

Ringumwandlungen in der Isatinreihe, IV¹⁾

Spirocyclisierungen

Lilly Capuano* und Karl Benz

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

Eingegangen am 8. Februar 1977

Durch Aminolyse der 1-Isatincarboxamide **1b,c** werden die 4-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinolincarboxanilide und -*N*-benzoylcarbohydrazide **6i–l** hergestellt und mit Isocyanaten, Acetanhydrid bzw. thermisch in die Spiroimidazole **7**, das Spirooxazol **10** bzw. die Spiroindole **5** übergeführt. Bei der Reaktion der (2-Acetamidophenyl)glyoxyylanilide **2b,c** mit Isocyanaten konkurriert der Ringschluß zu **5** mit der Bildung der Spiro[benzoxazin-imidazole] **4**. Durch Austausch der Hydroxygruppe gegen Malononitril wird die Reaktivität von **6** gegen Nucleophile gesteigert: die Ester **6n,o** cyclisieren mit *o*-Phenylendiamin zu Spiro[chinazolin-chinoxalinen] **11**; die Anilide bzw. Hydrazide **6i–l** gehen spontan in die Spiro[chinazolin-pyrrole] **9** über.

Ring Transformations in the Isatine Series, IV¹⁾

Spirocyclizations

The 4-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-4-quinazolinecarboxanilides and -*N*-benzoylcarbohydrazides **6i–l**, prepared from the 1-isatincarboxamides **1b,c** by aminolysis, are converted into the spiroimidazoles **7**, the spirooxazole **10**, and the spiroindoles **5** by treatment with isocyanates, acetic anhydride, or by heating. The reaction of the (2-acetamidophenyl)glyoxyylanilides **2b,c** with isocyanates involves competitive ring closure to **5** or to the spiro[benzoxazine-imidazoles] **4**. By displacement of the hydroxy group by malononitrile, the reactivity of **6** toward nucleophiles is increased: the esters **6n,o** undergo cyclization with *o*-phenylenediamine to form the spiro[quinazoline-quinoxalines] **11**, whereas the anilides or hydrazides **6i–l** are readily converted into the spiro[quinazoline-pyrroles] **9**.

Vor einiger Zeit wurde die Alkohololyse von 2,3-Dioxo-1-indolincarboxamiden **1b,c** zu 4-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinazolincarbonsäureestern **6a,d** beschrieben^{2,3)}. Der Ersatz der 4-Hydroxygruppe in **6** durch eine dreigliedrige nucleophile Kette macht einen zweiten Ringschluß unter Beteiligung des 4-ständigen Estercarbonyls zu Tetrahydrochinazolinen mit Spirostruktur möglich. Doch beschränkt sich diese Methode infolge der geringen Auswahl an geeigneten Ausgangsstoffen bisher nur auf die Darstellung der Spirohydantoine **7a,b** durch Alkohololyse der dicarbamoylierten Isatinimide **1d** über die isolierten Ureide **6e**^{2,3)}.

¹⁾ III. Mittel.: L. Capuano und V. Diehl, Chem. Ber. 109, 723 (1976).²⁾ L. Capuano und M. Welter, Chem. Ber. 101, 3671 (1968).³⁾ L. Capuano, R. Zander und M. Welter, Chem. Ber. 103, 2394 (1970).

Im folgenden erweiterten wir das Prinzip der Spirocyclisierung auf eine Reihe neuer Ausgangsstoffe, die sich von **6a–d** entweder durch den Ersatz der Ester- durch die bifunktionelle Carboxamidgruppe oder aber durch den meist indirekt durchgeführten Austausch des Hydroxysubstituenten gegen geeignete Nucleophile ableiten.

Als vielseitige Ausgangsstoffe neuer Spirocyclisierungen erwiesen sich die 4-Hydroxy-tetrahydro-4-chinazolincarboxanilide **6i,j** und -*N*-benzoylcarbohydrazide **6k,l**. Ihre Darstellung erfolgt durch Aminolyse von **1b,c**.

Bereits beim Versuch der sauren Hydrolyse sowie auch bei Schmelztemperatur spalten **6i,j** 1 mol Wasser ab und cyclisieren zu den Tetrahydrospiro[chinazolin-4,3'-indolinen] **5a,b**. Ein auf anderem Wege hergestelltes, in 1'-Stellung substituiertes Analoges **5d** wird weiter unten beschrieben. Dieses Ringsystem zeichnet sich durch hohe Stabilität gegen Säuren und Basen aus. Es ist im NMR-Spektrum gegenüber **6i,j** durch das Fehlen eines Benzolprotons und der Hydroxygruppe gekennzeichnet. Zur chemischen Charakterisierung wurde **5a** mit Acetanhydrid in das 1,1'-Diacetylderivat **5c** übergeführt. Es gelang jedoch nicht, aus **6i** und Acetanhydrid in einem Arbeitsgang **5c** zu erhalten. Statt dessen erfolgte cyclischer Einbau des C- und O-Atoms der Acetylcarbonylgruppe unter Bildung des 2'-Methylentetrahydrospiro[chinazolin-4,5'-oxazolidin]dions **10**, charakterisiert im NMR-Spektrum ((CD₃)₂SO) durch NCH₃-, NH- und CH₂-Signale bei $\tau = 7.02, 0.12$ bzw. als AB-Muster bei 6.94 und 6.14 ($J = 19$ Hz).

