

## ZUR REAKTIVITÄT DES 4-HYDROXY- UND 4-ÄTHOXY-1,2,3,4-TETRAHYDRO-3-PHENYL-CHINAZOLINONS-(2) UND DER ENTSPRECHENDEN THIONE

K. LEMPERT und P. GYULAI

Alkaloidchemische Forschungsgruppe der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

(Received in Germany 1 November 1969; Received in the UK for publication 20 November 1969)

**Zusammenfassung**—4-Hydroxy-(1a) und 4-Äthoxy-1,2,3,4-tetrahydro-3-phenylchinazolinon-(2) (1c) und ihre Thion-(2)-Analoge (1h, 1j) sind Pseudobasen, die sich mit O-, N- und C-Nucleophilen (CH-Säuren) unter Wasser- bzw. Äthanolabspaltung kondensieren lassen. Reaktionen mit O-, N- und doppelt aktivierten C-Nucleophilen (Acetylaceton usw), werden durch einfaches Erhitzen der Komponenten ausgelöst, während im Falle der einfach aktivierten CH-Säuren (wie Monoketonen) der Einsatz von Salzsäure als Katalysator notwendig ist. Im letzteren Falle lässt sich das der Pseudobase entsprechende Chlorid (4a bzw. 4b) als Zwischenprodukt der Reaktion fassen. Dem Thion 1j analog verhält sich auch der "dimere" Äther 2.

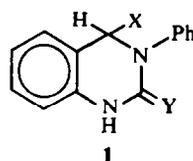
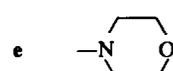
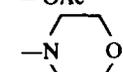
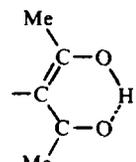
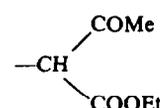
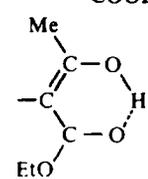
**Abstract**—4-Hydroxy- (1a) and 4-ethoxy-3,4-dihydro-3-phenyl-2(1H)-quinazolinone (1c), as well as their thione analogues (1h and 1j, respectively) exhibit pseudobasic properties and may easily be condensed with O-, N and C-nucleophiles (CH acids) by elimination of water and ethanol, respectively. Reactions with O-, N- and doubly activated C-nucleophiles (eg. acetylaceton) may be effected by simply heating the components while, with the less reactive C-nucleophiles (monoketones) hydrochloric acid must be used as catalyst. In the latter cases the chlorides of 4a and 4b, respectively, corresponding to the pseudobase may be isolated as intermediates. An analogous reaction was observed with the "dimeric" ether 2.

Wir haben vor kurzem darauf hingewiesen,<sup>1</sup> dass sich mehrere, teils bereits aus der früheren Literatur<sup>2,3</sup> bekannte, teils von uns neu aufgefundene<sup>1</sup> Reaktionen des 4-Hydroxy-(1a) und 4-Äthoxy-1,2,3,4-tetrahydro-3-phenylchinazolinons-(2) (1c) und der entsprechenden Thione (1h und 1j) als Reaktionen von typischen Vertretern der Klasse der Pseudobasen interpretieren lassen.\* Es handelte sich um die gegenseitige Überführung der Hydroxyverbindungen 1a und 1h und ihrer Methoxy- und Äthoxyanaloge 1b und 1c, bzw. 1i und 1j,<sup>2</sup> um die Überführung der Thione 1h und 1j in das 4-Acetoxy-analoge 1l,<sup>1</sup> die Wasserabspaltung aus der Hydroxyverbindung 1h zum "Anhydrid" 2,<sup>1</sup> die Hydrolyse, Äthanololyse und Acetolyse des "Anhydrids" 2 zu 1h, 1j, bzw. 1l<sup>1</sup> und endlich um die säurekatalysierte Reaktion der Äthoxyverbindung 1j mit Aceton zum Acetonylderivat 1p.<sup>1</sup> Im Gegensatz zu Reissert und Schaaf, die als Zwischenprodukt der gegenseitigen Umwandlung von 1h und 1i bzw. 1j die Verbindung 3, also für die Reaktionen einen Eliminations-Additions-Mechanismus angenommen hatten,<sup>2</sup> schlugen wir für alle oben aufgezählten Reaktionen einen direkten S<sub>N</sub>2- oder einen über die Kationen 4a bzw. 4b verlaufenden S<sub>N</sub>1-Mechanismus vor.<sup>1</sup>

