

HANS BEHRINGER und KURT FALKENBERG

Synthesen mit vinylogen Säurehalogeniden, VI¹⁾

Ringisomerisierung bei der Kondensation von Äthoxyalkyliden-2-phenyl-oxazolonen-(5) mit aktiven Methylenverbindungen

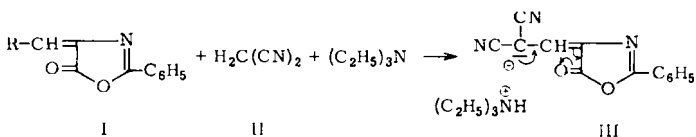
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität München

(Eingegangen am 20. Dezember 1962)

Aktive Methylenverbindungen kondensieren in Gegenwart von Triäthylamin leicht mit 4-Äthoxymethylen-2-phenyl-oxazolonen-(5) (I, R = C₂H₅O). Besitzen erstere eine zum Methylenkohlenstoff benachbarte, hinreichend nucleophile CO-Gruppe, so entstehen unter Ringisomerisierung 3-Benzoylamino- α -pyrone, z. B. XII. Fehlt eine solche, so bilden sich die entsprechenden aliphatisch substituierten Alkyliden-2-phenyl-oxazolone-(5). — Oxazolone-Struktur besitzen auch die Kondensationsprodukte von I (R = C₂H₅O) mit Enaminen des Typs IX (Formeln X und XI), und mit dem Phosphoran XV (Formel XVI). — 4-[*o*-Hydroxy-aryliden]-oxazolone-(5) isomerisieren, wie Beispiel XIII zeigt, unter der Einwirkung tertiärer Basen zu 3-Acylamino-cumarinen XIV.

Die außergewöhnlich hohe elektrophile Reaktivität des Methylenkohlenstoffs von 4-Chlor- und 4-Äthoxy-methylen-2-phenyl-oxazolonen-(5) (I, R = Cl bzw. C₂H₅O) gegenüber aromatischen und hinreichend nucleophilen heterocyclischen Verbindungen²⁾ ließ erwarten, daß I (R = C₂H₅O) auch leicht mit acyclischen aktiven Methylenverbindungen kondensieren würde.

In Gegenwart molarer Mengen Triäthylamin reagiert I (R = C₂H₅O) mit Malonitril (II) in der gewünschten Weise, wobei das Kondensationsprodukt in Form des Triäthylammoniumsalzes III des stark CH-aciden 4-[\beta,\beta-Dicyan-äthyliden]-2-phenyl-oxazolons-(5) anfällt. Ebenso reagiert das homologe 4-[\alpha-Methoxy-äthyliden]-2-phenyl-oxazolonen-(5) (IV).



Cyansessigsäure-methylester und Cyanacetamid liefern analoge Triäthylammoniumsalze, welche nach dem Ansäuern die entsprechenden β -substituierten 4-Äthyliden-2-phenyl-oxazolonen-(5) I (R = CH(CN)CO₂CH₃ bzw. CH(CN)CONH₂) geben. Diese Verbindungen sind gelborange bzw. hellgelb. Ihre UV-Spektren (vgl. Abbild.) sind dem des 4-Äthoxymethylen-2-phenyl-oxazolons-(5) (I, R = C₂H₅O) recht ähnlich; wie vorherzusehen, ist das längstwellige Maximum vergleichsweise mehr oder

¹⁾ V. Mittcil.: H. BEHRINGER und P. DUESBERG, Chem. Ber. **96**, 381 [1963].

²⁾ H. BEHRINGER und H. TAUL, Chem. Ber. **90**, 1398 [1957].

weniger stark bathochrom verschoben. Hiernach ist an der Oxazolon-Struktur der Verbindungen I ($R = \text{CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{CH}_3$ bzw. $\text{CH}(\text{CN})\text{CONH}_2$) kaum zu zweifeln.

