

**Synthesen von Heterocyclen, 79. Mitt.:**  
**Über Reaktionen mit Ketensäurechloriden**

Von

**E. Ziegler,\* G. Kleineberg und H. Meindl**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der  
Universität Graz

(*Eingegangen am 15. Oktober 1965*)

Monosubstituierte Malonsäurechloride reagieren mit Nitrilen bzw. Isocyanaten zu 1,3-Oxazinen<sup>1</sup>. Malonylchlorid setzt sich mit den gleichen Reaktionspartnern sowie mit Phenylsenfölen in einer komplizierteren Reaktionsfolge zu bicyclischen Pyrono-1,3-oxazinen<sup>1-3</sup> um.

Monosubstituted malonyl chlorides react with nitriles and isocyanates to 1.3-oxazines. Malonyl chloride itself reacts with nitriles, isocyanates, and iso-thiocyanates in a complicated manner yielding bicyclic pyrono-1.3-oxazines.

Bei der Einwirkung von monosubst. Malonsäurechloriden auf Nitrile oder Isocyanate entstehen unter Abspaltung von HCl-Gas, welches der Malonylkomponente entstammt, Derivate des 1,3-Oxazins<sup>1</sup>.

Die Entstehung salzartiger Zwischenprodukte, wie sie bei Umsetzungen von Malonsäurechloriden mit *Schiffschen* Basen<sup>4</sup> oder mit  $\alpha$ -Methylen-azomethinen<sup>5</sup> auftreten, kann im vorliegenden Falle nicht beobachtet werden. Es ist daher anzunehmen, daß die schwach basischen Reaktionskomponenten eine HCl-Abspaltung aus den Säurechloriden unter Bildung von Ketensäurechloriden bewirken, welche

---

\* Herrn Kollegen A. Wacek, Techn. Hochschule Graz, mit den besten Wünschen zum 70. Geburtstag.

<sup>1</sup> E. Ziegler, G. Kleineberg und H. Meindl, Mh. Chem. **94**, 544 (1963).

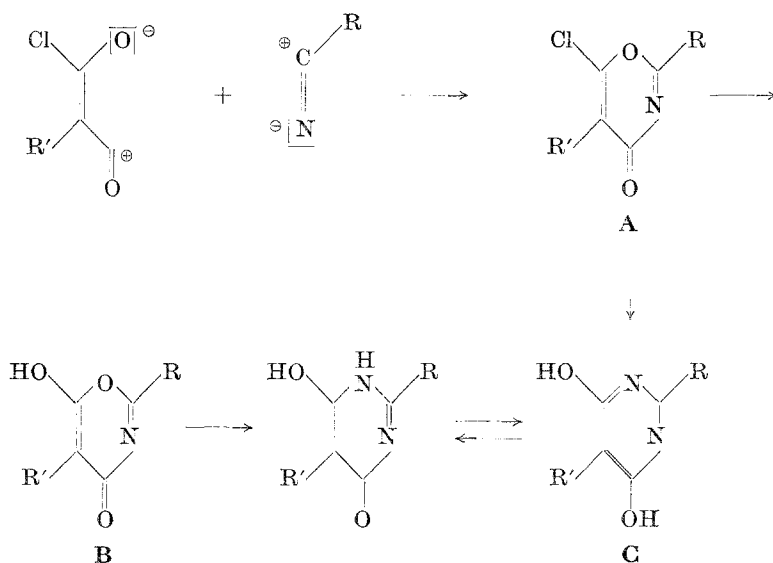
<sup>2</sup> S. J. Davis und J. A. Elvidge, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3553.

<sup>3</sup> M. A. Butt, J. A. Elvidge und A. B. Foster, J. chem. Soc. [London] **1963**, 3069.

<sup>4</sup> E. Ziegler und G. Kleineberg, Mh. Chem. **96**, 1296 (1965).

