

Es scheint uns bemerkenswert, daß (2) und (3) in bicyclischer Form vorliegen, während das aus Hexafluorbenzol^[10] dargestellte (5) ein Cycloheptatrienderivat ist. Die Fluoratome haben entscheidenden Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts und bevorzugen offensichtlich die Vinyl- gegenüber der Cyclopropylstellung. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung^[11], daß im Monofluor-bullvalen das Fluor die Position im dreigliedrigen Ring meidet.

Eingegangen am 6. November 1968 [Z 903b]

[*] Prof. Dr. M. Jones jr.

Department of Chemistry

Princeton University, Princeton, New Jersey 08540 (USA)

[1] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt (GP-7819).

[2] Alfred P. Sloan Research Fellow, 1967–1969.

[3] Übersicht: G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 402 (1967).

[4] E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. 89, 1454 (1967).

[5] D. Schönleber, Angew. Chem. 81, 83 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 1 (1969).

[6] A. M. Harrison u. K. R. Rettig, unveröffentlicht.

[7] Säule: 10% Fettsäuren (FFAP = free fatty acid phase) auf 45/60 Chromosorb W; 70 °C, Gasgeschwindigkeit 100 ml/min. Alle anderen Säulen isomerisierten (2) zu (4).

[8] Gemessen auf einem AEI MS-9-Gerät.

[9] C. Ganter u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 88, 741 (1966).

[9a] TMS als interner Standard.

[10] M. Jones jr., J. org. Chemistry 33, 2538 (1968).

[11] J. F. M. Oth, R. Merényi, H. Röttele u. G. Schröder, Tetrahedron Letters 1968, 3941.

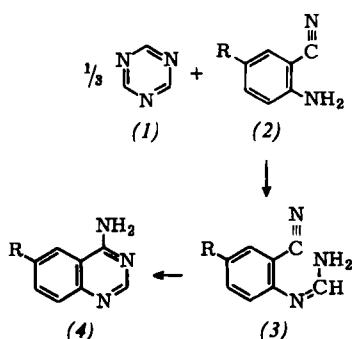
Eine neue Amino-chinazolinsynthese

Von M. F. G. Stevens und A. Kreutzberger [*]

Zur Verbindungsklasse der Amino-chinazoline gehören Vertreter mit Antimalariawirkung^[1] sowie antiviralem^[2] und analgetischem^[3] Effekt. Wir erhielten jetzt Amino-chinazoline, die allgemein über den Chinazolinringschluß und nachträgliche Einführung der Aminogruppe zugänglich sind, durch einstufige, additive Cyclisierung.

Es ist bekannt, daß *o*-Cyan-phenyl-triazene^[4] leicht cyclisieren und daß *s*-Triazin (1) allgemein Ringschlüsse bewirkt^[5]. Deshalb war damit zu rechnen, daß Anthranilsäure-nitrile (2) bei der Einwirkung von (1) primär zu *N*²-(*o*-Cyan-phenyl)formamidinen (3)^[6], den CH-Analoga der *o*-Cyan-phenyl-triazene, reagieren. (3) stabilisiert sich anschließend zu 4-Amino-chinazolinen (4).

Diese Ringbildung mit (1) ist um so bemerkenswerter, als (2a) nach der Orthoameisensäure-triäthylester-Methode nicht cyclisiert, beim Erhitzen mit Ameisensäure zum Sieden jedoch 4-Hydroxy-chinazolin bildet.



	R	Ausb. (%)	Reinigung	Fp (°C)
(4a)	H	64	Sublimation	266–268
(4b)	CH ₃	63	Umkristallisation aus H ₂ O	275–277
(4c)	Br	7	Umkristallisation aus C ₂ H ₅ OH	338–340

4-Amino-6-methyl-chinazolin (4b)

2,6 g (0,02 mol) 2-Amino-5-methyl-benzonitril (2b) und 0,8 g (0,01 mol) *s*-Triazin (1) in 10 ml wasserfreiem Äthanol werden 8 Std. zum Sieden erhitzt. Durch Absaugen der gebildeten Festsubstanz und Aufarbeiten der Mutterlauge durch fraktionierende Kristallisierung können 2 g (63%) (4b) isoliert werden, Fp und Misch-Fp^[7] = 275–277 °C.

Eingegangen am 14. November 1968 [Z 904]

[*] Dr. M. F. G. Stevens

Department of Pharmacy

Heriot-Watt University

79 Grassmarket, Edinburgh, 1 (Großbritannien)

Prof. Dr. A. Kreutzberger

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität

44 Münster, Hittorfstraße 58–62

[1] F. H. S. Curd, J. K. Landquist u. F. L. Rose, J. chem. Soc. (London) 1947, 775.

[2] J. Davoll, Brit. Pat. 1045180 (12. Okt. 1966); Chem. Abstr. 66, 18720g (1967).

[3] M. L. Hoefle u. A. Holmes, US-Pat. 3305553 (21. Febr. 1967); Chem. Abstr. 66, 115730t (1967).

[4] M. F. G. Stevens, J. chem. Soc. (London) C 1967, 1096.

[5] A. Kreutzberger, Fortschr. chem. Forsch. 4, 273 (1963).

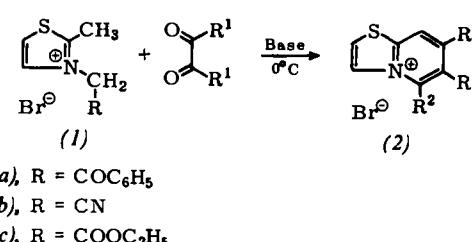
[6] A. Kreutzberger, Arch. Pharmaz. 299, 897 (1966).

[7] V. Oakes, H. N. Rydon u. K. Unheim, J. chem. Soc. (London) 1962, 4678.

Synthese neuer Thiazolo[3,2-a]pyridiniumsalze^[**]

Von O. Westphal und A. Joos [*]

Durch Cyclokondensation lassen sich aus *N*-substituierten *α*-Picoliniumsalzen und 1,2-Diketonen Chinoliziniumsalze synthetisieren^[1]. Nach dem gleichen Prinzip stellen wir Thiazolo[3,2-a]pyridiniumsalze (2) aus *N*-substituierten 2-Methyl-thiazoliumsalzen (1) und 1,2-Diketonen dar^[2] (vgl. auch^[3]).



(1a), R = COC₆H₅

(1b), R = CN

(1c), R = COOC₂H₅

(1)	(2)			Ausb. (%)
	R ¹	R ²	Fp (°C)	
(1a)	C ₆ H ₅	H	296	76
(1a)	α-Pyridyl	H	295 [a]	81
(1a)	α-Furyl	H	312 [a]	91
(1b)	CH ₃	CONH ₂	320	45
(1b)	C ₆ H ₅	CONH ₂	308–310	21
(1b)	α-Furyl	CONH ₂	ab 280 [a]	26
(1b)	α-Pyridyl	CONH ₂	320	63

[a] Zersetzung.

Die Kondensation von (1b) mit 9,10-Phenanthrenchinon führt zum Pentacyclus (3). Das Salz (1c) kondensiert mit Acenaphthenchinon unter Bildung von (4), dessen Estergruppe durch Erhitzen mit CaO auf ca. 220 °C eliminiert werden kann.

Biacetyl liefert mit (1a) die Verbindung (5), die durch Erhitzen mit Acetanhydrid in (2), R¹ = CH₃, R² = COC₆H₅, übergeht. Durch Behandlung mit wäßrigen Basen läßt sie sich ebenso wie (5) in (2), R¹ = CH₃, R² = H, umwandeln.