

## HELMUT ZINNER und HEINZ WIGERT

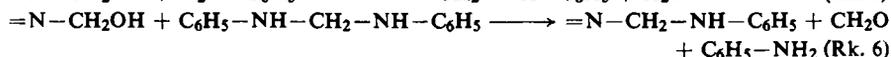
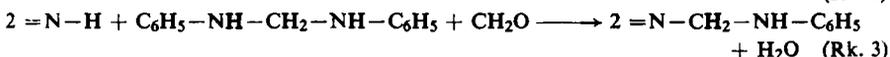
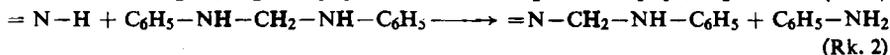
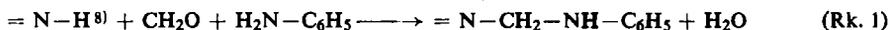
Benzazole, XIII<sup>1)</sup>**Mannich-Basen des Benzoxazolons  
mit primären aromatischen Aminen**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock  
(Eingegangen am 29. Dezember 1960)

Mannich-Basen des Benzoxazolons mit primären aromatischen Aminen werden dargestellt. Der Bildungsmechanismus wird diskutiert.

Während prim. und sek. aliphatische Amine schon sehr oft in die Mannich-Reaktion eingesetzt wurden, kennt man bisher nur wenig Beispiele für die erfolgreiche Darstellung von Mannich-Basen primärer aromatischer Amine<sup>2-6)</sup>. Die meisten derartigen Versuche führten zur Bildung von Polymerisationsprodukten aus Aldehyd und Amin oder zu Harzen.

Wie mit sek. aliphatischen Aminen<sup>7)</sup> bildet Benzoxazolons auch mit prim. aromatischen Aminen sehr glatt Mannich-Basen. Beim Versetzen einer Lösung von Benzoxazolons (III) in Methanol mit Anilin und Formaldehyd (Rk. 1) entsteht in exothermer Reaktion das Anilinomethyl-benzoxazolons (VIII). Dieses erhält man auch aus III und Methylen-bis-amin (Rk. 2). Dabei wird 1 Mol. Anilin frei, das bei Zugabe von Formalin und III (Rk. 3) weitere Mannich-Base liefert. Diese bekommt man auch, wenn man Benzoxazolons mit 1.3.5-Triphenyl-trimethylentriamin (trimerisierte Schiff'sche Base) in Methanol umsetzt (Rk. 4). Schließlich entsteht die Mannich-Base aus Hydroxymethyl-benzoxazolons (IV) und Anilin (Rk. 5) wie auch aus IV und Methylen-bis-anilin (Rk. 6).



- 1) XII. Mitteil.: H. ZINNER, R. REIMANN und A. WEBER, Chem. Ber. 93, 2035 [1960].  
 2) P. PETRENKO-KRITSCHENKO, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3683 [1909].  
 3) L. L. WOODS, J. Amer. chem. Soc. 68, 2744 [1946].  
 4) H. G. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. 68, 14 [1946].  
 5) J. J. LICARI, L. W. HARTZEL, G. DOUGHERTY und F. R. BENSON, J. Amer. chem. Soc. 77, 5386 [1955].  
 6) K. BODENDORF und H. RAAF, Liebigs Ann. Chem. 592, 26 [1955].  
 7) H. ZINNER, H. HERBIG und H. WIGERT, Chem. Ber. 89, 2131 [1956].  
 8) =N-H soll hier die NH-Gruppierung in 3-Stellung des Benzoxazolons sein.

Diese Reaktionen lassen sich auch mit substituierten aromatischen Aminen (s. Versuchsteil) durchführen. In Diaminen reagieren beide Aminogruppen, ebenfalls im Benzidin. Alle eingesetzten Amine ergeben einheitliche Mannich-Basen, stets beteiligt sich nur ein H-Atom der Aminogruppe an der Reaktion.

