

## Synthesen von Heterocyclen, 140. Mitt.:

Zur Chemie cyclischer Carbonate

Von

G. Kollenz und E. Ziegler

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 11. Oktober 1969)

2,4-Dioxo-1,3-benzodioxan (1) reagiert mit Benzaldazin, Benzoxazol und Benzothiazol unter Verlust von CO<sub>2</sub> zu den Heterocyclen 3 bis 5. Analog verhält sich 2,4-Dioxo-3,1-benzoxathian (2).

*Syntheses of Heterocycles, CXL: Chemistry of Cyclic Carbonates*

2,4-Dioxo-1,3-benzodioxan (1) reacts with dibenzal hydrazine, benzoxazole, and benzthiazole under the loss of CO<sub>2</sub> yielding the heterocyclic compounds 3—5. 2,4-Dioxo-3,1-benzoxathian (2) reacts in a similar way.

Ziegler und Mitarb. haben in einer Reihe von Mitteilungen gezeigt, daß Salicylsäurechlorid<sup>1-4</sup> bzw. Isatosäureanhydrid<sup>5-7</sup> die Fähigkeit besitzen, sich durch HCl- bzw. CO<sub>2</sub>-Abspaltung an C=O- und C=N-Doppelbindungssysteme unter Bildung von Benzoxazin- bzw. Chinazolin-Derivaten zu addieren. Es scheint daher folgerichtig, auch mit strukturverwandten cyclischen Carbonaten (z. B. 1 und 2), die als potentielle „CO<sub>2</sub>-Abspalter“ anzusehen sind, analoge Untersuchungen durchzuführen.

So reagiert 2,4-Dioxo-1,3-benzodioxan (1) tatsächlich im gewünschten Sinne mit Benzaldazin, Benzoxazol und Benzthiazol unter Verlust von CO<sub>2</sub> zu den Heterocyclen 3, 4 und 5 (Ausb. 98, 52 bzw. 75% d. Th.).

<sup>1</sup> E. Ziegler und H. D. Hanus, Mh. Chem. **96**, 411 (1965); **95**, 1054 (1964).

<sup>2</sup> E. Ziegler, G. Kollenz und Th. Kappe, Mh. Chem. **99**, 804 (1968).

<sup>3</sup> E. Ziegler, Th. Kappe und G. Kollenz, Mh. Chem. **99**, 2024 (1968).

<sup>4</sup> G. Kollenz, Th. Kappe und E. Ziegler, Mh. Chem. **99**, 2167 (1968).

<sup>5</sup> E. Ziegler, W. Steiger und Th. Kappe, Mh. Chem. **99**, 1499 (1968).

<sup>6</sup> E. Ziegler, Th. Kappe und W. Steiger, Z. Naturforsch. **20 b**, 812 (1965).

<sup>7</sup> W. Steiger, Th. Kappe und E. Ziegler, Mh. Chem. **100**, 146 (1969); E. Ziegler, W. Steiger und Th. Kappe, Mh. Chem. **100**, 150 (1969); Th. Kappe, W. Steiger und E. Ziegler, Mh. Chem. **98**, 214 (1967).

Dieselben Verbindungen werden auch bei Anwendung von Salicylsäurechlorid an Stelle von **1** erhalten (Ausb. 58, 85 bzw. 3% d. Th.).

Beim Vergleich der Umsatzergebnisse fällt auf, daß vor allem bei der Reaktion von **1** mit Benzthiazol eine wesentlich bessere Ausbeute erzielt wird als mit Salicylsäurechlorid an Stelle von **1** (75% gegenüber 3% d. Th.).

Eine Erklärung dafür könnte man in der von *Hofmann*<sup>8</sup> gemachten Beobachtung sehen, daß Benzthiazol bei Reaktionen mit Acetyl- oder Benzoylchlorid eine Dimerisierung zum Bis-benzthiazol erleidet. Salicylsäurechlorid könnte als echtes Säurechlorid diesen Reaktionsablauf ebenfalls begünstigen, so daß ein Ringschluß zu **5** fast zur Gänze unterbleibt.

2,4-Dioxo-3,1-benzoxathian (**2**), hergestellt unter Verbesserung des Verfahrens von *Kaufmann* (Ausb. 80% [Lit.<sup>9</sup>: 45% d. Th.]), läßt sich mit Benzalanilin, Benzal-*m*-chloranilin sowie Thiobenzamid ebenfalls unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung umsetzen. Dabei entstehen die S-Heterocyclusen **6**, **7** und **8**. Das so gewonnene 2-Phenyl-4*H*-1,3-benzthiazin-4-on (**8**) ist mit dem nach *Conti*<sup>10</sup> synthetisierten Produkt identisch. Die bei der Bildung von **8** auftretende H<sub>2</sub>S-Abspaltung läßt sich als Sekundärreaktion analog der bereits beschriebenen<sup>4</sup> Umsetzung von Thiobenzamid mit Salicylsäurechlorid verstehen.