<sup>5</sup> E. Ziegler und G. Kleineberg, Mh. Chem. **96**, 1360 (1965).

sich dann an die CN-Dreifachbindung der Nitrile bzw. an die CN-Doppelbindung der Isocyanate addieren. Somit besteht formal eine Analogie zu den Carbodiimiden, die mit monosubst. Malonsäurechloriden zu Derivaten des Iminooxazins<sup>6</sup> reagieren. Disubst. Malonsäurechloride gehen eine solche Reaktion nicht ein, da bei diesen die Möglichkeit einer intramolekularen HCl-Abspaltung nicht gegeben ist.



Das Chlor in A ist außerordentlich beweglich, schon durch Luftfeuchtigkeit erfolgt Hydrolyse zu B. Behandelt man A mit Ammoniak bei etwa 40°, so bilden sich Derivate des 4,6-Dihydropyrimidins C, die auch aus B bei höheren Temperaturen (ca. 180°) erhalten werden können.

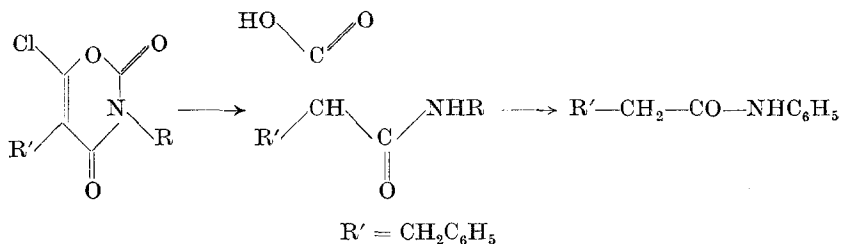
Eine ähnliche Reaktion, in deren Verlauf ebenfalls der Ringsauerstoff entfernt wird, beschreibt Theilig<sup>7</sup> an Oxazolen, die beim Erhitzen mit Formamid auf 180° Imidazole geben.

Die Umsetzung von Isocyanaten mit monosubst. Malonsäurechloriden verläuft in ausgezeichneter Ausbeute zu D (65 bis 97% d. Th.), womit eine weitere Möglichkeit zur Synthese von 1,3-Oxazinen<sup>8</sup> gegeben ist. Das Chlor in D ist aber fest gebunden, seine Substitution kann nur durch gleichzeitige Öffnung des Lactonringes erzwungen werden, wobei über Malonsäure-halbanilide u. a. Derivate des Hydrozimtsäureanilids entstehen.

<sup>6</sup> G. Kleineberg und E. Ziegler, Mh. Chem. **96**, 1352 (1965).

<sup>7</sup> G. Theilig, Chem. Ber. **86**, 96 (1953).

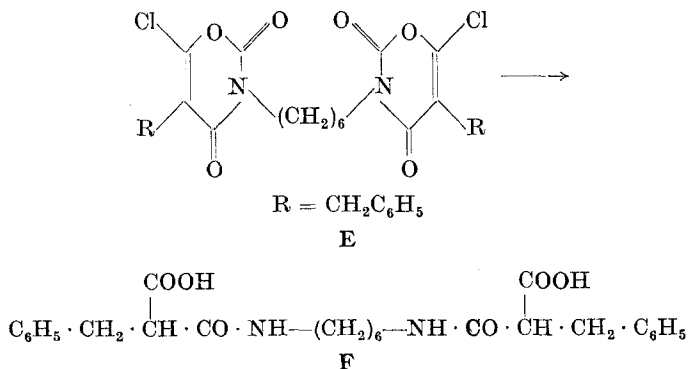
<sup>8</sup> Z. Eckstein und T. Urbanski, Zusammenstellung in: A. R. Katritzky, „Adv. in Heterocyclic Chem.“, Bd. 2, S 311 (1963), Academic Press.



D

Dieser chemische Konstitutionsbeweis wird durch Aussagen von IR-Spektren, die bereits in der Kurzzusammenfassung<sup>1</sup> niedergelegt sind, unterstützt. Auch tabellarische Zusammenstellungen über Art und Ausbeute an Endprodukten sind dort vorzufinden.

