

HELMUT ZINNER, HERBERT HERBIG, IRMGARD WISTUP und HEINZ WIGERT

Benzazole, IX¹⁾

Über das chemische Verhalten der Nitro-benzoxazolone

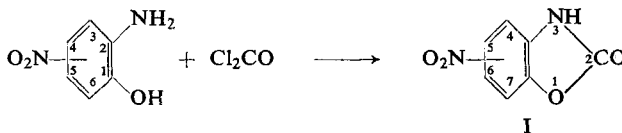
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 20. Oktober 1958)

Die Nitro-benzoxazolone reagieren mit Diazomethan, Carbonsäure- und Sulfonsäurechloriden nur in der Lactamform. Durch die Nitrogruppe in verschiedenen Stellungen des Benzolringes werden die NH-Acidität und die Spaltbarkeit des Heteroringes beeinflusst. Im 4-Nitro-benzoxazolone ist die 3-Stellung durch die Nitrogruppe sterisch behindert.

Das Benzoxazolone²⁾ und das 5.7-Dinitro-benzoxazolone³⁾ reagieren bekanntlich nur in der Lactamform. Im 5.7-Dinitro-benzoxazolone haben die Nitrogruppen einen Einfluß auf den Heteroring, dieser wird leicht durch Alkalien aufgespalten, und die NH-Acidität ist wesentlich gesteigert. Um zu sehen, welchen Einfluß eine Nitrogruppe in den verschiedenen Stellungen des Benzolringes auf die Verhältnisse im Heteroring ausübt, untersuchten wir das chemische Verhalten des 4-, 5-, 6- und 7-Nitro-benzoxazolons gegen Diazomethan, Carbonsäure- und Sulfonsäurechloride, worüber hier berichtet werden soll.

Das 5- und das 6-Nitro-benzoxazolone sind schon bekannt, ersteres⁴⁾ wird aus dem 4-Nitro-2-amino-phenol durch Kondensation mit Phosgen in alkalischer Lösung, letzteres⁵⁾ aus dem Benzoxazolone durch Nitrieren gewonnen. Das 7-Nitro-benzoxazolone läßt sich mit guter Ausbeute darstellen, indem man eine Lösung von 6-Nitro-2-amino-phenol in Natronlauge unter Rühren und Kühlen mit einer Lösung von Phosgen in Toluol versetzt. Das 4-Nitro-benzoxazolone erhält man analog aus dem 3-Nitro-2-amino-phenol.



Prinzipiell könnten die Nitro-benzoxazolone (I) — wie auch Benzoxazolone selbst²⁾ — in Lösungen in der Lactam- oder in der Lactimform oder in beiden Formen nebeneinander vorliegen. Die Tautomerieverhältnisse untersuchten wir mit Hilfe der Methylierung. F. ARNDT⁶⁾ benutzte zur experimentellen Entscheidung

1) VIII. Mittel.: H. ZINNER und B. SPANGENBERG, Chem. Ber. **91**, 1432 [1958].

2) H. ZINNER und H. HERBIG, Chem. Ber. **88**, 693 [1955].

3) H. ZINNER und H. HERBIG, Chem. Ber. **88**, 1241 [1955].

4) L. CASELLA & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 440 802; zit. nach C. **1927** I, 2013.

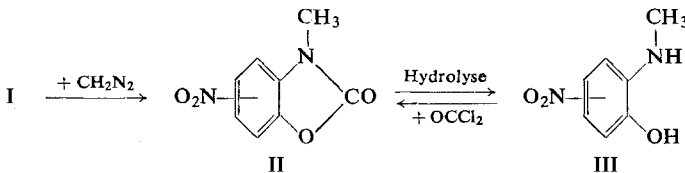
5) ST. V. CHELMICKI, J. prakt. Chem. [2] **42**, 441 [1890].

6) Angew. Chem. **61**, 397 [1949].

darüber, ob eine Carbonamidgruppe ($-\text{NH}-\text{CO}-$) zur Lactimform ($-\text{N}=\text{C}(\text{OH})-$) tautomerisieren kann oder nicht, die Reaktion mit Diazomethan; ausschließliche Bildung von *N*-Methylderivat zeigt das Fehlen einer Tautomerisierungstendenz an, Bildung von *N*- und *O*-Methyl- oder ausschließliche Bildung von *O*-Methyl-Derivat sind ein Zeichen für Tautomerisierung, ohne jedoch etwas über den Gleichgewichtsanteil der Lactimform auszusagen.

