

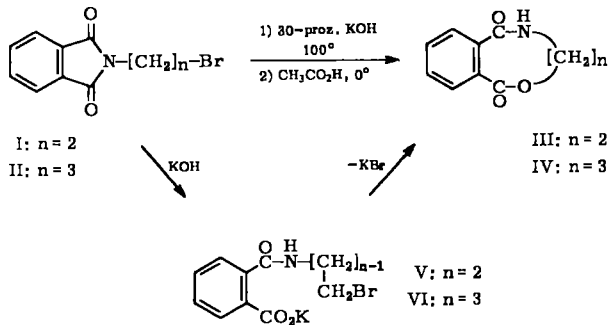
SIEGFRIED HÜNIG<sup>1)</sup> und LOTHAR GELDERN<sup>2)</sup>  
**Über die Struktur zweier von Gabriel beschriebener  
 Ringverbindungen**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg  
 (Eingegangen am 17. Mai 1963)

Die Reaktion der *N*-[ $\omega$ -Brom-alkyl]-phthalimide I und II mit Alkali nach GABRIEL führt nicht zu den mittleren Ringverbindungen III bzw. IV, sondern zum Oxazolin XI und Dihydro-1,3-oxazin XII \*).

Bekanntlich schließen sich die Endgruppen geeigneter bifunktioneller Moleküle sehr glatt zum Ring, sobald dieser die Gliederzahl fünf oder sechs und gelegentlich auch sieben aufweist. Der Ringschluß zu höhergliedrigen Ringen erfordert dagegen Anwendung spezieller Methoden, von denen hier nur das ZIEGLER-RUGGLISCHE Verdünnungsprinzip genannt sei<sup>3)</sup>. Unter diesem Gesichtspunkt erscheint eine von S. GABRIEL im Jahre 1905 beschriebene Reaktion<sup>4)</sup> von besonderer Bedeutung, die offenbar bisher kaum beachtet worden ist.

Nach GABRIEL wandelt sich das *N*-[ $\beta$ -Brom-äthyl]- bzw. *N*-[ $\gamma$ -Brom-propyl]-phthalimid (I bzw. II) bei kurzem Erhitzen mit 30-proz. Kalilauge in einer Ausbeute von 50 bis 75% in das acht- bzw. neungliedrige Lactamlacton III bzw. IV um. Zum entsprechenden Ergebnis kommt P. M. BARTHOLDY<sup>5)</sup> mit *N*-[ $\beta$ -Brom-propyl]-phthalimid.



Da unseres Wissens in der Literatur zu der von GABRIEL beschriebenen Erweiterung eines Ringes von fünf auf acht bzw. neun Glieder kein Parallelfall beschrieben ist, sollte die glatte Bildung eines mittleren Ringes mit der spezifischen Atomgruppierung der Gabrielschen Aus-

\*<sup>1)</sup> Nach Fertigstellung des Manuskriptes entnehmen wir einem Referat, daß K. KORMENDY und J. VOLFOR, Acta chim. Acad. Sci. hung. **32**, 115 [1962], die Reaktion des *N*-[ $\omega$ -Brom-äthyl]-phthalimids (I) ebenfalls im Sinne des Oxazolin-Derivates XI bewiesen haben.

<sup>2)</sup> Neue Anschrift: Chemisches Institut der Universität Würzburg, Röntgenring 11.

<sup>3)</sup> Aus der Dissertat. Univ. Marburg 1962.

<sup>4)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. IV, 2, S. 738, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

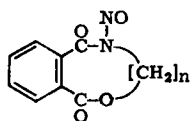
<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2389 [1905].

<sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4400 [1907].

gangsstoffe im Zusammenhang stehen. Der dabei vom Autor indirekt angegebene Reaktionsablauf, der einen Ringschluß über die *N*-[ $\omega$ -Brom-alkyl]-phthalamidsäuren annimmt, ist jedoch nach den Ergebnissen von H. HUNSDIECKER und H. ERLBACH<sup>6)</sup> wenig wahrscheinlich. Die Darstellung der Lactone mit sieben bis neun Ringgliedern aus  $\omega$ -Brom-fettsäuren nach dieser Methode versagt nämlich selbst in hochverdünnter Lösung. Es muß also entweder der Ringschluß über eine spezifische Zwischenstufe verlaufen, oder den Gabrielschen Verbindungen muß eine andere Struktur zukommen. Tatsächlich ist das letztere der Fall.

