

b) 42 g 5-Methyl-2-phenyl-oxazolin-carbonsäure-(4)-*p*-phenetidid (*threo*) werden mit 200 ccm konz. Salzsäure und 300 ccm Wasser 2½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird mit etwa 200 ccm Methylenchlorid versetzt und unter Rühren mit 5*n* NaOH alkalisch gemacht. Nach Trennen der beiden Schichten wird die wäßr. Lösung mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Es hinterbleiben 22 g eines Öles, das bald erstarrt. Nach Umkristallisieren aus Essigester werden 13 g Threonin-*p*-phenetidid vom Schmp. 121° erhalten. Keine Depression mit der nach a) hergestellten Verbindung, Depression mit Allothreonin-*p*-phenetidid bei 70--75°. Das IR-Spektrum ist identisch mit dem der nach a) hergestellten Verbindung.

Durch Schmelzen von Threonin-*p*-phenetidid mit Benziminoäther-hydrochlorid in der für die *allo*-Verbindung beschriebenen Weise wird das *threo*-Oxazolin vom Schmp. 106° direkt erhalten. Keine Depression mit dem durch Umlagerung hergestellten Oxazolin-Derivat.

302. Helmut Zinner, Herbert Herbig und Heinz Wigert: Benzazole, IV. Mittel.¹⁾: Mannich-Basen des Benzoxazolons

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Rostock]

(Eingegangen am 15. Juni 1956)

Benzoxazolon bildet mit sekundären Aminen und Formaldehyd Mannich-Basen. Diese lassen sich durch Behandeln mit Essigsäure zum 3-Hydroxymethyl-benzoxazolon spalten. Daraus kann das 3-Acetoxy-methyl- und das 3-Chlormethyl-benzoxazolon gewonnen werden. Letzteres setzt sich mit Benzoxazolon zum Bis-[benzoxazolonyl-(3)]-methan um. Die Mannich-Basen bilden gut kristallisierte Jodmethyllate. Bis-benzoxazolonyl-alkane und Bis-benzoxazolonyl-Derivate von Dicarbonsäuren werden dargestellt.

Neben einer großen Anzahl von C-H-aciden Verbindungen²⁾ sind auch schon mehrere N-H-acide Verbindungen³⁻⁵⁾ durch Kondensation mit Formaldehyd und Aminen in Mannich-Basen übergeführt worden. Das Benzoxazolon, das N-H-Acidität⁶⁾ besitzt, ist ebenfalls zur Bildung von Mannich-Basen befähigt.

Eine Lösung von Benzoxazolon in 40-proz. Dimethylamin setzt sich in exothermer Reaktion spontan mit Formalin um; das dabei gebildete 3-Dimethylaminomethyl-benzoxazolon (I) kristallisiert sofort aus. Größere Ansätze müssen wegen der starken Wärmeentwicklung gekühlt werden, weil sonst eine teilweise Zersetzung der gebildeten Mannich-Base eintritt. In analoger Weise bilden sich bei Verwendung von Diäthyl- oder Di-*n*-butylamin das 3-Diäthylaminomethyl- (II) bzw. das 3-[Di-*n*-butylaminomethyl]-benzoxazolon (III). Allerdings fallen diese Substanzen wegen ihrer tiefen Schmelzpunkte zunächst als Öle aus, die aber beim Abkühlen auf 0° bald zu einer Kristallmasse er-

¹⁾ III. Mittel.: H. Zinner u. K. Niendorf, Chem. Ber. 89, 1012 [1956].

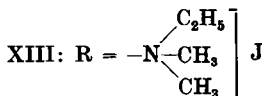
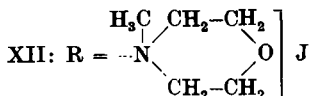
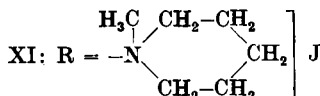
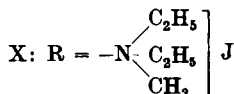
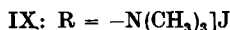
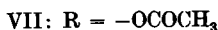
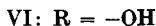
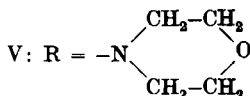
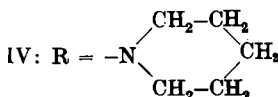
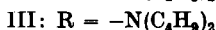
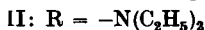
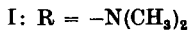
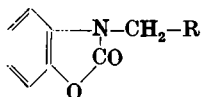
²⁾ F. F. Blicke, Org. Reactions, Vol. I, 303 [1942]; H. Hellmann u. I. Löschmann, Angew. Chem. 67, 110 [1955].

