

ERNST GRIGAT, ROLF PÜTTER, KARL SCHNEIDER und
KARL FRIEDRICH WEDEMEYER

Chemie der Cyansäureester, V¹⁾

**4H-1.3-Benzoxazinon-Derivate aus aromatischen Cyansäure-
estern mit einer *ortho*-ständigen Carbonsäurefunktion**

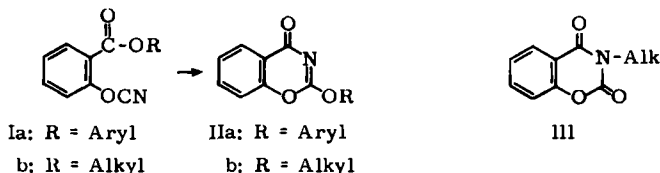
Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Zwischenproduktenabteilung und dem
Wissenschaftlichen Laboratorium der A-Fabrik der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

(Eingegangen am 11. Juni 1964)

Durch Umlagerung von Arylcyan säureestern²⁾ mit *ortho*-ständiger Carbon-
säureester- oder -amidgruppe sowie bei Umsetzung solcher Cyansäureester
mit hydroxyl-, mercapto- und aminogruppenhaltigen Substanzen entstehen die
in 2-Stellung entsprechend substituierten 4H-1.3-Benzoxazinone-(4). Aus aro-
matischen Carbonsäureestern mit *ortho*-ständiger Hydroxyl-, Mercapto- oder
Aminogruppe und Cyansäureestern erhält man 2-Aroxy(bzw. Alkoxy)-4H-
1.3-benzoxazinone, -4H-1.3-benzothiazinone oder -chinazolone.

1. 2-AROXY(BZW. ALKOXY)-4H-1.3-BENZOXAZINONE-(4)

Die Einwirkung von Halogencyan auf Salicylsäure führt unmittelbar zum 2.3-
Dihydro-4H-1.3-benzoxazindion-(2.4) (III, Alk = H); die vermutlich durchlaufene
Stufe der 2-Cyanato-benzoesäure konnte nicht gefaßt werden. Dagegen lassen sich
Ester und eine Reihe von *Amiden* aromatischer *o*-Hydroxy-carbonsäuren leicht in die
entsprechenden Cyanate (I und IX) überführen²⁾. Behandelt man die Cyansäureester
von *o*-Hydroxy-arylcyan säure-arylestern (Ia) in einem Lösungsmittel bei Tempera-
turen zwischen 20 und 80° mit einer Base wie Triäthylamin oder Natriumhydroxyd,
so tritt Ringschluß zu dem entsprechenden 2-Aroxy-4H-1.3-benzoxazinon-(4) (IIa)
gleicher Summenformel ein.



Auch mit Säuren und durch bloßes Erhitzen auf über 100° läßt sich diese Umlage-
rung bewirken.

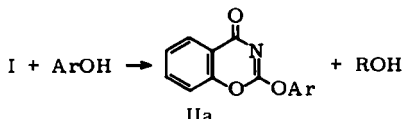
Bei analoger Behandlung von *o*-Cyanato-arylcyan säure-alkylestern (Ib) wurden
keine einheitlichen Ergebnisse erzielt. Während aus den Methyl- und Äthylestern in
keinem Falle die entsprechenden 2-Alkoxy-benzoxazinone I Ib erhalten wurden (mit

¹⁾ IV. Mittell.: E. GRIGAT und R. PÜTTER, Chem. Ber. 97, 3027 [1964], vorstehend.

²⁾ I. Mittell.: E. GRIGAT und R. PÜTTER, Chem. Ber. 97, 3012 [1964].

bis zu 50-proz. Ausbeute entstehen die *N*-alkylierten Dione III), bilden sich aus den Estern mit Halogenalkoholen ($\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{OH}$) die Verbindungen des Typs IIb, allerdings mit niedrigeren Ausbeuten als aus den Arylestern.

2-Aroxy-benzoxazinone IIa erhält man auch beim Erhitzen der Ester Ia oder Ib mit aromatischen Hydroxyverbindungen.