Die Bildungsgeschwindigkeit der Mannich-Basen des Benzoxazolons ist recht unterschiedlich. Während die Mannich-Basen mit aliphatischen sek. Aminen spontan entstehen und auskristallisieren<sup>7)</sup>, benötigt die Bildung aus aromatischen Aminen meist einige Minuten, in manchen Fällen mehrere Stunden. Bei Verwendung von substituierten aromatischen Aminen ist die Reaktionsgeschwindigkeit einmal von der Stellung der Substituenten und weiterhin auch von der Basizität des Amins abhängig. Anilin und *p*-substituierte Aniline zeichnen sich durch große Reaktionsfreudigkeit aus. Diese nimmt bei *m*-Substitution um ein Mehrfaches ab. Noch langsamer reagieren Amine mit *o*-Substituenten. Tab. 1 zeigt zwei Beispiele, wo bei gleicher Basizität *o*-substituierte Amine bedeutend langsamer reagieren als *p*-substituierte.

Tab. 1. Reaktionsfähigkeit von Aminen in Abhängigkeit von der Substitution

Amin	$pK_b$ -Wert <sup>9)</sup>	Bildungszeit <sup>10)</sup>
<i>p</i> -Toluidin	9.70	50 Sek.
<i>o</i> -Anisidin	9.7	63 Min.
<i>p</i> -Chlor-anilin	12.0	5 Min.
<i>o</i> -Chlor-anilin	12.05	10 Stdn.

Bei gleicher Stellung der Substituenten im Anilin ist die Bildungsgeschwindigkeit der Mannich-Basen von der Basizität der Amine abhängig. Aus Tab. 2 ist zu sehen, daß sich die am stärksten basischen Amine am schnellsten umsetzen.

Tab. 2. Reaktionsfähigkeit von Aminen in Abhängigkeit von der Basizität

Amin	$pK_b$ -Wert <sup>9)</sup>	Bildungszeit <sup>10)</sup>
<i>p</i> -Phenetidin	8.70	25 Sek.
<i>p</i> -Toluidin	9.70	50 Sek.
<i>p</i> -Chlor-anilin	12.0	5 Min.
<i>o</i> -Toluidin	9.47	3.5 Min.
<i>o</i> -Anisidin	9.7	63 Min.
<i>o</i> -Chlor-anilin	12.05	10 Stdn.

Einige der in die Mannich-Reaktion eingesetzten aromatischen Amine (Nitraniline und Chloraniline) zeigen eine Sonderstellung. Statt der erwarteten Mannich-Basen ergeben sie Methylen-bis-amine. Deren Bildung dürfte zwei Ursachen haben. Einmal sind die Nitraniline und die Chloraniline sehr schwache Basen und würden daher nur sehr langsam Mannich-Basen bilden. Weiterhin sind die zugehörigen Methylen-bis-

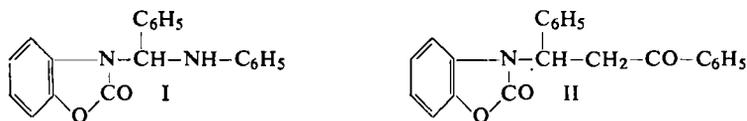
<sup>9)</sup> Die  $pK_b$ -Werte wurden dem Lehrbuch der Organischen Chemie von L. F. FIESER und M. FIESER, S. 689, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1957, entnommen.

<sup>10)</sup> Die Reaktionen wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt. 0.0025 Mol Benzoxazolons wurden in 5 ccm Methanol bei 40° nach Rk. 1 umgesetzt und der Beginn der Kristallisation bestimmt. Da die auskristallisierten Mannich-Basen etwa gleiche Löslichkeit besitzen, können die in Tab. 1 angegebenen Bildungszeiten als grobes Maß für die Reaktionsfreudigkeit der eingesetzten Amine angesehen werden.

amine außerordentlich schwer löslich, fallen aus der Lösung aus, sind ziemlich beständig gegen Protonen und entziehen sich somit der weiteren Umsetzung (nach Rk. 2). Daß die Nitraniline und Chloraniline prinzipiell aber auch in der Lage sind, Mannich-Basen zu bilden, zeigt die Durchführung der Reaktion bei 100°, also unter Bedingungen, wo die Löslichkeit der Methylen-bis-amine erhöht ist. Die entstandenen Mannich-Basen sind aber nicht rein, sie sind mit den sehr schwer abtrennbaren Methylen-bis-aminen verunreinigt.