Die Reaktion einer Verbindung mit Diazomethan läßt sich auch zur Bestimmung des Aciditätsgrades⁷⁾, der an der Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung erkannt wird, auswerten. Um die unterschiedliche Acidität der einzelnen Nitro-benzoxazolone miteinander vergleichen zu können, führten wir die Methylierung der Nitro-benzoxazolone unter gleichen Bedingungen durch. Bei 10° wurde 0.01 Mol der Nitroverbindung in eine ätherische Diazomethanlösung eingetragen. Dabei stellten wir fest, daß die Acidität der Nitro-benzoxazolone in der folgenden Reihe abnimmt: 5.7-Dinitro-benzoxazolone (10 Sek.) > 7-Nitro-benzoxazolone (3 Min.) > 6-Nitro-benzoxazolone (15 Min.) > Benzoxazolone (40 Min.) > 5-Nitro-benzoxazolone (50 Min.) > 4-Nitro-benzoxazolone (70 Min.). Die in Klammern angegebenen Zeiten sind die für die vollständige Methylierung benötigten.

Bei der Methylierung der Nitro-benzoxazolone erhielten wir in allen Fällen nur 3-Methyl-nitro-benzoxazolone (II); 2-Methyl-Derivate ließen sich auch nicht in kleinsten Mengen nachweisen. Das durch die Methylierung erhaltene 3-Methyl-6-nitro-benzoxazolone ist früher schon von J. D. BOWER und F. F. STEPHENS⁸⁾ durch Nitrieren des 3-Methyl-benzoxazolons dargestellt und damit strukturell aufgeklärt worden. Den Konstitutionsbeweis für die übrigen methylierten Nitro-benzoxazolone führten wir in der gleichen Weise wie früher für das 3-Methyl-benzoxazolone²⁾, indem wir den Heteroring hydrolytisch sprengten, wobei unter Abgabe von Kohlendioxyd Nitro-methylamino-phenole (III) entstehen. Dabei zeigte es sich, daß die Spaltbar-



keit des Heteroringes durch wäßrige Alkalien parallel zur NH-Acidität der Nitro-benzoxazolone verläuft. Die stark NH-aciden Verbindungen 5.7-Dinitro-, 7-Nitro- und 6-Nitro-benzoxazolone und ihre 3-Methyl-Derivate lassen sich leichter hydrolytisch aufspalten als das nicht nitrierte Benzoxazolone und 3-Methyl-benzoxazolone; das schwächer NH-acide 5-Nitro- und 4-Nitro-benzoxazolone und ihre 3-Methyl-Derivate werden alkalisch nur unvollständig hydrolysiert. Die Sprengung des Heteroringes gelingt hier erst durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° im Bombenrohr.

Die durch Hydrolyse entstandenen Nitro-methylamino-phenole (III) lieferten durch Kondensation mit Phosgen die 3-Methyl-nitro-benzoxazolone (II) zurück. Das ist ein weiterer Beweis dafür, daß die Methylgruppe in den Nitro-benzoxazolonen in

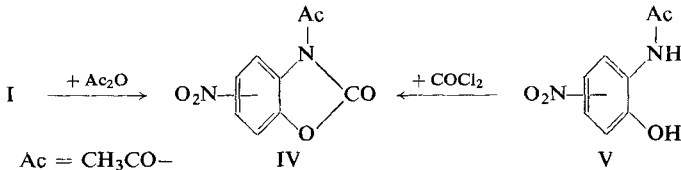
⁷⁾ A. HANTZSCH und W. LANGBEIN, Z. anorg. allg. Chem. **204**, 200 [1932].

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] **1951**, 327.

3-Stellung sitzt; hätte sie sich in 2-Stellung befunden, wäre sie bei der Hydrolyse mit abgespalten worden, und das entstandene Nitro-amino-phenol hätte dann bei der Kondensation mit Phosgen nicht III, sondern das nicht methylierte Nitro-benzoxazolone (I) ergeben.

