Notiz über die Umsetzung von Isatosäureanhydrid mit β -Aminocrotonsäureester und Acetylacetonimin

Note on the Reaction of Isatoic Anhydride with Ethyl β -Aminocrotonate and Acetylacetonimine

CÖLESTIN MAYER und THOMAS KAPPE

Institut für Organische Chemie der Universität Graz

Z. Naturforsch. **32b**, 1214–1215 [1977]; eingegangen am 27. Juni 1977

Retro-Claisen Reaction, Retro-Aldol Reaction,
2-Methyl-4-quinazoline

Isatoic anhydride (**1**) reacts with ethyl β -aminocrotonate (**2a**) or acetylacetonimine (**2b**) to give 2-methyl-4-quinazoline (**6**). The formation of **6** can be rationalized as proceeding through the loss of ethyl acetate or acetone from the intermediate 1,2-dihydroquinazoline **5** by a retro-Claisen or retro-Aldol type elimination, respectively.

In einer kürzlich erschienenen Publikation¹ wird über die Umsetzung von Anthranilsäureamid mit Acetyl- und Benzoylacetone berichtet. Hierbei entsteht mit beiden Reaktionspartnern in fast quanti-

tativer Ausbeute 2-Methyl-4-quinazolin (**6**). Für diese überraschende Reaktion nehmen die Autoren den Verlust von Aceton bzw. Acetophenon aus einem 1,2-Dihydro-quinazolin (**5b** bzw. **5c**) an. Im Prinzip ist dieser Vorgang eine Retro-Aldol-Reaktion, begünstigt durch einen Sechszentren-Übergangszustand.

Bekanntlich reagiert Isatosäureanhydrid (**1**) mit Acetessigester unter Verlust von CO_2 zum 2-Methyl-4-oxo-1,4-dihydro-3-chinolin-carbonsäureester (**3**)². Aufgrund unserer früheren Arbeiten³ mit β -Aminocrotonsäureester (**2a**) haben wir bereits vor einiger Zeit⁴ die Umsetzung von Isatosäureanhydrid (**1**) mit **2a** untersucht, und erwarteten unter Eliminierung von CO_2 und NH_3 die Bildung des Esters **3**. Tatsächlich erhielten wir jedoch unter Verlust von Essigester ebenfalls das 2-Methyl-4-quinazolin (**6**)⁵. Offensichtlich wird **2a** durch Isatosäureanhydrid (**1**) primär N-acyliert unter Bildung des Zwischenproduktes **4**, welches durch Abspaltung von CO_2 einen Ringschluß zum 1,2-Dihydro-4-quinazolin (**5a**) eingeht. Dieses erfährt nun in Analogie zur voranstehend erwähnten Retro-Aldol-Reaktion eine Retro-Claisen-Reaktion zu **6**. Die Synthese des 2-Methyl-4-quinazolons (**7**) aus Isatosäureanhydrid (**1**) und **2a** erfolgt sowohl durch einfaches Erhitzen

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. TH. KAPPE, Institut für Organische Chemie der Universität, Heinrichstraße 28, A-8010 Graz.

beider Komponenten auf 155 °C (43% Ausbeute) oder in DMF (57% Ausbeute). Die Bildung der erwarteten Menge Essigester bei dieser Reaktion konnte sichergestellt werden (s. Experimentelles).

Die Autoren der eingangs zitierten Arbeit¹ legen besonderen Wert auf die Feststellung, daß die Bildung von **6** aus Anthranilsäureamid (**7**) und Acetylaceton ausschließlich sauer katalysiert stattfindet und in neutralem oder basischem Medium völlig unterbleibt. Wir haben daher nunmehr auch die Umsetzung von **1** mit „Acetylacetonimin“ (2-Amino-2-penten-4-on (**2b**)) in DMF untersucht und **6** in 45-proz. Ausbeute erhalten. Damit ist klargestellt, daß lediglich die Kondensation von Anthranilamid (**7**) mit Acetyl- oder Benzolaceton zum Zwischenprodukt **5b** oder **5c** sauer katalysiert ist. Die Retro-Claisen- (**5a**) bzw. die Retro-Aldol-Reaktion (**5b**, **c**) nach **6** kann demnach auch im basischen Milieu erfolgen.