Die Methylen-bis-nitraniline und Methylen-bis-chloraniline kristallisieren auch aus, wenn man Hydroxymethyl-benzoxazolone in alkoholischer Lösung mit Nitranilinen bzw. Chloranilinen versetzt. Daraus geht hervor, daß der Formaldehyd am Benzoxazolone verhältnismäßig locker gebunden ist.

In einem orientierenden Versuch setzten wir anstelle von Formaldehyd Benzaldehyd in die Mannich-Reaktion ein. Dieser bildet mit Benzoxazolone und Anilin in glatt verlaufender Reaktion eine *N*-Mannich-Base (I). Diese entsteht auch aus Benzoxazolone und Benzalanilin.



Versuche, Benzoxazolone, das Säureamid-Struktur aufweist, als „Aminkomponente“ mit Formaldehyd oder Benzaldehyd und Acetophenon (acide Komponente) zur Reaktion zu bringen, blieben erfolglos. Die gesuchte Mannich-Base (II) läßt sich jedoch durch Addition von Benzoxazolone an Benzalacetophenon darstellen.

Unter der Mannich-Reaktion versteht man allgemein die Umsetzung einer „aciden Komponente“ mit einem Aldehyd und einer „Aminkomponente“<sup>11,12)</sup>. Benzoxazolone nimmt in der Reihe der aciden Verbindungen insofern eine Sonderstellung ein, als es Säureamid-Struktur besitzt und als Derivat des Ammoniaks aufgefaßt werden kann. Läßt man die Bezeichnungen „acide Komponente“ und „Aminkomponente“ fallen, so kann die Mannich-Kondensation als Reaktion des Aldehyds mit zwei nucleophilen Partnern aufgefaßt werden. Je nachdem, ob der Formaldehyd zuerst mit dem Anilin oder mit dem Benzoxazolone reagiert, ist die Reaktion als Aminomethylierung<sup>11)</sup> des Benzoxazolons oder als Amidomethylierung<sup>13)</sup> des Amins zu betrachten. Entscheidend für den einen oder den anderen Mechanismus ist der Primärschritt der Reaktion; er ist allgemein abhängig vom nucleophilen Potential der beiden Reaktionspartner gegenüber Formaldehyd.

Wäre das Benzoxazolone stärker nucleophil, so käme nach dem folgenden Reaktionsschema (Mechanismus a) eine Amidomethylierung zustande. Dabei müßten zunächst Benzoxazolone (III) und Formaldehyd über Hydroxymethyl-benzoxazolone (IV) und dessen Oxoniumverbindung<sup>14)</sup> (V) ein mesomeriestabilisiertes Carbenium-

<sup>11)</sup> H. HELLMANN und G. OPITZ, *Angew. Chem.* **68**, 265 [1956].

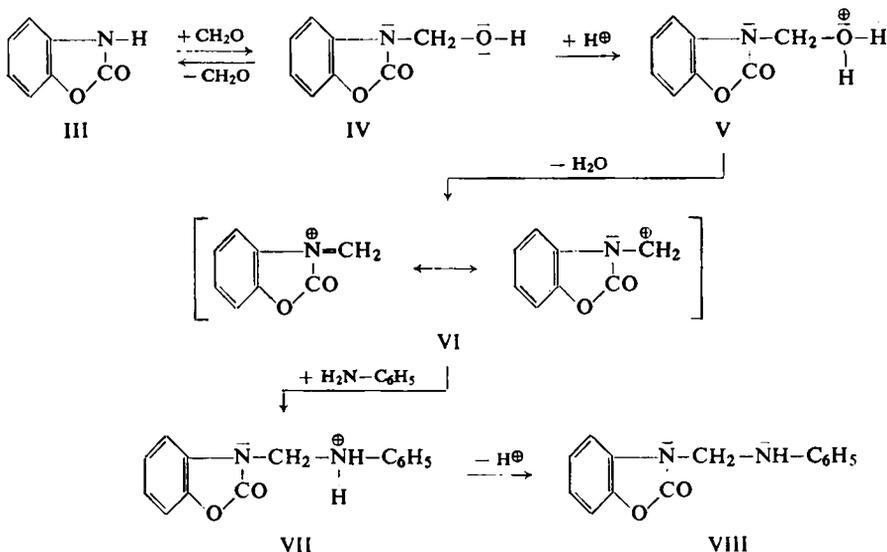
<sup>12)</sup> E. WAGNER, *J. org. Chemistry* **19**, 1862 [1954].

