

**Chinazolinone, 3. Mitt.<sup>1</sup>:  
 $\alpha$ -Alkylolamide aus Aziden der Chinazolinonreihe**

**Rainer Domanig**

Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie, Universität Innsbruck,  
A-6020 Innsbruck, Österreich

(Eingegangen 30. Juli 1981. Angenommen 15. September 1981)

*Quinazolinones, III.  $\alpha$ -Alkylolamides from Azides*

O-Acylated N-alkylolamides **3** were prepared from the quinazolinyl-azides **1** by heating **1** in acetic anhydride. Cleavage of the ester moiety by acetic acid yielded the free alkylolamides **4**. Possible reaction mechanisms are discussed.

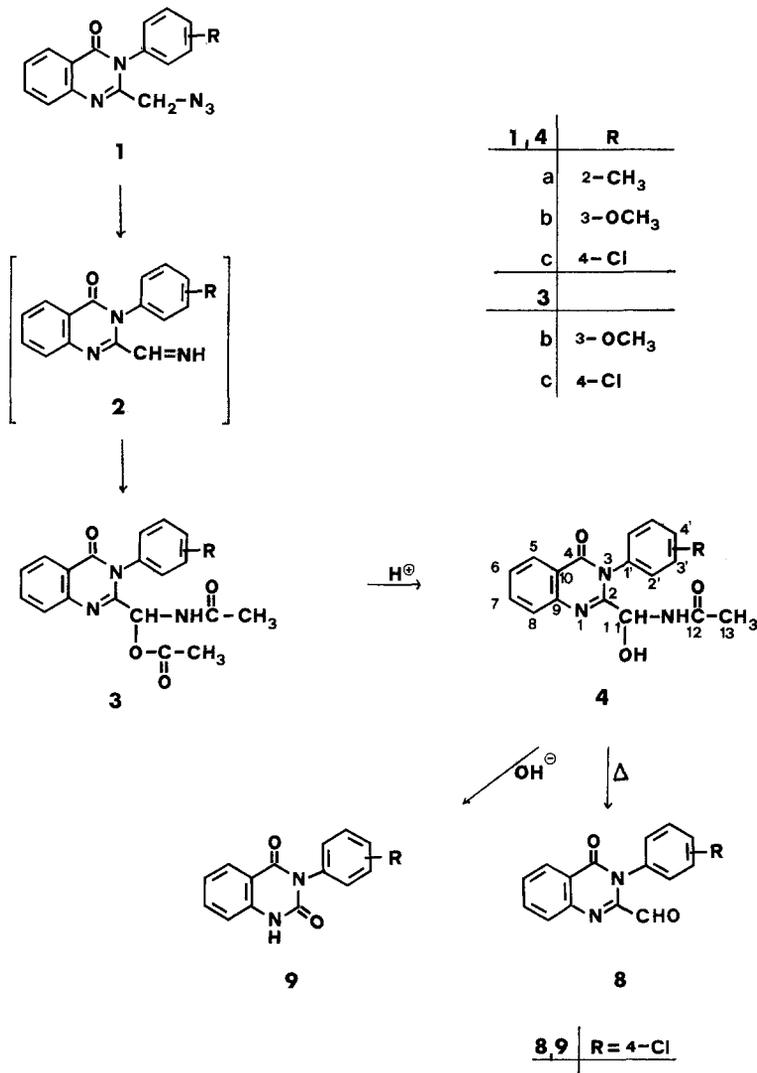
(*Keywords: N-Alkylolamides from azides; Reaction mechanism*)

**Einleitung**

Die Verbindungen **4** sind Vertreter der offenkettigen „N-Alkylolamide“ der allgemeinen Formel  $R'-\text{CHOH}-\text{NH}-\text{CO}-R$ , deren bedeutender synthetischer Wert in ihrem Einsatz als  $\alpha$ -Amidoalkylierungsmittel liegt<sup>2a</sup>.