#### STRUKTUR NACH GABRIEL

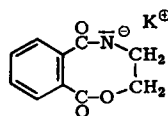
Die Hauptstütze für die Ringstrukturen III bzw. IV liegt in der glatten Reaktion mit salpetriger Säure in wäßriger Lösung zu Nitrosoverbindungen, die mit verdünnter Salzsäure das Ausgangsmaterial zurückliefern<sup>4)</sup>. Es bieten sich daher die Formeln VII bzw. VIII an. S. GABRIEL<sup>7)</sup> konnte unter den gleichen Bedingungen Pyrrolidon in *N*-Nitroso-pyrrolidon (IX)



VII:  $n = 2$   
VIII:  $n = 3$



IX



X

überführen. Derartige Nitrosolactame zerfallen in alkalischer Lösung unter Stickstoffabspaltung, wie S. GABRIEL<sup>7)</sup> und später R. HUISGEN und J. REINERTSHOFER<sup>8)</sup> sowie E. PFEIL und O. WEISSEL<sup>9)</sup> in ausführlichen Untersuchungen zeigten. Formel VII erscheint dabei wiederum plausibel, da mit Lauge neben Stickstoff Acetylen und Phthalsäure auftreten.

Diese naheliegende Beweisführung verliert allerdings durch Ergebnisse von R. HUISGEN<sup>8,10)</sup> an Gewicht. Danach verlangen gerade die Nitrosolactame mit 6 bis 9 Ringgliedern schärfere Nitrosierungsbedingungen und die acht- sowie neungliedrigen Nitrosolactame erweisen sich als besonders instabil.

Als mit der Ringstruktur vereinbar betrachtet S. GABRIEL ferner den Befund, daß die schwer wasserlöslichen Verbindungen III und IV sich unter Salzbildung glatt in verdünnten Säuren und Laugen lösen. Ein derart ausgeprägt amphoterer Verhalten steht jedoch im Widerspruch zu allen Erfahrungen an Säureamiden (Lactame  $pK_s \sim 0$ <sup>11)</sup>). Dennoch sieht sich S. GABRIEL zur Formulierung des Kaliumsalzes X berechtigt, da er nach Alkylierung mit überschüssigem Benzylbromid und durchgreifender Spaltung des Reaktionsproduktes mit Bromwasserstoffsäure [2-Brom-äthyl]-benzyl-amin isoliert. Damit ist zwar eine *N*-Alkylierung sicher nachgewiesen, der Rückschluß auf die Formel X, wie gezeigt wird, jedoch nicht erlaubt.

#### NEUER STRUKTURVORSCHLAG

Da nach S. GABRIEL<sup>4)</sup> die Phthalamidsäure-Derivate V und VI gleichfalls in die Ringschlußreaktion eingesetzt werden können, kommt ihnen, ausgehend von I oder II, echter Zwischenstoffcharakter zu. Als neuer Reaktionsweg bietet sich somit der Ringschluß zum Oxazolin- bzw. Dihydrooxazin-Derivat XI bzw. XII an.

6) Chem. Ber. 80, 129 [1947].

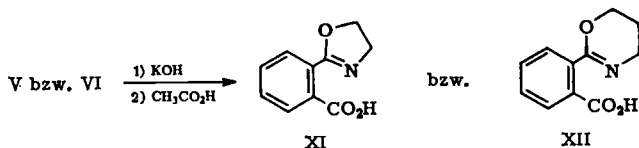
7) Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 2405 [1905].

8) Liebigs Ann. Chem. 575, 174, 197 [1952].

9) Chem. Ber. 91, 1170 [1958].

10) Angew. Chem. 69, 341 [1957].

11) R. HUISGEN, H. BRADE, H. WALZ und I. GLOGGER, Chem. Ber. 90, 1437 [1957].