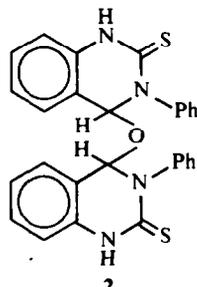
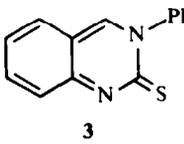
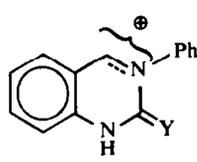
In der vorliegenden Arbeit berichten wir über weitere Reaktionen der Verbindungen 1c und 1j mit O-, N- und C-Nucleophilen (CH-Säuren), sowie über die Isolierung der salzartigen Chloride der Kationen 4a und 4b.

\* Zur Frage der Konstitution der Hydroxyverbindungen 1a und 1h, s.<sup>1</sup>

Während die Reaktion von **1c** mit Isopropanol, Morpholin und Malonsäurenitril— in den ersten beiden Fällen diente das im Überschuss eingesetzte Reagens als Lösungsmittel, im letzten Falle arbeitete man in wässriger Lösung— durch einfaches Erhitzen ausgelöst werden konnte, und die erwarteten Produkte **1d**, **1e** bzw. **1g** in 80–90 Proz.

	X	Y	X	Y	X	Y		
 <p><b>1</b> (a-w)</p>	<b>a</b>	—OH	<b>O</b>	<b>b</b>	—OH	<b>S</b>		
	<b>b</b>	—OMe	<b>O</b>	<b>i</b>	—OMe	<b>S</b>		
	<b>c</b>	—OEt	<b>O</b>	<b>j</b>	—OEt	<b>S</b>		
	<b>d</b>	—OPr(i)	<b>O</b>	<b>k</b>	—OPr(i)	<b>S</b>		
	<b>e</b>		<b>O</b>	<b>l</b>	—OAc	<b>S</b>		
	<b>f</b>	—CH <sub>2</sub> COMe	<b>m</b>		<b>S</b>			
	<b>g</b>	—CH(C≡N) <sub>2</sub>	<b>O</b>	<b>n</b>	—NHCONH <sub>2</sub>	<b>S</b>		
				<b>o</b>	—C≡N	<b>S</b>		
				<b>p</b>	—CH <sub>2</sub> COMe	<b>S</b>		
						<b>q</b>	—CH <sub>2</sub> COPh	<b>S</b>
						<b>r</b>	—CH(COMe) <sub>2</sub>	<b>S</b>
						<b>s</b>		<b>S</b>
						<b>t</b>	—CH(COOEt) <sub>2</sub>	<b>S</b>
						<b>u</b>	—CH(C≡N) <sub>2</sub>	<b>S</b>
						<b>v</b>		<b>S</b>
					<b>w</b>		<b>S</b>	

		
<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>

a: Y=O  
b: Y=S

Ausbeute anfielen, erwies sich **1c** reinem Aceton gegenüber als inert, und die zur Bildung von **1f** führende Reaktion konnte nur durch Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure ausgelöst werden. Vorübergehend bildete sich in dieser Reaktion ein aus gelben Kristallen bestehender Niederschlag, der mit dem Chlorid von **4a**, dem Zwischenprodukt der Reaktion identifiziert werden konnte.