³⁾ F. Sachs, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 3233 [1898].

⁴⁾ H. Hellmann u. I. Löschmann, Chem. Ber. 87, 1684 [1954]; 89, 594 [1956].

⁵⁾ J. H. Burckhalter, V. C. Stephens u. L. A. R. Hall, J. Amer. chem. Soc. 74, 3868 [1952]. ⁶⁾ H. Zinner u. H. Herbig, Chem. Ber. 88, 693 [1955].

starren. Durch Umkristallisieren gewinnt man die reinen Verbindungen in schönen Nadeln. Für die Darstellung des 3-Piperidinomethyl-(IV) und des 3-Morpholinomethyl-benzoxazolons (V) benutzt man am besten Äthanol als Lösungsmittel.



Beim Erhitzen mit Wasser und besonders mit wäßrigen Laugen oder Säuren werden die genannten Mannich-Basen rückläufig gespalten. Mit Essigsäure geht die Spaltung nur bis zur Stufe des Hydroxymethyl-benzoxazolons (VI). Alle Mannich-Basen des Benzoxazolons ergeben dabei die gleiche Hydroxymethylverbindung (VI), sie müssen sich daher alle von der gleichen Form des Benzoxazolons ableiten, und zwar von der Lactam-Form, wie wir noch sehen werden.

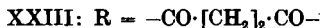
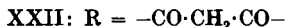
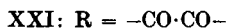
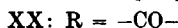
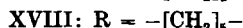
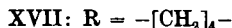
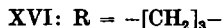
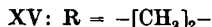
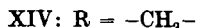
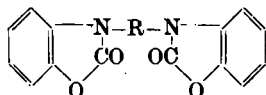
Das Hydroxymethyl-benzoxazolone läßt sich besser direkt aus dem Benzoxazolone mit überschüssigem Formaldehyd in der Wärme gewinnen. Die beim Erkalten der Lösung in Prismen auskristallisierende Verbindung ist nicht sehr stabil, sie läßt sich jedoch aus Essigester ohne Zersetzung umkristallisieren. Mit Acetylchlorid und Pyridin kann die Methylolverbindung zum 3-Acetoxy-methyl-benzoxazolone (VII) acetyliert werden, durch Erhitzen mit 45-proz. Salzsäure wird sie in das 3-Chlormethyl-benzoxazolone (VIII) übergeführt.

Das 3-Hydroxymethyl-benzoxazolone bildet beim Schütteln mit Piperidin, Morpholin und mit Di-*n*-butylamin in absol. Äthanol, besonders gut bei Gegenwart von Natriumäthylat, wieder die entsprechenden Mannich-Basen (IV, V, III).

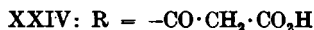
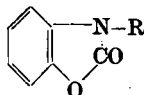
Für weitere Umsetzungen haben sich quartäre Salze von Mannich-Basen, besonders Jodmethylate, oft als sehr geeignet erwiesen. Beim Erhitzen des Dimethyl-, Diäthyl-, Piperidino- sowie des Morpholinomethyl-benzoxazolons mit Methyljodid in Chloroform bilden sich mit guten Ausbeuten die entsprechenden Jodmethylate (IX–XII). Diese lassen sich durch Auskochen mit

Chloroform reinigen und aus Wasser ohne Zersetzung umkristallisieren. Vom Dimethylaminomethyl-benzoxazolone kann auch das Jodäthylat (XIII) auf analoge Weise dargestellt werden.