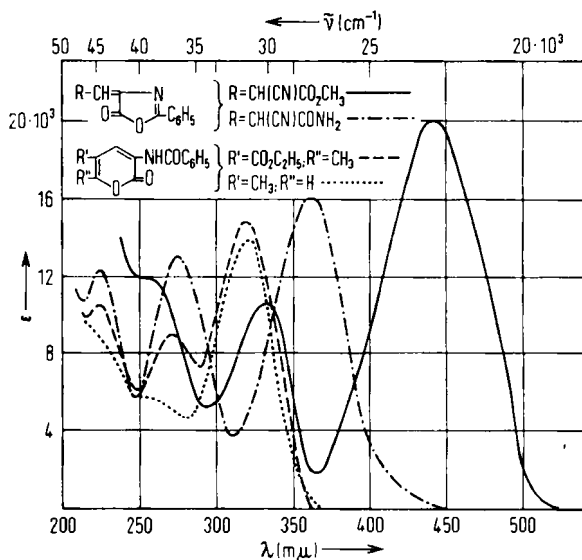
Bei der Umsetzung von I ($R = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) mit den in der Tabelle, Spalte 1, aufgeführten aktiven Methylenverbindungen, die ebenfalls bei Anwesenheit von Triäthylamin ausgeführt wurde (wobei bemerkenswerterweise auch weniger als molare

Kondensation aktiver Methylenverbindungen mit 4-Äthoxymethylen-2-phenyl-oxazolon-(5) zu 3-Benzoylamino- α -pyronen

Aktive Methylenverbindung	-3-benzoylamino-pyron-(2) (XII)	Ausbeute in % d. Th. bez. auf Äthoxy-methylenverbindung
Acetylaceton	5-Acetyl-6-methyl-	69
Dihydroresorcin	5-Oxo-5.6.7.8-tetrahydro-benzo[b]-	54
Acetessigsäure-äthylester	5-Carbäthoxy-6-methyl-	80
Oxalessigester	5.6-Dicarbäthoxy-	63
Malonester	5-Carbäthoxy-6-äthoxy-	69
Benzoylacetnitril	5-Cyan-6-phenyl-	48

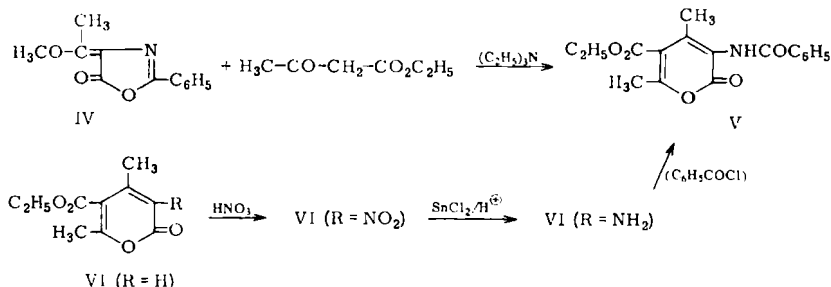
Mengen der tertiären Base genügten), erhielten wir zwar die der Zusammensetzung nach zu erwartenden Kondensationsprodukte, die aber allesamt farblos waren und deren längstwellige UV-Bande nach Lage und Extinktion weniger starken Schwankungen unterliegt ($\lambda_{\text{max}} = 303 - 349 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 10600 - 19350$) als bei den Verbindungen

UV-Spektren einiger 4-Methylen-2-phenyl-oxazolone-(5) (I) und 3-Benzoylamino-pyron-(2)(V) in Dioxan

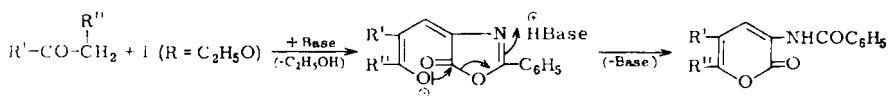


dungen I ($R = \text{CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{CH}_3$ bzw. $\text{CH}(\text{CN})\text{CONH}_2$) (vgl. Abbild.). Im IR-Spektrum fanden sich νNH -Banden zwischen $3450 - 3220/\text{cm}$; die νCO -Bande vergleichbarer substituierter 4-Methylen-oxazolone ist durchschnittlich um $30 - 50/\text{cm}$ nach höheren Wellenzahlen verschoben.

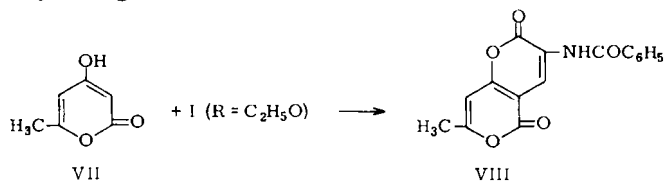
Die Vermutung, daß es sich bei diesen farblosen Kondensationsprodukten um substituierte α -Pyrone handelt, ließ sich durch eine analoge Kondensation von 4-[α -Methoxy- α thyliden]-2-phenyl-oxazolone-(5) (IV) beweisen. Mit Acetessigsäure-äthylester liefert IV das 3-Benzoylamino-4,6-dimethyl-5-carbäthoxy-pyrone-(2) (V). Letzteres wurde von L. PANIZZ³⁾ aus Isodehydracetsäure (VI, R = H) durch Nitrierung in 3-Stellung, Reduktion und Benzoylierung dargestellt. Die Verbindungen waren identisch.