In der Thioxo-Reihe wurde die früher gefundene Reaktion von **1j** mit Aceton<sup>1</sup> auf die Verbindungen **1h** und **2** übertragen. Es bildete sich auch in diesen Fällen das

4-Acetylderivat **1p**, und auch der Zusatz von einigen Tropfen konz. Salzsäure erwies sich wieder als unerlässlich.

Weiterhin setzten wir das 4-Äthoxyderivat **1j** mit einer Reihe von Nucleophilen (Isopropanol, Morpholin, Harnstoff, Kaliumcyanid, Acetophenon, Acetylaceton, Malonester, Malonsäurenitril und Acetessigester) um. In allen Fällen bildeten sich die erwarteten Produkte (die durch die Elementaranalyse und die UV und IR Spektren identifiziert wurden), wobei die Reaktion mit den O-, N- und den doppelt aktivierten C-Nucleophilen auch ohne Zusatz von Säure glatt verlief, während man, um die Reaktion mit der nur einfach aktivierten CH-Säure, dem Acetophenon zu erzwingen, wieder in Gegenwart von Mineralsäure arbeiten musste. Es bildete sich in allen Fällen, wo die Reaktion in Gegenwart von Salzsäure ausgeführt wurde, ein Zwischenprodukt (erkennlich an der vorübergehenden Rotfärbung des Reaktionsgemisches), das dann auch isoliert und mit dem Chlorid von **4b** identifiziert werden konnte.

In zwei der untersuchten Reaktionen konnte die Konstitution der Produkte nicht eindeutig aus der der Reagentien abgeleitet werden. Es handelte sich um die aus **1j** mit Acetylaceton bzw. Acetessigester erhaltenen Verbindungen, in denen die Seitenkette X eine wenigstens potentiell tautomere Gruppe darstellt und daher für die Produkte je zwei Strukturalternativen **1r** und **1s**, bzw. **1v** und **1w** in Frage kommen. Die in KBr-Tabletten bestimmten IR Spektren der Produkte jedoch verhalten zu der Erkenntnis, dass—wenigstens im kristallinen Zustande—die fast reinen, durch Wasserstoffbrücken stabilisierten Enolformen **1s** bzw. **1w** vorlagen. Die Ketoncarbonylbande des mit Acetylaceton erhaltenen Produktes findet sich nämlich bei  $1685\text{ cm}^{-1}$ , mit Schultern bei  $1730$  und  $1710\text{ cm}^{-1}$ , wobei die erste Wellenzahl einer in chelatisierter Form vorliegenden Carbonylgruppe, die beiden anderen Wellenzahlen den gekoppelten Schwingungen der beiden Carbonylgruppen einer  $\beta$ -Diketon-Gruppierung entsprechen.\* Ganz ähnlich verhält es sich mit dem aus **1j** und Acetessigester erhaltenen Produkte, dessen massgebenden Banden bei  $1740$  und  $1710\text{ cm}^{-1}$  (beide äusserst schwach; Ester- bzw. Ketoncarbonyl der Ketoform), sowie bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  (intensiv; Estercarbonyl in einem Chelatringe) erscheinen.†

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE‡

1,2,3,4-Tetrahydro-4-isopropoxy-3-phenyl-chinazolinon-(2) (**1d**). Eine Lösung von **1c** (0.5 g; 1.9 mMol) in Isopropanol (5 ml) wurde 2 Stdn. gekocht und anschliessend filtriert. Beim Erkalten kristallisierten 0.44 g (84%) **1d** aus der Lösung.

1,2,3,4-Tetrahydro-4-morpholino-3-phenyl-chinazolinon-(2) (**1e**). Eine Lösung von **1c** (0.5 g; 1.9 mMol) in Morpholin (5 ml) wurde 1/2 Stde. gekocht und hierbei allmählich mit Wasser (10 ml) versetzt. Aus dem Filtrat kristallisierten beim Erkalten 0.45 g (78%) **1e**.