Im Gegensatz zu den „N-Methylolamiden“ ( $R' = \text{H}$ ), die sich leicht darstellen lassen (Amid +  $\text{CH}_2\text{O}$ ) und von denen eine große Anzahl synthetisiert wurde<sup>2b</sup>, sind für  $R' \neq \text{H}$  nur wenige Vertreter rein isoliert worden<sup>2a</sup>. Beim einzigen bisher beschriebenen Syntheseweg (Amide + Aldehyde  $\rightarrow$ ) reagieren die meisten aliphatischen und aromatischen Aldehyde über die Stufe der Alkylolamide hinaus zu Alkyliden- oder Arylidenbisamiden des Typs  $R'-\text{CH}-(-\text{NH}-\text{CO}-R)_2$  weiter. Ausnahmen scheinen nur halogenierte Acetaldehyde ( $R' = -\text{CHX}_2$  oder  $-\text{CX}_3$ , was der ganzen Verbindungsklasse den Namen „Chloralamide“ eintrug) bzw. Glyoxylsäurederivate<sup>3-5</sup> (dargestellt aus Glyoxalsäurehydrat + Amid) zu sein, bei denen die Reaktion auf der Stufe der Alkylolamide stehen bleibt. In der folgenden Arbeit wird ein neuartiger Zugang zu Alkylolamiden (derzeit nur für  $R' = 2$ -Chinazoli-

nyl näher untersucht) beschrieben: Die Azide **1** werden mit Essigsäureanhydrid zu den Estern **3** umgesetzt, deren selektive saure Hydrolyse die „freien“ Alkylolamide **4** ergibt.



## Ergebnisse und Diskussion

### Synthesen

Erwärmt man die Azide **1** (welche aus den entsprechenden 2-Chlormethylverbindungen gut zugänglich sind<sup>1</sup>), wie z. B. **1 c**, in Essig-

säureanhydrid, tritt ab 70° langsame N<sub>2</sub>-Entwicklung auf, die nach 2 Stunden bei 80°—90° Ölbadtemperatur aufhört. Nach dem Abziehen des überschüssigen Anhydrids verbleibt ein öliges, roter Rückstand, aus dem nach Versetzen mit H<sub>2</sub>O und kurzem Erwärmen ein weißer Niederschlag auskristallisiert. Diese Verbindung wurde auf C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> analysiert. Sie zeigte im IR eine schwache Bande bei 3 360 und eine mittelstarke bei 3 260 cm<sup>-1</sup>, was auf verbrücktes OH und/oder NH hindeutete.

Das Auftreten der charakteristischen Chinazolinbanden, sowie der praktisch unveränderte Aromatenteil im IR waren erster Hinweis darauf, daß das Chinazolinongrundgerüst unverändert geblieben war. [Denkbare Reaktionen hätten unter Ringerweiterung oder Nitreninsertion in den N(3)-Aromaten verlaufen können.] Die daraufhin trotz weitgehender hydrolytischer Beständigkeit angenommene Halbaminstruktur **4c** konnte durch genaue <sup>1</sup>H-NMR Analyse (siehe <sup>1</sup>H-NMR-Diskussion) bestätigt werden.

