

ROBERT PFLEGER und GERHARD MARKERT¹⁾

Über α -Acylamino-acrylsäuren, IV²⁾

DER EINFLUSS DES LÖSUNGSMITTELS UND DES AN DER
KOHLENSTOFF-DOPPELBINDUNG STEHENDEN HALOGENS
AUF DIE HALOGENIERUNG DER METHYLGRUPPEN
DER α -ACETAMINO-ZIMTSÄURE-
UND DER α -*p*-TOLUYLAMINO-ZIMTSÄURE-AZLACTONE

Aus dem Chemischen Institut der Hochschule Bamberg

(Eingegangen am 9. April 1957)

Bei der Halogenierung des 2-Methyl-4-benzal-oxazolons-(5) in Acetanhydrid oder Tetrachlorkohlenstoff werden, anders als in Eisessig, nur Wasserstoffatome der Methylgruppe ersetzt. Im Gegensatz zum nicht bromierbaren 2-*p*-Tolyl-4-benzal-oxazolon-(5) werden im 2-*p*-Tolyl-4-[α -brom-benzal]-oxazolon-(5) beim Bromieren Wasserstoffatome der Methylgruppe substituiert, in Acetanhydrid im wesentlichen nur ein Wasserstoffatom, in Tetrachlorkohlenstoff zwei Wasserstoffatome. Der Ersatz des Wasserstoffatoms an der 4-ständigen Methylengruppe durch Brom führt auch beim 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5) zu einer weiteren Aktivierung der Methylgruppe, so daß diese einer Perbromierung zugänglich wird.

Bei der Chlorierung des Azlactons der α -Acetamino-zimtsäure in Eisessig-Acetanhydrid entsteht das 2-Trichlormethyl-4-chlor-4-[α -chlor- α -acetoxy-benzyl]-oxazolon-(5)²⁾, in reinem Acetanhydrid erhält man dagegen ein Azlacton (I), das sich zu einer Dichloracetamino-zimtsäure (II) aufspalten läßt. Aus der Mutterlauge des Reaktionsgemisches kann man eine Monochloracetamino-zimtsäure (III) gewinnen. Diese Säuren sind nicht identisch mit der α -Chloracetamino- β -chlor-zimtsäure bzw. der α -Acetamino- β -chlor-zimtsäure²⁾. Während aus diesen Säuren beim hydrolytischen Abbau Phenylessigsäure entsteht, bildet sich aus II und III Phenylbrenztraubensäure³⁾. Daraus ergibt sich, daß bei der Chlorierung in Acetanhydrid weder kernständige Wasserstoffatome noch der Wasserstoff an der Kohlenstoffdoppelbindung substituiert werden. Das Auftreten von Dichloressigsäure beim hydrolytischen Abbau von II liefert den unmittelbaren Beweis dafür, daß es sich bei II um die α -Dichloracetamino-zimtsäure handelt. Analog ergibt sich für III die Struktur der α -Chloracetamino-zimtsäure.

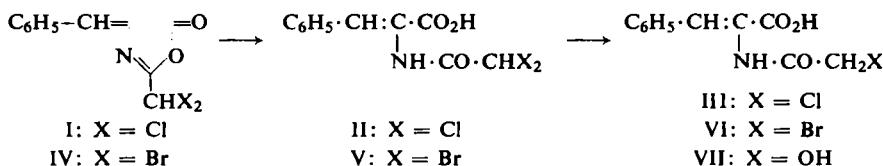
Bei der Chlorierung des Azlactons der α -Acetamino-zimtsäure, des 2-Methyl-4-benzal-oxazolons-(5), in reinem Acetanhydrid wird demnach nur die Methylgruppe chloriert. Das gleiche Verhalten zeigt dieses Oxazolon gegenüber Brom, wenn Acetanhydrid, Tetrachlorkohlenstoff oder Acetanhydrid-Essigsäure-Gemische mit weniger als 60 % Essigsäure als Lösungsmittel dienen. Stets wird das 2-Dibrommethyl-4-benzal-oxazolon-(5) (IV) erhalten, das in siedender verd. Essigsäure zu α -Dibrom-

1) Auszug aus der Dissertation. G. MARKERT, Univ. Erlangen 1956.