4-Acetyl-1,2,3,4-tetrahydro-3-phenyl-chinazolinon-(2) (**1f**) **1c** (0.5 g; 1.9 mMol) wurde in kochendem Aceton (5 ml) gelöst und die Lösung mit 2 Tropfen konz. HCl versetzt. Es bildete sich augenblicklich ein gelber kristalliner Niederschlag (**4a**-Chlorid). Während 1 stdig. Kochen ging dieser allmählich in Lösung und beim Erkalten kristallisierten 0.37 g (71%) **1f**. IR (KBr):  $1710$  (Keton-CO),  $1675$  (Amid I).

Bei Wiederholung des Versuches unter sonst gleichen Bedingungen, aber in Abwesenheit von HCl entstand kein **1f**, und 76% der Ausgangsverbindung konnten unverändert wiedergewonnen werden.

4-Dicyanmethyl-1,2,3,4-tetrahydro-3-phenyl-chinazolinon-(2) (**1g**) Eine kochende wässr. (4 ml) Lösung von Malonsäurenitril (2 g) wurde langsam mit fein verriebenem **1c** (0.5 g; 1.9 mMol) versetzt. Aus der

\* Zum Vergleich: die Ketoncarbonylbanden von **1f** und **1p** erscheinen bei  $1710\text{ cm}^{-1}$ .

† Zum Vergleich: die Estercarbonylbande von **1t** erscheint bei  $1740\text{ cm}^{-1}$ .

‡ Schmp.-e nicht korrigiert. Für Schmp.-e, Analysenwerte und UV Spektren der neu dargestellten Verbindungen, s. Tabelle 1 und 2.

TABELLE I. SCHMP.-E UND ANALYSENDATEN DER NEU DARGESTELTEN VERBINDUNGEN

	Schmp.	Umkrist. aus	Formel (M.G.)	Ber./Gef.			
				C%	H%	N%	S%
<b>1d</b>	189° (Zers.)	Isopropanol	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (282·33)	72·32 71·87	6·43 6·35	9·92 10·14	—
<b>1e</b>	205°	50 proz. wässr. Morpholin	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (309·36)	69·88 69·53	6·19 6·14	13·58 13·52	—
<b>1f</b>	180°	Aceton	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (280·31)	72·84 72·96	5·75 5·63	9·99 10·27	—
<b>1g</b>	250° (Zers.)		C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O (288·30)	70·82 70·72	4·20 4·49	19·44 19·20	—
<b>1k</b>	197° (Zers.)	Isopropanol	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> OS (298·33)	68·44 68·46	6·08 6·35	9·39 9·27	10·73 10·65
<b>1m</b>	220°	50 proz. wässr. Morpholin	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> OS (325·36)	66·44 66·11	5·89 5·82	12·92 12·62	
<b>1n</b>	195° (Zers.)	Acetonitril	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> OS (298·29)	60·39 60·53	4·73 5·11	18·78 18·65	
<b>1o</b>	231° (Zers.)	Benzol	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> S (265·26)	67·91 68·25	4·18 4·79	15·84 16·10	12·06 12·26
<b>1q</b>	253° (Zers.)	Acetophenon- Benzin	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> OS (358·38)			7·82 7·74	8·92 9·33
<b>1s</b>	220°	Acetylaceton	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (338·35)	67·44 67·67	5·36 5·42	8·28 8·35	9·46 9·54
(+ <b>1r</b> )	(Zers.)					7·03 7·09	8·04 8·31
<b>1t</b>	178°	Methanol	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (398·40)			18·41 18·53	10·52 10·78
<b>1u</b>	245° (Zers.)		C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> S (304·30)			7·61 7·75	8·09 8·72
<b>1w</b>	202°	Äthanol	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (368·38)			10·83 10·90	
(+ <b>1v</b> )							
<b>4a-</b>	305°	konz. Salzsäure	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O (258·72)	Cl: 13·71		10·83	
Chlorid	(Zers.)			13·45		10·90	
<b>4b-</b>	242°	konz. Salzsäure	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> S (274·78)	Cl: 12·91			11·67
Chlorid	(Zers.)			12·79			11·39

klaren Lösung kristallisierten binnen kurzer Zeit 0·49 g (91%) **1g** in analysenreiner Form. IR (KBr): 2920 (scharf;  $\nu$ C—H der —CH(CN)<sub>2</sub> Gruppe), 2250 (sehr schwach;  $\nu$  C≡N), 1680 (Amid I).