In Erweiterung der Synthese von **7** wurden aus **6a,i,j** und konzentriertem Methylisocyanat/Triethylamin erstmalig die in den Stellungen 1',3'-disubstituierten Tetrahydrospiro[chinazolin-imidazolidine] **7c–e** gewonnen. Diese tragen am Chinazolin-N-1 noch eine Kette von zwei bzw. vier Isocyanateinheiten, lassen sich jedoch thermisch in die in 1-Stellung unsubstituierten **7f–h** überführen. **7c–e** sind im NMR-Spektrum ((CD₃)₂SO) durch die endständige Methylaminogruppe der Seitenkette [NH-Signal bei $\tau = 1.48$ bis 1.58; für **7e** CH₃-Dublett bei 7.20 ($J = 4$ Hz)], **7f–h** durch das Signal für cyclisches NH bei -0.16 bis -0.46 gekennzeichnet. Für die Bildung von **7c–e** aus **6a,i,j** und Methylisocyanat sind folgende Schritte denkbar: Addition eines mols Isocyanat an die Hydroxygruppe unter Bildung der nicht isolierten Urethane **6f**; deren Decarboxylierung zu den sekundären Aminen **6g** und schließlich Addition eines zweiten mols Isocyanat, wobei die mit **6e** analogen, „cyclisierbaren“ Harnstoffe **6h** gebildet werden. In der Tat wurde bei der Umsetzung von **6a** mit Methylisocyanat das bekannte **6g** (R¹ = Me, Nu = OEt)³⁾ isoliert⁴⁾. Da jedoch der Phenylsubstituent in 1'-Stellung von **7d,e** aus der Anilidgruppe von **6i,j** herrührt, erfolgt der Ringschluß im Falle der Anilide offenbar zwischen dem Anilidstickstoff und dem Harnstoffcarbonyl und nicht, wie bei den Estern, durch den ω -Stickstoff der Harnstoffkette.

Für die Ringumwandlung der 1-Isatincarboxamide **1b–d** in die Tetrahydrochinazolin-derivate **6** wurde bereits in früheren Mitteilungen ein Reaktionsablauf über die nicht isolierten (2-Ureidophenyl)glyoxylsäure-Derivate **2a** als mögliche Zwischenstufen angenommen⁴⁾. Im Gegensatz zu diesen ist das (2-Acetamidophenyl)glyoxylanilid (**2b**) stabil. In Erweiterung der präparativen Möglichkeiten schien es daher interessant, die

⁴⁾ Zur Decarboxylierung der Urethane von Carbinolen mit Pseudobasencharakter siehe L. Capuano, A. Bolourtschi und R. Zander, Chem. Ber. **104**, 3750 (1971). Vgl. auch Lit.³⁾: Bei der Reaktion der Hydroxyester **6** mit verdünntem Isocyanat wurden nur die sekundären Amine gefaßt.

Darstellung der Tetrahydrochinazolin-carboxanilide aus **2b** und seinem *N*-Methylanalogen **2c** mit Isocyanaten *in situ* durchzuführen. In Gegenwart von Triethylamin addiert **2b** bereits bei Raumtemperatur 3 mol Methylisocyanat zu einem Produkt, dem auf Grund der Spektren und Folgereaktionen die zunächst unerwartete Konstitution eines Allophan-säure-2,5-dioxo-4-imidazolidinylesters **3a** zukommt. Es zeigt im NMR-Spektrum (CDCl_3) außer dem Acetyl- CH_3 -Signal bei $\tau = 7.94$ ein NCH_3 -Dublett und zwei -Singulets bei 7.82 ($J = 4$ Hz), 7.66 bzw. 7.16 . Die Umsetzung mit Diazomethan führt unter Eliminierung eines mols Isocyanat aus der Seitenkette zum *N,N*-Dimethylurethan **3b**. In der Hitze spaltet **3a** die Seitenkette vollständig ab. Gleichzeitig erfolgt Eliminierung eines mols Wasser und Ringschluß zu dem noch nicht beschriebenen Spiro[benzoxazin-imidazolidin] **4a**, dessen Konstitution röntgenstrukturanalytisch gesichert ist⁵⁾. **4a** ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) durch zwei CH_3 -Signale bei $\tau = 7.76$ (CCH_3) bzw. 7.20 (NCH_3), im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum durch ein Spiro-C-Signal bei $\delta = 88.6$ charakterisiert. Die saure Hydrolyse und die Anilinolyse führen zur Spaltung des Oxazinrings und Bildung des Imidazolidinylcarbinols **3c**, das **3a** zugrundeliegt, bzw. seines Anilinanalogens **3e**; beide lassen sich mit Acetanhydrid in **4a** zurückführen. **3c** bildet mit Methylisocyanat **3a**, mit Diazomethan den Methylether **3d**. Die NMR-Daten von **3a–e** sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Bei der *alkalischen* Hydrolyse von **4a** bzw. **3c,e** wird auch der Imidazolring abgebaut: identifizierte Abbauprodukte sind u. a. die (2-Acetamidophenyl)glyoxylsäure (**2d**) und die 2-Oxo-dihydro-4-chinolin-carbonsäure **8**, die wahrscheinlich als Produkt einer Camps-Reaktion aus **2d** gebildet wird. Mit Phenylisocyanat liefert **2b** in einem Arbeitsgang das mit **4a** phenylanaloge **4b**. Somit wird von den beiden formal möglichen Cyclisierungsreaktionen zum Tetrahydrochinazolin- bzw. Imidazolidinring die zweite bevorzugt. Blockiert man jedoch den Glyoxylanilid-Stickstoff (**2c**), so erfolgt der Isocyanatangriff an der Acetamidgruppe: **2c** liefert nach mehrstündigem Erhitzen mit Methylisocyanat/Triethylamin in „normaler“ Reaktion das 1'-Methyltetrahydrospiro[chinazolin-4,3'-indolin] **5d**. Dieses wurde NMR-spektrometrisch und durch das 1-Acetylderivat **5e** charakterisiert.

Die Hydroxygruppe in **6** ist zu Substitutions- und Substituentenaustauschreaktionen wenig geeignet. Zwar gelingt die Ethylierung von **6i,j,c** mit Ethanol/Säure zu **6p–r**, nicht jedoch von **6b**. Letzteres reagiert auch mit Anilin/Triethylamin lediglich zu **6i**. Eine Methylierung der Hydroxyderivate erfolgt nicht mit Diazomethan/Methanol. Doch tauschen **6a–c** ihre Hydroxygruppe gegen Malononitril aus, und die gebildeten Dicyanmethylderivate **6m–o** eignen sich für weitere nucleophile Austauschreaktionen weit besser als die Hydroxyverbindungen: **6n** bildet mit Ethanol den aus **6b** direkt nicht zugänglichen Ethylether **6s**; **6m,n** mit Anilin die Anilincarbonsäureester **6t,u**. Austauschreaktionen gegen Benzo- und Tosylhydrazid sowie 4-Phenylsemicarbazid erfolgen mühe-los und führen zu den noch nicht beschriebenen **6v–x**. Da **6m–o** außer dem Kohlenstoff-4 noch das Estercarbonyl als zweites elektrophiles Zentrum betätigen können, ist für sie auch die Möglichkeit von Sechsringschlüssen mit geeigneten Dinucleophilen gegeben. Beispielsweise bilden **6n,o** mit *o*-Phenylendiamin die Octahydrospiro[chinazolin-4,2'-

⁵⁾ Die Röntgenstrukturanalyse wurde freundlicherweise in den Werken der *BASF AG* durchgeführt, wofür wir dieser Stelle bestens danken.

Tab.: Die wichtigsten NMR-Daten der neuen Verbindungen (τ -Werte)^{a)}

Nr.	CH ₃	CH ₂	CH	Aromat. H	NH	OH
2c	7.88; 6.50	—	—	2.94–1.16	–0.98	—
3a	7.94; 7.82 (4; d); 7.66; 7.16	—	—	2.74–1.94	3.98; 2.74	—
b	8.14; 7.64; 7.52; 7.28	—	—	2.56–2.04	1.54	—
c	8.08; 7.30	—	—	2.64–2.10 (enthält OH)	0.60	—
d	8.18; 7.36; 6.64	—	—	2.80–2.00	0.48	—
e	8.08; 7.16	—	—	3.10–2.00	0.18; 2.66	—
4a	7.76; 7.20	—	—	2.98–2.06	—	—
b	7.80	—	—	2.98–2.16	—	—
5a	7.44	—	—	3.68–2.46	0.20; –0.82	—
b	—	—	—	3.68–2.56	–0.02; –0.58	—
c	7.44; 7.40; 7.16	—	—	3.60–1.48	—	—
d	7.56; 6.78	—	—	3.68–2.28	0.16	—
e	7.42; 7.24; 6.78	—	—	3.58–2.10	—	—
6b	7.20; 6.32	—	—	3.34–2.52	0.18	2.68
c	6.44	—	—	3.08–2.44 (enthält OH)	–0.12	—
i	7.14	—	—	3.20–2.16	0.22; –0.16	2.14
j	—	—	—	3.20–2.40	0.22; 0.14	2.20
k	7.06	—	—	3.18–1.96	0.26; –0.34; –0.48	2.56
l	—	—	—	3.12–2.02	0.06; –0.04; –0.34	2.30
m	8.80 (t); 7.02	5.60 (q)	3.86	3.08–2.42	–0.20	—
o	6.20	—	4.00	2.96–2.34	–0.50	—
p	8.80 (t); 7.28	6.80 (q) ^{b)}	—	3.16–2.20	0.16 (2H)	—
q	8.80 (t)	6.15–6.94 (2H)	—	3.00–2.38	0.28; –0.26	—
r	8.92 (t); 6.44	6.80 (q)	—	2.98–2.44	–0.36	—
s	8.88 (t); 7.18; 6.26	6.88 (m)	—	3.10–2.46	–0.04	—
t	8.92 (t); 7.28	5.80 (q) ^{b)}	—	3.46–2.62	3.16; 0.12	—
u	7.34; 6.32	—	—	3.54–2.72	3.16; 0.18	—
v	7.06; 6.20	—	—	3.26–2.40 (enthält NH)	0.18; 0.00	—
w	7.56; 7.14; 6.32	—	—	3.14–2.14	4.36; 1.76; 0.26	—
x	7.10; 6.28	—	—	3.20–2.46	3.56; 2.84; 1.62; 0.22	—
7c	7.30; 7.26 (6H); 6.94; 6.84	—	—	3.10–2.34	1.56	—
d	7.16 (6H); 7.02; 6.78	—	—	3.02–2.30	1.48	—
e	7.20 (4; d); 7.04; 6.78 (6H); 6.72	—	—	3.04–2.32	1.58	—
f	7.44; 7.34; 6.96	—	—	3.04–2.42	–0.16	—
g	7.28; 7.08	—	—	2.98–2.38	–0.28	—
h	7.16	—	—	3.12–2.46	–0.46	—

Tab. (Fortsetzung)

Nr.	CH ₃	CH ₂	CH	Aromat. H	NH	OH
9a	7.12	—	—	3.14–2.32	2.33 (2H); 0.26	—
b	—	—	—	3.14–2.40	2.64 (2H); 0.14	—
c	7.12	—	—	3.14–1.80	1.80 (2H); 0.22; –1.28	—
d	—	—	—	3.04–1.92	2.25 (2H); 0.00; –1.14	—
10	7.02	6.94; 6.14 (19; AB)	—	3.10–2.46	0.12	—
11a	7.10	—	—	3.22–2.56	2.50; 0.20; –1.04	—
b	—	—	—	3.16–1.86	1.28; 0.92; –2.70	—

^{a)} 3a in CDCl₃, alle anderen in (CD₃)₂SO. In Klammern Kopplungskonstanten in Hz und Multiplizitäten.

^{b)} Aufgespalten.

chinoxaline] 11. Zu den gleichen Verbindungen führt auch die Reaktion von 1b,c mit *o*-Phenylendiamin, wobei eine der Aminogruppen zur Aminolyse von 1 zu 6, die zweite zur Spirocyclisierung dient.

Im Gegensatz zu den Estern findet bei 6i–l der Austausch der Hydroxygruppe gegen Malononitril unter cyclischem Einbau des Substituenten statt, wobei in hoher Ausbeute die 5'-Amino-tetrahydrospiro[chinazolin-pyrrolin]-4'-carbonitrile 9 gebildet werden. Ihre Konstitution ergibt sich aus den Spektren und dem hydrolytischen Abbau: sie zeigen im NMR-Spektrum ((CD₃)₂SO) ein bzw. zwei NH- und ein NH₂-Signal bei $\tau = -1.28$ bis -1.14 , 0.00 bis 0.26 und 1.80 bis 2.64. Bei der alkalischen Hydrolyse wird der Pyrrolring vollständig abgebaut, und man erhält die bekannte 2-Oxo-4-chinazolincarbonsäure 12. Mit Säuren dagegen erfolgt lediglich Abspaltung von Malononitril und Recyclisierung zu 5.

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

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden nach *Walisch*⁶⁾, die Molmassen mit einem Massenspektrometer Varian MAT 311, die IR-Spektren mit einem Gerät Beckman IR 4230 und die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A 60 erhalten.