<sup>13)</sup> H. HELLMANN, *Angew. Chem.* **69**, 463 [1957].

<sup>14)</sup> Das zur Bildung des Oxonium-Ions notwendige Proton kann vom Benzoxazolone geliefert werden, es wird beim Übergang von VII in VIII zurückgeliefert.

Immonium-Ion (VI) bilden, welches sich dann mit dem Amin<sup>15)</sup> über das Ammonium-Ion (VII) weiter zur *N*-Mannich-Base (VIII) umsetzt.

## Mechanismus a



Wenn man annimmt, daß die Amine stärker nucleophil sind als das Benzoxazolone (Mechanismus b), so besteht der Primärschritt in der Reaktion zwischen Amin<sup>15)</sup> und Formaldehyd. Diese haben prinzipiell mehrere Reaktionsmöglichkeiten. Es kann sich ein Hydroxymethylamin (IX) bilden (wahrscheinlich bei aliphatischen sek. Aminen), ein Methylen-bis-amin (X) (wahrscheinlich bei aromatischen Aminen) oder eine Schiffsche Base (XI), die mit ihrer trimerisierten Form in einem Gleichgewicht steht. Alle drei Zwischenverbindungen liefern dann unter dem Einfluß eines Protons (IX und X über die Oniumverbindungen XII und XIII) ein mesomeriestabilisiertes Carbenium-Immonium-Ion (XIV), welches jetzt das Benzoxazolone zur Mannich-Base VIII aminomethyliert.

Die Bildung der Mannich-Basen ist ein komplizierter Vorgang. Wie die oben angegebenen Reaktionen 1–6 zeigen, bilden sich die Basen aus verschiedenen angebotenen Ausgangsmaterialien. Auch können sie in Ausnahmefällen, wo besondere Reaktionsbedingungen vorliegen, auf außergewöhnlichen Wegen entstehen. Das ist der Fall bei den Mannich-Basen des Benzimidazolons<sup>16)</sup>. Beim Versetzen des Benzimidazolons mit Formaldehyd und sek. aliphatischen Aminen kristallisieren bekanntlich zunächst die schwer löslichen 1-Hydroxymethyl-3-dialkylaminomethyl-benzimidazolone aus, die sich dann weiter zu 1.3-Bis-dialkylaminomethyl-benzimidazolonen umsetzen<sup>16)</sup>. Manche *N*-Mannich-Basen entstehen auch in alkalischem Medium, also unter Bedingungen, wo Onium-Ionen (VI oder XIV) nicht auftreten können.

<sup>15)</sup> Der Einfachheit wegen ist im Formelschema als Amin Anilin gewählt worden; bei Verwendung von sek. aliphatischen Aminen wären H und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> durch Alkyl zu ersetzen.



nente“ kaum zu spielen vermag. Mit sek. aliphatischen Aminen und Formaldehyd gibt Acetophenon bekanntlich sehr glatt verlaufende Mannich-Reaktionen<sup>18)</sup>.

Tab. 3. Bildungszeiten<sup>10)</sup> von Mannich-Basen beim Einsatz unterschiedlicher Ausgangssubstanzen

Amin	Rk. 1	Rk. 2	Rk. 5
Anilin	85 Sek.	80 Sek.	120 Sek.
<i>p</i> -Toluidin	50 Sek.	40 Sek.	140 Sek.
<i>o</i> -Anisidin	63 Min.	104 Min.	8 Stdn.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### Mannich-Basen des Benzoxazolons

*Rk. 1:* Man versetzt eine Lösung von 1.35 g (0.01 Mol) *Benzoxazon* in 10 ccm Methanol mit 0.01 Mol<sup>19)</sup> eines *prim. aromatischen Amins* und 1.2 ccm 35-proz. *Formalin*, schüttelt gut durch, läßt bei 20° stehen, bis alles Rohprodukt auskristallisiert ist, saugt ab, wäscht mit kaltem Methanol und kristallisiert um.

*Rk. 2:* Eine Lösung von 1.35 g *Benzoxazon* in 10 ccm Methanol wird mit 0.01 Mol eines *Methylen-bis-amins* versetzt und dann weiterbehandelt, wie zuvor angegeben.

