

sofort ein roter Niederschlag aus, der aus Eisessig umkristallisiert wurde; Schmp. und Misch-Schmp. mit *Chinizarin*: 193°.

*Alkalibehandlung von XI*: 10 mg XI wurden in wenig Methanol mit einigen ccm 2 *n* methanol. KOH versetzt. Nach einigen Min. säuerte man das violette Reaktionsgemisch an, nahm den Niederschlag in Chloroform auf und filtrierte ihn durch eine kurze Säule von saurem Kieselgel<sup>5)</sup>. Dabei wurden braune Verunreinigungen an der Säule adsorbiert, während eine orange Zone schnell durch die Säule lief. Das Eluat dieser Zone engte man bis zur beginnenden Kristallisation ein; Ausb. 5.7 mg (89 % d. Th.) *Chinizarin*.

*Dien-Reaktion von XI mit 1-Acetoxy-butadien*: 170 mg XI, 3 ccm Benzol und 3 ccm 1-Acetoxy-butadien erhitzte man 10 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad. Nach dem Erkalten wurden geringe Mengen 5.12-Dihydroxy-tetracenchinon abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen und an saurem Kieselgel<sup>5)</sup> adsorbiert. Beim Nachwaschen mit Benzol wurden harzige Verunreinigungen an der Säule festgehalten, während eine orangefarbene Zone eluiert werden konnte. Das Eluat lieferte beim Einengen 80 mg (74 % d. Th.) *Chinizarin*.

ROBERT PFLEGER und MAXIMILIAN VON STRANDTMANN<sup>1)</sup>

### Über $\alpha$ -Acylamino-acrylsäuren, I

## ÜBER HALOGENIERTE DERIVATE DER $\alpha$ -BENZAMINO-CROTON-SÄURE UND DER $\alpha$ -BENZAMINO-ZIMTSÄURE

Aus dem Chemischen Institut der Hochschule Bamberg

(Eingegangen am 9. April 1957)

Bei der Halogenierung der  $\alpha$ -Benzamino-crotonsäure und der  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure, ihrer Azlactone und Ester wird der an der Kohlenstoffdoppelbindung befindliche Wasserstoff durch Halogen ersetzt. Die halogenierten Derivate werden in Verbindungen der Oxazol- und Indonreihe übergeführt.

Die Halogenierung von  $\alpha$ -Acylamino-acrylsäuren bzw. ihren Azlactonen ist bis in die jüngste Zeit wenig bearbeitet worden. G. LABRUTO und L. IRRERA<sup>2)</sup> erhielten bei der Bromierung des Azlactons der  $\alpha$ -Benzamino-3.4-methylenedioxy-zimtsäure einen intensiv roten, schwerlöslichen Stoff, den sie als ein Dibromprodukt ansprachen. Nach einem amerikanischen Patent<sup>3)</sup> führt die Bromierung der  $\alpha$ -Phenacetylaminocrylsäure zu einem Monohalogenderivat.

Die Halogenierungsvorgänge an aliphatisch und aromatisch substituierten  $\alpha$ -Acylamino-acrylsäuren und ihren Derivaten sollten nunmehr systematisch untersucht werden. In der vorliegenden Mitteilung wird über die Chlorierung und Bromierung der  $\alpha$ -Benzamino-crotonsäure und der  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure sowie ihrer Ester und Azlactone berichtet.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertat. M. v. STRANDTMANN, Univ. Erlangen 1955.

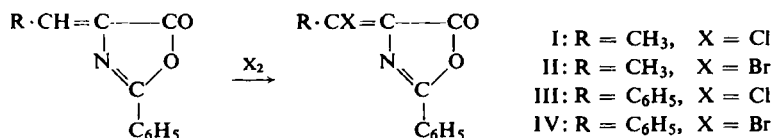
<sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. **64**, 136 [1934].

<sup>3)</sup> AMERICAN CYANAMID CO., Amer. Pat. 2569801; C. **1954**, 9347.

Während das Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure nach der Erlenmeyerschen Azlactonsynthese leicht zugänglich ist<sup>4)</sup>, bezeichnen CARTER und Mitarbeiter<sup>5)</sup> diese Methode zur Darstellung der von uns als Ausgangsprodukt benötigten  $\alpha$ -Benzamino-crotonsäure bzw. ihres Azlactons wegen der dabei erzielten schlechten Ausbeuten als für präparative Zwecke ungeeignet. Carter zieht deshalb den umständlicheren Weg über die Dehydratisierung des *N*-Benzoyl-threonins vor.

Wendet man jedoch bei der Reaktion mit Hippursäure nach der Erlenmeyerschen Synthese einen großen Überschuß frisch dest. Acetaldehyds bei 55–60° an, so erhält man, wie wir feststellten, das Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino-crotonsäure in 80 bis 85-proz. Ausbeute. Der bisher nicht beschriebene Methylester der  $\alpha$ -Benzamino-crotonsäure kann auf übliche Weise aus der Säure durch Umsetzen mit Dimethylsulfat hergestellt werden.

Die Halogenierung der untersuchten, ungesättigten Azlactone verläuft nach dem Schema:



Als stabile Endprodukte werden die Azlactone der  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -chlor-crotonsäure (I),  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -brom-crotonsäure (II),  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure (III) und  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -brom-zimtsäure (IV) erhalten. Der Sitz des Halogens wird weiter unten bewiesen.

Die Halogenierung verläuft beim Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure träger als beim Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino-crotonsäure, bei beiden Verbindungsreihen die Bromierung schwieriger als die Chlorierung. Die Kohlenstoff-Doppelbindung des Azlactons der  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure zeigt nahezu aromatischen Charakter. Die Reaktion mit Halogen verläuft sehr träge unter Substitution eines H-Atoms. Das Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino-crotonsäure ist reaktionsfähiger und auch zur Halogenaddition befähigt, denn es bildet ein unbeständiges, jedoch faßbares, in organischen Lösungsmitteln lösliches, farbloses Dichlorid, das Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino- $\alpha,\beta$ -dichlor-buttersäure (V), welches an feuchter Luft unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und unter Hydrolyse in die stabile  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -chlor-crotonsäure (VI) übergeht.