Als Ergebnis der Methylierungsversuche wurde also gefunden, daß die in das Benzoxazolone eingeführten Nitrogruppen keinen Einfluß auf die Tautomerieverhältnisse haben; die Nitro-benzoxazolone reagieren nur in der Lactamform. Die Nitrogruppen beeinflussen aber die NH-Acidität und die Spaltbarkeit des Heteroringes.

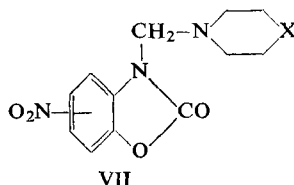
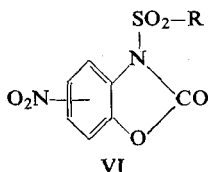
Die Nitro-benzoxazolone reagieren auch bei Acylierungsreaktionen nur in der Lactamform. Beim Acylieren des 5-, 6- und des 7-Nitro-benzoxazolons mit Acetanhydrid erhält man in guten Ausbeuten die entsprechenden 3-Acetyl-nitro-benzoxazolone (IV) als gut kristallisierte Verbindungen. Nur das 4-Nitro-benzoxazolone läßt sich nicht acylieren. Wenn man die Verbindung mit Acetanhydrid kocht oder mit Benzoylchlorid und Pyridin behandelt, erhält man immer das Ausgangsmaterial fast quantitativ zurück. Durch die Nitrogruppe in 4-Stellung wird wahrscheinlich die 3-Stellung sterisch behindert. Der kleine Methylrest findet hier zwar noch genügend Platz, nicht aber ein voluminöser Acylrest. In 2-Stellung kann die Acylgruppe nicht eingeführt werden, weil das 4-Nitro-benzoxazolone, wie oben schon gezeigt wurde, in der Lactimform nicht auftritt.



Die Konstitution der 3-Acetyl-nitro-benzoxazolone (IV) läßt sich durch die Synthese aus den 2-Acetamino-nitro-phenolen (V) durch Ringschluß mit Phosgen beweisen. Nur das 3-Nitro-2-acetamino-phenol bildet nicht das gewünschte 3-Acetyl-4-nitro-benzoxazolone, wofür wieder sterische Gründe ausschlaggebend sein dürften.

Beim Behandeln mit Sulfonsäurechloriden (Toluol-, Benzol- und Methan-sulfochlorid) bilden das 5-, 6- und das 7-Nitro-benzoxazolone 3-Arylsulfonyl- bzw. 3-Alkylsulfonyl-nitro-benzoxazolone (VI). Das 4-Nitro-benzoxazolone reagiert aus den gleichen Gründen wie bei der Acylierung wieder nicht mit den Sulfochloriden. Die Konstitution der Verbindungen VI konnten wir nicht exakt beweisen, denn durch die Sulfonsäurereste wird der Heteroring so stark stabilisiert, daß seine hydrolytische Aufspaltung nicht mehr möglich ist. Bei Verwendung von sehr konzentrierten Laugen oder Säuren tritt vor der Ringsprengung immer erst eine Abspaltung der Sulfonsäuregruppen ein. Der Konstitutionsbeweis durch Synthesen von VI aus Nitro-arylsulfamino-phenolen mit Phosgen gelang ebenfalls nicht. Bei allen Versuchen wurden die Phenole unverändert zurückgewonnen. Nach den bisher gezeigten Reaktionen der Nitro-benzoxazolone ist aber kaum daran zu zweifeln, daß die Arylsulfonylverbindungen VI Derivate der Lactamform sind. Ein Hinweis dafür ist auch der Befund, daß das 4-Nitro-benzoxazolone, in dem die 3-Stellung sterisch behindert ist, kein Sulfonylderivat bildet. Würden die Arylsulfonyl-nitro-benzoxazolone die

Sulfonsäurereste in 2-Stellung tragen, wäre nicht einzusehen, daß gerade das 4-Nitro-benzoxazolone kein Sulfonylderivat bildet.



Die sterische Behinderung der 3-Stellung im 4-Nitro-benzoxazolone zeigt sich auch bei der Mannich-Reaktion. Alle Nitro-benzoxazolone bilden beim Behandeln mit Formalin und Piperidin oder Morpholin in guter Ausbeute Mannich-Basen (VII); nur das 4-Nitro-benzoxazolone reagiert nicht und kann nach der Reaktion unverändert zurückgewonnen werden.