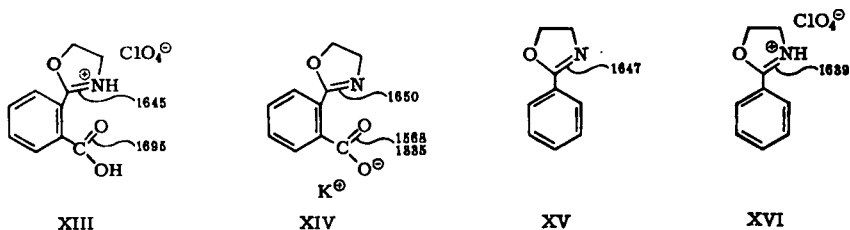
Eine Entscheidung zwischen den Gabrielschen Strukturen III bzw. IV und XI bzw. XII sollten die IR-Spektren ermöglichen. III und IV müssen die Banden der Carbonester- und Säureamidgruppe aufweisen, während sich in XI und XII die Carboxyl- wie die cyclische Imidsäureester-Gruppe zeigen müssen.

IR-Banden \*) der Reaktionsprodukte aus I und II

Absorptionsbereich funktioneller Gruppen (cm <sup>-1</sup> )	Produkt aus I			Produkt aus II		
	Erwartet für III	Erwartet für XI	gefunden	Erwartet für IV	Erwartet für XII	gefunden
1730—1719 <sup>12)</sup>	+	—	—	+	—	—
1640 <sup>13)</sup>	+	—	(1640)	+	—	(1635)
1680—1700 <sup>14)</sup>	—	+	1700	—	+	1712
1640 <sup>15-17)</sup>	—	+	1640	—	+	1635

\*) I in KBr.

Wie die Tab. lehrt, stehen die Befunde mit der Struktur des 2-[*o*-Carboxy-phenyl]- $\Delta^2$ -oxazolins (XI) bzw. 2-[*o*-Carboxy-phenyl]- $\Delta^2$ -dihydro-1,3-oxazins (XII) im Einklang. Die Strukturen III und IV sind mit Sicherheit auszuschließen. Allerdings ist die eindeutige Zuordnung der Bande bei 1635/cm nur durch das Fehlen der Carbonesterbande möglich, da diese in III und IV mit der Amidbande gekoppelt ist<sup>18)</sup>. Nunmehr wird auch die glatte Salzbildung mit Säuren und Basen verständlich, die sich ebenfalls im IR-Spektrum ausprägt.



12) L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, S. 179, Methuen and Co., Ltd., London 1958.

13) I. c.<sup>12)</sup> S. 209.

14) I. c.<sup>12)</sup> S. 162.

15) T. WAGNER-JAUREGG und M. ROTH, *Chem. Ber.* **93**, 3036 [1960].

16) A. D. MEYERS, *J. org. Chemistry* **26**, 218 [1961].

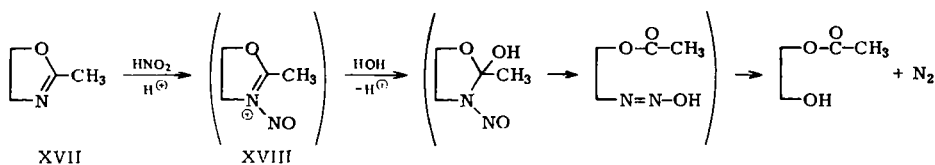
17) Z. ECKSTEIN, P. GLUZIŃSKI, W. HOFMAN und T. URBAŃSKI, *J. chem. Soc. [London]* **1961**, 489.

18) Eine Amid-II-Bande wäre bei einem Achtringlactam ebenfalls nicht zu erwarten. Vgl. R. HUISGEN, *Angew. Chem.* **69**, 341 [1957].