Die verschiedene Reaktionsweise dieser Azlactone beruht darauf, daß das System des Azlactons der  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure wesentlich mehr resonanzstabilisiert ist als das System des Azlactons der  $\alpha$ -Benzamino-crotonsäure. In letzterer trägt die Methylgruppe — durch Hyperkonjugationseffekt — in wesentlich geringerem Ausmaß zur Resonanzstabilisierung bei als die entsprechende Phenylgruppe der  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure.

Diese Auffassung wird durch Untersuchungen russischer Autoren<sup>6)</sup> bestätigt, von welchen wir nach Fertigstellung dieser Arbeit Kenntnis erhielten; diese zeigen, daß bei der Halo-

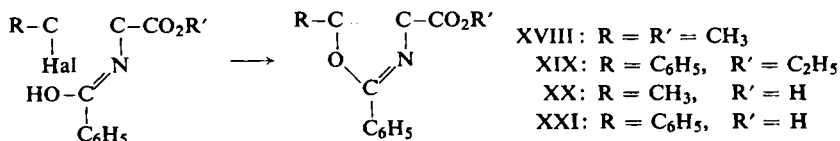
4) J. PLÖCHL, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 2815 [1883]; E. ERLENMEYER jun., Liebigs Ann. Chem. 275, 3 [1893].

5) H. E. CARTER, PH. HANDLER und D. B. MELVILLE, J. biol. Chemistry 129, 359 [1939].

6) O. W. KILDISCHEWA, L. P. RASSTEIKENE und I. L. KNUNJANZ, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1955, 260; C. 1956, 83.



Durch Umsetzung der halogenierten Ester X, XI, XVI und XVII mit Natriumacetat-Eisessig im Bombenrohr oder mit Silberfluorid werden der Methylester der 2-Phenyl-5-methyl-oxazol-carbonsäure-(4) (XVIII) bzw. der Äthylester der 2.5-Diphenyl-oxazol-carbonsäure-(4) (XIX) erhalten:



Diese Oxazolcarbonsäureester lassen sich alkalisch leicht zu den entsprechenden Carbonsäuren XX und XXI verseifen. Diese Säuren bilden in Wasser schwer lösliche Natriumsalze; beim Erhitzen werden sie leicht zu den bereits bekannten Grundverbindungen 2-Phenyl-5-methyl-<sup>8)</sup> bzw. 2.5-Diphenyl-oxazol<sup>9)</sup> decarboxyliert. Damit ist die Stellung des Halogens in den halogenierten Azlactonen, Säuren und Estern eindeutig geklärt.

In der Zimtsäurereihe (XVI, XVII) kann man durch Anwendung höherer Temperaturen beim Oxazolringschluß in einem Gang zum 2.5-Diphenyl-oxazol gelangen. Als Nebenprodukt wird dabei ein drittes, durch F. WOLFHEIM<sup>10)</sup> beschriebenes Oxazolderivat, das 2-Methyl-5-phenyl-oxazol, erhalten, dessen Entstehung durch teilweise Umacylierung von XVI und XVII mit im Reaktionsgemisch vorhandener Essigsäure erklärt werden kann.

Bei der Bromierung des Azlactons der  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure wurde beobachtet, daß neben dem  $\beta$ -Monobromprodukt ein schwerlöslicher, intensiv gelber Stoff entsteht, der sich als Hydrobromid des Azlactons erwies (XXII). Diese Verbindung ließ sich auch leicht durch Einleiten von HBr in eine Chloroformlösung des Azlactons der  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure herstellen. Um die Ausbeute an  $\beta$ -monohalogensubstituiertem Azlacton zu erhöhen, wurde deshalb bei den Azlacton-Halogenierungen Calciumcarbonat zugesetzt.

Es zeigte sich, daß das Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino-crotonsäure und alle halogenierten Azlactone keinen Halogenwasserstoff anlagern.

Auch das bereits oben erwähnte, von LABRUTO und IRRERA<sup>2)</sup> beschriebene, rote „Halogenierungsprodukt“ erwies sich als ein Hydrobromid (XXIII), denn es ließ sich mit Wasser leicht in das Azlacton und HBr spalten und umgekehrt durch Einleiten von HBr in eine Chloroformlösung des Azlactons darstellen.

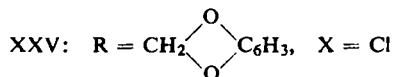
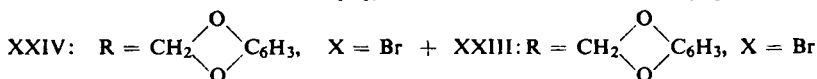
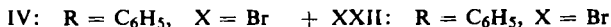
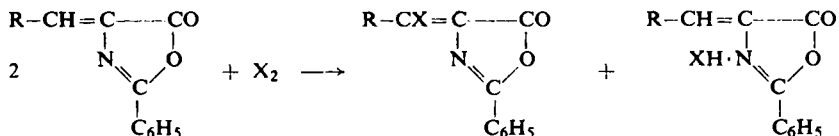
Da der Entstehung des Bromwasserstoffs bei der Bromierung des Azlactons der  $\alpha$ -Benzamino-3.4-methylenedioxy-zimtsäure eine Bromierung zugrundeliegen muß, wurde die Mutterlauge des Ansatzes auf evtl. Bromierungsprodukte untersucht. Tatsächlich konnte ein gelbes Monobromsubstitutionsprodukt isoliert werden, das sich, wie die Abbaureaktion zu Homopiperonylsäure und Benzamid zeigte, als Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -brom-3.4-methylenedioxy-zimtsäure (XXIV) erwies. Auch bei

<sup>8)</sup> S. GABRIEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1285 [1910].

<sup>9)</sup> R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 95, 2169 [1909].

<sup>10)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1442 [1914].

Änderung der Reaktionsbedingungen konnte in keinem Fall ein Dihalogenprodukt erhalten werden.



Bei der von uns durchgeführten Chlorierung des Azlactons der  $\alpha$ -Benzamino-3.4-methylenedioxy-zimtsäure entstand das Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -chlor-3.4-methylenedioxy-zimtsäure (XXV). Ein HCl-Addukt wurde nicht beobachtet.

In Weiterführung von Untersuchungen<sup>11)</sup>, die gezeigt hatten, daß 2.3-Dihalogenindone eine erhebliche antimykotische Wirksamkeit entfalten, wurde versucht, ausgehend von den hier dargestellten  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -halogen-zimtsäuren, halogenierte Acylaminoindone darzustellen, in der Hoffnung, ebenfalls fungistatisch wirksame Substanzen zu finden.

