

Richard R. Schmidt, Dieter Schwille und Herbert Wolf

3-Aza-pyrylium-Salze, VI¹⁾

Alkyliden-1.3-oxazine und Alkyliden-pyrimidine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 2. April 1970)

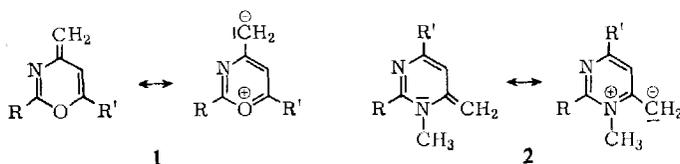
Die alkylsubstituierten 3-Aza-pyryliumsalze **3a–c** und das Pyrimidiniumsals **9a** wurden durch Einwirkung von Basen in die iso- π -elektronischen Heteroanalogen des Heptafulvens **4a–c** und **10** (Alkyliden-1.3-oxazine und Alkyliden-pyrimidine) übergeführt. Benzo-substituierte Heteroanaloge des Heptafulvens **19a–d** (Alkyliden-1.3-benzoxazine) sind durch Umsetzung der Alkyl-[*o*-hydroxy-phenyl]-ketimine **17a** und **b** mit Orthoestern zugänglich.

3-Azapyrylium Salts, VI¹⁾

Alkylidene-1.3-oxazines and Alkylidenepyrimidines

The alkyl substituted 3-azapyrylium salts **3a–c** and the pyrimidinium salt **9a** are transformed into the iso- π -electronic heteroanalogues of heptafulvene **4a–c** and **10** (alkylidene-1.3-oxazines and alkylidenepyrimidines) by treatment with bases. Benzo-substituted heteroanalogues of heptafulvene **19a–d** (alkylidene-1.3-benzoxazines) are available by the reaction of the alkyl *o*-hydrophenyl ketimines **17a** and **b** with orthoesters.

Methylen-1.3-oxazine **1** und Methylenpyrimidine **2** sind iso- π -elektronische Heteroanaloge des Heptafulvens²⁾ und insonderheit für die Diskussion des Heteroatom-Einflusses bei nicht-benzoiden Aromaten von Interesse^{3–6)}. Unsere Untersuchungen an 3-Aza-pyryliumsalzen^{1,7–10)} ergaben zwei Möglichkeiten zur Herstellung solcher Verbindungen.



1) V. Mittel.: R. R. Schmidt und D. Schwille, Chem. Ber. 102, 269 (1969).

2) W. von E. Doering und D. W. Wiley, Tetrahedron [London] 11, 183 (1960).

3) K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Krender, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm und K. H. Vöpel, Angew. Chem. 75, 35 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 123 (1963).

4) W. Rohr und H. A. Staab, Angew. Chem. 77, 1077 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1073 (1965).

5) R. Weiss und R. Gompper, Tetrahedron Letters [London] 1970, 481; R. Gompper und R. Weiss, Angew. Chem. 80, 277 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 296 (1968).

6) B. Föhlich, P. Bürgle und D. Krockenberger, Chem. Ber. 101, 4004 (1968), dort weitere Literaturhinweise.

7) R. R. Schmidt, D. Schwille und U. Sommer, Liebigs Ann. Chem. 723, 111 (1969).

8) R. R. Schmidt, Chem. Ber. 98, 334 (1965).

9) R. R. Schmidt, Chem. Ber. 98, 3892 (1965).

10) R. R. Schmidt, Tetrahedron Letters [London] 1965, 4357.

Methylen-1.3-oxazine (4a-c)