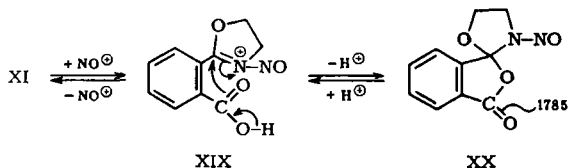
So wird im Kation XIII die C=N-Valenzschwingung nur wenig beeinflusst, in Übereinstimmung mit 2-Phenyl- $\Delta^2$ -oxazolin (XV) und seinem Kation XVI. Dagegen tritt im Anion XIV deutlich die Carboxylat-Doppelbande auf<sup>19)</sup>, eine weitere Stütze für die vorgeschlagene Struktur. Zugleich geht daraus hervor, daß XI und XII nicht als Betaine zu formulieren sind, sondern als – wahrscheinlich intermolekulare – H-Brücken-Assoziate, entsprechend der breiten Bande bei 2380/cm und dem Fehlen der OH-Schwingung bei 3500/cm<sup>20)</sup>.

#### REAKTIONEN ZUM STRUKTURBEWEIS

Warum hat S. GABRIEL<sup>4,7)</sup> den Ringschluß zum Oxazolin- bzw. Dihydrooxazin-Derivat gar nicht in Betracht gezogen, obwohl er selbst diese Reaktionswege schon 1890<sup>21)</sup> bzw. 1891<sup>22)</sup> entdeckt hat? Offenbar hat ihn die glatte Bildung eines stabilen Nitrosoderivats dazu bewogen, eine Amidgruppierung mit sekundärem N-Atom zu postulieren und die Lactimätherstruktur in XI und XII zu verwerfen. Tatsächlich spaltet, wie sich später herausstellte, salpetrige Säure Oxazoline unter Stickstoffentwicklung und Ringöffnung, was am Beispiel des 2-Methyl- $\Delta^2$ -oxazolins (XVII) erläutert sei:



Die Gabrielschen Verbindungen zeigen dagegen den entscheidenden Unterschied, daß das XVIII entsprechende Kation XIX durch Eingreifen der *o*-Carboxylgruppe innermolekular stabilisiert werden kann. Der Nitrosoverbindung kommt also die Spiran-Struktur XX zu, aus der verd. Salzsäure über den rückläufigen Weg schließlich das Kation XIII liefert.



Ganz entsprechend entsteht aus dem Dihydrooxazin XII die Nitrosoverbindung XXI. Dieser, von den Phthaleinen her wohlbekannte Nachbargruppeneffekt<sup>23)</sup> der Carboxylgruppe ist auch im IR-Spektrum zu erkennen. Sowohl XX als auch XXI weisen im Doppelbindungsbereich nur *eine* Bande bei 1785/cm auf; die Carbonylschwingung des zum Vergleich herangezogenen Methoxy-phthalids XXII liegt bei 1768/cm.

19) I. c.<sup>12)</sup> S. 174.

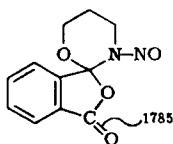
20) I. c.<sup>12)</sup> S. 96; siehe auch H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, S. 683 und 688, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1959; H. H. FREEDMAN, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2903 [1961].

21) S. GABRIEL und T. HEYMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 2493 [1890].

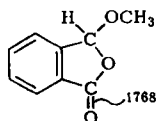
22) S. GABRIEL und P. ELFELDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 3213 [1891].

23) W. LWOWSKI, Angew. Chem. **70**, 483 [1958].

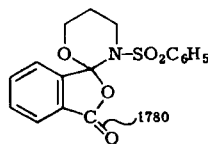
Die Nitrosierung ist nur als Beispiel eines elektrophilen Angriffs am N des Lactim-äthers zu betrachten. Entsprechend bildet sich aus XII mit Benzolsulfochlorid in hydrogencarbonat-gepufferter Lösung XXIII, das ebenfalls im Doppelbindungsbereich nur *eine* intensive Bande bei 1780/cm zeigt.



