

Horst Böshagen und Walter Geiger

Über eine neue Umlagerung acylierter 3-Hydroxy-1,2-benzisoxazole

Aus den Forschungslaboratorien der Farbenfabriken Bayer AG, Werk Elberfeld

(Eingegangen am 14. August 1969)

O- bzw. *N*-Acylderivate der 3-Hydroxy-1,2-benzisoxazole (1–5) erleiden eine thermische Umlagerung zu den isomeren acylierten Benzoxazolonen-(2) (6–8). Dieser Umlagerung sind auch 3-Allyloxy-1,2-benzisoxazole (z. B. 11) zugänglich, wobei als Endprodukte die entsprechenden *N*-Allyl-benzoxazolone-(2) (z. B. 13) entstehen. Bei den 2-Acyl-1,2-benzisoxazolonen-(3) (2, 4, 5) kann diese Umlagerung auch photolytisch erreicht werden.

A new Rearrangement of Acylated 3-Hydroxy-1,2-benzisoxazoles

O- or *N*-acylated derivatives of 3-hydroxy-1,2-benzisoxazoles (1–5) undergo a thermal rearrangement to the isomeric acylated benzoxazol-2-ones (6–8). The 3-allyloxy-1,2-benzisoxazoles (e. g. 11) are also subject to this rearrangement, which results in the formation of the corresponding *N*-allylbenzoxazol-2-ones (e. g. 13). In the case of 2-acyl-1,2-benzisoxazol-3-ones (2, 4, 5) this rearrangement can also be achieved photochemically.

Im folgenden wird über eine Reaktion acylierter 3-Hydroxy-1,2-benzisoxazole berichtet, die als interessanter Spezialfall einer *Lossen*-Umlagerung betrachtet werden kann. Sie steht in engem Zusammenhang mit einer in neuester Zeit publizierten Beobachtung von *Kinstle* und *Darlage*¹⁾ über die thermische Umlagerung von 3-Hydroxy-1,2-benzisoxazol in Benzoxazol-2).

Die Literatur über die *Lossen*-Umlagerung ist in Darstellungen von *Jale*²⁾ und von *Mathis*³⁾ zusammengefaßt. Einen Einblick in die gesamte Problematik dieser Umlagerung vermittelt auch *Smith*⁴⁾. Untersuchungen über die thermische Spaltung und anschließende *Lossen*-Umlagerung von Diacylhydroxylaminen wurden von *Walling* und *Naglieri*⁵⁾ durchgeführt.

Die Acylierung der 3-Hydroxy-1,2-benzisoxazole führt je nach Acylierungsmittel und Versuchsbedingungen zu *O*- bzw. *N*-Acylderivaten⁶⁾. Diese Verbindungen lassen sich durch Erhitzen der Schmelze auf 225° überraschend glatt in die isomeren 3-Acyl-

¹⁾ T. H. Kinstle und L. J. Darlage, J. heterocycl. Chem. 6, 123 (1969).

²⁾ H. L. Jale, Chem. Reviews 33, 209 (1943).

³⁾ F. Mathis, Bull. Soc. chim. France 1953, D 9.

⁴⁾ P. A. S. Smith in P. de Mayo, Molecular Rearrangements, Bd. II, S. 457, Interscience Publishers, New York, London 1963.

⁵⁾ C. Walling und A. Naglieri, J. Amer. chem. Soc. 82, 1820 (1960).

⁶⁾ H. Böshagen und W. Geiger, Chem. Ber. 102, 3775 (1969).

benzoxazolone-(2) umlagern. Die Reaktion ist deutlich exotherm und steigert sich u. U. zur gelinden Verpuffung. Die Umlagerung kann aber auch durch Erhitzen in einem hochsiedenden Lösungsmittel (z. B. 1-Chlor-naphthalin) erreicht werden.

Die thermische Umlagerung der untersuchten 3-Alkoxy-carbonyloxy-1.2-benzisoxazole **1** führt zu den 3-Alkoxy-carbonyl-benzoxazolonen-(2) **6**. Im Falle der Methylester **1b** und **c** schließt sich sofort eine Thermolyse unter Abspaltung von CO₂ analog *Friederich*⁷⁾ et al. an, und man erhält die entsprechenden 3-Methyl-benzoxazolone-(2) **10a** und **b**. Diese Decarboxylierung verläuft bei der Verbindung **1a** so schnell, daß in diesem Fall keine Umlagerung eintritt und praktisch nur das thermisch stabile 2-Methyl-1.2-benzisoxazolone-(3) (**9**) gebildet wird.

Die 2-Alkoxy-carbonyl-1.2-benzisoxazolone-(3) **4** reagieren in der gleichen Weise. Da die Reaktion **1** → **4** außerordentlich leicht abläuft⁶⁾, muß man die Verbindungen **4** als Zwischenstufe bei der thermischen Umlagerung **1** → **6** annehmen.