Die erhaltenen Mannich-Basen könnten theoretisch sowohl Derivate der Lactam- als auch der Lactim-Form des Benzoxazolons sein, also *N*- oder *O*-Substitutionsprodukte. Da das Benzoxazolone bei allen bisher bekannten Reaktionen nur in der Lactam-Form reagierte^{6,7)}, ist schon daraus zu vermuten, daß auch die Mannich-Basen *N*-Substitutionsprodukte sind. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß das Chlormethyl-benzoxazolone (VIII) in Äthanol mit Benzoxazolone bei Gegenwart von Natriumäthylat in das Bis-[benzoxazolonyl-(3)]-methan (XIV) übergeführt wird. Diese Verbindung wird auch aus Benzoxazolone durch mehrstündiges Kochen mit Methylenbromid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat gewonnen. Das 1,2-Bis-[benzoxazolonyl-(3)]-äthan (XV) ist schon von Ch. Lespagnol⁷⁾ auf die gleiche Weise aus Benzoxazolone und Äthylenbromid synthetisiert worden. Durch Umsetzung von Benzoxazolone mit ω,ω' -Dihalogen-alkanen erhält man auch die ω,ω' -Bis-[benzoxazolonyl-(3)]-Derivate des Propans (XVI), Butans (XVII), Pentans (XVIII) und Hexans (XIX).



Mit Säurechloriden zweibasiger Carbonsäuren (Phosgen, Oxalyl-, Malonyl- und Succinylchlorid) bildet Benzoxazolone Bis-benzoxazolonyl-Verbindungen (XX–XXIII), die sich ebenfalls von der Lactam-Form ableiten. Der Strukturbeweis des 3,3'-[Oxalyl]-bis-benzoxazolons (XXI) ergibt sich daraus, daß man die Verbindung auch aus dem *N,N'*-Bis-[*o*-hydroxy-phenyl]-oxamid durch zweifachen Ringschluß mit überschüssigem Phosgen synthetisieren kann. Die Struktur des 3,3'-[Malonyl]-bis-benzoxazolons (XXII) läßt sich durch eine Abbaureaktion sicherstellen; es wird beim Kochen mit Wasser in Dimethylformamid zu Benzoxazolone und einem Monobenzoxazolonyl-Derivat der Malonsäure (XXIV) hydrolysiert, welches unter Abgabe von Kohlendioxyd in das *N*-Acetyl-benzoxazolone⁸⁾ (XXV) übergeht. Daß letzteres ein *N*-Substitutionsprodukt des Benzoxazolons ist, wird durch die Synthese aus *N*-Acetyl-*o*-aminophenol und Phosgen bewiesen.



⁷⁾ Ch. Lespagnol, C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. **237**, 1164 [1953].

⁸⁾ F. A. Kalckhoff, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 1828 [1883]; C. Graebe u. S. Rostovzeff, ebenda **35**, 2752 [1902].

Beschreibung der Versuche

Die Mannich-Basen des Benzoxazolons

1. 3-Dimethylaminomethyl-benzoxazolone (I): 4.05 g ($\frac{3}{100}$ Mol) Benzoxazolone werden in 3.5 g 40-proz. wäbr. Dimethylamin gelöst, mit 3.0 ccm 33-proz. Formalin versetzt und schnell einmal umgeschüttelt. Das sofort auskristallisierende Rohprodukt wird abgesaugt, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Ausb. 4.5 g (78% d.Th.), Prismen, Schmp. 126°.

$C_{10}H_{12}O_2N_2$ (192.2) Ber. C 62.49 H 6.29 N 14.58 Gef. C 62.87 H 6.52 N 14.52

2. 3-Diäthylaminomethyl-benzoxazolone (II): 4.05 g Benzoxazolone werden in 2.3 g Diäthylamin gelöst und mit 3.0 ccm Formalin versetzt. Das sich abscheidende Öl kristallisiert beim Abkühlen auf 0° nach kurzer Zeit. Das Rohprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Petroläther (Sdp. 30–50°) umkristallisiert. Ausb. 5.25 g (80% d.Th.), Nadeln, Schmp. 38°.

