

## 4 *H*-3,1-Benzoxazinone-(4), 2. Mitt.\*:

Die Reaktion von 1,2-Dihydro-2-imino-4 *H*-3,1-Benzoxazinonen-(4) mit nukleophilen Reagentien und ihre Umwandlung in 1,2,3,4-Tetrahydro-chinazolindione-(2,4)

(Zum Mechanismus von durch Carbodiimide ausgelösten Kondensationsreaktionen der Carboxylgruppe)\*\*

Von

**Gábor Doleschall und Károly Lempert**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität,  
Budapest

(Eingegangen am 5. August 1963)

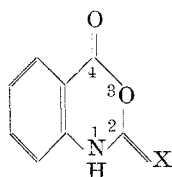
1,2-Dihydro-2-imino-4*H*-3,1-benzoxazinon-(4) (I a), bzw. das tautomere II a wird durch Wasser, wäßr. Alkohole und Amine zu 2-Ureido-benzoesäure (III), bzw. deren Estern und Amiden aufgespalten. Das Hydrochlorid (X) von II a erfährt dieselben Aufspaltungen unter milderer Reaktionsbedingungen. Unter energiereicheren Reaktionsbedingungen werden sowohl III als auch seine Ester und Amide zu 1,2,3,4-Tetrahydro-chinazolindion-(2,4) (XII) cyclisiert. Beim Kochen der Amide von III mit Pyridin werden diese in in Stellung 3 substituierte Derivate (XXII) von XII übergeführt. Das 2-Phenylimino-analoge von I a, bzw. II a (I b oder II b) ist gegen Wasser und Alkohole beständig, mit Benzylamin reagiert es jedoch ebenso wie die Grundverbindung. Das Hydrochlorid von II b reagiert auch mit Wasser und Methanol analog X. Einige der hier und in der vorangehenden Mitteilung besprochenen Umsetzungen sind in Hinblick auf einen Beweis für den von *Khorana* für durch Carbodiimide hervorgerufene Carboxyl-Kondensationsreaktion vorgeschlagenen Mechanismus von Bedeutung.

---

\* 1. Mitt.: Mh. Chem. **95**, 950 (1964).

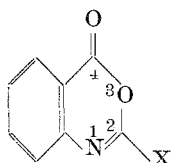
\*\* Vgl. die vorläufigen Mitteilungen *K. Lempert* und *G. Doleschall*, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 781, sowie *G. Doleschall* und *K. Lempert*, ebenda, S. 1195.

In der vorangehenden Mitteilung wurde über die Synthese der 1,2-Dihydro-2-imino-4H-3,1-benzoxazinone-(4) I (oder II) a und b berichtet, die als asymmetrische Imide der Isatosäure aufgefaßt werden können (vgl. das Anhydrid, I c).



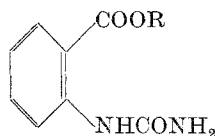
I

- a: X = NH  
b: X = N—Ph  
c: X = O



II

- a: X = NH<sub>2</sub>  
b: X = NH—Ph



- III: R = H  
IV: R = CH<sub>3</sub>  
V: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
VI: R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
VII: R = i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>  
VIII: R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

Wie aus der Konstitution dieser Verbindungen folgt, sind sie durch nukleophile Reagentien prinzipiell am C-2 und C-4 angreifbar; welches dieser Zentren das reaktionsfähigere ist, läßt sich jedoch von vornherein schwer abschätzen. In Analogie mit I c, welches mit nukleophilen Reagentien, z. B. Aminen, am C-4 reagiert und folglich in Anthranilsäure-amide übergeführt wird<sup>1</sup>, darf man vielleicht auch im Falle von I a und b den nukleophilen Angriff an demselben Kohlenstoffatom erwarten. Diese Erwartung wird durch unsere im folgenden beschriebenen Versuche bestätigt.

I a (oder II a) tritt mit Wasser ausschließlich beim Aufkochen in Gegenwart von indifferenten Lösungsmitteln wie Aceton oder Dioxan in Reaktion, u. zw. unter Bildung von o-Ureido-benzoessäure (III). Dasselbe Produkt entsteht auch bei der Einwirkung von 1 Mol wäbr.-aceton. KOH oder 50proz. wäbr. Essigsäure bei Raumtemp. und bei kurzem Erhitzen mit 1 Mol wäbr. Kaliumcarbonat<sup>2</sup>. III wurde durch Mischschmp. mit authentischem Material<sup>3</sup> identifiziert. Mit Alkoholen reagiert I a (oder II a) viel weniger leicht als mit Wasser, so daß es z. B. aus absol. Alkohol umkristallisiert werden kann. Beim Erhitzen mit 50proz. wäbr. Methanol oder Äthanol jedoch entsteht neben III der entsprechende Ester (IV bzw. V)<sup>2, 2a</sup>. Diese werden nicht durch sekundäre Veresterung von III

<sup>1</sup> R. H. Clark und E. C. Wagner, *J. org. Chemistry* **9**, 55 (1944). S. aber R. P. Staiger und E. C. Wagner l. c. **13**, 347 (1948).

<sup>2</sup> Mit absol., wäbr. oder alkohol. Pyridin, sowie reinem Triäthylamin und Pyridin—Triäthylamin-Gemischen reagiert I a (oder II a) dagegen überhaupt nicht.

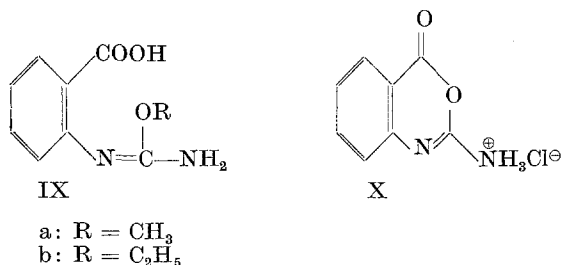
<sup>2a</sup> Ebenfalls zu V führt Kochen von I a (oder II a) mit wäbr.-alkohol. Pyridin und Pyridin—Triäthylamin-Gemischen.

<sup>3</sup> M. T. Bogert und G. Scotchard, *J. Amer. chem. Soc.* **41**, 2056 (1919).

gebildet, da III unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht verestert wird.

Die Struktur des erhaltenen IV folgt aus seinem UV-Spektrum, welches mit dem von *Grammaticakis*<sup>4</sup> angegebenem identisch ist, und aus einer Mischschmp.-Bestimmung mit authentischem Material<sup>3</sup>. Die Struktur von V folgt dagegen aus seinem IR-Spektrum—NH<sub>2</sub>-Banden bei 3410 und 3320 cm<sup>-1</sup>, NH-Bande bei 3230 cm<sup>-1</sup>, Esterbanden bei 1709, 1205 und 1095 cm<sup>-1</sup>, Amid I-Bande bei 1670 cm<sup>-1</sup> und Amid II-Bande bei 1590 cm<sup>-1</sup>— und seinem UV-Spektrum, welches identisch ist mit dem von IV.