Im Gegensatz zu den Verbindungen **1** lassen sich die 2-Alkoxy-carbonyl-1.2-benzisoxazolone-(3) **4** auch photochemisch umlagern. Bei UV-Bestrahlung in acetonischer Lösung werden praktisch quantitativ die entsprechenden 3-Alkoxy-carbonyl-benzoxazolone-(2) **6** erhalten. Unter diesen Bedingungen erhält man auch aus den 2-Methoxy-carbonyl-1.2-benzisoxazolonen-(3) **4a, b** die 3-Methoxy-carbonyl-benzoxazolone-(2) **6a, b**.

Die *N*-Acyl-Derivate **2** lassen sich im allgemeinen thermisch glatt zu den entsprechenden 3-Acyl-benzoxazolonen-(2) **7** umlagern. Eine Ausnahme bildet das 2-Acetyl-1.2-benzisoxazolone-(3) (**2a**), welches thermisch außergewöhnlich stabil ist und sich erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 225° andersartig zu nicht weiter untersuchten Produkten zersetzt. Die Umlagerung ist hier, wie auch bei den anderen untersuchten Verbindungen vom Typ **2**, ohne Schwierigkeit photochemisch erreichbar.

3-Benzoyloxy-1.2-benzisoxazole **3** werden thermisch glatt in die entsprechenden *N*-Benzoyl-benzoxazolone-(2) **8** umgelagert. In der gleichen Weise gelingt die Umlagerung der isomeren *N*-Benzoylverbindung **5**. Da überdies gezeigt werden konnte⁶⁾, daß in der Schmelze ein Gleichgewicht **3b** ⇌ **5** vorliegt, dürfen auch bei der Umlagerung von **3** die Verbindungen **5** als Zwischenstufe angenommen werden.

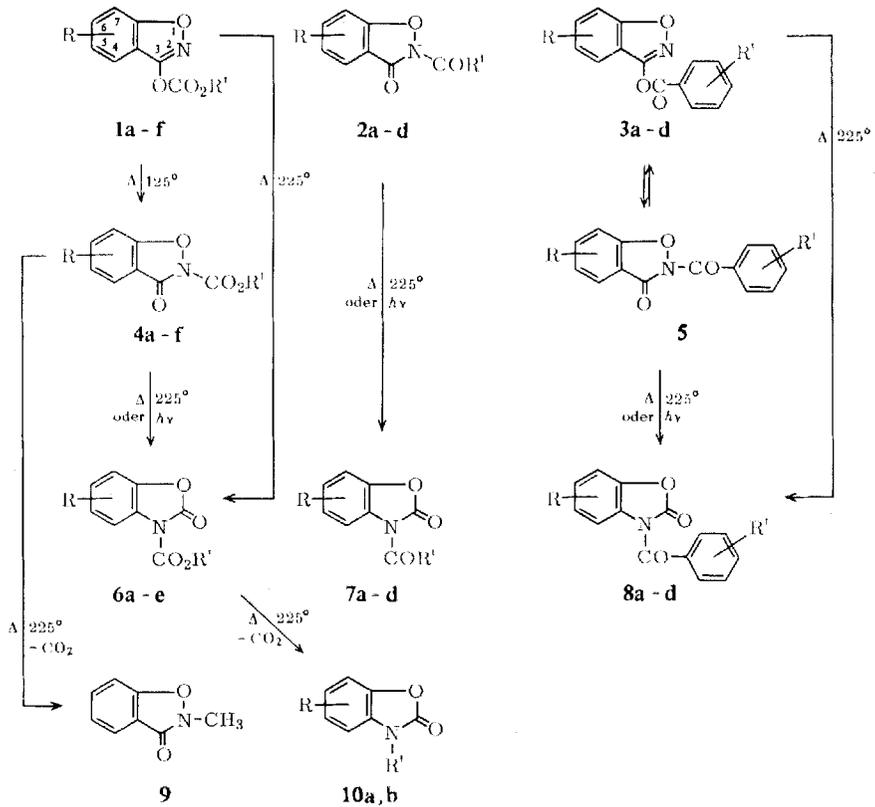
Photolytisch können gleichfalls nur die Verbindungen **5** und nicht **3** umgelagert werden.

Auch der Allyläther **11** läßt sich in der gleichen Weise thermisch zum *N*-Allyl-benzoxazolone-(2) **13** umsetzen. Die vermutete Zwischenstufe **12** konnte dabei allerdings nicht nachgewiesen werden. Alkyläther⁸⁾ der 3-Hydroxy-1.2-benzisoxazole, z. B. 5-Chlor-3-methoxy-1.2-benzisoxazol und das isomere 5-Chlor-2-methyl-1.2-benzisoxazolone-(3) und auch **9**, lassen sich thermisch bei 225° nicht umlagern.