(2-Acetamidophenyl)glyoxylo-*N*-methylanilid (2c): 9.6 g 1-Acetyl-2,3-indolindion (1e) in 30 ml Acetonitril wurden mit 6.0 g *N*-Methylanilin und 3 Tropfen Triethylamin 15 h gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der braune Rückstand in Ether suspendiert, abgeseugt und mit Ether gewaschen. Ausb. 9.0 g (60%) analysenreine Kristalle, Schmp. 113°C.

C₁₇H₁₆N₂O₃ (296.3) Ber. C 68.90 H 5.44 N 9.45 Gef. C 68.6 H 5.44 N 9.7

⁶⁾ *W. Walisch*, Chem. Ber. 94, 2314 (1961).

2,4-Dimethylallophansäure-[4-(2-acetamidophenyl)-3-methyl-2,5-dioxo-1-phenyl-4-imidazolidinylester] (**3a**): 4.0 g (2-Acetamidophenyl)glyoxylanilid (**2b**) wurden mit 6.0 ml Methylisocyanat und 0.3 ml Triethylamin versetzt. Nach 5–10 min setzte eine heftige Reaktion ein. Nach 2 h wurde das harzige Produkt mit 20 ml Benzol verrieben, und die gebildeten Kristalle wurden abgesaugt. Ausb. 6.0 g (93%), Schmp. 119°C (aus Benzol).

$C_{22}H_{23}N_3O_6$ (453.4) Ber. C 58.27 H 5.11 N 15.45 Gef. C 58.6 H 5.20 N 15.3

Dimethylcarbamidsäure-[4-(2-acetamidophenyl)-3-methyl-2,5-dioxo-1-phenyl-4-imidazolidinylester] (**3b**): 1.5 g **3a** in 30 ml Methanol wurden mit der Lösung von 2.0 g Diazomethan in 150 ml Ether (aus 14.0 g Diazald⁷⁾) versetzt. Unter heftiger N_2 -Entwicklung ging der Ausgangsstoff in Lösung. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein Öl, dessen Lösung in 30 ml Essigester bei –30°C gekühlt wurde. Es schieden sich 0.90 g (68%) Nadelchen vom Schmp. 254°C (aus Ethanol) aus.

$C_{21}H_{22}N_4O_5$ (410.5) Ber. C 61.45 H 5.40 N 13.65 Gef. C 61.4 H 5.39 N 13.6

2,3'-Dimethyl-1'-phenyl-spiro[4H-3,1-benzoxazin-4,4'-imidazolidin]-2',5'-dion (**4a**): 2.0 g **3a** wurden mit 10 ml Ethanol 30 min gekocht. Nach Kühlen im Eisbad schieden sich 1.2 g (85%) Kristalle aus, die abgesaugt wurden. Schmp. 156°C (aus Ethanol).

$C_{18}H_{15}N_3O_3$ (321.3) Ber. C 67.28 H 4.71 N 13.08 Gef. C 67.1 H 4.70 N 13.1

5-(2-Acetamidophenyl)-5-hydroxy-1-methyl-3-phenyl-2,4-imidazolidindion (**3c**): 1.00 g **4a** wurde mit 10 ml 2 N HCl 3 d gerührt, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 1.05 g (quantitat.), Schmp. 212°C (aus Acetonitril).

$C_{18}H_{17}N_3O_4$ (339.3) Ber. C 63.71 H 5.05 N 12.38 Gef. C 63.4 H 4.92 N 12.2

a) *Methylierung*: *5-(2-Acetamidophenyl)-5-methoxy-1-methyl-3-phenyl-2,4-imidazolidindion* (**3d**): 0.5 g **3c** in 5 ml Methanol wurde mit 30 ml ether. Diazomethan-Lösung aus 3.25 g Diazald⁷⁾ (0.45 g Diazomethan) versetzt. Nach 15 h wurde die Lösung i. Vak. eingedampft, der Rückstand in wenig Ether suspendiert und abgesaugt. Ausb. 0.10 g (19%), Schmp. 135°C (aus Essigester bei –30°C).

$C_{19}H_{19}N_3O_4$ (353.4) Ber. C 64.58 H 5.42 N 11.89 Gef. C 64.5 H 5.43 N 11.7

b) *Dehydratisierung*: 0.60 g **3c** wurden mit 15 ml Acetanhydrid 1.5 h gekocht. Nach Eindampfen der Lösung i. Vak. verblieb ein Harz, das aus 2 ml Ethanol bei –30°C kristallisierte. Ausb. 0.55 g (96%) **4a**, IR-identisch mit dem oben beschriebenen **4a**.

c) *Carbamoylierung*: 0.50 g **3c** wurde mit 1.0 ml Methylisocyanat und 3 Tropfen Triethylamin versetzt. Nach 2 min wurde die halbste Masse in 3 ml Benzol aufgeschlämmt und abgesaugt. Ausb. 0.50 g (74%) **3a**, IR-identisch mit dem oben beschriebenen **3a**.

5-(2-Acetamidophenyl)-5-anilino-1-methyl-3-phenyl-2,4-imidazolidindion (**3e**): 2.0 g **4a** wurden mit 0.6 g Anilin 1 h bei 170°C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das harzige Produkt mit wenig Essigester verrieben und abgesaugt. Ausb. 1.6 g (62%), Schmp. (Zers.) 245°C (aus wenig Eisessig).

$C_{24}H_{22}N_4O_3$ (414.5) Ber. C 69.55 H 5.35 N 13.52 Gef. C 69.5 H 5.41 N 13.5

Cyclisierung: 0.30 g **3e** wurden mit 10 ml Acetanhydrid 3 h gekocht. Nach Aufarbeitung wie bei der Dehydratisierung von **3c** Ausb. 0.15 g (65%) **4a**, IR-identisch mit dem oben beschriebenen **4a**.

⁷⁾ *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid, Fa. Aldrich-Europe, Vertr. Janssen GmbH, Düsseldorf.