Diese Befunde schließen gleichzeitig die alternativen Strukturen IX a und b für die Einwirkungsprodukte von Alkoholen auf I a (oder II a), und damit auch die Möglichkeit aus, daß der nukleophile Angriff des Alkohols am C-2 hätte erfolgt sein können.



Die größere Reaktionsfähigkeit des Wassers gegenüber I a (oder II a), sowie seine katalytische Wirkung auf die Reaktion von I a (oder II a) mit Alkoholen wird durch die folgenden Tatsachen erklärt.

Das in der vorangehenden Mitteilung bereits beschriebene Hydrochlorid (X) von I a (oder II a) reagiert mit Wasser und Alkoholen analog der freien Base, nur ist seine Reaktionsfähigkeit bedeutend größer. So reagiert X mit Wasser in heterogener Phase bereits bei Raumtemperatur unter Bildung von III und ebenfalls bei Raumtemp. auch mit *wasserfreien* Alkoholen unter Bildung der Ester IV—VII. Nur die Umsetzung mit Isopropylalkohol zu VIII erfordert Erhitzen der Reaktionspartner.

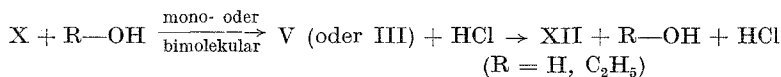
Dieser Befund läßt sich m. a. W. so ausdrücken, daß die Reaktion von I a (oder II a) mit Wasser und Alkoholen durch Säurekatalyse stark erleichtert wird. Demnach muß die Reaktion der *Base*, die zur Ureidobenzoesäure III führt, autokatalytisch und — wie oben bereits erwähnt— jedenfalls leichter als die Reaktion mit wasserfreien Alkoholen verlaufen; andererseits aber muß das bei der Reaktion der Base mit *wäßr.* Alkoholen gebildete III gleichzeitig auch die zum entsprechenden Ester führende Reaktion fördern, wodurch die katalytische Wirkung des Wassers auf diese Reaktion erklärt wird.

<sup>4</sup> P. *Grammaticakis*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **247**, 2014 (1958).

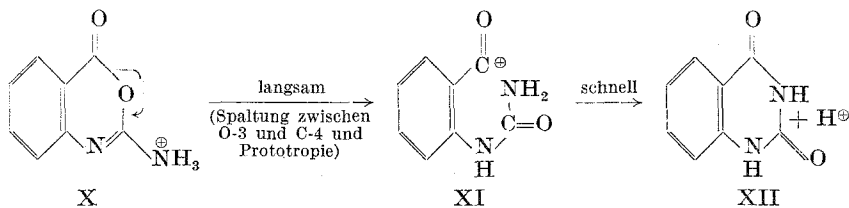
Die größere Reaktionsfähigkeit von X gegenüber I a (oder II a) ist eine einfache Konsequenz der positiven Ladung des exocyclischen Stickstoffes, dessen — I-Effekt den Elektronenmangel am C-4 noch vergrößert, ja sogar eine heterolytische Spaltung der Bindung zwischen O-3 und C-4 ermöglichen kann (s. w. u.).

Während I a (oder II a) unter den oben beschriebenen verhältnismäßig milden Reaktionsbedingungen einfach zu III hydrolysiert, bzw. zu IV und V alkoholysiert wird, entsteht unter energischeren Bedingungen — nämlich bei Einwirkung von überschüssiger wäßr. Kalilauge bei Zimmertemp. oder Erwärmen mit 10proz. Salzsäure, wäßr. Triäthylamin oder Eisessig — 1,2,3,4-Tetrahydrochinazolindion-(2,4) (XII). Da III mittels Kalilauge zu XII cyclisiert wird<sup>5</sup>, darf man annehmen, daß die Umwandlung von I a (oder II a) durch Kalilauge zu XII über III führt. Auch bei Erwärmen mit wäßr. alkohol. Salzsäure oder wäßr.-alkohol. Kaliumcarbonat<sup>6</sup> oder wäßr.-alkohol. Triäthylamin wird I a (oder II a) in XII übergeführt; da V beim Erhitzen mit wäßr. Kaliumcarbonat ebenfalls zu XII cyclisiert wird<sup>7</sup>, ist in diesem Falle V als Zwischenprodukt der Reaktion I a (oder II a) → XII anzunehmen. Beim Erhitzen mit alkohol. Essigsäure entstehen Gemische von V und XII.

Auch das Hydrochlorid X läßt sich leicht in XII überführen; hier genügt einfach Erwärmen mit Alkoholen oder Wasser, wobei die bei der Bildung der Zwischenprodukte V, bzw. III abgespaltene Salzsäure cyclisierend auf diese wirkt. Neben dieser zweistufigen Reaktion



besteht aber auch eine andere Möglichkeit für die Umwandlung von X in XII, denn diese läßt sich auch in absol. Dioxan ausführen. In diesem Falle hat man es offensichtlich mit einer zweistufigen monomolekularen Reaktion über das Acylium-Kation (XI), nämlich



<sup>5</sup> Viel langsamer und unvollständig erfolgt dieselbe Cyclisation beim Erwärmen mit überschüss. wäßr. Kaliumcarbonat.

<sup>6</sup> In Abwesenheit von Alkohol entsteht einfach das Kaliumsalz von III (s. oben).

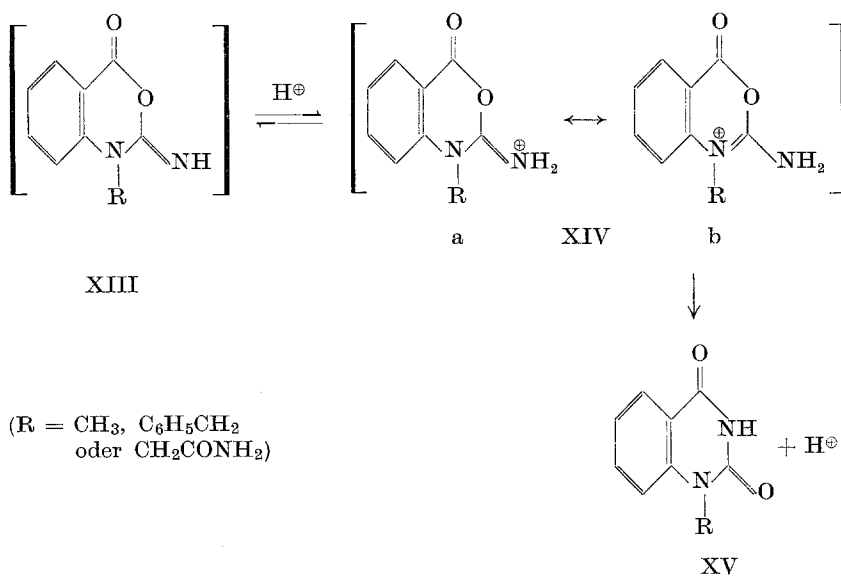
<sup>7</sup> Ebenfalls cyclisierend wirkt auf V Erwärmen mit wäßr. (nicht aber mit reinem oder alkohol.) Triäthylamin.

zu tun. Kinetische Messungen zur Verifizierung dieser Hypothese sind im Gange.

