

## Derivate des Methylendioxybenzols, 7. Mitt.:

Über die Einwirkung nucleophiler Reagenzien auf  
Myristicinabkömmlinge

Von

**F. Dallacker, F. Gohlke und Maria Lipp**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 12. September 1960)

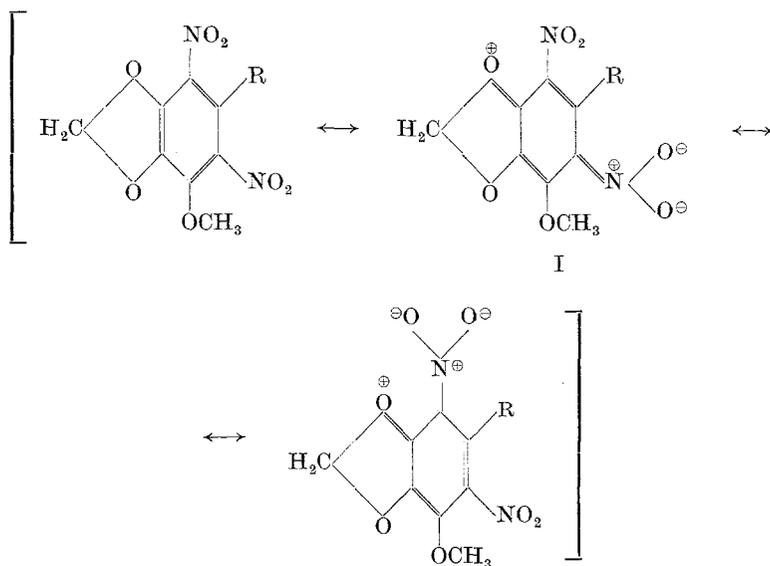
In dieser Arbeit wird über die alkalische Verseifung des 2,6-Dinitro-myristicinsäuremethylesters berichtet, die zur Spaltung der Methylendioxygruppierung unter Bildung von neuen Phenoläthern führt. Weiterhin werden Amino-myristicinsäuremethylester mit Alkyl-, Aryl- und heterocyclischen Säurechloriden acyliert und die entstehenden Acylaminoderivate durch Behandlung mit Hydrazinhydrat in die entsprechenden Amino-chinazolone übergeführt. Additions-, Substitutions- und Abspaltungsreaktionen der N-ständigen Aminogruppe des 2-Methyl-3-amino-6,7-methylendioxy-8-methoxy-chinazolons-(4) waren schließlich Gegenstand unserer Untersuchungen.

### A. Reaktionen des 2,6-Dinitro-myristicinsäure- methylesters

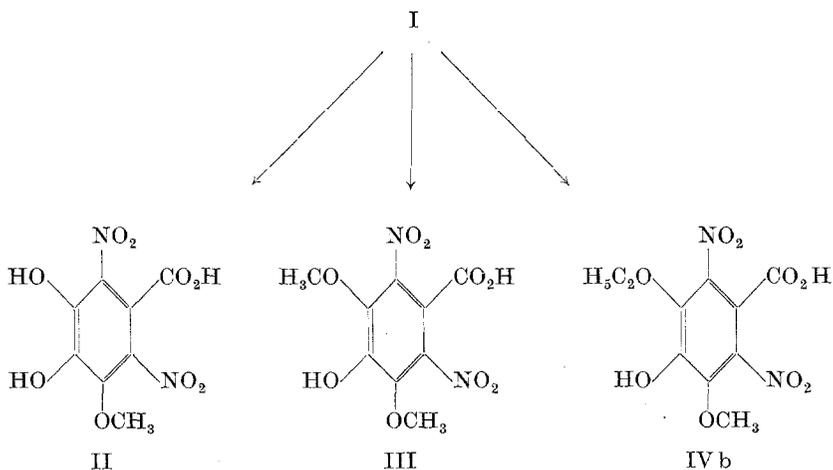
Durch Einwirkung von  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,50$ )/Eisessig auf den Myristicinsäure- bzw. 6-Nitro-myristicinsäuremethylester entstand der 2,6-Dinitroester<sup>1</sup>, der sich durch Erhitzen mit Salzsäure in Eisessig nur schlecht verseifen ließ. Dagegen erfolgte durch Behandlung des als Resonanzhybrid dargestellten Dinitroesters I mit Natronlauge nicht nur die Verseifung der Carbomethoxygruppierung, sondern noch eine zusätzliche Ätherspaltung. Nach Ansäuern wurde die bisher noch nicht beschriebene 3,4-Dihydroxy-2,6-dinitro-5-methoxy-benzoesäure (II) erhalten. Dieses durch die IR-Aufnahme und Analysenwerte bestätigte Ergebnis ver-