### Zum Mechanismus der Reaktion **1** → **3**

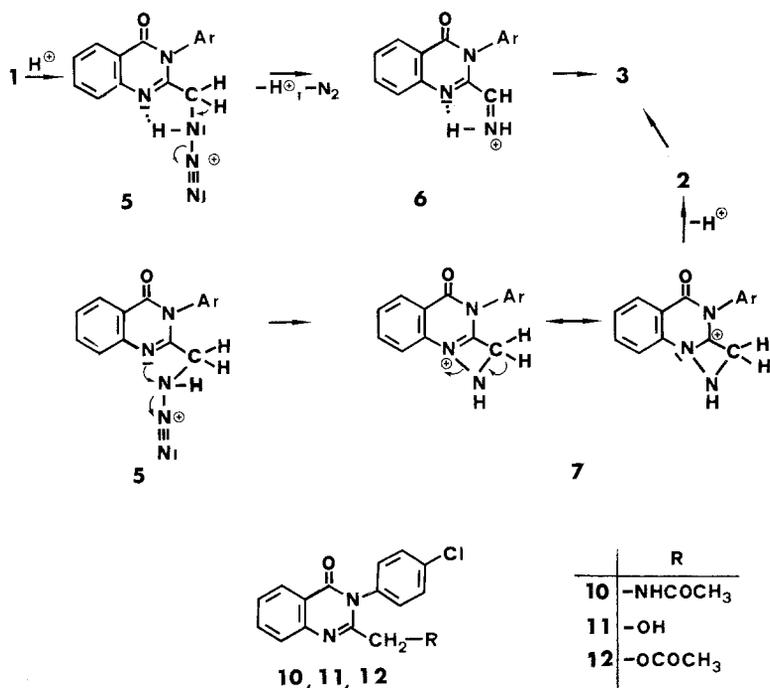
Das Verhalten von aliphatischen Aziden in Essigsäureanhydrid wurde bisher kaum untersucht. Arylazide reagieren in siedendem Essigsäureanhydrid *via* Nitreninsertion zu O,N-Diacylhydroxylaminen. An diese Reaktion kann sich eine Umlagerung des Acyloxyrestes in den aromatischen Kern anschließen<sup>6,7</sup>.

Einfachste Erklärung für **1** → **3** ist die Annahme einer H<sup>+</sup>-katalysierten Reaktion. Nach Protonierung des α-N der Azidogruppe (→ **5**) durch die im handelsüblichen Essigsäureanhydrid vorhandene Essigsäure bildet sich durch synchrone H-Wanderung und N<sub>2</sub>-Eliminierung intermediär das durch H-Brücken stabilisierte protonierte Imin **6**, das mit Essigsäureanhydrid zu **3** reagiert. Im Gegensatz zur H<sup>+</sup>-katalysierten Zersetzung von *Ph*—CH<sub>2</sub>—N<sub>3</sub> in 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei welchem durch H-Wanderung *Ph*—CH=NH (als Benzaldehyd isoliert) und durch Phenyl-Wanderung CH<sub>2</sub>=N—*Ph* (als Anilin isoliert) in etwa gleichem Ausmaße entstehen (30%)<sup>8</sup>, scheint im Falle der Azide **1** die H-Wanderung die bevorzugte Reaktion zu sein (Ausbeute an **3** bis 80%).

Gegen diesen Mechanismus spricht allerdings die relativ niedrige Temperatur (70° Ölbad), bei der die N<sub>2</sub>-Abspaltung von **1** beginnt. Nach eigenen Beobachtungen wurden weder *Ph*—CH<sub>2</sub>—N<sub>3</sub>, noch das zwei Acceptorgruppen enthaltende 2,6-Dichlorbenzylazid von Essigsäureanhydrid unter den bei **1** angewandten Temperaturen nach 24 h merklich angegriffen.

Dies läßt an eine Beteiligung des N(1) des Chinazolinonringes denken:

Am *Stuart* Modell läßt sich zeigen, daß N(1) in geeigneter Lage zur Azidogruppe zu stehen scheint, um eine anchimere Unterstützung der



N<sub>2</sub>-Abspaltung zu ermöglichen. Aus dem so entstandenen resonanzstabilisierten Diazetidinkation **7** erfolgt dann die H-Wanderung unter Ausbildung des Imins **2**, welches mit Essigsäureanhydrid **3** ergibt.

#### *Eigenschaften von 4*

Der leichten Hydrolyse von **3** → **4** steht die überraschend große Beständigkeit von **4** gegen weitere Hydrolyse gegenüber. So gelang es bis jetzt nicht, auf einfachem Wege durch Hydrolyse der Halbaminale **4** die zugrundeliegenden Aldehyde rein zu erhalten. **4** sind gegen siedendes H<sub>2</sub>O und kalte verdünnte Säure beständig. In konzentrierten Säuren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sind sie löslich, bleiben aber bei Raumtemperatur (RT) weitgehend unbeeinflusst und lassen sich mit H<sub>2</sub>O wieder ausfällen.