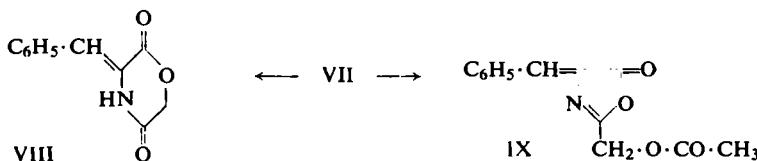
2) III. Mitteil.: R. PFLEGER und A. SAUTER, Chem. Ber. 90, 1475 [1957], vorstehend.

3) R. PFLEGER und M. v. STRANDTMANN, Chem. Ber. 90, 1455 [1957].

acetamino-zimtsäure (V) aufgespalten werden kann. Durch Reduktion mit Dithionit erhält man hieraus die α -Bromacetamino-zimtsäure (VI).



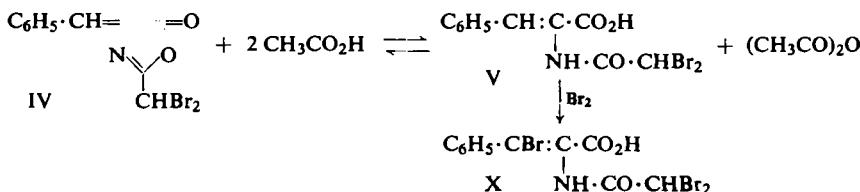
Das Bromatom von VI wird durch Alkalibehandlung leicht gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht. Die dabei entstehende α -Hydroxyacetamino-zimtsäure (VII) verliert beim Schmelzen 1 Mol. Wasser und geht in eine neutrale Verbindung über, die infolge ihres indifferenten Verhaltens gegen Acetylchlorid nicht das Azlacton von VII, sondern nur 3-Benzal-2,5-dioxo-morpholin (VIII) sein kann. Bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf VII fällt VIII nur in geringer Menge an, es bildet sich hauptsächlich das Azlacton, das 2-Acetoxy-methyl-4-benzal-oxazolon-(5) (IX).



Bei der Bromierung der α -Acetamino-zimtsäure, ihres Azlactons und ihrer Ester werden also je nach Ausgangsmaterial bzw. Lösungsmittel verschiedene Reaktionsprodukte erhalten. Bei den Estern wird unabhängig vom Lösungsmittel ausschließlich der Wasserstoff an der Kohlenstoffdoppelbindung substituiert. Das Azlacton hingegen wird in Acetanhydrid oder Tetrachlorkohlenstoff nur an der Methylgruppe bromiert, während in Eisessig unter Spaltung des Oxazolonringes auch noch das Wasserstoffatom an der Kohlenstoffdoppelbindung durch Brom ersetzt wird. Bei der Bromierung der freien Säure in Eisessig werden außer dem β -ständigen Wasserstoffatom auch bis zu zwei Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Halogen ersetzt⁴⁾.

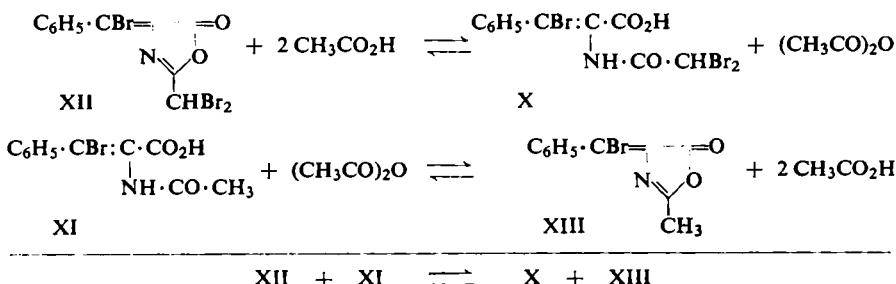
Aus dem Verhalten der Ester und des Oxazolons kann man schließen, daß die Methylgruppe nur dann bromiert wird, wenn der Oxazolonring geschlossen ist, und daß die Substitution des β -ständigen Wasserstoffs nur bei geöffnetem Oxazolonring erfolgt.

Die Bildung der α -Dibromacetamino- β -brom-zimtsäure (X) bei der Bromierung des 2-Methyl-4-benzal-oxazolons-(5)⁴⁾ in Eisessig erfolgt über das Gleichgewicht zwischen IV und V in Gegenwart von Essigsäure:



⁴⁾ R. PFLEGER und H. VOGT, Chem. Ber. 90, 1467 [1957].