Daß die photochemische Umlagerung intramolekular und nicht intermolekular abläuft, konnten wir nachweisen, indem wir ein äquimolares Gemisch von 2-Methoxy-carbonyl-naphth[2.3-*d*]isoxazolone-(3) (**15**) und 5-Chlor-2-acetyl-1.2-benzisoxazolone-(3) (**2b**) in acetonischer Lösung photolysierten.

⁷⁾ *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG*, (Erf. *F. H. Friederich, O. A. Grosskinsky* und *A. Amann*), Dtsch. Bundes-Pat. 939 620 (1953), Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. XI/1, S. 950, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957.

⁸⁾ *H. Böshagen*, Chem. Ber. **100**, 954 (1967).

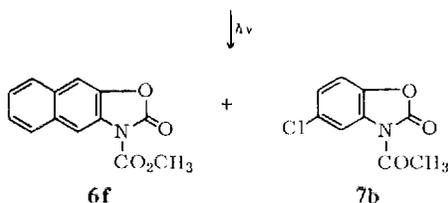
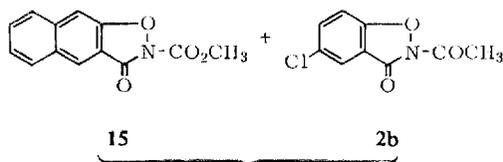
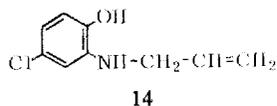
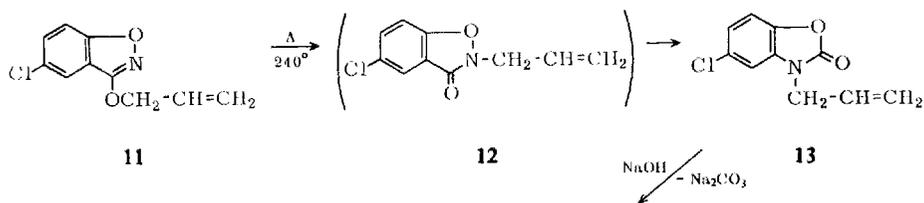


	R	R'
1, 4a	H	CH ₃
b	5-Cl	CH ₃
c	5,7-Cl ₂	CH ₃
d	5-Cl	C ₂ H ₅
e	5,7-Cl ₂	C ₂ H ₅
f	5,7-Br ₂	C ₂ H ₅
2, 7a	H	CH ₃
b	5-Cl	CH ₃
c	5,7-Cl ₂	CH ₃
d	5-Cl	C ₆ H ₁₁

	R	R'
3. 8a	H	H
b	H	3-Cl
c	5-Cl	H
d	5-Cl	4-OCH ₃
5	H	3-Cl
6a	H	CH ₃
b	5-Cl	CH ₃
c	5-Cl	C ₂ H ₅
d	5,7-Cl ₂	C ₂ H ₅
e	5,7-Br ₂	C ₂ H ₅
10a	5-Cl	CH ₃
b	5,7-Cl ₂	CH ₃

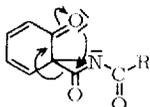
Es lassen sich nämlich in der bestrahlten Lösung nur die intramolekularen Umlagerungsprodukte **6f** und **7b** nachweisen, während die Produkte der intermolekularen Reaktion **16**⁹⁾ und **6b** nicht aufgefunden werden konnten.

⁹⁾ Z. Eckstein, Roczniki Chem. **28**, 549 (1954), C. 1950 - **54**, Sonderband **10**, 6758.



Es ist anzunehmen, daß die Umlagerungsreaktion des Heterocyclus stets von den *N*-Acyl-1,2-benzisoxazolonen-(3) ausgeht, die bei den Verbindungen vom Typ **1** und **3** in einer vorgelagerten Acylwanderungsreaktion erst gebildet werden.

Die Energie der *N*-O-Bindung der *N*-Acyl-1,2-benzisoxazolone-(3) dürfte in einem Bereich liegen, in dem eine thermisch oder photochemisch induzierte radikalische



sche Spaltung möglich ist und sich ein analog *Walling* und *Naglieri*⁵⁾ formuliertes Zwischenprodukt ausbilden kann, das dann in der angedeuteten Weise unter erneuter Aromatisierung in die *N*-Acyl-benzoxazolone-(2) übergeht.

