) Ber.: C 54,60 H 3,33 N 5,79 S 13,22; Gef.: C 54,70 H 3,10 N 5,97 S 13,23.

1,3-Di-p-toluol-sulfonyl-5-benzoyl-hydantoin (3g)

Zu einer Lösung von 2,58 g (10 mMol) 2,2,2-Trimethoxy-4-phenyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden unter Rühren und Kühlen 3,94 g (20 mMol) N-p-Toluol-sulfonyl-isocyanat in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid getropft. Es wird noch 1 Std. bei Raumtemp. weitergerührt; beim Abkühlen der Lösung scheiden sich weisse Kristalle ab, die aus Acetonitril umkristallisiert werden. Schmp. 242°; Ausb.: 4,91 g (96 % d. Th.).

C₂₄H₂₀N₂O₇S₂ (512,6) Ber.: C 56,30 H 3,95 N 5,47 S 12,57; Gef.: C 56,65 H 4,12 N 5,69 S 12,64.

1,3-Di-p-chlorbenzol-sulfonyl-5-benzoyl-hydantoin (3h)

Aus 2,58 g (10 mMol) 2,2,2-Trimethoxy-4-phenyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen und 4,34 g (20 mMol) N-p-Chlorbenzol-sulfonyl-isocyanat analog 3g. Schmp. 244° aus Acetonitril; Ausb.: 5,29 g (96 % d. Th.).

C₂₂H₁₄Cl₂N₂O₇S₂ (553,4) Ber.: C 47,90 H 2,76 N 5,32 S 11,42; Gef.: C 47,78 H 2,56 N 5,07 S 11,55.

1,3-Di-m-nitrobenzolsulfonyl-5-benzoyl-hydantoin (3i)

Aus 2,58 g (10 mMol) 2,2,2-Trimethoxy-4-phenyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen und 4,56 g (20 mMol) N-m-Nitro-benzol-sulfonyl-isocyanat analog 3g. Schmp. 225° aus Acetonitril; Ausb. 4,97 g (86 % d. Th.).

C₂₂H₁₄N₄O₁₁S₂ (574,5) Ber.: C 45,98 H 2,45 N 9,76 S 11,15; Gef.: C 45,77 H 2,59 N 10,06 S 11,12.

5-Aethoxy-4-p-toluol-sulfonyl-2-carbäthoxy-1,2,4-triazolin-3-on (12a)

Zu einer Lösung von 4,84 g (10 mMol) 9a in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden unter Rühren und Kühlen 1,97 g (10 mMol) N-p-Toluol-sulfonyl-isocyanat in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid getropft. Anschließend wird die Mischung 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels läßt man das ölige Reaktionsprodukt nach Zusatz von 1 ml Essigester und 1 ml Ligroin über Nacht im Kühlschrank stehen. Die erhaltenen Kristalle werden mit wenig eisgekühltem Äther gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp.: 158°; Ausb.: 2,80 g (79 % d. Th.).

C₁₄H₁₇N₃O₆S (355,4) Ber.: C 47,33 H 4,83 N 11,84 S 9,02; Gef.: C 47,22 H 4,77 N 11,73 S 8,99.

5-Aethoxy-4-benzol-sulfonyl-2-carbäthoxy-1,2,4-triazolin-3-on (12 b)

Aus 4,84 g (10 mMol) (9 a) und 1,83 g (10 mMol) N-Benzolsulfonyl-isocyanat analog 12 a. Schmp.: 158° aus Essigester/Ligroin; Ausb. 2,64 g (77 % d.Th.).

C₁₃H₁₅N₃O₆S (341,3) Ber.: C 45,74 H 4,43 N 12,32 S 9,40; Gef.: C 45,95 H 4,46 N 12,30 S 9,23.

5-Methoxy-4-p-toluol-sulfonyl-2-carbomethoxy-1,2,4-triazolin-3-on (12c)

Aus 2,28 g (5 mMol) (9b) und 0,98 g 5(mMol) N-p-Toluolsulfonyl-isocyanat analog 12a.
Schmp.: 199° aus Äthanol; Ausb.: 1,5 g (91,8 % d.Th.).

C₁₂H₁₃N₃O₆S (327,3) Ber.: C 44,08 H 4,01 N 12,85 S 9,79; Gef.: C 44,09 H 4,35 N 12,88 S 9,74.

5-Aethoxy-4-p-chlorbenzol-sulfonyl-2-carbäthoxy-1,2,4-triazolin-3-on (12d)

Aus 4,84 g (10 mMol) 9a und 2,17 g (10 mMol) N-p-Chlorbenzolsulfonyl-isocyanat analog 12a.
Schmp.: 154° aus Essigester; Ausb.: 2,71 g (72 % d.Th.).

C₁₃H₁₄ClN₃O₆S (375,8) Ber.: C 41,64 H 3,76 N 11,21 S 8,55; Gef.: C 41,94 H 3,84 N 11,19 S 8,26.

5-Aethoxy-4-m-nitro-benzol-sulfonyl-2-carbäthoxy-1,2,4-triazolin-3-on (12e)

Aus 4,84 g (10 mMol) 9a und 2,28 g (10 mMol) N-m-Nitro-benzolsulfonyl-isocyanat analog 12a.
Schmp.: 202° aus Essigester/Ligroin; Ausb.: 2,73 g (71 % d. Th.).

C₁₃H₁₄N₄O₈S (386,3) Ber.: C 40,45 H 3,66 N 14,50 S 8,31; Gef.: C 40,45 H 3,70 N 14,46 S 8,36.

5-Aethoxy-4-benzol-sulfonyl-2-carbäthoxy-1,2,4-triazolin-3-thion (13a)

Zu einer Lösung von 4,84 g (10 mMol) 9a in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden unter Rühren und Kühlen bei 0° 1,99 g (10 mMol) N-Benzo-sulfonyl-isothiocyant in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid getropft. Die Mischung wird anschließend 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand mit 1 ml Essigester und 1 ml Ligroin versetzt. Man erhält über Nacht im Kühlschrank weiße Kristalle, die aus Essigester/Ligroin umkristallisiert werden. Schmp.: 125°; Ausb. 2,23 g (62 % d.Th.).

C₁₃H₁₅N₃O₅S₂ (357,4) Ber.: C 43,74 H 4,24 N 11,77 S 17,96; Gef.: C 43,55 H 4,23 N 11,45 S 17,62.

5-Aethoxy-4-äthansulfonyl-2-carbäthoxy-1,2,4-triazolin-3-thion (13b)

Aus 4,84 g (10 mMol) 9a und 1,51 g (10 mMol) N-Aethansulfonyl-isothiocyant analog 13a.
Schmp.: 153°; Ausb. 2,43 g (78,6 % d.Th.).

C₉H₁₅N₃O₅S₂ (309,4) Ber.: C 34,94 H 4,89 N 13,58 S 20,73; Gef.: C 34,76 H 4,73 N 13,21 S 20,69.

5-Aethoxy-4-methansulfonyl-2-carbäthoxy-1,2,4-triazolin-3-thion (13c)

Aus 4,84 g (10 mMol) 9a und 1,37 g (10 mMol) N-Methansulfonyl-isothiocyant analog 13a.
Schmp.: 150° aus Essigester; Ausb. 2,75 g (93 % d.Th.).

C₈H₁₃N₃O₅S₂ (295,3) Ber.: C 32,57 H 4,44 N 14,22 S 21,64; Gef.: C 32,67 H 4,40 N 13,93 S 21,32.

5-Aethoxy-4-p-toluol-sulfonyl-2-carbäthoxy-1,2,4-triazolin-3-thion (13d)

Aus 4,84 g (10 mMol) 9a und 2,13 g (10 mMol) N-p-Toluolsulfonyl-isothiocyant analog 13a.
Schmp.: 148° aus Essigester/Ligroin; Ausb. 2,41 g (65 % d. Th.).

C₁₄H₁₇N₃O₅S₂ (371,4) Ber.: C 45,26 H 4,62 N 11,33 S 17,29; Gef.: C 45,46 H 4,87 N 11,70 S 17,26.

2-Phenyl-5-benzoyl-5-phenyl-1,3-oxazolin-4-on (19a)

Eine Lösung von 3,34 g (10 mMol) **17a** und 1,47 g (10 mMol) Benzoyl-isocyanat in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand nach Zusatz von 1 ml Äther im Kühlschrank einige Tage stehen gelassen. Der kristalline Niederschlag wird aus Essigester umkristallisiert. Schmp.: 155°; Ausb. 1,93 g (56 % d.Th.).

$C_{22}H_{15}NO_3$ (341,4) Ber.: C 77,49 H 4,43 N 4,11; Gef.: C 77,11 H 4,72 N 3,87.

2-Phenyl-5-benzoyl-1,3-oxazolin-4-on (19b)

Aus 2,58 g (10 mMol) **17b** und 1,47 g (10 mMol) N-Benzoyl-isocyanat analog **19a**. Schmp.: 147° aus Acetonitril; Ausb. 1,42 g (53 % d.Th.).

$C_{16}H_{11}NO_3$ (265,3) Ber.: C 72,52 H 4,18 N 5,29; Gef.: C 72,10 H 4,20 N 5,69.

Anschrift: Prof. Dr. Richard Neidlein, 69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364. [Ph 634]

Ernst Klug

Zur Auftrennung basischer Arzneistoffe mittels der Hochspannungselektrophorese*)

Institut für Rechtsmedizin der Freien Universität Berlin
(Eingegangen am 2. Oktober 1975).

Basische Arzneistoffe lassen sich rasch und empfindlich mittels der Hochspannungselektrophorese auftrennen. Da keine relevanten Korrelationen der Wanderungsgeschwindigkeiten zu den Rf-Werten in papier- und dünnenschichtchromatographischen Systemen zu erkennen sind, kann die chromatographische Identifizierung von Arzneistoffen vorteilhaft durch das elektrophoretische Verfahren ergänzt werden.

Separation of Basic Drugs by High-voltage Paper Electrophoresis

Basic drugs can be separated rapidly and sensitively by means of high voltage electrophoresis. Since it is difficult to recognize relevant correlations between the speeds of migration and the Rf-values in paper and thin layer chromatographic systems, it may be advantageous to substitute electrophoresis methods for chromatographic identification of drugs.

* Nach einem Vortrag auf der 54. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft f. Rechtsmedizin, Frankfurt 1975.