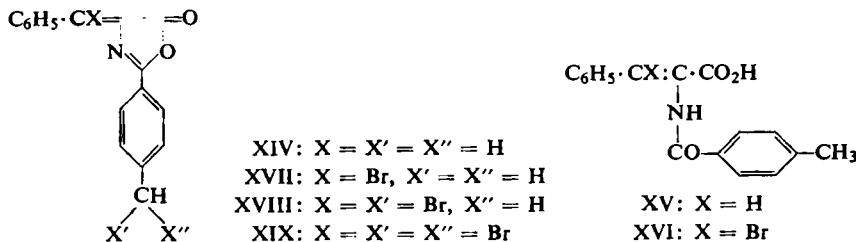
Aus der freien α -Acetamino-zimtsäure entsteht bei der Bromierung in Eisessig ebenfalls X. Nach der Primärreaktion, der Substitution des β -ständigen Wasserstoffatoms, tritt durch den dabei entstehenden Bromwasserstoff Oxazolonringschluß ein, der eine Bromierung der Methylgruppe ermöglicht. Daß in diesem Falle der Bromwasserstoff anhydridisierend wirkt, ergibt sich aus Versuchen, bei denen durch Einleiten von HBr in die Eisessiglösung von α -Acylamino-zimtsäuren Oxazolone gebildet werden. Das aus der α -Acetamino- β -brom-zimtsäure (XI) entstehende 2-Dibrom-methyl-4-[α -brom-benzal]-oxazolon-(5) (XII) steht in Gegenwart von Essigsäure mit X im Gleichgewicht. Dabei gebildetes Acetanhydrid tritt mit XI in Wechselwirkung und wird für die Bildung des 2-Methyl-4-[α -brom-benzal]-oxazolons-(5) (XIII) verbraucht.



Da XI und XII während der Bromierung laufend nachgebildet werden und XIII durch die Einwirkung von Brom dauernd verbraucht wird, verläuft die Reaktion unter Anreicherung von X.

Inwieweit der Bromierungsverlauf von der Beständigkeit des Oxazolonrings abhängig ist, wird am Verhalten der α -*p*-Tolylamino-zimtsäure (XV) deutlich, denn 2-Aryl-4-benzal-oxazolone-(5) sind beständiger als das 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5) und seine Derivate. Weiterhin wird am 2-*p*-Tolyl-4-benzal-oxazolon-(5) (XIV) der Einfluß eines zwischen Methylgruppe und Oxazolonring eingeschobenen Benzolkerns auf die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe erkennbar.

Das aus *p*-Methyl-hippursäure und Benzaldehyd dargestellte XIV lässt sich weder in Acetanhydrid noch in Tetrachlorkohlenstoff bromieren. Aus XV erhält man bei der Bromierung in Eisessig die α -*p*-Tolylamino- β -brom-zimtsäure (XVI). An höher bromierten Produkten findet man in geringer Menge bromierte Oxazolone.



Im Gegensatz zu XIV ist das aus XVI gewonnene 2-*p*-Tolyl-4-[α -brom-benzal]-oxazolon-(5) (XVII) einer weiteren Bromierung zugänglich. Aus dem in Acetanhydrid

erhaltenen Bromierungsprodukt läßt sich das 2-[*p*-Brommethyl-phenyl]-4-[α -brom-benzal]-oxazolon-(5) (XVIII) abtrennen. Die Benzyl-bromidgruppierung geht aus der leichten Verseifbarkeit des zweiten Bromatoms hervor. In Tetrachlorkohlenstoff geht die Bromierung von XVII so weit, daß man das 2-[*p*-Dibrommethyl-phenyl]-4-[α -brom-benzal]-oxazolon-(5) (XIX) erhält. In Acetanhydrid konkurriert die Bromierung des Lösungsmittels mit der Substitution des zweiten Wasserstoffatoms der Methylgruppe, so daß XIX nur in geringerer Menge entsteht.