Die Aroxygruppe in IIa ist leicht austauschbar gegen andere nucleophile Reagenzien. Erhitzt man IIa z. B. mit einer aromatischen Hydroxyverbindung, so tritt bis zu einem Gleichgewicht ein Austausch der Aroxyreste ein. Die leichtersiedende Hydroxyverbindung wird durch Abdestillieren aus der Reaktionsmischung entfernt.

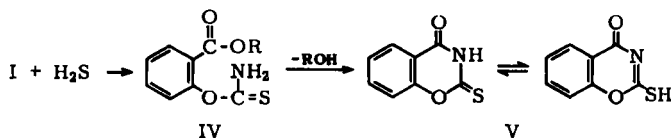
Der Austausch der Aroxygruppe in IIa durch Mercaptane, Thiophenole und Amine wird in Abschnitt 2. und 3. besprochen.

Die saure Verseifung von II führt zum 2,3-Dihydro-4*H*-1,3-benzoxazindion-(2,4), die alkalische Verseifung geht leicht weiter unter Ringöffnung zum Salicylsäureamid.

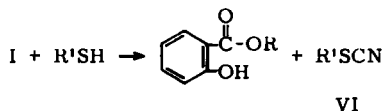
2-Aroxy-4*H*-1,3-benzoxazinone-(4) (IIa) sind bisher nicht beschrieben. Eine Übersicht über eine Reihe der hergestellten Verbindungen gibt Tab. 1 im Versuchsteil.

2. 2-MERCAPTO-4*H*-1,3-BENZOXAZINONE-(4)

Die Addition von Schwefelwasserstoff an I führt über die Thiocarbamidsäureester IV zu den 2-Mercapto-4*H*-1,3-benzoxazinonen-(4) (V).

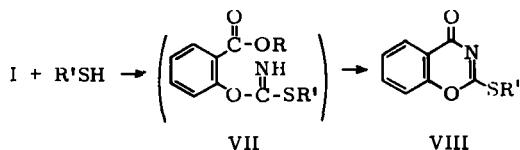


In einigen Fällen findet der Ringschluß zu V sofort statt, in anderen erst durch Erhitzen von IV über den Schmelzpunkt. Bei der Umsetzung von I mit Thiophenolen und Mercaptanen erfolgt im allgemeinen kein Ringschluß. Analog dem Verhalten anderer, durch elektronenanziehende Gruppen substituierter Arylcyanate³⁾ wird vielmehr die CN-Gruppe auf die SH-Verbindung übertragen. Man erhält neben Salicylsäureester die Alkyl- bzw. Arylrhodansäureester (VI).

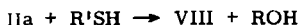


Lediglich in zwei Fällen ($\text{R}' = \text{Benzthiazolyl-(2)-}$ und Pentachlorphenyl-) wurde der Ringschluß zu den Derivaten des 2-Mercapto-4*H*-1,3-benzoxazinons-(4) (VIII) beobachtet. VII konnte nicht isoliert werden.

³⁾ III. Mittel.: E. GRIGAT und R. PÜTTER, Chem. Ber. 97, 3022 [1964].



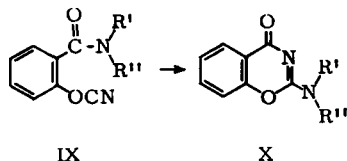
Die Verbindungen VIII lassen sich im allgemeinen aber glatt durch Umsetzen der 2-Aryloxy-benzoxazinone IIa mit Mercaptanen erhalten:



Von den 2-Mercapto-4*H*-1.3-benzoxazinonen-(4) war bisher nur die Grundverbindung V bekannt^{4,5}.