XXVI

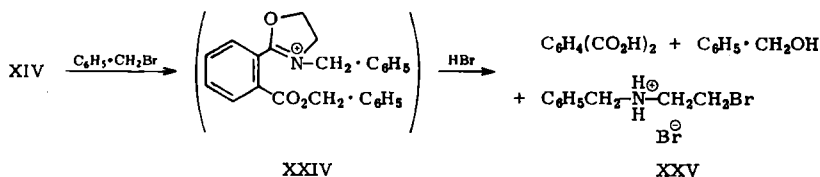


XXVII



XXVIII

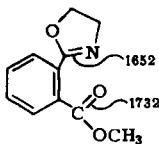
Auch die von S. GABRIEL im Sinne seiner Formel III gedeutete Alkylierung des Kaliumsalzes XIV mit überschüssigem Benzylbromid entspricht der Oxazolin-Struktur:



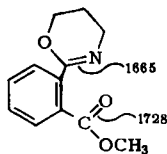
XXIV

XXV

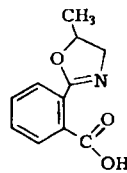
Sie fordert ebenfalls die Bildung des allein isolierten [2-Brom-äthyl]-benzyl-amins (XXV). Ob dabei die Vorstufe im Sinne von XXIV oder XX ( $-\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  statt  $-\text{NO}$ ) zu formulieren ist, sei dahingestellt. Da bisher nur *N*-Alkylierung nachgewiesen ist, erscheint eine ausschließliche Alkylierung der Carboxylgruppe wünschenswert. Diazomethan bildet sowohl aus XI als auch aus XII die zugehörigen Methylester XXVI und XXVII, die außer der Esterbande bei  $\sim 1725/\text{cm}^{12}$  die Bande des Oxazolins<sup>15</sup> (1652/cm) bzw. des Dihydrooxazins<sup>16,17</sup> (1665/cm) aufweisen.



XXVI



XXVII



XXVIII

Charakteristisch ist die Reaktion der beiden Ester in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit: Infolge der blockierten Carboxylfunktion wird nunmehr augenblicklich Stickstoff freigesetzt.

Nach den vorliegenden Ergebnissen dürfte kein Zweifel mehr bestehen, daß sich aus I bzw. II nicht die von GABRIEL angenommenen acht- bzw. neungliedrigen Ring-systeme bilden, sondern das dazu isomere Oxazolin XI bzw. Dihydrooxazin XII. Zweifellos muß auch die von P. M. BARTHOLDY<sup>5</sup> aus  $\beta$ -Brom-propyl-phthalimid ganz analog gewonnene Verbindung im Sinne von XXVIII formuliert werden.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Förderung dieser Untersuchung sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen/Rhein, und den FARBWERKEN HOECHST für die Überlassung von Chemikalien.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte sind, soweit nicht anders angegeben, korrigierte, in Röhrchen ausgeführte Makroschmelzpunkte.

Die Aufnahme der UV-Spektren erfolgte in 1-cm-Quarküvetten mit den Spektralphotometern „Zeiß PMQ II“ und „Cary 14“, die der IR-Spektren, wenn nicht anders angegeben, als Suspensionen in Hostaflonöl mit dem Spektralphotometer „Perkin Elmer M 21“ und dem Spektralphotometer der Firma Leitz.

2-[*o*-Carboxy-phenyl]- $\Delta^2$ -oxazolin<sup>4)</sup> (XI): Schmp. 139–140° (Äthanol) (Lit.<sup>4)</sup>: 139°. UV-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  290 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  = 2.6 · 10<sup>3</sup>. In Wasser kein Maximum, lediglich bei 290 m $\mu$  eine Schulter. Schwer löslich in H<sub>2</sub>O, Äther; leicht in CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; sehr leicht in verd. Säuren, verd. Laugen.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub> (191.2) Äquiv.-Gew. mit HClO<sub>4</sub>/Eisessig<sup>24)</sup>: Gef. 193; 192.5

XI aus *N*-[ $\beta$ -Brom-äthyl]-phthalamidsäure: 700 mg der Säure<sup>4)</sup> (Schmp. 125°) werden mit 2 ccm 5*n* NaOH 5 Min. auf 40° erwärmt. Die klare Lösung wird nach dem Abkühlen auf 0° tropfenweise mit 50-proz. Essigsäure versetzt, bis die Lösung schwach sauer reagiert. Beim Reiben fällt sofort ein farbloser kristalliner Niederschlag aus. Ausb. 480 mg (98% d. Th.). Schmp. 125–128°; aus Äthanol Schmp. 139°. Der Misch-Schmp. mit nach l. c.<sup>4)</sup> hergestelltem XI (Koflerheitzisch) zeigt keine Depression.

