

大有機化学

第十五卷

複素環式化合物

大有機化学 15

複素環式化合物 II

小竹無二雄監修

朝倉書店

序

科学全般についていえることなのであろうが、戦前のわが国の化学、わけでも有機化学は、先輩の人々の異常な精進と叡知によって世界の檯舞台に登場して見劣りしないまでになっておったのである。それが思いあがって戦争の渦中に没入して、各国の文化から目も耳も完全に蔽われ結局は一人とりのこされる破目に立入ってしまったのである。ちょうど先輩達が丹精に丹精をつんで育てた花のすでに蕾もすくすくとのび始めたのを、不心得にも雪や霜にあてて蕾ばかりか葉も茎も萎えしぼませてしまったのに似ており、一時は最早枯れて再生は不可能と思ひあきらめた人さえ少なかったのである。いや今度の場合はとり残されたというばかりでなく、この十年余りの鎖国の中に外国の有機化学は言葉にも想像にも絶した空前の進歩と発展をしたのであって、戦後の数年の間は外国の文献を手に入れ、これを人に先んじて読むことに憂越感をもつ人が多かったほどで、これすら無理からぬことに思われて来たのである。

しかし幸なことに苦難に堪えうる国民性からか、あるいは若い学徒のたゆまぬ努力と学問に対する愛着の心からか、恐らくはこの双方からであろうがここ数年は着々と恢復の域にむかい立派な研究が続々と完成されて、再び花咲く春がまなれるまでになってきておる。とはいふもののそうでなくてさえ、言葉の上での負目に喘いでおるところへ、学制の変革はこの負担を倍にも三倍にも大きくして、これからの進歩は別としても、この十五年ばかりの各国の文献を整理してなどということは研究の片手間では到底なしうる事柄ではなくなってしまっておるのである。この点を解決するにはいかなる困難を排しても、できるだけ詳細な、少くとも重要な事柄や性質を洩れなく記載した邦書を刊行するよりほかに途がない。

幸い戦後はもはや戦前のような独善主義ではこれからの科学の進歩に追隨

することができないという自覚が醒め、一方六十年の科学的訓練がわが国の科学者の心身を成長させたので、学界に明朗な協調の精神がみなぎり、各方面の研究者が一つになって母国の有機化学の確立と発展のために、この困難を克服しようとする気運が勃興して来た。わが国の有機化学のためには、まことに悦びにたえぬことである。このように、ちょうど溶液が自然に濃度を増して来て、ついに過飽和の状態にまでなつて来ておったところへ、偶然私が一片の種を投じたため一度に結晶にかたまつたとも思えるように、この大有機化学の刊行が決行されることになったのである。その編集の形式などに従来のしきたりとは幾分違うところがあり、見る人々によっては奇異の感を抱かれるかもしれないが、これは編集委員の非常な熱意と検討の結果であつていくらか理想に走つた傾もあるが、諒としていただきたいと思う。またほとんど日本の有機化学界を総動員しての仕事なのでぜひ分注意をしては来たが、重複や誤植もさげえないと思う。この点は諸賢の御厚意によって補正して行きたいと考えておる。御叱正をいただくことができれば幸甚である。

昭和32年5月

小 竹 無 二 雄

大有機化学編集委員

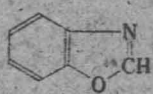
井 本 稔	大阪市立大学教授・工学博士
久保田尚志	大阪市立大学教授・理学博士
後藤良造	京都大学教授・理学博士
目武雄	大阪市立大学教授・理学博士
島村修	東京大学教授・理学博士
湯川泰秀	大阪大学教授・理学博士

(五十音順)