Die Reaktion von I (R = C₂H₅O) mit den in der Tabelle verzeichneten β -Dicarbonylverbindungen verläuft also unter C,C-Kondensation, verbunden mit einer Öffnung des Oxazolnringes und Recyclisierung zum stabileren α -Pyrone ringsystem. Wie der Vergleich der Reaktion von I (R = C₂H₅O) mit Malodinitril, Cyanacetamid oder Cyanessigeste einerseits und den in der Tabelle aufgeführten aktiven Methylenverbindungen andererseits lehrt, ist als Voraussetzung für den Ringschluß zum α -Pyrone offensichtlich ein genügend nucleophiles Sauerstoffatom bzw. eine enolisierbare sauerstoffhaltige Gruppe in γ -Stellung der Seitenkette am Oxazolnring bzw. in 4-Stellung zum Oxazolone-Carbonyl erforderlich. Man kann die Ringsisomerisierung auch als eine (vermutlich nach erfolgter C,C-Verknüpfung eintretende) innermolekulare Umacylierung unter Öffnung des Oxazolnringes betrachten; 4-Alkyliden- und 4-Aryliden-oxazolone sind bekanntlich Acylierungsmittel:

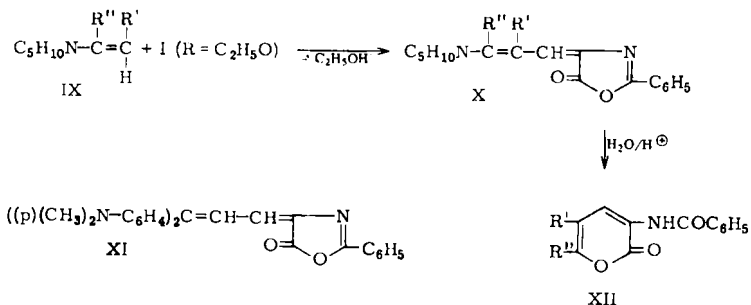


Auch Triacetsäurelacton (VII) liefert mit I (R = C₂H₅O) in Pyridin, in Gegenwart von etwas Triäthylamin, ein farbloses Kondensationsprodukt, dem wir seiner Zusammensetzung, einer ν NH-Bande bei 3350/cm und dem UV-Spektrum ($\lambda_{\max} = 360 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 22850$) nach, die Konstitutionsformel VIII mit zwei zueinander verschmolzenen α -Pyrone rings zuschreiben möchten.



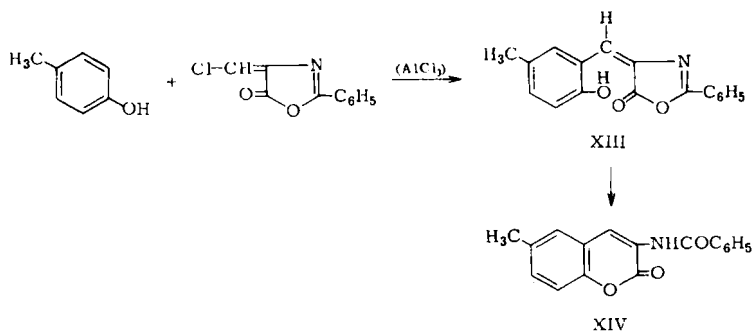
³⁾ Gazz. chim. ital. **72**, 423 [1942].

Auch Enamine, 1-Piperidino-propylen und -cyclohexen-(1) (IX, $R' = CH_3$, $R'' = H$ bzw. $R' + R'' = -[CH_2]_4-$) reagieren spontan mit I ($R = C_2H_5O$) zu den erwartungsgemäß stark farbigen, merocyaninartigen Verbindungen X, welche nach ihren UV- und IR-Spektren Oxazolone sind:



Ebenso reagiert asymm. Bis- $[p$ -dimethylamino-phenyl]-äthylen zu dem schwarz-roten XI. Bei der sehr leicht erfolgenden sauren Abspaltung des Aminrests von X werden, wie man aus den Eigenschaften der Umsetzungsprodukte schließen muß, gleich die entsprechenden 3-Benzoylamino- α -pyrone (XII, $R' = CH_3$, $R'' = H$ bzw. $R' + R'' = -[CH_2]_4-$) erhalten. In diesen Fällen läßt sich somit Kondensation und Ringisomerisierung in getrennten Schritten verwirklichen.