Experimentelles

Reaktion von Isatosäureanhydrid (**1**) mit β -Aminocrotonsäureäthylester (**2a**)

a) 3,25 g (0,02 mol) **1** werden bei 155 °C 30 min mit 3,2 g (0,025 mol) **2a** umgesetzt und die entweichenden Dämpfe kondensiert. Man erhält ca. 1 ml Destillat, welches lt. GC-Analyse aus ca. 70% Essigester, 30% Äthanol und Spuren von Methanol (?) besteht. Der Rückstand wird mit 5 ml CCl₄ heiß

angerieben. Nach dem Abkühlen werden 0,5 ml CHCl₃ zugesetzt und abgesaugt. Umkristallisation aus Toluol liefert 1,37 g (43% d.Th.) 2-Methyl-4-chinazolon (**6**): farbl. Spieße, Schmp. 235–237 °C (Lit.⁵: 235°).

b) 3,25 g **1** und 3,2 g **2a** werden in 2 ml DMF 30 min auf 180 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Der entstehende Kristallbrei wird mit 10 ml Benzol angerieben. Ausb. 1,8 g (57% d.Th.).

Reaktion von **1** mit Acetylacetonimin (**2b**)

3,25 g (0,02 mol) **1** werden wie voranstehend beschrieben mit 2,2 g (0,025 mol) **2b** in 2 ml DMF erhitzt. Ausbeute 1,4 g (45% d.Th.) **6**.

IR: 3200–2600 (NH); 1675 s (C=O); 1610/cm s (C=C, Aromat).

¹H-NMR in DMSO: 2,4 (s, CH₃); 7,3–7,9 (m, 3 arom. H und NH), 8,15 (dd, $J = 2 + 8$ Hz, peri-H).

¹ M. S. MANHAS, S. G. AMIN und V. V. RAO, *Synthesis* **1977**, 309.

² R. P. STAIGER und E. B. MILLER, *J. Org. Chem.* **24**, 1214 [1959].

³ TH. KAPPE, G. BAXEVANIDIS und E. ZIEGLER, *Monatsh. Chem.* **102**, 1392 [1971].

⁴ C. MAYER, Dissertation Univ. Graz 1971, S. 45–47 und 73.

⁵ ST. v. NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] **51**, 567 [1895].

Kristall- und Molekülstruktur eines koordinationspolymeren 2-Organo-1.3.2-dioxastibols

Crystal and Molecular Structure of a Coordination-Polymeric 2-Organo-1,3,2-dioxastibole

MARKUS WIEBER, NORBERT BAUMANN und CHRISTIAN BURSCHKA

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. **32b**, 1215–1216 [1977]; eingegangen am 29. Juli 1977)

2-Methoxy-1.3.2-benzodioxastibole, Preparation, X-ray

2-Methoxy-1,3,2-benzodioxastibole is prepared by transesterification of (CH₃O)₃Sb with catechol. Recrystallization from methanol yields colourless crystals, the structure of which was solved and refined to a conventional *R*-value of 0.04 with 915 reflections observed. The space group is P2₁/*n* with 4 molecules in the unit cell. Interaction with oxygen atoms of two neighbouring molecules

enlarges the coordination number on the antimony to five, thus forming a structure with infinite chains along the *a*-axis.

Ester von 1,2-Diolen mit Säuren der Art RM(OH)₂ sind im Falle M = P, As niedermolekulare, cyclische Verbindungen^{1,2}. Im Gegensatz dazu erhält man bei der Veresterung von stibonigen- oder bismutnigen Säuren, M = Sb, Bi, schwer- oder unlösliche, undestillierbare, nicht unzersetzt schmelzende, farblose Pulver^{3,4}. Diese Verschiedenheit der Reaktionsprodukte wird unterschiedlich gedeutet: Entweder liegt sie in der erhöhten Polarität der M–O- bzw. M–R-Bindung begründet⁵, oder es entstehen bei der Veresterung der beiden bifunktionellen Reaktanden Kettenpolymere, bzw. aber es bilden sich Cyclen, die ihrerseits durch intermolekulare Wechselwirkung O–M unter Erhöhung der Koordination am M-Atom zu Koordinationspolymeren assoziieren^{3,4}. Daß letzteres zutrifft, können wir erstmals am Beispiel von 2-Methoxy-1.3.2-benzodioxastibol durch Kristallstrukturanalyse nachweisen:

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. WIEBER, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg.