

## Neue Ringumwandlungen in der Isatinreihe, III<sup>1)</sup>

Lilly Capuano\* und Volker Diehl

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 2. Juli 1975

Die basenkatalysierte Alkohololyse von 3-Dicyanmethylen(-1-hydroxy)oxindolen **1** führt zu den 4-Alkoxy-carbonyl-2-amino-3-cyanchinolin(-1-oxid)en **3b** bzw. **15a, b**. Diese liefern mit Isocyanaten durch 1 : 1-Addition acyclische Harnstoffe **3c–g**, Pyrimidochinolin(-1-oxid)e **8, 9** bzw. **20, 23** und (Oxadiazolo)pyrrolopyrimidochinoline **11** bzw. **25, 26**; über die 2 : 1-Addukte **10, 19** dagegen werden *s*-Triazinochinoline **13** bzw. ein Oxadiazolochinolin **18** gebildet. Die Synthese von **18** wird auf die Pyridin-Reihe erweitert (**29**). Durch Ringumlagerung von 3-Dicyanmethylen-1-hydroxyoxindol (**1d**) mit Isocyanaten werden die 2-Amino-4-dicyanmethylen(oxo)-3,4-dihydrochinazoline **34** und **35** zugänglich.

### New Ring Transformations in the Isatine Series, III<sup>1)</sup>

The base-catalyzed alcoholysis of 3-dicyanomethylene(-1-hydroxy)oxindoles **1** leads to the 4-alkoxy-carbonyl-2-amino-3-cyanoquinoline(-1-oxide)s **3b** or **15a, b**, respectively. These react with isocyanates *via* a 1 : 1 addition to give acyclic ureas **3c–g**, pyrimidoquinoline(-1-oxide)s **8, 9** or **20, 23**, and (oxadiazolo)pyrrolopyrimidoquinolines **11** or **25, 26**, resp., whereas *via* the 2 : 1 adducts **10, 19** the *s*-triazinoquinolines **13** and an oxadiazoloquinoline **18**, resp., are formed. The synthesis of **18** was extended to the pyridine series (**29**). 3-Dicyanomethylene-1-hydroxyoxindole (**1d**) rearranges with isocyanates to 2-amino-4-dicyanomethylene(oxo)-3,4-dihydroquinazolines **34, 35**.

In früheren Mitteilungen wurde über Ringumwandlungen von (1-Hydroxy)Isatin mit Isocyanaten in Oxadiazoloindole bzw. Chinazoline berichtet<sup>2)</sup>. Im folgenden wird der Einfluß einer 3-ständigen Dicyanmethylen-Gruppe in Oxindol (=2-Indolinon) und 1-Hydroxyoxindol auf die Alkohololyse und Reaktionen mit Isocyanaten studiert.

Nach Literaturangabe reagiert Isatin mit Natronlauge und Malonitril zu 2-Amino-3-cyan-4-chinolin-carbonsäure (**3a**), die jedoch mit Methyljodid keinen analysenreinen Ester **3b** liefert<sup>3)</sup>. Es gelang nicht, die Synthese von **3a** zu reproduzieren. Dagegen wurde **3b** durch basenkatalysierte Methanolyse von 3-Dicyanmethylen-1-(methylcarbamoyl)oxindol (**1b**) erhalten und durch IR- und NMR-Spektren charakterisiert (KBr, Nitrilbande bei  $2237\text{ cm}^{-1}$ ;  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\text{NH}_2$ -Protonen bei  $\tau = 2.70$ ). Als Nebenprodukt im Verhältnis 1 : 3 fällt der 4-Dicyanmethyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinazolin-carbonsäureester **5** an, dessen Konstitution durch NMR-Spektrum ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ; CH und NH bei  $\tau = 3.92$  bzw.  $-0.16$ ) und Synthese aus dem 4-Hydroxy-Derivat **4** und Malonitril begründet ist<sup>4)</sup>.

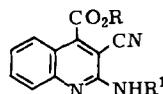
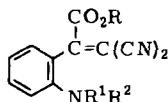
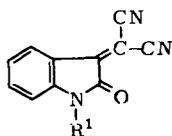
<sup>1)</sup> Als 2. Mitteil. soll gelten: L. Capuano, V. Diehl und W. Ebner, Chem. Ber. 105, 3407 (1972).

<sup>2)</sup> L. Capuano und M. Zander, Chem. Ber. 100, 3520 (1967); L. Capuano und M. Welter, ebenda 101, 3671 (1968).

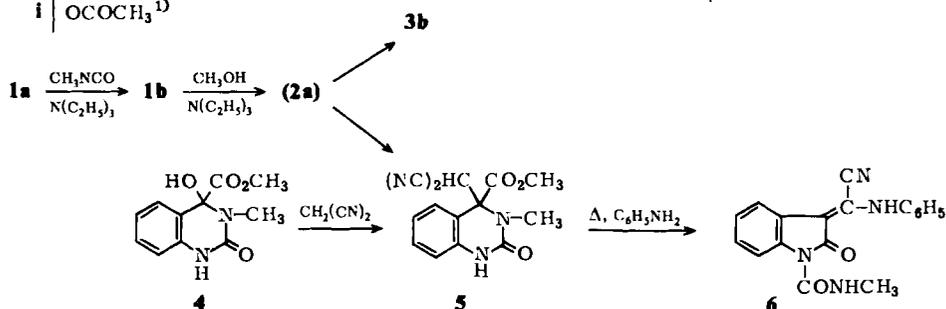
<sup>3)</sup> E. Campaigne und J. H. Hutchinson, J. Heterocycl. Chem. 7, 655 (1970).

<sup>4)</sup> Aus der noch nicht abgeschlossenen Dissertation K. Benz, Univ. Saarbrücken.

Möglicherweise ist die gemeinsame Vorstufe zu **3b** und **5** der nicht isolierte Isatinsäureester **2a**. In Umkehrung der Alkohololyse erleidet **5** mit Anilin Ringverengung zum **3-**



	R <sup>1</sup>		R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		R	R <sup>1</sup>
<b>1a</b>	H	<b>2a</b>	CH <sub>3</sub>	H	CONHCH <sub>3</sub>	<b>3a</b>	H	H
<b>b</b>	CONHCH <sub>3</sub>	<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	OH	H	<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>c</b>	COCH <sub>3</sub>	<b>c</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OH	H	<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	CONHCH <sub>3</sub>
<b>d</b>	OH	<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	OCONHCH <sub>3</sub>	H	<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	CONHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>e</b>	OCONHCH <sub>3</sub> <sup>D</sup>	<b>e</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCONHCH <sub>3</sub>	H	<b>e</b>	CH <sub>3</sub>	CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>f</b>	OCONHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>					<b>f</b>	CH <sub>3</sub>	CONH(4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>g</b>	OCONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>					<b>g</b>	CH <sub>3</sub>	CONH(1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> )
<b>h</b>	OCONH(1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> )					<b>h</b>	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>
<b>i</b>	OCOCH <sub>3</sub> <sup>D</sup>							



(Anilincyanmetylen)oxindol **6**. Dieses besitzt im NMR-Spektrum ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) zwei NH-Signale bei  $\tau = -0.88$  und  $1.35$ . Ringverengungen des Chinazolin- zum Isatinsystem sind u. W. noch nicht beschrieben.

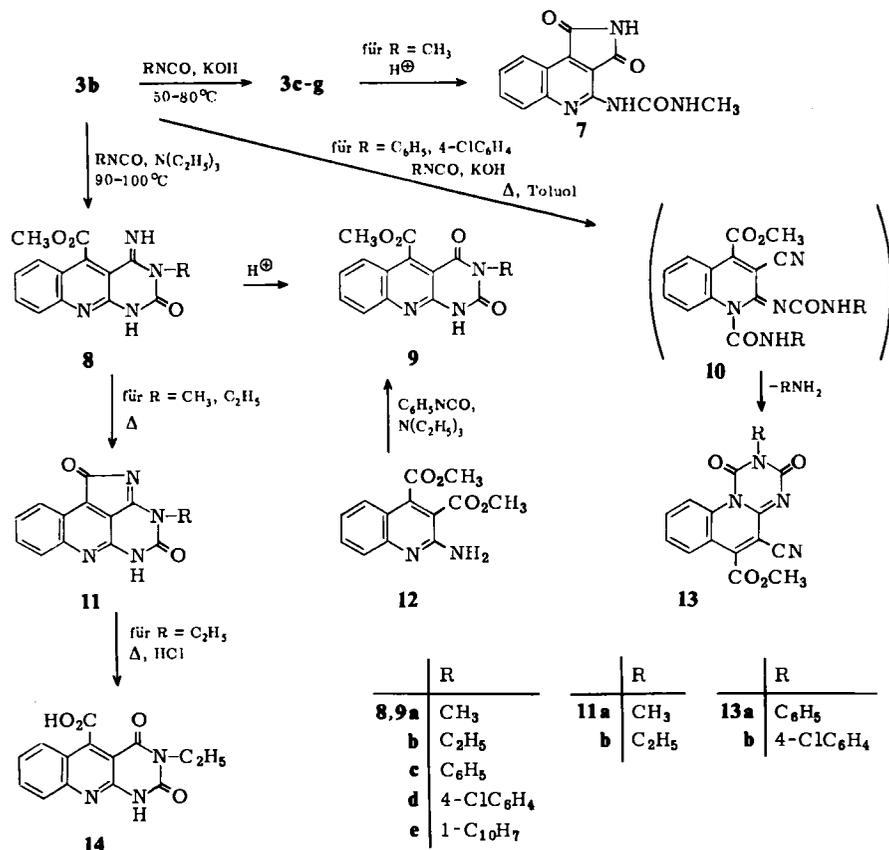
Der Reaktionsverlauf von **3b** mit Isocyanaten wird durch den Katalysator, die Temperatur und den eingesetzten Isocyanatrest bedingt:

a) In Gegenwart katalytischer Mengen KOH bei 60–80°C addiert **3b** ein mol Alkyl- bzw. Arylisocyanat zu den acyclischen Harnstoffen **3c–g**: Diese zeigen im IR-Spektrum (KBr) noch die Nitrilbande um 2237 cm<sup>-1</sup>, im NMR-Spektrum ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) zwei NH-Signale bei  $\tau = 0.20$  bis 2.82 bzw.  $-0.78$  bis 1.06 und für den Methylharnstoff **3c** ein Methyl dublett bei 7.10 ( $J = 4.5$  Hz). **3c** bildet beim Versuch der sauren Hydrolyse das 3,4-Chinolindicarbonsäureimid **7**.