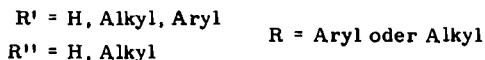
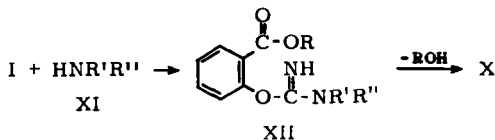
3. 2-AMINO-4*H*-1.3-BENZOXAZINONE-(4)

Die Umlagerung von aromatischen *o*-Cyanato-carbonsäureamiden (IX) zu 2-Amino-4*H*-1.3-benzoxazinonen-(4) (X) läßt sich nicht wie die der Ester zu II allgemein durchführen. Das 2-Cyanato-benzoesäure-morpholid lagerte sich in 70-proz. Ausbeute zum 2-Morpholino-4*H*-1.3-benzoxazinon-(4) um, das entsprechende Dimethylamid und das Methylanilid ergaben nur mit 20–25-proz. Ausbeute die entspr. Amino-benzoxazinone X:



Mit anderen Amiden gelang uns der Ringschluß nicht.

Sehr glatt erhält man dagegen die Verbindungen X aus *o*-Cyanato-carbonsäureestern (I) und Aminen.



Die Zwischenverbindung XII ist meist nicht faßbar.

Als Amine können NH₃, primäre und sekundäre Amine, aber auch Aminosäuren und aromatisch-heterocyclische Stickstoffverbindungen, wie Pyrazol oder Triazol, eingesetzt werden.

4) T. UKAI und M. HAYASHI, *J. pharmac. Soc. Japan* **55**, 1 [1935], C. 1935 I, 3285.

5) T. UKAI, M. MOTODA und T. SHIRAKAMI, *J. pharmac. Soc. Japan* **57**, 7 [1937], C. 1937 I, 4104.

Auch aus IIa erhält man durch Ersatz der Aroxygruppe gegen Amin (XI) in guten Ausbeuten X.

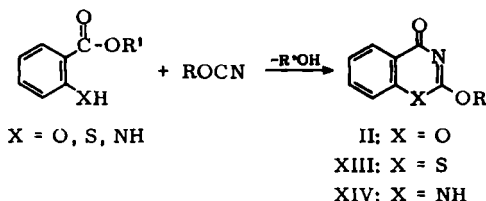


Die Verseifung von X führt zum 2,3-Dihydro-4H-1,3-benzoxazindion-(2,4).

Mit Ausnahme von 2-Anilino-4H-1,3-benzoxazinon-(4)⁶⁾ sind die hergestellten 2-Amino-benzoxazinone X bisher nicht beschrieben. Eine Übersicht über die hergestellten Vertreter dieser Stoffklasse gibt Tab. 3 im experimentellen Teil.

4. UMSETZUNG VON CYANSÄUREESTERN MIT 2-HYDROXY-, 2-MERCAPTO- UND 2-AMINO-ARYLCARBONSÄUREESTERN

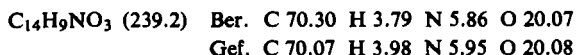
Die Umsetzung von Cyansäureestern mit Salicylsäureestern führt zu den 2-Aroxy-(bzw. Alkoxy)-4H-1,3-benzoxazinonen-(4) (II), mit Thioalicylsäureestern erhält man die entsprechenden 4H-1,3-Benzothiazinone-(4) XIII und mit Anthranilsäureestern die 2-Aroxy(bzw. Alkoxy)-chinazolone XIV.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

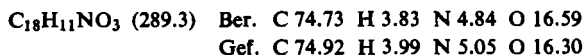
2-Phenoxy-4H-1,3-benzoxazinon-(4) (II, R = C₆H₅)

a) Nach 16stdg. Rühren einer Lösung von 95.6 g (400 mMol) 2-Cyano-benzoesäure-phenylester und 10.1 g (100 mMol) Triäthylamin in 500 ccm Aceton bei Raumtemperatur werden die ausgefallenen Kristalle von II, R = C₆H₅, abgesaugt. Ausb. 78.5 g (82% d. Th.), Schmp. 206–208° (aus Benzol).