**1** und **2** reagieren mit dem jeweiligen Partner durch trockenes Erhitzen bis zur Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung. Im Falle des 2,4-Dioxo-1,3-benzodioxans (**1**) gelingt dies bei 100—130°, wogegen 2,4-Dioxo-3,1-benzoxathian (**2**) bereits zwischen 50—70° CO<sub>2</sub> abspaltet. Versuche, die Reaktionen in einem entsprechend siedenden Lösungsmittel durchzuführen, bringen im allgemeinen keine besseren Resultate.

*Ziegler* und *Sterk*<sup>11</sup> haben durch IR-spektr. Untersuchungen festgestellt, daß diese cycl. Carbonate **1** und **2** zum Zeitpunkt ihrer CO<sub>2</sub>-Abspaltung Ketene ausbilden, die nach intramolekularer Umlagerung zu den entsprechenden Vierringen entweder wie **1** zum Dimeren (= Disalicylid) weiterreagieren oder wie im Fall des S-Analogen **2** unkontrolliert zu Polymeren verharzen.

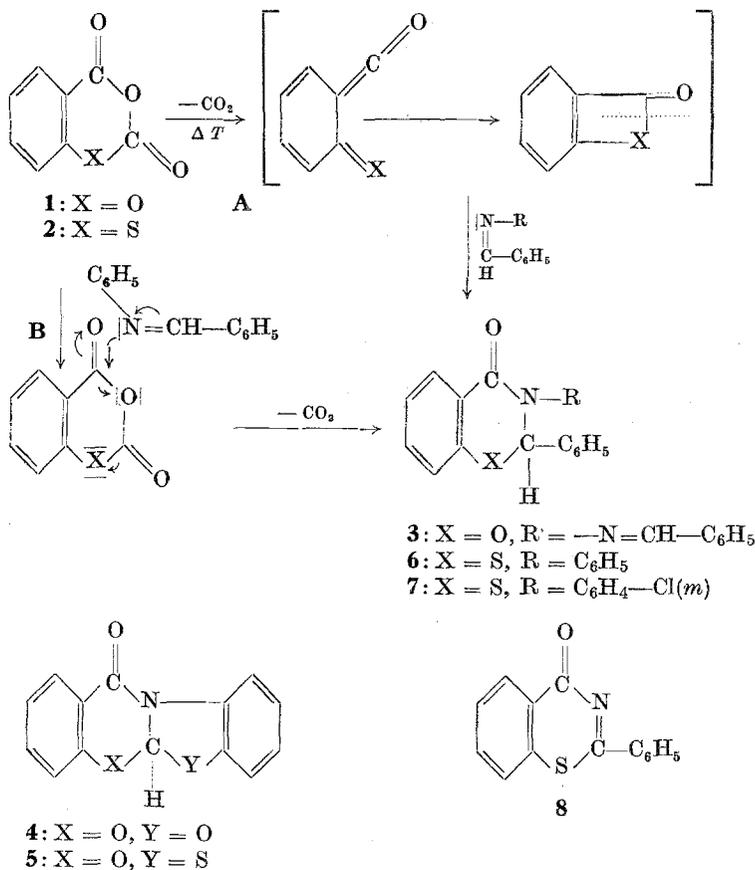
Ähnlich könnten auch die oben beschriebenen Umsetzungen verlaufen, wobei durch den Angriff des jeweiligen Partners die CO<sub>2</sub>-Abspaltung erleichtert und damit die Reaktionstemperatur wesentlich herabgesetzt wird (ca. 30—40° C). Die rasche Cyclisierung zum entsprechenden Heterocyclus würde somit die Dimerisierungs- bzw. Polymerisierungstendenz mehr oder weniger stark zurückdrängen.

<sup>8</sup> A. W. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 1229 (1880).

<sup>9</sup> H. P. Kaufmann, Ann. Chem. **587**, 231 (1954).

<sup>10</sup> L. Conti und G. Leandri, Bull. sci. fac. chim. Bologna **15**, 37 (1957).

<sup>11</sup> E. Ziegler und H. Sterk, Mh. Chem. **99**, 1958 (1968).



Nach Zusammenfassung dieser Gesichtspunkte wäre die Formulierung obiger Reaktionen als 1,4-Addition eines intermediär-gebildeten  $\alpha$ -Oxo-ketens an die jeweils angebotene C=N-Doppelbindung denkbar (Weg A). Ähnliche 1,4-Additionen zwischenzeitlich auftretender  $\alpha$ -Oxo-ketene an C=N- und C=O-Systeme sind von verschiedenen Autoren bereits beschrieben worden<sup>12</sup>.

Andererseits ist gerade die Tatsache, daß bei Anwesenheit eines Reaktionspartners die Umsetzung schon bei einer um 30–40° tieferen Temperatur erfolgt, von Bedeutung. Dieser Umstand läßt nämlich darauf schließen, daß als Primärschritt ein echter, nucleophiler Angriff des

<sup>12</sup> H. Stetter und K. Kiehs, Chem. Ber. **98**, 1181, 2099 (1965); R. Selvarajan, K. Narasimhan und S. Swaminathan, Tetr. Lett. **22**, 2089 (1967); B. Loev und M. Kormendy, J. Org. Chem. **27**, 3365 (1962); E. Ziegler und G. Kleineberg, Mh. Chem. **94**, 502 (1963).