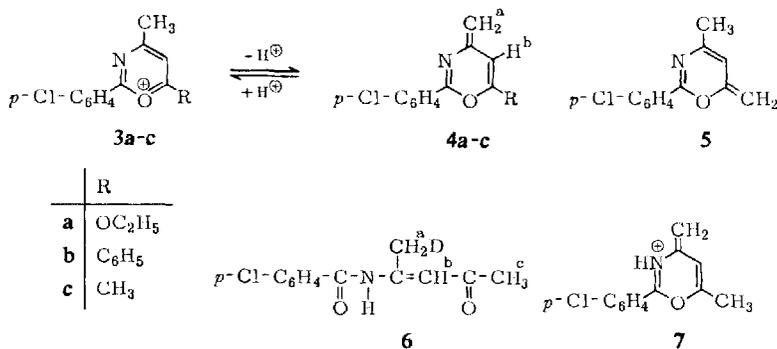
In früheren Mitteilungen^{1,7-10)} wurde über den ambivalenten elektrophilen Charakter der 3-Aza-pyryliumsalze berichtet. Der produktbestimmende Angriff nucleophiler Reagenzien an **3** erfolgt entgegen theoretischen Erwartungen bevorzugt am C-Atom 6 unter Bildung von 6*H*-1.3-Oxazinen. Daran schließen sich im allgemeinen Folgereaktionen unter Öffnung des 6*H*-1.3-Oxazin-Ringes an^{1,7,9,10)}.

Der Elektronenbedarf von **3** sollte insbesondere bei 2-, 4- und bzw. oder 6-alkyl-substituierten Vertretern dieser Verbindungsklasse auch durch Abspaltung eines Protons aus einer α -C-H-Bindung kompensiert werden können. Diese Konkurrenzreaktion zur nucleophilen Addition sollte vor allem mit starken Basen geringer Nucleophilie möglich sein.

Die Herstellung der 3-Aza-pyrylium-perchlorate (**3a-c**) folgte bekannten Methoden⁷⁾. Die Wahl der Base zur Abspaltung eines Protons aus dem 3-Aza-pyrylium-Ion bereitete Schwierigkeiten. Die Hydrolyseempfindlichkeit und die große Neigung zur Selbstkondensation von **3** und **4** erforderten ein absolut wasserfreies Medium und weitgehende Trennung von **3** und **4** durch zwei verschiedene Phasen. Die besten Ergebnisse wurden mit absol. Triäthylamin als Lösungsmittel und Base erzielt. **3a-c** konnten bei Raumtemperatur durch kurze Einwirkung von Triäthylamin in **4a-c** übergeführt werden.

4a-c konnten nur bei tiefer Temperatur und unter Ausschluß von Sauerstoff aufbewahrt werden. Die Struktur von **4a** und **b** ist durch das NMR-Spektrum eindeutig gesichert (siehe Tab. 1). Die Struktur von **4c** konnte aufgrund von NMR-Daten direkt nicht abgeleitet werden. Die bevorzugte Reaktivität des C-Atoms 6 bei **3** ließ die überwiegende oder ausschließliche Bildung von **5** erwarten. Zur Klärung dieser Frage wurde das aus **3c** erhaltene Reaktionsprodukt mit DCl in D₂O hydrolysiert. Nach dem NMR-Spektrum kommt dem Hydrolyseprodukt die Struktur **6** zu, wie der Vergleich mit undeutertem **6**⁷⁾ zeigte. Damit erfolgte aus **3c** die Bildung von **4c**.

Die Protonierung von **4c** mit wasserfreier Perchlorsäure in Chloroform führte in guter Ausbeute zu **3c** und nicht zu **7**. Die Umwandlung von **3c** in **4c** sollte demzufolge reversibel sein¹¹⁾. Die C-6-Methylgruppe weist danach nicht die größere CH-Acidität auf, obwohl nucleophile Reagenzien^{1,7,9,10)} bevorzugt an C-6 von **3** angreifen.



¹¹⁾ **4c** ist vermutlich thermodynamisch stabiler als **5**.

Tab. 1. NMR-Signale der dargestellten Verbindungen (TMS innerer Standard, τ -Werte^{a)})

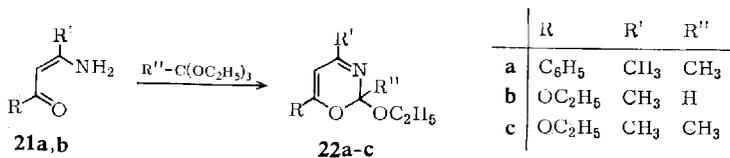
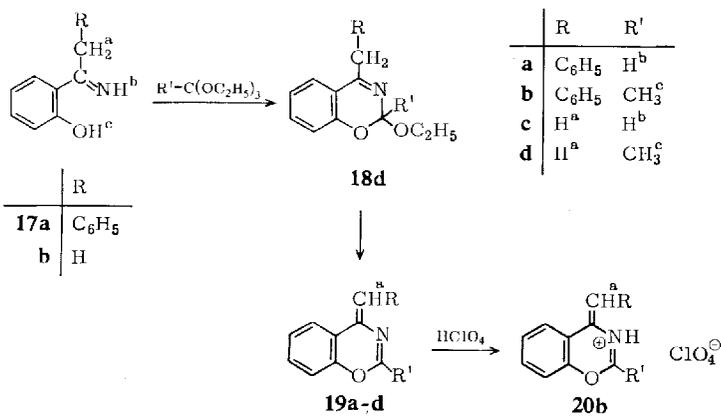
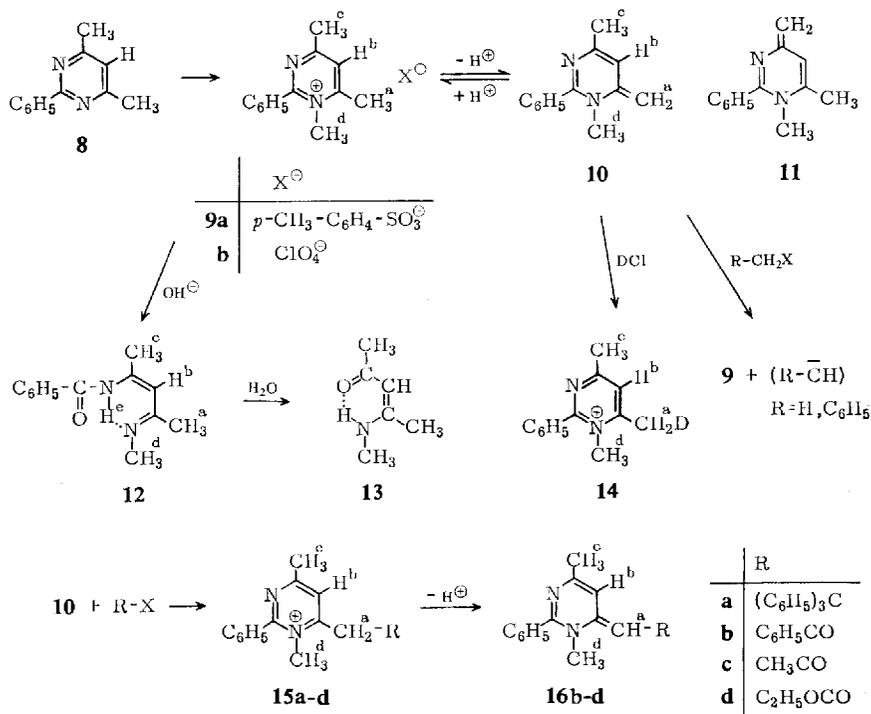
Verbindung	H ^a	H ^b	H ^c	H ^d	H ^e	Lösungsmittel
4a	5.65 (4)	5.28 (1)				CCl ₄
4b	5.42 (4)	3.85 (1)				CCl ₄
4c	5.66 (4)	4.55 (1)	8.10 (1)			CCl ₄
6	7.45 (1)	4.46 (1)	7.77 (1)			CDCl ₃
9b	7.10 (1)	2.28 (1)	7.20 (1)	5.90 (1)		CDCl ₃ / CF ₃ CO ₂ H (4:1)
10	6.45 (4)	4.09 (2)	8.05 (2)	7.10 (1)		CDCl ₃
12	7.57 (1)	5.13 (1)	8.20 (1)	6.81 (1)	-4.30 (1)	CCl ₄
14	7.12 (1)	2.28 (1)	7.21 (1)	5.93 (1)		CDCl ₃ / CF ₃ CO ₂ H (4:1)
15a	5.46 (1)	2.46	7.30 (1)	6.70 (1)		CDCl ₃ / CF ₃ CO ₂ H (4:1)
15b	4.85 (1)		7.13 (1)	5.89 (1)		CDCl ₃ / CF ₃ CO ₂ H (4:1)
15c			7.20 (1)	5.89 (1)		CDCl ₃ / CF ₃ CO ₂ H (4:1)
15d	5.63 (1)	2.18 (1)	7.14 (1)	5.83 (1)		CDCl ₃ / CF ₃ CO ₂ H (4:1)
16b	4.23		7.57 (1)	6.61 (1)		CDCl ₃
16d	5.35 (1)	1.94 (1)	7.75 (1)	6.77 (1)		CDCl ₃
17a	5.92 (1)	0.93	-5.10			CDCl ₃
17b	7.55 (1)	0.83	-5.05			CDCl ₃
19a^{b)}	3.75 (1)	2.95 (1)				CCl ₄
19b^{b)}	3.55 + 3.79		7.82 + 7.87			CCl ₄
19c	4.92 (2)	5.07 (1)				CCl ₄
19d	5.10 (2)		7.88 (1)			CCl ₄
20b	2.98 (1)		7.28 (1)	-0.88 (1)		CF ₃ CO ₂ H