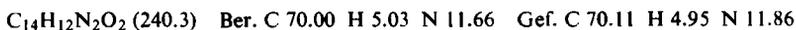
*Rk. 3:* 1.35 g *Benzoxazon* und 0.005 Mol eines *Methylen-bis-amins* werden in 10 ccm Methanol gelöst und mit 0.6 ccm *Formalin* versetzt. Nach Beendigung der Reaktion arbeitet man auf, wie oben angegeben.

*Rk. 4:* 0.0033 Mol eines *1.3.5-Triaryl-trimethylentriamins* werden in 10 ccm Methanol aufgeschlämmt, mit 1.35 g *Benzoxazon* versetzt und stehengelassen, bis die Reaktion beendet ist.

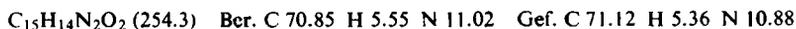
*Rk. 5:* Man löst 1.65 g (0.01 Mol) *3-Hydroxymethyl-benzoxazon* bei 30° in 10 ccm Methanol, kühlt die Lösung auf 20° ab, gibt 0.01 Mol eines *Amins*<sup>19)</sup> hinzu und läßt zur Kristallisation stehen.

*Rk. 6:* Zu einer Lösung von 1.65 g *3-Hydroxymethyl-benzoxazon* in 10 ccm Methanol gibt man 0.01 Mol eines *Methylen-bis-amins*, läßt stehen und arbeitet wie üblich auf.

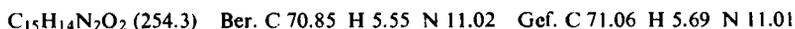
*3-Anilinomethyl-benzoxazon:* Blättchen aus Essigester, Schmp. 174–175°, Ausb. nach Rk. 1 82%, Rk. 2 82%, Rk. 3 63%, Rk. 4 63%, Rk. 5 84%, Rk. 6 77% d. Th.



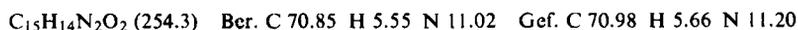
*3-[o-Toluidinomethyl]-benzoxazon:* Nadeln aus Essigester, Schmp. 147–148°, Ausb. nach Rk. 1 81%, Rk. 4 66%, Rk. 5 67% d. Th.



*3-[m-Toluidinomethyl]-benzoxazon:* Rechteckige Platten aus Essigester, Schmp. 156 bis 157°, Ausb. nach Rk. 1 93%, Rk. 2 70%, Rk. 3 83%, Rk. 5 80%, Rk. 6 67% d. Th.



*3-[p-Toluidinomethyl]-benzoxazon:* Nadelchen aus Essigester, Schmp. 167°, Ausb. nach Rk. 1 87%, Rk. 2 85%, Rk. 3 83%, Rk. 4 60%, Rk. 5 77%, Rk. 6 71% d. Th.



<sup>18)</sup> F. F. Blicke, *Org. Reactions*, Vol. 1, 303 [1942].

<sup>19)</sup> Bei Diaminen nimmt man nur 0.005 Mol.

3-[*o*-Chlor-anilinomethyl]-benzoxazon: Nadeln aus Essigester, Schmp. 161–162°, Ausb. nach Rk. 1 67%, Rk. 2 59%, Rk. 3 73%, Rk. 5 70% d. Th.

$C_{14}H_{11}ClN_2O_2$  (274.7) Ber. C 61.20 H 4.04 N 10.20 Gef. C 61.10 H 4.17 N 10.10

3-[*m*-Chlor-anilinomethyl]-benzoxazon: Nadeln aus Essigester, Schmp. 174°, Ausb. nach Rk. 1 82%, Rk. 2 79%, Rk. 3 67%, Rk. 5 72% d. Th.

$C_{14}H_{11}ClN_2O_2$  (274.7) Ber. C 61.20 H 4.04 N 10.20 Gef. C 61.57 H 4.00 N 10.01

3-[*p*-Chlor-anilinomethyl]-benzoxazon: Rechteckige Platten aus Essigester, Schmp. 205–206°, Ausb. nach Rk. 1 86%, Rk. 2 80%, Rk. 3 71%, Rk. 5 79% d. Th.