b) Mit Triäthylamin bei 90–100°C dagegen führt die Isocyanataddition zu zwei neuen Ringen, den in 3-Stellung substituierten Iminopyrimidochinolinolen **8** und Pyrimidopyrrolochinolinolen (Tetraaza-aceanthrylenen) **11**. Diese Produkte zeigen keine CN-Bande im IR. Die NMR-Spektren ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) von **8** enthalten zwei NH-Signale bei  $\tau = -1.55$  bis  $-1.85$  bzw.  $1.14$  bis 2.87 und im Falle des 3-Methylderivats **8a** ein NCH<sub>3</sub>-Singulett bei 6.75. Die Konstitution von **8** wurde durch Hydrolyse zu den Oxoanalogen **9** bewiesen, die

auch aus 2-Amino-3,4-chinolindicarbonsäureester **12** und Isocyanat entstehen<sup>4)</sup>. Zur Konstitutionsklärung von **11** wurde das 3-Äthylderivat **11b** durch saure Hydrolyse zu der Pyrimidochinolincarbonsäure **14** abgebaut; diese ist durch die Spektren charakterisiert (siehe Tabelle).

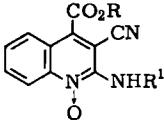
c) Bei Durchführung der Reaktion von **3b** mit Phenyl- bzw. 4-Chlorphenylisocyanat/KOH in siedendem Toluol schließlich erhält man anstelle der 1:1-Addukte **3e, f** bzw. **8c, d** die um ein CO reicheren, noch nicht beschriebenen *s*-Triazinochinoline **13** mit Brückenkopfstickstoff: sie entstehen möglicherweise aus intermediären 2:1-Addukten **10** unter Eliminierung eines mols Amin. Dieses Ringsystem wurde röntgenstrukturanalytisch bewiesen<sup>5)</sup>. Die Cyclokondensation von 2-Amino(benzo)pyridinen mit Isocyanaten zu Pyridotriazininen wurde nur in Gegenwart der 3-ständigen Nitrilgruppe realisiert.



In der Reihe der 3-Dicyanmethylene-1-hydroxyoxindole reagiert das 1-Methylcarbamoyloxy-Derivat **1e** mit Methyl- bzw. Äthylalkohol/Triäthylamin analog **1b** zu den bisher noch nicht beschriebenen 4-Alkoxy-carbonyl-2-amino-3-cyanchinolin-1-oxiden **15a, b**. Eine bei der Bildung des orangefarbenen **15a** beobachtete instabile gelbe Zwischen-

<sup>5)</sup> E. Wilhelm und R. Hoge, in Vorbereitung.

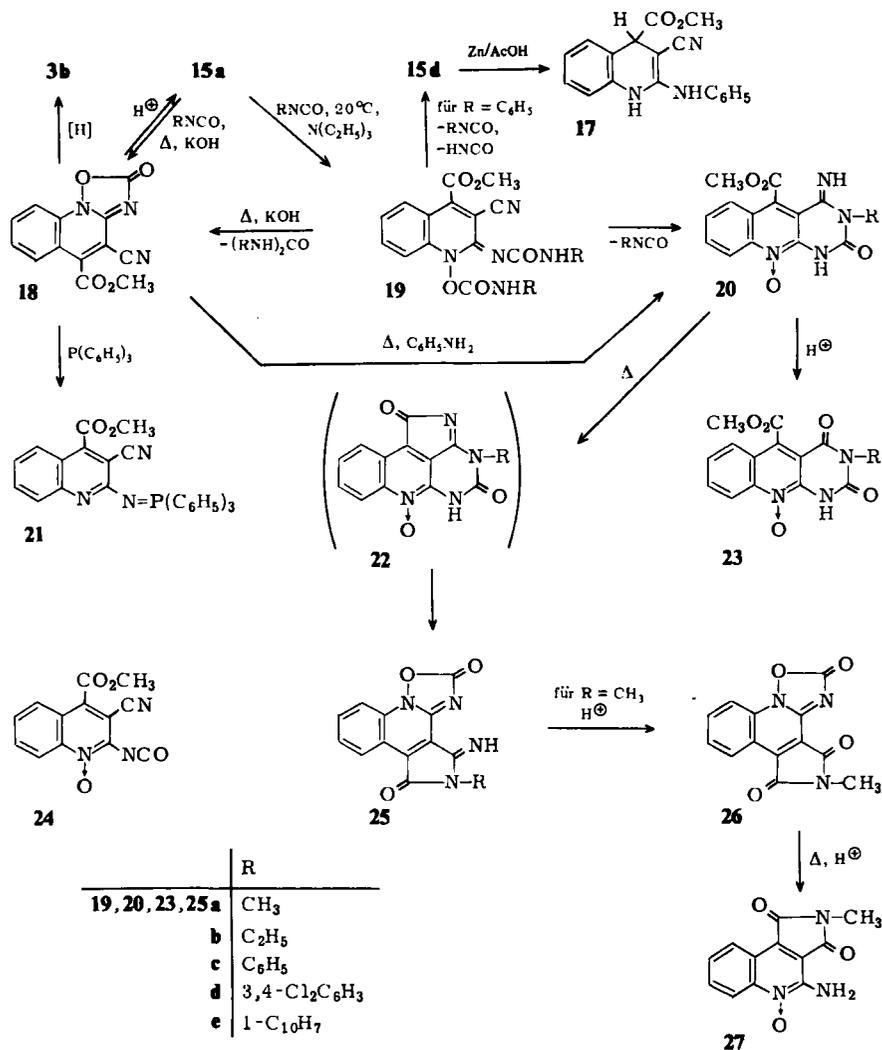
stufe entspricht möglicherweise dem acyclischen Ester **2b** bzw. **d**. Die Konstitution von **15a**, **b** ergibt sich aus der blaugrünen  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion, der leichten Desoxygenierung von **15a** zu **3b**, Oxidoreduktion mit Phenylsenföl zu **8c** und im Massenspektrum durch den Basispeak ( $M - 16$ ). Die Acetylierung von **15a** mit  $\text{Ac}_2\text{O}$  erfolgt auf Grund des IR-Spektrums (KBr, CO-Frequenz bei  $1739\text{ cm}^{-1}$ ) und der Desoxygenierung des Acetylderivats zum 2-Acetaminochinolin (**3h**) nicht am NO zu **16**, sondern an der Aminogruppe, wobei **15c** erhalten wird. Dieses entsteht auch durch Methanolyse des 1-Acetoxy-3-(dicyanmethyl)-oxindols (**11**). Ähnliche Umacylierungen bei Aminopyridin-*N*-oxiden sind bekannt<sup>6)</sup>.

	R	R <sup>1</sup>		
<b>15a</b>	CH <sub>3</sub>	H		
<b>b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H		
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>		
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		
<b>e</b>	CH <sub>3</sub>	CONHCH <sub>3</sub>		

Die Reaktion von **15a** mit Isocyanaten macht drei neue Verbindungsreihen **18–20** und ihre Folgeprodukte zugänglich: a) Mit Methyl- und Äthylisocyanat/Triäthylamin bei 20°C werden 2 : 1-Addukte **19a**, **b** erhalten. Ihre Konstitution ist durch die IR- und NMR-Spektren begründet (KBr, Nitrilbande bei  $2237$  bzw.  $2252\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{CDCl}_3$ , zwei NH-Protonen bei  $\tau = 2.80$ , gekoppelt mit den Methyl- bzw. Methylenprotonen bei 7.12 (4.5; d) bzw. 6.78 (m)). Diese Diaddukte sind instabil: im Massenspektrum enthalten sie anstelle von  $M^+$  das Fragment ( $M^+ - \text{RNCO}$ ). In heißer äthanolischer Lösung spaltet **19a** das am O gebundene Isocyanat ab, denn das Produkt der Thermolyse zeigt rote  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion und im Massenspektrum den für *N*-Oxide charakteristischen ( $M - 16$ )-Peak; jedoch fehlt im IR-Spektrum die Nitrilbande, und das NMR-Spektrum ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ) enthält das  $\text{NCH}_3$ -Signal als Singulett bei  $\tau = 6.75$ . Diese Daten sprechen gegen den acyclischen Harnstoff **15e** und für das isomere Iminopyrimidochinolin-1-oxid **20a**. Analog **8** wird **20a** durch Säuren in die Oxoverbindung **23a** übergeführt.