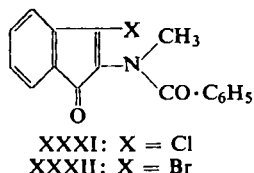
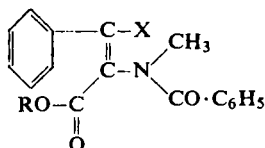
Wie bereits erwähnt, neigen die  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -halogen-zimtsäuren stark zur Azlactonbildung, was sie für die ebenfalls unter Wasseraustritt verlaufende Indonbildung unbrauchbar macht. Deshalb wurde versucht, das H-Atom der Acylamino-gruppe, welches die Enolisierung und somit den Oxazolringschluß ermöglicht, durch eine weitere Acyl- oder Alkylgruppe zu ersetzen.

Direkter Ersatz dieses H-Atoms durch eine zweite Acylgruppe mit Säurehalogeniden oder Säureanhydriden gelang nicht. Versuche der Synthese einer Säure, bei welcher die Diacylaminogruppe von vornherein vorliegt, führten zur  $\alpha$ -Phthalimido-zimtsäure; diese wurde durch Umsetzung von Benzaldehyd mit dem aus Phthalimidoessigsäurechlorid und phthalimidoessigsäurem Natrium erhaltenen Anhydrid der Phthalimidoessigsäure hergestellt. Die Kondensation verlief jedoch mit so schlechter Ausbeute, daß auf Weiterverarbeitung zu Indonen verzichtet wurde. Wesentlich günstiger verlief der Ersatz des Wasserstoffatoms der Acylaminogruppe durch Alkyl. Durch Einwirkung von Methyljodid auf den Methylester der  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure und den Äthylester der  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -brom-zimtsäure wurden der  $\alpha$ -[N-Methyl-benzamino]-zimtsäure-methylester (XXVI) und der  $\alpha$ -[N-Methyl-benzamino]- $\beta$ -brom-zimtsäure-äthylester (XXVII) erhalten. Die Verseifung dieser Ester führte zur  $\alpha$ -[N-Methyl-benzamino]-zimtsäure (XXVIII) und  $\alpha$ -[N-Methyl-benzamino]- $\beta$ -brom-zimtsäure (XXIX), welche keine Azlactone mehr bilden können. Durch Chlorierung von XXVIII entstand die  $\alpha$ -[N-Methyl-benzamino]- $\beta$ -chlor-

<sup>11)</sup> R. PFLEGER und H. ALLGOEWER, im Druck.

zimtsäure (XXX), die durch Methylierung des  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -chlor-zimtsäuremethylesters nicht zu erhalten war. Die Behandlung der halogenierten Säuren XXX und XXIX mit 2-proz. Oleum führte unter Wasseraustritt zum 2-[*N*-Methyl-benzamino]-3-chlor-indon (XXXI) und zum 2-[*N*-Methyl-benzamino]-3-brom-indon (XXXII).

XXVI: R = CH<sub>3</sub>, X = H  
 XXVII: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = Br  
 XXVIII: R = X = H  
 XXIX: R = H, X = Br  
 XXX: R = H, X = Cl



Die Konstitution dieser orangeroten Verbindungen geht aus ihrem oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat zu Phthalsäure eindeutig hervor.

Über die Testung dieser Verbindungen gegen pathogene Pilze wird an anderer Stelle berichtet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino-crotonsäure:* 100 g *Hippursäure* werden mit 35 g frisch entwässertem Natriumacetat verrieben und mit 200 ccm dest. Acetanhydrid versetzt. In das eisgekühlte Reaktionsgemisch destilliert man aus einer Mischung von 125 ccm Paraldehyd und 1 ccm konz. Schwefelsäure ca. 100 ccm *Acetaldehyd* ein und erwärmt danach unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn. unter Rückfluß auf 55–60°. Man läßt 12 Stdn. stehen, destilliert weitere 100 ccm *Acetaldehyd* ein, erwärmt erneut 2½ Stdn. auf 55–60°, kühlt ab und gießt unter Rühren in 2 l kaltes Wasser. Der Niederschlag wird mit viel Wasser gewaschen. Ausb. 92 g (85% d. Th.). Aus Methanol Nadeln vom Schmp. 93–96° (Lit.<sup>5)</sup>: 95–96°).

*Methylester der  $\alpha$ -Benzamino-crotonsäure:* Die Lösung von 4 g  *$\alpha$ -Benzamino-crotonsäure*<sup>5)</sup> in 8 ccm 2*n* NaOH wird bei 40° mit 5.2 ccm *Dimethylsulfat* in 3–4 Portionen versetzt. Bei kräftigem Schütteln beginnt sich der Ester nach 20 Min. in feinen Nadeln abzuschcheiden.

Man läßt über Nacht stehen, saugt ab, behandelt den Niederschlag mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, wäscht mit Wasser nach, trocknet und kristallisiert aus viel Petroläther um. Ausb. 2.5 g (58% d. Th.), Schmp. 80°.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N (219.2) Ber. C 65.75 H 5.98 N 6.39 Gef. C 65.59 H 6.26 N 6.41

*Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -chlor-crotonsäure (I):* a) In die Lösung von 10 g *Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino-crotonsäure* in 100 ccm Chloroform<sup>\*)</sup>, die mit 3 g gefälltem CaCO<sub>3</sub> versetzt ist, wird unter Eiskühlung während 30 Min. langsam *Chlor* eingeleitet. Nach Filtrieren und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. bei höchstens 25° wird der verbleibende Rückstand mit 7 ccm Acetanhydrid kurz auf 80–90° erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich *I* kristallin ab. Umkristallisation aus Acetanhydrid oder Benzol/Petroläther. Ausb. 2.48 g (21% d. Th.), Schmp. 127°.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl (221.6) Ber. C 59.62 H 3.64 N 6.32 Cl 16.00  
 Gef. C 59.29 H 3.46 N 6.30 Cl 16.16

\*) Bei der Halogenierung der Azlactone ist auf die Alkoholfreiheit des Chloroforms zu achten, da sonst infolge Alkoholyse Ester als Nebenprodukte entstehen. Das Chloroform soll jedoch feucht sein.

b) 1 g VI wird mit 3 ccm Acetanhydrid versetzt und im siedenden Wasserbad bis zur Auflösung erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich große Kristalle ab. Ausb. 750 mg (81% d. Th.).