Tab. I. Wellenzahl $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) der Carbonylbanden und Lage λ (nm) und molarer dekadischer Extinktionskoeffizient ($\log \epsilon$) der längstwelligen UV-Banden und Lage der stärksten IR-Banden^{a)} der Verbindungen **6**, **7**, **8** und **10**

	$\nu_{\text{CO}}^{\text{b)}$ 2-on	$\nu_{\text{CO}}^{\text{b)}$ 3-Acyl	$\lambda^{\text{c)}$	($\log \epsilon$)	IR (KBr)
6a	1842 1828	1757	268 274	(3.41) (3.37)	1847, 1826, 1810, 1752, 1491, 1445, 1381, 1335, 1269, 1252, 1148, 1061, 769, 747, 665
6b	1839 1824 1804	1754	277 284	(3.54) (3.48)	1845, 1827, 1810, 1750, 1488, 1444, 1355, 1322, 1314, 1273, 1250, 1080, 810, 769
6c	1842 1829 1807	1753	277 284	(3.57) (3.50)	1850, 1824, 1812, 1746, 1491, 1373, 1352, 1323, 1313, 1275, 1250, 1080, 814, 810, 765
6d	1841 1823	1755	279 286	(3.86) (3.88)	1844, 1825, 1753, 1480, 1466, 1376, 1345, 1326, 1253, 1020, 838
6e	1841 1816	1756	281 288	(3.46) (3.47)	1843, 1829, 1740, 1462, 1425, 1328, 1310, 1271, 1254, 1025, 850, 767, 744, 696
7a	1820 1802	1732	269 275	(3.46) (3.42)	1835, 1804, 1732, 1387, 1322, 1254, 1148, 1036, 756, 751
7b	1825 1805	1736	278 285	(3.49) (3.45)	1840, 1815, 1800, 1730, 1477, 1385, 1343, 1308, 1249, 1152, 1028, 811, 748, 623
7c	1842 1813	1738	280 288	(3.45) (3.47)	1801, 1733, 1463, 1426, 1370, 1302, 1140, 1056, 1015, 624
7d	1826 1801	1728	279 286	(3.54) (3.50)	1833, 1813, 1799, 1730, 1480, 1339, 1294, 1250, 1146, 1013, 802
8a	1818 1801	1705	269	(3.86)	1824, 1809, 1698, 1483, 1356, 1315, 1291, 1252, 1142, 1034, 1024, 1002, 756, 696, 671
8b	1819 1809 1797	1710	274	(3.80)	1820, 1810, 1699, 1483, 1354, 1316, 1247, 1140, 1029, 753, 708
8c	1820 1811 1800	1708	281	(3.83)	1812, 1705, 1480, 1338, 1303, 1253, 1149, 1018, 816, 749, 659
8d	1820 ^{d)} 1803	1698	291	(4.26)	1791, 1700, 1606, 1474, 1336, 1303, 1267, 1251, 1181, 1020, 856, 840, 761, 616
10a	1778	—	283	(3.77)	1785, 1769, 1491, 1377, 1269, 1056, 951, 817, 748, 668
10b	1790	—	283 289	(3.63) (3.64)	1785, 1615, 1486, 1446, 1361, 1295, 978, 839, 746, 684, 619

^{a)} Veröffentlichung der Spektren in der DMS-Karte ist vorgesehen. ^{b)} Lösungsmittel: Chloroform.

^{c)} Lösungsmittel: Methanol. ^{d)} Schulter.

In der neueren Literatur sind mehrfach Photoisomerisierungen von Isoxazolen¹⁰⁾ und Benzisoxazolen¹¹⁾ zu Oxazolen bzw. Benzoxazolen beschrieben worden, für die ein ähnlicher Mechanismus angenommen wird. Auch die thermische Isomerisierung von Δ^4 -Isoxazolen¹²⁾ und *N*-Aryl-isoxazolonen-(3)¹³⁾ verläuft über eine derartige Aziridin-Zwischenstufe.

Strukturzuordnung und Spektren

Die Strukturen der in die Umlagerungsreaktion eingesetzten acylierten 3-Hydroxy-1.2-benzisoxazole wurden bereits ausführlich diskutiert⁶⁾.

Die durch Umlagerung entstehenden acylierten Benzoxazolone-(2) **6**, **7** und **8** werden durch Kochen mit verdünnter Natronlauge zu den bekannten Benzoxazolonen-(2) verseift und können aus diesen durch Umsetzung mit den zugehörigen Acylchloriden zurückerhalten werden. Nach Zinner und Mitarbb.¹⁴⁻¹⁸⁾ erfolgt dabei *N*-Acylierung. Die *N*-Allylverbindung **13** wird durch längeres Kochen mit verdünnter Natronlauge gespalten. Das entstehende Aminophenol **14** wurde spektroskopisch eindeutig identifiziert.