b) Die Umsetzung von **15a** mit Isocyanaten und äthanolischer KOH in der Hitze ergibt unabhängig von den eingesetzten Isocyanatresten stets ein und dasselbe Produkt, das auch aus **19**/KOH durch formale Abspaltung von Dialkylharnstoff gebildet wird: Es ist durch gelbe Farbe und im IR-Spektrum (KBr) durch eine hohe Carbonylfrequenz bei  $1795$  und ein Vierfingermuster bei  $1480–1590\text{ cm}^{-1}$  charakterisiert. *N*-Oxid-Eigenschaften fehlen bis auf einen schwachen ( $M - 16$ )-Peak – der Hauptpeak bei ( $M - 42$ ) entspricht dem Verlust einer NCO-Gruppe. Die saure Hydrolyse und die Reaktion mit Triphenylphosphin erfolgen unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung, wobei im ersten Fall **15a**, im zweiten ein Produkt **21** mit möglicher Phosphiniminstruktur gebildet wird. Reduktion in protischem Medium führt zu **3b**. Anilin wird in der Hitze zum tricyclischen Imin **20c** (siehe unten) addiert: Diese Befunde lassen sich gut mit der Konstitution des noch nicht bekannten 4-Cyan-1,2,4-oxadiazolo[2,3-*a*]chinolin-5-carbonsäureesters **18** vereinbaren, der mit Nucleophilen Reaktionen des isomeren Isocyanats **24** gibt. Cyclisierungen durch Einbau nur eines Isocyanatcarbonyls sind noch nicht beschrieben.

<sup>6)</sup> A. R. Katritzky, J. Chem. Soc. 1957, 191.

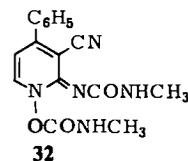
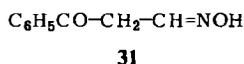
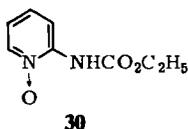
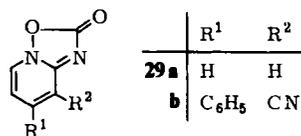
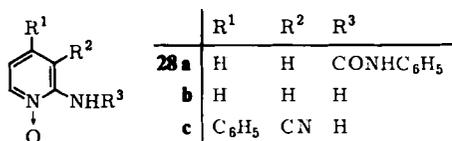


Das zu **18** analoge Oxadiazolo[2,3-*a*]pyridin **29a** wurde bisher entweder aus 2-Aminopyridin-1-oxid (**28b**) und Phosgen<sup>7)</sup> oder durch Thermolyse des Urethans **30**<sup>8)</sup> hergestellt. Mit Phenylisocyanat/KOH dagegen reagiert **28b** nur zu dem acyclischen Harnstoff **28a**. Um analoge Verhältnisse wie bei **15a** zu erhalten, wurde auf folgendem ausbaufähigem Wege eine CN-Gruppe in die 3-Stellung von **28** eingeführt: Benzoylacetaldoxim (**31**) kondensiert mit Malononitril in der Hitze zu 2-Amino-3-cyan-4-phenylpyridin-1-oxid (**28c**) in Ausbeuten um 15% neben viel Harz. In völliger Analogie zu **15a** liefert **28c** mit Methylisocyanat/KOH möglicherweise über **32** das Oxadiazolopyridin **29b**, wie **18** charak-

<sup>7)</sup> K. Hoegerle, *Helv. Chim. Acta* **41**, 548 (1958).

<sup>8)</sup> A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc.* **1956**, 2065.

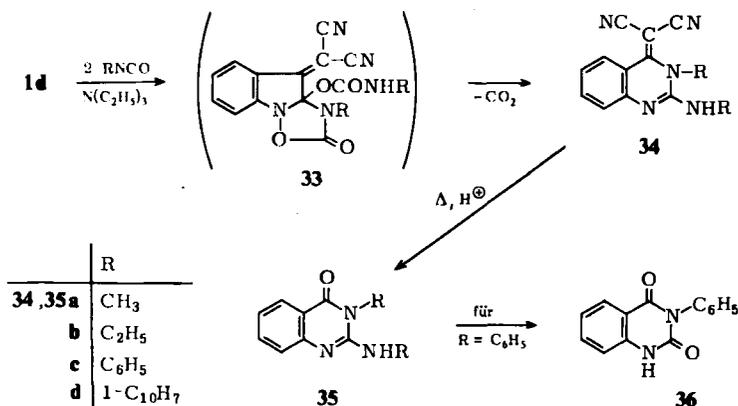
terisiert im IR-Spektrum durch die hohe CO-Frequenz bei 1812 und ein Vierfingermuster bei 1450–1613  $\text{cm}^{-1}$ .



c) Im Gegensatz zu a) liefert **15 a** mit Arylisocyanat/Triäthylamin bei 20 °C anstelle der erwartenden Diaddukte **19** ein Gemisch von zwei bzw. drei Produkten, die jedoch möglicherweise als Folgeprodukte der nicht isolierten Diaddukte **19** gebildet werden: 1. Hauptprodukte sind die tricyclischen Imine **20 c–e**. Diese wurden analog **20 a** durch Spektren, FeCl<sub>3</sub>-Reaktion und saure Hydrolyse zu **23 c–e** charakterisiert. Sie erleiden thermische Ringumlagerung, wobei möglicherweise über die nicht isolierten Pyrrolopyrimidochinolin-*N*-oxide **22** die noch nicht bekannten 4-Imino-2-oxo-pyrrolooxadiazolochinoline **25** gebildet werden. Das neue Ringsystem wurde begründet 1. durch die hohe CO-Frequenz um 1800  $\text{cm}^{-1}$ , charakteristisch für den Oxadiazolopyridinring; 2) schonende Hydrolyse von **25 a** zu dem 4-Oxoanalogen **26**; 3. hydrolytischen Abbau zum 3,4-Chinolin-dicarboximid **27**, dessen Konstitution durch die Spektren und blaue FeCl<sub>3</sub>-Reaktion belegt ist. 2. Neben **20** wird in allen Fällen noch etwas **18** gebildet. 3. Bei Anwendung von Phenylisocyanat fällt außerdem ein drittes, orangefarbenes Produkt an, das sich formal von **19 c** durch Eliminierung je eines mols Isocyanat und HNCO ableitet: es zeigt dunkelgrüne FeCl<sub>3</sub>-Reaktion und ist im IR-Spektrum (KBr) durch die Nitrilbande bei 2227 sowie eine breite NH-Bande um 3145  $\text{cm}^{-1}$  entsprechend einem verbrückten Proton, im Massenspektrum durch zwei gleichgroße Peaks bei (M – 16) und (M – 17) charakterisiert. Auf Grund dieser Befunde wird die Verbindung als 2-Anilino-3-cyan-4-(methoxycarbonyl)chinolin-1-oxid (**15 d**) angesehen. Beim Versuch der Desoxygenierung mit Zink/Eisessig bildet **15 d** über die Chinolinstufe hinaus ein 1,4-Dihydrochinolinderivat **17**, dessen Konstitution aus dem NMR-Spektrum ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, zwei NH-Signale bei  $\tau = 0.40$  und 1.44, jedoch nur ein CH-Singulett bei 5.36) hervorgeht. Die Vielseitigkeit der Reaktion läßt sich durch die Anhäufung miteinander konkurrierender elektrophiler (Nitril-C,  $\alpha$ -Ring-C und Harnstoffcarbonyl) und nucleophiler Zentren (Harnstoff-N und *N*-Oxid-O) in der hypothetischen Zwischenstufe **19** erklären.

Die spontane Reaktion von 3-Dicyanmethylen-1-hydroxyoxindol (**1 d**) mit Isocyanaten führt zu den 1-(Carbamoyloxy)oxindolen **1 e–h**<sup>1)</sup>. In Gegenwart von Triäthylamin dagegen erfolgt stürmische CO<sub>2</sub>-Entwicklung, und es werden die bisher noch nicht beschriebenen 2-Amino-4-dicyanmethylen-3,4-dihydrochinazoline **34** erhalten: Ihre Konstitution ergibt sich aus der Retro-Knoevenagel-Reaktion mit Säuren zu den 2-Amino-4-chinazolonen **35**:

von diesen ist das 2-Anilinderivat **35c** bekannt<sup>9)</sup>. Die Bildung von **34** aus **1d** könnte analog der Reaktion von 1-Hydroxyisatin mit Isocyanaten<sup>1)</sup> eine Oxadiazolindol-Zwischenstufe **33** einbeziehen.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock (unkorrigiert). — Elementaranalysen: nach *Walisch*<sup>10)</sup>. — Molekülmassen: Massenspektrometer Varian MAT 311. — IR-Spektren: Beckman IR 4. — NMR-Spektren: Varian A 60, TMS interner Standard.