I läßt sich aus VI außerdem unter der Einwirkung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{POCl}_3$  oder Acylchloriden in ungefähr 80-proz. Ausbeute darstellen.

*Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure (III):* a) Analog I, a). Die Chlorierung wird bei Raumtemp. ausgeführt. Ausb. 38% d. Th.; gelbe Nadeln, Schmp. 176°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$  (283.7) Ber. C 67.73 H 3.55 N 4.94 Cl 12.49  
Gef. C 68.05 H 3.54 N 4.63 Cl 12.42

b) Analog I, b); Ausb. 87% d. Th.

*Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -brom-crotonsäure (II):* a) Die Lösung von 7 g *Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino-crotonsäure* in 40 ccm Chloroform wird bei 40° nach Zugabe von 3 g  $\text{CaCO}_3$  mit einer Lösung von 2 ccm *Brom* in 10 ccm Chloroform im Maße der Entfärbung unter Rühren versetzt. Aufarbeitung wie unter I, a). Ausb. 2.48 g (25% d. Th.); Schmp. 154°.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{NBr}$  (266.1) Ber. C 49.65 H 3.03 N 5.27 Br 30.03  
Gef. C 49.55 H 2.83 N 5.23 Br 30.00

b) Analog I, b); Ausb. 90% d. Th.

*Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -brom-zimtsäure (IV):* a) 5 g *Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure* werden in 50 ccm Chloroform gelöst und mit 3 g  $\text{CaCO}_3$  versetzt. Dazu gibt man unter Rühren bei 50–60° im Quarzgefäß bei gleichzeitiger UV-Bestrahlung tropfenweise während 45 Min. eine Lösung von 3.8 g *Brom* in 10 ccm Chloroform. Aufarbeitung wie unter I, a). Ausb. 2.4 g (36% d. Th.), gelbe Nadeln, Schmp. 172°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr}$  (328.2) Ber. C 58.55 H 3.07 N 4.27 Br 24.35  
Gef. C 58.10 H 3.44 N 3.93 Br 24.03

b) Analog I, b); Ausb. 90% d. Th.

*Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino- $\alpha,\beta$ -dichlor-buttersäure (V):* In die eisgekühlte Lösung von 6 g *Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino-crotonsäure* in 50 ccm Chloroform, die mit 2 g  $\text{CaCO}_3$  versetzt ist, wird 20 Min. lang ein mäßiger *Chlor*-Strom (3 Blasen pro Sek. bei 4 mm Rohrdurchmesser) eingeleitet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel bei höchstens 25° i. Vak. abdestilliert, der Rückstand, ein grünliches Öl, mit Petroläther überschichtet und zur Kristallisation angerieben. Die farblose Abscheidung wird schnell abgesaugt und aus Petroläther (Sdp. 40–60°) umkristallisiert. Farblose Prismen, die an der Luft langsam zerfließen und bei ca. 72–76° unter Zersetzung schmelzen. Ausb. 4.2 g (51% d. Th.).

Zur Analyse wurde ca. 1 g frisch dargestellte Substanz genau gewogen, in 100 ccm kaltes Wasser eingetragen und 14 Tage unter gelegentlichem Umschütteln des verschlossenen Kolbens stehen gelassen. Der gebildete Chlorwasserstoff wurde maßanalytisch ermittelt. Der in Wasser unlösliche Anteil wurde durch Misch-Schmelzpunkt als  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -chlor-crotonsäure (VI) identifiziert.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}_2$  (258.1) Ber. HCl 14.12 Gef. HCl 14.35, 14.13

*$\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -chlor-crotonsäure (VI):* a) 0.5 g I werden gepulvert und mit 10 ccm einer kalt gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und etwas festem Hydrogencarbonat versetzt. Nach 48 Stdn. wird die Lösung filtriert und angesäuert. Der Niederschlag wird aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 130 mg (24% d. Th.), Schmp. 186° (Zers.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NCl}$  (239.7) Ber. C 55.12 H 4.21 N 5.85 Cl 14.79  
Gef. C 54.85 H 4.12 N 5.69 Cl 14.58

b) In die eiskühlte Lösung von 10 g  $\alpha$ -Benzamino-crotonsäure in 200 ccm Eisessig wird während 25 Min. langsam Chlor eingeleitet, das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand in Hydrogencarbonatlösung aufgenommen. Der beim Ansäuern der Lösung entstehende Niederschlag wird aus 70-proz. Essigsäure umkristallisiert. Ausb. 1.38 g (12 % d. Th.).

c) 6 g Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino-crotonsäure werden, wie unter I, a) beschrieben, chloriert. Der Destillationsrückstand wird mit 150 ccm Wasser versetzt und durch kräftiges Rühren und langsames Erwärmen im Wasserbad in Lösung gebracht. Man filtriert heiß von ausgeschiedenem Harz ab und läßt langsam abkühlen, wobei Kristallabscheidung erfolgt. Ausb. 2.3 g (30 % d. Th.).

$\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure (VIII): a) 2 g III werden in 50 ccm 2n NaOH durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Die durch Ansäuern der Lösung mit 2n HCl abgeschiedene Säure wird in Hydrogencarbonatlösung aufgenommen, mit Salzsäure gefällt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.55 g (26 % d. Th.), Schmp. 170° (Zers.).

$C_{16}H_{12}O_3NCl$  (301.7) Ber. C 63.69 H 4.01 N 4.64 Gef. C 63.38 H 4.14 N 4.76

b) Analog VI, b). Ansatz 10 g  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure in 400 ccm Eisessig. Ausb. 1.58 g (14 % d. Th.).

$\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -brom-crotonsäure (VII): a) Analog VI, a). Ausb. 43 % d. Th., Schmp. 174° (Zers.).

$C_{11}H_{10}O_3NBr$  (284.1) Ber. C 46.50 H 3.55 N 4.93 Br 28.13

Gef. C 46.28 H 3.33 N 4.98 Br 28.13

b) Zu der Lösung von 2.5 g  $\alpha$ -Benzamino-crotonsäure in 50 ccm Eisessig läßt man eine Lösung von 0.8 ccm Brom in 10 ccm Eisessig zutropfen, dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab und nimmt den Rückstand in Hydrogencarbonatlösung auf. Den durch Ansäuern der Lösung erhaltenen Niederschlag kristallisiert man aus Eisessig um. Ausb. 350 mg (10 % d. Th.).

c) Zu einer auf 40° erwärmten Lösung von 7 g Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino-crotonsäure in 40 ccm Chloroform gibt man tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 2 ccm Brom in 10 ccm Chloroform im Maße der Entfärbung, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und versetzt den rotbraunen Rückstand mit 140 ccm Wasser und soviel festem Hydrogencarbonat, daß nach 24 Stdn. noch alkalische Reaktion vorherrscht. Nach Filtration wird die Lösung angesäuert und der entstandene Niederschlag aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 3.8 g (36 % d. Th.).

$\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -brom-zimtsäure (IX): a) Analog VIII, a). Ansatz 6.6 g Azlacton IV in 150 ccm 2n NaOH. Ausb. 2.8 g (40 % d. Th.), Schmp. 186° (Zers.).

$C_{16}H_{12}O_3NBr$  (346.2) Ber. C 55.51 H 3.50 N 4.05 Br 23.09

Gef. C 55.53 H 3.89 N 3.63 Br 23.20

b) Analog VII, b). Ansatz 12.5 g  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure in 300 ccm Eisessig, 8 g Brom in 50 ccm Eisessig, Temp. 35°. Ausb. 3.25 g (20 % d. Th.).

c) Analog VII, b). Ansatz 10 g Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure in 30 ccm 90-proz. Essigsäure, 8 g Brom in 25 ccm Eisessig, Temp. 40–60°, UV-Bestrahlung. Ausb. 8.3 g (59 % d. Th.).

Hydrolyt. Abbau von IX zu Benzamid, Benzoylcarbinol und Phenylelessigsäure: 2.5 g Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -brom-zimtsäure werden in einem Gemisch von 100 ccm Eisessig und 10 ccm konz. Salzsäure 5 Stdn. gekocht. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit Äther ausgezogen. Der in Äther schwerlösliche Anteil wird aus Wasser umkristallisiert, Schmp. 126–128°. Der Misch-Schmp. mit Benzamid ist ohne Depression. Die Ätherlösung wird mit  $NaHCO_3$ -Lösung ausgeschüttelt; sie hinterläßt einen Rückstand, der

nach dem Umkristallisieren aus Wasser und Trocknen bei 86° schmilzt und mit Benzoylcarbinol keine Depression gibt. Aus dem Ätherextrakt der angesäuerten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung erhält man Kristalle vom Schmp. 78°, die den charakteristischen Geruch der Phenyllessigsäure haben und mit dieser keine Schmp.-Depression geben.

*Methylester der  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -chlor-crotonsäure (X):* a) 100 mg I, fein gepulvert, werden in 10 ccm  $\frac{1}{4}n$  methanol. NaOH bei Raumtemp. gelöst. Nach Zugabe von 30 ccm Wasser entsteht ein Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser alkalifrei gewaschen, in heißem Methanol gelöst und durch Wasserzusatz bis zur beginnenden Trübung wieder abgeschieden wird. Ausb. 70 mg (61 % d. Th.), Schmp. 140°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NCl}$  (253.7) Ber. C 56.81 H 4.77 N 5.52 Cl 13.97  
Gef. C 56.81 H 4.65 N 5.51 Cl 14.16

b) In die eisgekühlte Lösung von 5 g *Methylester der  $\alpha$ -Benzamino-crotonsäure* in 50 ccm Chloroform wird während 25 Min. langsam *Chlor* eingeleitet. Aus dem nach der Vakuumdestillation verbleibenden Rückstand erhält man X durch Umkristallisation aus 80–90-proz. Methanol in langen Nadeln. Ausb. 2.95 g (51 % d. Th.).

*Methylester der  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -brom-crotonsäure (XI):* a) Die Lösung von 1.7 g II in 250 ccm Methanol wird zum Sieden erhitzt, mit  $n/10$  methanol. NaOH schwach alkalisch gemacht und nach ca. 1 Min. mit 500 ccm warmem Wasser versetzt. Umkristallisation aus wäbr. Methanol. Ausb. 1.3 g (68 % d. Th.), Schmp. 151°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NBr}$  (298.1) Ber. C 48.34 H 4.06 N 4.70 Gef. C 48.03 H 3.86 N 4.70

b) Die eisgekühlte Lösung von 2 g *Methylester der  $\alpha$ -Benzamino-crotonsäure* in 25 ccm Chloroform wird unter Rühren mit einer Lösung von 0.45 ccm *Brom* in 10 ccm Chloroform tropfenweise versetzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand aus 80-proz. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.45 g (53 % d. Th.).

*Äthylester der  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -chlor-crotonsäure (XII):* Analog X, a). Ansatz 100 mg I, 10 ccm  $n/10$  äthanol. NaOH von 0°, 50 ccm Wasser. Umkristallisation aus wäbr. Äthanol. Ausb. 63 mg (52 % d. Th.), Schmp. 94°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NCl}$  (267.7) Ber. C 58.33 H 5.28 N 5.24 Gef. C 58.83 H 5.50 N 5.42

*Äthylester der  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -brom-crotonsäure (XIII):* Analog XI, a). Ansatz 2 g II, 40 ccm Äthanol,  $n/10$  äthanol. NaOH, 100 ccm Wasser. Umkristallisation aus wäbr. Äthanol. Ausb. 1.5 g (64 % d. Th.), Schmp. 115°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NBr}$  (312.2) Ber. C 50.01 H 4.52 N 4.49 Gef. C 49.73 H 4.58 N 4.31

*Methylester der  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure (XIV):* a) Analog XI, a). Ansatz 2.9 g III, 2–3 Min. zum Sieden erhitzt. Ausb. 2.75 g (86 % d. Th.), Schmp. 167°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NCl}$  (315.7) Ber. C 64.67 H 4.47 N 4.44 Cl 11.23  
Gef. C 64.19 H 4.40 N 4.16 Cl 11.22

b) Analog X, b). In eine Lösung von 10 g *Methylester der  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure* in 100 ccm Chloroform wird 2 Stdn. bei Raumtemp. ein mäßiger *Chlor*-Strom geleitet. Ausb. 7.5 g (67 % d. Th.).