Ergänzend sei erwähnt, daß bifunktionelle Verbindungen vom Typ des Hexamethyldiisocyanats mit Malonsäurechloriden (Äthyl-, n-Butyl- oder Benzyl-malonylchlorid) unter Bildung von **E** reagieren. Die alkalische Hydrolyse führt zu **F**.



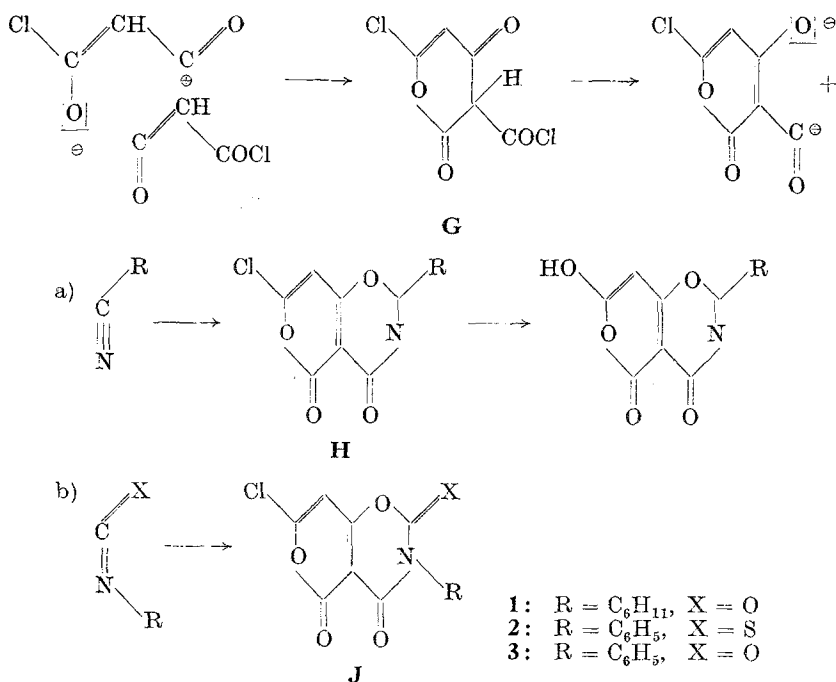
Anders verhält sich das unsubstit. Malonylchlorid gegenüber analogen Reaktionskomponenten. So haben *Davis* und *Elvidge*<sup>2</sup> über die Kondensation von Nitrilen mit Malonylchlorid berichtet, allerdings zu einem Zeitpunkt, an dem wir<sup>1</sup> analoge Versuche bereits ausgeführt und darüber hinaus auch Isocyanate und Phenylsenföle in die Untersuchungen miteinbezogen hatten. Bald nach Bekanntwerden unserer Ergebnisse ist von *Butt*<sup>3</sup> ebenfalls auf analoge Umsetzungsmöglichkeiten hingewiesen worden. Um eine unnötige Wiederholung der Ergebnisse zu vermeiden, sollen im folgenden nur Derivate besprochen werden, die in der Arbeit der englischen Autoren nicht aufscheinen.

Malonylchlorid reagiert mit den erwähnten CN-Mehrfachbindungssystemen im Verhältnis 2:1. *Elvidge*<sup>9</sup> hat gezeigt, daß zunächst aus zwei Molekülen Malonylchlorid unter Abgabe von HCl 6-Chlor-4-hydroxy-2-

<sup>9</sup> *J. A. Elvidge*, J. Chem. Soc. [London] 1962, 2606.

ketopyrano-carbonsäurechlorid-(3) (**G**) gebildet wird, welches dann nach nochmaligem Verlust von HCl mit Nitrilen bzw. Isocyanaten zu **H** oder **J** weiterreagiert.

*E. Ziegler* und Mitarb.<sup>1</sup> vertreten die Ansicht, daß **G** aus Malonylchlorid über das entsprechende Ketensäurechlorid durch nachfolgende Dimerisierung im Sinne einer 1,4-Cycloaddition entsteht. Es sei erwähnt, daß Lösungsmittel verschiedener Polarität auf die Umsetzungen weder reaktionsfördernden noch hemmenden Einfluß haben.



Die IR-Spektren von **1** und **2** stimmen mit dem von **3**<sup>3</sup> gut überein:

	C=O (5 + 2)		C=O (4)		C=C	
<b>1</b>	5,55 μ	5,62 μ	5,88 μ	6,12 μ	6,45 μ	
<b>2</b>	5,55 μ		5,81 μ	6,12 μ	6,44 μ	
<b>3</b> <sup>3</sup>	5,56 μ	5,68 μ	5,90 μ	6,11 μ	6,18 μ	6,39 μ

Für die  $\alpha$ -Pyronstruktur von **1** liegt übereinstimmend die bei 5,55  $\mu$  bis 5,56  $\mu$  beobachtete Absorption bei erstaunlich kurzen Wellen, denn  $\alpha$ -Pyron absorbiert bei 5,82  $\mu$ <sup>10</sup>. Zwischen den Carbonylschwingungen der untersuchten Derivate dürfte jedoch eine starke Kopplung bestehen,

<sup>10</sup> R. N. Jones und C. Sandorfy, Chem. Applic. of Spectroscopy, S. 454. Verlag Jahn.

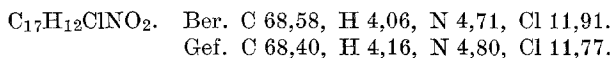
welche als Ursache der Verschiebung zu so kurzweiliger Absorption angesehen werden muß.

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Firma J. R. Geigy A.G., Basel, zu Dank verpflichtet.

### Experimenteller Teil

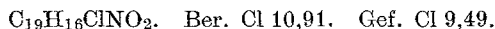
#### 1. 6-Chlor-5-benzyl-4-oxo-2-phenyl-1,3-oxazin

6,9 g Benzylmalonylchlorid (0,03 Mol) und 3,1 g Benzonitril (0,03 Mol) werden 3 Min. auf 140° erhitzt. Anschließend wird mit Cyclohexan behandelt. Schmp. 124°. Ausb. 3,6 g (40% d. Th.).



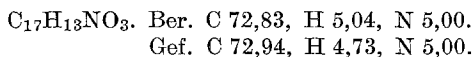
#### 2. 6-Chlor-5-benzyl-4-oxo-2-(3,4-dimethylphenyl)-1,3-oxazin

0,7 g 3,4-Dimethylbenzonitril und 1,2 g Benzylmalonylchlorid werden 15 Min. auf 130° erhitzt. Es wird das Rohprodukt mit Benzol angerieben. Aus Cyclohexan 0,55 g (33% d. Th.); Schmp. 141°.



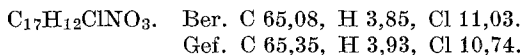
#### 3. 6-Hydroxy-5-benzyl-4-oxo-2-phenyl-1,3-oxazin

3,1 g Benzonitril und 6,9 g Benzylmalonylchlorid werden, wie unter 1. beschrieben, zur Reaktion gebracht. Durch die in 10 ml Benzol aufgenommene Reaktionsmasse saugt man 1 Stde. Luft durch. Aus Benzol farblose Prismen vom Schmp. 190—191°. Ausb. 2,8 g (33% d. Th.).



#### 4. 6-Hydroxy-5-benzyl-4-oxo-2-(p-chlorphenyl)-1,3-oxazin

1,4 g p-Chlorbenzonitril und 2,3 g Benzylmalonylchlorid (0,01 Mol) werden 25 Min. auf 120—130° erhitzt. Aus Äthanol farblose Plättchen vom Schmp. 202°. Ausb. 0,9 g (29% d. Th.).



#### 5. 6-Hydroxy-5-benzyl-4-oxo-2-(p-nitrophenyl)-1,3-oxazin

1,5 g p-Nitrobenzonitril (0,01 Mol) und 2,3 g Benzylmalonylchlorid (0,01 Mol) werden 18 Min. lang auf 175—180° erhitzt und wie unter 3. aufgearbeitet. Aus Benzol gelbe Plättchen vom Schmp. 178°. Ausb. 0,7 g (22% d. Th.).