Alkalischer Abbau von 3c, e, 4a

a) Je 0.5 g **3c, e, 4a** wurden mit 5 ml 1 N NaOH 7 min gekocht. Nach Erkalten kristallisierten geringe Mengen *N*-Methyl-*N'*-phenylharnstoff, die abgesaugt wurden. Aus dem Filtrat fiel nach Ansäuern (2-Acetamidophenyl)glyoxylsäure (**2d**) aus.

b) Nach längerem Erhitzen von **3c, e, 4a** mit Natronlauge wurde in der Gasphase Methylamin nachgewiesen. Nach Ansäuern schied sich ein kristallines Gemisch von 2-Oxo-1,2-dihydro-4-chinolin-carbonsäure (**8**) und 2,3-Indolindion (**1a**) aus. Alle Abbauprodukte wurden IR-spektrometrisch mit authent. Proben identifiziert.

2-Methyl-1',3'-diphenyl-spiro[4H-3,1-benzoxazin-4,4'-imidazolidin]-2',5'-dion (4b): Zu 1.50 g **2b** wurden 3.0 ml Phenylisocyanat und 7 Tropfen Triethylamin gegeben. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch noch 14 h bei Raumtemp. stehengelassen. Das schmierige Produkt wurde zweimal mit je 10 ml Petrolether verrieben und nach Abgießen des Petrolethers zweimal mit je 100 ml Cyclohexan ausgekocht. Nach Eindampfen der Cyclohexanextrakte i. Vak. erhielt man 0.62 g (30%) vom Schmp. 125 °C (aus Cyclohexan).

$C_{23}H_{17}N_3O_3$ (383.4) Ber. C 72.05 H 4.47 N 10.96 Gef. C 72.1 H 4.50 N 10.9

4-Hydroxy-3-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinazolin-carbonsäure-methylester (6b): Zu der Aufschlammung von 10.0 g *N*-Methyl-2,3-dioxo-1-indolincarboxamid (**1b**) in 20 ml Methanol wurden 5 Tropfen Triethylamin gegeben. In heftiger Reaktion wandelte sich das gelbe **1b** in einen farblosen Niederschlag um. Nach 1 h wurde der Kristallbrei mit 20 ml Ether aufgeschlämmt und abgesaugt. Ausb. 11.0 g (95%), Schmp. (Zers.) 198 °C (aus Ethanol).

$C_{11}H_{12}N_2O_4$ (236.2) Ber. C 55.93 H 5.12 N 11.86 Gef. C 55.6 H 5.01 N 11.7

4-Hydroxy-2-oxo-3-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinazolin-carbonsäure-methylester (6c): 2.5 g 2,3-Dioxo-*N*-phenyl-1-indolincarboxamid (**1c**) in 15 ml Methanol wurden mit 5 Tropfen Triethylamin versetzt. Nach 12 h wurde der Niederschlag mit 20 ml Ether aufgeschlämmt und abgesaugt. Ausb. 2.6 g (92%), Schmp. (Zers.) 193 °C (aus Ethanol/A-Kohle).

$C_{16}H_{14}N_2O_4$ (298.3) Ber. C 64.42 H 4.73 N 9.39 Gef. C 64.3 H 4.64 N 9.2

4-Hydroxy-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinazolin-carboxanilide und -N-Benzoylcarbohydrazide 6i–l. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Mischungen von **1b** bzw. **c** und Anilin bzw. Benzohydrazid im Molverhältnis 1:1.0–1.3 wurden in Acetonitril mit 5 Tropfen Triethylamin 10 min gekocht. Nach Kühlung mit Eis wurden die gebildeten Kristalle abgesaugt.

4-Hydroxy-3-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinazolin-carboxanilid (6i)

a) Aus 8.6 g **1b** und 4.0 g Anilin in 30 ml Acetonitril. Ausb. 8.0 g (64%), Schmp. 224 °C und nach Wiedererstarren 235 °C.

$C_{16}H_{15}N_3O_3$ (297.3) Ber. C 64.63 H 5.09 N 14.14 Gef. C 64.6 H 5.13 N 13.7

b) 2.0 g **6b** wurden mit 15 ml Anilin 3 h gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit 30 ml 15proz. Salzsäure und 50 ml Ether geschüttelt. An der Phasengrenze schieden sich 0.90 g (38%) Kristalle ab, IR-identisch mit dem oben beschriebenen **6i**.

4-Hydroxy-2-oxo-3-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinazolin-carboxanilid (6j): Aus 9.0 g **1c** und 4.0 g Anilin in 30 ml Acetonitril. Ausb. 10.5 g (86%), Schmp. 232 °C (aus Dimethylformamid).

$C_{21}H_{17}N_3O_3$ (359.4) Ber. C 70.18 H 4.77 N 11.69 Gef. C 69.9 H 4.82 N 12.0

4-Hydroxy-3-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-4-(2-Benzoylcarbohydrazid) (6k): Aus 4.1 g **1b** und 2.8 g Benzohydrazid in 50 ml Acetonitril. Ausb. 6.4 g (94%), Schmp. 150 °C (aus Eisessig nach 2 Wochen).

$C_{17}H_{16}N_4O_4$ (340.3) Ber. C 59.99 H 4.74 N 16.46 Gef. C 59.6 H 4.80 N 16.1

4-Hydroxy-2-oxo-3-phenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-4-(2-benzoylcarbohydrazid) (**6l**): Aus 2.7 g **1c** und 1.4 g Benzohydrazid in 20 ml Acetonitril. Ausb. 3.9 g (95%), Schmp. 203 °C (aus Acetonitril).

$C_{22}H_{18}N_4O_4$ (402.4) Ber. C 65.66 H 4.51 N 13.92 Gef. C 65.4 H 4.50 N 13.7

4-Dicyanmethyl-3-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinazolin-carbonsäure-ethylester (**6m**): 5.0 g **6a** wurden mit 2.5 g Malonitril in 6 ml Dimethylformamid kurz aufgekocht und dann 1 h bei Raumtemp. stehengelassen. Die Lösung wurde i. Vak. zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit 10 ml Ether aufgeschlämmt und abgesaugt. Ausb. 5.5 g (92%), Schmp. 180 °C (aus Benzol/A-Kohle).