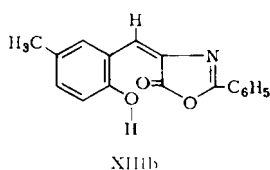
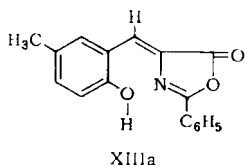
Ebenso stufenweise läßt sich die zur α -Pyron-Bildung analoge Synthese von 3-Benzoylamino-6-methyl-cumarin (XIV) aus p -Kresol und 4-Chlormethylen-2-phenyloxazol(5) durchführen. Das zunächst entstehende orangefarbene Oxazol(5) XIII isomerisiert sich erst bei der Behandlung mit tertiären Aminen zum farblosen Cumarin XIV:



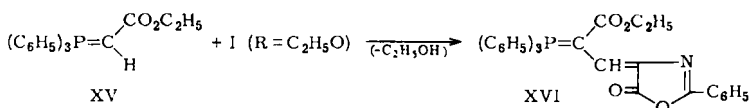
Dagegen erhält man bei der ERLÉNMEYERSchen Azlactonsynthese unter den üblichen Bedingungen aus o -Hydroxy-benzaldehyden und Hippursäure oder Acetursäure immer Gemische von Azlacton und 3-Acylamino-cumarin⁴⁾. Ob bei der durch Basen bewirkten Umlagerung XIII \rightarrow XIV lediglich der Phenol-Sauerstoff durch Phenolat-

⁴⁾ J. PLÖCHL und L. WOLFROM, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 1183 [1885]; E. ERLÉNMEYER JR. und W. STADLIN, Liebigs Ann. Chem. 337, 283 [1904]; A. NEUBERGER, Biochem. J. 43, 599 [1948]; J. P. LAMBROY, J. Amer. chem. Soc. 71, 3758 [1949], 76, 133 [1954]; K. N. F. SHAW, A. McMILLAN und M. D. ARMSTRONG, J. org. Chemistry 21, 601 [1956].

bildung hinreichend nucleophil wird oder ob XIII in der *trans*-Form XIIIa vorliegt und erst in die *cis*-Form XIIIb übergehen muß⁵⁾, läßt sich vorerst nicht sagen.



Schließlich haben wir festgestellt, daß sich auch der Wasserstoff im Triphenylalkyliden-phosphoran XV mit I (R = C₂H₅O) durch den Methylene-oxazolone-Rest unter Alkoholabspaltung und Bildung eines neuen, stabileren Phosphorans XVI elektrophil substituieren läßt:



Dem Verband der CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für eine Sachbeihilfe, Frau I. WIMMER und Herrn H. HUBER für Aufnahme der IR- und UV-Spektren, Frau L. SCHWARZ und Herrn H. SCHULZ für die Ausführung von Analysen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

1. *Triäthylammoniumsalz des 4-[β,β-Dicyan-äthyliden]-2-phenyl-oxazolons-(5) (III)*: 2.0 g (9.2 mMol) 4-Äthoxymethylen-2-phenyl-oxazolons-(5) (I, R = C₂H₅O) und 0.6 g (9.1 mMol) Malodinitril wurden in 10 ccm Methylenchlorid gelöst. Bei Zusatz von 1.0 g (ca. 10 mMol) Triäthylamin färbte sich die Lösung unter Erwärmung rasch gelb. Nach 24 stdg. Aufbewahren wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Die zurückbleibenden, zitronengelben Kristalle wurden aus Essigester umkristallisiert: 3.0 g (97%, bez. auf Äthoxymethylen-oxazolons), Schmp. 100–105°.

C₆H₁₅N · C₁₃H₇N₃O₂ (338.4) Ber. C 67.43 H 6.55 N 16.56 Gef. C 67.63 H 6.53 N 16.47

Das Salz ist etwas wasserlöslich und entwickelt mit verd. Natronlauge beim Erwärmen Triäthylamin. Eine Bande im IR-Spektrum (KBr) bei 2660/cm weist auf NH[⊕] hin.