a) Multiplizität in Klammern. b) Gemisch aus *cis*- und *trans*-Verbindung.

1.4-Dimethyl-2-phenyl-6-methylen-1.6-dihydro-pyrimidin (10)

Der Verlauf der Protonabspaltung aus **3c** war Anlaß, das Azologe von **3c**, das *N*-Methyl-pyrimidinium-Derivat **9**, analog zu deprotonieren. **9** wurde aus 4.6-Dimethyl-2-phenyl-pyrimidin (**8**)¹²⁾ durch Quartärisierung mit Toluolsulfonsäuremethylester erhalten. Die Behandlung von **9** mit Kalium-tert.-butylat in 1.2-Dimethoxy-äthan führte zu einem viskosen Öl, aus dem durch Hochvakuum-Destillation ein einheitliches, sauerstoffempfindliches Produkt in 63proz. Ausbeute erhalten wurde. Aus dem NMR-Spektrum konnte durch einen Vergleich mit **9b** und **16b-d** (s. Tab. 1) keine eindeutige Entscheidung zwischen der möglichen Struktur **10**

12) C. A. C. Haley und P. Maitland, J. chem. Soc. [London] 1951, 3160.



und **11** getroffen werden. Da das Produkt bei tiefer Temperatur mit konz. Salzsäure reversibel in **9** übergeführt wird, wurde die Struktur durch Deuterierung mit DCl in D₂O aufgeklärt. Dem deuteriumhaltigen Pyrimidinium-Salz kommt nach dem NMR-Spektrum Struktur **14** zu, folglich der Base die Struktur **10** (s. Tab. 1). Die Deprotonierungen von **3c** und **9** verlaufen demnach nicht gleichartig. Die alkalische Hydrolyse von **9** führte unter nucleophilem Angriff am C-Atom 2 zu **12**. Dieses wurde unter milden Bedingungen in das β -Carbonylderivat **13** umgewandelt.

Ausgehend von Acetylaceton über **8**¹²⁾, **9** und **10**, die Alkylierung des cyclischen Enamins¹³⁾ **10** zu **15** und dessen anschließende hydrolytische Spaltung (analog **9** \rightarrow **12**) sollte die γ -Alkylierung einer β -Dicarbonylverbindung^{14,15)} bequem möglich sein. Versuche, dies zu verifizieren, führten zu einem überraschenden Ergebnis. **10** reagierte mit Tritylperchlorat, Benzoylchlorid, Acetylchlorid und Chlorameisensäure-äthylester tatsächlich glatt zu den Verbindungen **15a–d**, die in Form der Basen **16b–d** isoliert wurden. Mit **10** und so typischen Alkylierungsmitteln wie Methyljodid, Dimethylsulfat und Benzylbromid jedoch entstand praktisch quantitativ **9** und vermutlich das entsprechende Carben. **10** ist demzufolge eine außerordentlich „harte“ Base geringer Nucleophilie, die vor allem mit „harten“ Säuren in Reaktion tritt¹⁶⁾.