<sup>1</sup> F. Dallacker, F. Gohlke und M. Lipp, *Mh. Chem.* **90**, 1089 (1960).

anlaßte uns, die Hydrolyse auch mit methanol. KOH durchzuführen in der Annahme, daß sich der Methyläther bilden müsse. Unsere Vermutung

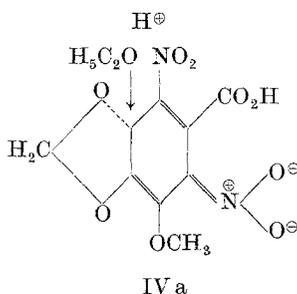


bestätigte sich, es konnte auf diese Weise die 3,5-Dimethoxy-2,6-dinitro-4-hydroxy-benzoessäure (III) isoliert werden.



Bei Anwendung einer äthanol. KOH wurde nach dem Ansäuern eine Verbindung isoliert, die aus Benzol umkristallisiert und bei 80° getrocknet zunächst einen Schmp. von 121—122° und einen weiteren von 154—155°

aufwies. Trocknet man dagegen die erhaltene Rohsäure bei 130° und kristallisiert sie anschließend aus Benzol oder Eisessig/Cyclohexan um, so wurde nur noch ein Schmp. bei 154—155° gefunden. Untersuchte man nun die IR-Spektren dieser Säure vor und nach dem Trocknen bei 130°, so war unschwer zu erkennen, daß das Spektrum der Verbindung Schmp. 121—122° (IV a) keine OH-Valenzbande besitzt, während diese in der Aufnahme der Substanz Schmp. 154—155° (IV b) eindeutig in Erscheinung tritt. Aus dieser Tatsache glauben wir ableiten zu dürfen, daß IV b die erwartete 3-Äthoxy-5-methoxy-2,6-dinitro-4-hydroxybenzoesäure und IV a die in diesem Fall isolierbare Zwischenverbindung ist. Als Konstitution dieser Zwischenstufe zogen wir eine Struktur mit tetraedrischem Zentrum in Erwägung:



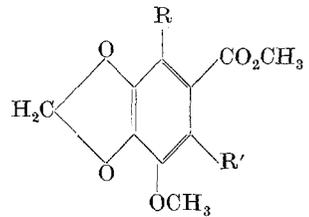
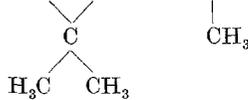
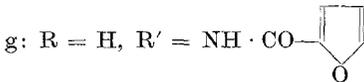
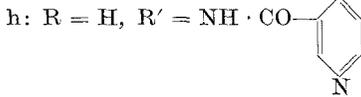
Vorgenannte Befunde zeigen, daß nicht nur Alkyl-aryl-monoäther<sup>2</sup>, sondern auch Methylendioxy-aryläther bei Vorhandensein aktivierender Gruppen, wie in diesem Beispiele von Nitrogruppen, durch nucleophile Reagenzien leicht gespalten werden können. Dabei werden die in o- und p-Stellung zu den Nitrogruppen stehenden Alkoxysubstituenten bei Verwendung von wäßrigem Alkali in die Phenole und bei Benutzung von alkohol. Laugen in die Alkoxyverbindungen übergeführt.

### B. Acylamino-myristicinsäurederivate

Durch Umsetzungen des 2-Amino-, des 6-Amino- und des 2,6-Diamino-myristicinsäuremethylesters<sup>1</sup> mit Ameisensäure, Acetanhydrid und Acylhalogeniden in Gegenwart halogenwasserstoffbindender Mittel wurden folgende Acylaminoverbindungen dargestellt:

<sup>2</sup> *Y. Ogata* und *M. Okano*, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 3211, 3212 (1949). *K. Folkers* und Mitarb., ebenda **81**, 4983 (1959). *J. Sauer* und *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **72**, 294 (1960). *C. L. Jackson* und *M. H. Ittner*, *Amer. Chem. J.* **19**, 199 (1897); ebenda **20**, 444 (1898). *J. Meisenheimer*, *Ann. Chem.* **323**, 205 (1902). *R. Foster* und *D. I. Hammick*, *J. Chem. Soc. [London]* **1954**, 2153. *R. Foster*, *Nature [London]* **176**, 746 (1955). *J. B. Ainscough* und *E. F. Caldin*, *J. Chem. Soc. [London]* **1956**, 2528.