*Salze von XI*

a) *Hydrochlorid*<sup>4)</sup>: Reinigung durch dreimaliges Umfällen aus Methanol/Äther. Schmp. 90–91°. UV-Spektrum: In Wasser eine schwache Schulter bei 285 m $\mu$ ; das Spektrum ist dem von XI in Wasser ähnlich.

Das Hydrochlorid enthält, wie angegeben<sup>4)</sup>, 1 Mol. Wasser. Dieses läßt sich aber i. Hochvak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entziehen. Man erhält eine stark hygroskopische Verbindung, die bei 104–106° schmilzt.

b) *Perchlorat* (XIII): 4.90 g (20 mMol) XI werden in 16 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit 10 ccm 70-proz. *Perchlorsäure* versetzt. Der farblose kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig 40-proz. *Perchlorsäure* gewaschen und i. Vak. über Blaugel getrocknet. Ausb. 6.08 g (94% d. Th.). Nach dreimaligem Umfällen aus Methanol/Äther Schmp. 88–89°. Eine Probe der Substanz in Wasser gibt mit Natriumnitrit die Nitrosoverbindung XX. Deren IR-Spektrum stimmt mit dem der nach l. c.<sup>4)</sup> bzw.<sup>7)</sup> dargestellten Nitrosoverbindung überein.

c) *Kaliumsalz* (XIV): Das nach GABRIEL dargestellte Salz<sup>4)</sup> wird in Wasser gelöst und mit verd. Salzsäure auf pH 4 gebracht. Der ausgefallene Niederschlag schmilzt aus Methanol bei 138.5–139° und zeigt mit XI keine Schmp.-Depression.

*N*-Nitroso-2-[*o*-carboxy-phenyl]- $\Delta^2$ -oxazolin (XX): Darstellung und Eigenschaften s. l. c.<sup>4,7)</sup>.

*Perchlorat des 2-Phenyl- $\Delta^2$ -oxazolins* (XVI): 500 mg (3.5 mMol) 2-Phenyl- $\Delta^2$ -oxazolin<sup>21)</sup> (XV) in 1.0 ccm Äthanol werden unter Eiskühlung mit 1.0 ccm 70-proz. *Perchlorsäure* in Äthanol (1:1) versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Es werden noch weitere 8 Tropfen 70-proz. *Perchlorsäure* zugegeben, 1 Stde. im Eisbad gehalten, abgesaugt und mit Äther gewaschen. 865 mg (100% d. Th.) farblose Kristalle, die nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Äthanol den Schmp. 149.5–150.5° zeigen.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>NO]ClO<sub>4</sub> (247.6) Ber. Cl 14.32 Gef. Cl 14.35

24) P. C. MARKUNAS und J. A. RIDDICK, *Analytic. Chem.* **23**, 337 [1951].

2-[*o*-Carbomethoxy-phenyl]- $\Delta^2$ -oxazolin (XXVI): 8.00 g (42 mMol) XI werden unter Erwärmen in 300 ccm Methanol gelöst und auf 0° abgekühlt, wobei ein Teil der Verbindung wieder ausfällt. Unter Rühren wird eine ätherische Diazomethan-Lösung zugetropft, bis die Reaktionslösung 15 Min. schwach gelb bleibt, die klare Lösung nach 1 Stde. i. Vak. eingedampft, der gelbe, schmierige Rückstand mit 30 ccm Wasser versetzt und mit 120 ccm Äther in 4 Portionen extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge werden 15 Min. mit Kaliumcarbonat geschüttelt, filtriert und i. Vak. abgedampft. 4.00 g einer gelben Flüssigkeit (74% d. Th.). Diese werden zusammen mit 1.50 g weiteren Rohproduktes destilliert. Sdp.<sub>0.01</sub> 98–105°: 4.30 g (schwach gelb gefärbt). Erneute Dest.: Sdp.<sub>0.06</sub> 109–111°: 1.79 g; Sdp.<sub>0.06</sub> 111°: 1.71 g,  $n_D^{21.4}$  1.5499.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (205.0) Äquiv.-Gew. mit HClO<sub>4</sub>/Eisessig<sup>24)</sup>: Gef. 208