Das tribromierte Oxazolon XIX findet sich auch in dem Gemisch, das bei der Bromierung von XV in Eisessig als Nebenprodukt anfällt. Vergleicht man diese Reaktion mit der Umsetzung der α -Acetamino-zimtsäure unter den gleichen Bedingungen, so zeigt sich, daß in beiden Fällen dieselbe Bromierungsstufe, nämlich ein Tribromprodukt, erreicht wird. Während bei XV aber die Monobromsäure XVI als Hauptprodukt und das Tribrom-azlacton XIX lediglich in geringer Menge anfällt, bildet sich bei der Bromierung der α -Acetamino-zimtsäure hauptsächlich die Tribromsäure X. Eine der Verbindung X entsprechende Tribromsäure wird aus XV nicht erhalten. Dieses unterschiedliche Verhalten erklärt sich durch die größere Beständigkeit des Oxazolonringes in den 2-Phenyl-oxazolonen, die eine Ringöffnung von XIX (analog der Reaktion XII \rightarrow X) verhindert. Während bei XII die Ringöffnung zu X den Ringschluß von XI zu XIII, das notwendiges Zwischenprodukt für die Weiterbromierung ist, im Sinne einer Umanhydridisierung ermöglicht, unterbleibt diese Aufspaltung des Ringes bei XIX, so daß infolgedessen XVI nicht zum Oxazolon geschlossen werden kann. Bei der Bromierung von XV in Eisessig werden also nur die Mengen an Oxazolonen erhalten, die durch die wasserentziehende Wirkung des Bromwasserstoffes entstehen. Im Falle der α -Acetamino-zimtsäure erfolgt dagegen die erforderliche Oxazolonsbildung hauptsächlich über das beschriebene Gleichgewicht, wobei der Bromwasserstoff anfangs durch Bildung geringer Mengen XIII diese Reaktion in Gang bringt.

Wie das Verhalten von XIV und XVII gegenüber Brom zeigt, übt ein Bromatom an der 4-ständigen Methylengruppe auf die Methylgruppe einen aktivierenden Einfluß aus, der sogar über den Benzolkern hinweg reicht. Diese Aktivierung wird auch beobachtet, wenn die Methylgruppe direkt am Oxazolonring sitzt, wie z. B. bei XIII. Während das bei der Bromierung in Acetanhydrid oder Tetrachlorkohlenstoff aus 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5) entstehende IV nicht mehr weiter bromiert werden kann, erhält man aus XII 2-Tribrommethyl-4-[α -brom-benzal]-oxazolon-(5), dessen Tribrommethylgruppe leicht durch die Isonitrilreaktion nachgewiesen werden kann.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Dichlormethyl-4-benzal-oxazolon-(5), Azlacton der α -Dichloracetamino-zimtsäure (I): In eine auf etwa 90° erwärmte Lösung von 18.7 g *Azlacton der α -Acetamino-zimtsäure* in 100 ccm Acetanhydrid wird 45 Min. lang im Sonnenlicht ein starker *Chlor*-Strom eingeleitet. Tags darauf wird das ausgefallene I abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 6.4 g (25 % d. Th.), Schmp. 158°.

C₁₁H₇O₂NCl₂ (256.1) Ber. C 51.59 H 2.76 N 5.47 Cl 27.69
Gef. C 51.13 H 2.70 N 5.09 Cl 27.50

α-Dichloracetamino-zimtsäure (II): 2.5 g I werden unter Erwärmung in Eisessig gelöst. Die Lösung wird mit soviel Wasser versetzt, bis Trübung eintritt, und anschließend 1 Stde. gekocht. Beim Eindampfen wird ein Sirup erhalten, der allmählich erstarrt. Durch Umkristallisieren aus wenig Eisessig erhält man daraus II vom Schmp. 228° (Zers.). Ausb. 2.1 g (77 % d. Th.).

$C_{11}H_9O_3NCl_2$ (274.1) Ber. C 48.20 H 3.31 N 5.11 Cl 25.87
Gef. C 48.31 H 3.43 N 4.98 Cl 25.64

Beim hydrolyt. Abbau von II durch 5 stdg. Kochen mit Essigsäure und verd. Salzsäure wurden *Phenylbrenztraubensäure* und *Dichloressigsäure* (identifiziert als Dichloracetamid) isoliert.

α-Chloracetamino-zimtsäure (III): a) Die bei der Darstellung von I anfallende Mutterlauge wird mit 100 ccm Wasser versetzt und 1 Stde. gekocht. Darauf wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand in Hydrogencarbonatlösung aufgenommen. Der aus der mit Kohle gereinigten Hydrogencarbonatlösung beim Ansäuern ausfallende Niederschlag wird mehrmals aus Wasser umkristallisiert, wobei III in langen harten Nadeln kristallisiert. Ausb. 4.2 g (18 % d. Th.), Schmp. 198° (Zers.).