$C_{14}H_{11}ClN_2O_2$  (274.7) Ber. C 61.20 H 4.04 N 10.20 Gef. C 60.94 H 3.95 N 10.02

3-[*o*-Anisidinomethyl]-benzoxazon: Rhomben aus Essigester, Schmp. 128–129°, Ausb. nach Rk. 1 85%, Rk. 2 80%, Rk. 3 67%, Rk. 5 79% d. Th.

$C_{15}H_{14}N_2O_3$  (270.3) Ber. C 66.65 H 5.22 N 10.36 Gef. C 66.70 H 5.32 N 10.30

3-[*p*-Anisidinomethyl]-benzoxazon: Prismen aus Essigester, Schmp. 161–162°, Ausb. nach Rk. 1 80%, Rk. 2 85%, Rk. 3 85%, Rk. 4 77%, Rk. 5 87% d. Th.

$C_{15}H_{14}N_2O_3$  (270.3) Ber. C 66.65 H 5.22 N 10.36 Gef. C 66.52 H 5.35 N 10.47

3-[*p*-Phenetidinomethyl]-benzoxazon: Platten aus Essigester, Schmp. 142°, Ausb. nach Rk. 1 88%, Rk. 5 81% d. Th.

$C_{16}H_{16}N_2O_3$  (284.3) Ber. C 67.59 H 5.67 N 9.85 Gef. C 67.35 H 5.56 N 9.84

3-[2,4-Dichlor-anilinomethyl]-benzoxazon: Auf Zusatz von 1.2 ccm Formalin zu einer Lösung von 1.35 g Benzoxazon und 1.62 g 2,4-Dichlor-anilin in 10 ccm Methanol fällt nach 20 Min. zunächst Methylen-bis-[2,4-dichlor-anilin] aus, das sich jedoch im Laufe von 6 Stdn. wieder völlig löst, worauf Kristallisation der Mannich-Base beginnt. Nach etwa 3 Wochen saugt man ab und kristallisiert aus Methanol um. Ausb. 38% d. Th., feine Nadelchen, Schmp. 187–188°.

$C_{14}H_{10}Cl_2N_2O_2$  (309.2) Ber. C 54.39 H 3.26 N 9.06 Gef. C 54.64 H 3.44 N 9.08

3-[*m*-Brom-anilinomethyl]-benzoxazon: Nadelchen aus absol. Äthanol, Schmp. 175–176°, Ausb. nach Rk. 1 88%, Rk. 2 63%, Rk. 5 45% d. Th.

$C_{14}H_{11}BrN_2O_2$  (319.2) Ber. C 52.69 H 3.47 N 8.78 Gef. C 52.95 H 3.49 N 8.87

3-[*p*-Brom-anilinomethyl]-benzoxazon: Nadeln aus Essigester, Schmp. 214–216°, Ausb. nach Rk. 1 81%, Rk. 5 67% d. Th.

$C_{14}H_{11}BrN_2O_2$  (319.2) Ber. C 52.69 H 3.47 N 8.78 Gef. C 52.38 H 3.48 N 8.71

3-[3,4-Dibrom-anilinomethyl]-benzoxazon: Rechteckige Kristalle aus Essigester, Schmp. 211–213°, Ausb. nach Rk. 1 51%, Rk. 5 60% d. Th.

$C_{14}H_{10}Br_2N_2O_2$  (398.1) Ber. C 42.24 H 2.53 N 7.04 Gef. C 42.43 H 2.66 N 7.09

3-[*p*-Acetamino-anilinomethyl]-benzoxazon: Kristallpulver aus Aceton, Schmp. 203 bis 205°, Ausb. nach Rk. 1 84%, Rk. 5 81% d. Th.

$C_{16}H_{15}N_3O_3$  (297.3) Ber. C 64.64 H 5.09 N 14.14 Gef. C 64.80 H 5.19 N 13.89

3-[3,4-Dimethyl-anilinomethyl]-benzoxazon: Nadeln aus absol. Äthanol, Schmp. 140 bis 142°, Ausb. nach Rk. 1 56%, Rk. 5 47% d. Th.

$C_{16}H_{16}N_2O_2$  (268.3) Ber. C 71.62 H 6.01 N 10.44 Gef. C 71.62 H 6.29 N 10.41

3-[2,4,5-Trimethyl-anilinomethyl]-benzoxazon: Nadeln aus Essigester, Schmp. 117–118°, Ausb. nach Rk. 1 61%, Rk. 5 70% d. Th.