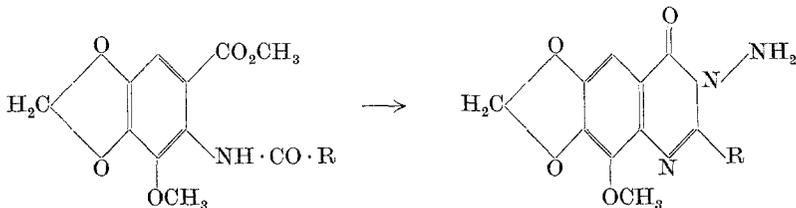
Va: R = H, R' = NH · CHO

b: R = H, R' = NH · CO · CH<sub>3</sub>c: R = H, R' = NH · CO · (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub>d: R = H, R' = NH · CO · CH—CH—CH=C—CH<sub>3</sub>e: R = H, R' = NH · CO · (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> · CH:CH<sub>2</sub>f: R = H, R' = NH · CO · (CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub> · CH<sub>3</sub>i: R = H, R' = NH · CO—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—Cl (p)j: R = NH · CO · CH<sub>3</sub>, R' = Hk: R = NO<sub>2</sub>, R' = NH · CO · CH<sub>3</sub>l: R = NH<sub>2</sub>, R' = NH · CO · CH<sub>3</sub>m: R = R' = NH · CO · CH<sub>3</sub>

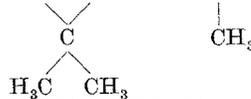
Der durch Nitrierung des 6-Acetamino-myristicinsäuremethylesters erhaltene Nitroester V<sub>k</sub> ließ sich mit *Raney*-Ni und Wasserstoff zum Aminoester V<sub>l</sub> reduzieren. Der Versuch, diesen zu diazotieren und das Diazoniumsalz zum Phenol zu verkochen, führte zur Ausgangsverbindung V<sub>b</sub> zurück.

### C. 3-Amino-6,7-methylenedioxy-8-methoxy-chinazolone-(4)

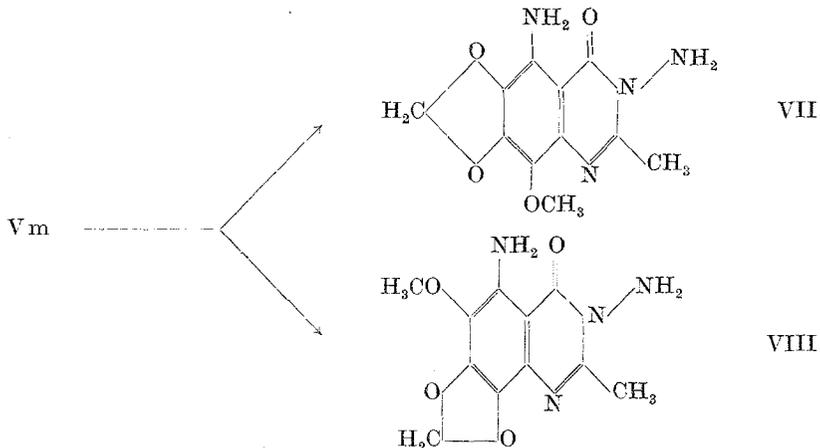
Erhitzt man die Acylaminoester Va—i in alkohol. Lösung mit 100proz. Hydrazinhydrat, so erhält man die entsprechenden Aminochinazolone VIa—i:



VIa: R = H

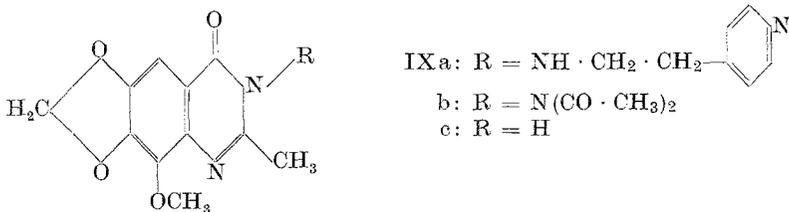
b: R = CH<sub>3</sub>c: R = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub>d: R = CH—CH—CH=C—CH<sub>3</sub>e: R = (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> · CH:CH<sub>2</sub>f: R = (CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub> · CH<sub>3</sub>g: R = C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Oh: R = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Ni: R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—Cl (p)

Der Diacetaminoester Vm lieferte bei der Behandlung mit Hydrazinhydrat unter Abspaltung je einer Acetylgruppe ein Gemisch, bestehend aus den zwei isomeren Chinazolonen VII und VIII:



Eine Anreicherung beider Substanzen VII und VIII erfolgte durch Chromatographie über  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Reines Chinazolon VII wurde durch Cyclisierung von VI erhalten.