2. *Triäthylammoniumsalz des 4-[β,β-Dicyan-isopropyliden]-2-phenyl-oxazolons-(5) (III)*, (CN)₂C—(CH₃)C= statt (CN)₂C—CH=): Wie unter 1. beschrieben, wurden 2.0 g (9.2 mMol) 4-[α-Methoxy-äthyliden]-2-phenyl-oxazolons-(5) (IV) (vgl. 11a) und 0.6 g (9.1 mMol) Malodinitril mit überschüssigem Triäthylamin versetzt und nach 2 Stdn. aufgearbeitet: 2.9 g (90%, bez. auf IV). Aus Essigester gelbe Blättchen vom Schmp. 139–140°.

C₆H₁₅N · C₁₄H₉N₃O₂ (352.5) Ber. C 68.16 H 6.86 N 15.90 Gef. C 68.45 H 6.90 N 15.90

Im IR-Spektrum (KBr) findet sich bei 2670/cm ebenfalls eine auf NH[⊕] hinweisende Bande.

3. *4-[β-Carbomethoxy-β-cyan-äthyliden]-2-phenyl-oxazolons-(5) (I, R = CH(CN)CO₂CH₃)*: Die Lösung von 2.0 g (9.2 mMol) I (R = C₂H₅O) und 0.9 g (9.1 mMol) Cyanessigsäuremethylester in 20 ccm Methylenchlorid wurde mit 1.0 g Triäthylamin versetzt. Nach ein-

*) Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

⁵⁾ Derartige Isomerisierungen von Azlactonen durch Pyridin wurden beobachtet: J. P. LAMBROY, J. Amer. chem. Soc. 76, 133 [1954].

tägigem Stehenlassen wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der harzige Rückstand in 5 ccm Essigester gelöst und mit verd. Salzsäure durchgeschüttelt. Das aus der Essigester-schicht ausfallende rotbraune Pulver wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Gelborange Kristalle: 2.3 g (92%, bez. auf I ($R = C_2H_5O$)), Schmp. 200° (Zers.).

$C_{14}H_{10}N_2O_4$ (270.2) Ber. C 62.22 H 3.73 N 10.37 Gef. C 62.12 H 3.86 N 10.03

UV-Spektrum (in Dioxan): $\lambda_{max} = 440 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 19900$ (veränderlich).

4. 4-[β -Carbamoyl- β -cyan-äthyliden]-2-phenyl-oxazolone-(5) (I, $R = CH(CN)CONH_2$): 2.0 g (9.2 mMol) I ($R = C_2H_5O$), 0.8 g (9.5 mMol) Cyanessigsäure-amid und 1.0 g Triäthylamin wurden in 10 ccm Dimethylformamid gelöst und 3 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Dann wurde in 50 ccm 2*n* HCl gegossen, wobei sich sofort ein gelbbrauner Niederschlag abschied: 1.7 g (72%). Aus Dioxan/Petroläther schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 200 bis 205° (Zers.).

$C_{13}H_9N_3O_3$ (255.2) Ber. C 61.18 H 3.56 N 16.47 Gef. C 61.42 H 3.77 N 16.47

UV-Spektrum (in Dioxan): $\lambda_{max} = 361 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 16150$.

5. 3-Benzoylamino-5-acetyl-6-methyl-pyron-(2) (XII, $R' = CH_3CO$, $R'' = CH_3$): 20 g (92 mMol) I ($R = C_2H_5O$), 9.2 g (92 mMol) Acetylaceton und 1.0 g Triäthylamin wurden in 20 ccm Methylenchlorid gelöst und 24 Stdn. stehengelassen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. hinterblieben 17.3 g (69%). Aus Isopropylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 139–140°.

$C_{15}H_{13}NO_4$ (271.3) Ber. C 66.41 H 4.84 N 5.17 Gef. C 66.23 H 4.76 N 5.26

6. 3-Benzoylamino-5-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-cumarin (XII, $R' + R'' = -CO-[CH_2]_3-$): 2.0 g (9.2 mMol) I ($R = C_2H_5O$), 1.0 g (9.0 mMol) Dihydroresorcin und 3.0 g Triäthylamin wurden in 10 ccm Methylenchlorid gelöst, 3 Tage stehengelassen und, wie unter 5. angegeben, weiterverarbeitet: 1.4 g farblose Kristalle aus Acetonitril (54%, bez. auf I ($R = C_2H_5O$)). Schmp. 189–190°.