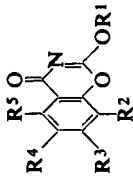




b) Eine Lösung von 19.1 g (100 mMol) 2-Cyano-benzoesäure-äthylester, 9.4 g (100 mMol) Phenol und 10.1 g (100 mMol) Triäthylamin in 130 ccm Aceton wird 2 Std. bei 30° umgesetzt. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 1 Torr unter Steigerung der Sumpftemperatur bis auf 70° abdestilliert. Aus dem Rückstand wird als Hauptprodukt II, R = C₆H₅, gewonnen. Ausb. 10.0 g (42% d. Th.), Schmp. 206–207°.

2-[β-Naphthoxy]-4H-1,3-benzoxazinon-(4) (II, R = β-Naphthyl): Eine Mischung von 15 g (~63 mMol) 2-Cyano-benzoesäure-phenylester und 14.5 g (100 mMol) β-Naphthol wird 30 Min. auf 175° erhitzt. Das gebildete Phenol und überschüss. β-Naphthol werden abdestilliert, das zurückbleibende 2-[β-Naphthoxy]-4H-1,3-benzoxazinon-(4) wird aus Xylol umkristallisiert. Ausb. 15.9 g (87.5% d. Th.), Schmp. 191–192°.



⁶⁾ T. UKAI, T. SHIRAKAMI und H. WATANABE, J. pharmac. Soc. Japan **57**, 243 [1937], C. 1938 I, 2193.

Tab. 1. Dargestellte 4*H*-1,3-Benzoxazinone-(4)

R ¹	R ² bis R ⁵	Schmp.	Summenformel	Mol.-Gew.	Ber. N	Gef. N	Ber. Cl	Gef. Cl
2-Chlor-phenyl	R ² bis R ⁵ = H	146—148°	C ₁₄ H ₈ ClNO ₃	273.7	—	—	12.96	13.00
2,4-Dichlor-phenyl	R ² bis R ⁵ = H	166—167°	C ₁₄ H ₇ Cl ₂ NO ₃	308.1	—	—	23.01	22.20
β-Naphthyl	R ² bis R ⁵ = H	190—192°	C ₁₈ H ₁₁ NO ₃	289.3	4.84	5.05	—	—
2,6-Dichlor-phenyl	R ² = R ³ = R ⁵ = H, R ⁴ = Cl	228°	C ₁₄ H ₆ Cl ₃ NO ₃	342.6	—	—	31.05	30.90
2,6-Dichlor-phenyl	R ² = CH ₃ , R ⁴ = Cl, R ³ = R ⁵ = H	208°	C ₁₅ H ₈ Cl ₃ NO ₃	356.6	—	—	29.83	30.00
2,6-Dichlor-phenyl	R ² bis R ⁵ = H	181—182°	C ₁₄ H ₇ Cl ₂ NO ₃	308.1	—	—	23.01	23.30
2,6-Dichlor-phenyl	R ² = R ³ = R ⁵ = H, R ⁴ = NO ₂	235—237°	C ₁₄ H ₆ Cl ₂ N ₂ O ₅	353.1	7.93	7.86	20.08	20.55
Phenyl	R ² = R ⁵ = H, R ³ + R ⁴ = 	245—247°	C ₁₈ H ₁₁ NO ₃	289.3	4.84	5.04	—	—
Phenyl	R ² + R ³ =  , R ⁴ = R ⁵ = H	211—213°	C ₁₈ H ₁₁ NO ₃	289.3	4.84	4.78	—	—
Phenyl	R ² = CH ₃ , R ³ bis R ⁵ = H	149—150°	C ₁₅ H ₁₁ NO ₃	253.2	5.53	5.66	—	—
Phenyl	R ² = R ³ = R ⁵ = H, R ⁴ = Cl	202—204°	C ₁₄ H ₈ ClNO ₃	273.7	5.12	5.07	12.96	12.70

2.2-Bis-[4-(4-H-1.3-benzoxazinon-(4)-yl-(2-oxy)-phenyl)-propan (entsprechend II, R = -C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄-): 12.0 g (50 mMol) 2-Phenoxy-4-H-1.3-benzoxazinon-(4) (II, R = C₆H₅) und 5.7 g (25 mMol) 2.2-Bis-[4-hydroxy-phenyl]-propan werden bei 160°/5 Torr unter gleichzeitigem Abdestillieren des sich bildenden Phenols umgesetzt. Das Reaktionsprodukt bleibt zurück und wird aus Xylol/Dioxan umkristallisiert. Ausb. 9.8 g (76% d. Th.), Schmp. 230–232°.