*Methylester der  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -brom-zimtsäure (XV):* a) Analog XI, a). Ansatz 6.6 g IV Ausb. 6.5 g (90 % d. Th.), Schmp. 141°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NBr}$  (360.2) Ber. C 56.68 H 3.92 N 3.89 Br 22.19  
Gef. C 56.20 H 3.88 N 3.45 Br 21.98

b) Analog XI, b). Ansatz 20 g *Methylester der  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure* in 150 ccm Chloroform, 4.5 ccm *Brom* in 50 ccm Chloroform bei Raumtemp.; Ausb. 18 g (70 % d. Th.).

*Äthylester der  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure (XVI)*: a) Analog XI, a). Ansatz 2.8 g *III*, unter Verwendung von *Äthanol*. Ausb. 2.7 g (82 % d. Th.), Schmp. 110°.

$C_{18}H_{16}O_3NCl$  (329.8) Ber. C 65.55 H 4.89 N 4.24 Cl 10.75

Gef. C 65.08 H 5.03 N 4.08 Cl 10.99

b) Analog X, b). In eine Lösung von 10 g *Äthylester der  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure* in 100 ccm Chloroform wird 2 Stdn. bei Raumtemp. ein mäßiger *Chlor*-Strom geleitet. Ausb. 6.8 g (60 % d. Th.).

*Äthylester der  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -brom-zimtsäure (XVII)*: a) Analog XI, a). Ansatz 6.6 g *IV*, unter Verwendung von *Äthanol*. Ausb. 6.2 g (82 % d. Th.), Schmp. 112°.

$C_{18}H_{16}O_3NBr$  (374.2) Ber. C 57.77 H 4.31 N 3.75 Br 21.36

Gef. C 57.73 H 4.43 N 3.51 Br 21.23

b) Analog XI, b). Aus 20 g *Äthylester der  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure* in 150 ccm Chloroform und 4.5 ccm *Brom* in 50 ccm Chloroform bei Raumtemp.; Ausb. 16 g (63 % d. Th.).

*Methylester der 2-Phenyl-5-methyl-oxazol-carbonsäure-(4) (XVIII)*: 600 mg *X* oder *XI* werden mit 900 mg wasserfreiem Natriumacetat verrieben und im Einschlußrohr mit 10 ccm Eisessig 2½ Stdn. auf 160—165° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit insgesamt 200 ccm Äther mehrmals digeriert. Nach Filtration des Äther-Eisessig-Gemisches destilliert man die Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisiert den Rückstand aus wäbr. Äthanol um. Weitere Umkristallisation aus Petroläther. Ausbeute bei *X* 120 mg (23 % d. Th.), bei *XI* 230 mg (53 % d. Th.), Schmp. 94°.

$C_{12}H_{11}O_3N$  (217.2) Ber. C 66.35 H 5.11 N 6.45 Gef. C 66.44 H 5.03 N 6.45

*Äthylester der 2.5-Diphenyl-oxazol-carbonsäure-(4) (XIX)*: a) Analog XVIII. Ansatz 4 g *XVI* oder *XVII*, 4 g entwässertes Natriumacetat, 30 ccm Eisessig, 3 Stdn. bei 160°. Ausb. aus *XVI* 1.15 g (32 % d. Th.), aus *XVII* 1.95 g (62 % d. Th.), Schmp. 101°.

$C_{18}H_{15}O_3N$  (293.3) Ber. C 73.70 H 5.15 N 4.77 Gef. C 73.90 H 5.14 N 4.69

Führt man die Reaktion bei 190° durch und destilliert das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf, so scheidet sich bei guter Kühlung 2.5-Diphenyl-oxazol<sup>9)</sup> im Kühler ab, während man in der Vorlage geringe Mengen von 2-Methyl-5-phenyl-oxazol<sup>10)</sup> findet.

b) 2 g *XVI* oder *XVII* werden mit 3 g Silberfluorid und 6 g Silikagel innig vermischt und 1 Min. lang auf 140° erhitzt. Die pulvrige Masse wird mit Äther extrahiert, der Äther i. Vak. verdampft und der Rückstand aus wäbr. Methanol umkristallisiert. Ausbeute aus *XVI* 0.85 g (48 % d. Th.), aus *XVII* 1.32 g (84 % d. Th.).

*2-Phenyl-5-methyl-oxazol-carbonsäure-(4) (XX)*: 500 mg *XVIII* werden mit 80 ccm *n* NaOH 25 Min. unter Rückfluß gekocht. Die heiß filtrierte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert. Die zunächst entstehende Emulsion kristallisiert allmählich. Aus viel Petroläther umkristallisiert, erhält man 400 mg (85 % d. Th.) vom Schmp. 180—181°.

$C_{11}H_9O_3N$  (203.2) Ber. C 65.02 H 4.47 N 6.89 Gef. C 65.02 H 4.49 N 6.73

Zur Decarboxylierung wird 1 g *XX* mit 2 g Silikagel und 1 g MgO im Einschlußrohr 2 Stdn. auf 200° erhitzt. Durch Wasserdampfdestillation erhält man 2-Phenyl-5-methyl-oxazol<sup>8)</sup>. Ausb. 370 mg (47 % d. Th.).

2.5-Diphenyl-oxazol-carbonsäure-(4) (XXI): Analog XX. Ansatz 2 g XIX, 100 ccm 2*n* NaOH. Aus Benzol umkristallisiert: Ausb. 1.1 g (61 % d. Th.), Schmp. 190°.

$C_{16}H_{11}O_3N$  (265.3) Ber. C 72.43 H 4.18 N 5.28 Gef. C 72.15 H 4.41 N 5.38

Decarboxylierung zu 2.5-Diphenyl-oxazol<sup>9)</sup> mit 1 g XXI analog XX. Ausb. 0.38 g (45 % d. Th.).

Hydrobromid des Azlactons der  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure (XXII): a) Führt man die unter IVa angegebene Bromierung in Chloroform ohne Zusatz von  $CaCO_3$  durch, so scheidet sich noch während der Bromzugabe ein tiefgelbes Produkt aus. Es wird abgesaugt und mit trockenem Chloroform gründlich nachgewaschen, wobei der Niederschlag ständig chloroformfeucht zu halten und unter Chloroform aufzubewahren ist. Aus 5 g Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure erhält man 2 g (30 % d. Th.), Schmp. 150–153° (Zers.). Unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther, Petroläther; löslich in Methanol, Äthanol, Eisessig unter Zerfall in HBr und Azlacton.

