

Synthesen von Heterocyclen, 40. Mitt.:

Über das 3-(2-Acetoxy-benzoyl)-4-ketobenzoxazin-(1,2)

Von

E. Ziegler und E. Nölken

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität
Graz

(Eingegangen am 23. Juli 1962)

Beim Erhitzen von o-Hydroxy-phenylglyoxal-phenylhydrazon-(2) mit Acetanhydrid tritt eine Spaltung an der N—NH-Bindung unter Bildung von 3-(2-Acetoxybenzoyl)-4-ketobenzoxazin-(1,2) und Acetanilid ein.

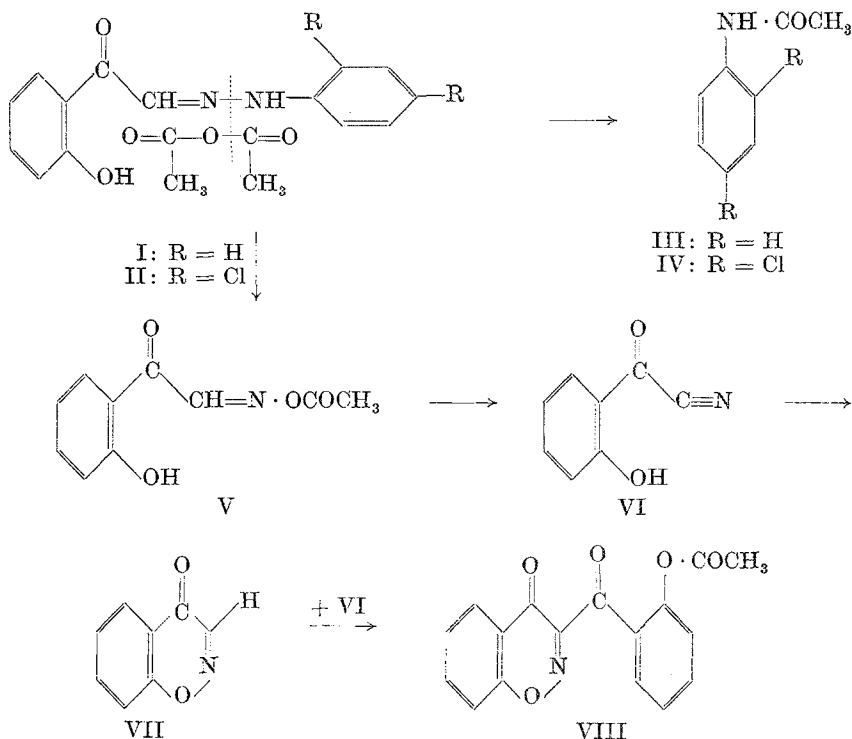
In der vorhergehenden Mitteilung¹ wurde über die Synthese von o-Hydroxy-phenylglyoxal-hydrazonen-(2) aus Azokörpern des 4-Hydroxycumarins berichtet. Am Beispiel des 2-Hydroxy-5-methyl-phenylglyoxal-phenylhydrazons-(2) ist gezeigt worden, daß dieses nach 2stdg. Kochen mit Acetanhydrid ein Diacetat bildet. Diese Beobachtung ist aber nicht von Allgemeingültigkeit, wie im folgenden klargestellt werden soll.

Beim Behandeln des Grundkörpers dieser Reihe, des o-Hydroxy-phenylglyoxal-phenylhydrazons-(2) I, mit siedendem Acetanhydrid erfolgt überraschenderweise eine Spaltung an der N—NH-Bindung unter Bildung von 3-(2-Acetoxy-benzoyl)-4-keto-benzoxazin-(1,2) VIII und Acetanilid III. Analog verhält sich das o-Hydroxy-phenylglyoxal-2-(2,4-dichlorphenylhydrazon) II, das als zweites Spaltprodukt 2,4-Dichloracetanilid IV gibt, welches in Substanz faßbar ist.

Abgesehen von der Möglichkeit einer direkten Spaltung von I in o-Hydroxy-benzoylcyanid VI und Anilin käme durch Eingreifen des Acetanhydrids noch folgender Abbau in Frage.