Um die Reaktionsfähigkeit der primären Aminogruppe in 3-Stellung der Aminochinazolone-(4) zu ermitteln, behandelten wir VIa in Eisessig mit 4-Vinyl-pyridin. Bereits nach kurzem Erhitzen konnte das Addukt IXa in 70proz. Ausbeute isoliert werden. Die Behandlung von VIa mit Acetanhydrid führt ebenfalls zum Diacetat IXb. Weiterhin ließ sich die 3-ständige Aminogruppe durch kurzes Erhitzen mit *Raney-Ni* in Äthanol unter Bildung des Chinazolons IXc abspalten.



### Experimenteller Teil

*3,4-Dihydroxy-2,6-dinitro-5-methoxy-benzoesäure* (II): 1,5 g 2,6-Dinitro-myristicinsäuremethylester werden mit einer Lösung von 50 ccm Wasser und 4 ccm 5n NaOH 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die erhaltene rote Lösung wird zur Entfernung von nicht umgesetzten Dinitroester im Scheidetrichter mit  $\text{CHCl}_3$  ausgeschüttelt, die wäßrige Phase mit konz. HCl angesäuert und mehrmals mit Diisopropyläther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Lösungs-

mittels hinterbleibt eine Substanz, die, aus viel Benzol umkristallisiert und bei 80° in der Trockenpistole getrocknet, in Form gelber Kristalle vom Schmp. 171—174° (Zers.) anfällt.

$C_8H_8N_2O_9$  (274,1). Ber. C 35,06, H 2,20,  $H_3CO$  11,32.  
Gef. C 34,80, H 2,41,  $H_3CO$  10,94.

*3,5-Dimethoxy-2,6-dinitro-4-hydroxy-benzoesäure* (III): 1,5 g 2,6-Dinitro-myristicinsäuremethylester werden 15 Min. mit 50 ccm *n* methanol. KOH unter Rückfluß erhitzt. Die erhaltene orange gefärbte Lösung wird im Scheidetrichter mit 100 ccm Wasser verdünnt, 3mal mit  $CHCl_3$  ausgeschüttelt und mit konz. HCl angesäuert. Nach Extraktion der wäßrigen Phase mit Diisopropyläther und Abdestillieren des Lösungsmittels kann ein Produkt erhalten werden, das, aus viel Benzol umkristallisiert und in der Trockenpistole bei 80° getrocknet, einen Schmp. 196—202° (Zers.) zeigt. Gelbgefärbte Kristalle, die leicht löslich in Äther, Essigester, Alkohol und Wasser sind.

$C_9H_8N_2O_9$  (288,2). Ber. C 37,50, H 2,81,  $H_3CO$  21,54.  
Gef. C 37,16, H 2,96,  $H_3CO$  21,23.

*3-Äthoxy-5-methoxy-2,6-dinitro-4-hydroxy-benzoesäure* (IV b) und *Zwischenverbindung* (IV a): Der 2,6-Dinitroester wird wie vor beschrieben mit *n* äthanol. KOH verseift, die erhaltene Rohsäure aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisiert und in der Trockenpistole getrocknet:

a) Umkristallisiert aus Benzol und getrocknet bei 80°; Schmp. in der Kapillare 121—122°; Heizmikroskop ab 130° Tröpfchenbildung am Deckglas und Durchschmelzen bei 154—155°.

b) Umkristallisiert aus Benzol und getrocknet bei 132°; Schmp. in der Kapillare und unter dem Heizmikroskop 154—155°; nochmaliges Umkristallisieren aus Benzol und Trocknen bei 80°; Schmp. unverändert 154—155°.

c) Umkristallisiert aus Eisessig/Cyclohexan und Trocknen bei 80°; Schmp. in der Kapillare 121—122°; nach Trocknen bei 120°; Schmp. 154—155°.

*Zwischenverbindung IV a*, Schmp. 121—122°:

$C_{11}H_{12}N_2O_{10}$  (332,2). Ber. C 39,78, H 3,64. Gef. C 39,39, H 3,79.

*IV b*, Schmp. 154—155°:

$C_{10}H_{10}N_2O_9$  (302,2). Ber. C 39,74, H 3,35,  $H_3CO$  10,27,  $H_5C_2O$  15,23.  
Gef. C 39,55, H 3,31,  $H_3CO$  10,10,  $H_5C_2O$  14,70.