Die acylierten Benzoxazolone-(2) **6**, **7** und **8** weisen die Valenzschwingung der Ringcarbonylgruppe bei bemerkenswert hohen Wellenzahlen im Bereich 1797–1842/cm (in CHCl₃) auf. Sie zeigen Aufspaltungen, meist drei oder vier nicht vollständig aufgelöste Banden. Die Carbonylschwingung der Alkylverbindungen **10** fällt in den Bereich 1754–1792/cm¹⁹⁾. Die höhere Lage und die Aufspaltung dieser Banden bei **6**, **7** und **8** wird durch die Wechselwirkung der beiden Carbonylgruppen verursacht. Die Valenzschwingungen der Acylgruppen in 3-Stellung fallen bei den Alkoxy-carbonylverbindungen **6** in den Bereich 1753–1757/cm, bei den Acylverbindungen **7** 1728–1738/cm und bei den Benzoylverbindungen **8** 1698–1710/cm (Tab. 1).

Die NMR-Spektren (Tab. 2) der Benzoxazolone-(2) **6**, **7** und **8** zeigen die Resonanzen der Aromatenprotonen in 4-Stellung nach tiefem Feld abgesetzt. Die 3-Acyl-benzisoxazolone-(2) unterscheiden sich von den isomeren 2-Acyl-benzisoxazolonen-(3)⁶⁾ durch die Lage des Signals des 6-Protons. Es tritt hier keine Verschiebung der Lage des 6-Protons nach tieferem Feld ein.

Tab. 2. Lage der NMR-Signale der Verbindungen **6**, **7**, **8** und **10**. Lösungsmittel: CDCl₃, Konzentration: 5–10%, Innerer Standard: Tetramethylsilan ($\tau = 10$ ppm), Meßfrequenz: 60 MHz

	– CH ₃	τ -Werte ^{a)} – CH ₂ –	4-H	6-H und 7-H
6b	5.88	—	2.20	2.82
6c	8.47	5.43	2.18	2.88
7b	7.27	—	1.96	2.84
8c	—	—	2.11	2.75
8d	—	—	2.23	2.77
10a	6.63	—	3.05	2.95

a) Angegeben werden die Lagen der Schwerpunkte der Signale.

10) B. Singh und E. F. Ullmann, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1844 (1966), und **89**, 6911 (1967).

11) H. Göth und H. Schmid, Chimia [Aarau, Schweiz] **20**, 148 (1966).

12) J. E. Baldwin, R. G. Pudussery, A. K. Qureshi und B. Sklarz, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5325 (1968).

13) A. R. Gagneux und R. Göschke, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 5451.

14) H. Zinner und H. Herbig, Chem. Ber. **88**, 693 (1955).

15) H. Zinner und H. Herbig, Chem. Ber. **88**, 1241 (1955).

16) H. Zinner und H. Herbig, Chem. Ber. **90**, 1548 (1957).

17) H. Zinner, H. Herbig, J. Wistup und H. Wigert, Chem. Ber. **92**, 407 (1959).

18) H. Zinner und H. Wigert, Chem. Ber. **93**, 1331 (1960).

19) A. R. Katritzky, Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Vol. II, S. 225, Academic Press, New York 1963.

Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer C-60H der Firma Jeol, die IR-Spektren mit einem Gerät der Firma Brücll, die UV-Spektren mit einem Spectronic 505 der Firma Bausch und Lomb gemessen.

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Kupferblock gemessen und sind unkorrigiert.

Umlagerung der acylierten 3-Hydroxy-1.2-benzisoxazole **1**, **2**, **3**, **4** und **5**

a) *Thermische Umlagerung*: 50 mMol **1**, **2**, **3**, **4** oder **5**⁶⁾ werden im Metallbad auf 225° erhitzt. Es entsteht zunächst eine klare Schmelze. Nach 1–2 Min. setzt eine stürmische Reaktion unter Aufschäumen und Dunkelfärbung ein, die praktisch momentan beendet ist. Der erhaltene Schmelzkuchen wird anschließend umkristallisiert. Ausb. 50–80% acyliertes Benzoxazol(2) **6**, **7** bzw. **8**.

b) *Photolytische Umlagerung*: 20–30 mMol *N*-Acyl-1.2-benzisoxazol(3) **2**, **4** oder **5** werden in 250 ccm Aceton in einer Tauchlampenapparatur mit wassergekühltem Lampenschacht²⁰⁾ aus Pyrex-Glas mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner HPK 125 W (Philips, Eindhoven) bestrahlt. Die Reaktion kann dünnschichtchromatographisch (vgl. S. 132 unten) verfolgt werden und ist nach 6–8 Stdn. beendet. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. zurückbleibende Rohprodukt wird umkristallisiert. Ausb. 80–90%. Die nach a) und b) dargestellten Verbindungen **6**, **7** und **8** sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

*5-Chlor-3-methyl-benzoxazol(2)*⁶⁾ (**10a**): 5.0 g *5-Chlor-2-methoxycarbonyl-1.2-benzisoxazol(3)* (**4b**)⁶⁾ werden im Metallbad auf 225° erhitzt. Die zunächst helle Schmelze färbt sich dunkelbraun, und es setzt eine kurze, heftige Reaktion unter beträchtlicher Gasentwicklung ein. Die abgekühlte Schmelze gibt aus Äthanol 2.5 g (58%) farblose Prismen, Schmp. 129° (Lit.²¹⁾: 130–133°).