4-Alkyliden-4H-1,3-benzoxazine (**19a–d**)

Benzo-substituierte Vertreter der 4-Alkyliden-4H-1,3-oxazine (**1**) waren durch Einwirkung von Orthoestern auf [*o*-Hydroxy-phenyl]-benzyl- und Methyl-[*o*-hydroxy-phenyl]-ketimin (**17a** und **b**) zugänglich. **17a** und **b** wurden aus den entsprechenden Ketonen durch Einwirkung von Ammoniak erhalten; die NMR-Spektren stützen die angegebene Struktur (s. Tab. 1).

Für die Umsetzung von **17** diente der Orthoester als Reagens und Reaktionsmedium; das Reaktionsgemisch wurde zum Sieden erhitzt. Nach der Abspaltung von zwei Mol Äthanol lag überwiegend **18** vor. Durch fraktionierte Vakuumdestillation wurde **18d** rein erhalten. Die thermische Abspaltung eines weiteren Mols Äthanol zu **19** verlief insbesondere bei **18c** und **d** außerordentlich langsam. Die lange Reaktionszeit führte zur teilweisen Zersetzung von **19** und damit zur Ausbeuteverminderung. Auch die saure Katalyse dieses Reaktionsschrittes führte zu keiner Ausbeuteverbesserung. Die Strukturen von **19a–d** sind durch die NMR-Spektren eindeutig gesichert (s. Tab. 1). Die geometrischen Isomeren von **19a** und **19b** wurden nicht getrennt.

Die Protonierung von **19b** mit Perchlorsäure führte nicht unter C-Protonierung zur Bildung von 3-Aza-chromylium-Salzen¹⁰⁾, sondern unter N-Protonierung zum Oxazinium-Salz **20b**. Auch bei längerem Stehenlassen von **20b** in Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur trat keine Prototropie zum C-protonierten Produkt ein. Im Gegensatz zu **4a–c** und **10** ist bei **20b** die Basizität des N-3-Atoms höher als die des Methylene-C-Atoms.

¹³⁾ M. Coenen, Angew. Chem. **61**, 11 (1949).

¹⁴⁾ K. G. Hampton, T. M. Harris und C. R. Hauser, J. org. Chemistry **31**, 1035 (1966).

¹⁵⁾ H. Weingarten, M. G. Miles, S. R. Byrn und C. Hobbs, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5974 (1967).

¹⁶⁾ R. G. Pearson und J. Songstad, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1827 (1967).

Versuche, die nicht benzo-substituierten β -Acyl-enamine **21a** und **21b** mit Orthoestern in Analoga des Alkyliiden-1.3-oxazins **1** umzuwandeln, verliefen erfolglos. Nach der Abspaltung von zwei Mol Äthanol wurden die 2H-1.3-Oxazine **22a–c** in guten Ausbeuten erhalten. Aus **22a–c** konnte thermisch kein weiteres Mol Äthanol eliminiert werden.

Über eine vergleichende Untersuchung der Eigenschaften der hier dargestellten Heteroanalogen des Heptafulvens wird in einer späteren Arbeit berichtet.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Brederick für die großzügige Förderung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe. — Fräulein H. Vatter sei für die Hilfe bei der Durchführung der Versuche gedankt.

Beschreibung der Versuche

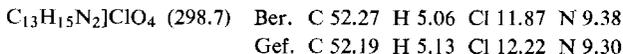
1. 6-Äthoxy-2-[*p*-chlor-phenyl]-4-methylen-4H-1.3-oxazin (**4a**): 7.0 g (0.02 Mol) **3a**⁷⁾ wurden allmählich bei 0° unter kräftigem Rühren in 100 ccm absol. Triäthylamin (N_2 -Atmosphäre) eingetragen. Nach 10 Min. wurde abfiltriert, eingengt und der gelbe Rückstand vorsichtig aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.1 g (42%). Analog wurden **4b** und **4c** hergestellt (Tab. 2).