$C_{16}H_{13}NO_4$ (283.3) Ber. C 67.83 H 4.63 N 4.95 Gef. C 67.49 H 4.59 N 5.06

7. 3-Benzoylamino-5-carbäthoxy-6-methyl-pyron-(2) (XII, $R' = CO_2C_2H_5$, $R'' = CH_3$): 15 g (69 mMol) I ($R = C_2H_5O-$), 9.0 g (69 mMol) Acelessigsäure-äthylester und 1.0 g (0.010 Mol) Triäthylamin in 50 ccm Methylenchlorid blieben über Nacht bei Raumtemperatur stehen und wurden, wie oben angegeben, aufgearbeitet. 16.7 g farblose Nadeln aus Isopropylalkohol (80%); Schmp. 135–138°.

$C_{16}H_{15}NO_4$ (301.3) Ber. C 63.78 H 5.02 N 4.65 Gef. C 64.24 H 5.05 N 4.69

UV-Spektrum (in Dioxan): $\lambda_{max} 318.9 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 14800$.

8. 3-Benzoylamino-5.6-dicarbäthoxy-pyron-(2) (XII, $R', R'' = CO_2C_2H_5$): 2.0 g (9.2 mMol) I ($R = C_2H_5O$), 1.8 g (9.6 mMol) Oxallessigsäure-äthylester und 1.0 g Triäthylamin in 10 ccm Methylenchlorid lieferten 2.1 g farblose Nadeln aus Isopropylalkohol (63%); Schmp. 95°.

$C_{18}H_{17}NO_7$ (359.3) Ber. C 60.16 H 4.77 N 3.90 Gef. C 60.49 H 4.76 N 3.95

9. 3-Benzoylamino-5-carbäthoxy-6-äthoxy-pyron-(2) (XII, $R' = CO_2C_2H_5$, $R'' = C_2H_5O$): 2.0 g (9.2 mMol) I ($R = C_2H_5O$), 1.5 g (9.4 mMol) Malonsäure-diäthylester und 1.0 g Triäthylamin wurden in 10 ccm Dimethylformamid gelöst und 5 Tage stehengelassen. Dann wurde unter Kühlung in 50 ccm 2*n* HCl gegossen, wobei sich ein rotes Öl abschied, das nach Anreiben und längerem Stehenlassen kristallisierte. Aus Isopropylalkohol 2.1 g (69%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 123–126°.

$C_{17}H_{17}NO_6$ (331.3) Ber. C 61.62 H 5.18 N 4.23 Gef. C 61.79 H 5.20 N 4.27

10. 3-Benzoylamino-5-cyan-6-phenyl-pyron-(2) (XII, $R' = CN$, $R'' = C_6H_5$): 2.0 g (9.2 mMol) I ($R = C_2H_5O$), 1.3 g (9.0 mMol) Benzoylacetonitril und 1.0 g Triäthylamin wurden in 10 ccm Methylenchlorid gelöst. Nach etwa $1/2$ stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur schieden sich Kristalle aus, die nach weiteren 2 Stdn. abgesaugt, mit Benzol gewaschen und aus Essigester umkristallisiert wurden. 1.4 g (48%, bez. auf I ($R = C_2H_5O$)) farblose Schuppen vom Schmp. 174°.

$C_{19}H_{12}N_2O_3$ (316.3) Ber. C 72.14 H 3.83 N 8.86 Gef. C 71.89 H 3.79 N 8.63

11. a) 4-[α -Methoxy-äthyliden]-2-phenyl-oxazol-(5) (IV): 20 g 4-Hydroxyäthyliden-2-phenyl-oxazol-(5)⁶⁾ wurden in 100 ccm Äther suspendiert und bis zum Aufhören der Gasentwicklung mit einer äther. Diazomethan-Lösung versetzt. Das Lösungsmittel wurde verdampft und der Rückstand aus Methanol/Wasser umkristallisiert. 13.3 g (62%) farblose, watteähnlich verfilzte Kristalle vom Schmp. 93–95°.