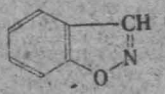
目 次

1. 総 論	1
1.1 アゾール化合物合成法の類似性	3
1.2 性質の類似性	5
オキサゾール類	6
2.1 総 論	6
2.2 オキサゾール	7
2.3 オキサゾリン	20
2.4 オキサゾロン	26
2.5 オキサゾリジン	36
2.6 オキサゾリドン	41
2.7 ベンゾオキサゾール	45
3. イソオキサゾール類	55
3.1 イソオキサゾール	55
3.2 イソオキサゾリン	66
3.3 イソオキサゾロン	69
3.4 ベンゾイソオキサゾール	74
4. チアゾール類	81
4.1 チアゾール	81
4.2 チアゾリン	130
4.3 チアゾロン	135
4.4 チアゾリジンおよびチアゾリドン	138
4.5 縮合チアゾール類	146
4.6 イソチアゾール	164
4.7 セレナゾール	167
5. イミダゾール類	173
5.1 イミダゾール	173
5.2 イミダゾリン	215

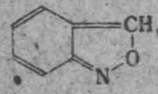
5.3	イミダゾロン	220
5.4	イミダゾリジン	229
5.5	イミダゾリドン	230
5.6	ベンゾイミダゾール	238
6.	ピラゾール類	258
6.1	ピラゾール	258
6.2	ピラゾリン	286
6.3	ピラズロン	295
6.4	ピラゾサジンおよびピラゾリドン	317
6.5	インダゾール	322
7.	オキサジアゾール	336
7.1	1,2,5-オキサジアゾール, フラザン	336
7.2	1,2,3-オキサジアゾール	343
7.3	1,2,4-オキサジアゾール	345
7.4	1,3,4-オキサジアゾール	347
8.	チアジアゾール	351
8.1	1,2,3-チアジアゾール	351
8.2	1,2,4-チアジアゾール	354
8.3	1,3,4-チアジアゾール	356
8.4	セレナジアゾール類	367
9.	トリアゾール	369
9.1	1,2,3-トリアゾール	370
9.2	ベンゾトリアゾール	386
9.3	1,2,4-トリアゾール	391
10.	テトラゾール	408
10.1	アルキルおよびアリアルテトラゾール	403
10.2	テトラゾリウム塩	430
索 引		493



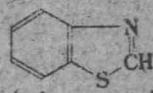
ベンゾオキサゾール



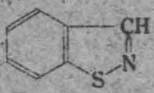
ベンゾイソオキサゾール



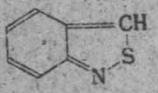
アゼトラール



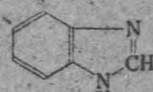
ベンゾチアゾール



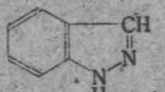
1,2-ベンゾチアゾール



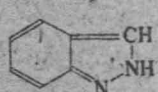
2,1-ベンゾチアゾール



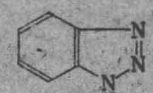
ベンゾイミダゾール



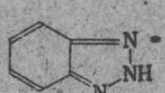
1,2-ベンゾイミダゾール
(イソインダゾール)



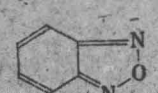
2,1-ベンゾイミダゾール
(インダゾール)



1-ベンゾトリアゾール

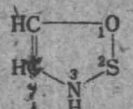


2-ベンゾトリアゾール

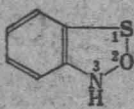


ベンゾフラゼン

単環の場合の位置番号は周期律表の最高族のヘテロ原子またはその族の原子量の最小のヘテロ原子からはじまり、窒素原子に最も近い方向につける、たとえばオキサチアゾールではOからはじまり、S, Nの方向に番号をつける、縮合環の場合にはベンゼン環に最も近いヘテロ原子からはじめるのが普通である。



1,2,3-オキサチアゾール

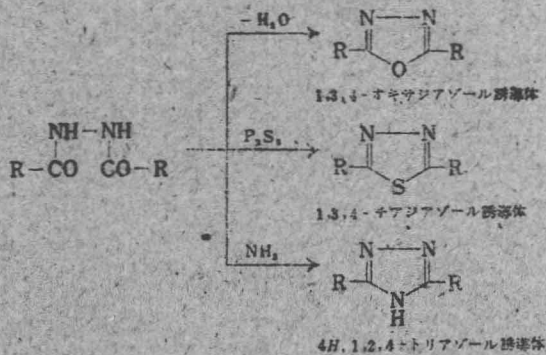
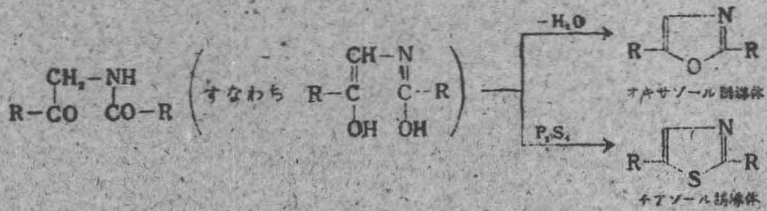