4-Dicyanmethyl-3-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinolincarbonsäure-methylester (**5**): a) 2.52 g 3-Dicyanmethyl-2-oxo-1-indolin-*N*-methylcarboxamid (**1b**) wurden mit 25 ml Methanol und 1 ml Triäthylamin 5 min gekocht. Es hatten sich dann 0.54 g (19%) **5** ausgeschieden, die noch heiß abgesaugt wurden. Zers.-P. 231 °C (aus Methanol).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (284.3) Ber. C 59.15 H 4.26 N 19.71 1OCH<sub>3</sub> 10.92  
Gef. C 58.9 H 4.27 N 20.0 OCH<sub>3</sub> 10.98 Mol.-Masse 284

b) 5.0 g 4-Hydroxy-3-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**4**) wurden mit 2.5 g Malononitril in 5 ml Dimethylformamid kurz aufgekocht. Es bildete sich sofort ein amorpher Niederschlag, der nach 1 h mit 80 ml Äther aufgeschlämmt und abgesaugt wurde. Ausb. 4.6 g (76%), IR-identisch mit dem oben beschriebenen **5**.

2-Amino-3-cyan-4-chinolincarbonsäure-methylester (**3b**): Aus der Mutterlauge von **5** nach a) kristallisierten nach Erkalten 1.48 g (65%) gelbe Nadeln vom Schmp. 201 °C (aus Methanol).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (227.2) Ber. C 63.63 H 3.99 N 18.49  
Gef. C 63.4 H 4.00 N 18.8 Mol.-Masse 227

3-(Anilincyanmethyl)-2-oxo-1-indolin-*N*-methylcarboxamid (**6**): 1.0 g **5** wurde mit 10 ml Anilin 3 h erhitzt. Nach Zugabe von 20 ml Wasser wurde mit 20proz. Salzsäure neutralisiert:

<sup>9)</sup> *H. McCoy*, Ber. Deut. Chem. Ges. **30**, 1687 (1897); die widersprüchlichen Angaben von *W. Dymek* und *B. Lucka-Sobstel*, Diss. Pharm. **17**, 195 (1965) [C. A. **63**, 16347f (1965)], waren nicht reproduzierbar.

<sup>10)</sup> *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

Tab. Die wichtigsten IR- und NMR-Daten der neuen Verbindungen

Nr.	NH	IR in KBr (cm <sup>-1</sup> )	CO	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	NMR (τ-Werte) <sup>a)</sup> aromat. H	NH
3b	3413, 3344	2237	1730	5.86	—	—	2.00–2.94	2.70 (2H)
c	3247; 3145	2237	1754; 1695	5.83; 7.10 (4.5; d)	—	—	1.92–2.40	enthält NH
d	3227; 3073	2225	1743; 1692	5.80; 8.80 (t)	6.64 (m)	—	1.80–2.44	1.66; 1.00
e	3257; 3165	2242	1745; 1706	5.87	—	—	1.54–3.27	0.37; –0.17
f	3247; 3165	2242	1745; 1698	5.87	—	—	1.80–2.80	0.20; –0.20
g	3226; 3165	2283	1748; 1706	5.87	—	—	1.50–2.66	2.82; –0.78
h	3155	2232	1745; 1706 <sup>b)</sup> ; 1672	5.76; 7.72	—	—	1.66–2.30	–1.32
5	3195	2268	1742; 1698	6.12; 7.06	—	3.92	2.40–3.12	–0.16
6	3289	2232	1724; 1656	7.12 (5.5; d)	—	—	1.68–2.94	1.35; –0.88
7 <sup>e)</sup>	3311; 3215	—	1764; 1724; 1669	—	—	—	—	—
8a	3300; 3195	—	1718	6.05; 6.75	—	—	2.10–2.60	1.42; –1.55
b	3289; 3247	—	1698; 1742 <sup>b)</sup>	5.96; 8.82 (t)	6.00 (q)	—	1.86–2.44	1.14; –1.70
c	3205; 3185 <sup>b)</sup>	—	1718; 1742 <sup>b)</sup>	6.08	—	—	1.80–2.80	2.75; –1.78
d	3247; 3185	—	1745; 1718	6.12	—	—	2.00–3.00	2.65; –1.74
e	3268 <sup>b)</sup> ; 3175	—	1742 <sup>b)</sup> ; 1730; 1718	6.10	—	—	1.76–2.80	2.87; –1.85
9c	3175	—	1733; 1695	5.96	—	—	1.82–2.44	–2.34
d	3175	—	1739; 1715; 1690	6.03	—	—	1.90–2.74	–2.26
e	3215	—	1745; 1698	6.06	—	—	1.70–2.50	–2.46
11a <sup>e)</sup>	3160 <sup>b)</sup>	—	1728; 1739 <sup>a)</sup> ; 1688	—	—	—	—	—
b	3135 <sup>a)</sup>	—	1724; 1734 <sup>a)</sup> ; 1695	8.69 (t)	5.97 (q)	—	1.66–2.68	–2.20
13a	—	2232	1745; 1706	5.82	—	—	1.80–2.82; 1.20–0.86	—
b	—	2247	1745; 1695	5.82	—	—	1.92–2.68; 1.20–0.85	—
14	3704–3030	2237	1730; 1684 <sup>b)</sup>	8.76 (t)	6.02 (q)	—	1.90–2.50	–2.26
15a	3333; 3257	2222	1736	5.87	—	—	1.42–2.60	2.08
b	3279; 3185	2242	1712	8.57 (t)	5.47 (q)	—	1.50–2.70	6.70 (2H)
c	3195 <sup>b)</sup>	2227	1739	5.92	—	—	1.30–2.34	–1.00
d	3145	2227	1736	5.96	—	—	1.20–2.80	0.46
17	3289	2188	1730	6.36	—	5.36	2.46–3.38	1.44; 0.40
18	—	2247	1795; 1742	5.86	—	—	1.60–2.40	—
19a	3322	2237	1730; 1675	5.84; 7.12 (4.5; d, 6H)	—	—	1.08–2.38	2.80 (2H)
b	3333	2252	1739; 1681	5.84; 8.84 (t, 6-H)	6.78 (m, 4-H)	—	1.00–3.06	2.80 (2H)
20a	3300; 3195 <sup>a)</sup>	—	1704; 1745	6.05; 6.75	—	—	1.30–2.50	1.12 (1-H); nicht sichtbar
c <sup>b)</sup>	3268–2857	—	1721	6.14	—	—	1.34–3.34	2.88; n. sichtbar
d	3289; 3257–2725	—	1730	6.20	—	—	1.34–2.68	0.88; 2.77
e	3279; 3049	—	1730	—	—	—	—	—

Tab. (Fortsetzung)

Nr.	NH	IR in KBr (cm <sup>-1</sup> ) CN	CO	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	NMR (τ-Werte) <sup>a)</sup> CH	aromat. H	NH
21	—	2232	1745	5.89	—	—	1.78–2.70	—
23a	3279–2703	—	1748; 1695	5.97; 6.75	—	—	1.34–2.40	nicht sichtbar
c <sup>e)</sup>	3279–2667	—	1739; 1695	—	—	—	—	—
d	3413	—	1745; 1698	6.00	—	—	1.20–2.64	0.86
e	3226–2703	—	1742; 1698	6.14	—	—	1.70–2.70	–2.25
25a	3236	—	1818 <sup>a)</sup> ; 1795; 1727	6.72	—	—	0.86–2.30	0.24
b	3257	—	1818; 1828 <sup>b)</sup> ; 1727	8.74 (t) H <sub>3</sub> 8.68 (t)	6.14 (q)	—	1.00–2.60	0.22
c	3195	—	1808; 1730	—	—	—	1.00–2.60	–1.89
d	3195	—	1808; 1745	—	—	—	1.10–3.02	–1.54
e	3237	—	1808; 1747	—	—	—	0.96–2.90	–1.60
26	—	—	1832 <sup>b)</sup> ; 1818; 1715	6.87	—	—	1.83–2.41	—
27	3440; 3238	—	1762; 1698	6.88	—	—	1.20–2.64	2.44
28c	3367	2222	—	—	—	1.44 (7; d); 3.10 (7; d)	2.36	2.12 (2H)
29b	—	2237	1812	—	—	2.25	2.08–2.94; 1.20–1.50	—
34a	3378	2217; 2193 <sup>d)</sup>	—	6.26; 7.06 (4.5; d)	—	—	2.16–1.96;	2.70
b	3378	2217; 2193 <sup>d)</sup>	—	8.54(t); 8.66 (t)	5.58 (q); 6.40 (m)	—	1.10–1.38	4.66
c	3356	2190; 2180 <sup>d)</sup>	—	—	—	—	2.00–3.10; 1.04–1.40	1.66
d	3390	2208; 2183 <sup>d)</sup>	—	—	—	—	1.20–3.07	1.93
35a	3425	—	1667	6.60; 7.06 (4.5; d)	—	—	1.84–3.00	2.60
b	3390	—	1667	8.67 (t); 8.70 (t)	5.88 (q); 6.38 (m)	—	2.21–3.00;	5.08
c	3378	—	1684	—	—	—	1.74–1.95	4.05
d	3415	—	1683	—	—	—	1.70–3.00	2.07

<sup>a)</sup> 19a, b; 21; 34b, 35b, c in CDCl<sub>3</sub>; alle anderen in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO; Tetramethylsilan als innerer Standard. Kopplungskonstanten in Klammern in Hz.

<sup>b)</sup> Schulter.

<sup>c)</sup> Schwer löslich.

<sup>d)</sup> Spitze(n) einer aufgespaltenen Bande.

<sup>e)</sup> Breit.

es fielen 0.55 g (49 %) **6** aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Orangerote Nadeln vom Schmp. 206 °C (aus Eisessig).