$C_{12}H_{16}O_2N_2$ (220.3) Ber. C 65.43 H 7.32 N 12.72 Gef. C 65.35 H 7.16 N 12.51

3. 3-[Di-*n*-butylaminomethyl]-benzoxazolone (III): a) Aus 4.0 g Di-*n*-butylamin, wie zuvor beschrieben. Ausb. 5.9 g (71% d.Th.), Nadeln aus Äthanol, Schmp. 66°.

b) 1.65 g ($\frac{1}{100}$ Mol) 3-Hydroxymethyl-benzoxazolone (siehe unten) und 1.3 g Di-*n*-butylamin werden mit 10 ccm absol. Äthanol, in dem man zuvor 0.2 g Natrium aufgelöst hat, 15 Min. geschüttelt. Dann neutralisiert man unter guter Kühlung mit *n* HCl, saugt die Kristalle ab, wäscht mit kaltem Wasser und kristallisiert aus Äthanol um. Ausb. 1.9 g (69% d.Th.), Schmp. 66°.

$C_{16}H_{24}O_2N_2$ (276.3) Ber. C 69.53 H 8.75 N 10.14 Gef. C 69.79 H 8.60 N 10.16

4. 3-Piperidinomethyl-benzoxazolone (IV): a) 4.05 g Benzoxazolone und 2.6 g Piperidin werden in 40 ccm Äthanol gelöst und dann mit 3.0 ccm Formalin versetzt. Nach 16 Stdn. saugt man den gebildeten Niederschlag ab und engt die Mutterlauge i. Vak. ein, wobei eine zweite Fraktion ausfällt. Das vereinigte Rohprodukt wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 5.3 g (76% d.Th.), Nadeln. Die Substanz beginnt sich bei 110° zu zersetzen, ohne scharf zu schmelzen.

b) Wie unter 3b) beschrieben, jedoch mit 0.85 g Piperidin gewinnt man 1.4 g (60% d.Th.) Substanz.

$C_{13}H_{16}O_2N_2$ (232.3) Ber. C 67.22 H 6.94 N 12.06 Gef. C 67.35 H 6.84 N 11.85

5. 3-Morpholinomethyl-benzoxazolone (V): a) Eine Lösung von 4.05 g Benzoxazolone und 2.7 g Morpholin in 15 ccm Äthanol wird wie unter 4a) behandelt. Ausb. 5.5 g (78% d.Th.), Prismen, Schmp. 148°.

b) Mit 0.87 g Morpholin erhält man, wie unter 3b) beschrieben, 1.45 g (62% d.Th.) reine Verbindung vom Schmp. 148°.

$C_{12}H_{14}O_3N_2$ (234.2) Ber. C 61.52 H 6.02 N 11.96 Gef. C 61.78 H 5.83 N 12.04

Jodmethylate der Mannich-Basen

1. Trimethyl-benzoxazolonylmethyl-ammonium-jodid (IX): 3.84 g 3-Dimethylaminomethyl-benzoxazolone und 3.1 g Methyljodid werden in 12 ccm Chloroform 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die dabei auskristallisierende Substanz wird sofort abgesaugt. Sie ist nach dreimaligem Auskochen mit je 10 ccm Chloroform rein. Ausb. 6.0 g (90% d.Th.), farblose Kristalle, Schmp. 231°.

$C_{11}H_{15}O_2N_2J$ (334.2) Ber. C 39.51 H 4.53 N 8.38 Gef. C 39.70 H 4.63 N 8.05

2. Methyl-diäthyl-benzoxazolonylmethyl-ammonium-jodid (X): 4.4 g 3-Diäthylaminomethyl-benzoxazolone werden, wie zuvor beschrieben, behandelt. Ausb. 5.4 g (75% d.Th.), farblose Kristalle, Schmp. 198°.

$C_{13}H_{19}O_2N_2J$ (362.2) Ber. C 43.10 H 5.29 N 7.74 Gef. C 42.86 H 5.30 N 7.58

3. Methyl-benzoxazolonylmethyl-piperidinium-jodid (XI): 4.65 g 3-Piperidinomethyl-benzoxazolone und 3.1 g Methyljodid werden in 15 ccm Chloroform 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt wird wie unter 1. isoliert. Ausb. 5.55 g (74% d.Th.), farblose Kristalle, Schmp. 203–206°.