2,1,3-ベンゾオキサチアゾール

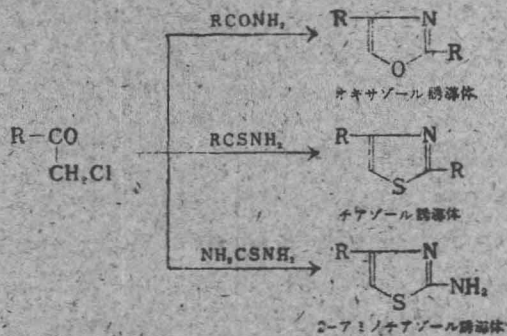
1.1 アゾール化合物合成法の類似性

アゾール化合物の合成法には類似の形式のものが多い、つぎにその二三の例を示す。

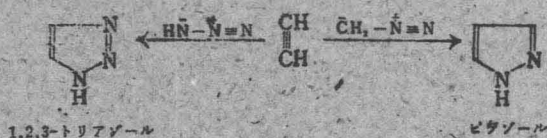
a. 1,4-ジエノール化合物を原料とする合成法 炭素鎖の1,4-ジエノール形化合物から脱水あるいは五硫化リチウムまたはアンモニアの作用によってフラン、チオフェンまたはピロールが得られるのと同様に1~3個のヘテロ原子を含む化合物の1,4-位置に二つのOH基あるいはOH基とNH₂基(普通エノール化によって生ずる)を有するものは容易にO, SあるいはN原子をあらたな環原子として閉環することができる、たとえば



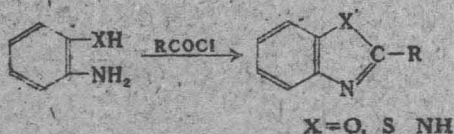
b. α -ハロゲン-, α -アミノ-, あるいは α -オキシカルボニル化合物に閉環に必要な原子団を有する適当な成分を縮合させると構造の類似したアゾール化合物が得られる。このような成分としてアミド、チオアミド、チオ尿素、シアン酸誘導体あるいはイソチオシアン酸誘導体などがあげられる。たとえば



c. 二重結合あるいは三重結合を有する化合物にアゾ-あるいはアジド化合物を付加させると二つ以上の窒素を有するアゾール化合物が得られる。たとえば



d. オルト位に OH 、 NH_2 あるいは SH 基を有するアニリン誘導体にカルボン酸誘導体を作用させるとベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾールあるいはベンゾチアゾールが得られる。たとえば



1.2 性質の類似性

アゾール化合物はいずれもピリジン核の窒素と同じ機能の窒素を有し、さらにフラン核の酸素、チオフェン核のイオウあるいはピロール核のイミド基を含むゆえ、ピリジンとこれらモノヘテロ五員環化合物の組合せと考えることができるが、ピリジンの性質が強くあらわれるため一般にピリジンに性質が類似している。すなわち、母体あるいは低級のアルキル同族体は概して水に可溶であるが、ベンゼン核の縮合したものは一般に水に難溶である。臭気も低級のものにはピリジン臭を有するものが多い。遊離のイミド基を有するものは水素結合形成によって沸点が高いが、イミド基の水素をアルキル基で置換すると沸点が低下する。化学的性質もピリジンに類似する点が多く、一般に求電子的置換をおこしにくく、程度に差はあるが塩基性で酸あるいはハロゲンアルキルと塩をつくり、またイミド基を有するものは酸性を示し、金属塩を形成する。アゾール化合物は酸化あるいは還元によってしばしば開環を起す。