Tab. 2. Methylen-1.3-oxazine **4a–c**

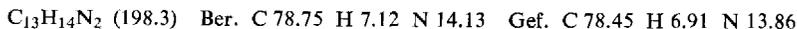
	-4H-1.3-oxazin	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gcw.)	Analyse			
				C	H	N	Cl
4a	6-Äthoxy-2-[<i>p</i> -chlor-phenyl]-4-methylen-	80° (42)	$C_{13}H_{12}ClNO_2$ (249.7)	Ber. 62.52	4.83	5.62	
				Gef. 62.44	4.79	5.38	
4b	6-Phenyl-2-[<i>p</i> -chlor-phenyl]-4-methylen-	108° (70)	$C_{17}H_{12}ClNO$ (281.7)	Ber. 72.47	4.29	4.98	
				Gef. 72.30	4.15	4.76	
4c	6-Methyl-2-[<i>p</i> -chlor-phenyl]-4-methylen-	74° (48)	$C_{12}H_{10}ClNO$ (219.8)	Ber. 65.57	4.60	6.37	16.19
				Gef. 65.11	5.08	6.12	16.28

2. Methyl-[2-(*p*-chlor-benzamino)-[3-²H]propenyl]-keton (**6**): Zur Lösung von 1.20 g (5 mMol) **4c** in 5 ccm Äthanol-OD wurden 2 ccm 10proz. DCl-Lösung in D_2O gegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert und sorgfältig mit absol. Äthanol gewaschen. Ausb. 0.85 g (72%), Schmp. 81° (Lit.⁷⁾: 83°).

3. 1.4.6-Trimethyl-2-phenyl-pyrimidinium-perchlorat (**9b**): 77 g (0.42 Mol) 4.6-Dimethyl-2-phenyl-pyrimidin (**8**)¹²⁾ und 78 g (0.42 Mol) *p*-Toluolsulfonsäure-methylester wurden unter Rühren 20 Min. auf 140° erhitzt. Die entstandene zähe Masse wurde nach dem Abkühlen dreimal mit Acetonitril und anschließend mit absol. Äther gewaschen. Ausb. 82.4 g (53%) **9a**. Zur Analyse wurde wenig **9a** in 1 *n* HCl gelöst und durch Fällung mit Natriumperchlorat **9b** analysenrein und praktisch quantitativ erhalten.



4. 1.4-Dimethyl-2-phenyl-6-methylen-1.6-dihydro-pyrimidin (**10**): Die Suspension von 18.5 g (0.05 Mol) **9a** in 100 ccm absol. 1.2-Dimethoxy-äthan wurde mit 11.2 g (0.1 Mol) Kalium-*tert*-butylat in einer Stickstoff-Atmosphäre bei Raumtemp. 30 Min. kräftig gerührt und anschließend mit einer Glasfritte abfiltriert. Die Lösung wurde eingengt und der Rückstand mit absol. Äther aufgenommen, die ätherische Phase eingengt und **10** durch Destillation gewonnen. Ausb. 6.25 g (63%), Sdp._{0.1} 140°. Beim Stehenlassen kristallisierten gelbe Nadeln, Schmp. 48–53° (aus absol. Äther).



5. 2-Benzamino-4-methylimino-penten-(2) (**12**): 3.70 g (0.01 Mol) **9a** in 20 ccm Wasser wurden bei 0° mit 5 ccm *Natronlauge* versetzt. Nach 30 Min. wurde das Festprodukt abfiltriert. Aus siedendem Petroläther 1.56 g (72%), Schmp. 39°.

$C_{13}H_{16}N_2O$ (216.3) Ber. C 72.20 H 7.46 N 12.95 Gef. C 72.63 H 7.67 N 12.83

6. 2-Methylamino-penten-(2)-on-(4) (**13**): Ein Gemisch aus 1.08 g (5 mMol) **12**, 2.5 ccm Wasser und 5 ccm Äthanol wurde 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde eingengt und **13** durch Destillation gewonnen. Ausb. 0.45 g (40%), Sdp.₁₀ 85° (identisch mit authent. Material¹⁷⁾).

7. 1,4-Dimethyl-6-[²H]methyl-2-phenyl-pyrimidinium-perchlorat (**14**): 0.3 g (1.5 mMol) **10** wurden bei 0° in 5 ccm 10proz. DCl in D₂O gelöst. Daraus wurde **14** mit 0.4 g Natriumperchlorat quantitativ und analysenrein ausgefällt. Die Struktur wurde durch NMR-spektroskopischen Vergleich mit **9b** gesichert (s. Tab. 1).