*6-Formamino-myristicinsäuremethylester* (Va): 5 g 6-Aminoester<sup>1</sup> werden mit 20 ccm wasserfr. Ameisensäure und absol. Benzol 1 Side. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, die Lösungsmittel unter vermind. Druck abdestilliert und das zurückbleibende Öl sofort mit Äther verdünnt. Nach einigen Stunden scheiden sich Kristalle ab, die, mehrmals aus Isopropylalkohol/Diisopropyläther umkristallisiert, bei 129—130° schmelzen. Die äther. Schicht enthält nichtumgesetzten 6-Aminoester. Ausb. 50% d. Th.

$C_{11}H_{11}NO_6$  (253,2). Ber. C 52,18, H 4,38. Gef. C 52,15, H 4,44.

*6-Acetamino-myristicinsäuremethylester* (Vb): 5 g 6-Aminoester werden mit überschüssigem Acetanhydrid 5 Min. unter Rückfluß erhitzt, das Anhydrid unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Schmp. 146,5°; Ausb. 86% d. Th.

$C_{12}H_{13}NO_6$  (267,2). Ber. C 53,93, H 4,91, N 5,25.  
Gef. C 53,69, H 4,92, N 5,10.

6-Acylamino-myristicinsäuremethylester (Vc—i): 0,02 Mol 6-Aminoester werden in 50 ccm wasserfr. Dioxan, das 10 ccm Pyridin enthält, gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 0,02 Mol Acylchlorid und 50 ccm Dioxan versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch 3—4 Stdn. bei Raumtemp. stehen, saugt vom ausgeschiedenen Pyridinhydrochlorid ab und engt das Filtrat unter vermindertem Druck ein. Der Rückstand wird aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

Verbdg.	Ausb. % d. Th.	Umkrist. aus	Schmp. °C	Mol.-Gew.	Summenformel	C	H
Vc	90	IP	90—97	323,3	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>6</sub>	Ber. 59,43	6,54
d	90	DP	113—114	375,4	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>6</sub>	Gef. 59,48	6,38
e	85	DP	83—84	391,4	C <sub>21</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>6</sub>	Ber. 63,98	6,71
f	80	M	91—92	463,6	C <sub>26</sub> H <sub>41</sub> NO <sub>6</sub>	Gef. 63,50	6,44
g	85	IP	173—174	319,3	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>7</sub>	Ber. 64,43	7,47
h	85	IP/DP	83—84	330,3	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Gef. 64,34	7,49
i	90	IP	136—137	363,7	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>6</sub>	Ber. 67,36	8,92
						Gef. 67,68	8,99
						Ber. 56,43	4,11
						Gef. 56,54	4,12
						Ber. 58,18	4,27
						Gef. 58,21	4,19
						Ber. 56,13	3,88
						Gef. 56,06	3,85

C = Cyclohexan, D = Dioxan, DP = Diisopropyläther, IP = Isopropylalkohol, M = Methanol

2-Acetamino-myristicinsäuremethylester (Vj): Vj wird analog Vb aus dem 2-Aminoester dargestellt. Nach Umkristallisieren aus Dioxan erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 212—213° in einer Ausb. von 80% d. Th.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>6</sub> (267,2). Ber. C 53,93, H 4,91. Gef. C 53,82, H 5,04.

2-Nitro-6-acetamino-myristicinsäuremethylester (Vk): 15,6 g Acetaminoester Vb werden portionsweise bei 0° zu 156 ccm HNO<sub>3</sub> (d = 1,45) gegeben, der Kolbeninhalt auf Eis geschüttet und nach 8 Stdn. der feinkristalline Niederschlag abfiltriert. Durch Umkristallisieren aus Dioxan erhält man in 90% Ausb. gelbe Kristalle vom Schmp. 219—220°.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (312,2). Ber. C 46,16, H 3,87. Gef. C 45,77, H 3,81.

2-Amino-6-acetamino-myristicinsäuremethylester (Vl): 17,3 g Vk werden in ca. 170 ccm Dimethylformamid gelöst. Nach Zusatz von 3 Spatelspitzen Raney-Ni leitet man unter Rühren mehrere Stdn. bei 70—80° Wasserstoff ein, filtriert vom Katalysator ab und erhält nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck durch Umkristallisieren aus Benzol/Diisopropyläther in 90% Ausb. farblose Kristalle vom Schmp. 151°.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (282,2). Ber. C 51,07, H 5,00, N 9,92.  
Gef. C 50,90, H 5,00, N 10,10.

