

1,1,7,7-Tetramethyl-4-thia-1,3,5,7-tetraazaheptadien-(2,5)-4-dioxid (6a)

0,01 mol **1a** wurden in 0,02 mol **2b** gelöst. Sofort bildete sich ein Kristallbrei, der in Äthanol suspendiert, abgesaugt und aus Aceton/Petroläther umkristallisiert wurde. Farblose Kristalle vom Schmp. 196° (Zers.); Ausbeute: 95 % d. Th.. NMR (DMSO-d₆): δ 8,0 (s, CH); 2,7 (s, N-CH₃) und 3,1 ppm (s, N-CH₃) im Intensitätsverhältnis 2 : 6 : 6.

C₆H₁₄N₄O₂S Ber.: C 34,94; H 6,84; N 27,16; Mol.-Masse 206,3. Gef.: C 35,19; H 6,69; N 27,1; Mol.-Masse 206 (ms).

1,1-Dimethyl-4-thia-1,3,5-triazapenten-(2)-4-dioxid (6b)

Eine Lösung von 0,5 g **6a** in 30 ml Äthanol (70 proz.) und 1 ml verd. Salzsäure wurde 15 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen i. Vak. erhielt man ein farbloses Öl, aus dem nach Lösen in Äthanol **6b** auskristallisierte. Farblose Nadeln vom Schmp. 172° (Zers.); Ausbeute: 0,1 g. NMR (DMSO-d₆): δ 8,0 (s, CH); 6,85 (m, NH₂, austauschbar); 2,7 (s, N-CH₃) und 3,1 ppm (s, N-CH₃) im Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 3 : 3.

C₃H₉N₃O₂S Ber.: C 23,83; H 6,0; N 27,79; Mol.-Masse 151,2. Gef.: C 24,07; H 5,88; N 27,7; Mol.-Masse 151 (ms).

(Eingegangen am 22. Juli 1974).

Anschrift: Dr. J. Dusemund, 1 Berlin 33, Königin-Luise-Str. 2/4

[K-Ph 15]

J. Dusemund

Notiz zur Reaktion von 2-Halogenmethyl-4-phenyl-chinazolin-3-oxiden mit Hydroxylamin

Beim Nacharbeiten der von *Giraldi*¹⁾ angegebenen Vorschrift⁺ zur Darstellung des Benzoxdiazocins **3a** aus **1a** und Hydroxylamin erhielt man ein Substanzgemisch, aus dem neben dem syn-Oxim **2a**²⁾ nur das Chinazolin-2-carboxaldehyd-oxim **4a**³⁾ isoliert werden konnte.

4a, von *Meguro*³⁾ als Nebenprodukt bei der Reaktion von **5** mit Hydroxylaminhydrochlorid erhalten, ließ sich in wesentlich besseren Ausbeuten auch aus **1b** bzw. **1c** und Hydroxylamin gewinnen.

+) Abweichend von der Vorschrift wurde zur Darstellung der Hydroxylamin-Lösung anstatt 0,5 N äthanol. KCl (offensichtlich ein Druckfehler) 0,5 N äthanol. KOH verwendet.

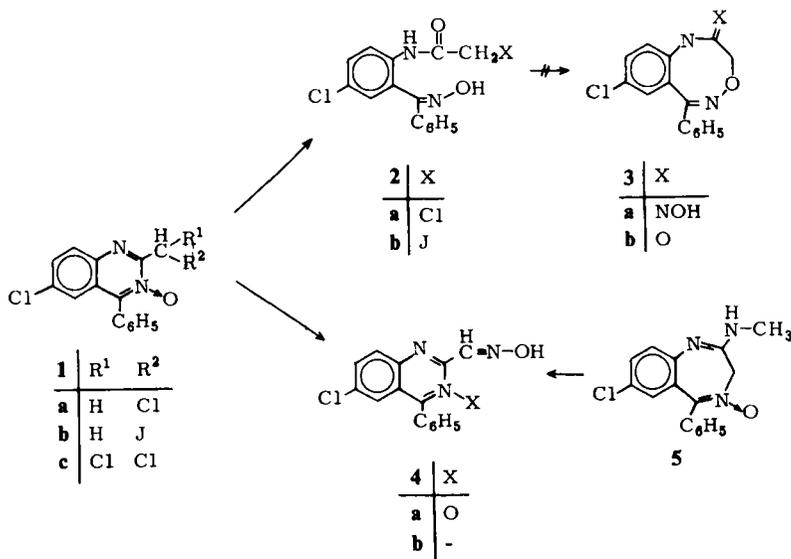
1 P.N. Giraldi, A. Fojanesi, G.P. Tosolini, E. Dradi und W. Logemann, J. heterocyclic Chem. 7, 1429 (1970).

2 A. Stempel, I. Douvan, E. Reeder und L.H. Sternbach, J. org. Chemistry 32, 2417 (1967).

3 K. Meguro, H. Natsugari, H. Tawada und Y. Kawada, Chem. pharmac. Bull. (Tokyo) 21, 2366 (1973).

Im Gegensatz zu den Chinazolin-3-oxiden vom Typ **1** reagierte **4a** nicht mit äthanolischer Natronlauge. Mit Triäthylphosphit ließ sich **4a** zu **4b** reduzieren.

Weder **2a**, das mit Natronlauge das Ocinion **3b** bilden kann²⁾ und daher als Zwischenstufe zur Bildung von **3a** aus **1a** angesehen wurde, noch **2b** ließen sich mit Hydroxylamin zu **3a** cyclisieren.



Beschreibung der Versuche

6-Chlor-4-phenyl-chinazolin-2-carboxaldehyd-oxim-3-oxid (**4a**)³⁾

Eine Lösung von 10 g **1a** in 1,3 l Äthanol-Hydroxylamin-Lösung⁴⁾ wurde 5 h bei Raumtemp. gerührt und nach Zusatz von 5 l Wasser der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in 100 ml CHCl₃ gelöst und die Lösung mit 5proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Aus der wässrigen Phase schied sich nach Zusatz von verd. Salzsäure **4a** ab. Gelbe Nadeln (Äthanol) vom Schmp. 248–250° (Zers.); Schmp. (Lit.³⁾): 244–245° (Zers.). Ausbeute: 30 % d. Th.. Ber.: Mol.-Masse 299,7. Gef.: Mol.-Masse 299 (ms). Aus **1b** bzw. **1c** erhielt man 50 % bzw. 70 % **4a**.

6-Chlor-4-phenyl-2-carboxaldehyd-oxim (**4b**)³⁾

300 mg **4a** in 3 ml Triäthylphosphit und 20 ml Dioxan wurden 15 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen i. Vak. wurde der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 241–243° (Zers.); Schmp. (Lit.³⁾): 243–245° (Zers.). Ausbeute: 60 % d. Th..

(Eingegangen am 22. Juli 1974).