$C_{19}H_{14}N_4O_3$ (298.3) Ber. C 60.39 H 4.73 N 18.78 Gef. C 60.2 H 4.77 N 18.5

4-Dicyanmethyl-2-oxo-3-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinazolin-carbonsäure-methylester (**6o**): Aus 1.5 g **6c** und 0.6 g Malonitril in 3.5 ml Dimethylformamid wie oben. Nach 30 min wurde die Lösung mit 30 ml Ether versetzt und auf -30 °C gekühlt. Es schied sich zuerst ein Harz ab, das verworfen wurde, und nach weiterem Kühlen kristallisierten 0.60 g (35%) vom Schmp. (Zers.) 190 °C (aus Essigester).

$C_{19}H_{14}N_4O_3$ (346.3) Ber. C 65.89 H 4.07 N 16.18 Gef. C 66.0 H 4.02 N 15.9

Ethyllierung von **6i, j, c** bzw. 4-Dicyanmethyl-3-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinazolin-carbonsäure-methylester (**6n**)¹⁾. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Je 1.00 g **6i, j** bzw. 0.50 g **6c, n** wurden in 20 ml Ethanol mit 5 Tropfen konz. Salzsäure oder Schwefelsäure 1–14 h gekocht. Aus der heiß filtrierten Lösung schieden sich bei Kühlung oder Einengen die Ethylderivate ab.

4-Ethoxy-3-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinazolin-carboxanilid (**6p**): Aus **6i**/HCl, 20 h. Ausb. 0.93 g (85%), Schmp. (Zers.) 215 °C (aus Acetonitril).

$C_{18}H_{19}N_3O_3$ (325.4) Ber. C 66.44 H 5.89 N 12.92 Gef. C 66.6 H 5.81 N 12.9

4-Ethoxy-2-oxo-3-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinazolin-carboxanilid (**6q**): Aus **6j**/H₂SO₄, 1 h. Ausb. 0.60 g (62%), Schmp. (Zers.) 211 °C (aus Ethanol/A-Kohle).

$C_{23}H_{21}N_3O_3$ (387.4) Ber. C 71.30 H 5.46 N 10.85 Gef. C 71.6 H 5.52 N 10.2

4-Ethoxy-2-oxo-3-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinazolin-carbonsäure-methylester (**6r**): Aus **6c**/HCl, 4 h. Ausb. 0.42 g (77%), Schmp. (Zers.) 228 °C (aus Ethanol).

$C_{18}H_{18}N_2O_4$ (326.3) Ber. C 66.24 H 5.56 N 8.58 Gef. C 66.3 H 5.54 N 8.3

4-Ethoxy-3-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinazolin-carbonsäure-methylester (**6s**): Aus **6n**/HCl, 14 h. Ausb. 0.15 g (64%), Schmp. (Zers.) 177 °C (aus wenig Essigester).

$C_{13}H_{16}N_2O_4$ (264.3) Ber. C 59.08 H 6.10 N 10.60 Gef. C 59.4 H 5.94 N 10.9

Nucleophiler Substituentenaustausch in **6m, n**. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Je 500 mg **6m, n** wurden mit der 1–3 molaren Menge Reagenz in 2 ml Dimethylformamid kurz auf 100–120 °C erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde mit 50 ml Ether versetzt und bei -30 °C gekühlt, wobei **6t–x** auskristallisierten.

4-Anilino-3-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinazolin-carbonsäure-ethylester (**6t**): Aus **6m** und 500 mg Anilin. Ausb. 250 mg (46%), Schmp. 198 °C (aus wenig Methanol).

$C_{18}H_{19}N_3O_3$ (325.4) Ber. C 66.44 H 5.89 N 12.92 Gef. C 66.4 H 5.94 N 12.8

4-Anilino-3-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinazolin-carbonsäure-methylester (**6u**): Aus **6n** und 250 mg Anilin. Nach Absaugen von wenig 3-(Anilino-cyanmethylen)-2-oxo-1-indolin-*N*-methylcarboxamid (**1f**)¹⁾ wurde die Lösung zur Trockne gedampft und der Rückstand aus 10 ml Methanol bei -30 °C kristallisiert. Ausb. 250 mg (46%), die abgesaugt und mit 10 ml Ether gewaschen wurden.

$C_{17}H_{17}N_3O_3$ (311.3) Ber. C 65.58 H 5.50 N 13.5 Gef. C 65.5 H 5.53 N 13.2

4-(2-Benzoylhydrazino)-3-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinazolin-carbonsäure-methylester (6v): Aus 6n und 250 mg Benzohydrazid. Ausb. 480 mg (77%), Schmp. (Zers.) 213°C (aus Acetonitril).

$C_{18}H_{18}N_4O_4$ (354.4) Ber. C 61.01 H 5.12 N 15.81 Gef. C 61.2 H 5.06 N 16.2

3-Methyl-2-oxo-4-(2-tosylhydrazino)-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinazolin-carbonsäure-methylester (6w): Aus 6n und 330 mg Tosylhydrazid. Ausb. 650 mg (91%), Schmp. 182°C (aus Ethanol).

$C_{18}H_{20}N_4O_3S$ (404.4) Ber. C 53.46 H 4.99 N 13.86 Gef. C 53.2 H 4.96 N 13.8

3-Methyl-2-oxo-4-(4-phenylsemicarbazido)-1,2,3,4-tetrahydro-4-chinazolin-carbonsäure-methylester (6x): Aus 6n und 300 mg Phenylsemicarbazid. Ausb. 600 mg (82%). Schmp. 218°C (aus Acetonitril).

$C_{18}H_{19}N_5O_4$ (396.4) Ber. C 58.53 H 5.19 N 18.96 Gef. C 58.6 H 5.25 N 19.2

3-Methyl-2,3-dihydrospiro[chinazolin-4(1H),3'-indolin]-2,2'-dion (5a)

a) 1.0 g 6i wurde mit 20 ml konz. Salzsäure 3 h gekocht. Nach dem Erkalten wurden die gebildeten Kristalle abgesaugt. Ausb. 700 mg (75%), Schmp. 235°C (aus Acetonitril/A-Kohle).

$C_{16}H_{13}N_3O_2$ (279.3) Ber. C 68.80 H 4.69 N 15.05 Gef. C 68.9 H 4.76 N 15.0

b) Eine Probe 6i wurde auf 224°C erhitzt, wobei Schmelzen und Wiedererstarren beobachtet wurde. Der harzige Kristallkuchen wurde mit Ethanol ausgekocht. Der ungelöst verbleibende Rückstand war mit dem oben beschriebenen 5a IR-identisch.