Nachdem kürzlich festgestellt wurde^{9,10}, daß Benzoxazolone eine fungistatische Wirkung besitzt, testeten wir nach der gleichen Methode¹⁰ auch die Wirkung der Nitro-benzoxazolone gegen *Fusarium culmorum*, *Sclerotium*, *Alternaria tenuis*, *Trichothecium roseum* und 15 Dermatophyten aus. Die Nitro-benzoxazolone zeigten dabei eine wesentlich schwächere fungistatische Wirksamkeit als das Benzoxazolone.

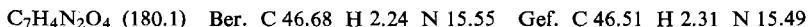
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Nitro-benzoxazolone (I)

1. 4-Nitro-benzoxazolone

a) *3-Nitro-2-amino-phenol*: Zunächst wird *2-Acetamino-phenolacetat*¹¹), wie in der Literatur angegeben¹²), mit einer *Acetylnitrat*-Lösung nitriert. 70 g des so erhaltenen Gemisches aus *3-Nitro-2-acetamino-phenolacetat* und *5-Nitro-2-acetamino-phenolacetat* werden mit 40 ccm halbkonz. Salzsäure 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Die heiße Lösung wird mit Aktivkohle behandelt, filtriert und mit 200 ccm Wasser verdünnt. Beim Abkühlen kristallisiert das rohe *3-Nitro-2-amino-phenol* aus¹³). Es wird durch Umkristallisieren aus 300 ccm 10-proz. Salzsäure gereinigt. Ausb. 20 % d. Th., rote Nadeln, Schmp. 210–212°.

b) *4-Nitro-benzoxazolone*: Einer Lösung von 15.4 g (0.1 Mol) *3-Nitro-2-amino-phenol* in 50 ccm 4*n* NaOH läßt man unter kräftigem Rühren und Kühlen eine Lösung von 20 g *Phosgen* in 75 ccm Toluol zutropfen, ohne daß die Innentemp. +5° übersteigt. Dann rührt man noch 60 Min. bei +5° und 60 Min. bei 20°. Das ausgefallene Rohprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol/Wasser (1:1) unter Verwendung von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 11.2 g (62 % d. Th.), hellgelbe Nadeln, Schmp. 227–228°.



2. 7-Nitro-benzoxazolone

a) *2,6-Dinitro-phenol*¹⁴): Man erwärmt eine Mischung von 320 ccm Eisessig, 300 ccm konz. Schwefelsäure und 200 g *o-Nitro-phenol* auf 55°. Unter Rühren wird nun in kleinen Anteilen im Laufe von 20 Min. ein Gemisch von 145 ccm *Salpetersäure* (*d* 1.4) und 30 ccm

⁹) A. I. VIRTANEN und P. K. HIETALA, Acta chem. scand. 9, 1543 [1955].

¹⁰) I. STRUTZ, H. HERBIG, K. POPPE und H. ZINNER, Naturwissenschaften 43, 281 [1956].

¹¹) E. BAMBERGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 2050 [1903].

¹²) CH. K. INGOLD und E. H. INGOLD, J. chem. Soc. [London] 1926, 1321.

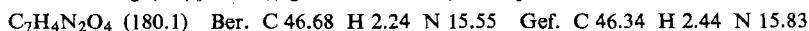
¹³) 5-Nitro-2-amino-phenol bleibt in Lösung.

¹⁴) I. W. KULIKOW und S. W. PANOWA, Biochem. Z. 246, 87 [1932].

Eisessig zugegeben und die Innentemp. durch Kühlen zwischen 55 und 60° gehalten. Dann rührt man noch 25 Min. bei gleicher Temp., gießt anschließend auf Eis, zerdrückt das ausgefallene Nitrierungsprodukt, wäscht mit Wasser, saugt ab und trocknet. Das Nitrierungsprodukt (260 g) besteht aus einem Gemisch von 2.6- und 2.4-Dinitro-phenol. Es wird mit einer Lösung von 60 g Natriumhydroxyd in 2.5 l Wasser auf 80° erwärmt und dann unter Rühren mit einer heißen Lösung von 90 g Bariumchlorid ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in 500 ccm Wasser versetzt. Man läßt auf 35° abkühlen, saugt das ausgefallene Bariumsalz des 2.6-Dinitrophenols ab und wäscht es mit 400 ccm kaltem Wasser. Dann trägt man es in eine heiße Lösung von 50 g Natriumcarbonat in 1 l Wasser ein, saugt heiß vom ausgeschiedenen Bariumcarbonat ab, verdünnt das Filtrat auf ein Volumen von 2.5 l, erwärmt auf 80° und fällt das 2.6-Dinitrophenol wieder, wie zuvor angegeben, mit einer Lösung von 67 g Bariumchlorid in 1 l Wasser als Bariumsalz aus. Dieses wird wieder, wie oben angegeben, mit 40 g Natriumcarbonat behandelt; nachdem man vom Bariumcarbonat abfiltriert hat, kühlt man das Filtrat ab und fällt durch Zugabe von 18-proz. Salzsäure das 2.6-Dinitrophenol aus, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Ausb. 60 g (23 % d. Th.), Schmp. 64°.