Gegen wäßrige Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung ist **4c** bei RT beständig (vermutlich wegen der schlechten Löslichkeit). Verwendet man Dioxan als Lösungs-

vermittler, so erhält man nach 24 h bei RT neben nicht verseiftem **4c** als einzig rein isolierbare Verbindung das Chinazolindion **9** in 65%iger Ausbeute (Schmp. 295—300°, Lit. 298°<sup>9</sup>).

Beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt spalten **4** in glatter Reaktion Acetamid ab (Kugelrohrdestillation von **4c** bei 0,05 Torr ergibt **8** in 90% Ausbeute). Diese Reaktion scheint auch im Massenspektrometer bevorzugt abzulaufen. Die MS-Spektren von **4** zeigen nur ein sehr schwaches  $M^+$  (<1%). Intensivere Peaks erscheinen erst ab den Massenzahlen, die dem Aldehyd entsprechen. Das MS von **4c** ist ab der Massenzahl 284 praktisch identisch mit dem von **8**.

### <sup>1</sup>H-NMR und Strukturauflklärung

Neben Analyse und IR-Spektren ermöglicht die Interpretation der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **4c** die Strukturauflklärung. In *DMSO-d*<sub>6</sub> findet man für **4c** Signale bei  $\delta$  (ppm) = 1,78 (s, 3 H), 5,58 (dd, 1 H,  $J_1 = 7$  Hz,  $J_2 = 8,2$  Hz), 6,20 (d, 1 H,  $J = 7$  Hz), 7,15—8,12 (m, 8 H), 8,46 (d, 1 H,  $J = 8,2$  Hz).

Nach D<sub>2</sub>O-Zugabe verschwinden die Signale bei 6,20 bzw. 8,46, das Signal bei 5,58 wird ein scharfes Singulett. Es müßte daher die Anordnung  $\text{H}-\text{X}-\overset{\text{1}}{\text{C}}\text{H}-\text{YH}$  mit 2 austauschbaren Protonen vorliegen. Zur weiteren Klärung wurde ein Spektrenvergleich mit dem in seiner Struktur gesicherten Amid **10**<sup>10</sup> bzw. dem Alkohol **11**<sup>10</sup> durchgeführt.

Nimmt man die für **10** [*DMSO-d*<sub>6</sub>:  $\delta$  (ppm) = 1,85 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>—CO—N), 3,90 (d, 1 H,  $J = 5$  Hz, —CH<sub>2</sub>—N), 7,22—8,20 (m, 8 H, *Ar*—H), 8,2—8,4 (m, 2 H, NH)] bzw. für **11** [*DMSO-d*<sub>6</sub>:  $\delta$  (ppm) = 4,03 (d, 2 H, —CH<sub>2</sub>—O), 5,1 (t, 1 H,  $J = 5$  Hz), 7,1—8,12 (m, 8 H, *Ar*—H)] gefundenen Werte für die chemische Verschiebung als Vergleich, so lassen sich die bei **4c** gefundenen Werte für das Strukturelement  $\text{H}-\text{O}-\overset{\text{1}}{\text{C}}\text{H}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$  zuordnen, bzw. mit bekannten Inkrementen<sup>12</sup> gut abschätzen: 1,78 (CH<sub>3</sub>—CO—N), 5,58 (C—H, ber. 5,60), 6,20 (—OH) und 8,46 (N—H). Durch Entkopplungsexperimente (Einstrahlen bei 8,46 ergibt d bei 5,58, Einstrahlen bei 5,58 ergibt s bei 8,46) konnten weitere Beweise für die Richtigkeit der angenommenen N-Alkylol-acetamid-Struktur für **4** erbracht werden.