Hier läßt sich die Besprechung der in der vorangehenden Mitteilung aufgeworfenen Frage, warum die am N-1 substituierten Derivate (XIII) von I a instabil und nur in Form ihrer Umlagerungsprodukte, nämlich der am N-1 substituierten 1,2,3,4-Tetrahydro-chinazolindione-(2,4) (XV) faßbar sind, vorteilhaft einschalten.

Wie oben gezeigt, erfolgt die Umlagerung von I a (oder II a) in sauren Medien immer über das Kation von X. Verallgemeinert man diesen Befund auf den Fall von XIII, und hält man sich vor Augen, daß bei unseren erfolglosen Versuchen zur Darstellung von XIII das Medium als Folge der Verwendung einer wäßr. Bromcyan-Suspension immer wenigstens schwach sauer war, so folgt daraus, daß die Umwandlung XIII  $\rightarrow$  XV über die konjugierte Säure von XIII verlaufen sein muß.

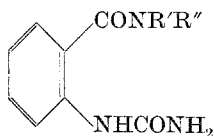
Die Struktur dieser konjugierten Säure kann aber keineswegs der des Kations von X entsprechen, sondern es kommt dafür nur die durch die Formeln XIV a und b ausgedrückte mesomere Struktur



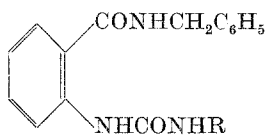
in Frage. In dieser wird die elektronen-anziehende Wirkung des positiven Pols über eine leichter polarisierbare  $\pi$ -Bindung weitergeleitet, weshalb ihre, die nukleophile Reaktionsfähigkeit von C-4 steigernde Wirkung mehr zur Geltung kommen kann, als im Falle von X. Die größere Reaktions- (Umlagerungs-fähigkeit) von XIV, also von XIII in saurer Lösung, gegenüber X bzw. I a (oder II a) darf somit als erklärt gelten.

Auch mit Aminen reagiert I a (oder II a) in Äthanol oder Dioxan, u. zw. sowohl bei Zimmertemperatur als auch unter Rückfluß, entsprechend, nämlich unter Bildung von o-Ureido-benzamiden (XVI—XX).

Mit Anilin entsteht auch aus X dasselbe Produkt XIX, mit Benzylamin jedoch ein kompliziertes Gemisch. Setzt man I a (oder II a) in 50proz. wäbr. Pyridin mit 2 Mol Benzylamin in der Hitze um, so entsteht o-Benzylureido-benzoesäure-benzylamid (XXI a), welches sich unter denselben Bedingungen auch aus XVIII bildet.

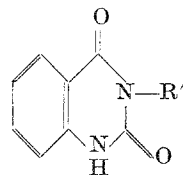


- XVI: R' = CH<sub>3</sub>, R'' = H  
 XVII: R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'' = H  
 XVIII: R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R'' = H  
 XIX: R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'' = H  
 XX: R' = R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>



XXI

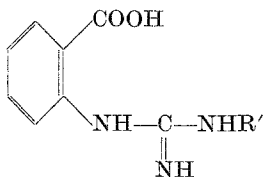
- a: R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>    R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>,  
 b: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>            C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



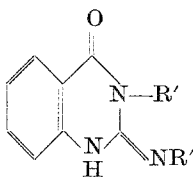
XXII

Beim Kochen der Amide XVI, XVIII oder XIX mit wäbr. Alkalien oder Mineralsäuren bildet sich in guter Ausbeute XII, beim Kochen mit absol. Pyridin jedoch das in Stellung 3 entsprechend substituierte Derivat (XXII) von XII. Das Benzylderivat bildet sich in einer Operation auch beim Erwärmen von I a (oder II a) mit Benzylamin in absol. Pyridin.

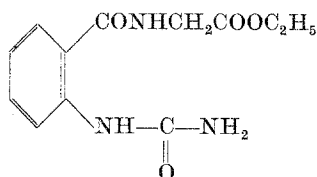
Die Reaktionen von I a (oder II a) mit Aminen liefern einen weiteren Beweis für die größere Reaktionsfähigkeit von C-4 gegenüber nukleophilen Reagentien; würde C-2 die größere Reaktionsfähigkeit besitzen, müßten mit Aminen Guanidinderivate (XXIII) und daraus durch Cyclisation 1,2,3,4-Tetrahydro-2-imino-chinazolinone-(4) XXIV entstehen.



XXIII



XXIV



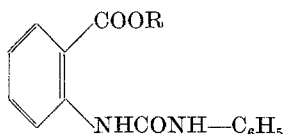
XXV

(das eine R' = H)

Beim Erhitzen des Amids XVIII mit Eisessig bildet sich XXII (R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>), aus dem Amid XIX unter denselben Bedingungen jedoch XII.

Auch mit Glycinester reagiert I a (oder II a) bei Zimmertemperatur wie mit einfachen Aminen, also unter Bildung von (o-Ureido-benzoyl)-glycinester (XXV).