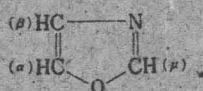
側鎖基の反応もピリジンの場合に類似し、たとえば $-\text{N}=\text{C}-$ 原子団の炭素（ピリジンの α 位に相当する）に結合するメチル基は反応性を有し、カルボキシル基は脱炭酸をおこしやすい。そのほかこの位置のハロゲン、水酸基、あるいはアミノ基などはいずれも相当するピリジン置換体と類似の性質を示す。

アゾール化合物の水素化されたもの（azoline および azolidine の語尾を有す）はもはや芳香族性はなく、環状脂肪族の性質を示す。

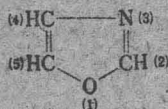
2. オキサゾール類

2.1 総 論

1,3-オキサゾールは単にオキサゾール (oxazole) といわれる。オキサゾールという名称は 1888 年 Hantzsch によってあたえられたもので、はじめ置換基の位置をあらわすために [1] に示すような文字がもちいられたが、現在は [2] に示すような番号がもちいられ、[3] のように略記することもある。



[1]

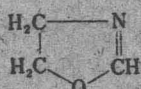


[2]

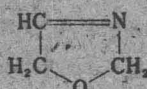


[3]

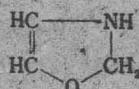
オキサゾールのヒドロ誘導体、およびそれらのオキシ誘導体の式と名称をつぎに示す。



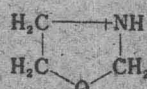
2-オキサゾリン
2-oxazoline



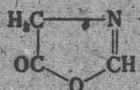
3-オキサゾリン
3-oxazoline



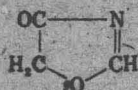
4-オキサゾリン
4-oxazoline



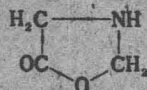
オキサゾリジン
oxazolidine



5-オキサゾロン
5-oxazolone



4-オキサゾロン
4-oxazolone



5-オキサゾリドン
5-oxazolidone

オキサゾール誘導体は *N*-アシルアミノ酸から合成され、したがってタンパク質と密接な関係があるものと考えられ、Karrer らはタンパク分子内にオキサゾール環が存在すると考えたが、この点フラン誘導体が糖類と密接な関係を有するのと似ている。オキサゾール誘導体はいわゆる芳香族性を有し、フランに類似するとともにピリジンにも似ているが、後者の性質の方が強くあらわれている。

オキサゾールの最初の誘導体は 1840 年 Zinin によってベンジル (benzil) にアルコール性アンモニアを作用させて得られ、アゾベンジル (azobenzil) と名づけられたが Laurent はベンジラム (benzilam) とよび、その後 1882 年 Japp はこれに対して 2,4,5-トリフェニルオキサゾールの構造を提出し他の研究者によっても証明された。また Blum-

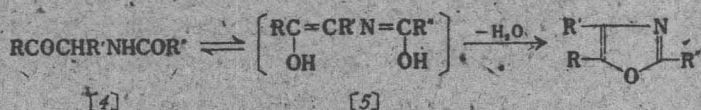
lein, および Lewy は酸アミドとフェナジルブロミドから構造不明の化合物を得たが, Hantzsch はチオアミドとフェナシルブロミドの反応によるチアゾール環の生成反応との類似から Blümlein らの得たものはオキサゾール誘導体であるとした。

オキサゾールの化学はアミノ酸との密接な関係から興味の対象となったが, さらに、ペニシリンがオキサゾロン核を有すると考えられたことがあり, その構造決定, あるいは合成に関連して多くの研究が行われた。また 5-オキサゾロンはアズラクトンといわれ, アミノ酸の合成あるいは合成化学の中間体として利用価値が大きい。

2.2 オキサゾール

2.2.1 合成法

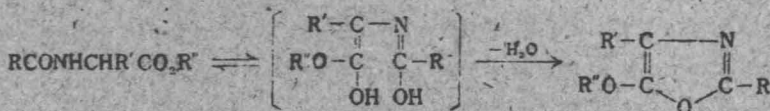
a. α -アシルアミドカルボニル化合物から α -アシルアミドカルボニル化合物を脱水閉環するとオキサゾール環を形成する。これは 1,4-ジカルボニル化合物の脱水によるフラン核形成の反応に似ている。つぎの一般式であらわされる。