C₃₁H₂₂N₂O₆ (518.5) Ber. C 71.81 H 4.27 N 5.40 O 18.51
Gef. C 71.67 H 4.61 N 5.60 O 18.86

Tab. I gibt eine Übersicht über eine Auswahl weiterer 2-Aroxy-4-H-1.3-benzoxazinone-(4).

6-Chlor-2-mercapto-4-H-1.3-benzoxazinon-(4): In eine Lösung von 8.5 g (~38 mMol) 5-Chlor-2-cyanato-benzoesäure-äthylester und 6 g Eisessig in 30 ccm Methanol wird bei 0° langsam eine Lösung von 12 g Na₂S·9H₂O in 50 ccm Methanol und 35 ccm Wasser getropft. Nach 3stdg. Stehenlassen bei 20° saugt man das ausgefallene Reaktionsprodukt ab. Ausb. 6.0 g (74.5% d. Th.), Schmp. 245–247° (aus Äthanol).

C₈H₄ClNO₂S (213.7) Ber. C 44.96 H 1.89 Cl 16.59 N 6.55 O 14.97 S 15.01
Gef. C 45.24 H 2.06 Cl 16.45 N 6.50 O 15.25 S 15.46

2-Mercapto-4-H-1.3-benzoxazinon-(4) (V): Man leitet 2 Stdn. einen H₂S-Strom durch eine unter Rückfluß siedende äthanol. Lösung von 4.0 g (~22.5 mMol) 2-Cyanato-benzoesäure-methylester, die 3 Tropfen Triäthylamin enthält. Nach Abziehen des Alkohols bleibt ein grünliches Öl zurück, aus dem beim Stehenlassen V auskristallisiert. Ausb. 2.1 g (52% d. Th.), Schmp. 254° (Lit.⁴⁾: 253°).

C₈H₅NO₂S (179.2) Ber. C 53.62 H 2.81 N 7.82 O 17.86 S 17.89
Gef. C 53.53 H 2.96 N 7.74 O 18.06 S 17.59

Aus Filtrat und Mutterlauge erhält man 20.0 g (42% d. Th.) Thiocarbamid säure-[o-methoxy-carbonyl-phenylester] (IV, R = CH₃) vom Schmp. 139–141° (aus Äthanol).

C₉H₉NO₃S (211.2) Ber. C 51.18 H 4.30 N 6.63 O 22.73 S 15.18
Gef. C 51.22 H 4.34 N 6.52 O 22.35 S 15.28

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (150°) entweicht Methanol, der Rest erstarrt und ergibt nach Umkristallisieren weiteres V vom Schmp. 252–253°.

2-Pentachlorphenylmercapto-4-H-1.3-benzoxazinon-(4) (VIII, R' = C₆Cl₅): Bei der Zugabe von 28.3 g (100 mMol) Pentachlorthiophenol zu einer Lösung von 23.9 g (100 mMol) 2-Cyanato-benzoesäure-phenylester tritt Selbsterwärmung ein. Nach einer Min. beginnt sich das Endprodukt kristallin abzuschneiden, nach 30 Min. isoliert man es durch Absaugen. Ausb. 31.0 g (72.5% d. Th.), Schmp. 235–236°. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels und des freigewordenen Phenols kann man die Ausb. steigern.