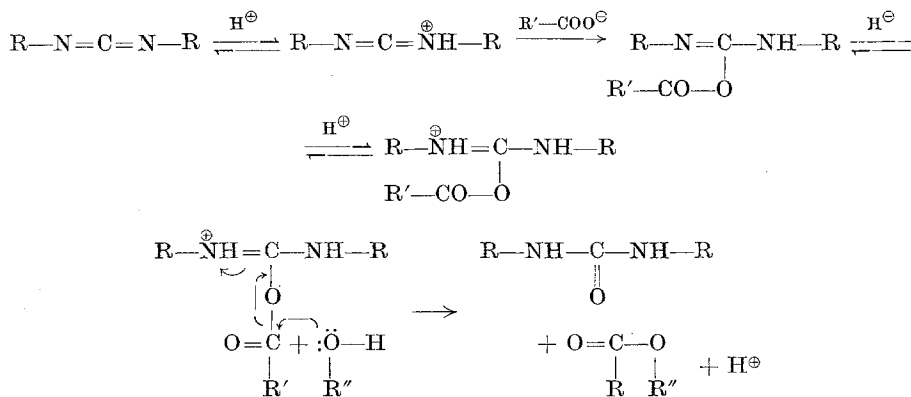
Die Reaktionen von I b (oder II b) sind denen von I a (oder II a) durchaus analog, nur daß I b (oder II b) viel reaktionsträger ist. So bleibt es — in Form der freien Base — beim Erhitzen mit Wasser, absol. oder wäßr. Alkoholen unverändert, und nur das Monohydrochlorid läßt sich durch Kochen mit Wasser oder Methanol in den N-(2-Carboxyphenyl)-N'-phenyl-harnstoff (XXVI), bzw. den entsprechenden Methylester (XXVII) überführen, deren Struktur durch ihre Synthese aus Anthranilsäure, bzw. deren Methylester, und Phenyl-isocyanat eindeutig festgelegt ist. Da die nukleophile Reaktivität des endständigen Stickstoffatoms durch die an sie gebundene Phenylgruppe herabgemindert ist, können sich XXVI und XXVII unter den benutzten Reaktionsbedingungen im Gegensatz zu III und V *nicht* cyclisieren.



XXVI: R = H  
 XXVII: R = CH<sub>3</sub>

Beim Erhitzen von I b (oder II b) mit Benzylamin in Dioxan entsteht das XV entsprechende ω-N-substituierte 2-Ureido-benzamid XXI b.

Einige der hier und in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Reaktionen sind in Hinsicht auf den Beweis des von *Khorana*<sup>8</sup> für die durch Carbodiimide hervorgerufenen Carboxyl-Kondensationsreaktionen (z. B. die *Sheehansche* Peptid-Synthese) postulierten Mechanismus von Wichtigkeit. In etwas abgeänderter Form wird (für den Fall der Reaktion mit Alkoholen [Esterbildung]) das chemische Geschehen durch folgendes Schema ausgedrückt:



<sup>8</sup> M. Smith, J. G. Moffat und H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6204 (1958).

Obwohl durchaus plausibel, ist dieser Mechanismus niemals exakt bewiesen worden, da die Darstellung der postulierten O-Acyl-isoharnstoffe und damit auch die Untersuchung ihrer Reaktionsfähigkeit bisher noch nie gelang.

Wie in der vorangehenden Mitteilung beschrieben, ist uns — durch intramolekulare Wechselwirkung einer Carboxyl- und einer Carbodiimid-Gruppe — die Darstellung eines cyclischen O-Acyl-isoharnstoffes (I b oder II b) und auf anderem Wege die eines weiteren Vertreters derselben Stoffgruppe (I a oder II a) gelungen. Die Reaktionen dieser O-Acyl-isoharnstoffe verlaufen so, wie es das *Khoranasche* Schema postuliert: mit Alkoholen bilden sich Ester, mit Aminen Amide, und mit Glycinester eine Verbindung vom Typ der Peptide, und die Reaktionen werden durch Protonen katalysiert. Somit darf man das *Khoranasche* Schema als bewiesen bezeichnen.

In diesem Zusammenhange sei abschließend noch erwähnt, daß sich Carbonsäuren mit Carbodiimiden unter gewissen Bedingungen bekanntlich zu N-Acyl-harnstoffen umsetzen — eine Reaktion, für die man ebenfalls O-Acyl-isoharnstoffe als Zwischenprodukte annimmt. Da die Umlagerung von I a (oder II a) zu XII, wie oben beschrieben, leicht zu verwirklichen ist und im Endergebnis eine Umlagerung eines cyclischen O-Acyl-isoharnstoffes in einen N-Acyl-harnstoff bedeutet, darf man somit auch den Mechanismus der Bildung von N-Acyl-harnstoffen auf dem genannten Wege als bewiesen ansehen.

Für die Aufnahme und Interpretation der IR-Spektren sprechen die Autoren Herrn Dr. *Pál Sohár*, für die Ausführung der Mikroanalysen Frl. Dipl.-Chem. *Ilona Batta*, Frau *Sára Vizst-Simon*, und Frau *Eva Novák-Vilcsek* ihren Dank aus.

### Experimenteller Teil\*

#### *Umwandlung von 1,2-Dihydro-2-imino-4 H-3,1-benzoxazinon-(4) (I a) in 2-Ureido-benzoessäure (III)*

a) Eine Lösung von 1,0 g (6,2 mMol) I a in 40 cm<sup>3</sup> 50proz. wäßr. Dioxan wurde 5 Min. gekocht, vom wenigen Ungelösten (nicht umgesetztes I a) abfiltriert, das Filtrat etwa zur Hälfte eingedampft und der dabei gebildete Niederschlag heiß filtriert. Ausb. 0,22 g (20%) III, Schmp. und Mischschmp. mit authentischem Material<sup>9</sup> 170—171° (Zers.); Lit.<sup>9</sup> 170—172° (Zers.). Durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge läßt sich eine weitere, weniger reine Fraktion gewinnen.

b) Eine Lösung von 1,0 g (6,2 mMol) I a und 0,34 g (6,2 mMol) KOH in 20 cm<sup>3</sup> 50proz. (v./v.) wäßr. Aceton wurde über Nacht stehen gelassen, am

\* Alle von uns gemessenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

<sup>9</sup> R. P. *Staiger* und E. C. *Wagner*, J. org. Chemistry **18**, 427 (1953).



nächsten Morgen mit CO<sub>2</sub> gesättigt und der farblose Niederschlag (XII) abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Ausb. 0,41 g (41%), Schmp. 350—351° (Zers.), Lit.<sup>10</sup> 352—353° (Zers.). Aus der Mutterlauge von XII wurden durch Ansäuern 0,35 g (31%) III abgeschieden, Schmp. 173—174° (Zers., aus wäbr. Methanol).

e) Eine Suspension von 5,0 g (31 mMol) I a in 100 cm<sup>3</sup> 50proz. wäbr. Essigsäure wurde 6 Stdn. mechanisch gerührt und anschließend 2 Tage stehen gelassen. Ausb. 3,05 g (55%), Schmp. 172—173° (Zers., aus 50proz. wäbr. Essigsäure).

d) Ein Gemisch von 1,0 g (6,2 mMol) I a, 0,86 g (6,2 mMol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 30 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O wurde aufgekocht, wobei eine fast klare Lösung entstand, die mit Tierkohle geklärt und nach dem Abkühlen mit wäbr. Essigsäure angesäuert wurde. Ausb. 0,80 g (71,5%) III, Schmp. 173—174° (Zers., aus wäbr. Methanol).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (180,1). Ber. C 53,33, H 4,48, N 15,55.  
Gef. C 53,45, 53,58, H 4,52, 4,54, N 15,42.

e) 1,0 g (5,05 mMol) I a-Hydrochlorid (X) wurden mit 20 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O einen Tag mechanisch gerührt, wobei das Wasser kongosauer wurde. Ausb. 0,72 g (79%) III, Schmp. 171—172° (aus Methanol).