$C_{17}H_{18}N_2O_2$  (282.4) Ber. C 72.32 H 6.43 N 9.92 Gef. C 72.47 H 6.51 N 9.77

3-[2.4.6-Trimethyl-anilinomethyl]-benzoxazon: Platten aus Benzin, Schmp. 113—114°, Ausb. nach Rk. 1 59%, Rk. 5 45% d. Th.

$C_{17}H_{18}N_2O_2$  (282.4) Ber. C 72.32 H 6.43 N 9.92 Gef. C 72.23 H 6.62 N 9.66

3-[ $\beta$ -Naphthylaminomethyl]-benzoxazon: Nadeln aus Essigester, Schmp. 171—173°, Ausb. nach Rk. 1 86%, Rk. 5 77% d. Th.

$C_{18}H_{14}N_2O_2$  (290.3) Ber. C 74.47 H 4.86 N 9.65 Gef. C 74.61 H 5.07 N 9.77

3-[Pyridyl-(2)-aminomethyl]-benzoxazon: Kristallpulver aus Methanol, Schmp. 146 bis 147°, Ausb. nach Rk. 1 41%, Rk. 5 36% d. Th.

$C_{13}H_{11}N_3O_2$  (241.3) Ber. C 64.72 H 4.60 N 17.42 Gef. C 64.70 H 4.79 N 17.67

*N,N'*-Bis-[benzoxazolonyl-(3)-methyl]-*o*-phenylendiamin: Kristallpulver nach Auskochen des Rohproduktes mit absol. Äthanol, Schmp. 158—160° (Zers.), Ausb. nach Rk. 1 95%, Rk. 5 96% d. Th.

$C_{22}H_{18}N_4O_4$  (402.4) Ber. C 65.66 H 4.51 N 13.92 Gef. C 65.42 H 4.51 N 13.75

*N,N'*-Bis-[benzoxazolonyl-(3)-methyl]-*p*-phenylendiamin: Kristallpulver nach Auskochen des Rohproduktes mit absol. Äthanol, Schmp. 215—219° (Zers.), Ausb. nach Rk. 1 96%, Rk. 5 90% d. Th.

$C_{22}H_{18}N_4O_4$  (402.4) Ber. C 65.66 H 4.51 N 13.92 Gef. C 65.48 H 4.74 N 13.84

*N,N'*-Bis-[benzoxazolonyl-(3)-methyl]-benzidin: Kristallpulver nach Auskochen mit absol. Äthanol, Schmp. 240—242° (Zers.), Ausb. nach Rk. 1 97%, Rk. 5 91% d. Th.

$C_{28}H_{22}N_4O_4$  (478.5) Ber. C 70.28 H 4.63 N 11.71 Gef. C 70.09 H 4.83 N 11.55

### 3-[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]-benzoxazon (I)

a) 1.35 g Benzoxazon, 0.93 g Anilin, 1.1 g Benzaldehyd und 10 ccm Methanol werden bis zur vollständigen Lösung geschüttelt, 10 Stdn. bei 20° stengelassen, die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Methanol gewaschen, getrocknet und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 76% d. Th., Nadeln, Schmp. 113—114°.

b) Man löst 1.35 g Benzoxazon und 1.81 g Benzalanilin bei 30° in 10 ccm Methanol, läßt bei 20° stehen und arbeitet wie zuvor auf. Ausb. 73% d. Th., Schmp. 113—114°.

$C_{20}H_{16}N_2O_2$  (316.4) Ber. C 75.93 H 5.10 N 8.86 Gef. C 76.15 H 5.13 N 8.86

$\omega$ -Phenyl- $\omega$ -[benzoxazolonyl-(3)]-propiophenon (II): 1.35 g Benzoxazon, 2.10 g Benzalacetophenon und 0.5 ccm absol. Pyridin werden mit freier Flamme zur Schmelze erhitzt. Dann läßt man abkühlen und kristallisiert den Rückstand aus Methanol um. Ausb. 21% d. Th., Nadelchen, Schmp. 132°.