$C_{12}H_{11}NO_3$ (217.2) Ber. C 66.35 H 5.11 N 6.46 Gef. C 66.20 H 5.04 N 6.43

b) 3-Benzoylamino-4.6-dimethyl-5-carbäthoxy-pyron-(2) (V): 2.0 g (9.2 mMol) IV, 1.2 g (9.2 mMol) Acetessigsäure-äthylester und 1.0 g Triäthylamin wurden in 10 ccm Pyridin gelöst, 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt und hierauf 5 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert, der ölige Rückstand in Isopropylalkohol aufgenommen und warm mit Wasser versetzt. Nach längerem Stehenlassen schieden sich 0.9 g farblose Kristalle (31%) aus; Schmp. 126–129°. Nach Schmp., Misch-Schmp. und dem IR-Spektrum (KBr) mit einem nach l.c.³⁾ hergestellten Präparat identisch.

12. 3-Benzoylamino-7-methyl-2.5-dioxo-2H.5H-pyrano[4.3-b]pyran (VIII): 1.0 g (4.6 mMol) I ($R = C_2H_5O$) und 0.6 g (4.7 mMol) Triacet säurelacton wurden unter Zusatz von 2 ccm Triäthylamin in 15 ccm Pyridin 5 Stdn. gekocht. Beim Abkühlen kristallisierten 0.5 g eines farblosen Produkts aus. Die Pyridinlösung wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Isopropylalkohol angerieben, wobei weitere 0.3 g der obigen farblosen Substanz erhalten wurden (Gesamtausb. 59%). Aus Acetonitril Schmp. 258–260° (unter Braunfärbung).

$C_{16}H_{11}NO_5$ (292.3) Ber. C 64.64 H 3.73 N 4.72 Gef. C 64.56 H 3.47 N 4.84

13. a) 4-[γ -Piperidino- β -methyl-allyliden]-2-phenyl-oxazol-(5) (X, $R' = CH_3$, $R'' = H$): 1.8 g (8.3 mMol) I ($R = C_2H_5O$) und 1.0 g (8.3 mMol) 1-Piperidino-propylen wurden in 40 ccm Methylenchlorid 2 Tage bei Raumtemperatur stengelassen. Beim Verjagen des Lösungsmittels i. Vak. hinterblieb ein rotes Harz, das beim Anreiben mit Essigester kristallisierte. Umkristallisiert aus dem gleichen Lösungsmittel: hellrote Kristalle vom Schmp. 168 bis 171°. Ausbeuten zwischen 30 und 48% d. Th.

$C_{18}H_{20}N_2O_2$ (296.4) Ber. C 72.94 H 6.81 N 9.45 Gef. C 73.13 H 6.89 N 9.49

b) 3-Benzoylamino-5-methyl-pyron-(2) (XII, $R' = CH_3$, $R'' = H$): Die Lösung von 5.0 g (17 mMol) X ($R' = CH_3$, $R'' = H$) in 40 ccm Tetrahydrofuran und 15 ccm 2n HCl wurde 15 Min. unter Rückfluß gekocht; nach Verdünnen mit Wasser schüttelte man mit Methylenchlorid aus und verdampfte die organische Phase nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 i. Vak. zur Trockne. Der Rückstand wurde aus Isopropylalkohol umkristallisiert: 1.7 g (44% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 175–177°.

$C_{13}H_{11}NO_3$ (229.2) Ber. C 68.12 H 4.84 N 6.12 Gef. C 67.96 H 4.78 N 6.43

UV-Spektrum (in Dioxan): $\lambda_{max} = 320 m\mu$; $\epsilon = 13900$.

14. a) 4-[2-Piperidino- Δ^1 -cyclohexenyl-methylen]-2-phenyl-oxazol-(5) (X, $R' + R'' = -[CH_2]_4-$): 3 g (13.8 mMol) I ($R = C_2H_5O$) und 2.3 g (13.9 mMol) 1-Piperidino-cyclo-

⁶⁾ J. ATTENBURROW, D. F. ELLIOT und G. F. PENNY, J. chem. Soc. [London] 1948, 310.

hexen-(1) wurden in 10 ccm Methylenchlorid gelöst und 2 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Hierauf zog man das Lösungsmittel i. Vak. ab und löste den kristallinen Rückstand aus Essigester um: 4.2 g (90%) tiefrote Kristalle vom Schmp. 162°.