#### 6. 6-Hydroxy-5-benzyl-4-oxo-2-(p-methylphenyl)-1,3-oxazin

1,2 g p-Tolunitril und 2,3 g Benzylmalonylchlorid erhitzt man 15 Min. lang auf 150°. Die Aufarbeitung erfolgte, wie unter 3. beschrieben. Aus Benzol blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 178°. Ausb. 0,5 g (17% d. Th.).



7. *6-Hydroxy-5-benzyl-4-oxo-2-styryl-1,3-oxazin*

1,3 g Zimtsäurenitril und 2,3 g Benzylmalonylchlorid werden 4 Min. auf 140° erhitzt und das Rohprodukt wie üblich aufgearbeitet. Aus Xylol gelbe Stäbchen, die sich ab 165° zersetzen. Ausb. 0,15 g (5% d. Th.).

$C_{19}H_{15}NO_3$ . Ber. C 74,75, H 4,95. Gef. C 74,74, H 4,94.

8. *6-Hydroxy-5-benzyl-4-oxo-2-(3,4-dimethylphenyl)-1,3-oxazin*

0,4 g 6-Chlor-5-benzyl-4-oxo-2-phenyl-1,3-oxazin werden 10 Min. mit wasserhaltigem Benzol unter Rückfluß erhitzt. Aus Eisessig farblose Balken vom Schmp. 185°. Ausb. 0,36 g (98% d. Th.).

$C_{19}H_{17}NO_3$ . Ber. C 74,25, H 5,57, N 4,56.  
Gef. C 74,40, H 5,52, N 4,79.

9. *2-(3,4-Dimethylphenyl)-5-benzyl-4,6-dihydroxy-pyrimidin*

Behandelt man 2-(3,4-Dimethylphenyl)-5-benzyl-6-chlor-1,3-oxazinon in äthanol. Lösung — besser noch in Pyridin — bei 20° mit  $NH_3$ , so tritt unter leichter Erwärmung rasch Lösung ein. Danach fällt der farblose Pyridin-komplex aus, der mit HCl zerstört wird. Aus Eisessig gelbe Stäbchen (85% d. Th.), ab 283° Zers.

$C_{19}H_{18}N_2O_2$ . Ber. C 74,47, H 5,92, N 9,15.  
Gef. C 74,65, H 5,95, N 9,09.

Beim Erhitzen mit Acetanhydrid (3 Min.) bildet sich ein *Monoacetat*. Aus Äthanol farblose Nadeln, Schmp. 148°.

$C_{21}H_{22}N_2O_3$ . Ber. C 72,38, H 5,79. Gef. C 72,60, H 5,74.

10. *2-Phenyl-5-benzyl-4,6-dihydroxy-pyrimidin*<sup>11</sup>

Molare Mengen Benzonitril und Benzylmalonylchlorid werden ca. 5 Min. auf 145° erhitzt, das Reaktionsgemisch (enthält 2-Phenyl-5-benzyl-6-chlor-1,3-oxazin) in Dioxan gelöst und  $NH_3$  eingeleitet. Nach der üblichen Aufarbeitung entfernt man nicht umgesetztes Nitril durch Anreiben mit Äthanol. Aus Eisessig gelbe Kristalle vom Schmp. 341° (u. Zers.).

$C_{17}H_{14}N_2O_2$ . Ber. C 73,37, H 5,07, N 10,07.  
Gef. C 72,95, H 5,02, N 9,70.

11. *2-(4-Chlor-phenyl)-5-benzyl-4,6-dihydroxy-pyrimidin*

Analog aus 4-Chlor-benzonitril und Benzylmalonylchlorid. Aus Eisessig gelbe Kristalle vom Schmp. 286° (u. Zers.).

$C_{17}H_{13}ClN_2O_2$ . Ber. N 8,99. Gef. N 8,89.