8. Umsetzung von **10** mit Methyljodid: Zu 1.09 g (5.5 mMol) **10** in 10 ccm absol. Äther wurden unter reinem Stickstoff 0.5 ccm (8.04 mMol) reinstes Methyljodid gegeben. Nach 4 Stdn. konnten 1.05 g (60%) leicht verunreinigtes **9** (X[⊖] = J[⊖]) abfiltriert werden. Seine Charakterisierung erfolgte durch Überführung in **9b**. Analog wurden Dimethylsulfat und Benzylbromid mit **10** umgesetzt. Mit tert.-Butylbromid wurde selbst bei 70° keine Reaktion beobachtet.

9. 1,4-Dimethyl-6-[2,2,2-triphenyl-äthyl]-2-phenyl-pyrimidinium-perchlorat (**15a**): Zu 2.6 g (7.6 mMol) Tritylperchlorat in 20 ccm absol. Acetonitril wurden 1.5 g (7.6 mMol) **10** in 5 ccm absol. Acetonitril gegeben. Nach 20 Min. wurde eingengt, mit Wasser aufgenommen und das Festprodukt abfiltriert, getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.50 g (61%), Schmp. 225–229°.

$C_{32}H_{29}N_2]ClO_4$ (541.1) Ber. C 71.03 H 5.40 Cl 6.55 N 5.18
Gef. C 70.76 H 5.46 Cl 6.40 N 4.92

10. 1,4-Dimethyl-2-phenyl-6-phenacyliden-1,6-dihydro-pyrimidin (**16b**): 0.99 g (5 mMol) **10** in 20 ccm absol. Äther wurden bei Raumtemp. zu 4 ccm Benzoylchlorid in 20 ccm absol. Äther getropft. Nach 1 Stde. konnten 1.40 g Festprodukt (entspricht **15b**, X[⊖] = Cl[⊖]) abfiltriert werden. Nach Behandeln mit 50 ccm 10proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Umkristallisieren aus Cyclohexan/Tetrachlorkohlenstoff (1:1) 1.15 g (81%) **16b**. Analog wurden **16c** und **16d** hergestellt und aus Wasser/Äthanol rein erhalten (s. Tab. 3).

Tab. 3. Acylierungsprodukte **16b—d** von **10**

	-1,6-dihydro-pyrimidin	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
16b	1,4-Dimethyl-2-phenyl-6-phenacyliden-	182° (81)	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O (302.4)	Ber. 79.44 Gef. 79.01	6.00 5.87	9.27 9.36
16c	1,4-Dimethyl-2-phenyl-6-acetonyliden-	119° (74)	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O (240.3)	Ber. 74.98 Gef. 75.25	6.71 6.69	11.66 11.10
16d	1,4-Dimethyl-2-phenyl-6-äthoxycarbonylmethylen-	71° (72)	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₂ (270.3)	Ber. 71.09 Gef. 70.89	6.71 6.65	10.37 10.41

11. 2-Äthoxy-2,4-dimethyl-2H-1,3-benzoxazin (**18d**): Das Gemisch aus 5.4 g (0.04 Mol) Methyl-[*o*-hydroxy-phenyl]-ketimin (**17b**)¹⁸⁾ und 20 ccm Orthoessigsäure-äthylester wurde zum Sieden erhitzt. Nach der Abspaltung von 0.92 g (0.08 Mol) Äthanol wurde **18d** durch fraktionierte Vakuumdestillation erhalten. Sdp.₁₀ 132°; Ausb. 6.1 g (74%).

$C_{12}H_{15}NO_2$ (205.2) Ber. C 70.32 H 7.37 N 6.82 Gef. C 70.70 H 6.91 N 7.31

¹⁷⁾ K. Knoevenagel und A. Ruschhaupt, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 1030 (1898).

¹⁸⁾ L. A. Kazitsyna, L. L. Polstyanko, N. B. Kupletskaya, T. N. Ignatovich und A. P. Terentev, Doklady Akad. Nauk. **125**, 807 (1959), C. A. **53**, 16689d (1959).