$C_{22}H_{17}NO_3$  (343.4) Ber. C 76.95 H 4.99 N 4.08 Gef. C 76.82 H 4.94 N 4.28

### Bildung von Methylen-bis-aminen unter den Bedingungen der Mannich-Reaktion

a) Man versetzt eine Lösung von 0.01 Mol eines Amins und 1.35 g Benzoxazon<sup>20)</sup> in 10 ccm Methanol mit 1.2 ccm 35-proz. Formalin, läßt bei 20° stehen, saugt die ausgefallenen Kristalle ab, wäscht mit kaltem Methanol und kristallisiert um.

b) Man löst 1.65 g Hydroxymethyl-benzoxazon und 0.01 Mol eines Amins bei 30° in 10 ccm Methanol, kühlt auf 20° ab, läßt bis zur vollständigen Kristallisation stehen, und arbeitet wie zuvor auf.

<sup>20)</sup> Für die präparative Darstellung der Methylen-bis-amine läßt man das Benzoxazon natürlich fort.

*N,N'*-Methylen-bis-[2-nitro-anilin]: Gelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. 195°, Ausb. nach a) 68% d. Th., Lit.<sup>21)</sup>; Schmp. 195°.

*N,N'*-Methylen-bis-[3-nitro-anilin]: Orangegelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. 213°, Ausb. nach a) 73%, b) 77% d. Th., Lit.<sup>21)</sup>; Schmp. 213°.

*N,N'*-Methylen-bis-[4-nitro-anilin]: Gelbe Nadeln, Schmp. 233°, Ausb. nach a) 71%, b) 73% d. Th., Lit.<sup>21)</sup>; Schmp. 232°.

*N,N'*-Methylen-bis-[2-methyl-5-nitro-anilin]: Gelbe Kristalle aus Eisessig, Schmp. 243 bis 245°, Ausb. nach a) 82% d. Th.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (316.3) Ber. C 56.96 H 5.10 N 17.71 Gef. C 57.12 H 5.14 N 17.61

*N,N'*-Methylen-bis-[4-chlor-3-nitro-anilin]: Gelbe Kristalle aus Eisessig, Schmp. 241–242°, Ausb. nach a) 63% d. Th.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (357.2) Ber. C 43.72 H 2.82 N 15.69 Gef. C 43.67 H 3.00 N 15.44

*N,N'*-Methylen-bis-[2,4-dichlor-anilin]: Nadeln aus Aceton, Schmp. 163°, Ausb. nach a) 62% d. Th., Lit.<sup>22)</sup>; Schmp. 160–163°.

<sup>21)</sup> G. PULVERMACHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 2762 [1892].

<sup>22)</sup> A. MARXER, Helv. chim. Acta **37**, 166 [1954].

## WERNER EHRlichMANN und KARLHEINZ FRIEDRICH

Aromatische Polyhydroxyverbindungen und Polyhydroxycarbonsäuren, X<sup>1)</sup>

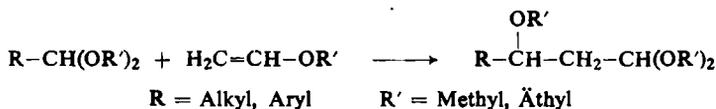
### Synthese einiger ungesättigter aromatischer Dialdehyde<sup>2)</sup>

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin

(Eingegangen am 9. Januar 1961)

Aromatische Diacetale wurden an Vinyläthyläther addiert. Als Katalysator diente Bortrifluorid. Die Additionsprodukte wurden durch saure Verseifung in aromatische ungesättigte Dialdehyde übergeführt.

Die Addition von Acetalgruppen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Äther nach dem Schema



wurde von M. MUELLER-CUNRADI und K. PIEROH<sup>3)</sup>, R. I. HOAGLIN und D. H. HIRSH<sup>4)</sup> sowie O. ISLER und Mitarbb.<sup>5)</sup> überwiegend an Monoacetalen durchgeführt.

<sup>1)</sup> IX. Mittel.: K. FRIEDRICH und W. HARTMANN, Chem. Ber. **94**, 840 [1961].

<sup>2)</sup> Aus der Diplomarb. W. EHRlichMANN, Humboldt-Univ. Berlin 1960.

<sup>3)</sup> Amer. Pat. 2165962 (1939); C. A. **33**, 8210 [1939].

<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. **71**, 3468 [1949].

<sup>5)</sup> Helv. chim. Acta **39**, 249 und 259 [1956]; vgl. auch O. BAYER, in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1954, Bd. 7/1, S. 116.