$C_{21}H_{25}N_2O_2$ (337.4) Ber. C 74.75 H 7.47 N 8.30 Gef. C 75.09 H 7.42 N 8.22

b) *3-Benzoylamino-5.6.7.8-tetrahydro-cumarin (XII, R' + R'' = -[CH₂]₄-)*: 10 g (30 mMol) *X (R' + R'' = -[CH₂]₄-)* wurden in 50 ccm siedendem Tetrahydrofuran gelöst, mit 20 ccm 2*n* HCl und 5 ccm konz. Salzsäure versetzt und 2¹/₂ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde von der Tetrahydrofuranschicht abgetrennt und die wäßrige Phase viermal mit je 30 ccm Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen hinterließen nach dem Abdampfen 6.5 g (81%) farblose Kristalle, die aus Isopropylalkohol umkristallisiert wurden. Schmp. 123°.

$C_{16}H_{15}NO_3$ (269.3) Ber. C 71.35 H 5.62 N 5.21 Gef. C 71.64 H 5.43 N 5.28

15. *4-[γ,γ-Bis-(p-dimethylamino-phenyl)-allyliden]-2-phenyl-oxazolone-(5) (XI)*: 2 g (9.2 mMol) *I (R = C₂H₅O)* und 2.4 g (9.1 mMol) *a.a-Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-äthylen* wurden in 15 ccm Eisessig 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert das Kondensationsprodukt aus: 3.7 g (85%). Aus Eisessig schwarzrote Kristalle vom Schmp. 203° (Zers.).

$C_{28}H_{27}N_3O_2$ (437.5) Ber. C 76.87 H 6.22 N 9.61 Gef. C 76.54 H 6.20 N 9.28

16. *4-[(2-Hydroxy-5-methyl-phenyl)-methylen]-2-phenyl-oxazolone-(5) (XIII)*: 1.0 g (4.8 mMol) *I (R = Cl)* und 0.52 g (4.8 mMol) *p-Kresol* wurden in 50 ccm Methylenchlorid gelöst, 1.3 g (9.8 mMol) wasserfreies Aluminiumchlorid zugegeben und 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Hierauf wurde mit Eiswasser und verd. Salzsäure zersetzt, die Methylenchloridschicht abgetrennt und getrocknet. Sie hinterließ nach dem Abdampfen 0.8 g (60%) gelborangefarbene Kristalle. Aus Essigester Schmp. 195°.

$C_{17}H_{13}NO_3$ (279.3) Ber. C 73.10 H 4.70 N 5.02 Gef. C 73.24 H 4.79 N 4.93

In alkalisch-wäßrigem Alkali löst sich die Substanz blutrot auf und liefert beim Ansäuern eine gelbe Lösung, aus der die unveränderte Substanz wieder isoliert werden kann. Im IR-Spektrum (in CCl₄) wurde dagegen keine OH-Bande gefunden. νCO 1805 und 1785/cm (*cis*- und *trans*-Form?); νCN 1645/cm. UV-Spektrum (in Dioxan): λ_{max} = 411 mμ; ε = 17700, 355 mμ, ε = 19000; 340 mμ, ε = 19000.

17. *3-Benzoylamino-6-methyl-cumarin (XIV)*: 0.2 g (0.72 mMol) *XIII* wurden in 10 ccm Pyridin und 2 ccm Triäthylamin 45 Min. auf dem Dampfbad erhitzt, wobei sich die zuerst tiefrote Lösung entfärbte. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurden die zurückbleibenden Kristalle aus Isopropylalkohol umkristallisiert. 0.15 g (75%) farblose Kristalle vom Schmp. 172–173°.

$C_{17}H_{13}NO_3$ (279.3) Ber. C 73.10 H 4.70 N 5.02 Gef. C 72.97 H 4.65 N 5.10

IR-Spektrum (KBr): νNH 3330/cm; νCO 1705/cm; Amid-I-Bande 1675/cm; Amid-II-Bande 1540/cm.

UV-Spektrum (in Dioxan): λ_{max} = 330 mμ; ε = 28150.

18. *Triphenyl-[(5-oxo-2-phenyl-oxazolinylden-methyl)-carbäthoxy-methylen]-phosphoran (XVI)*: 2 g (9.2 mMol) *I (R = C₂H₅O)* und 3.5 g (9.2 mMol) *Triphenyl-carbäthoxymethylen-phosphoran (XV)* wurden in 20 ccm Methylenchlorid gelöst und 2 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Essigester angerieben und gewaschen. Aus Acetonitril 3.7 g (77%) gelbe Kristalle vom Schmp. 230–232°.

$C_{32}H_{26}NO_4P$ (519.5) Ber. C 73.98 H 5.05 N 2.70 Gef. C 74.32 H 4.98 N 2.68