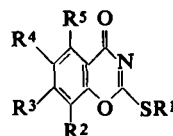
C₁₄H₄Cl₅NO₂S (427.5) Ber. C 39.33 H 0.94 Cl 41.47 N 3.28 O 7.49 S 7.50
Gef. C 39.47 H 1.24 Cl 41.15 N 3.86 O 7.60 S 7.50



2-[4-tert.-Butyl-phenylmercapto]-4-H-1.3-benzoxazinon-(4): Eine Mischung von 10.0 g (~42 mMol) 2-Phenoxy-4-H-1.3-benzoxazinon-(4) (II, R = C₆H₅) und 20.0 g (120 mMol) 4-tert.-Butyl-thiophenol wird auf 170° erhitzt. Innerhalb von 30 Min. wird unter gleichzeitigem Anlegen von Vak., das bis auf 1 Torr gesteigert wird, die Temperatur auf 200° erhöht. Dabei destillieren die flüchtigen Bestandteile ab, das 2-[4-tert.-Butyl-phenylmercapto]-4-H-1.3-benzoxazinon-(4) bleibt zurück. Ausb. 12.4 g (95% d. Th.), Schmp. 105–107°.

C₁₈H₁₇NO₂S (311.4) Ber. C 69.43 H 5.50 N 4.50 O 10.28 S 10.30
Gef. C 69.12 H 5.67 N 4.58 O 10.33 S 10.65

Tab. 2 gibt eine Übersicht über eine Reihe weiterer 2-Mercapto-4*H*-1.3-benzoxazinone-(4).

Tab. 2. Dargestellte 2-Mercapto-4*H*-1.3-benzoxazinone-(4)



R ¹	R ² bis R ⁵	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. N	Gef. N	Ber. S	Gef. S
H	R ² = CH ₃ , R ³ bis R ⁵ = H	208°	C ₉ H ₇ NO ₂ S (193.1)	7.25	7.36	16.58	16.11
H	R ² + R ³ =  , R ⁴ = R ⁵ = H	263–265°	C ₁₂ H ₇ NO ₂ S (229.2)	6.11	6.17	13.97	13.81
2-Methyl-phenyl	R ² bis R ⁵ = H	129–130°	C ₁₅ H ₁₁ NO ₂ S (269.3)	5.20	4.86	11.88	11.55
2-Methyl-phenyl	R ² = CH ₃ , R ³ bis R ⁵ = H	123–125°	C ₁₆ H ₁₃ NO ₂ S (283.3)	4.95	4.99	11.30	11.50
2-Methyl-phenyl	R ² = R ³ = R ⁵ = H, R ⁴ = Cl	153–155°	C ₁₅ H ₁₀ ClNO ₂ S (303.8)	4.61	4.63	10.55	10.89
2-Methyl-phenyl	R ² = R ⁵ = H, R ³ + R ⁴ = 	184–185°	C ₁₉ H ₁₃ NO ₂ S (319.3)	4.39	4.82	10.02	9.50
Phenyl	R ² bis R ⁵ = H	167–169°	C ₁₄ H ₉ NO ₂ S (255.2)	5.49	5.63	—	—
n-Dodecyl	R ² bis R ⁵ = H	58–59.5°	C ₂₀ H ₂₉ NO ₂ S (347.4)	4.03	4.20	9.21	9.20
Benzthiazolyl-(2)-	R ² bis R ⁵ = H	190–191°	C ₁₅ H ₈ N ₂ O ₂ S ₂ (312.2)	8.97	8.91	20.50	20.44

2-Morpholino-4*H*-1.3-benzoxazinon-(4) (*X*, *R*' = *R*' = $-\text{[CH}_2\text{]}_2\text{-O-[CH}_2\text{]}_2\text{-}$): 2.30 g (10 mMol) 2-Cyanato-benzoesäure-morpholid werden 3 Stdn. in 40 ccm Benzol unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen fallen 1.61 g (70% d. Th.) reines 2-Morpholino-4*H*-1.3-benzoxazinon-(4) aus. Schmp. 187–189°.

C₁₂H₁₂N₂O₃ (232.2) Ber. C 62.06 H 5.21 N 12.06 O 20.67
Gef. C 62.27 H 5.43 N 11.94 O 21.12

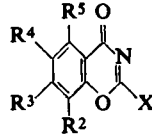
2-Phenylamino-8-methyl-4*H*-1.3-benzoxazinon-(4): Eine acetonische Lösung von 4.6 g (50 mMol) Anilin und 9.5 g (50 mMol) 3-Methyl-2-cyanato-benzoesäure-methylester wird 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt scheidet sich ab und wird nach Abkühlen der Lösung abgesaugt. Ausb. 9.0 g (71% d. Th.), Schmp. 224–225°.