2,6-Diacetamino-myristicinsäuremethylester (Vm): 10 g Diaminoester<sup>1</sup> werden wie bei Vb beschrieben acetyliert. Umkristallisation aus Dioxan liefert in 80% Ausb. farblose Kristalle vom Schmp. 227—228°.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (324,3). Ber. C 51,85, H 4,97, N 8,64.  
Gef. C 51,72, H 4,96, N 8,63.

2-Substituierte 3-Amino-6,7-methylenedioxy-8-methoxy-chinazolone-(4) (VIa bis i): Die Acylamino-myristicinsäuremethylester werden in der 10- bis 20fachen Menge Isopropylalkohol in der Siedehitze gelöst und mit der 5- bis 10fachen Menge 100proz. Hydrazinhydrat 30 Min., bis 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Unter Umständen beginnt schon nach 2 Min. Ausscheidung von Kristallen, bei kleineren Ansätzen aber erst beim Einengen der Lösung oder nach längerem Stehen.

Verbdg.	Ausb. % d. Th.	Umkrist. aus	Schmp. °C	Mol.-Gew.	Summenformel	C	H	N
VIa	82	IP	219	235,2	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 51,07	3,86	17,87
b	95	D	243—246	249,2	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Gef. 51,02	3,90	17,74
c	80	IP	179	305,3	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 53,04	4,45	16,87
d	50	M u. IP	163—164	357,4	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Gef. 53,12	4,49	16,66
e	90	C	105	373,4	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 59,00	6,27	13,76
f	90	IP	104—105	445,6	C <sub>25</sub> H <sub>39</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Gef. 58,82	6,24	13,69
g	80	D	226	301,2	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	Ber. 63,85	6,49	11,76
h	90	IP	208—211 (Zers.)	312,3	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Gef. 63,73	6,20	11,52
i	85	D	256—257	345,7	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 64,32	7,29	11,26
						Gef. 64,42	7,25	10,82
						Ber. 67,38	8,84	9,43
						Gef. 67,51	8,86	8,91
						Ber. 55,81	3,68	13,95
						Gef. 55,59	3,66	14,12
						Ber. 57,68	3,88	17,94
						Gef. 57,74	3,79	17,50
						Ber. 55,58	3,50	Cl: 10,26
						Gef. 55,86	3,51	Cl: 10,38

C = Cyclohexan, D = Dioxan, DP = Diisopropyläther, IP = Isopropylalkohol, M = Methanol

2-Methyl-3,5-diamino-6,7-methylenedioxy-8-methoxy-chinazolone-(4) (VII) und 2-Methyl-3,5-diamino-6-methoxy-7,8-methylenedioxy-chinazolone-(4) (VIII): 3,5 g Vm wurden analog VIa—i 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und aufgearbeitet. Durch Umkristallisieren aus Dioxan/Methanol läßt sich eine Substanz vom Schmp. 224—225° isolieren. Sie enthält keine Acetylgruppe mehr und zeigt sich identisch mit der aus dem 2-Amino-6-acetaminoester VI und Hydrazin durch 2stdg. Kochen in 75% Ausb. gewonnenen Substanz vom Schmp. 117—228° (VII).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (264,2). Ber. C 50,00, H 4,58, N 21,20.  
Gef. C 50,27, H 4,72, N 20,67.

Das Filtrat der Umsetzung von Vm mit Hydrazinhydrat wird zur Trockene eingengt, der Rückstand (VIII) in Dioxan gelöst und über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Brockmann, neutral) chromatographisch gereinigt. Als letzte Fraktion erhält man eine Substanz, die nach Umkristallisieren aus Acetonitril einen Schmp. von 180—195° (Zers.) aufweist (VIII).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (264,2). Ber. C 50,00, H 4,58. Gef. C 50,00, H 4,83.

2-Methyl-3-[pyridyl-(4')-äthylenimino]-6,7-methylenedioxy-8-methoxychinazolone-(4) (IXa): 2,5 g 2-Methyl-3-amino-6,7-methylenedioxy-8-methoxychinazolone-(4) (VIb) werden in 30 ccm Eisessig heiß gelöst und nach geringem Abkühlen mit einem Gemisch von 1,2 g frisch destill. 4-Vinyl-pyridin (Sdp.<sub>12</sub>

59°) und 20 ccm Eisessig versetzt. Man kocht 2 Stdn. im Paraffinbad bei 140—150°, destilliert den Eisessig unter vermindertem Druck ab, nimmt den Rückstand in Benzol auf, vertreibt wiederum das Lösungsmittel und erhält als Rückstand ein äußerst zähes Öl. Dieses Rohprodukt wird in sehr wenig Dimethylformamid gelöst und mit ca. 70 ccm Äther vermischt. Beim Stehen über Nacht bilden sich weiße, äußerst feinkristalline Drusen, die nach der 6. Umkristallisation einen Schmp. von 157° zeigen; Ausb. 70—90% d. Th.