$C_8H_6ClNO_2$ (193.6) Ber. C 49.63 H 3.12 N 7.24 Gef. C 51.1 H 3.4 N 7.5

Spektren s. Tab. 1 und 2.

5,7-Dichlor-3-methyl-benzoxazol(2) (**10b**): Darstellung durch Thermolyse von *5,7-Dichlor-2-methoxycarbonyl-1.2-benzisoxazol(3)* (**4c**) analog **10a**. Farblose Prismen aus Methanol, Schmp. 113°.

$C_8H_5Cl_2NO_2$ (218.0) Ber. C 44.07 H 2.31 N 6.43 Gef. C 44.38 H 2.46 N 6.38

Spektren s. Tab. 1.

Thermolyse von 3-Methoxycarbonyloxy-1.2-benzisoxazol (**1a**): 10.0 g **1a**⁶⁾ werden im Metallbad auf 225° erhitzt. Nachdem die Reaktion unter Aufschäumen eingesetzt hat, wird die Substanz sofort aus dem Heizbad entfernt. Das Reaktionsprodukt wird i. Vak. fraktioniert.

1. Fraktion: Sdp._{0.01} 45–51°, Vorlauf;
2. Fraktion: Sdp._{0.01} 51°, 5.2 g (kristallisiert);
3. Fraktion: Sdp._{0.01} 51–95°, Zwischenlauf;
4. Fraktion: Sdp._{0.01} 95–96°, 1.5 g (kristallisiert).

2. Fraktion: 5.2 g (67%) *2-Methyl-1.2-benzisoxazol(3)* (**9**). Aus Ligroin farblose Prismen, Schmp. 76°.

$C_8H_7NO_2$ (149.1) Ber. C 64.44 H 4.74 N 9.39 Gef. C 64.74 H 4.93 N 9.40

IR^{22,23)} (KBr): 1682, 1615, 1486, 1463, 1384, 1245, 860, 761, 753, 671/cm.

UV (Methanol): λ_{max} 286 nm (log ϵ 3.67), 292 (3.66).

4. Fraktion: 1.5 g *2-Methoxycarbonyl-1.2-benzisoxazol(3)* (**4a**), farblose Prismen (aus Methanol), Schmp. 123°. IR-Spektrum übereinstimmend mit dem der authent. Substanz⁶⁾.

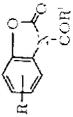
²⁰⁾ G. O. Schenck, Dechema Monogr. **24**, 105 (1955).

²¹⁾ J. Sam, J. N. Plampin und G. J. Poos, J. org. Chemistry **23**, 1500 (1958).

²²⁾ Angegeben werden die Wellenzahlen der stärksten Banden.

²³⁾ Spektrum zur Veröffentlichung in der DMS-Kartei, Verlag Chemie, Weinheim, vorgesehen.

Tab. 3. Dargestellte 3-Acyl-benzoxazolone-(2)^{a)}



	-benzoxazolone-(2)	R	R'	Methode	Schmp. (Sdp.) Aussehen (umkrist. aus)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	C	Analyse H N O
6a	3-Methoxycarbonyl-	H	OCH ₃	b)	134° Subl. farbl. Blättchen (Methanol)	C ₉ H ₇ N ₂ O ₄ (193.2)	Ber. 55.96 Gef. 55.4	3.66 7.25 4.5 7.1
6b	5-Chlor-3-methoxycarbonyl-	5-Cl	OCH ₃	b)	171° farbl. Blättchen (Dioxan/Äthanol)	C ₉ H ₆ ClN ₂ O ₄ (227.6)	Ber. Gef.	6.15 6.31
6c	5-Chlor-3-äthoxycarbonyl-	5-Cl	OC ₂ H ₅	a)	124° (110–112°/ 0.05 Torr), farbl. glänzende Blättchen (Methanol)	C ₁₀ H ₈ ClN ₂ O ₄ (241.6)	Ber. 49.70 Gef. 50.03	3.34 5.79 3.65 5.73
6d	5,7-Dichlor-3-äthoxycarbonyl-	5,7-Cl ₂	OC ₂ H ₅	a)	74° (122°/0.01 Torr) farbl. Prismen (Methanol)	C ₁₀ H ₇ Cl ₂ N ₂ O ₄ (276.1)	Ber. 43.50 Gef. 43.90	2.56 5.07 3.16 5.43
6e	5,7-Dibrom-3-äthoxycarbonyl-	5,7-Br ₂	OC ₂ H ₅	a)	120° farbl. Blättchen (Methanol)	C ₁₀ H ₇ Br ₂ N ₂ O ₄ (365.0)	Ber. 32.89 Gef. 33.42	1.94 3.83 2.08 3.82
6f	3-Methoxycarbonyl-5,6-benzo-		OCH ₃	b)	213° farbl. Blättchen (DMF/Äthanol)	C ₁₃ H ₉ N ₂ O ₄ (243.2)	Ber. 64.47 Gef. 65.20	3.73 5.76 4.25 5.88
7a	3-Acetyl-	H	CH ₃	b)	86° (Lit. ²⁴⁾ : 95° farbl. Blättchen (Äthanol)	C ₉ H ₇ N ₂ O ₃ (177.2)	Ber. Gef.	7.90 7.87

a) Spektroskopische Daten s. Tabbl. 1 und 2.

7b	5-Chlor-3-acetyl-	5-Cl	CH ₃	a, b)	160° Subl. farbl. Blättchen (Äthanol)	C ₉ H ₆ ClNO ₃ (211.6)	Ber. 51.09 Gef. 51.1	2.85 2.6	6.62 6.5
7c	5,7-Dichlor-3-acetyl-	5,7-Cl ₂	CH ₃	a)	142° farbl. Blättchen (Methanol)	C ₉ H ₅ Cl ₂ NO ₃ (246.1)	Ber. 43.92 Gef. 44.0	2.05 2.3	5.69 5.7
7d	5-Chlor-3-cyclohexylcarbonyl-	5-Cl	C ₆ H ₁₁	a, b)	115° farbl. Prismen (Methanol)	C ₁₄ H ₁₄ ClNO ₃ (279.7)	Ber. 60.11 Gef. 60.07	5.05 4.81	5.00 5.07
8a	3-Benzoyl-	H	C ₆ H ₅	a)	174° (Lit. ²⁵): 172° farbl. Prismen (Dioxan)	C ₁₄ H ₉ NO ₃ (239.2)	Ber. 70.29 Gef. 70.70	3.80 3.82	5.86 5.94
8b	3-[3-Chlor-benzoyl]-	H	3-Cl-C ₆ H ₄	a, b)	142° farbl. Blättchen (Aceton)	C ₁₄ H ₈ ClNO ₃ (273.7)	Ber. 61.43 Gef. 61.31	2.94 3.21	5.12 5.40
8c	5-Chlor-3-benzoyl-	5-Cl	C ₆ H ₅	a)	191° Subl. farbl. Prismen (Dioxan)	C ₁₄ H ₈ ClNO ₃ (273.7)	Ber. 61.43 Gef. 60.5	2.94 2.8	5.12 5.0
8d	5-Chlor-3-[4-methoxy-benzoyl]-	5-Cl	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	a)	181° (Lit. ²⁵): 184° farbl. Prismen (Dioxan/Äthanol)	C ₁₅ H ₁₀ ClNO ₄ (303.7)	Ber. Gef.	4.61 4.4	

²⁴) H. Zinner, H. Herbig und H. Wigert, Chem. Ber. **89**, 2131 (1956).

²⁵) Chugai Pharmaceutical Co. Ltd. (Erf. Y. Nitta und F. Yoneda), Japan. Pat. 1467 (1967), C. A. **66**, 105000r (1967).

5-Chlor-3-allyloxy-1.2-benzisoxazol (**11**): Zu 68.0 g (0.40 Mol) 5-Chlor-3-hydroxy-1.2-benzisoxazol⁸⁾ in 200 ccm DMSO werden 55.2 g (0.44 Mol) Kaliumcarbonat (gepulvert) gegeben und unter Rühren langsam 52.3 g (0.436 Mol) Allylbromid zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 18 Stdn. bei 50° gerührt, dann in 1 l Wasser gegossen, das entstandene Gemisch mit Chloroform extrahiert, der Extrakt getrocknet (Na₂SO₄), i. Vak. eingedampft und der erhaltene Sirup i. Vak. fraktioniert. Sdp._{0.01} 75°, 35.5 g (42.5%) **11**, farbloses Öl, das schnell kristallin erstarrt. Aus Methanol farblose Prismen vom Schmp. 53°.