Analog wurden **22a** aus *Benzoylacetoneimin* (**21a**) und *Orthoessigsäure-äthylester* und **22b** aus *3-Amino-crotonsäure-äthylester* (**21b**) und *Orthoameisensäure-äthylester* sowie **22c** aus **21b** und *Orthoessigsäure-äthylester* erhalten (s. Tab. 4).

Tab. 4. Dargestellte 2*H*-1,3-Oxazin-Derivate **22a–c**

	-2 <i>H</i> -1,3-oxazin	Sdp./Torr (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
22a	2-Äthoxy-2,4-dimethyl- 6-phenyl-	120°/10 ⁻³ (50)	C ₁₄ H ₁₇ NO ₂ (231.3)	Ber. 72.70 Gef. 72.95	7.41 7.59	6.06 6.39
22b	2,6-Diäthoxy-4-methyl-	101°/10 (42)	C ₉ H ₁₅ NO ₃ (185.2)	Ber. 58.36 Gef. 58.47	8.16 8.26	7.56 7.82
22c	2,6-Diäthoxy-2,4- dimethyl-	105–107°/10 (71)	C ₁₀ H ₁₇ NO ₃ (199.2)	Ber. 60.28 Gef. 60.54	8.60 8.93	7.03 7.20

12. [*o*-Hydroxy-phenyl]-benzyl-ketimin (**17a**): Eine Lösung von 21.2 g (0.1 Mol) [*o*-Hydroxy-phenyl]-benzyl-keton in 80 ccm absol. Äthanol wurde bei 20° mit *Ammoniak* gesättigt. Nach 12 Stdn. bei 0° wurden 15.5 g (74%) **17a** in tiefgelben Kristallen analysenrein erhalten; Schmp. 108°.

C₁₄H₁₃NO (211.2) Ber. C 79.59 H 6.20 N 6.63 Gef. C 79.58 H 6.16 N 6.60

13. 4-Benzyliden-4*H*-1,3-benzoxazin (**19a**): Das Gemisch aus 2.12 g (0.01 Mol) [*o*-Hydroxy-phenyl]-benzyl-ketimin (**17a**) und 20 ccm *Orthoameisensäure-äthylester* wurde zum Sieden erhitzt, bis 1.38 g (0.03 Mol) Äthanol eliminiert waren. Anschließend wurde **19a** durch fraktionierte Destillation gewonnen. Sdp._{0.001} 139°; Ausb. 1.32 g (60%). Aus Äthanol Schmp. 65°. Analog wurden **19b–d** erhalten (s. Tab. 5).

Tab. 5. Dargestellte 4-Alkyliden-4*H*-1,3-benzoxazine **19a–d**

	-4 <i>H</i> -1,3-benzoxazin	Sdp./Torr (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
19a	4-Benzyliden-	139°/10 ⁻³ (80)	C ₁₅ H ₁₁ NO (221.3)	Ber. 81.43 Gef. 81.23	5.01 5.14	6.33 6.31
19b	2-Methyl-4-benzyliden-	138°/10 ⁻³ (82)	C ₁₆ H ₁₃ NO (235.3)	Ber. 81.68 Gef. 81.91	5.57 5.69	5.95 5.93
19c	4-Methylen-	90°/10 ^{-1a)} (22)	C ₉ H ₇ NO (145.2)	Ber. 74.49 Gef. 73.89	4.86 5.08	9.65 9.46
19d	2-Methyl-4-methylen-	116–117°/9a) (29)	C ₁₀ H ₉ NO (159.2)	Ber. 75.45 Gef. 75.10	5.70 5.63	8.80 9.04

a) Zur Analyse bei 10 Torr sublimiert.

14. 2-Methyl-4-benzyliden-4*H*-1,3-benzoxazinium-perchlorat (**20b**): 1.18 g (5 mMol) **19b** in 50 ccm absol. Äther wurden mit 1 ccm konz. *Perchlorsäure* versetzt, das ausfallende Produkt durch Anreiben kristallisiert, abfiltriert und aus absol. Acetonitril und Äther umgefällt. Ausb. 1.45 g (87%).

C₁₆H₁₄NO]ClO₄ (335.7) Ber. C 57.20 H 4.20 Cl 10.48 N 4.17
Gef. C 57.30 H 4.30 Cl 10.37 N 4.09