$C_{18}H_{14}N_4O_2$  (318.3) Ber. C 67.91 H 4.43 N 17.60  
Gef. C 68.0 H 4.41 N 17.8 Mol.-Masse 318

3-Cyan-2-ureido-4-chinolincarbonsäure-methylester **3c**—g. Allgemeine Arbeitsvorschrift: 1.0 g **3b** in 10 ml Toluol wurde mit 2 Moläquiv. Isocyanat und 4 Tropfen 10proz. äthanol. KOH-Lösung 17 h bei 60–80 °C erhitzt. Nach Erkalten wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Äthanol gewaschen.

3-Cyan-2-(*N'*-methyleureido)-4-chinolincarbonsäure-methylester (**3c**): Ausb. 1.08 g (85 %) nahezu farblose Kristalle vom Schmp. 214 °C (aus Eisessig).

$C_{14}H_{12}N_4O_3$  (284.3) Ber. C 59.15 H 4.26 N 19.71  
Gef. C 59.0 H 4.25 N 19.7 Mol.-Masse 284

2-(*N'*-Äthylureido)-3-cyan-4-chinolincarbonsäure-methylester (**3d**): Ausb. 1.09 g (83 %) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 198 °C (aus Eisessig).

3-Cyan-2-(*N'*-phenylureido)-4-chinolincarbonsäure-methylester (**3e**): Ausb. 1.28 g (84 %) gelbe Nadeln vom Schmp. 189 °C und nach Wiedererstarren 238 °C (Zers.) (aus Eisessig, dann Acetonitril).

$C_{19}H_{14}N_4O_3$  (346.3) Ber. C 65.89 H 4.07 N 16.18 Gef. C 65.8 H 4.04 N 16.4

2-(*N'*-(4-Chlorphenyl)ureido)-3-cyan-4-chinolincarbonsäure-methylester (**3f**): Ausb. 1.67 g (94 %) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. unscharf ab 210 °C unter Rotfärbung (aus Eisessig).

$C_{19}H_{13}ClN_4O_3$  (380.8) Ber. C 59.93 H 3.44 N 14.71 Gef. C 59.6 H 3.30 N 14.5

3-Cyan-2-(*N'*-1-naphthylureido)-4-chinolincarbonsäure-methylester (**3g**): Ausb. 1.74 g (81 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 204 °C (aus Eisessig).

$C_{23}H_{16}N_4O_3$  (396.4) Ber. C 69.69 H 4.07 N 14.14 Gef. C 69.8 H 3.92 N 14.2

2-(*N'*-Methylureido)-3,4-chinolindicarboximid (**7**): 280 mg **3c** wurden mit 5 ml konz. Salzsäure kurz aufgeköcht, dann 1 d bei Raumtemp. stehengelassen. Es hatten sich dann 220 mg (91 %) abgeschieden, die abgesaugt und mit Äthanol gewaschen wurden. Gelbe Kristalle, die bis 300 °C nicht schmelzen (aus Eisessig).

$C_{13}H_{10}N_4O_3$  (240.2) Ber. C 57.77 H 3.73 N 20.73 Gef. C 57.5 H 3.79 N 20.9

4-Imino-5-methoxycarbonyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-*b*]chinoline **8** und 1,4-Dioxo-1,3,4,5-tetrahydro-2,3,5,6-tetraazaaceanthrylene **11**. Allgemeine Arbeitsvorschrift

a) 500 mg **3b** in 5 ml Toluol wurden mit 2.0 g Isocyanat und 3 Tropfen Triäthylamin 17 h auf 90–100 °C erhitzt. Bei Anwendung von Alkylisocyanaten hatten sich dann Gemische von **8**, **11**, bei Anwendung von Arylisocyanaten als einzige Produkte **8** abgeschieden, die noch heiß abgesaugt und mit Äthanol, dann mit Äther gewaschen wurden. Die Gemische **8**, **11** wurden mit 20 ml Chloroform kurz aufgeköcht, wobei **11** ungelöst verblieb und abgesaugt wurde. Aus dem Filtrat hinterblieb nach Abdampfen des Lösungsmittels **8**, manchmal verunreinigt durch wenig **3c** bzw. **d**.

4-Imino-3-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-*b*]chinolin-5-carbonsäure-methylester (**8a**): Ausb. 250 mg (40 %) vom Schmp. 264 °C (aus Äthanol).

$C_{13}H_{12}N_4O_3$  (284.3) Ber. C 59.15 H 4.26 N 19.71  
Gef. C 58.5 H 4.19 N 19.7 Mol.-Masse 284

3-Methyl-1,4-dioxo-1,3,4,5-tetrahydro-2,3,5,6-tetraazaaceanthrylen (**11a**): Ausb. 90 mg (15 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 233 °C (aus Eisessig).

$C_{13}H_8N_4O_2$  (252.2) Ber. C 61.90 H 3.20 N 22.21  
Gef. C 61.6 H 3.26 N 22.0 Mol.-Masse 252

3-Äthyl-4-imino-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-b]chinolin-5-carbonsäure-methylester (**8b**): Ausb. 140–200 mg (22–31%) vom Schmp. 194°C und nach Wiedererstarren 242°C (Zers.) (aus Eisessig).

$C_{15}H_{14}N_4O_3$  (298.3) Ber. C 60.39 H 4.73 N 18.78 Gef. C 60.3 H 4.67 N 18.6

3-Äthyl-1,4-dioxo-1,3,4,5-tetrahydro-2,3,5,6-tetraazaaceanthrylen(**11b**): Ausb. 180–240 mg (30 bis 41%) gelbe Kristalle vom Schmp. 295°C (Zers.) (aus Eisessig).

$C_{14}H_{10}N_4O_2$  (266.3) Ber. C 63.15 H 3.79 N 21.04  
Gef. C 62.8 H 3.75 N 20.8 Mol.-Masse 266

4-Imino-2-oxo-3-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-b]chinolin-5-carbonsäure-methylester (**8c**): Ausb. 680 mg (89%) vom Schmp. 254°C (Zers.) (aus Eisessig).

$C_{19}H_{14}N_4O_3$  (346.3) Ber. C 65.89 H 4.07 N 16.18 Gef. C 65.9 H 4.06 N 16.3

3-(4-Chlorphenyl)-4-imino-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-b]chinolin-5-carbonsäure-methylester (**8d**): Ausb. 533 mg (63%) vom Schmp. 269°C (Zers.) (aus Eisessig).

$C_{19}H_{13}ClN_4O_3$  (380.8) Ber. C 59.93 H 3.43 N 14.78 Gef. C 59.6 H 3.51 N 14.5

4-Imino-3-(1-naphthyl)-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-b]chinolin-5-carbonsäure-methylester (**8e**): Ausb. 630 mg (72%) vom Schmp. 275°C (aus Eisessig).

b) Je 500 mg **3c–g** wurden in 7 ml Toluol mit 5 Tropfen Triäthylamin 17 h auf 90–100°C erhitzt. Aufarbeitung wie bei a). Ausb. 90–95% **8a–e**, IR-identisch mit den oben beschriebenen.

2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-b]chinolin-5-carbonsäureester **9**. Allgemeine Arbeitsvorschrift: 400 mg **8** wurden mit 8 ml konz. Salzsäure 30 min auf 70°C erhitzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

2,4-Dioxo-3-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-b]chinolin-5-carbonsäure-methylester (**9c**): Aus **8c** 400 mg (quantitat.), die bis 300°C nicht schmelzen (aus Dimethylformamid).

$C_{19}H_{13}N_3O_4$  (347.3) Ber. C 65.70 H 3.77 N 12.10 Gef. C 65.4 H 3.78 N 12.1

3-(4-Chlorphenyl)-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-b]chinolin-5-carbonsäure-methylester (**9d**): Aus **8d** 390 mg (99%), die bis 300°C nicht schmelzen (aus Eisessig).

$C_{19}H_{12}ClN_3O_4$  (381.8) Ber. C 59.77 H 3.17 N 11.01 Gef. C 59.6 H 3.22 N 11.1

3-(1-Naphthyl)-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-b]chinolin-5-carbonsäure-methylester (**9e**): Aus **8e** 400 mg (quantitat.), die bis 300°C nicht schmelzen (aus Dimethylformamid).

$C_{23}H_{15}N_3O_4$  (397.4) Ber. C 69.51 H 3.81 N 10.58  
Gef. C 69.1 H 3.86 N 10.4 Mol.-Masse 397

3-Äthyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-b]chinolin-5-carbonsäure (**14**): 400 mg **11b** wurden mit 10 ml konz. Salzsäure 10 h gekocht. Nach Erkalten hatten sich 150 mg (35%) nahezu farblose Kristalle ausgeschieden, die abgesaugt, aus Äthanol umkristallisiert und zur Entfernung des Solvens 2 d bei 80°C/14 Torr/ $P_2O_5$  getrocknet wurden. Die Substanz schmilzt nicht bis 300°C.

$C_{14}H_{11}N_3O_4$  (285.3) Ber. C 58.94 H 3.89 N 14.73  
Gef. C 58.7 H 3.99 N 14.7 Mol.-Masse 285

5-Cyan-1,3-dioxo-2,3-dihydro-1H-s-triazino[1,2-a]chinolin-6-carbonsäureester **13**. Allgemeine Vorschrift: 500 mg **3b** in 10 ml Toluol wurden mit 1.1 Moläquiv. Phenyl- bzw. 4-Chlorphenylisocyanat und 3 Tropfen 10proz. äthanol. KOH-Lösung 20 h gekocht. Der gebildete Niederschlag wurde heiß abgesaugt und mit Äthanol gewaschen.