2-[*o*-Carboxy-phenyl]- $\Delta^2$ -dihydro-1.3-oxazin (XII)

a) Darstellung des Rohproduktes und der Nitrosoverbindung XXI nach S. GABRIEL<sup>4)</sup>.

b) *Hydrochlorid*: In Abänderung der Literaturvorschrift<sup>4)</sup> werden 29.0 g (124 mMol) XXI mit 180 ccm 2*n* HCl übergossen. Es entweichen nitrose Gase. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad haben sich die Kristalle vollständig gelöst. Es wird im Rotationsverdampfer bei 60° eingedampft und gegen Ende der Operation Benzol und Äthanol als Schlepmmittel zugesetzt, um eine Temperaturerhöhung zu vermeiden. Der kristalline und farblose Rückstand wird mit Äther digeriert, abgesaugt und im Exsikkator über Blaugel i. Vak. getrocknet. 26.40 g *Hydrochlorid* (88% d. Th.), Schmp. 123–127°. Das in 100 ccm Methanol gelöste Rohprodukt wird in der Wärme bis zur schwachen Trübung mit Äther versetzt, nach begonnener Kristallisation mit Äther (insgesamt 200 ccm) nachgefällt, abgesaugt, mit Äthanol/Äther (1:2) gewaschen und i. Vak. getrocknet. 17.44 g (59% d. Th.), Schmp. 130–132.5°. Eine erneut in gleicher Weise umgefällte Probe schmilzt bei 137°, wie in l. c.<sup>4)</sup> angegeben. (Nach einigen Tagen ist der Schmp. wieder auf 130° abgesunken.)

c) *Freie Base XII*: Zu 17.40 g (72.5 mMol) *Hydrochlorid* in 80 ccm Methanol wird unter Rühren bei 0° eine Lösung von 1.67 g (72.5 mg-Atom) Na in 50 ccm Äthanol zugetropft, wobei NaCl ausfällt. Über Nacht wird stehengelassen, nach Filtrieren im Rotationsverdampfer bis auf 10 ccm eingengt und der ölige Rückstand langsam mit 5 ccm Äther versetzt; er erstarrt nach kurzer Zeit kristallin. Es wird abgesaugt, mit Äther/Äthanol (1:1) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 14.0 g (94% d. Th.), Schmp. 133–135°. Nach Umfällen aus Methanol/Äther Schmp. 136–136.5° (Lit.<sup>4)</sup>: 139°).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (205.1) Äquiv.-Gew. mit HClO<sub>4</sub>/Eisessig<sup>24)</sup>: Gef. 204

*Acylierung von XII mit Benzolsulfochlorid zu XXIII*: 2.42 g (10 mMol) XII werden in 6 ccm Wasser gelöst, mit festem Natriumhydrogencarbonat, dann mit 1.77 g (10 mMol) *Benzolsulfochlorid* versetzt und unter Zugabe von kleineren Portionen Hydrogencarbonat 3 Stdn. (anfänglich kräftig) geschüttelt. Es wird abgesaugt, mit 15 ccm Wasser durchgearbeitet und der klebrige Rückstand i. Vak. getrocknet (2.03 g). Aus Äthanol Schmp. 113–114° (Zers.). Ausb. 58% d. Th.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>S (345.0) Ber. C 59.05 H 4.37 N 4.05 Gef. C 58.99 H 4.42 N 4.21

2-[*o*-Carbomethoxy-phenyl]- $\Delta^2$ -dihydro-1.3-oxazin (XXVII): 0.05 Mol XII, wie zur Synthese von XXVI behandelt, liefern 5.39 g (49% d. Th.) Rohprodukt, das nach zweimaliger Destillation bei 101–103°/10<sup>-3</sup> Torr siedet. Ausb. 2.60 g,  $n_D^{20}$  1.5488.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> (219.1) Äquiv.-Gew. mit HClO<sub>4</sub>/Eisessig<sup>24)</sup>: Gef. 220