b) 6-Nitro-2-amino-phenol¹⁵⁾: Eine Mischung von 200 ccm Wasser, 15 ccm konz. Ammoniak, 70 g Ammoniumchlorid und 30 g 2.6-Dinitrophenol wird auf 60° erwärmt und unter Rühren in kleinen Anteilen bei 60° mit einer warmen Lösung von 110 g krist. Natriumsulfid in 100 ccm Wasser versetzt. Anschließend wird noch 50 Min. bei 60° gerührt, auf 10° abgekühlt und bei weiterer Kühlung zunächst mit 25-proz. Salzsäure bis $p_{\text{H}} 8-9$ und dann mit n HCl versetzt, bis kein Nitro-amino-phenol mehr ausfällt ($p_{\text{H}} 3-4$). Dieses wird abgesaugt, das Filtrat 4mal mit Äther extrahiert, der Extrakt über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, das zurückbleibende Nitro-amino-phenol mit der Hauptmenge vereinigt. Das vereinigte Rohprodukt wird in 1.2 l heißem, 25-proz. wäbr. Äthanol gelöst, mit Aktivkohle behandelt und filtriert. Bei langsamem Abkühlen (zuletzt auf 0°) kristallisieren rote Blättchen aus. Ausb. 17 g (68 % d. Th.), Schmp. 112°.

c) 7-Nitro-benzoxazolone: 15.4 g 6-Nitro-2-amino-phenol werden behandelt, wie unter 1 b) beschrieben. Das Rohprodukt wird zunächst aus viel Wasser, dann aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 12.6 g (70 % d. Th.), gelbe Nadelchen, Schmp. 225°.

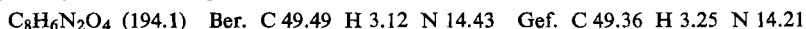


Die 3-Methyl-nitro-benzoxazolone (II)

1. 3-Methyl-4-nitro-benzoxazolone

a) 3.6 g feingepulvertes 4-Nitro-benzoxazolone werden in eine auf +10° abgekühlte Lösung von 2.0 g Diazomethan in 50 ccm Äther eingetragen. Man läßt bei +10° stehen, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist, destilliert dann den Äther mit dem überschüss. Diazomethan ab und kristallisiert den Rückstand unter Verwendung von Aktivkohle aus Äthanol um. Ausb. 3.2 g (82 % d. Th.), hellgelbe Nadeln, Schmp. 109°.

b) 1.68 g (0.01 Mol) 3-Nitro-2-methylamino-phenol (s. unten) werden in 7.5 ccm 3*n* NaOH gelöst und bei +5° unter Rühren langsam mit einer Lösung von 2.0 g Phosgen in 15 ccm Toluol versetzt. Dann rührt man 1 Stde. bei 5° und anschließend 1 Stde. bei 20°, dampft i. Vak. ein, trocknet den Rückstand über Paraffin und kristallisiert aus Äthanol um. Ausb. 1.0 g (55 % d. Th.), Schmp. 109°.



2. 3-Methyl-5-nitro-benzoxazolone

a) Aus 3.6 g 5-Nitro-benzoxazolone erhält man, wie unter 1 a) beschrieben, 3.0 g (77 % d. Th.) gelbe Nadeln, Schmp. 157°.

¹⁵⁾ J. POST und C. STUCKENBERG, Liebigs Ann. Chem. 205, 85 [1880].

b) 1.68 g 4-Nitro-2-methylamino-phenol (s. unten) werden wie unter 1 b) behandelt. Das Rohprodukt fällt hier aber schon während der Reaktion vollständig aus, es wird abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.45 g (73 % d. Th.), Schmp. 157°.