$C_{18}H_{18}N_4O_4$  (354,4). Ber. C 61,01, H 5,12. Gef. C 60,85, H 5,40.

2-Methyl-3,3-diacetamino-6,7-methylendioxy-8-methoxy-chinazolon-(4) (IX b): 500 mg 2-Methylchinazolon VIb werden 30 Min. mit überschüssigem Acetanhydrid unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand mehrmals aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 90% d. Th., Schmp. 175—176°.

$C_{15}H_{15}N_3O_6$  (333,3). Ber. C 54,05, H 4,54, N 12,61,  $CH_3CO$  25,83.  
Gef. C 54,14, H 4,56, N 12,62,  $CH_3CO$  25,73.

2-Methyl-6,7-methylendioxy-8-methoxy-chinazolon-(4) (IX c): 4 g 2-Methylchinazolon VIb löst man unter Rühren und Erhitzen am Rückflußkühler in ca. 800 ccm Isopropylalkohol, versetzt mit einigen Spatelspitzen Raney-Ni und kocht weitere 7 Stdn. Nach Abfiltrieren des Katalysators engt man das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation ein. Durch Umkristallisieren aus Dioxan und Trocknen in der Trockenpistole bei 155° (Hexanol) erhält man das Chinazolon IX c in 75% Ausb.; Schmp. 285—286°.

$C_{11}H_{10}N_2O_4$  (234,2). Ber. C 56,41, H 4,31, N 11,96.  
Gef. C 56,64, H 4,25, N 12,20.

### IR-Spektren

Zur Anfertigung der Aufnahmen benutzten wir das Leitz-Gerät (NaCl-Prisma). Die Bandenlage der Methoxy- und Methylendioxy-Gruppen wurden bereits erwähnt<sup>1</sup>.

3,4-Dihydroxy-2,6-dinitro-5-methoxy-benzoesäure (II), 3,5-Dimethoxy-2,6-dinitro-4-hydroxy-benzoesäure (III), Verbindung IV a und 3-Äthoxy-5-methoxy-2,6-dinitro-4-hydroxy-benzoesäure (IV b): Die Einwirkung von Alkali auf den 2,6-Dinitro-myristicinsäuremethylester führt zur Spaltung der Methylendioxybrücke und zur partiellen Verätherung. Die freie phenolische Hydroxylgruppe erscheint von 2,91—3,04  $\mu$  als mittelstarke Bande, die Carboxylgruppe verursacht eine breite Absorption von 3,20—4,00  $\mu$  und von 5,76—5,91  $\mu$ , während die Nitrosubstitution als Dublett von 6,38—6,52  $\mu$  und von 7,29 bis 7,33  $\mu$  in Erscheinung tritt. Das Spektrum der Verbindung IV a stimmt mit dem von IV b gut überein. Ein wesentlicher Unterschied besteht im Bereich der OH-Valenzschwgg. bei 3,00 und bei 10,70—10,80  $\mu$ . Es fehlt also die aromatische OH-Bande.

2-Methyl-3-amino-6,7-methylendioxy-8-methoxy-chinazolon-(4) (VIb) und 2-Methyl-3,5-diamino-6,7-methylendioxy-8-methoxy-chinazolon-(4) (VII): Die Chinazolone sind als disubstituierte Säureamide aufzufassen, die N-ständige Aminogruppe verursacht meist ein schwaches Dublett im Bereich der NH-Valenzschwgg.

Das Chinazolon VIb zeigt die Absorptionsbanden der primären Amine, Dublett bei 3,03 und 3,16  $\mu$ , die Säureamidabsorptionen sind bei 6,01 und 6,20  $\mu$  zu erkennen. Das Spektrum des Diaminochinazolons VII unterscheidet

sich in der Lage der wesentlichen Banden nur wenig von dem vorherbeschriebenen. Die NH-Valenzschw. der primären Aminogruppe erscheint bei 2,91 und 3,01  $\mu$ .