5-Cyan-1,3-dioxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-s-triazino[1,2-a]chinolin-6-carbonsäure-methylester (13a): Ausb. 640 mg (78%) gelbe Nadeln vom Schmp. 225°C (aus Eisessig/Kohle).

$C_{20}H_{12}N_4O_4$  (372.3) Ber. C 64.51 H 3.25 N 15.05  $1OCH_3$  8.34  
Gef. C 64.43 H 3.15 N 15.18  $OCH_3$  7.6 Mol.-Masse 372

2-(4-Chlorphenyl)-5-cyan-1,3-dioxo-2,3-dihydro-1H-s-triazino[1,2-a]chinolin-6-carbonsäure-methylester (13b): Ausb. 600 mg (67%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 236°C (aus Dimethylformamid).

$C_{20}H_{11}ClN_4O_4$  (406.8) Ber. C 59.05 H 2.73 N 13.77 Gef. C 59.1 H 2.83 N 13.8

Carbamidsäure-(3-dicyanmethylen-2-oxo-1-indolinylester) 1f-h. Allgemeine Arbeitsvorschrift: 1.05 g (1-Hydroxy-2-oxo-3-isoindolinyliden)malononitril (1d) wurden mit 4 Moläquivv. unverdünntem bzw. in Petroläther oder Acetonitril gelöstem Isocyanat und 1 Tropfen 10proz. petroläther. Triäthylaminlösung 10–60 min gerührt. Der Niederschlag wurde nach Aufschlännen mit Petroläther abgesaugt und mit Petroläther gewaschen.

Äthylcarbamidsäure-(3-dicyanmethylen-2-oxo-1-indolinylester) (1f): Ausb. 1.05 g (74%) weinrote Kristalle vom Schmp. (aus Essigester) 176°C (Äthylisocyanat, 1 h).

$C_{14}H_{10}N_4O_3$  (282.3) Ber. C 59.57 H 3.57 N 19.85 Gef. C 59.3 H 3.52 N 19.6

Phenylcarbamidsäure-(3-dicyanmethylen-2-oxo-1-indolinylester) (1g): Ausb. 1.50 g (91%) weinrote Kristalle (aus Essigester) vom Schmp. 175°C (Phenylisocyanat, 10 ml Petroläther, 10 min).

$C_{18}H_{10}N_4O_3$  (330.3) Ber. C 65.44 H 3.05 N 16.96 Gef. C 65.5 H 3.00 N 16.9

1-Naphthylcarbamidsäure-(3-dicyanmethylen-2-oxo-1-indolinylester) (1h): Ausb. 1.85 g (97%) weinrote Kristalle (aus Acetonitril) vom Zers.-P. 169°C (1-Naphthylisocyanat, 5 ml Acetonitril, 10 min).

$C_{22}H_{17}N_4O_3$  (380.4) Ber. C 69.47 H 3.18 N 14.73 Gef. C 69.2 H 3.13 N 14.3

4-Alkoxy-carbonyl-2-amino-3-cyanchinolin-1-oxid 15a, b. Allgemeine Arbeitsvorschrift: 1.34 g Methylcarbamidsäure-(3-dicyanmethylen-2-oxo-1-indolinylester) (1e)<sup>1)</sup> wurden mit 30 ml Methyl- bzw. Äthylalkohol und 3 Tropfen Triäthylamin gerührt, wobei die Farbe der Suspension von Weinrot nach Gelb umschlug. Nach 2 h wurde der Niederschlag abgesaugt. Die Produkte geben blaue  $FeCl_3$ -Reaktion.

2-Amino-3-cyan-4-(methoxy-carbonyl)chinolin-1-oxid (15a): Aus Methanol. Ausb. 1.15 g (94%) vom Schmp. 233°C (aus Chloroform). Bereits beim Absaugen des Rohprodukts vertiefte sich die Farbe nach Orangerot.

$C_{12}H_9N_3O_3$  (243.2) Ber. C 59.26 H 3.73 N 17.28  $1OCH_3$  12.76  
Gef. C 59.0 H 3.59 N 17.4  $OCH_3$  12.9

2-Amino-4-äthoxy-carbonyl-3-cyanchinolin-1-oxid (15b): Ausb. 1.18 g (92%) gelbe Kristalle vom Schmp. 197°C (aus Essigester).

$C_{13}H_{11}N_3O_3$  (257.2) Ber. C 60.69 H 4.31 N 16.34 Gef. C 60.4 H 4.41 N 16.0

2-Acetamido-3-cyan-4-(methoxy-carbonyl)chinolin-1-oxid (15c)

a) Analog 15a aus 1.26 g 1-Acetoxy-3-dicyanmethylen-2-indolinon (1i)<sup>9)</sup> und Methanol. Ausb. 1.17 g (82%) gelbe Kristalle vom Schmp. 189°C (aus Aceton).

$C_{14}H_{11}N_3O_4$  (285.3) Ber. C 58.94 H 3.89 N 14.73  $1OCH_3$  11.13  
Gef. C 58.9 H 3.95 N 14.4  $OCH_3$  10.6

b) 500 mg 15a wurden mit 10 ml Acetanhydrid ca. 15 min gerührt, bis die Farbe der Suspension sich von Orange nach Gelb aufhellte. Nach Absaugen und Waschen mit Äther 560 mg (95%) 15c, IR-identisch mit dem unter a) beschriebenen Produkt.

*Desoxygenierung von 15a, c: 3b bzw. 2-Acetamido-3-cyan-4-chinolin-carbonsäure-methylester (3h)*

a) Zu je 250 mg **15a** bzw. **c** in 3 ml Essigester wurde 1.0 ml Phosphortrichlorid gegeben. Nach 1-tägigem Stehenlassen bei Raumtemp. wurde der Essigester i. Vak. abgedampft, der Rückstand mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung angerieben, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Aus **15a** Ausb. 150 mg (64%) **3b**, IR-identisch mit dem oben beschriebenen Produkt. Aus **15c** Ausb. 110 mg (46%) **3h** vom Schmp. 184°C (aus Methanol/A-Kohle).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (269.3) Ber. C 62.45 H 4.12 N 15.61 Gef. C 62.3 H 4.09 N 15.5

b) 1.22 g **15a** wurden in 15 ml Eisessig und 1 ml Wasser mit 1.5 g Eisenpulver kurz aufgekocht und das Gemisch noch 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit Essigester ausgekocht. Aus dem heiß filtrierten Extrakt kristallisierten nach Erkalten 890 mg (79%) **3b**, IR-identisch mit dem beschriebenen.

c) **8c**: 1.5 g **15a** wurden mit 3.0 ml Phenylisothiocyanat und 5 ml Triäthylamin 20 h bei 80°C gerührt. Nach Erkalten wurde die Suspension in 20 ml Äther aufgeschlämmt und abgesaugt. Ausb. 1.0 g (38%) **8c**, IR-identisch mit dem beschriebenen.

*3-Cyan-2-methylcarbamoylimino-1-methylcarbamoyloxy-1,2-dihydro-(19a)* bzw. *2-Äthylcarbamoylimino-1-äthylcarbamoyloxy-3-cyan-1,2-dihydro-4-chinolin-carbonsäure-methylester (19b)*: 1.22 g **15a** wurden mit 4 Moläquiv. Methyl- bzw. Äthylisocyanat und 8 Tropfen Triäthylamin 6 h bzw. 2 d gerührt. Der Niederschlag wurde mit Benzol aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Benzol und Äther gewaschen.

**19a**: Ausb. 1.18 g (66%) nahezu farblose Kristalle vom Zers.-P. 182°C (aus Chloroform/Äther). – MS: *m/e* = 300 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>NCO).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub> (357.2) Ber. C 53.78 H 4.23 N 19.60 Gef. C 53.3 H 4.16 N 19.3

**19b**: Ausb. 1.38 g (97%) nahezu farblose Kristalle vom Zers.-P. 177°C (aus Chloroform/Äther). – MS: *m/e* = 314 (M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NCO).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub> (385.3) Ber. C 56.10 H 4.97 N 18.17 Gef. C 56.3 H 5.03 N 18.0

*4-Imino-5-methoxycarbonyl-3-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-b]chinolin-10-oxid (20a)*: 620 mg **19a** wurden mit 30 ml Äthanol gekocht, wobei erst Auflösung, dann Bildung eines gelben Niederschlags erfolgte. Nach 30 min wurde das Reaktionsgemisch mit Eis gekühlt und abgesaugt. Ausb. 480 mg (92%) gelbe Kristalle vom Schmp. 277°C (aus Acetonitril). Rote FeCl<sub>3</sub>-Reaktion.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (300.3) Ber. C 56.00 H 4.03 N 18.66 Gef. C 55.7 H 4.09 N 18.3

*4-Cyan-2-oxo-2H-[1,2,4]oxadiazolo[2,3-a]chinolin-5-carbonsäure-methylester (18)*: 1.0 g **15a** in 20 ml Toluol wurde mit 5 Moläquiv. Isocyanat (RNCO: R = CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 3,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; 1-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>) und 3 Tropfen 10proz. äthanol. KOH-Lösung 16 h bei 85°C gerührt. Nach Erkalten wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Beste Ausb. mit Phenylisocyanat 1.0 g (90%) gelbe Nadeln vom Zers.-P. 224°C.