C₁₅H₁₂N₂O₂ (252.3) Ber. C 71.41 H 4.79 N 11.10 O 12.68
Gef. C 71.20 H 4.99 N 11.15 O 12.43

2-Phenylamino-4*H*-1.3-benzoxazinon-(4): 50 g (210 mMol) 2-Phenoxy-4*H*-1.3-benzoxazinon-(4) (II, R = C₆H₅) und 23 g (~250 mMol) Anilin werden in 400 ccm Aceton bei Raumtemperatur etwa 15 Stdn. gerührt. Das Reaktionsprodukt fällt aus und wird durch Absaugen rein erhalten. Ausb. 44 g (88% d. Th.), Schmp. 217–218° (Lit.⁶⁾: 215°).

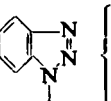
2-[Methyl-phenyl-amino]-4*H*-1.3-benzoxazinon-(4) (*X*, *R*' = CH₃, *R*' = C₆H₅): 50 g (~210 mMol) 2-Phenoxy-4*H*-1.3-benzoxazinon-(4) werden mit überschüss. Methylanilin

Tab. 3. Dargestellte Verbindungen



X	R ² bis R ⁵	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	N
NH ₂	R ² bis R ⁵ = H	266–267°	C ₈ H ₆ N ₂ O ₂ (162.1)	Ber. 17.82 Gef. 17.63
NH ₂	R ² = R ⁵ = H, R ³ + R ⁴ =	271–275° (Zers.)	C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₂ (212.2)	Ber. 13.20 Gef. 13.40
N(CH ₃) ₂	R ² bis R ⁵ = H	155–157°	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ (190.2)	Ber. 14.73 Gef. 14.38
N(CH ₃) ₂	R ² = CH ₃ , R ³ bis R ⁵ = H	223°	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂ (204.2)	Ber. 13.72 Gef. 13.80
N(C ₂ H ₅) ₂	R ² = CH ₃ , R ³ bis R ⁵ = H	118°	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₂ (232.3)	Ber. 12.06 Gef. 11.73
N(C ₂ H ₅) ₂	R ² bis R ⁵ = H	111–113°	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂ (218.3)	Ber. 12.84 Gef. 12.69
N(C ₂ H ₅) ₂	R ² = R ⁵ = H, R ³ + R ⁴ =	134–135°	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ (268.3)	Ber. 10.44 Gef. 10.44
	R ² bis R ⁵ = H	187–189°	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₃ (232.2)	Ber. 12.06 Gef. 11.94
	R ² = CH ₃ , R ³ bis R ⁵ = H	234–236°	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₃ (246.3)	Ber. 11.38 Gef. 11.41
	R ² = R ³ = R ⁵ = H, R ⁴ = NO ₂	267–269°	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₅ (277.2)	Ber. 15.16 Gef. 15.37
	R ² = CH ₃ , R ⁴ = Cl, R ³ = R ⁵ = H	262–263°	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₂ O ₃ (280.7)	Ber. 9.98 Gef. 10.29
	R ² = R ⁵ = H, R ³ + R ⁴ =	259–260°	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₃ (282.3)	Ber. 9.92 Gef. 9.70
	R ² + R ³ = , R ⁴ = R ⁵ = H	274°	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₃ (282.3)	Ber. 9.92 Gef. 9.84
	R ² = R ³ = R ⁵ = H, R ⁴ = Cl	198–199°	C ₁₂ H ₁₁ ClN ₂ O ₃ (250.7)	Ber. 11.18 Gef. 11.25
NHC ₃ H ₇	R ² = CH ₃ , R ³ bis R ⁵ = H	109–111°	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂ (218.3)	Ber. 12.84 Gef. 12.00
NH-	R ² bis R ⁵ = H	188–189°	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂ (244.3)	Ber. 11.47 Gef. 11.31
NHC ₆ H ₄ ·Cl(<i>p</i>)	R ² bis R ⁵ = H	267–269°	C ₁₄ H ₉ ClN ₂ O ₂ (272.7)	Ber. 10.27 Gef. 10.10
–NHCH ₂ CO ₂ H	R ² = CH ₃ , R ³ bis R ⁵ = H	232°	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₄ (234.2)	Ber. 11.96 Gef. 11.61

