

Synthesen von Heterocyclen, 130. Mitt.:

Über das Glomerin und das Arborin

Von

E. Ziegler, W. Steiger und Th. Kappe

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 19. Februar 1969)

Es werden einstufige Synthesen des *Glomerins* (2) [1,2-Dimethyl-4(1*H*)-chinazolinon] und des *Arborins* (3) [1-Methyl-2-benzyl-4(1*H*)-chinazolinon] bekanntgegeben.

Syntheses of Heterocycles, CXXX: Glomerine and Arborine

A one step synthesis of *glomerine* (2) [1,2-dimethyl-4(1*H*)-quinazolinone] and *arborine* (3) [1-methyl-2-benzyl-4(1*H*)-quinazolinone] is described.

1. *H. Schildknecht* und Mitarb.¹ haben aus dem Wehrsekret von „*Glomeris marginata*“ einen Bitterstoff namens *Glomerin*, welcher von den bereits bekannten Abwehrstoffen der Arthropoden² (Benzochinone, α,β -ungesättigte Aldehyde etc.) völlig verschieden ist, isoliert. Das *Glomerin* erwies sich nach den genannten Autoren³ als 1,2-Dimethyl-4(1*H*)-chinazolinon (2). Die Synthese von 2 gelang *Schildknecht*³ durch Umsetzung von N-Methylisatosäureanhydrid (1) mit Ammoniak über N-Methylantranilsäureamid und anschließende Cyclisierung mit Essigsäureanhydrid (30% d. Th., bezogen auf 1).

In Weiterführung der Arbeiten über Synthesen mit Isatosäure-⁴ bzw. N-Methylisatosäureanhydrid⁵ gelang uns die Herstellung des *Glomerins*

¹ *H. Schildknecht, W. F. Wenneis, K. H. Weis und U. Maschwitz, Z. Naturforsch.* **21b**, 121 (1966).

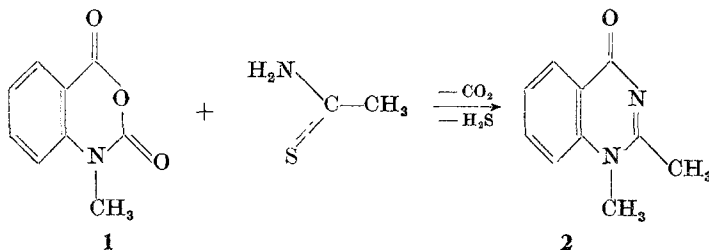
² *H. Schildknecht, Angew. Chem.* **75**, 762 (1963).

³ *H. Schildknecht und W. F. Wenneis, Z. Naturforsch.* **21b**, 552 (1966).

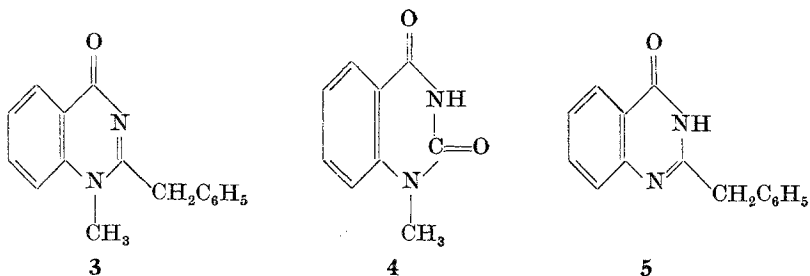
⁴ *E. Ziegler, W. Steiger und Th. Kappe, Mh. Chem.* **99**, 1499 (1968); **100**, 146, 150 (1969).

⁵ *W. Steiger, Th. Kappe und E. Ziegler, Mh. Chem.* **100**, 528 (1969).

(2) durch Erhitzen von 1 mit Thioacetamid in einer einstufigen Reaktion (58% d. Th.). Schmp. und IR-Daten stimmen mit den Literaturangaben völlig überein.



2. Alkaloide vom Chinazolinon-Typus entstammen bis auf wenige Ausnahmen den Familien der Rutaceen, Saxifragaceen und Palmaceen⁶. So kann z. B. aus den Blättern der „*Glycosmis arborea*“ als Hauptalkaloid das *Arborin*⁷ (3) [1-Methyl-2-benzyl-4(1*H*)-chinazolinon], daneben noch das *Glycosmicin*⁸ (4) [1-Methyl-2,4-(1*H*,3*H*)-chinazolinon] und das *Glycosminin*⁸ 5 [2-Benzyl-4(3*H*)-chinazolinon] isoliert werden.



In Analogie zu der vorher beschriebenen Synthese des *Glomerins* ist es möglich, *Arborin* aus Phenylessigsäurethioamid und 1 direkt herzustellen. Schmelzpunkt, Pikrat-Schmp. und IR-Spektrum stimmen mit den Angaben der Lit.⁷ überein.

Chakravarti und Mitarbeiter⁹ gehen vom N-Methylantranilsäuremethylamid aus, das sie mit Phenylessigsäurechlorid zum entsprechenden Phenacetyl-Derivat umsetzen, das sie mit P₂O₅ zum *Arborin* (3) cyclisieren. Genaue Angaben über Ausbeuten werden nicht gemacht.

⁶ J. R. Price, in: Fortschr. Chemie organ. Naturstoffe **13**, 330, Springer-Verlag, Wien 1956.

⁷ D. Chakravarti, R. N. Chakravarti, L. A. Cohen, B. Dasgupta, S. Datta und K. H. Miller, Tetrahedron [London] **16**, 224 (1961).

⁸ S. C. Pakrashi, J. Bhattacharyya, L. F. Johnson und H. Budzikiewicz, Tetrahedron [London] **19**, 1011 (1963).

⁹ D. Chakravarti, R. N. Chakravarti und S. C. Chakravarti, J. Chem. Soc. [London] **1953**, 3337.

*Glycosmicin*⁵ (4) und *Glycosminin*⁴ (5) lassen sich — wie bereits von uns beschrieben — durch Verschmelzen von N-Methylisatosäureanhydrid und Harnstoff (55% d. Th.) bzw. Isatosäureanhydrid und Phenylthioacetamid (37% d. Th.) synthetisieren.

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

Experimenteller Teil

1. *Glomerin* [1,2-Dimethyl-4(1H)-chinazolinon]³, 2

Man vermischt 1,8 g N-Methylisatosäureanhydrid und 0,9 g Thioacetamid und erhitzt 3 Stdn. auf 180°. Die erstarrte, zerriebene Schmelze läßt sich aus Wasser umkristallisieren. Ausb. 0,9 g (58% d. Th.), Schmp. 207—208°³.

2. *Arborin* [1-Methyl-2-benzyl-4(1H)-chinazolinon]⁹, 3

Ein Gemisch von 3,6 g N-Methylisatosäureanhydrid und 3,0 g Phenyl-essigsäurethioamid beläßt man 4 Stdn. auf 150°. Die erkaltete, pulverisierte Schmelze wird mit Benzol ausgezogen und das Arborin mittels präparativer Schichtchromatographie (Schichtdicke 2 mm, Kieselgel HF₂₅₄ nach Stahl, Laufmittel Benzol—Essigester 8 : 2, *R_f*-Wert ca. 0,5) abgetrennt. Ausb. 1,5 g (30% d. Th.), Schmp. 158—159°⁹.