*Umwandlung von 1,2-Dihydro-2-imino-4 H-3,1-benzoxazinon-(4) (I a) in 2-Ureido-benzoesäure-ester (IV—VIII)*

a) Eine Lösung von 2,0 g (12,4 mMol) I a in 60 cm<sup>3</sup> 50proz. (v./v.) wäbr. Methanol wurde aufgekocht, mit Tierkohle geklärt, der beim Abkühlen abgeschiedene kristalline Niederschlag abgesaugt, mit H<sub>2</sub>O gewaschen und i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Ausb. 0,97 g (40,4%) IV, Schmp. (aus Methanol) 178—179° (anschließend Wiedererstarren, zweiter Schmp. etwa 330°, entsprechend dem von XII; Lit.<sup>3</sup> 177,5° (korr.)<sup>11</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (194,2). Ber. C 55,66, H 5,19, N 14,43.  
Gef. C 55,53, 55,80, H 5,21, 5,15, N 14,25, 14,54.

UV-Spektrum:

Maxima: λ = 225 mμ	log ε = 4,43	Lit. <sup>4</sup> :
λ = 248 mμ	log ε = 4,00	λ = 248 mμ
λ = 316 mμ	log ε = 3,64	λ = 313 mμ
log ε = 3,65		
Minima: λ = 235 mμ	log ε = 3,82	λ = 236 mμ
λ = 268 mμ		λ = 268 mμ
		log ε = 2,37

b) 2,0 g (10,1 mMol) I a-Hydrochlorid (X) wurden mit 20 cm<sup>3</sup> absol. Methanol 2 Stdn. mechanisch gerührt; die Substanz löste sich augenblicklich, nach ½ Stde. jedoch setzte die Abscheidung eines farblosen kristallinen Niederschlages ein. Ausb. 1,23 g IV, Schmp. 178—179°; die Mutterlauge wurde bei Raumtemp. i. Vak. stark eingengt und die Kristalle wie oben behandelt (0,42 g, Schmp. 177—178°). Gesamtausb. 85%.

<sup>10</sup> O. Seide, Ann. Chem. **440**, 319 (1924).

<sup>11</sup> Der von *Grammaticakis*<sup>4</sup> angegebene Schmp. von 320—350° entspricht dem von uns gefundenen zweiten Schmp.

c) Eine Lösung von 3,0 g (18,6 mMol) I a in 100 ml 50proz. wäbr. Äthanol wurde 10 Min. gekocht. Ausb. 1,81 g (47%) unreines V, Schmp. 179—180° (mit anschließendem Wiedererstarren und zweitem Schmp. bei etwa 330° entsprechend dem Schmp. von XII; aus Äthanol)<sup>12</sup>.

$C_{10}H_{12}N_2O_3$  (208,2). Ber. C 57,80, H 5,81, N 13,46.  
Gef. C 57,80, 57,99, H 5,88, 5,70, N 13,58.

UV-Spektrum:

Maxima:  $\lambda = 223 \text{ m}\mu$   $\log \epsilon = 4,47$   
 $\lambda = 248 \text{ m}\mu$   $\log \epsilon = 4,11$   
 $\lambda = 316 \text{ m}\mu$   $\log \epsilon = 3,72$   
 Minima:  $\lambda = 234 \text{ m}\mu$   $\log \epsilon = 3,88$   
 $\lambda = 269 \text{ m}\mu$

Die Mutterlauge des rohen V wurde auf etwa die Hälfte eingengt und der dabei gebildete Niederschlag wie bisher behandelt. Ausb. 0,71 g (21%) III, Schmp. und Mischschmp. mit authentischem III (s. oben) 173—174° (aus Essigester—Benzin).

d) 2,0 g (10,1 mMol) I a-Hydrochlorid (X) wurden wie unter b), jedoch mit 20 cm<sup>3</sup> absol. Äthanol behandelt; die Auflösung der Ausgangssubstanz erfolgte viel langsamer als beim Versuch b), wobei noch vor Beendigung des Lösungsprozesses die Abscheidung des Produktes begann.

Gesamtausb. 1,75 g (83,5%) V, Schmp. 177—179° (roh!).

e) Ebenso konnte aus I a-Hydrochlorid (X) der n-Propyl-(VI), sowie der n-Butylester (VII) dargestellt werden; letzterer löst sich in Butanol leicht, so daß er durch Eindampfen zur Trockene i. Vak. und Verreiben des Rückstandes mit Wasser isoliert werden mußte.

Ausb. VI: 79%, Schmp. 144—145° (aus 70proz. wäbr. Methanol); VII: 65%, Schmp. 122—123° (ab 108° Sintern; aus Benzol—Petroläther).

$C_{11}H_{14}N_2O_3$  (222,2). VI. Ber. C 59,45, H 6,35, N 12,60.  
Gef. C 59,43, 59,67, H 6,31, 6,39, N 12,71.

$C_{12}H_{16}N_2O_3$  (236,3). VII. Ber. C 61,00, H 6,83, N 11,86.  
Gef. C 61,19, H 6,54, N 11,83.

f) 2,0 g (10,1 mMol) I a-Hydrochlorid (X) wurden mit 30 cm<sup>3</sup> Isopropylalkohol  $\frac{1}{4}$  Stde. gekocht. Ausb. 1,38 g (61,5%), Schmp. 182—183° (aus Isopropylalkohol—Petroläther).

$C_{11}H_{14}N_2O_3$  (222,2). Ber. N 12,60. Gef. N 12,90.

*Umwandlung von 1,2-Dihydro-2-imino-4H-3,1-benzoxazinon-(4) (I a) in 1,2,3,4-Tetrahydro-chinazolindion-(2,4) (XII)*

a) Ein Gemisch von 1,0 g (6,2 mMol) I a, 1,0 g (18 mMol) KOH und 30 cm<sup>3</sup> 50proz. wäbr. Aceton wurde 1 Tag stehen gelassen, die Lösung anschließend mit CO<sub>2</sub> gesättigt, das abgeschiedene XII abgesaugt, mit Wasser

<sup>12</sup> Der von St. Weil und T. Syngierowna<sup>13</sup> angegebene Schmp. von 342—343° entspricht dem von uns gefundenen zweiten Schmp.