$C_{14}H_{19}O_2N_2J$ (374.2) Ber. C 44.93 H 5.12 N 7.49 Gef. C 45.11 H 5.36 N 7.16

4. Methyl-benzoxazolonylmethyl-morpholinium-jodid (XII) wird aus 4.7 g 3-Morpholinomethyl-benzoxazon wie zuvor gewonnen. Ausb. 6.0 g (80% d.Th.), farblose Kristalle, Schmp. 186–191°.

$C_{13}H_{17}O_3N_2J$ (376.2) Ber. C 41.50 H 4.56 N 7.45 Gef. C 41.77 H 4.76 N 7.18

Äthyl-dimethyl-benzoxazolonylmethyl-ammonium-jodid (XIII): 3.84 g 3-Dimethylaminomethyl-benzoxazon und 3.45 g Äthyljodid werden in 10 ccm Chloroform 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt wird wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 5.0 g (72% d.Th.), farblose Kristalle, Schmp. 201°.

$C_{12}H_{17}O_2N_2J$ (348.2) Ber. C 41.39 H 4.92 N 8.05 Gef. C 41.31 H 4.87 N 7.82

3-Hydroxymethyl-benzoxazon (VI): a) 13.5 g Benzoxazon werden in 250 ccm kochendem Wasser gelöst. Dann läßt man die Lösung vorsichtig auf 85° abkühlen und fügt 14 ccm 33-proz. Formalin hinzu. Das bei langsamem Abkühlen auskristallisierende Rohprodukt wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Essigester umkristallisiert. Man gewinnt 13.5 g (82% d.Th.) Prismen, die sich bei 110° zersetzen.

b) $1/100$ Mol einer Mannich-Base des Benzoxazolons wird in 4.0 ccm siedendem Eisessig gelöst, mit 4.0 ccm Wasser versetzt und 3 Stdn. stehengelassen. Das auskristallisierte Rohprodukt wird wie zuvor gereinigt. Die Ausb. beträgt bei den einzelnen Vertretern 65–70% d.Theorie.

$C_8H_7O_2N$ (165.1) Ber. C 58.18 H 4.27 N 8.48 Gef. C 58.47 H 4.51 N 8.48

3-Acetoxy-methyl-benzoxazon (VII): Zu einer Lösung von 3.3 g 3-Hydroxymethyl-benzoxazon in 6.0 ccm Pyridin gibt man unter Kühlung tropfenweise 1.65 g Acetylchlorid, läßt 15 Min. bei Zimmertemp. stehen und gießt dann in 50 ccm Wasser. Der flockige Niederschlag wird abfiltriert und aus Äthanol und Wasser umkristallisiert. Ausb. 3.1 g (75% d.Th.), Nadelchen, Schmp. 80°.

$C_{10}H_9O_4N$ (207.2) Ber. C 57.97 H 4.37 N 6.76 Gef. C 58.29 H 4.58 N 6.59

3-Chlormethyl-benzoxazon (VIII): 4.95 g fein gepulvertes 3-Hydroxymethyl-benzoxazon werden mit 50 ccm 45-proz. Salzsäure 10 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Rohprodukt abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen, im Vak.-Exsiccator über Kaliumhydroxyd getrocknet und aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 5.0 g (91% d.Th.), Prismen, Schmp. 154.5°.

$C_8H_8O_2NCl$ (183.6) Ber. C 52.34 H 3.29 N 7.63 Gef. C 52.46 H 3.31 N 7.94

ω,ω' -Bis-[benzoxazolonyl-(3)]-alkane

1. Bis-[benzoxazolonyl-(3)]-methan (XIV): a) 3.67 g 3-Chlormethyl-benzoxazon und 2.7 g Benzoxazon werden mit 20 ccm absol. Äthanol, in dem man zuvor 0.2 g Natrium aufgelöst hat, 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann neutralisiert man mit 2n HCl, filtriert den Niederschlag ab, wäscht mehrmals mit heißem Wasser und mit kaltem Äthanol, trocknet und kristallisiert aus Dimethylformamid oder Chloroform um. Ausb. 3.4 g (60% d.Th.), Blättchen, Schmp. 243°.

b) 2.7 g Benzoxazon, 1.74 g Dibrom-methan und 1.12 g Kaliumhydroxyd werden in 25 ccm Äthanol 8 Stdn. unter Rühren im siedenden Wasserbad erhitzt. Das abgeschiedene Rohprodukt wird abfiltriert und dann wie zuvor gereinigt. Ausb. 0.25 g (9% d.Th.), Schmp. 242°.