$C_{16}H_{11}O_2N \cdot HBr$  (330.2) Ber. HBr 24.51 Gef. HBr 24.9, 25.2

b) In die Lösung des Azlactons der  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure in trockenem Chloroform leitet man einen bromfreien HBr-Strom ein. Nach einigen Minuten fällt XXII aus. Ausbeute 65 % d. Th.

Hydrobromid des Azlactons der  $\alpha$ -Benzamino-3.4-methylenedioxy-zimtsäure (XXIII): a) Eine Lösung von 5 g Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino-3.4-methylenedioxy-zimtsäure in 150 ccm trockenem Chloroform wird bei ca. 35° mit einer Lösung von 2.2 ccm Brom in 20 ccm trockenem Chloroform im Laufe einer Stunde unter UV-Bestrahlung versetzt. Nach 4–5 Stdn. wird der abgeschiedene Niederschlag abgesaugt und mit trockenem Chloroform gewaschen. Ausb. 2.2 g (35 % d. Th.), dunkelrote Kristalle, Schmp. 175–185° (Zers.). Löslichkeitseigenschaften wie XXII.

$C_{17}H_{11}O_4N \cdot HBr$  (374.2) Ber. C 54.56 H 3.23 N 3.75 Br 21.36  
Gef. C 54.69 H 3.25 N 3.79 Br 21.21

b) Analog XXII, b). Ausb. 70 % d. Th.

Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -brom-3.4-methylenedioxy-zimtsäure (XXIV): Die Mutterlauge XXIIIa wird i. Vak. eingedampft und der verbleibende Rückstand aus 5 ccm Acetanhydrid umkristallisiert. Die weitere Umkristallisation aus Benzol ergibt 1.3 g (21 % d. Th.) gelbe Nadeln. Schmp. 216°.

$C_{17}H_{10}O_4NBr$  (372.2) Ber. C 54.85 H 2.70 N 3.77 Br 21.47  
Gef. C 55.31 H 2.66 N 3.92 Br 22.42

Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -chlor-3.4-methylenedioxy-zimtsäure (XXV): In die Lösung von 10 g Azlacton der  $\alpha$ -Benzamino-3.4-methylenedioxy-zimtsäure in 300 ccm Chloroform wird bei ca. 40° während 50 Min. langsam Chlor eingeleitet. Der nach Vakuumdestillation verbleibende Rückstand liefert aus Benzol gelbe Nadeln vom Schmp. 221°; Ausb. 6.3 g (57 % d. Th.).

$C_{17}H_{10}O_4NCl$  (327.7) Ber. C 62.31 H 3.08 N 4.27 Cl 10.82  
Gef. C 62.27 H 3.04 N 4.21 Cl 10.82

$\alpha$ -Phthalimido-zimtsäure: In die Schmelze von 5.2 g Phthalimidoessigsäurechlorid werden bei 100° portionsweise 5.8 g phthalimidoessigsäures Natrium unter Rühren eingetragen, wobei die entstehende brockige Masse ständig zerkleinert wird. Man hält 15 Min. bei der Temp., läßt abkühlen, pulverisiert und trägt nach weiterem ½ stdg. Erhitzen die wieder abgekühlte Masse in Wasser ein. Man saugt ab, wäscht gut mit Wasser nach und trocknet das Anhydrid der Phthalimidoessigsäure schnell durch Aufstreichen auf Ton. Ausb. 6.7 g (75 % d. Th.).

4.15 g des so erhaltenen Anhydrids werden mit 2 g phthalimidoessigsäurem Natrium und 5 ccm Benzaldehyd 8 Stdn. unter Rückfluß auf 180° erhitzt. Durch anschließende Vakuumdestillation und Wasserdampfdestillation des Rückstandes entfernt man den überschüssigen Benzaldehyd. Der wasserunlösliche Rückstand der Wasserdampfdestillation wird mit 50 ccm 2*n* NaOH 30 Min. auf 40–50° erwärmt. Man kühlt ab und entfernt harzige Nebenprodukte durch Filtration. Durch Ansäuern des Filtrates erhält man ein Gemisch von  $\alpha$ -Phthalimidozimtsäure und Phthalimidoessigsäure. Auf Grund der geringeren Löslichkeit der  $\alpha$ -Phthalimidozimtsäure in Wasser gelingt die Trennung der beiden Säuren durch fraktionierte Umkristallisation. Weitere Umkristallisation aus wäbr. Methanol. Ausb. 0.51 g (16 % d. Th.), Schmp. 250° (Zers.).

$C_{17}H_{11}O_4N$  (293.3) Ber. C 69.61 H 3.78 N 4.77 Gef. C 69.58 H 3.70 N 4.86

*Methylester der  $\alpha$ -[N-Methyl-benzamino]-zimtsäure (XXVI):* 6 g *Methylester der  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure* werden mit 100 ccm absol. Methanol, 3 g frisch geglühtem Natriumcarbonat und 3 ccm *Methyljodid* 20 Stdn. unter Rückfluß bei Feuchtigkeitsausschluß erhitzt, wobei nach etwa 10stdg. Erwärmung weitere 3 ccm *Methyljodid* zugegeben werden. Nach Filtration dampft man das Lösungsmittel i. Vak. ab. Die mit Kohle gereinigte Lösung des Rückstandes in 70 ccm Äthanol läßt man im Laufe von 14 Tagen eindunsten. Aus dem Kristallgemisch können die großen, prismenförmigen Kristalle von XXVI von den feinen Nadeln des  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäureesters manuell getrennt werden. Umkristallisation aus Methanol. Ausb. 2.1 g (33 % d. Th.), Schmp. 109°.

$C_{18}H_{17}O_3N$  (295.3) Ber. C 73.20 H 5.81 N 4.74 Gef. C 73.12 H 5.91 N 4.77

*Äthylester der  $\alpha$ -[N-Methyl-benzamino]- $\beta$ -brom-zimtsäure (XXVII):* Analog XXVI mit 5 g XVII. Der Rückstand der Vakuumdestillation wird in wenig Äthanol gelöst. Durch tropfenweise Zugabe von Wasser zur erkalteten Lösung und Anreiben wird die Kristallisation eingeleitet. Ausb. 3.75 g (72 % d. Th.), Schmp. 98°.