<sup>13</sup> Roczniki Chem. 8, 177 (1928); Chem. Abstr. 22, 4506 (1958).

gewaschen und i. Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet. Ausb.: 0,81 g (81%), Schmp. 351—352° (Zers.), Lit.<sup>10</sup> 352—353° (Zers.).

b) 1,0 g (6,2 mMol) I a wurden mit 20 cm<sup>3</sup> 10proz. HCl 1 Stde. gekocht. Ausb. 0,73 g (73%) XII, Schmp. 349—350° (Zers., roh).

c) 1,0 g (6,2 mMol) I a wurden mit 20 cm<sup>3</sup> Eisessig 1 Stde. gekocht. Ausb.: 0,61 g (61%) XII, Schmp. 351—352° (Zers., aus Eisessig).

$C_8H_6N_2O_2$  (162,1). Ber. C 59,26, H 3,73, N 17,28.  
Gef. C 59,45, 59,31, H 3,61, 3,75, N 17,29, 17,20.

d) 1,0 g (6,2 mMol) I a wurden mit 20 cm<sup>3</sup> 50proz. (v./v.) wäbr. Triäthylamin 1 Stde. gekocht. Ausb. 0,14 g (14%) XII, Schmp. 351° (Zers., aus Wasser).

e) 1,0 g (6,2 mMol) I a wurden mit einem Gemisch von je 10 cm<sup>3</sup> Alkohol und 10proz. HCl 1 Stde. gekocht. Ausb. 0,77 g (77%) XII, Schmp. 349—351° (Zers.).

f) 1,0 g (6,2 mMol) I a wurde mit einem Gemisch von 0,86 (6,2 mMol)  $K_2CO_3$  und 20 cm<sup>3</sup> 50proz. wäbr. Alkohol 1 Stde. gekocht. Ausb. 0,64 g (64%) XII, welches manchmal nur auf Zugabe eines Tropfens Eisessig abgetrennt wurde, Schmp. 352—353° (Zers.).

g) 1,0 g (6,2 mMol) I a wurde mit einem Gemisch von je 10 cm<sup>3</sup> Triäthylamin und 50proz. wäbr. Alkohol 1 Stde. gekocht. Ausb. 0,22 g (22%) XII, Schmp. 351—352° (Zers.).

h) 3,0 g (18,6 mMol) I a wurden mit einem Gemisch von je 20 cm<sup>3</sup> absol. Äthanol und Eisessig 1 Stde. gekocht, die Lösung i. Vak. zur Trockene eingedampft und das erhaltene Öl mit  $H_2O$  verrieben, wobei es erstarrte (3,50 g). Anschließend wurde aus 33proz. (v./v.) wäbr. Alkohol kristallisiert und 0,7 g des so erhaltenen Gemisches auf folgende Weise in seine Komponenten getrennt: Auskochen mit 10 cm<sup>3</sup> absol. Äthanol, wobei 0,12 g XII, Schmp. 351—352°, zurückblieben, und sich aus dem erkalteten Filtrat 0,25 g V, Schmp. 178—179° (aus Alkohol) ausschieden.

i) 1,0 g (5,05 mMol) Ia-Hydrochlorid (X) wurde mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser 10 Min. oder mit 20 cm<sup>3</sup> absol. Alkohol 1 Stde. gekocht, wobei ein Kristallpulver abgetrennt wurde. Ausb. 0,36 g (76%), bzw. 0,65 g (65%), Schmp. 351—352° (Zers., aus wäbr. Alkohol).

j) 1,0 g (5,05 mMol) Ia-Hydrochlorid (XII) wurde mit 20 cm<sup>3</sup> frisch absol. Dioxan unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit 7 Stdn. gekocht, das gebildete Kristallpulver nach dem Abkühlen abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 0,61 (75%) XII, Schmp. (roh) 351—352° (Zers.). Aus der Mutterlauge ließen sich noch weitere 0,12 g (15%) XII isolieren.

#### *Cyclisation von 2-Ureido-benzoessäure (III) und deren Ester (V)*

a) Eine Lösung von 1,0 g (5,55 mMol) III und 0,56 g (10 mMol) KOH in 10 cm<sup>3</sup>  $H_2O$  wurde über Nacht stehen gelassen, anschließend mit  $CO_2$  gesättigt, der hierbei gebildete Niederschlag abgesaugt, mit  $H_2O$  gewaschen und i. Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet.

Ausb. 0,72 g (80%) XII, Schmp. (roh): 350—351° (Zers.).

b) 1,0 g (5,55 mMol) III wurden mit 20 cm<sup>3</sup> 10proz. HCl aufgeköcht. Ausb. 0,69 g (76,5%) XII, Schmp. (roh) 349—350° (Zers.).

c) 0,27 g (1,52 mMol) III wurden in 40 cm<sup>3</sup> absol. Dioxan gelöst, mit 0,58 cm<sup>3</sup> trockenem, chlorwasserstoffhaltigem (1,52 mMol HCl) Dioxan versetzt und 9 Stdn. auf 60° erwärmt, anschließend unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit i. Vak. unterhalb 60° zur Trockene verdampft und der Rückstand (0,22 g = 90%) aus wäbr. Alkohol kristallisiert. Schmp. 352—353° (Zers.).

d) 1,0 g (4,8 mMol) V wurden mit einer Lösung von 0,67 g (4,8 mMol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 100 cm<sup>3</sup> Wasser 5 Min. gekocht. Ausb. 0,52 g (66%) XII, Schmp. (roh) 349—350° (Zers.).

e) 5,0 g (24 mMol) V wurden in einem Mikrodestillierapparat 1 Stde. im Ölbad auf 210—220° erhitzt, wobei Alkohol überdestillierte. Der Rückstand wurde heiß in 30 cm<sup>3</sup> Dimethylformamid gelöst und nach dem Abkühlen XII mittels Aceton gefällt. Ausb. 1,05 g (26,7%), Schmp. 349—351° (Zers.).