1,1'-Diacetyl-3-methyl-2,3-dihydrospiro[chinazolin-4(1H),3'-indolin]-2,2'-dion (5c): 1.4 g 5a wurden in 20 ml Acetanhydrid 5 h gekocht. Nach Abdampfen des Acetanhydrids i. Vak. wurde der Rückstand in 3 ml Ethanol aufgeschlämmt und abgesaugt. Ausb. 1.4 g (77%), Schmp. 202°C (aus Eisessig).

$C_{20}H_{17}N_3O_4$ (363.4) Ber. C 66.11 H 4.72 N 11.57 Gef. C 65.8 H 4.67 N 11.5

3-Phenyl-2,3-dihydrospiro[chinazolin-4(1H),3'-indolin]-2,2'-dion (5b): 2.0 g 6j wurden bei 250°C erhitzt, bis die gebildete Schmelze wieder erstarrt war. Ausb. 1.7 g (89%), Schmp. 330°C (aus Dimethylformamid).

$C_{21}H_{15}N_3O_2$ (341.4) Ber. C 73.89 H 4.43 N 12.31 Gef. C 73.5 H 4.42 N 12.1

1',3-Dimethyl-2,3-dihydrospiro[chinazolin-4(1H),3'-indolin]-2,2'-dion (5d): 3.00 g 2c wurden mit 3.0 ml Methylisocyanat und 0.3 ml Triethylamin 14 h gekocht. Das harzige Produkt wurde zweimal mit je 10 ml Ether digeriert und der Rückstand aus 15 ml Essigester bei -30°C kristallisiert. Ausb. 0.95 g (32%), Schmp. 334°C (aus Eisessig).

$C_{17}H_{15}N_3O_2$ (293.3) Ber. C 69.61 H 5.15 N 14.33 Gef. C 69.9 H 5.12 N 14.1

1-Acetyl-1',3-dimethyl-2,3-dihydrospiro[chinazolin-4(1H),3'-indolin]-2,2'-dion (5e): 400 mg 5d wurden mit 15 ml Acetanhydrid 20 h gekocht. Nach Erkalten kristallisierten geringe Mengen Ausgangsstoff aus, die abgesaugt wurden. Das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockne gedampft, der Rückstand in wenig Ethanol aufgeschlämmt und abgesaugt. Ausb. 250 mg (55%), Schmp. 177°C (aus Essigester).

$C_{19}H_{17}N_3O_3$ (355.4) Ber. C 68.05 H 5.11 N 12.53 Gef. C 68.3 H 4.99 N 12.3

2,3-Dihydrospiro[chinazolin-4(1H),4'-imidazolidin]-2,2',5'-trione 7c-e. Allgemeine Arbeitsschrift: 1.0 g 6a,i,j wurde mit 2.0 ml Methylisocyanat und 0.3 ml Triethylamin versetzt. Nach 1-5 d wurde das überschüss. Methylisocyanat i. Vak. verjagt, der Rückstand in 10 ml Ether oder Essigester aufgeschlämmt und abgesaugt.

1-(1,3-Dimethylureidocarbonyl)-1',3,3'-trimethyl-2,3-dihydrospiro[chinazolin-4(1H),4'-imidazolidin]-2,2',5'-trion (7c): Aus **6a**, 5d, Essigester. Ausb. 0.70 g (45%), Schmp. (Zers.) 150°C (aus Ethanol/A-Kohle).

$C_{17}H_{20}N_6O_5$ (388.4) Ber. C 52.57 H 5.19 N 21.64 Gef. C 52.3 H 5.22 N 21.7

Aus der Mutterlauge fielen nach Einengen 0.20 g **6g** ($R^1 = Me$, $Nu = OEt$) aus, IR-identisch mit einer authent. Probe³⁾.

1-(1,3-Dimethylureidocarbonyl)-3,3'-dimethyl-1'-phenyl-2,3-dihydrospiro[chinazolin-4(1H),4'-imidazolidin]-2,2',5'-trion (7d): Aus **6i**, 14 h, Ether. Ausb. 1.5 g (quantitat.), Schmp. 184°C (aus Ethanol/A-Kohle).

$C_{22}H_{22}N_6O_5$ (450.4) Ber. C 58.66 H 4.92 N 18.66 Gef. C 58.5 H 4.92 N 18.9

1-[3-(1,3-Dimethylureidocarbonyl)-1,3-dimethylureidocarbonyl]-3'-methyl-1',3-diphenyl-2,3-dihydrospiro[chinazolin-4(1H),4'-imidazolidin]-2,2',5'-trion (7e): Aus **6j**, 1d, Essigester, Ausb. 1.1 g (63%), Zers. bei 162°C, Schmp. 283°C (aus Ethanol).

$C_{31}H_{30}N_8O_7$ (626.6) Ber. C 59.3 H 4.83 N 17.8 Gef. C 59.0 H 4.84 N 17.5

Thermischer Abbau von 7c–e. Allgemeine Arbeitsvorschrift: 500–900 mg 7c–e wurden bis zur beendeten Gasentwicklung (10–15 min) bei 220–250°C erhitzt. Nach Erkalten wurde die glasige Masse mit 2–3 ml Ethanol verrieben und abgesaugt.

1',3,3'-Trimethyl-2,3-dihydrospiro[chinazolin-4(1H),4'-imidazolidin]-2,2',5'-trion (7f): Aus **600 mg 7c**. Ausb. 400 mg (94%), Schmp. 272°C (aus Ethanol).

$C_{13}H_{14}N_4O_3$ (274.3) Ber. C 56.93 H 5.15 N 20.43 Gef. C 57.2 H 5.16 N 20.6

3,3'-Dimethyl-1'-phenyl-2,3-dihydrospiro[chinazolin-4(1H),4'-imidazolidin]-2,2',5'-trion (7g): Aus **500 mg 7d**. Ausb. 300 mg (80%), Schmp. 264°C (aus Ethanol/A-Kohle).

$C_{18}H_{16}N_4O_3$ (336.3) Ber. C 64.27 H 4.80 N 16.66 Gef. C 63.9 H 4.87 N 16.4

3'-Methyl-1',3-diphenyl-2,3-dihydrospiro[chinazolin-4(1H),4'-imidazolidin]-2,2',5'-trion (7h): Aus **900 mg 7e**. Ausb. 530 mg (93%), Schmp. 285°C (aus Ethanol).