脱水剤としては五塩化リン¹⁾, 濃硫酸²⁾ あるいは塩化チオニル³⁾ がもちいられる。この反応は中間に 1,4-ジエノール形 [5] を経るものと考えられ, [4] の α 炭素に水素がない場合にはオキサゾールは得られない。R, R' はアリール基の場合が多い。R=H, すなわち α -アシルアミドアルデヒドの場合にはオキサゾールは得られず, Robinson⁴⁾ はホルムアミドアセトアルデヒド, $\text{OHCCH}_2\text{NHCHO}$ の閉環を試みたが成功していない。しかしアセタールにしておくとオキサゾールが得られ, たとえば *p*-ニトロベンズアミドアセタール $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CONHCH}_2(\text{OCOCH}_3)_2$ を硫酸と無水リン酸で処理すると 2-(*p*-ニトロフェニル)オキサゾールが得られる⁵⁾。

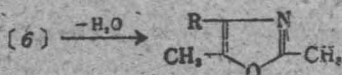
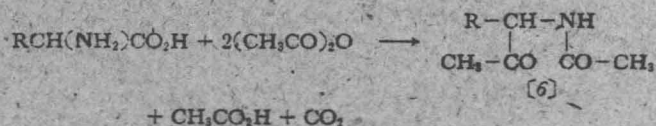
b. α -アミノ酸エステルのアシル誘導体から α -アミノ酸エステルのアシル誘導体を五塩化リンまたは五酸化リンで脱水閉環すると 5-アルコキシオキサゾール誘導体が得られる⁶⁾。

1) G. Gabriel, *Ber.*, 43, 1283 (1910). 2) J. Lister, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 191, 1297, (1912). 3) A. Treibs, W. Sutter, *Chem. Ber.*, 84, 96 (1951). 4) R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 95, 2167 (1909). 5) W. E. Cass, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 785 (1942); J. J. Rosenbaum, W. E. Cass, *ibid.*, 64, 2444 (1942). 6) P. Karrer et al., *Helv. Chim. Acta*, 7, 763 (1924); 8, 205 (1925).

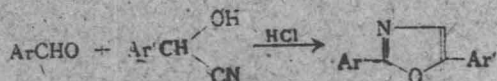


たとえば馬尿酸エテルをクロロホルム中で五酸化リンまたは五塩化リンと短時間熱すると5-エトキシ-2-フェニルオキサゾールが得られる。

c. α -アミノ酸から α -アミノ酸をまず無水酢酸および酢酸ナトリウムと加熱し、つぎに五塩化リンと100°に熱するとオキサゾール誘導体が得られる¹⁾。この反応ではエステルの場合とことなり、2-メチル-5-オキシオキサゾール誘導体は得られず、4位に種々の置換基を有する2,5-ジメチルオキサゾールが得られる。グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、フェニルアラニン、チロシンおよびグルタミン酸からいずれもオキサゾール誘導体が得られている。この反応の機構は Levene, Steiger²⁾ および Dakin, West³⁾ らによって明らかにされた。すなわちアミノ酸のアセチル化および脱炭酸によってアミノ基と α -炭素がアセチル化されてアセトアミドケトン〔6〕を生じ、これが五塩化リンによって脱水閉環を起すものである。この場合アミノ酸をピリジンの存在で無水酢酸と加熱してアセトアミドケトンを単離し、改めて五塩化リンで処理してもよい⁴⁾。

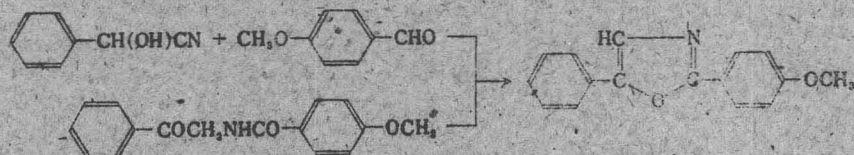


d. 芳香族アルデヒドとそのシアンヒドリンから 芳香族アルデヒドとそのシアンヒドリンのエーテル溶液に乾燥塩化水素を通じると、2,5-ジアリールオキサゾールが得られる⁵⁾。