C₁₀H₈ClNO₂ (209.6) Ber. C 57.30 H 3.85 N 6.68 Gef. C 56.97 H 3.99 N 6.72
IR^{22,23)} (KBr): 1544, 1478, 1427, 1386, 1346, 1309, 1257, 969, 944, 916, 806/cm.

5-Chlor-3-allyl-benzoxazolone-(2) (**13**): 5.0 g **11** werden im Metallbad langsam auf 240° erhitzt. Die zunächst helle Schmelze färbt sich plötzlich dunkel, und es setzt eine heftige Reaktion ein, die aber sehr schnell wieder abklingt. Die so erhaltene Schmelze wird anschließend i. Vak. destilliert. Sdp._{0.01} 85–89°, 3.5 g (70%) **13**. Das Destillat kristallisiert und bildet aus Methanol farblose Blättchen, Schmp. 65° (Lit.²¹⁾: 62–64°.

C₁₀H₈ClNO₂ (209.6) Ber. C 57.30 H 3.85 N 6.68 Gef. C 57.46 H 3.84 N 6.72
IR²²⁾ (KBr): 1765, 1482, 1373, 1339, 1294, 1005, 943, 896, 800, 744, 705/cm.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): τ 2.92 ppm (6-H, 7-H), 3.03 (4-H), 3.5–4.9 (–CH=CH₂), 5.56 (N–CH₂–).

Alkalische Verseifung von **13** zu 4-Chlor-2-allylamino-phenol (**14**): 1.0 g (4.8 mMol) **13** werden in 40 ccm 2*n* NaOH 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird filtriert und das Filtrat mit Eisessig angesäuert. Man erhält 0.75 g (88%) **14**. Aus Cyclohexan große, farblose Blättchen, Schmp. 57°.

C₉H₁₀ClNO (183.6) Ber. C 58.87 H 5.49 N 7.63 Gef. C 59.02 H 5.58 N 7.43
IR²²⁾ (CHCl₃): 3590, 3420, 1606, 1505, 1490, 1150, 1108, 1095, 988, 915, 830/cm.

¹H-NMR (60 MHz, Aceton-d₆): τ 3.15–3.80 ppm (Aromatenprotonen), 3.5–5.0 (–CH=CH₂), 6.22 (–N–CH₂–), 3.0–5.0 (2 austauschbare Protonen).

Photolyse eines Gemisches von 2-Methoxycarbonyl-naphth[2.3-*d*]isoxazolone-(3) (**15**) und 5-Chlor-2-acetyl-1.2-benzisoxazolone-(3) (**2b**): 2.4 g (10 mMol) **15**²⁶⁾ und 2.1 g (10 mMol) **2b** werden in 250 ccm Aceton in der beschriebenen Weise bestrahlt. Der Verlauf der Umlagerung kann dünnschichtchromatographisch verfolgt werden. Nach 7 Stdn. ist kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar. Die Lösung bleibt anschließend 12 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Darauf werden geringe Mengen eines schwerlöslichen Nebenproduktes abgetrennt und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Das erhaltene Salzgemisch wird mit etwa 20 ccm Aceton verrieben, das schwerlösliche Produkt (~1.9 g) abgetrennt und aus DMF/Äthanol umkristallisiert. 0.8 g 3-Methoxycarbonyl-naphth[2.3-*d*]oxazolone-(2) (**6f**), farblose Blättchen, Schmp. 213°. Übereinstimmendes IR-Spektrum mit der authent. Substanz.

Das Aceton-Filtrat wird eingedampft und der Rückstand nochmals aus Äthanol umkristallisiert. 0.5 g 5-Chlor-3-acetyl-benzoxazolone-(2) (**7b**), farblose Blättchen, Schmp. 160°. Übereinstimmendes IR-Spektrum mit der authent. Substanz.

Die vereinigten Mutterlaugen werden i. Vak. eingeeengt und dünnschichtchromatographisch untersucht, wobei die authentischen Verbindungen **6b**, **6f**, **7b** und **16** zum Vergleich mit aufgetragen werden. [Fließmittel: Chloroform (Kammersättigung); DC-Fertigplatten „Merck“, Kieselgel F₂₅₄, Schichtdicke 0.25 mm; Sprühlösung: Jodazid²⁷⁾; UV-Licht]. **16** und **6b** konnten nicht ermittelt werden.

²⁶⁾ Darstellung aus 3-Hydroxy-naphth[2.3-*d*]isoxazol⁸⁾ und Chlorameisensäuremethylester mit anschließender Umlagerung analog H. Böshagen und W. Geiger⁶⁾. Farblose Blättchen (Dioxan/Äthanol), Schmp. 171°.

²⁷⁾ E. Chargaff, C. Levine und Ch. Green, J. biol. Chemistry **175**, 67 (1948).