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (269.2) Ber. C 58.00 H 2.62 N 15.61 OCH<sub>3</sub> 11.53

Gef. C 57.7 H 2.69 N 15.4 OCH<sub>3</sub> 11.75 Mol.-Masse 269

*3-Aryl-4-imino-5-methoxycarbonyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-b]chinolin-10-oxide 20c–e*. *Allgemeine Vorschrift*: 3.0 g **15a** wurden unter Rühren mit 4 Moläquiv. Arylisocyanat (RNCO: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 3,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; 1-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>) und 10 Tropfen Triäthylamin versetzt. Nach 4 h wurde die glasige Masse mit 40 ml Äthanol verrieben, wobei sie kristallisierte. Nach 30 min wurde der Niederschlag abgesaugt. Die Mutterlauge der Darstellung von **20c** wurde zwecks Weiterverarbeitung aufbewahrt (siehe unten). Der Niederschlag wurde mit 50 ml Acetonitril kurz aufgekocht und das ungelöst verbleibende **20** noch heiß abgesaugt. Die blaßgelben Produkte lassen sich nicht

unverändert umkristallisieren (siehe unten). Sie geben rote  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion. Aus dem Acetonitrilextrakt kristallisierte nach Erkalten etwa 1.0 g (30%) **18**, IR-identisch mit dem oben beschriebenen.

*4-Imino-5-methoxycarbonyl-2-oxo-3-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-b]chinolin-10-oxid (20c)*: Mit Phenylisocyanat. Ausb. 1.3 g (29%) vom Schmp. 232°C.

$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_4$  (362.3) Ber. C 62.98 H 3.89 N 15.46  $1\text{OCH}_3$  8.57  
Gef. C 62.6 H 3.85 N 15.1  $\text{OCH}_3$  9.00

*2-Anilino-3-cyan-4-(methoxycarbonyl)chinolin-1-oxid (15d)*: Die bei der Darstellung von **20c** erhaltene Äthanol. Mutterlauge hinterließ nach Eindampfen i. Vak. einen öligen Rückstand, dessen Lösung in wenig Äthanol 12 h bei 0°C gekühlt wurde. Es hatten sich dann 1.03 g (29%) **15d** abgeschieden, die abgesaugt wurden. Aus Benzol gelbe, aus Äthanol orangefarbene Kristalle vom Schmp. 199°C. Grüne  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$  (319.3) Ber. C 67.70 H 4.11 N 13.16  $1\text{OCH}_3$  9.72  
Gef. C 67.4 H 4.07 N 13.0  $\text{OCH}_3$  9.82 Mol.-Masse 319

*2-Anilino-3-cyan-1,4-dihydro-4-chinolin-carbonsäure-methylester (17)*: Die Mischung von 800 mg **15d**, 20 ml Eisessig, 1 ml Wasser und 2 g Zinkpulver wurde 30 min bei Raumtemp. gerührt, dann kurz aufgekocht und noch heiß filtriert. Aus dem Filtrat fielen nach Erkalten derbe Kristalle aus, die abgesaugt, mit 10 ml Wasser gewaschen und 2mal aus Äthanol umkristallisiert wurden. Ausb. 520 mg (67%) gelbe Kristalle vom Schmp. 204°C.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$  (305.3) Ber. C 70.80 H 4.95 N 13.76  $1\text{OCH}_3$  10.17  
Gef. C 70.4 H 5.05 N 13.6  $\text{OCH}_3$  10.19 Mol.-Masse 305

*3-(3,4-Dichlorphenyl)-4-imino-5-methoxycarbonyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-b]chinolin-10-oxid (20d)*: Aus 3,4-Dichlorphenylisocyanat. Ausb. 4.0 g (75%) vom Schmp. 210°C.

$\text{C}_{19}\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4$  (431.3) Ber. C 52.91 H 2.84 N 12.99 Gef. C 52.7 H 2.85 N 12.8

*4-Imino-5-methoxycarbonyl-3-(1-naphthyl)-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-b]chinolin-10-oxid (20e)*: Aus 1-Naphthylisocyanat. Ausb. 3.95 g (74%) vom Schmp. 212°C.

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$  (412.4) Ber. C 66.98 H 3.91 N 13.59 Gef. C 67.1 H 3.99 N 13.2

*5-Methoxycarbonyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-b]chinolin-10-oxid 23*. Allgemeine Vorschrift: 0.5 – 2.0 mmol **20** wurden mit der 10fachen Gewichtsmenge konz. Salzsäure 30 min auf 70°C erhitzt. Nach Eiskühlung schieden sich Kristalle aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden.

*5-Methoxycarbonyl-3-methyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-b]chinolin-10-oxid (23a)*: Aus 300 mg **20a** Ausb. 190 mg (60%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 294°C (aus Eisessig).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$  (301.3) Ber. C 55.81 H 3.68 N 13.95 Gef. C 55.4 H 3.67 N 13.8

*5-Methoxycarbonyl-2,4-dioxo-3-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-b]chinolin-10-oxid (23c)*: Aus 720 mg **20c** Ausb. 520 mg (72%) hellgelbe Kristalle, die bis 300°C nicht schmelzen. Zur Reinigung wurde das Produkt mit Dimethylformamid ausgekocht.

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$  (363.3) Ber. C 62.81 H 3.61 N 11.57 Gef. C 62.6 H 3.62 N 11.1

*3-(3,4-Dichlorphenyl)-5-methoxycarbonyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-b]chinolin-10-oxid (23d)*: Aus 430 mg **20d** Ausb. 290 mg (67%) hellgelbe Kristalle, die ab 292°C unscharf schmelzen (aus Eisessig).

$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_5$  (432.2) Ber. C 52.80 H 2.58 N 9.72  
Gef. C 52.6 H 2.58 N 9.4 Mol.-Masse 432

*5-Methoxycarbonyl-3-(1-naphthyl)-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-b]chinolin-10-oxid (23e)*: Aus 200 mg **20e** Ausb. 130 mg (65%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 312°C (aus Eisessig).

$C_{23}H_{15}N_3O_5$  (413.4) Ber. C 66.82 H 3.66 N 10.17 Gef. C 66.5 H 3.67 N 9.7

#### Abbau von 18

1. **15a**: 500 mg **18** wurden mit 10 ml konz. Salzsäure und 3 ml Wasser ca. 2 h gekocht, bis alles sich aufgelöst hatte. Die Lösung wurde i. Vak. zur Trockne gedampft und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 200 mg (44%) **15a**, IR-identisch mit dem oben beschriebenen.

2. **3b**: 540 mg **18** in 25 ml Eisessig und 1 ml Wasser wurden mit 1.0 g Eisenpulver 2–3 min bei 70°C erhitzt und dann noch 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren des Eisens wurde die Lösung i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert: Ausb. 400 mg (88%) **3b**, IR-identisch mit dem oben beschriebenen.

*3-Cyan-2-(triphenylphosphoranylidenamino)-4-chinolin-carbonsäure-methylester (21)*: 270 mg **18** in 3 ml Toluol wurden mit 330 mg Triphenylphosphin bei 105°C gerührt. Nach 10 min setzte CO<sub>2</sub>-Entwicklung ein, die nach 7 h beendet war. Die Lösung wurde i. Vak. eingedampft und der harzige Rückstand mit 3 ml Äthanol 2 h im Eisbad gerührt, wobei sich 230 mg (47%) gelbe Nadeln abschieden. Nach Absaugen, Lösen in Benzol und Eindampfen der filtrierten Lösung wurde der Rückstand wiederholt aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 166°C.

$C_{30}H_{22}N_3O_2P$  (487.5) Ber. C 73.92 H 4.55 N 8.62

Gef. C 73.6 H 4.57 N 8.6 Mol.-Masse 487

*4-Imino-2,6-dioxo-2,4,5,6-tetrahydro[1,2,4]oxadiazolo[2,3-a]pyrrolo[3,4-c]chinoline 25*. Allgemeine Arbeitsvorschrift: 500 mg **20** wurden in Eisessig bzw. Acetonitril 30 min gekocht. Es erfolgte zuerst Auflösung, dann Bildung gelber Kristalle, die abgesaugt wurden.

*4-Imino-5-methyl-2,6-dioxo-2,4,5,6-tetrahydro[1,2,4]oxadiazolo[2,3-a]pyrrolo[3,4-c]chinolin (25a)*: Aus **20a** in 16 ml Eisessig Ausb. 400 mg (88%) orangegelbe Kristalle vom Schmp. 286°C (aus Eisessig).

$C_{13}H_8N_4O_3$  (268.2) Ber. C 58.21 H 3.01 N 20.89

Gef. C 58.2 H 2.94 N 20.5 Mol.-Masse 268

*4-Imino-2,6-dioxo-5-phenyl-2,4,5,6-tetrahydro[1,2,4]oxadiazolo[2,3-a]pyrrolo[3,4-c]chinolin (25c)*: Aus **20c** in 10 ml Eisessig Ausb. 80 mg (17%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 291°C (aus Eisessig).

$C_{18}H_{10}N_4O_3$  (330.3) Ber. C 65.45 H 3.05 N 16.96 Gef. C 65.1 H 3.10 N 16.9

*5-(3,4-Dichlorphenyl)-4-imino-2,6-dioxo-2,4,5,6-tetrahydro[1,2,4]oxadiazolo[2,3-a]pyrrolo[3,4-c]chinolin (25d)*: Aus **20d** in 30 ml Acetonitril Ausb. 300 mg (64%) gelbe Kristalle vom Schmp. 318°C (aus Acetonitril).