$C_{11}H_{10}O_3NCl$ (239.7) Ber. C 55.12 H 4.21 N 5.85 Cl 14.79
Gef. C 55.00 H 4.29 N 5.78 Cl 14.60

b) 1.4 g II werden in 30 ccm Methanol gelöst und nach Zusatz von Raney-Nickel und 0.3 ccm Pyridin unter Normaldruck hydriert. Nach Aufnahme von 115 ccm Wasserstoff wird die filtrierte Lösung i. Vak. eingedampft und der Rückstand in wenig Wasser gelöst. III wird mit verd. Salzsäure ausgefällt und aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 198° (Zers.).

2-Dibrommethyl-4-benzal-oxazolon-(5), Azlacton der α-Dibromacetamino-zimtsäure (IV): 56 g *Azlacton der α-Acetamino-zimtsäure* werden in einem Gemisch aus je 160 ccm Eisessig und Acetanhydrid*) bei 75° im Sonnenlicht mit 32 ccm *Brom* umgesetzt. Beim Abkühlen fällt IV in gelblichen Nadeln aus, die aus Acetanhydrid umkristallisiert werden. Ausb. 41 g (40 % d. Th.), Schmp. 180°.

$C_{11}H_7O_2NBr_2$ (345.0) Ber. C 38.29 H 2.05 N 4.06 Br 46.33
Gef. C 38.31 H 1.83 N 3.90 Br 46.15

α-Dibromacetamino-zimtsäure (V): Die Lösung von 36 g IV in 180 ccm siedendem Eisessig wird allmählich mit 10 ccm Wasser versetzt, 10 Min. gekocht und darauf mit weiteren 80 ccm Wasser verdünnt. Die beim Abkühlen ausgesetzte V wird abgesaugt, bei 120° getrocknet und mit Chloroform gewaschen. Ausb. 29 g (77 % d. Th.), Schmp. 239° (Zers.).

$C_{11}H_9O_3NBr_2$ (363.0) Ber. C 36.39 H 2.50 Gef. C 36.54 H 2.59

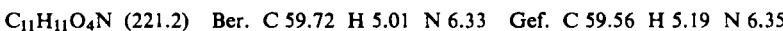
α-Bromacetamino-zimtsäure (VI): Eine Lösung von 9 g V in 100 ccm 5-proz. Ammoniak wird bei 2–3° mit 5 g Natriumdithionit in 50 ccm Wasser versetzt, 30 Min. bei Raumtemp. stehen gelassen und danach mit konz. Salzsäure angesäuert. Nach etwa 3 Stdn. ist VI ausgesunken und wird aus 40 ccm 50-proz. Essigsäure umkristallisiert. Ausb. 5 g (71 % d. Th.), Schmp. 183° (Zers.).

$C_{11}H_10O_3NBr$ (284.1) Ber. C 46.50 H 3.55 N 4.93 Br 28.13
Gef. C 46.03 H 3.73 N 4.82 Br 28.31

α-Hydroxyacetamino-zimtsäure (VII): Eine Lösung von 7 g VI in 50 ccm 20-proz. Natriumcarbonatlösung wird 15 Min. gekocht und nach dem Abkühlen mit 15 ccm konz. Salz-

*) Die Bromierung in Acetanhydrid oder in Tetrachlorkohlenstoff ergibt infolge zu großer Löslichkeit schlechtere Ausbeuten.

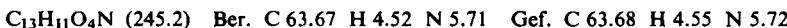
säure angesäuert. *VII* kristallisiert nur sehr langsam aus. Umkristallisation aus 25 ccm Wasser. Ausb. 4.8 g (88 % d. Th.), Schmp. 160° (Zers.).



3-Benzal-2,5-dioxo-morpholin (VIII): 2 g *VII* werden 15 Min. auf 160–165° erhitzt und das erkaltete Schmelzprodukt anschließend aus 140 ccm Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.73 g (40 % d. Th.), farblose, glänzende Schuppen vom Schmp. 134°.

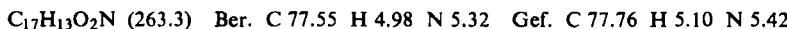


2-Acetoxyethyl-4-benzal-oxazolon-(5), Azlacton der α -Acetoxyacetamino-zimtsäure (IX): 11 g *VII* werden mit 30 ccm *Acetanhydrid* 15 Min. gekocht. Beim Einengen i. Vak. bildet sich ein fester Kristallbrei, der scharf abgesaugt und aus 15 ccm *Tetrachlorkohlenstoff* umkristallisiert wird. Das dabei erhaltene Produkt wird mit 100 ccm kaltem Äther behandelt, wobei *IX* herausgelöst wird. (Der ätherunlösliche Rückstand besteht aus 0.6 g (6 % d. Th.) *VIII*.) Die äther. Lösung wird eingedampft und der Rückstand zweimal aus *Methanol* umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (10 % d. Th.), Schmp. 82°.

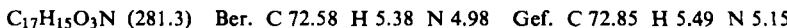


*p-Methyl-hippursäure*⁵⁾: Eine Lösung von 25 g *Glycin*, 8 g Natriumhydroxyd und 20 g Natriumcarbonat in 200 ccm Wasser wird unter Rühren bei 15° innerhalb von 1/2 Stde. mit 26 ccm *p-Toluylsäurechlorid* versetzt. Nach 3 stdg. Rühren bei 15° wird das Reaktionsgemisch ausgeäthert und die wäbr. Phase mit 80 ccm konz. Salzsäure angesäuert. Die ausgefallene Säure wird abfiltriert und nach dem Trocknen mit siedendem Toluol ausgezogen, wobei 34.5 g (88 % d. Th.) reiner *p-Methyl-hippursäure* zurückbleiben; Schmp. 161–162°.

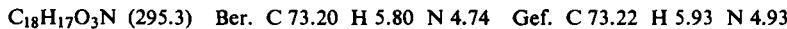
2-p-Tolyl-4-benzal-oxazolon-(5), Azlacton der α -p-Toluylamino-zimtsäure (XIV): 40 g *p-Methyl-hippursäure*, 12 g wasserfreies Natriumacetat, 30 ccm *Benzaldehyd* und 110 ccm *Acetanhydrid* werden 1/2 Stdn. auf 100° erhitzt. Das zum Teil schon während dieser Zeit auskristallisierende *XIV* wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit Wasser und anschließend mit *Methanol* gewaschen. Beim Umkristallisieren aus 230 ccm *Acetanhydrid* wird *XIV* in fast farblosen, sechseckigen Blättchen vom Schmp. 184° erhalten. Ausb. 44.5 g (82 % d. Th.).



α-p-Toluylamino-zimtsäure (XV): 10 g *XIV* werden in 20 ccm Isopropylalkohol suspendiert und mit 60 ccm 3-proz. Natronlauge versetzt. Das Gemisch wird bis zur völligen Lösung des Oxazolons gekocht. Aus der erkalteten Lösung wird *XV* mit konz. Salzsäure ausgefällt und aus 310 ccm Eisessig umkristallisiert. Ausb. 9.3 g (87 % d. Th.), Schmp. 239–240°.



Methylester: 3 g *XIV* werden in 20 ccm *Methanol* suspendiert und in der Siedehitze mit einer Lösung von 0.5 g Natriumhydroxyd in 10 ccm *Methanol* versetzt. Man hält 5 Min. im Sieden und gießt nach Erkalten in 100 ccm Eiswasser. Die bald erstarrende Masse wird abgesaugt, getrocknet und aus 30 ccm *Benzol* umkristallisiert. Ausb. 2.9 g (85 % d. Th.), Schmp. 165.5°.



α-p-Toluylamino-β-brom-zimtsäure (XVI): Eine Suspension von 5 g fein zerriebenem *XV* in 30 ccm Eisessig wird bei 75–80° mit 1.2 ccm *Brom* versetzt. Die dabei entstehende Lösung wird i. Vak. eingeengt, bis das Bromierungsprodukt auskristallisiert. Beim Umkristallisieren des in einer Ausbeute von 2.8 g anfallenden Rohproduktes aus 11 ccm 60-proz. *Methanol*

⁵⁾ A. GLEITSCH und H. MOELLER, Liebigs Ann. Chem. **250**, 376 [1889].

bleibt ein geringer Teil in der Hitze ungelöst. Aus der heiß filtrierten Lösung kristallisiert *XVI* in langen Nadeln vom Schmp. 168° (Zers.). Ausb. 2.4 g (38 % d. Th.).

$C_{17}H_{14}O_3NBr$ (360.2) Ber. C 56.68 H 3.92 N 3.89 Br 22.19
Gef. C 56.30 H 4.02 N 3.85 Br 22.58

Der in 60-proz. Methanol unlösliche Rückstand besteht aus Derivaten des 2-*p*-Tolyl-4-benzal-oxazolons-(5) mit verschiedenem Bromgehalt.

Methylester: 6 g *XV*-*Methylester* werden in 20 ccm Chloroform bei 35–45° mit 1.1 ccm *Brom* umgesetzt. Die Lösung wird 30 Min. gekocht und darauf i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird abgesaugt, mit wenig kaltem Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und aus 25 ccm Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 4 g (50 % d. Th.), Schmp. 152.5°.

$C_{18}H_{16}O_3NBr$ (374.2) Ber. C 57.77 H 4.31 N 3.74 Br 21.36
Gef. C 57.79 H 4.22 N 3.59 Br 21.50

Der Ester lässt sich zu *XVI* verseifen, wenn man ihn in Aceton und 2*n* NaOH solange kocht, bis auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr entsteht.

*2-*p*-Tolyl-4-[*a*-brom-benzal]-oxazolon-(5), Azlacton der *a*-*p*-Tolylamino- β -brom-zimtsäure (XVII)*: 2 g *XVI* und 8 ccm Acetanhydrid werden 5 Min. gekocht. Beim Erkalten kristallisiert *XVII* in langen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 184° aus. Ausb. 1.75 g (92 % d. Th.).

$C_{17}H_{12}O_2NBr$ (342.2) Ber. C 59.67 H 3.54 N 4.09 Br 23.35
Gef. C 59.59 H 3.34 N 3.89 Br 23.38

*2-[*p*-Brommethyl-phenyl]-4-[*a*-brom-benzal]-oxazolon-(5), Azlacton der *a*-[*p*-Brommethyl-benzoylamino]- β -brom-zimtsäure (XVIII)*: Eine auf 80° erwärmte Lösung von 3 g *XVII* in 30 ccm Acetanhydrid wird im Sonnenlicht langsam mit 1.6 ccm *Brom* versetzt. Das beim Abkühlen auskristallisierende Rohprodukt schmilzt uneinheitlich zwischen 127 und 155°. Nach zweimaligem Waschen dieses Gemisches mit je 10 ccm kaltem Benzol bleibt *XVIII* ungelöst zurück und wird aus Acetanhydrid umkristallisiert. Ausb. 0.54 g (15 % d. Th.), Schmp. 178°.

$C_{17}H_{11}O_2NBr_2$ (421.1) Ber. C 48.48 H 2.63 N 3.33 Br 37.96
Gef. C 48.68 H 2.65 N 3.43 Br 37.53

*2-[*p*-Dibrommethyl-phenyl]-4-[*a*-brom-benzal]-oxazolon-(5), Azlacton der *a*-[*p*-Dibrommethyl-benzoylamino]- β -brom-zimtsäure (XIX)*: Eine siedende Lösung von 3 g *XVII* in 35 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird im Sonnenlicht langsam mit 2 ccm *Brom* versetzt und so lange unter weiterer Belichtung auf 65–70° gehalten, bis sich nach etwa 45 Min. ein sirupöser Bodenkörper völlig gelöst hat. Anschließend wird der Tetrachlorkohlenstoff i. Vak. vollständig abdestilliert und der Rückstand mehrmals aus Acetanhydrid umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (9 % d. Th.), gelbliche Nadeln vom Schmp. 146.5°.

$C_{17}H_{10}O_2NBr_3$ (500.0) Ber. C 40.83 H 2.02 N 2.80 Br 47.95
Gef. C 40.57 H 1.88 N 2.94 Br 48.34

*2-Tribrommethyl-4-[*a*-brom-benzal]-oxazolon-(5), Azlacton der *a*-Tribromacetamino- β -brom-zimtsäure*: Eine siedende Lösung von 5 g *XII*⁴ in 12 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird im Sonnenlicht langsam mit 0.8 ccm *Brom* umgesetzt. Die nach dem Abkühlen filtrierte Lösung wird i. Vak. zur Trockne gedampft und der dabei erhaltene Rückstand mehrmals aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Ausb. 0.3 g (5 % d. Th.), Schmp. 141°.

$C_{11}H_5O_2NBr_4$ (502.8) Ber. C 26.27 H 1.00 N 2.79 Br 63.57
Gef. C 26.12 H 1.07 N 2.86 Br 63.85