Fortsetzung der Tab. 3

X	R ² bis R ⁵	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	N
	R ² bis R ⁵ = H	261–262°	C ₁₄ H ₈ N ₄ O ₂ (264.2)	Ber. 21.20 Gef. 21.34
	R ² = CH ₃ , R ³ bis R ⁵ = H	205°	C ₁₅ H ₁₀ N ₄ O ₂ (278.3)	Ber. 20.14 Gef. 20.24
NHCH ₂ CH ₂ NHCO ₂ C ₂ H ₅	R ² = CH ₃ , R ³ bis R ⁵ = H	212–216°	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₄ (291.3)	Ber. 14.43 Gef. 14.48
NHCH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	R ² = CH ₃ , R ³ bis R ⁵ = H	132°	C ₁₅ H ₂₁ N ₃ O ₂ (275.3)	Ber. 15.26 Gef. 14.80

(100 g) 4 Stdn. bei 60° gerührt. Der nach Abdestillieren des gebildeten Phenols und des überschüss. Methylanilins verbleibende Rückstand ergibt aus Aceton/Ligroin 26 g reines 2-[Methyl-phenyl-amino]-4H-1.3-benzoxazinon-(4) vom Schmp. 144–145°. Aus dem Filtrat lassen sich durch Einengen weitere 18 g des gleichen Produktes in etwas unreinerer Form gewinnen. Gesamtausb. 42.0 g (79.5% d. Th.).

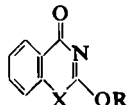
C₁₅H₁₂N₂O₂ (252.3) Ber. C 71.41 H 4.79 N 11.10 O 12.68
Gef. C 71.46 H 5.00 N 11.05 O 12.91

Tab. 3 gibt eine Übersicht über eine Reihe weiterer, neuer 2-Amino-4H-1.3-benzoxazinon-(4)-Derivate.

2-Phenoxy-4H-1.3-benzothiazinon-(4) (XIII, R = C₆H₅): 11.9 g (100 mMol) Phenylcyanat werden in eine Lösung von 16.8 g (100 mMol) Thiosalicylsäure-methylester in 30 ccm Äther eingegossen, zunächst 2 Stdn. auf 40°, dann kurz auf 80° erhitzt. Nach Abkühlen und Anreiben kristallisiert das 2-Phenoxy-4H-1.3-benzothiazinon-(4) aus und wird durch Absaugen gewonnen. Ausb. 17.0 g (66.5% d. Th.), Schmp. 104–105°.

C₁₄H₉NO₂S (255.3) Ber. C 65.87 H 3.55 N 5.49 S 12.56
Gef. C 65.98 H 3.65 N 5.38 S 13.04

Weitere analog erhaltene Produkte enthält Tab. 4.

Tab. 4. Dargestellte Verbindungen  mit X = O, NH, S

R	X	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	N
Phenyl	O	204–205°	C ₁₄ H ₉ NO ₃ (239.2)	Ber. 5.86 Gef. 5.85
			C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₂ (238.2)	Ber. 11.76 Gef. 11.70
2-Methyl-phenyl	NH	267–268°	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂ (252.3)	Ber. 11.11 Gef. 10.79
β,β,β-Trichlor-äthyl	O	124–126°	C ₁₀ H ₆ Cl ₃ NO ₃ (294.5)	Ber. 4.75 Gef. 4.18
			C ₁₀ H ₆ Cl ₃ NO ₂ S (310.6)	Ber. 4.51 Gef. 4.13
β,β,β-Trichlor-äthyl	NH	197–198°	C ₁₀ H ₇ Cl ₃ N ₂ O ₂ (293.6)	Ber. 9.54 Gef. 9.50