$C_{19}H_{18}O_3NBr$  (388.3) Ber. C 58.76 H 4.67 N 3.61 Gef. C 58.44 H 4.73 N 3.29

*$\alpha$ -[N-Methyl-benzamino]-zimtsäure (XXVIII):* 3 g XXVI werden in 50 ccm 2*n* NaOH 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die kalte, filtrierte Lösung wird mit HCl angesäuert. Der aus 80-proz. Essigsäure umkristallisierte Niederschlag enthält 1 Mol. Kristallwasser. Ausb. 2.5 g (87 % d. Th.), Schmp. 106–107° (Zers.).

$C_{17}H_{15}O_3N \cdot H_2O$  (281.3) Ber. C 68.21 H 5.73 N 4.68 Gef. C 68.45 H 5.68 N 4.68

*$\alpha$ -[N-Methyl-benzamino]- $\beta$ -brom-zimtsäure (XXIX):* Analog XXVIII aus 1 g XXVII, die mit 75 ccm 2*n* NaOH ca. 40 Min. gekocht werden. Ausb. 0.75 g (81 % d. Th.), Schmp. 168° (Zers.).

$C_{17}H_{14}O_3NBr$  (360.2) Ber. C 56.68 H 3.92 N 3.89 Br 22.19  
Gef. C 56.33 H 4.00 N 3.74 Br 22.48

*$\alpha$ -[N-Methyl-benzamino]- $\beta$ -chlor-zimtsäure (XXX):* In die eisgekühlte, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknete Lösung von 1.5 g XXVIII in 100 ccm Chloroform wird während 30 Min. langsam Chlor eingeleitet. Der Rückstand der Vakuumdestillation wird 2–3 Stdn. mit Hydrogencarbonatlösung digeriert, die Lösung wird darauf filtriert, angesäuert und der Niederschlag aus 80-proz. Essigsäure umkristallisiert. Ausb. 120 mg (7 % d. Th.), Schmp. 149°.

$C_{17}H_{14}O_3NCl$  (315.7) Ber. C 64.67 H 4.47 N 4.44 Cl 11.23  
Gef. C 64.72 H 4.47 N 4.28 Cl 11.40

*2-[N-Methyl-benzamino]-3-chlor-indon (XXXI):* 350 mg XXX werden mit 6 ccm 2-proz. Oleum 30–40 Stdn. bei Raumtemp. unter gelegentlichem Schütteln stehen gelassen. Die

dunkelrote Lösung wird auf Eis gegossen, der rotbraune Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Hydrogencarbonatlösung digeriert; das darin unlösliche *XXXI* wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 205 mg (62 % d. Th.). Orangerote Nadeln, Schmp. 95°.

$C_{17}H_{12}O_2NCl$  (297.7) Ber. C 68.58 H 4.07 N 4.71 Br 11.91  
Gef. C 68.21 H 4.46 N 4.84 Br 11.87

2-[*N*-Methyl-benzamino]-3-brom-indon (*XXXII*): Analog *XXXI*, Ansatz 400 mg *XXIX*. Ausb. 250 mg (66 % d. Th.), Schmp. 122°.

$C_{17}H_{12}O_2NBr$  (342.2) Ber. C 59.64 H 3.54 N 4.10 Br 23.36  
Gef. C 59.55 H 3.61 N 3.97 Br 23.73

ROBERT PFLEGER und HANS VOGT<sup>1)</sup>

Über  $\alpha$ -Acylamino-acrylsäuren, II<sup>2)</sup>

## ÜBER DIE BROMIERUNG DER $\alpha$ -ACETAMINO-ZIMTSÄURE UND EINIGER IHRER DERIVATE

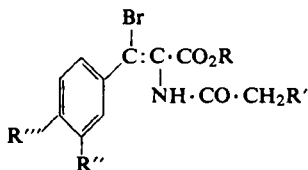
Aus dem Chemischen Institut der Hochschule Bamberg

(Eingegangen am 9. April 1957)

Bei der Bromierung der  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäure, ihres Azlactons und ihrer Ester wird der an der Kohlenstoffdoppelbindung befindliche Wasserstoff durch Brom substituiert. Bei der Säure und ihrem Azlacton werden außerdem Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Brom ersetzt. Gleiches Verhalten zeigen verschiedene substituierte  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäuren.

Die Einwirkung von Brom auf  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure, ihre Ester und ihr Azlacton führt, wie in der I. Mitteil.<sup>2)</sup> gezeigt wurde, zu Monobromprodukten, in denen der Wasserstoff an der Kohlenstoffdoppelbindung durch Brom ersetzt ist. Gleiches Verhalten zeigen die Ester der analogen  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäure, während überraschenderweise die Säure selbst und ihr Azlacton höher bromierte, beständige Verbindungen geben. Ebenso verhalten sich  $\alpha$ -Phenacetamino-zimtsäure,  $\alpha$ -Acetamino-4-nitrozimtsäure und  $\alpha$ -Acetamino-3-methoxy-4-acetoxy-zimtsäure sowie ihre Azlactone.

Aus den Estern werden — ohne Abhängigkeit von Lösungsmittel und Belichtung — auch bei Bromüberschuß  $\alpha$ -Acylamino- $\beta$ -brom-zimtsäureester (I, II, IV, VI) erhalten.



- I:  $R = CH_3$ ,  $R' = R'' = R''' = H$   
 II:  $R = C_2H_5$ ,  $R' = R'' = R''' = H$   
 III:  $R = R' = R'' = R''' = H$   
 IV:  $R = CH_3$ ,  $R' = C_6H_5$ ,  $R'' = R''' = H$   
 V:  $R = R'' = R''' = H$ ,  $R' = C_6H_5$   
 VI:  $R = C_2H_5$ ,  $R' = R'' = H$ ,  $R''' = NO_2$   
 VII:  $R = CH_3$ ,  $R' = H$ ,  $R'' = OCH_3$ ,  $R''' = OCOCH_3$   
 VIII:  $R = R' = H$ ,  $R'' = OCH_3$ ,  $R''' = OCOCH_3$

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertat. H. VOGT, Univ. Erlangen 1952.

<sup>2)</sup> I. Mitteil.: Chem. Ber. 90, 1455 [1957], vorstehend.