*2-Nitro-6-acetamino-myristicinsäuremethylester* (Vk), *2-Amino-6-acetamino-myristicinsäuremethylester* (Vl) und *2,6-Diacetamino-myristicinsäuremethylester* (Vm): Im Spektrum von Vk erscheinen bei 3,09  $\mu$  die NH-Valenzschw. des sek. Säureamids, bei 6,00  $\mu$  die Amiddeformationsschw., bei 5,76 und 8,09  $\mu$  die Banden des Methylesters, bei 6,55 und 7,44  $\mu$  die Absorption der Nitrogruppe und schließlich bei 7,29  $\mu$  die C—CH<sub>3</sub> Deformationsschw. Das Spektrum des Monoacetaminoesters Vl zeigt bei 2,86 und 2,95  $\mu$  die NH-Valenzschw. des primärenamins und bei 3,06  $\mu$  die sekundäre Aminogruppe. Durch Acetylierung zum Diacetaminoester Vm entfällt die Bande bei 2,87  $\mu$ . Verstärkung der bereits vorhandenen Schwingungen tritt bei 5,86—6,01  $\mu$  (Carbonylschw.), 6,45—6,55  $\mu$  (C=N-Schw.), 6,95—7,05  $\mu$  (C—N-Bande), 7,30  $\mu$  (C—CH<sub>3</sub>-Deformationsschw.) der CH<sub>3</sub>- bzw. der CH<sub>3</sub>CO-Gruppe in Erscheinung. Die Absorptionen der Carbomethoxygruppen werden im Bereich der Carbonylschw. von Amidbanden überlappt, dagegen sind sie bei 8,18 bis 8,20  $\mu$  gut zu erkennen.

*2-Methyl-3-[pyridyl-(4')-äthylenimino]-6,7-methylendioxy-8-methoxychinazolon-(4)* (IXa): Die Addition des Vinylpyridins an die Aminogruppe des Aminochinazolons muß sich im Bereich der NH-Valenzschw. durch den Übergang des primären in das sekundäre Amin, im Absorptionsgebiet der Methylengruppe und der C=C<sub>Ring</sub>-Schw. bemerkbar machen.

Das Spektrum des Additionsproduktes läßt eine schwache Bande bei 3,05—3,08  $\mu$  (sek. Amin) und eine leichte Verstärkung der CH<sub>2</sub>-Schw. bei 3,42—3,44  $\mu$  (CH-Valenzschw.) erkennen. Die Banden im Bereich von 6,00—6,50  $\mu$  stimmen mit denen des Aminochinazolons VIb vollkommen überein, dagegen ergibt sich aus der Untersuchung der Absorption der C=C<sub>Ring</sub>-Schw. ein interessanter Befund. Die zweite C=C<sub>Ring</sub>-Bande — die erstere wird von der Amidbande vollkommen überlappt — bei 6,72  $\mu$  des Ausgangsproduktes liegt an der gleichen Stelle im Spektrum des Additionsproduktes, außerdem aber taucht in der Aufnahme des Pyridin-(4)-derivates bei 6,61  $\mu$  eine neue Bande auf, die als C=C<sub>Ring</sub>-Schw. des Pyridinrings aufzufassen ist. Ferner zeigt das Addukt im Bereich von 7,40—7,50  $\mu$  eine zusätzliche Bande mittlerer Intensität. Durch das vorliegende Spektrum wird also die erfolgte Addition bestätigt.

*2-Methyl-3,3-diacetamino-6,7-methylendioxy-8-methoxy-chinazolon-(4)* (IXb) und *2-Methyl-6,7-methylendioxy-8-methoxy-chinazolon-(4)* (IXc): Indirekt läßt sich das Diacetylderivat des Aminochinazolons durch das Fehlen der NH-Valenzschw. bei 3,00—3,50  $\mu$  nachweisen. Banden der Acetylgruppen sind als sek. Säureamidschw. bei 5,79  $\mu$  und bei 7,29 bzw. 7,31  $\mu$  als C—CH<sub>3</sub>-Deformationsschw. in Form eines Dubletts zu erkennen. Führt man das Aminochinazolon durch reduktiven Abbau in das Chinazolon IXc über, so bewirkt diese Reaktion im IR-Spektrum eine Verbreiterung der Banden von 3,30—3,50  $\mu$ , die durch das Auftreten von Resonanzstrukturen

der folgenden Art  $\text{—}\overset{\ominus}{\text{O}}\text{—}\overset{\oplus}{\text{N}}\text{—} \leftrightarrow \text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\overset{\oplus}{\text{N}}\text{—}$  bedingt ist. Die C=N-Valenz- und die Säureamidschw., die im Bereich um 6,05  $\mu$  liegen, werden wesentlich verstärkt, diese Zunahme der Intensität zeigt sich auch bei 6,95  $\mu$ , also im Gebiet der C—N-Schw.