*Reaktion des 1,2-Dihydro-4H-3,1-benzoxazinons-(4) (I a) mit Aminen*

a) Eine Lösung von 0,16 g (0,007 gAtom) metall. Na in 20 cm<sup>3</sup> absol. Alkohol wurde mit 0,47 g (7 mMol) Methyl-, bzw. 0,57 g (7 mMol) Äthylammonium-chlorid und anschließend mit 1 g (6,2 mMol) I a versetzt und bei Zimmertemp. 1 Stde. im geschlossenen Gefäß mechanisch gerührt, anschließend ½ Stde. gekocht, heiß von NaCl abfiltriert, nach dem Abkühlen die würfelförmigen Kristalle abgesaugt, mit wenig H<sub>2</sub>O gewaschen und i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Ausb.: 0,84 g (68%) XVI, bzw. 1,0 g (77%) XVII. Schmp. 197—198°, bzw. 203° (explosionsartige Zers.; aus Methanol).

XVI: C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (193,2). Ber. C 55,95, H 5,74, N 21,75.  
Gef. C 56,03, 55,95, H 5,69, 5,75, N 22,17,

XVII: C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (207,2). Ber. C 57,96, H 6,32, N 20,28.  
Gef. C 57,68, 57,72, H 6,18, 6,32, N 19,90, 20,07.

b) Eine Lösung von 2,0 g (12,4 mMol) I a und 1,36 cm<sup>3</sup> (12,4 mMol) Benzylamin, bzw. 1,16 cm<sup>3</sup> (12,4 mMol) Anilin in 20 cm<sup>3</sup> absol. Alkohol wurde 1 Stde. gekocht, die beim Abkühlen gebildeten würfelförmigen Kristalle abgesaugt, mit wenig Äthanol gewaschen und wie oben getrocknet. Ausb. 2,46 g (74%) XVIII, bzw. 2,42 g (75,5%) XIX, Schmp. 193—194° (Zers., aus Methanol), bzw. 278—279° (nach vorherigem Sintern, aus Methanol).

XIX: C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (255,3). Ber. C 65,87, H 5,13, N 16,46.  
Gef. C 65,87, 66,16, H 4,53, 5,07, N 16,14.

c) 1,0 g (6,2 mMol) I a wurden bei Zimmertemp. mit einer Lösung von 0,68 cm<sup>3</sup> (6,2 mMol) Benzylamin in 20 cm<sup>3</sup> absol. Alkohol 2 Stdn. mechanisch gerührt und das Ungelöste (XVIII) wie oben behandelt. Ausb. 0,71 g (42,5%) XVIII, Schmp. 194° (Zers., aus Methanol).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (269,3). Ber. C 66,90, H 5,61, N 15,61.  
Gef. C 66,63, H 5,45, N 15,61.

d) 1,0 g (5,05 mMol) I a-Hydrochlorid (X) wurden mit einer Lösung von 0,97 g (10,4 mMol) Anilin in 20 cm<sup>3</sup> absol. Dioxan 1 Stde. bei Zimmertemp. mechanisch gerührt, das Ungelöste abgesaugt und getrocknet. Ausb. 1,19 g

(92%) XIX, Schmp. 278—280° (unter vorherigem Sintern; aus 50proz. wäbr. Alkohol).

e) Eine Lösung von 1,0 g (6,2 mMol) I a und 1,39 g (13 mMol) Benzylamin in 20 cm<sup>3</sup> 50proz. wäbr. Pyridin wurde 2½ Stdn. gekocht, nach dem Abkühlen mit 30 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt und über Nacht bei 0° stehen gelassen. Ausb. 0,72 g (32,5%) XXI a, Schmp. 187—192° (ab 140° Sintern; aus wäbr. Äthanol).

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (359,4). Ber. C 73,51, H 5,89, N 11,69.  
Gef. C 73,72, 73,50, H 5,60, 5,79, N 11,89, 11,96.

Dasselbe Produkt konnte, wie folgt, auch durch 2stdg. Kochen einer Lösung von 0,71 g (2,6 mMol) XVIII und 0,68 cm<sup>3</sup> (6,2 mMol) Benzylamin in 20 cm<sup>3</sup> 50proz. wäbr. Pyridin dargestellt werden. Ausb. 0,41 g (43%) XXI a, Schmp. und Mischschmp. mit obigem Produkt wie oben.

f) Ein Gemisch von 1,0 g (6,2 mMol) I a, 0,51 g (7 mMol) Diäthylamin und 20 cm<sup>3</sup> absol. Dioxan wurde 1 Stde. gekocht, anschließend i. Vak. zur Trockene verdampft und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 0,45 g (31%) XX, Schmp. 202—203° (Zers.).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (235,3). Ber. C 61,25, H 7,28.  
Gef. C 61,25, 61,06, H 7,26, 7,12.

Di-n-propylamin reagiert mit I a unter obigen Bedingungen nicht.

g) Eine Lösung von 0,16 g (0,007 gAtom) Na in 20 cm<sup>3</sup> absol. Alkohol wurde mit 0,98 g (7 mMol) Glycinester-hydrochlorid und anschließend sofort mit 1,0 g (6,2 mMol) I a versetzt. Nach 1stdg. mechanischem Rühren bei Zimmertemp. und anschließendem ½stdg. Kochen wurde das abgekühlte Reaktionsgemisch filtriert, das Filtergut von NaCl durch Waschen mit Wasser befreit und wie bisher getrocknet.

Ausb. 1,02 g (62%) XXV, Schmp. 152—153° (aus CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (265,3). Ber. C 54,33, H 5,70, N 15,84.  
Gef. C 54,64, 54,64, H 5,92, 5,62, N 15,61, 15,50.

#### *Cyclisierung der Amide XVI, XVIII und XIX zu 1,2,3,4-Tetrahydrochinazolidin-(2,4) (XII)*

a) Je 3,7 mMol der Amide XVI, XVIII oder XIX wurden mit 20 cm<sup>3</sup> 5proz. KOH aufgeköcht, die Lösung nach dem Erkalten mit CO<sub>2</sub> gesättigt, das abgeschiedene XII abgesaugt und getrocknet. Ausb. 0,33 (55%), 0,42 (70%), bzw. 0,57 g (95%), Schmp. (roh) 349—350° (Zers.).

b) Je 3,7 mMol obiger Amide wurden mit 20 cm<sup>3</sup> 20proz. HCl 5 Min. gekocht. Ausb. 0,47 g (79%), 0,56 g (95%), bzw. 0,56 g (95%) XII, Schmp. (roh) 350—351° (Zers.).

#### *Cyclisation der Amide XVI, XVIII und XIX mit Pyridin*

5,2 mMol des betreffenden Amids wurde mit 10 cm<sup>3</sup> absol. Pyridin 8 Stdn. gekocht, anschließend das Pyridin i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit H<sub>2</sub>O oder Äther verrieben, abgesaugt und getrocknet.