Die Struktur von **3c** (Analyse auf C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ergibt sich aus dem Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **4c** und **3c**: Im Spektrum von **3c** fehlen die Signale der —OH-Gruppe bei 6,2 ppm, und es treten zwei neue Signale bei 2,07 (s, 3 H) und 6,40 (d, 1 H) auf. Vergleich mit dem Spektrum des Esters **12**<sup>10</sup>  $\delta$  (ppm) = 2,10 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>—CO—O), 4,68 (s, 2 H, —CH<sub>2</sub>—O), 7—8,3 (m, 8 H, *Ar*—H) ergibt für **3c** die Struktur des O-

acylierten Alkylolamides:  $\delta$  (ppm) = 1,80 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{—CO—N}$ ), 2,07 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{—CO—O}$ ), 6,40 (d, 1 H,  $\text{—CH—NH}$ ,  $J = 9$  Hz), 7,05—8,40 (m, 8 H, *Ar*-H), 8,85 (d, 1 H,  $\text{—CH—NH}$ ,  $J = 9$  Hz). Nach Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$  verschwindet das Signal bei 8,85 und bei 6,40 erscheint ein s. Auch hier konnte durch Entkopplungsexperimente bei den Signalen 6,40 und 8,85 bestätigt werden, daß  $\text{—NH}$  und  $\text{—CH}$  Kopplungspartner sind.

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde darauf hingewiesen, daß die Rotation um die N-Arylchse, wenn die 2-Stellung (*o*- $R = \text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ) substituiert ist, behindert ist. Sie wird in der NMR-Zeitskala so langsam, daß die Protonen einer an C(2) gebundenen  $\text{—CH}_2\text{X}$ -Gruppe ( $X = \text{Cl}$ ) als diastereotop erscheinen und im  $^1\text{H-NMR}$  ein lösungsmittelabhängiges AB-Spektrum zeigen. **3 a** und **4 a** enthalten ein asymmetrisches C-Atom, bzw. liegen als racemisches Gemisch vor. Ist zusätzlich die Rotation um die N-Arylchse behindert, sollten Diastereomerenpaare entstehen:

Dies scheint tatsächlich der Fall zu sein und zeigt sich im  $^1\text{H-NMR}$  von **4 a** durch das Auftreten auffällig verbreiteter, verschmierter Signale, insbesondere der im näheren Bereich des Asymmetriezentrums liegenden Protonen. Für CH (5,6 ppm) erwartet man ein dd und für OH (6,22 ppm) ein einfaches d. Bei Aufnahmen mit einem 60 MHz-Gerät zeigen sich beide Signale als Multipletts.

Überraschenderweise zeigt sich dieses Phänomen auch bei **4 b**. Hier befindet sich eine  $\text{—OCH}_3$ -Gruppe in 3-Stellung des am N(3) befindlichen Aromaten. (Beim entsprechenden  $\text{Y—}\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{H—X}$  Derivat ( $\text{Y} = \text{H}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ) konnten die  $\text{—CH}_2$ -Protonen nicht als diastereotop nachgewiesen werden<sup>1</sup>, d. h. die Rotation scheint hier in der NMR-Zeitskala bei den gewählten Aufnahmebedingungen ( $35^\circ$ ) nicht stark behindert zu sein.) Durch Einführung eines weiteren Substituenten, der einen größeren Raumbedarf als H hat (wie in **4 b**,  $\text{X} = \text{OH}$ ,  $\text{Y} = \text{NH—CO—CH}_3$ ) scheint die Rotation des Aromaten um die N-Arylchse auch ohne 2-Substituenten so stark behindert zu werden, daß sich diese Behinderung im  $^1\text{H-NMR}$  bemerkbar macht.

### Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckmann Accu Lab 4.  $^1\text{H-NMR}$ : Jeol-JNM-PMX-60, innerer Standard *TMS*. Schmp.: Heizbank und Heizmikroskop nach Kofler (Reichert). MS: Varian CH 7 Massenspekt., 70 eV. DC-Karten: 60 F-254 (Merck).

#### 2-Azidomethyl-3-aryl-4-chinazolinone (**1**)

Die Darstellung der Azide **1 a**, **b**, **c** erfolgte aus den entsprechend 2-Chlormethyl-3-aryl-4-chinazolinonen mit  $\text{NaN}_3$  in *DMF*<sup>1</sup>.