12. *2-(4-Nitro-phenyl)-5-benzyl-4,6-dihydroxy-pyrimidin*

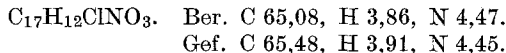
Analog aus 4-Nitro-benzonitril (2,8 g) und Benzylmalonylchlorid (4,6 g). Aus 65proz. Essigsäure hellgelbe Platten vom Schmp. 263° (u. Zers.). Ausb. 1,05 g (33% d. Th.).

$C_{17}H_{13}N_3O_4$ . Ber. C 63,16, H 4,05, N 13,00.  
Gef. C 63,23, H 3,92, N 12,83.

<sup>11</sup> A. W. Dox und L. Yoder, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 364 (1922).

13. *6-Chlor-5-benzyl-3-phenyl-2,4-dioxo-dihydro-1,3-oxazin*

4,8 g Phenylisocyanat und 9,2 g Benzylmalonylchlorid werden 30 Min. auf 170—180° erhitzt. Man reibt mit wenig Methanol an. Aus Äthanol farblose Nadeln. Schmp. 143—145°. Ausb. 12,0 g (97% d. Th.).



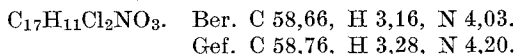
Werden 0,5 g dieses Oxazins mit einigen ml 2*n*-NaOH kurz zum Sieden erhitzt und dann die Lösung mit HCl angesäuert, so fallen 0,4 g *Benzylmalonsäure-monoamid* (90% d. Th.) an. Aus Äthanol farblose Nadeln, die sich ab 180° unter Abgabe von CO<sub>2</sub> zersetzen. Die Verseifung mit 10proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dauert 5 Stdn.



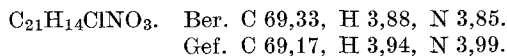
Die vorsichtige Thermolyse führt zum *Dihydrozimtsäure-anilid*. Aus Äther Tafeln vom Schmp. 94°; Ausb. 94% d. Th.

14. *6-Chlor-5-benzyl-3-(4-chlorphenyl)-2,4-dioxo-dihydro-1,3-oxazin*

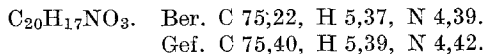
Eine Mischung von 3,0 g 4-Chlorphenylisocyanat und 4,6 g Benzylmalonylchlorid (0,02 Mol) erhitzt man 20 Min. auf 170—180°. Es wird mit wenig Methanol angerieben und aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Stäbchen. Schmp. 139—141°; Ausb. 6,7 g (88% d. Th.).

15. *6-Chlor-5-benzyl-3-( $\alpha$ -naphthyl)-2,4-dioxo-dihydro-1,3-oxazin*

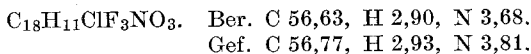
3,4 g  $\alpha$ -Naphthylisocyanat und 4,6 g Benzylmalonylchlorid werden 12 Min. auf 180—190° erhitzt; dann wird mit wenig Methanol angerieben. Aus *n*-Butanol farblose Stäbchen vom Schmp. 192—193°. Ausb. 5,8 g (80% d. Th.).



Kocht man 1 g dieses Oxazins 10 Min. in äthanol. KOH und säuert dann an, so erhält man 0,75 g (80% d. Th.) *Benzylmalonsäuremono- $\alpha$ -naphthylamid* vom Schmp. 162° (u. Zers.).

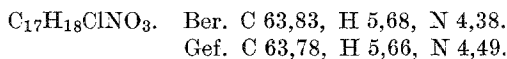
16. *6-Chlor-5-benzyl-3-(*m*-trifluormethylphenyl)-2,4-dioxo-dihydro-1,3-oxazin*

Analog aus 3,4 g *m*-Trifluormethylphenylisocyanat und 4,6 g Benzylmalonylchlorid (25 Min. auf 175—185°). Es wird mit wenig Methanol angerieben und aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Stäbchen vom Schmp. 120—122°. Ausb. 6,9 g (89% d. Th.).