$C_8H_6N_2O_4$ (194.1) Ber. C 49.49 H 3.12 N 14.43 Gef. C 49.07 H 3.26 N 14.29

3. 3-Methyl-6-nitro-benzoxazolone

a) Aus 3.6 g 6-Nitro-benzoxazolone gewinnt man wie unter 1 a) 3.3 g (86 % d. Th.) hellgelbe Nadeln, Schmp. 186° (Lit.⁸⁾: Schmp. 186—187°.

b) 1.68 g 5-Nitro-2-methylamino-phenol⁸⁾ werden wie unter 2 b) behandelt. Ausb. 1.6 g (82 % d. Th.), Schmp. 186°.

4. 3-Methyl-7-nitro-benzoxazolone

a) 3.6 g 7-Nitro-benzoxazolone werden wie unter 1 a) methyliert. Das Rohprodukt wird aus Äthanol und dann aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 3.1 g (80 % d. Th.), hellgelbe Nadeln, Schmp. 206°.

b) 1.68 g 6-Nitro-2-methylamino-phenol (s. unten) werden wie unter 2 b) behandelt. Ausb. 1.5 g (77 % d. Th.), Schmp. 206°.

$C_8H_6N_2O_4$ (194.1) Ber. C 49.49 H 3.12 N 14.43 Gef. C 49.84 H 3.18 N 14.43

Hydrolyse der 3-Methyl-nitro-benzoxazolone (II) zu 2-Methylamino-nitro-phenolen (III)

1. 3-Nitro-2-methylamino-phenol: 3.88 g (0.02 Mol) 3-Methyl-4-nitro-benzoxazolone werden mit 15 ccm 36-proz. Salzsäure 4 Stdn. im Bombenrohr auf 120° erhitzt. Die dunkelrote Lösung wird dann filtriert und bei 0° langsam mit 2n NaOH gegen Kongorot neutralisiert. Am Umschlagspunkt fällt das Rohprodukt aus. Es wird abgesaugt und aus Wasser unter Verwendung von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 1.91 g (57 % d. Th.), dunkelrote Nadelchen, Schmp. 102—104°; die Verbindung ist leicht oxydabel.

$C_7H_8N_2O_3$ (168.1) Ber. C 50.00 H 4.80 N 16.67 Gef. C 50.40 H 5.03 N 16.63

2. 4-Nitro-2-methylamino-phenol: 3.88 g 3-Methyl-5-nitro-benzoxazolone werden wie zuvor behandelt. Ausb. 2.25 g (67 % d. Th.), orangefarbene Nadelchen aus Wasser, Schmp. 109—110°.

$C_7H_8N_2O_3$ (168.1) Ber. C 50.00 H 4.80 N 16.67 Gef. C 49.74 H 4.81 N 16.67

3. 5-Nitro-2-methylamino-phenol: 3.88 g 3-Methyl-6-nitro-benzoxazolone werden mit 25 ccm n NaOH 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann neutralisiert man mit 2n HCl, saugt das am Neutralpunkt ausfallende Produkt ab und kristallisiert aus wenig Äthanol um. Ausb. 2.0 g (60 % d. Th.), orangefarbene Nadelchen, Schmp. 188° (Lit.⁸⁾: Schmp. 188°.

4. 6-Nitro-2-methylamino-phenol: 3.88 g 3-Methyl-7-nitro-benzoxazolone werden mit 25 ccm n NaOH 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man arbeitet wie unter 3. auf. Ausb. 1.9 g (56 % d. Th.), rote Nadeln, Schmp. 78°.

$C_7H_8N_2O_3$ (168.1) Ber. C 50.00 H 4.80 N 16.67 Gef. C 50.31 H 5.02 N 16.45

3-Acetyl-nitro-benzoxazolone (IV)

1. 3-Acetyl-5-nitro-benzoxazolone

a) 3.6 g (0.02 Mol) 5-Nitro-benzoxazolone werden mit 20 ccm Acetanhydrid 30 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt. Die noch warme Lösung gießt man dann in 150 ccm Wasser und kristallisiert das dabei ausfallende Rohprodukt aus Äthanol um. Ausb. 3.25 g (73 % d. Th.), hellgelbe Schuppen, Schmp. 182°.