*Darstellung der Essigsäure(acetamido-[3-aryl-4-oxo-2-chinazolinyl]-methyl)ester (3)*

0,01 mol Azidomethylchinazolinon **1** werden in 20 ml Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung wird unter Rühren im Ölbad langsam (innerhalb von 0,5 h) bis auf 80° Badtemperatur erwärmt (Gasentwicklung ab ca. 70°C). Es wird 2 h auf dieser Temperatur gehalten. Nach dieser Zeit hört die N<sub>2</sub>-Entwicklung auf und am DC-Plättchen ist kein Azid mehr nachzuweisen. (Die Azide ergeben nach Besprühen mit conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und anschließendem Erwärmen auf 120° rote Flecken). Das Essigsäureanhydrid wird am Rotavapor bei 60° abgezogen und das entstandene schaumige Harz mit 50 ml absol. Ether angerieben, wobei langsame Kristallisation eintritt. Man erhält farblose Kristalle, die man aus Ether/Petrolether umkristallisieren kann.

*R,S-Essigsäure(acetamido-[3,4-dihydro-3-{3-methoxyphenyl}-4-oxo-2-chinazolinyl]-methyl)ester (3b)*

3,07 (0,01 mol) **1b** ergeben 3,0 g **3b** (80% d. Th.), farblose Kristalle, Zersp.: 107° (Petrolether 40—60°).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (378,4). Ber. C 63,49 H 4,26 N 11,11.  
Gef. C 63,69 H 4,35 N 10,62.

IR (KBr): 3 290 m, 3 200 w (N—H), 1 730 s (C=O Ester), 1 670 vs, 1 595 s, 1 520 m, 1 490 m (4-Chinaz.), 1 290 m (C—N), 1 225 s, 1 040 m, (C—O), 770 m, 690 cm<sup>-1</sup> (Arom.).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 1,80 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>—CO—N), 2,08 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>—CO—O), 3,85 (s, 3 H, —OCH<sub>3</sub>), 6,40 (d, 1 H, J = 4 Hz, —CH—NH), 6,7—8,2 (m, 8 H, Ar-H), 8,97 (d, 1 H, J = 4 Hz, —NH—, tauscht mit D<sub>2</sub>O aus). Spin-Spin Entkopplung bei den Signalen 6,40 (C—H) und 8,97 (NH) bestätigt, daß C—H und —NH Kopplungspartner sind.

*R,S-Essigsäure(acetamido-[3-{4-chlorphenyl}-3,4-dihydro-4-oxo-2-chinazolinyl]-methyl)ester (3c)*

3,5 g **1c** (0,011 mol) ergeben 3,4 g **3c** (78% d. Th.), farblose Kristalle, Zersp.: 156—160° (Ether/Petrolether).

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (385,8). Ber. C 59,15 H 4,18 N 10,89.  
Gef. C 59,37 H 4,36 N 11,16.

IR (KBr): 3 340 w, 3 280 w, 3 220 w (NH), 1 755 s (C=O Ester), 1 685 s, 1 605 s, 1 540 m, 1 490 s (4-Chinaz.), 1 290 m (C—N), 1 210 s, 1 015 s (C—O), 820 m, 775 s, 690 cm<sup>-1</sup> (Arom.).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 1,80 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>—CO—N), 2,07 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>—CO—O), 6,40 (d, 1 H, —CH—NH—, J = 9 Hz), 7,05—8,40 (m, 8 H, Ar-H), 8,85 (d, 1 H, —CH—NH—, J = 9 Hz, tauscht mit D<sub>2</sub>O aus). Spin-Spin Entkopplungsexperimente bei 6,40 (C—H) und 8,85 (—N—H) ergeben jeweils ein Singulett beim Kopplungspartner.