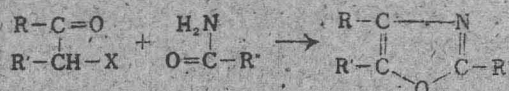
1) F. Wrede, *Z. physiol. Chem.*, **218**, 129 (1933). 2) P. A. Levene, R. E. Steiger, *J. Biol. Chem.*, **74**, 689 (1927); **79**, 95 (1928). 3) H. D. Dakin, R. West, *J. Biol. Chem.*, **78**, 91 (1928); **78**, 754 (1928). 4) R. H. Wiley, *J. Org. Chem.*, **12**, 43 (1947). 5) E. Fischer, *Ber.*, **28**, 205 (1895); S. Minovici, *ibid.*, **28**, 2087 (1896); *C. A.*, **23**, 2716 (1929).

ベンズアルデヒドシアンヒドリンとアニスアルデヒドから得られるものは 2-(*p*-メトキシフェニル)-5-フェニルオキサゾールで、その構造は α -(*p*-メトキシベンズアミド)アセトフェノンの脱水によって得られるものと一致することから明らかにされた。



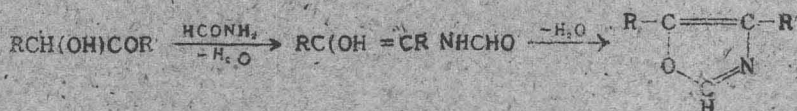
この反応の機構は Ingam¹⁾ および Whitmore²⁾ によって論じられている。

e. 酸アミドと α -ハロゲンケトンまたは α -ハロゲンアルデヒドから 酸アミドと α -ハロゲンケトンまたは α -ハロゲンアルデヒドを熱するとつぎの一般式によってオキサゾール誘導体が得られる³⁾。



この反応は酸アミドのかわりにチオアミドをもちいるチアゾール誘導体の合成に似ているが酸アミドの場合には一般に反応温度が高く、また収率が悪く、最も収率のよい 2,5-ジフェニルオキサゾールの場合でも 55% である。この反応が上式に示すように起ることはフェニル- α -ブロムアセトアルデヒドとベンズアミドとの縮合によって得られるものがベンズアミドアセトフェノンの脱水によって得られるものと同一であり、2,5-ジフェニルオキサゾールであることから明らかにされた⁴⁾。したがってブロムアセトフェノンとベンズアミドから得られるものは 2,4-ジフェニルオキサゾールである。酸アミドのかわりに尿素をもらいと 2-アミノオキサゾール誘導体が得られるが収率はきわめて悪い。

f. α -オキシケトンをホルムアミドとキ酸、または硫酸と 100~150°C に熱する⁵⁾。

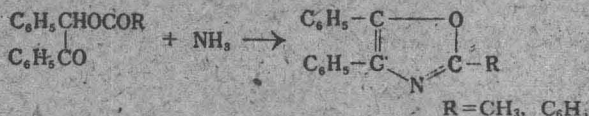


α -オキシケトンとしてプロピオノイン (propionoin)、ブチロイン (butyroin)、ベンゾ

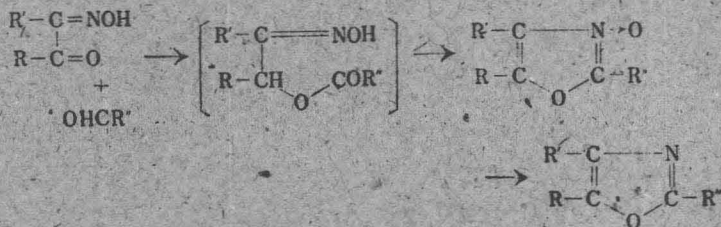
1) B. H. Ingham, *J. Chem. Soc.*, 1927, 892. 2) R. H. Wiley, *Chem. Revs.*, 33, 413 (1945); (オキサゾールの総説). 3) F. O. Blümlein, *Ber.*, 17, 2573 (1884); M. Lewy, *ibid.*, 20, 2576 (1887); 21, 924, 2192 (1888). 4) R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 95, 2167 (1909). 5) H. Brederick, R. Gompper, *Chem. Ber.*, 87, 726 (1954).