$C_{16}H_{10}O_4N_2$ (282.2) Ber. C 63.83 H 3.57 N 9.93 Gef. C 63.90 H 3.58 N 9.88

2. 1.2-Bis-[benzoxazolonyl-(3)]-äthan (XV): 2.7 g Benzoxazon und 1.88 g 1.2-Dibrom-äthan werden wie unter 1b) behandelt. Ausb. 0.25 g (8.5% d.Th.), farblose Kristalle aus Chloroform, Schmp. 252°.

Ch. Lespagnol⁷⁾ gibt ebenfalls einen Schmp. von 252° an.

3. 1.3-Bis-[benzoxazolonyl-(3)]-propan (XVI): Man löst 0.46 g Natrium in 25 ccm absol. Äthanol, fügt 2.7 g Benzoxazon und 2.02 g 1.3-Dibrom-propan hinzu und erhitzt 7 Stdn. unter Rühren und Rückfluß. Nach dem Abkühlen saugt man das Rohprodukt ab und engt das Filtrat ein, wobei eine zweite Fraktion ausfällt. Das vereinigte Rohprodukt wird mehrmals mit heißem Wasser, einmal mit Methanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.54 g (82% d.Th.), lange Nadeln, Schmp. 177°.

$C_{17}H_{14}O_4N_2$ (310.3) Ber. C 65.80 H 4.55 N 9.03 Gef. C 65.74 H 4.71 N 9.20

4. 1.4-Bis-[benzoxazolonyl-(3)]-butan (XVII): Aus 2.16 g 1.4-Dibrombutan gewinnt man, wie unter 3. beschrieben, 2.1 g (65% d.Th.) reine Substanz, Nadeln aus Chloroform und Petroläther, Schmp. 224°.

$C_{18}H_{18}O_4N_2$ (324.3) Ber. C 66.66 H 4.97 N 8.64 Gef. C 66.89 H 5.20 N 8.84

5. 1.5-Bis-[benzoxazolonyl-(3)]-pentan (XVIII) wird, wie unter 3. beschrieben, mit 2.3 g 1.5-Dibrom-pentan gewonnen. Ausb. 1.52 g (45% d.Th.), Nadeln aus Chloroform und Petroläther, Schmp. 129°.

$C_{19}H_{18}O_4N_2$ (338.3) Ber. C 67.44 H 5.36 N 8.28 Gef. C 67.18 H 5.47 N 8.24

6. 1.6-Bis-[benzoxazolonyl-(3)]-hexan (XIX) wird wie unter 3. mit 2.44 g 1.6-Dibrom-hexan gewonnen. Ausb. 2.0 g (57% d.Th.), feine Nadeln, Schmp. 156°.

$C_{20}H_{20}O_4N_2$ (352.4) Ber. C 68.17 H 5.72 N 7.95 Gef. C 68.44 H 5.66 N 8.14

Bis-benzoxazolonyl-Derivate zweibasiger Carbonsäuren

1. 3.3'-[Carbonyl]-bis-benzoxazol (XX): Eine Lösung von 2.7 g Benzoxazol in 15 ccm Pyridin wird bei 0° unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 2.0 g Phosgen in 10 ccm Toluol versetzt. Nach 2stdg. Rühren läßt man 16 Stdn. bei 20° stehen, gibt 50 ccm Äthanol hinzu, saugt das Rohprodukt ab und kristallisiert aus Chloroform und Petroläther um. Ausb. 2.75 g (93% d.Th.), Nadeln, Schmp. 252–253°.

