

beider Komponenten auf 155 °C (43% Ausbeute) oder in DMF (57% Ausbeute). Die Bildung der erwarteten Menge Essigester bei dieser Reaktion konnte sichergestellt werden (s. Experimentelles).

Die Autoren der eingangs zitierten Arbeit¹ legen besonderen Wert auf die Feststellung, daß die Bildung von **6** aus Anthranilsäureamid (**7**) und Acetylaceton ausschließlich sauer katalysiert stattfindet und in neutralem oder basischem Medium völlig unterbleibt. Wir haben daher nunmehr auch die Umsetzung von **1** mit „Acetylacetonimin“ (2-Amino-2-penten-4-on (**2b**)) in DMF untersucht und **6** in 45-proz. Ausbeute erhalten. Damit ist klargestellt, daß lediglich die Kondensation von Anthranilamid (**7**) mit Acetyl- oder Benzolaceton zum Zwischenprodukt **5b** oder **5c** sauer katalysiert ist. Die Retro-Claisen- (**5a**) bzw. die Retro-Aldol-Reaktion (**5b, c**) nach **6** kann demnach auch im basischen Milieu erfolgen.

Experimentelles

Reaktion von Isatosäureanhydrid (**1**) mit β -Aminocrotonsäureäthylester (**2a**)

a) 3,25 g (0,02 mol) **1** werden bei 155 °C 30 min mit 3,2 g (0,025 mol) **2a** umgesetzt und die entstehenden Dämpfe kondensiert. Man erhält ca. 1 ml Destillat, welches lt. GC-Analyse aus ca. 70% Essigester, 30% Äthanol und Spuren von Methanol (?) besteht. Der Rückstand wird mit 5 ml CCl₄ heiß

angerieben. Nach dem Abkühlen werden 0,5 ml CHCl₃ zugesetzt und abgesaugt. Umkristallisation aus Toluol liefert 1,37 g (43% d.Th.) 2-Methyl-4-chinazolon (**6**): farbl. Spieße, Schmp. 235–237 °C (Lit.⁵: 235°).

b) 3,25 g **1** und 3,2 g **2a** werden in 2 ml DMF 30 min auf 180 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Der entstehende Kristallbrei wird mit 10 ml Benzol angerieben. Ausb. 1,8 g (57% d.Th.).

Reaktion von **1** mit Acetylacetonimin (**2b**)

3,25 g (0,02 mol) **1** werden wie voranstehend beschrieben mit 2,2 g (0,025 mol) **2b** in 2 ml DMF erhitzt. Ausbeute 1,4 g (45% d.Th.) **6**.

IR: 3200–2600 (NH); 1675 s (C=O); 1610/cm s (C=C, Aromat).

¹H-NMR in DMSO: 2,4 (s, CH₃); 7,3–7,9 (m, 3 arom. H und NH), 8,15 (dd, $J = 2 + 8$ Hz, peri-H).

¹ M. S. MANHAS, S. G. AMIN und V. V. RAO, *Synthesis* **1977**, 309.

² R. P. STAGER und E. B. MILLER, *J. Org. Chem.* **24**, 1214 [1959].

³ Th. KAPPE, G. BAXEVANIDIS und E. ZIEGLER, *Monatsh. Chem.* **102**, 1392 [1971].

⁴ C. MAYER, *Dissertation Univ. Graz* 1971, S. 45–47 und 73.

⁵ St. v. NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] **51**, 567 [1895].

Kristall- und Molekülstruktur eines koordinationspolymeren 2-Organo-1.3.2-dioxastibols

Crystal and Molecular Structure of a Coordination-Polymeric 2-Organo-1,3,2-dioxastibole

MARKUS WIEBER, NORBERT BAUMANN und CHRISTIAN BURSCHKA

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(*Z. Naturforsch.* **32b**, 1215–1216 [1977]; eingegangen am 29. Juli 1977)

2-Methoxy-1.3.2-benzodioxastibole, Preparation, X-ray

2-Methoxy-1,3,2-benzodioxastibole is prepared by transesterification of (CH₃O)₃Sb with catechol. Recrystallization from methanol yields colourless crystals, the structure of which was solved and refined to a conventional *R*-value of 0.04 with 915 reflections observed. The space group is P2₁/*n* with 4 molecules in the unit cell. Interaction with oxygen atoms of two neighbouring molecules

enlarges the coordination number on the antimony to five, thus forming a structure with infinite chains along the *a*-axis.