$C_{23}H_{18}N_4O_3$ (398.4) Ber. C 69.33 H 4.55 N 14.06 Gef. C 69.5 H 4.68 N 13.9

5'-Amino-2,2'-dioxo-2,3-dihydrospiro[chinazolin-4(1H),3'-[4]pyrrolin]-4'-carbonitril **9**. Allgemeine Arbeitsvorschrift: 1.0 g **6i**–**l** wurde mit 0.5 g Malononitril in 2 ml Dimethylformamid kurz erhitzt; es erfolgte Auflösung und im Falle von **6i,j** Bildung eines neuen Niederschlags: dieser wurde nach 3 h mit 40 ml Ether aufgeschlämmt und abgesaugt. Im Falle von **6k,l** wurde die Lösung nach 2 d mit 50 ml Ether ausgezogen und der in Ether ungelöst verbliebene Rückstand aus 20 ml Essigester durch Kühlen und Ankratzen kristallisiert.

5'-Amino-3-methyl-2,2'-dioxo-1'-phenyl-2,3-dihydrospiro[chinazolin-4(1H),3'-[4]pyrrolin]-4'-carbonitril (**9a**): Aus **6i**. Ausb. 1.1 g (94%), Schmp. 250°C (aus Dimethylformamid).

$C_{19}H_{15}N_5O_2$ (345.2) Ber. C 66.07 H 4.38 N 20.28
Gef. C 65.8 H 4.40 N 19.9 Molmasse 345

5'-Amino-2,2'-dioxo-1',3-diphenyl-2,3-dihydrospiro[chinazolin-4(1H),3'-[4]pyrrolin]-4'-carbonitril (**9b**): Aus **6j**. Ausb. 1.1 g (quantitat.), Schmp. 243°C (aus Ethanol).

$C_{24}H_{17}N_5O_2$ (407.4) Ber. C 70.75 H 4.21 N 17.19
Gef. C 70.5 H 4.12 N 16.8 Molmasse 406

5'-Amino-1'-benzoylamino-3-methyl-2,2'-dioxo-2,3-dihydrospiro[chinazolin-4(1H),3'-[4]pyrrolin]-4'-carbonitril (**9c**): Aus **6k**. Ausb. 1.1 g (96%), Schmp. (Zers.) 278°C (aus Acetonitril).

$C_{20}H_{16}N_6O_3$ (388.4) Ber. C 61.85 H 4.15 N 21.64 Gef. C 61.7 H 4.21 N 21.6

5'-Amino-1'-benzoylamino-2,2'-dioxo-3-phenyl-2,3-dihydrospiro[chinazolin-4(1H),3'-[4]pyrrolin]-4'-carbonitril (9d): Aus **6l**. Ausb. 1.0 g (89%), Schmp. 250°C (aus Acetonitril).

$C_{25}H_{18}N_6O_3$ (450.4) Ber. C 66.66 H 4.03 N 18.66 Gef. C 66.3 H 3.92 N 18.3

Saure Hydrolyse von 9a: 1.0 g **9a** wurde mit 20 ml konz. Salzsäure 1 d gekocht. Nach 2-tägigem Aufbewahren bei 4°C wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt und mit 20 ml Wasser gewaschen. Ausb. 0.70 g (87%) **5a**, IR-identisch mit dem oben beschriebenen **5a**.

Alkalische Hydrolyse von 9a: *3-Methyl-2-oxo-2,3-dihydro-4-chinazolin-carbonsäure (12)*: 1.0 g **9a** wurde mit 10 ml 1 N NaOH 30 min gekocht; die Lösung wurde von wenig unverändertem Ausgangsstoff abfiltriert, mit konz. Salzsäure angesäuert und nochmals filtriert. Nach Kühlung kristallisierten 0.50 g (85%) **12**, IR-identisch mit authent. **12**⁸⁾.

3-Methyl-2'-methylen-3'-phenyl-2,3-dihydrospiro[chinazolin-4,5'-oxazolidin]-2,4'-dion (10): 3.0 g **6i** wurden mit 20 ml Acetanhydrid 3.5 h gekocht. Nach Erkalten fielen 1.2 g (37%) Kristalle aus. Schmp. 299°C (aus Acetanhydrid).

$C_{18}H_{15}N_3O_3$ (321.3) Ber. C 67.28 H 4.71 N 13.08 Gef. C 67.4 H 4.70 N 12.8

3-Methyl-2,3,3',4'-tetrahydrospiro[chinazolin-4(1H),2'(1'H)-chinoxalin]-2,3'-dion (11a)

a) Die Mischung von 2.04 g **1b** und 1.10 g *o*-Phenylendiamin in 35 ml Acetonitril wurde kurz aufgekocht. Es schied sich 2.80 g (95%) Niederschlag aus, der abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert wurde. Schmp. 262°C.

$C_{16}H_{14}N_4O_2$ (294.3) Ber. C 65.29 H 4.80 N 19.04 Gef. C 65.5 H 4.77 N 19.1

b) 700 mg **6n** in 1.0 ml Dimethylformamid wurden mit 270 mg *o*-Phenylendiamin kurz aufgekocht, dann 14 h bei Raumtemp. stehengelassen. Auf Zugabe von 30 ml Ether fiel ein dunkles Harz aus, das nach Abgießen der Etherphase mit Essigester verrieben wurde, wobei es kristallisierte. Ausb. 450 mg (62%), IR-identisch mit dem oben beschriebenen **11a**.

3-Phenyl-2,3,3',4'-tetrahydrospiro[chinazolin-4(1H),2'(1'H)-chinoxalin]-2,3'-dion (11b): Analog **11a**, a) aus 2.66 g **1c**. Ausb. 3.50 g (quantitat.), Schmp. 252°C (aus Eisessig).

$C_{21}H_{16}N_4O_2$ (356.4) Ber. C 70.77 H 4.53 N 15.72 Gef. C 70.7 H 4.60 N 15.8

⁸⁾ S. Petersen, H. Heitzer und L. Born, Liebigs Ann. Chem. 1974, 2003.