*Darstellung der N-([3-Aryl-4-oxo-2-chinazolinyl]-hydroxy-methyl)-acetamide (4)*

0,01 mol des Esters **3** werden in 10 ml Eisessig gelöst, die Lösung im Wasserbad 5 min erwärmt und danach 10 ml H<sub>2</sub>O zugesetzt. Es wird weitere 5 min am Wasserbad belassen, wobei in den meisten Fällen spontan Kristallisation einsetzt. Es wird 1 h auf Eis gestellt, der Rückstand abfiltriert und mit H<sub>2</sub>O neutral gewaschen. Ausbeute: 50—75% d. Th.

*R,S-N-([3,4-Dihydro-3-{2-methylphenyl}-4-oxo-2-chinazolinyl]-hydroxy-methyl)acetamid (4a)*

0,6 g (0,002 mol) **1a** ergeben ohne Isolierung von **3a** 0,32 g **4a** (50% d. Th.), farblose Kristalle, Zersp.: 177—183° (MeOH).

$C_{18}H_{17}N_3O_3$  (323,4). Ber. C 66,86 H 5,30 N 13,00.  
Gef. C 66,38 H 5,35 N 12,86.

IR (KBr): 3400 (Schulter, —OH), 3280 s, 3200 w (NH), 1672 s, 1600 s, 1565 m, 1460 m (4-Chinaz.), 1650 s (Amid I), 1520 s (Amid II), 1255 m (C—N), 1090 s (C—O), 665 s, 640 m, 710 m, 690  $cm^{-1}$  (Arom.).

$^1H$ -NMR (*DMSO-d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1,80 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>—CO—N), 2,03 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 5,60 (dd, 1 H—CH—,  $J_{CH-NH}$  = 9 Hz,  $J_{CH-OH}$  = 7 Hz; 6,22 (d, 1 H, —OH,  $J$  = 7 Hz), 7,1—8,22 (m, 8 H, Ar-H), 8,6 (d, 1 H, —NH,  $J$  = 9 Hz).

MS:  $m/e$  = 264 (8%), ( $M^+$ —CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>), 235 (100%).

*R,S-N-([3,4-Dihydro-3-{3-methoxyphenyl}-4-oxo-2-chinazolinyl]-hydroxy-methyl)acetamid (4b)*

1,89 g **3b** (0,005 mol) ergeben 1,10 g **4b** (65% d. Th.), farblose Kristalle, Zersp.: 176—184° (Aceton).

$C_{18}H_{17}N_3O_4$  (339,4). Ber. C 63,71 H 5,05 N 12,38.  
Gef. C 63,84 H 5,11 N 12,51.

IR (KBr): 3340 w (OH), 3265 m, 3200 w (NH), 1682 s, 1600 m, 1490 m (4-Chinaz.), 1650 s (Amid I), 1540 s (Amid II), 1230 m, 1100 s (C—O), 785 m, 770 m, 690  $cm^{-1}$  (Arom.).

$^1H$ -NMR (*DMSO-d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1,78 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>—CO—), 3,78 (s, 3 H, —OCH<sub>3</sub>), 5,67 (dd, 1 H, CH), ( $J_{CH-NH}$  = 8 Hz,  $J_{CH-OH}$  = 7 Hz), 6,18 (d, 1 H, —OH,  $J$  = 7 Hz).

MS:  $m/e$  = 339 ( $M^+$ , 0,5%), 279 (7), 278 (38), 250 (76), 249 (100), 234 (18), 118 (14), 103 (17), 102 (18), 92 (26), 90 (24), 77 (36), 64 (26), 58 (37), 44 (44), 32 (29), 39 (49).

$^{13}C$ NMR (*DMSO-d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 168,8 C (12), 161,2 C (4), 159,8 C (3'), 154,5 C (2), 146,3 C (10), 136,7 C (1'), 134,9 C (7), 130 C (5'), 127,4 C (8), 127,1 C (5), 126,5 C (6), 121,1 C (9) + C (6'), 114,9 C (4'), 119,7 C (2'), 69,8 C (11), 55,3 C (14), 22,5 C (13).