¹⁶⁾ L. F. HEWITT und H. KING, J. chem. Soc. [London] 1926, 823.

b) 3.92 g (0.02 Mol) *4-Nitro-2-acetamino-phenol*¹⁶⁾ werden in 15 ccm 3*n* NaOH gelöst und bei 0° unter Rühren mit einer Lösung von 4.0 g *Phosgen* in 15 ccm Toluol versetzt. Nach erfolgter Zugabe rührt man noch 2 Stdn. bei +5°, saugt das ausgefallene Rohprodukt ab und kristallisiert aus Äthanol um. Ausb. 3.25 g (73 % d. Th.), Schmp. 182°.

$C_9H_6N_2O_5$ (222.2) Ber. C 48.65 H 2.72 N 12.61 Gef. C 48.80 H 3.03 N 12.61

2. 3-Acetyl-6-nitro-benzoxazolone

a) 3.6 g *6-Nitro-benzoxazolone* werden wie unter 1a) umgesetzt; das Rohprodukt kristallisiert man jedoch aus Essigester/Äthanol um. Ausb. 3.45 g (78 % d. Th.), hellgelbe Nadeln, Schmp. 175°.

b) Aus 3.92 g *5-Nitro-2-acetamino-phenol*¹⁶⁾ erhält man wie unter 1 b), jedoch durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Methanol, 3.4 g (76 % d. Th.) reine Verbindung vom Schmp. 175°.

$C_9H_6N_2O_5$ (222.2) Ber. C 48.65 H 2.72 N 12.61 Gef. C 48.72 H 2.88 N 12.29

3. 3-Acetyl-7-nitro-benzoxazolone

a) Aus 3.6 g *7-Nitro-benzoxazolone* gewinnt man wie unter 1a) 3.4 g (76 % d. Th.) zitronengelbe Nadeln, Schmp. 161°.

b) 3.92 g *6-Nitro-2-acetamino-phenol*¹⁷⁾ werden wie unter 1b) behandelt. Ausb. 3.1 g (70 % d. Th.), Schmp. 161°.

$C_9H_6N_2O_5$ (222.2) Ber. C 48.65 H 2.72 N 12.61 Gef. C 48.80 H 2.94 N 12.77

3-Arylsulfonyl- und 3-Alkylsulfonyl-nitro-benzoxazolone (VI)

3.6 g eines *Nitro-benzoxazolons* werden in 80 ccm Pyridin gelöst und bei +5° unter Rühren mit 4.0 g *p-Toluolsulfochlorid* oder 3.7 g *Benzolsulfochlorid* oder 2.4 g *Methansulfochlorid* versetzt. Man rührt 1 Stde. bei +5°, läßt anschließend 5 Stdn. bei 20° stehen, destilliert i. Vak. etwa 50 ccm Pyridin ab und fällt aus der konzentrierten Lösung mit Wasser das Rohprodukt aus, das aus Eisessig umkristallisiert wird.

3-[p-Toluolsulfonyl]-5-nitro-benzoxazolone: Ausb. 4.8 g (72 % d. Th.), hellgelbe Schuppen, Schmp. 200°.

$C_{14}H_{10}N_2O_6S$ (334.3) Ber. C 50.29 H 3.02 N 8.38 Gef. C 50.49 H 2.89 N 8.57

3-Benzolsulfonyl-5-nitro-benzoxazolone: Ausb. 4.8 g (75 % d. Th.), gelbe Nadeln, Schmp. 208°.

$C_{13}H_8N_2O_6S$ (320.3) Ber. C 48.75 H 2.52 N 8.75 Gef. C 49.06 H 2.68 N 8.71

3-Methansulfonyl-5-nitro-benzoxazolone: Ausb. 3.2 g (62 % d. Th.), hellgelbe Schuppen, Schmp. 191°.

$C_8H_6N_2O_6S$ (258.2) Ber. C 37.21 H 2.34 N 10.85 Gef. C 37.41 H 2.41 N 10.93

3-[p-Toluolsulfonyl]-6-nitro-benzoxazolone: Ausb. 5.1 g (76 % d. Th.), hellgelbe Schuppen, Schmp. 213°.