Ester von 1,2-Diolen mit Säuren der Art RM(OH)₂ sind im Falle M = P, As niedermolekulare, cyclische Verbindungen^{1,2}. Im Gegensatz dazu erhält man bei der Veresterung von stibonigen- oder bismutnigen Säuren, M = Sb, Bi, schwer- oder unlösliche, undestillierbare, nicht unzersetzt schmelzende, farblose Pulver^{3,4}. Diese Verschiedenheit der Reaktionsprodukte wird unterschiedlich gedeutet: Entweder liegt sie in der erhöhten Polarität der M–O- bzw. M–R-Bindung begründet⁵, oder es entstehen bei der Veresterung der beiden bifunktionellen Reaktanden Kettenpolymere, bzw. aber es bilden sich Cyclen, die ihrerseits durch intermolekulare Wechselwirkung O–M unter Erhöhung der Koordination am M-Atom zu Koordinationspolymeren assoziieren^{3,4}. Daß letzteres zutrifft, können wir erstmals am Beispiel von 2-Methoxy-1.3.2-benzodioxastibol durch Kristallstrukturanalyse nachweisen:

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. WIEBER, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 6,59 \text{ \AA}$, $b = 19,31 \text{ \AA}$, $c = 6,97 \text{ \AA}$, $\beta = 115,7^\circ$, $Z = 4$. Der Strukturaufklärung lagen Diffraktometerdaten zugrunde (Syntex $P2_1$ - Vierkreisdiffr., 1044 unabhängige Reflexe).

Verfeinerungsrechnungen mit 915 Reflexen ($F > 3\sigma_F$) ergaben für ein Modell ohne Wasserstoffatome unter Freigabe anisotroper Temperaturfaktoren einen R -Wert von 3,9%.

Danach beträgt der endocyclische Winkel $O2-Sb-O3$ $79,1^\circ$ ($Sb-O2$: $2,07 \text{ \AA}$, $Sb-O3$: $2,03 \text{ \AA}$). Das exocyclische $O1$ ($Sb-O1$: $2,01 \text{ \AA}$) steht senkrecht auf dem nahezu ebenen⁷ Ringsystem. Unter Erhöhung seiner Koordinationszahl auf 5 tritt Antimon zusätzlich mit je einem Sauerstoffatom $O1'$

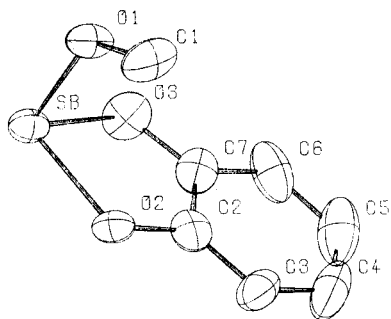


Abb. 1. Molekülstruktur von 2-Methoxy-1.3.2-benzodioxastibol.

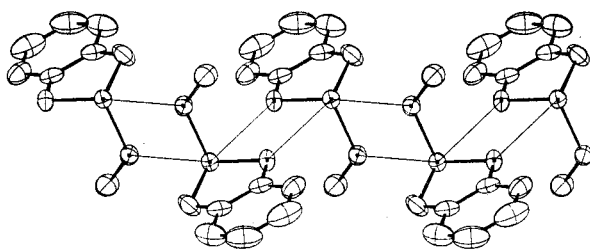


Abb. 2. Verknüpfung der Moleküle (Projektion in Richtung der b -Achse).

bzw. $O2'$ zweier verschiedener Nachbarmoleküle in Wechselwirkung ($Sb-O1'$: $2,36 \text{ \AA}$, $Sb-O2'$: $2,65 \text{ \AA}$), wodurch eine kettenförmige Anordnung mit alternierender (O-endocyclisch, O-exocyclisch) Verknüpfung der Kettenglieder entsteht, die parallel zur Zellachse a verläuft.

Arbeitsvorschrift

Zu $2,15 \text{ g}$ (10 mmol) $(CH_3O)_3Sb^6$, gelöst in 100 ml absolutem Methanol, tropft man langsam eine methanolische Lösung von $1,1 \text{ g}$ (10 mmol) Brenzcatechin. Nach einstündigem Rückflußkochen wird der Niederschlag abfiltriert, getrocknet und aus viel Methanol umkristallisiert.

Ausbeute $2,4 \text{ g}$ (92%). Fp 101° C (Zers.). 1H -NMR (DMSO- D_6 , TMS) $\delta = 7,25 \text{ ppm}$ (m), $\delta = 4,05 \text{ ppm}$ (s).

¹ G. M. KOSOLAPOFF und L. MAIER, Organic Phosphorus Compounds, Wiley-Interscience, New York 1972; HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie, Phosphorverbindungen II, Thieme, Stuttgart 1964.

² G. O. DOAK und L. F. FREEDMAN, Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, Wiley-Interscience, New York 1970.

³ N. BAUMANN und M. WIEBER, Z. Anorg. Allg. Chem. **408**, 261 [1974].

⁴ M. WIEBER und U. BAUDIS, Z. Anorg. Allg. Chem. **423**, 40 [1976].

⁵ H. FUNK und H. KÖHLER, J. Prakt. Chem. **13**, 322 [1961].

⁶ H. MEERWEIN und T. BERSIN, Ann. Chem. **476**, 138 [1929].

⁷ Die maximale Abweichung von der Ausgleichsebene beträgt $\pm 0,05 \text{ \AA}$.