Ausb. aus XVI: 0,72 g (79%) XXII (R' = CH<sub>3</sub>), Schmp. 241° (aus Alkohol), Lit.<sup>9</sup> 241°.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (176,2). Ber. C 61,36, H 4,58, N 15,90.  
Gef. C 61,12, 61,68, H 4,37, 4,72, N 15,85, 15,86.

Aus XVIII: 1,29 g (98%) XXII ( $R' = C_6H_5CH_2$ ), Schmp. und Mischschmp. mit authent. Material (s. u.): 227—228° (aus Alkohol), Lit.<sup>9</sup>: 227°.

$C_{15}H_{12}N_2O_2$  (252,3). Ber. C 71,41, H 4,80, N 11,11.  
Gef. C 71,79, H 4,88, N 11,29, 11,36.

Aus XIX: 1,22 g (98%) XXII ( $R' = C_6H_5$ ), Schmp. 278—280° (aus Alkohol).

$C_{14}H_{10}N_2O_2$  (238,3). Ber. C 70,58, H 4,23.  
Gef. C 70,57, 70,87, H 4,02, 4,16.

Das Benzylderivat XXII ( $R' = C_6H_5CH_2$ ) läßt sich auch wie folgt darstellen:

a) 1,0 g (6,2 mMol) I a wurden in 20 cm<sup>3</sup> absol. Pyridin mit 0,70 g (6,5 mMol) Benzylamin gekocht und das Reaktionsgemisch wie oben aufgearbeitet. Ausb. 0,85 g (54,5%), Schmp. 226—227° (aus Äthanol).

b) Authentisches Produkt: Eine Lösung von 6,5 g (49 mMol) Benzylisocyanat<sup>14</sup> und 7,4 g (49 mMol) Anthranilsäure-methylester in 50 cm<sup>3</sup> Toluol wurde 3 Stdn. gekocht, über Nacht stehen gelassen, der farblose Niederschlag abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 3,1 g (22%) 2-( $\omega$ -N-Benzyl-ureido)-benzoesäuremethylester, Schmp. 139—140° (aus Benzin).

$C_{16}H_{16}N_2O_3$  (284,4). Ber. C 67,59, H 5,67, N 9,87.  
Gef. C 67,45, 67,40, H 5,72, 5,80, N 9,75.

Cyclisation zu XXII ( $R' = C_6H_5CH_2$ ): 1,0 g (3,52 mMol) dieses Produktes wurden mit einer Lösung von 1,95 g (15 mMol)  $K_2CO_3$  in 40 cm<sup>3</sup> 50proz. wäßr. Alkohol  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht, heiß filtriert, und die beim Erkalten abgeschiedenen farblosen Kristalle wie bisher aufgearbeitet. Ausb. 0,85 g (96%), Schmp. 227° (aus 50proz. Äthanol).

$C_{15}H_{12}N_2O_2$  (252,3). Ber. C 71,41, H 4,80, N 11,11.  
Gef. C 71,47, H 4,55, N 11,38.

Dasselbe Produkt ließ sich auch durch Umsetzen von Benzylisocyanat mit Anthranilsäure und anschließende Cyclisation der erhaltenen 2-( $\omega$ -N-Benzyl-ureido)-benzoesäure mittels  $Na_2CO_3$  erhalten.

#### Reaktion der Amide XVIII und XIX mit Essigsäure

a) 1,0 g (3,7 mMol) XVIII wurden mit 20 cm<sup>3</sup> Eisessig 6 Stdn. gekocht, anschließend i. Vak. zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Äther verrieben, abgesaugt, mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet; Ausb. 0,84 g (88,5%) XXII ( $R' = C_6H_5CH_2$ ), Schmp. 227—228° (aus Äthanol).

b) 1,0 g (3,9 mMol) XIX wurden mit 20 cm<sup>3</sup> Eisessig 6 Stdn. gekocht, der beim Erkalten abgeschiedene kristalline Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet. Ausb.: 0,51 g (81%) XII, Schmp. (roh): 350—351° (Zers.).

<sup>14</sup> Rohprodukt, dargestellt nach A. F. McKay, J. org. Chemistry **16**, 1395 (1951).

*Reaktion von 1,2-Dihydro-2-phenylimino-4H-3,1-benzoxazinon-(4) (I b) mit Benzylamin*

1,0 g (4,2 mMol) I b wurden in 20 cm<sup>3</sup> Dioxan mit 0,44 cm<sup>3</sup> (4,2 mMol) Benzylamin 2 Stdn. gekocht, die Lösung in 80 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O gegossen, der hierbei gefällte Niederschlag abgesaugt, mit H<sub>2</sub>O gewaschen und i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Ausb. 1,28 g (88,5%) XXI b, Schmp. 194—195° (aus 50proz. wäbr. Dioxan).

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (345,4). Ber. C 73,02, H 5,55, N 12,17.  
Gef. C 73,31, 72,84, H 5,24, 5,09, N 12,45, 11,89.

*Reaktion von 1,2-Dihydro-2-phenylimino-4H-3,1-benzoxazinon-(4)-hydrochlorid mit Wasser und Methanol*

a) 1,0 g (3,64 mMol) Ib-HCl wurden mit 20 cm<sup>3</sup> Wasser ½ Stde. gekocht, das Ungelöste nach dem Erkalten abgesaugt, mit H<sub>2</sub>O gewaschen und i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Ausb. 0,81 g (87%) XXVI, Schmp. und Mischschmp. mit authent. Material (s. u.) 183—184° (aus wäbr. Methanol).

b) 1,0 g (3,64 mMol) Ib-HCl wurden mit 10 cm<sup>3</sup> Methanol 10 Min. gekocht, nach dem Erkalten in 80 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O gegossen und das gefällte farblose Produkt wie oben isoliert. Ausb. 0,93 g (94,5%) XXVII, Schmp. und Mischschmp. mit authent. Material (s. u.): 143—144° (aus Ligroin).

*Authentische 2-(ω-N-Phenyl-ureido)-benzoesäure (XXVI) und ihr Methyl-ester (XXVII).*

a) Eine Lösung 3,43 g (25 mMol) Anthranilsäure und 2,98 (25 mMol) Phenyl-isocyanat in 50 cm<sup>3</sup> Äther wurde 2 Stdn. gekocht, wobei ein farbloser kristalliner Niederschlag abgeschieden wurde. Ausb. 5,92 g (92%) XXVI, Schmp. 184° (aus wäbr. Methanol), Lit.<sup>9</sup> 183°.

b) Ebenso gaben 3,77 g (25 mMol) Methyl-anthranilat 6,57 g (98%) XXVII, Schmp. (aus Ligroin), und Lit. Schmp.<sup>4</sup> 143—144°.