$C_{14}H_{10}N_2O_6S$ (334.3) Ber. C 50.29 H 3.02 N 8.38 Gef. C 50.01 H 3.04 N 8.60

3-Benzolsulfonyl-6-nitro-benzoxazolone: Ausb. 4.7 g (73 % d. Th.), hellgelbe Schuppen, Schmp. 182.5°.

$C_{13}H_8N_2O_6S$ (320.3) Ber. C 48.75 H 2.52 N 8.75 Gef. C 49.04 H 2.31 N 8.62

¹⁷⁾ G. NEWBERY und M. A. PHILLIPS, J. chem. Soc. [London] 1928, 3050.

3-Methansulfonyl-6-nitro-benzoxazonon: Ausb. 3.35 g (65 % d. Th.), gelbe Schuppen, Schmp. 193°.

$C_8H_6N_2O_6S$ (258.2) Ber. C 37.21 H 2.34 N 10.85 Gef. C 37.36 H 2.33 N 10.78

3-[p-Toluolsulfonyl]-7-nitro-benzoxazonon: Ausb. 5.1 g (76 % d. Th.), hellgelbe Nadeln, Schmp. 184—187°.

$C_{14}H_{10}N_2O_6S$ (334.3) Ber. C 50.29 H 3.02 N 8.38 Gef. C 50.52 H 3.21 N 8.21

3-Benzolsulfonyl-7-nitro-benzoxazonon: Ausb. 4.9 g (77 % d. Th.), hellgelbe Nadeln, Schmp. 182—183°.

$C_{13}H_8N_2O_6S$ (320.3) Ber. C 48.75 H 2.52 N 8.75 Gef. C 48.52 H 2.48 N 8.95

3-Methansulfonyl-7-nitro-benzoxazonon: Ausb. 3.1 g (60 % d. Th.), hellgelbe Kristalle, Schmp. 253°.

$C_8H_6N_2O_6S$ (258.2) Ber. C 37.21 H 2.34 N 10.85 Gef. C 36.97 H 2.63 N 11.18

Mannich-Basen der Nitro-benzoxazalone (VII)

Eine Aufschlammung von 0.9 g (0.005 Mol) eines *Nitro-benzoxazolons* in 5 ccm Methanol wird unter Schütteln mit 0.6 ccm *Piperidin* oder 0.6 ccm *Morpholin* und dann mit 0.6 ccm 35-proz. *Formalin* versetzt. Das auskristallisierende Rohprodukt wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen, getrocknet und umkristallisiert.

3-Piperidinomethyl-5-nitro-benzoxazonon: Ausb. 1.1 g (80 % d. Th.), gelbliche Prismen aus Chloroform/Petroläther, Schmp. 150—151°.

$C_{13}H_{15}N_3O_4$ (277.3) Ber. C 56.31 H 5.45 N 15.16 Gef. C 56.38 H 5.54 N 15.03

3-Morpholinomethyl-5-nitro-benzoxazonon: Ausb. 1.1 g (77 % d. Th.), gelbliche Kristalle aus Chloroform/Petroläther, Schmp. 156—157°.

$C_{12}H_{13}N_3O_5$ (279.2) Ber. C 51.61 H 4.69 N 15.05 Gef. C 51.49 H 4.65 N 15.02

3-Piperidinomethyl-6-nitro-benzoxazonon: Ausb. 1.2 g (85 % d. Th.), gelbliche Kristalle aus Essigester, Schmp. 119°.

$C_{13}H_{15}N_3O_4$ (277.3) Ber. C 56.31 H 5.45 N 15.16 Gef. C 56.33 H 5.51 N 14.89

3-Morpholinomethyl-6-nitro-benzoxazonon: Ausb. 1.1 g (77 % d. Th.), gelbliche Kristalle aus Essigester, Schmp. 167—169° (Zers.).

$C_{12}H_{13}N_3O_5$ (279.2) Ber. C 51.61 H 4.69 N 15.05 Gef. C 51.49 H 4.79 N 14.91

3-Morpholinomethyl-7-nitro-benzoxazonon: Ausb. 1.2 g (81 % d. Th.), gelbliche Kristalle aus Essigester, Schmp. 169—171°.

$C_{12}H_{13}N_3O_5$ (279.2) Ber. C 51.61 H 4.69 N 15.05 Gef. C 51.90 H 4.77 N 15.00