$C_{18}H_8Cl_2N_4O_3$  (399.2) Ber. C 54.16 H 2.02 N 14.04 Gef. C 53.7 H 2.02 N 13.9

*4-Imino-5-(1-naphthyl)-2,6-dioxo-2,4,5,6-tetrahydro[1,2,4]oxadiazolo[2,3-a]pyrrolo[3,4-c]chinolin (25e)*: Aus **20e** in 8 ml Eisessig Ausb. 220 mg (47%) rote Kristalle vom Schmp. 302°C (Zers.) (aus Acetonitril).

$C_{22}H_{12}N_4O_3$  (380.4) Ber. C 69.47 H 3.18 N 14.73 Gef. C 69.3 H 3.17 N 14.5

*5-Äthyl-4-imino-2,6-dioxo-2,4,5,6-tetrahydro[1,2,4]oxadiazolo[2,3-a]pyrrolo[3,4-c]chinolin (25b)*: 130 mg **19b** wurden mit 10 ml Äthanol 1 d gekocht. Nach Erkalten wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt: 90 mg (94%) orangegelbe Kristalle vom Schmp. 243°C (aus Eisessig).

$C_{14}H_{10}N_4O_3$  (282.3) Ber. C 59.57 H 3.57 N 19.85

Gef. C 59.3 H 3.49 N 19.6 Mol.-Masse 282

*5-Methyl-2,4,6-trioxo-2,4,5,6-tetrahydro[1,2,4]oxadiazolo[2,3-a]pyrrolo[3,4-c]chinolin* (26): 150 mg **25a** wurden unter Rühren mit 10 ml konz. Salzsäure 30 min auf 70°C erhitzt. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und erst mit Wasser, dann mit Äthanol gewaschen. Ausb. 100 mg (66%) gelbe Kristalle vom Schmp. 295°C (aus Eisessig).

$C_{13}H_7N_3O_4$  (269.2) Ber. C 58.00 H 2.62 N 15.61  
Gef. C 57.8 H 2.66 N 15.6 Mol.-Masse 269

*4-Amino-2-methyl-1,3-dioxo-2,3-dihydro-1H-pyrrolo[3,4-c]chinolin-5-oxid* (27): 320 mg **25a** wurden mit 5 ml konz. Salzsäure und 3 ml Wasser 8 h gekocht. Nach Erkalten wurden 50 ml Wasser zugegeben. Die gebildeten Kristalle wurden abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Ausb. 110 mg (38%) rote Kristalle vom Schmp. 236°C (aus Acetonitril).

$C_{12}H_9N_3O_3$  (243.2) Ber. C 59.26 H 3.73 N 17.28 Gef. C 58.8 H 3.76 N 17.1

*2-Amino-3-cyan-4-phenylpyridin-1-oxid* (28c): 820 mg Benzoylacetaldoxim (31) wurden mit 450 mg Malononitril in 7 ml Äthanol und 1 ml Triäthylamin kurz aufgekocht und dann 4 h bei Raumtemp. stengelassen. Das Lösungsmittel wurde bei 60°C verjagt und der ölige Rückstand in 2 ml Äthanol gelöst. Bei -10°C kristallisierten 150 mg (14%) vom Schmp. 195°C (aus Essigester).

$C_{12}H_9N_3O$  (211.2) Ber. C 68.23 H 4.30 N 19.90  
Gef. C 67.8 H 4.29 N 19.9 Mol.-Masse 211

*2-Oxo-5-phenyl-2H-[1,2,4]oxadiazolo[2,3-a]pyridin-4-carbonitril* (29b): 110 mg **28c** in 2.5 ml Toluol wurden unter Rühren mit 550 mg Methylisocyanat und  $\frac{1}{2}$  Tropfen 10proz. äthanol. KOH-Lösung 12 h bei 70°C erhitzt. Nach Erkalten wurden 110 mg (89%) cremefarbenes **29b** vom Schmp. 285°C (Zers.) (aus Acetonitril) erhalten.

$C_{13}H_7N_3O_2$  (237.2) Ber. C 65.82 H 2.97 N 17.72  
Gef. C 65.6 H 3.02 N 17.9 Mol.-Masse 237

*2-(N'-Phenylureido)pyridin-1-oxid* (28a): 320 mg 2-Aminopyridin-1-oxid (**28b**) in 7 ml Toluol wurden unter Rühren mit 10 ml Phenylisocyanat und 5 Tropfen 3proz. äthanol. KOH-Lösung 16 h auf 85°C erhitzt. Der Niederschlag wurde noch heiß abgesaugt und ergab 370 mg (55%) **28a**, IR-identisch mit einer authent. Probe<sup>6)</sup>.

*(2-Amino-3,4-dihydro-4-chinazolinylden)malononitrile* **34**. *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: 1.05 g **1d** wurden mit 5–20 mmol unverd. oder in Acetonitril gelöstem Isocyanat (RNCO: R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 1-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>) und 5–10 Tropfen Triäthylamin 15 min–2 h bis zur Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung gerührt. Der Niederschlag wurde eventuell nach Aufschlännen mit etwas Äthanol abgesaugt.

*(3-Methyl-2-methylamino-3,4-dihydro-4-chinazolinylden)malononitril* (**34a**): 2.20 g Methylisocyanat, 1 h. Ausb. 0.97 g (82%) gelbe Kristalle vom Schmp. 219°C (aus Äthanol).

$C_{13}H_{11}N_5$  (237.3) Ber. C 65.81 H 4.67 N 29.52  
Gef. C 65.4 H 4.68 N 29.4 Mol.-Masse 237

*(3-Äthyl-2-äthylamino-3,4-dihydro-4-chinazolinylden)malononitril* (**34b**): 1.42 g Äthylisocyanat, 2 h. Ausb. 0.87 g (65%) gelbe Kristalle vom Schmp. 176°C (aus Äthanol).

$C_{15}H_{15}N_5$  (265.3) Ber. C 67.90 H 5.70 N 26.40  
Gef. C 67.5 H 5.68 N 26.0 Mol.-Masse 265

*(2-Anilino-3-phenyl-3,4-dihydro-4-chinazolinylden)malononitril* (**34c**): 2.40 g Phenylisocyanat, 15 min. Ausb. 1.32 g (73%) dottergelbe Kristalle vom Schmp. 269°C (aus Eisessig).

$C_{23}H_{15}N_5$  (361.4) Ber. C 76.43 H 4.18 N 19.38  
Gef. C 76.1 H 4.20 N 19.3 Mol.-Masse 361

[3-(1-Naphthyl)-2-(1-naphthylamino)-3,4-dihydro-4-chinazolinyliden]malononitril (**34d**): 2.60 g Naphthylisocyanat, 15 min. Ausb. 1.51 g (65%) gelbe Kristalle vom Schmp. 268°C (aus Eisessig).

$C_{31}H_{19}N_5$  (461.5) Ber. C 80.68 H 4.15 N 15.18 Gef. C 80.4 H 4.42 N 14.9

3-Methyl-2-methylamino-4-oxo-3,4-dihydrochinazolin (**35a**): 1.18 g **34a** wurden mit 10 ml konz. Salzsäure 12 h gekocht. Die Lösung wurde mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt, mit festem Natriumcarbonat neutralisiert und 2 mal mit je 50 ml Äther extrahiert. Aus den Ätherextrakten kristallisierten 0.71 g (75%) vom Schmp. 197°C (aus Benzol).

$C_{10}H_{11}N_3O$  (189.2) Ber. C 63.47 H 5.86 N 22.21 Gef. C 63.6 H 5.90 N 22.3

3-Äthyl-2-äthylamino-4-oxo-3,4-dihydrochinazolin (**35b**): Aus 1.33 g **34b** wie vorstehend. Ausb. 0.71 g (65%) vom Schmp. 112°C (aus Cyclohexan).

$C_{12}H_{15}N_3O$  (217.3) Ber. C 66.34 H 6.96 N 19.34

Gef. C 66.1 H 7.03 N 19.5 Mol.-Masse 217

2-Anilino-4-oxo-3-phenyl-3,4-dihydrochinazolin (**35c**) und 2,4-Dioxo-3-phenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin (**36**): 1.80 g **34c** wurden mit 10 ml konz. Salzsäure 12 h gekocht. Nach Erkalten hatten sich 0.32 g (26%) **36** ausgeschieden, die nach Absaugen und Umkristallisieren aus Äthanol/A-Kohle mit authent. Produkt IR-identisch waren. Nach Neutralisieren des Filtrats mit Natriumcarbonat wie oben schieden sich 0.90 g (57%) **35c** vom Schmp. 167°C (aus Cyclohexan) aus, die mit authent. Produkt<sup>10)</sup> IR-identisch waren.

3-(1-Naphthyl)-2-(1-naphthylamino)-4-oxo-3,4-dihydrochinazolin (**35d**): 2.90 g **34d** wurden mit 10 ml konz. Salzsäure gekocht. Der harzige Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser und dann mit heißem Äthanol gewaschen und aus Eisessig/A-Kohle umkristallisiert. Ausb. 1.52 g (58%) vom Schmp. 274°C.

$C_{28}H_{19}N_3O$  (413.5) Ber. C 81.33 H 4.63 N 10.16 Gef. C 81.0 H 4.58 N 10.3

[292/75]