Man darf annehmen, daß das bei der Spaltung der N—NH-Brücke zu erwartende o-Hydroxy-phenylglyoxal-acetoxim-(2) V nicht beständig

¹ E. Ziegler, E. Nölken und K. Burdeska, Mh. Chem. **92**, 000 (1962).



ist, sondern sofort zu o-Hydroxy-benzoylcyanid VI zerfällt. *Söderbaum*² hat z. B. am *aci*-Nitrosoacetophenon gezeigt, daß dieses kein Acetat gibt und mit Acetanhydrid bereits in der Kälte zum Benzoylcyanid reagiert. Der Ringschluß des o-Hydroxy-benzoylcyanides VI zum 4-Ketobenzoxazin-(1,2) VII ist angesichts der durch die α -Ketogruppe aktivierten Cyangruppe gut erklärbar. Die nachfolgende Benzoylierung von VII durch o-Hydroxy-benzoylcyanid VI unter Abspaltung von HCN gewinnt durch die Beobachtung von *Dornow*³, wonach allgemein α -Ketonitrile auf aktivierte H-Atome acylierend wirken, sehr an Wahrscheinlichkeit. Das im Benzoxazin VII vorhandene H-Atom ist sicherlich durch die Ketogruppe sowie die benachbarte C=N-Doppelbindung besonders reaktiv. Der letzte Schritt besteht schließlich in der Acetylierung des phenolischen Hydroxyls.

Für die Konstitution der Verbindung VIII spricht ihre Stabilität und die nach Verseifung der Acetylgruppe mit FeCl_3 -Lösung auftretende rote Farbreaktion (o-Hydroxy-keton).

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der *I. R. Geigy AG*, Basel, durchgeführt, für die wir danken.

² H. G. *Söderbaum*, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 1382 (1891).

³ A. *Dornow*, Angew. Chem. **70**, 400 (1958).

Experimenteller Teil

1. 3-(2,4-Dichlorphenylazo)-4-hydroxy-cumarin

4-Hydroxy-cumarin, gelöst in 2n NaOH, wird mit der äquiv. Menge diazotiertem 2,4-Dichloranilin bei 0—5° versetzt und nach 20 Min. aufgearbeitet. Ausb. quantitativ. Aus Trichloräthylen, Eisessig, Butanol oder Benzol Nadeln vom Schmp. 233,5°.

$C_{15}H_8Cl_2N_2O_3$. Ber. C 53,75, H 2,41, N 8,36, Cl 21,16.
Gef. C 53,91, H 2,23, N 8,41, Cl 21,36.

2. o-Hydroxy-phenylglyoxal-2-(2,4-dichlorphenylhydrazon) II

4,7 g 3-(2,4-Dichlorphenylazo)-4-hydroxy-cumarin werden in 500 ml Äthanol erhitzt, dann 30 g KOH in 100 ml H_2O hinzugefügt und bis zur Lösung des Farbstoffes weiter erhitzt (2½ Stdn.). Nach der Neutralisation mit HCl wird mit 800 ml H_2O versetzt und das ausgeschiedene Phenylhydrazon II isoliert. Ausb. 3,5 g (81% d. Th.). Aus Äthanol bzw. Cyclohexan hellgelbe Nadeln vom Schmp. 164°.

$C_{14}H_{10}Cl_2N_2O_2$. Ber. C 54,39, H 3,26, N 9,06, Cl 22,94.
Gef. C 54,69, H 3,25, N 9,16, Cl 22,77.

3. 3-(2-Acetoxy-benzoyl)-4-keto-benzoxazin-(1,2) VIII

a) Aus o-Hydroxy-phenylglyoxal-2-phenylhydrazon I

0,8 g I werden mit 8 ml Ac_2O durch 2 Stdn. erhitzt. Beim Erkalten der Lösung beginnt bereits die Kristallisation. Das nach Versetzen mit H_2O erhaltene Rohprodukt reibt man mit Äthanol an. Ausb. 0,3 g (58% d. Th.). Aus Benzol oder Xylol farblose Platten vom Schmp. 206°.

$C_{17}H_{11}NO_5$. Ber. C 66,02, H 3,59, N 4,53.
Gef. C 66,10, H 3,73, N 4,49.

b) Aus o-Hydroxy-phenylglyoxal-2-(2,4-dichlorphenylhydrazon) II

In diesem Falle genügt eine Reaktionszeit von 1 Stde. Schmp. 206°.

Aus dem essigsäuren Filtrat kristallisiert nach längerem Stehen das bekannte 2,4-Dichloracetanilid. Aus Cyclohexan analysenreine lange Nadeln vom Schmp. 145°.