17. *6-Chlor-5-benzyl-3-cyclohexyl-2,4-dioxo-dihydro-1,3-oxazin*

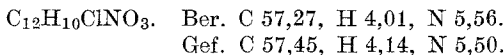
2,5 g Cyclohexylisocyanat und 4,6 g Benzylmalonylchlorid werden 25 Min., von 150° auf 180° langsam ansteigend, erhitzt. Mit wenig Trichloräthylen an-

reiben. Aus Methanol farblose Stäbchen. Schmp. 86—89°. Ausb. 6,0 g (94% d. Th.).



18. *6-Chlor-5-äthyl-3-phenyl-2,4-dioxo-dihydro-1,3-oxazin*

15,5 g Äthylmalonylchlorid werden mit 10,0 g Phenylisocyanat 1 Stde. auf 160—170° erhitzt. Aus Leichtbenzin farblose Stäbchen vom Schmp. 111—112°. Ausb. 23,1 g (98% d. Th.).



19. *6-Chlor-5-(n-butyl)-3-phenyl-2,4-dioxo-dihydro-1,3-oxazin*

Analog aus 9,0 g n-Butylmalonylchlorid und 5,4 g Phenylisocyanat (30 Min. auf 165°). Aus Leichtbenzin farblose Nadeln vom Schmp. 77—79°. Ausb. 9,0 g (64% d. Th.).



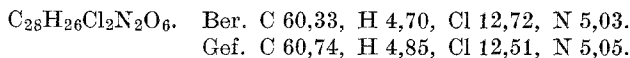
20. *6-Chlor-5-isopropyl-3-phenyl-2,4-dioxo-dihydro-1,3-oxazin*

Analog aus 14,4 g Isopropylmalonylchlorid und 9,6 g Phenylisocyanat (1 Stde. auf 170—180°). Aus Leichtbenzin farblose Plättchen vom Schmp. 112—113°. Ausb. 15,0 g (65% d. Th.).

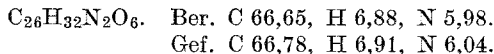


21. *Bis-N,N'-(6-chlor-5-benzyl-2,4-dioxo-dihydro-1,3-oxazinyl)-hexan*

1,7 g Hexamethylendiisocyanat werden mit 4,6 g Benzyl-malonylchlorid 10 Min. auf 170—180° erhitzt. Das Rohprodukt wird mit wenig Methanol angerieben. Aus n-Butanol farblose Stäbchen vom Schmp. 162—164°. Ausb. 4,9 g (88% d. Th.).

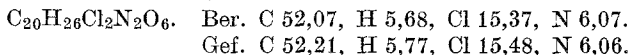


Erhitzt man 1 g dieses Produktes in 2n-NaOH 30 Min. und säuert die filtrierte Lösung an, so scheidet sich aus dieser *Bis-N,N'-(2-carboxy-3-phenyl-propionyl)-hexamethylendiamin* (F) ab. Aus verd. Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 173—174° (u. Zers.). Ausb. 0,6 g (72% d. Th.).



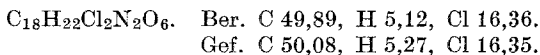
22. *Bis-N,N'-(6-chlor-5-isopropyl-2,4-dioxo-dihydro-1,3-oxazinyl)-hexan*

1,7 g Hexamethylendiisocyanat und 3,5 g Isopropylmalonylchlorid werden analog zur Reaktion gebracht. Aus Äthanol farblose Plättchen vom Schmp. 116—118°. Ausb. 2,6 g (56% d. Th.).



23. *Bis-N,N'-(6-chlor-5-äthyl-2,4-dioxo-dihydro-1,3-oxazinyl)-hexan*

Analog aus 1,7 g Hexamethylendiisocyanat und 3,4 g Äthylmalonylchlorid. Aus Methanol farblose Platten vom Schmp. 108—109°. Ausb. 2,0 g (46% d. Th.).