$C_{15}H_8O_5N_2$ (296.2) Ber. C 60.81 H 2.72 N 9.46 Gef. C 61.07 H 2.83 N 9.66

2. 3.3'-[Oxalyl]-bis-benzoxazol (XXI): a) Eine Lösung von 2.7 g Benzoxazol in 20 ccm Pyridin wird unter Eiskühlung langsam mit 1.27 g Oxalylchlorid versetzt. Man läßt 8 Stdn. bei Zimmertemp. stehen, fügt dann 30 ccm Äthanol hinzu, saugt das Rohprodukt ab und kristallisiert aus Chloroform um. Ausb. 2.0 g (61% d.Th.), Nadelchen, Schmp. 250°.

b) Zu einer Lösung von 2.72 g *N,N'*-Bis-[*o*-hydroxy-phenyl]-oxamid in 20 ccm Pyridin läßt man unter Rühren bei 0° eine Lösung von 4.5 g Phosgen in 20 ccm Toluol innerhalb von 2 Stdn. zutropfen. Nach 10 Stdn. saugt man die abgeschiedenen Kristalle ab, wäscht mit kaltem Äthanol und kristallisiert aus Chloroform um. Ausb. 0.68 g (21% d.Th.), Schmp. 250°.

$C_{16}H_8O_5N_2$ (324.2) Ber. C 59.27 H 2.49 N 8.64 Gef. C 59.55 H 2.65 N 8.56

3. 3.3'-[Malonyl]-bis-benzoxazol (XXII): 2.7 g Benzoxazol und 1.41 g Malonylchlorid werden in 25 ccm Benzol 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Rohprodukt wird aus Malonester unkristallisiert. Ausb. 3.10 g (92% d.Th.), gelbliche Kristallbüschel, die unscharf zwischen 195 und 235° (Zers.) schmelzen.

$C_{17}H_{10}O_5N_2$ (338.3) Ber. C 60.36 H 2.98 N 8.28 Gef. C 60.63 H 3.18 N 8.06

4. 3.3'-[Succinyl]-bis-benzoxazol (XXIII): 2.7 g Benzoxazol werden in 25 ccm heißem Benzol gelöst, mit 1.55 g Succinylchlorid versetzt und 4 Stdn. unter Rückfluß und Rühren erhitzt. Dann kühlt man ab, gibt 0.2 ccm Pyridin hinzu und erhitzt weitere 4 Stunden. Das abgeschiedene Rohprodukt wird heiß abfiltriert und aus Dimethylformamid unkristallisiert. Ausb. 2.35 g (67% d.Th.), Kristallpulver, Schmp. 293–297° (Zers.).

$C_{18}H_{12}O_5N_2$ (352.3) Ber. C 61.36 H 3.43 N 7.95 Gef. C 61.15 H 3.58 N 8.17

3-Acetyl-benzoxazol (XXV): a) Eine Lösung von 1.69 g 3.3'-[Malonyl]-bis-benzoxazol in 50 ccm Dimethylformamid wird mit 75 ccm Wasser versetzt und 10 Min. zum Sieden erhitzt. Nach 8stdg. Stehenlassen bei –3° fällt das 3-Acetyl-benzoxazol aus, das abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert wird. Ausb. 0.35 g (40% d.Th.), Schmp. 95°. Aus dem Filtrat kann man durch Einengen und Ausfällen mit Wasser 0.47 g (70% d.Th.) Benzoxazol (Schmp. 139°) isolieren.

b) In eine Lösung von 3.02 g *N*-Acetyl-*o*-aminophenol in 30 ccm Pyridin wird unter Schütteln Phosgen eingeleitet, bis die Lösung kein Phosgen mehr aufnimmt. Dabei kühlt man in dem Maße, daß die Temp. 25° nicht übersteigt. Der größte Teil des Rohproduktes fällt aus und wird abgesaugt, durch Einengen des Filtrates und Versetzen mit Wasser wird eine zweite Fraktion ausgefällt. Das vereinigte Rohprodukt wird über Schwefelsäure getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.66 g (47% d.Th.), Schmp. 96°.