*R,S-N-([3-{4-Chlorphenyl}-3,4-dihydro-4-oxo-2-chinazolinyl]-hydroxymethyl)-acetamid (4c)*

3,85 g **3c** ergeben 2,57 g **4c** (75% d. Th.), farblose Kristalle, Zersp.: 184—186° (Ethanol).

$C_{17}H_{14}ClN_3O_3$  (343,8). Ber. C 59,39 H 4,10 N 12,22.  
Gef. C 59,63 H 4,38 N 12,06.

IR (KBr): 3360 w (OH), 3260 m, 3180 w (NH), 1675 s, 1605 s, 1590 w, 1480 m (4-Chinaz.), 1645 s (Amid I), 1530 m (Amid II), 1100 s (C—O), 825 m, 765 s, 690  $cm^{-1}$  (Arom.).

$^1H$ -NMR (*DMSO-d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1,78 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>—CO—N), 5,58 (dd, 1 H, —CH—NH; ( $J_{CH-NH}$  = 8,2 Hz,  $J_{CH-OH}$  = 7 Hz), 6,2 (d, 1 H, —OH;  $J$  = 7 Hz), 7,15—8,2 (m, 8 H, Ar-H), 8,46 (d, 1 H, NH,  $J$  = 8,2 Hz).

MS:  $m/e$  = 343 ( $M^+$ , < 1%), 286 (29), 284 (79), 257 (40), 255 (100), 200 (21), 110 (39), 703 (24), 89 (44), 76 (24), 75 (37), 64 (58), 59 (10).

Bei allen drei Amidinen **4a–c** bestätigen D<sub>2</sub>O-Austausch- und Spin-Spin Entkopplungsexperimente die Struktur.

*4 (3H)-2-Formyl-3-(4-chlorphenyl)-chinazolinon (8)*

344 mg (0,001 mol) **4c** werden im Kugelrohr bei 0,05 Torr langsam auf 200° erwärmt. Es können zwei Fraktionen aufgefangen werden. 52 mg (88%), Acetamid (Schmp.: 79°, Lit.<sup>11</sup> 81°), sowie 257 mg (90%) **8** gelbliche Kristalle, Schmp.: gef. 176–180° (Ether).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (284,70). Ber. C 63,28 H 3,19.  
Gef. C 63,41 H 3,06.

IR (KBr): 1720 (C=O), 1685 (C=O Chinaz.) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8,33–7,01 (m, 8H, Ar-H), 9,36 (s, 1H, CHO).

MS: m/e = 286 (25%), 284 (76), 257 (33), 255 (100), 110 (42).

### Literatur

- <sup>1</sup> 2. Mitt.: *Domanig R.*, Mh. Chem. **112**, 1195 (1981).
- <sup>2</sup> *Zaugg H. E.*, a) Org. React. **14**, 52 (1965); b) Synthesis **2**, 49 (1970).
- <sup>3</sup> *Zoller U., Ben-Ishai D.*, Tetrahedron **31**, 863 (1975).
- <sup>4</sup> *Shemnakin M. M., Chaman E. S., Denisova L. I., Ravidel G. A., Rodionov V. Ya.*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1959**, 530.
- <sup>5</sup> *Böhme H., Haake M.*, Adv. Org. Chemistry **9**, 119 (1976) und dort zitierte Literatur.
- <sup>6</sup> *Smalley R. K., Suschkitzky H.*, J. Chem. Soc. **1963**, 5571.
- <sup>7</sup> *Horner L., Steppan H.*, Ann. **606**, 26 (1957).
- <sup>8</sup> *Smith P. A. S.*, in: Molecular rearrangements (*de Mayo P.*, Hrsg.), S. 457. New York: Interscience. 1963.
- <sup>9</sup> Imperial Chem. Ind. Ltd., Brit. 1059271; Chem. Abstr. **67**, 54161 e, (1967).
- <sup>10</sup> *Domanig R.*, Inauguraldissertation, Universität Innsbruck, 1973.
- <sup>11</sup> Merck Index, 8. Aufl., S. 4.
- <sup>12</sup> *Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W.*, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, H. 15. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1976.