24. *7-Chlor-4,5-dioxo-2-(4-nitrophenyl)-pyrano[3,4-e]-1,3-oxazin*

3,0 g 4-Nitrobenzonnitril und 5,6 g Malonylchlorid werden 17 Min. auf 110° erhitzt, dann mit 10 ml Benzol angerieben und abgesaugt. Aus Essigsäureanhydrid gelbe Plättchen, die sich ab ca. 160° zersetzen. Ausb. 6,3 g (98% d. Th.).

$C_{13}H_5ClN_2O_6$ . Ber. Cl 10,95. Gef. Cl 10,56.

25. *7-Hydroxy-4,5-dioxo-2-(4-methylphenyl)-pyrano[3,4-e]-1,3-oxazin*

Analog aus 1,2 g 4-Methylbenzonnitril und 2,8 g Malonylchlorid (10 Min. auf 90°). Man reibt mit wenig Xylol an und saugt ab. Das Rohprodukt wird mit 8 ml Eisessig, dem einige Tropfen  $H_2O$  zugesetzt sind, vorsichtig erwärmt, bis die HCl-Entwicklung beendet ist. Aus Dioxan Stäbchen, die sich ab 215° zersetzen. Ausb. 1,3 g (48% d. Th.).

$C_{14}H_9NO_5$ . Ber. C 62,01, H 3,45, N 5,17.  
Gef. C 62,04, H 3,55, N 5,23.

26. *7-Chlor-3,4-dihydro-2,4,5-trioxo-3-(m-trifluormethylphenyl)-pyrano[3,4-e]-1,3-oxazin*

Zu 3,7 g m-Trifluormethylphenylisocyanat werden 5,6 g Malonylchlorid gegeben und 5 Min. auf 160° erhitzt. Es wird mit absol. Äther aufgearbeitet. Aus Toluol gelbe Nadeln, die sich ab ca. 225° zersetzen. Ausb. 3,7 g (40% d. Th.).

$C_{13}H_5ClF_3NO_5$ . Ber. C 44,91, H 1,45, N 4,03.  
Gef. C 46,20, H 1,90, N 3,96.

27. *7-Chlor-3,4-dihydro-2,4,5-trioxo-3-cyclohexyl-pyrano[3,4-e]-1,3-oxazin*

2,5 g Cyclohexylisocyanat und 5,6 g Malonylchlorid reagieren schon bei Raumtemp. Man behandelt mit absol. Äther. Aus Nitrobenzol gelbe Plättchen, die sich ab ca. 255° zersetzen. Ausb. 2,8 g (48% d. Th.).

$C_{13}H_{11}ClNO_5$ . Ber. C 52,63, H 3,74, N 4,72.  
Gef. C 52,81, H 3,81, N 4,87.

28. *7-Chlor-3,4-dihydro-2,4,5-trioxo-3-phenyl-pyrano[3,4-e]-1,3-oxazin<sup>3</sup>*

Man erhitzt 1,2 g Phenylisocyanat und 2,8 g Malonylchlorid ca. 12 Min. auf 100° und reibt das erkaltete Rohprodukt mit Äther an. Ausb. 1,7 g (58% d. Th.). Aus Toluol oder wenig Aceton gelbe Stäbchen. Ab. 254° Zers.

$C_{13}H_6ClNO_5$ . Ber. C 53,53, H 2,07. Gef. C 54,00, H 2,24.

29. *7-Chlor-3,4-dihydro-4,5-dioxo-3-phenyl-2-thio-pyrano[3,4-e]-1,3-oxazin<sup>3</sup>*

1,4 g Phenylsenföl und 2,8 g Malonylchlorid werden 10 Min. auf 160° erhitzt. Nach dem Anreiben mit absol. Äther verbleiben 1,5 g (49% d. Th.). Aus Toluol gelbe Stäbchen, die sich ab 200° zersetzen.

$C_{13}H_6ClNOS$ . Ber. N 4,55. Gef. N 4,57.