N-Atoms der C=N-Doppelbindung am C-4-Atom des cyclischen Carbonats erfolgt. Die dann ablaufende CO<sub>2</sub>-Abspaltung würde zwanglos zum Ringschluß führen (Weg B).

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

### Experimenteller Teil

#### 1. 2-Phenyl-3-benzalamino-2,3-dihydro-4H-[1,3]-benzoxazin-4-on (3)<sup>2</sup>

Eine Mischung von 0,65 g Benzaldazin und 0,5 g 2,4-Dioxo-1,3-benzodioxan (1) wird 45 Min. auf 130° erhitzt, bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung abebbt. Durch Anreiben mit Methanol kristallisiert die Schmelze. Aus Äthanol Nadeln vom Schmp. 119°, Ausb. 1 g (98% d. Th.). Der Mischschmp. mit einer Vergleichssubstanz<sup>2</sup> zeigt keine Depression.

#### 2. 5aH,12H-Benzoxazolo[2,3-b]-[1,3]-benzoxazin-12-on (4)<sup>3</sup>

Man erhitzt 0,4 g 1 mit 0,3 g Benzoxazol 30 Min. auf 130°, dann noch 10 Min. auf 150°. Nach dem Erkalten kristallisiert der Rückstand. Das Rohprodukt wird mit wenig Methanol angerieben. Schmp. (aus Methanol/Wasser) 124°, Ausb. 0,3 g (52% d. Th.).

Schmp., Mischschmp. und R<sub>f</sub>-Wert beweisen die Identität von 4 mit einer auf anderem Weg hergestellten Probe der Verbindung<sup>3</sup>.

#### 3. 5aH,12H-Benzthiazolo[2,3-b]-[1,3]-benzoxazin-12-on (5)

Beim Erhitzen von 0,41 g Benzthiazol und 0,5 g 1 auf 100—110° setzt stürmische CO<sub>2</sub>-Entwicklung ein. Nach 20 Min. wird noch auf 120° erhitzt, bis CO<sub>2</sub> nicht mehr nachzuweisen ist (25 Min.). Das kristallisierende Produkt schmilzt nach Anreiben mit Methanol und Umkristallisieren aus Äthanol bei 126°; Ausb. 0,7 g (75% d. Th.).

Der Vergleich mit einer früher<sup>3</sup> synthetisierten Substanz zeigt ihre Identität.

#### 4. 2,4-Dioxo-3,1-benzoxathian (2)<sup>9</sup>

Eine Suspension von 10 g Blei-thiosalicylat in 100 cm<sup>3</sup> trockenem Benzol reagiert mit 6 g Phosgen, zuge tropft als 20proz. Lösung in Toluol, unter Rühren und Eiskühlung. Nach 3 Stdn. Reaktionszeit läßt man die Lösung über Nacht bei 20° stehen. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert man den Rückstand aus Benzol um. Schmp. 100—120° (u. Zers.), Ausb. 4 g (80% d. Th.).

#### 5. 2,3-Diphenyl-2,3-dihydro-4H-1,3-benzthiazin-4-on (6)

Eine Schmelze von 2 g Benzalanilin und 1 g 2 entwickelt bereits bei 55° CO<sub>2</sub> (Reaktionszeit 4 Stdn.). Der Rückstand wird mit Methanol angerieben; Ausb. 1 g (58% d. Th.). Aus Äthanol Schmp. 136—137°.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NOS. Ber. C 75,68, H 4,76, N 4,41, S 10,10.  
Gef. C 75,84, H 5,00, N 4,37, S 9,82.

6. *3-m-Chlorphenyl-2-phenyl-2,3-dihydro-4H-1,3-benzthiazin-4-on* (7)

Man erhitzt 1,2 g Benzal-m-chloranilin und 0,5 g **2** 2 Stdn. auf 75—80°. Nach Anreiben mit Methanol wird das Rohprodukt aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 112—113°, Ausb. 0,2 g (30% d. Th.).

$C_{20}H_{14}ClNOS$ . Ber. S 9,11, Cl 10,08. Gef. S 9,07, Cl 10,53.

7. *2-Phenyl-4H-1,3-benzthiazin-4-on* (**8**)<sup>10</sup>

Der Ansatz von 0,4 g Thiobenzamid und 0,5 g **2** entwickelt bei 65—70°  $H_2S$  und  $CO_2$ . Nach 1 Stde. nimmt man mit Äther/Aceton auf und kristallisiert aus Benzol um. Ausb. 0,4 g (55% d. Th.), Schmp. 120—122°.

Die Substanz **8** ist mit der nach *Conti*<sup>10</sup> synthetisierten Verbindung identisch.