イン (benzoin) がもちいられている。

〔宮〕 デシルアセタート (desyl acetate) またはベンゾアートを酢酸アンモニウムおよび酢酸と熱するとそれぞれトリフェニルオキサゾールおよび 2-メチル-4,5-ジフェニルオキサゾールを生ずる¹⁾。

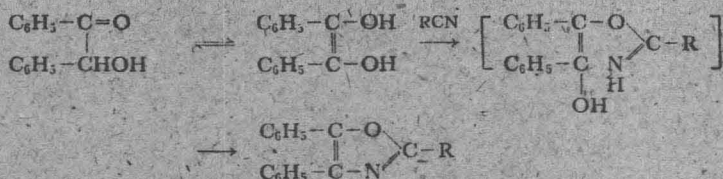


h. オキシドオキサゾール (oxidooxazole) の還元 1,2-ジケトンモノオキシムに芳香族アルデヒドを塩酸の存在で反応させるとオキシドオキサゾール (N-オキシドと考えられるが確定していない) が得られ、これを亜鉛と水または酢酸で還元するとオキサゾール誘導体を得られる。この反応の機構は明らかでないが、つぎのように考えられている²⁾。



1,2-ジケトンとしてジアセチル、ベンジルあるいはアセチルベンゾイルがもちいられ、芳香族アルデヒドとしてベンズアルデヒド置換体がもちいられている。脂肪族アルデヒドはもちいられていない。

i. ベンゾインとニトリルから ベンゾインを酢酸、アセトニトリル、ベンゾニトリルのようなニトリルと濃硫酸中で縮合させると 4,5-ジフェニルオキサゾール誘導体を生ずる³⁾。反応は次式のように起るものと考えられる。



1) D. Davidson, M. Weiss, M. Jelting, *J. Org. Chem.*, **7**, 328 (1937). 2) O. Diltthey et al., *Ber.*, **48**, 897 (1915); *J. prakt. Chem.*, [2], **127**, 292 (1930). 3) F. R. Japp, T. S. Murray, *J. Chem. Soc.*, **63**, 469 (1892).

2.2.2 一般的性質

オキサゾール環の酸素および窒素の機能はそれぞれフラン核の酸素およびピリジン核の窒素に類似し、したがって両者の中間の性質がみられる。オキサゾール化合物はピリジンに似て塩基性を有し、またいわゆる芳香族性を有するが核の酸素にもとづくフランの不安定な性質が加味され、したがってピリジンよりは酸化、あるいは鉱酸に対して不安定である。オキサゾール同族体は一般に熱に対する安定性が大で、低級のは揮発しやすい。2,4,5-トリフェニルオキサゾールは340°で分解することなく蒸留できる。オキサゾール同族体にはしばしば固体、あるいは溶液で強いケイ光を示すものがある。

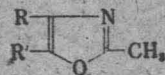
オキサゾール誘導体の化学的性質は置換基によっていちじるしい影響を受け、2,5-ジメチルあるいは2,5-ジフェニルオキサゾールは鉱酸に対してかなり安定であるが、5-アルコキシオキサゾールは鉱酸によって容易に開環する。オキサゾール核は鉱酸あるいはアルカリに対してフラン核より安定である。酸に対して比較的安定なことはオキサゾール核合成の多くが酸性試薬をもちいて行われることからわかる。

オキサゾール環は酸化に対して弱く、過マンガン酸カリウム、クロム酸、臭素水、塩素あるいは硝酸によって酸化され、容易に開環する。還元に対してはかなり安定でニトロフェニルオキサゾールを還元するとフェニル基に結合するニトロ基が還元されてアミノフェニルオキサゾールを生ずる。

2.2.3 各 論

2.3 アルキルおよびアリアルオキサゾール 置換基をもたないオキサゾール、およびモノアルキル誘導体は知られていない。

2,4-ジメチルオキサゾール (2,4-dimethyloxazole), [7] ($R=CH_3$; $R'=H$), bp 108° はモノクロルアセトンとアセトアミドの縮合によって得られる¹⁾。水に可溶で塩酸溶液を蒸発すると塩酸塩が得られる。4%過マンガン酸カリウム水溶液で酸化すると2-メチルオキサゾール-4-カルボン酸が低収率で得られる。ベンズアルデヒドおよび塩化亜鉛と加熱すると2-スチリル誘導体を生ずる²⁾。昇華塩, mp 82~90°。

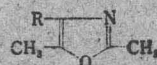


[7]

2,5-ジメチルオキサゾール, [7] ($R=H$; $R'=CH_3$) およびその4-置換体は種々のアミノ酸から一般合成法 (c) によって得られ、そのおもなものの沸点および誘導体の物

1) 歌麿文庫, 薬法, 73, 1370 (1953); M. Oesterreich, *Ber.*, 30, 2254 (1897); A. Shufan, *ibid.*, 28, 3070 (1895). 2) C. Zinsstag, *Helv. Chim. Acta*, 32, 145 (1949).

表 2.1 アミノ酸から得られる 2,5-ジメチル-4-R-オキサゾール



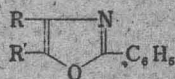
アミノ酸	R	bp	塩化金塩 mp	ビクラート mp
グリシン	H	117°	152°	124°
アラニン	CH ₃	134°	93°	115°
バリン	(CH ₃) ₂ CH	150°	油状	122°
フェニルグリシン	C ₆ H ₅	255~258°	—	129°
ロイシン	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	180°	油状	92°
フェニルアラニン	C ₆ H ₅ CH ₂	267°	—	—
チロシン	<i>p</i> -HOC ₆ H ₄ CH ₂	161°	103~104°	油状
グルタミン酸	CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	130°(12mm)	—	118°

理定数を表 2.1 に示す。

2,5-ジメチルオキサゾールはまたアセトアミドアセトン $\text{CH}_3\text{CONHCH}_2\text{COCH}_3$ に五塩化リン¹⁾ または塩化チオニル²⁾ を作用させても得られる。2位のメチル基は活性で、無水塩化亜鉛の存在でベンズアルデヒドと 170° に熱すると 5-メチル-2-スチリルオキサゾール (ビクラート, mp 147~148°) を生ずる³⁾。昇コウ塩, mp 128°。

2,4,5-トリメチルオキサゾール (2,4,5-trimethyloxazole), [7] (R, R' = CH₃), bp 135° (720mm) はイソニトロソメチルエチルケトンを経酸、無水酢酸および亜鉛で還元して得られる。3-アセトアミド-2-ブタノンに塩化チオニルを作用させると 60% の収率で得られる²⁾。昇コウ塩, mp 165°。

2-フェニルオキサゾール (2-phenyloxazole), [8] (R, R' = H), bp 225~228° は 2-



[8]

(*o*-アミノフェニル)-または 2-(*p*-アミノフェニル)オキサゾールをジアゾ化し、つぎに次亜リン酸 (hypophosphorus acid) で還元して得られる⁴⁾。濃硫酸と硝酸カリウムでニトロ化すると 2-(*p*-ニトロフェニル)オキサゾールを生ずる。ビクラート, mp 115~

116°。

4-フェニルオキサゾール, bp 222°, mp 46° はホルムアミドと *o*-ブROMアセトフェノンの縮合によって得られる⁵⁾。塩酸塩, mp 約 80°。

5-フェニルオキサゾール, mp 41~42°, はホルムアミドアセトフェノンに五塩化リン

1) S. Gabriel, *Ber.*, 43, 1283 (1910). 2) A. Treibs, W. Sutter, *Chem. Ber.*, 84, 96 (1951).3) C. Zinestag, B. Prijs, *Helv. Chim. Acta*, 32, 145 (1949). 4) J. J. Rosenbaum, W. E. Cass, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 785, 2444 (1942). 5) M. Lewy, *Ber.*, 21, 924, 2192 (1887).