1,2,3,4-Tetrahydro-4-isopropoxy-3-phenyl-chinazolinthion-(2) (**1k**) Die Darstellung ausgehend von **1j** erfolgte analog der von **1d**. Ausbeute: 76%.

1,2,3,4-Tetrahydro-4-morpholino-3-phenyl-chinazolinthion-(2) (**1m**). Eine Lösung von **1j** (0·5 g; 1·8 mMol) in Morpholin (5 ml) wurde 10 Min. gekocht und noch heiss in Wasser (100 ml) gegossen. Es kristallisierten 0·47 g (82%) **1m**.

1,2,3,4-Tetrahydro-3-phenyl-4-ureido-chinazolinthion-(2) (**1n**). Ein Gemisch von **1j** (0·5 g; 1·8 mMol), Harnstoff (1·0 g; 17 mMol) und DMF (2·5 ml) wurde 1 Stde. auf dem Dampfbade erhitzt und anschliessend in Wasser (10 ml) gegossen. Es kristallisierten 0·5 g eines nicht näher untersuchten Produktes (Schmp.: 205°), dessen IR Spektrum (KBr) eine "überflüssige" C=O Bande bei 1740 cm<sup>-1</sup> enthält. Nach Umkrist. aus Acetonitril verschwand diese Bande und man erhielt das gewünschte **1n**.\*

In Aceton erfolgt keine Reaktion, man erhält **1j** unverändert zurück.

4-Cyan-1,2,3,4-tetrahydro-3-phenyl-chinazolinthion-(2) (**1o**). Eine kochende alkoholische (30 ml) Lösung

\* Die 1740 cm<sup>-1</sup> Bande trat auch nach längerem Erwärmen von **1n** mit wässr. DMF nicht wieder auf.

von **1j** (0.5 g; 1.8 mMol) wurde mit KCN (1.30 g; 20 mMol), NH<sub>4</sub>Cl (1.35 g; 20 mMol) und Wasser (5 ml) versetzt und noch eine weitere 1/2 Stde. gekocht. Man verdampfte i. Vak. zur Trockene, vertrieb den Rückstand mit Wasser, saugte ab und wusch mit Wasser. Ausbeute: 0.45 g (96%) **1o**. IR: eine Nitrilbande ist nicht zu erkennen. NMR (Aceton-d<sub>6</sub>): 6.25δ (1H; >C—H); 420–450 Hz (m, 9H, ArH), ~ 10.5δ (flach, 1H, NH).

4-Acetyl-1,2,3,4-tetrahydro-3-phenyl-chinazolinthion-(2) (**1p**). (a) **1h** (0.5 g; 2 mMol) wurde in Aceton (5 ml), das vorher mit 1 Tropfen konz. HCl versetzt wurde, durch Kochen aufgelöst, die Lösung weitere 1 Stde. gekocht, mit Wasser (5 ml) versetzt und heiss filtriert. Beim Erkalten kristallisierten 0.45 g (78%) **1p** aus der Lösung. Das Produkt erwies sich als identisch mit dem früher<sup>1</sup> ausgehend von **1j** dargestellten (Schmp., Mischschmp., IR). (b) Analog, aber ausgehend von **2**. Ausbeute: 0.41 g (68%).

1,2,3,4-Tetrahydro-4-phenacyl-3-phenyl-chinazolinthion-(2) (**1q**). **1j** (0.5 g; 1.8 mMol) wurde in Acetophenon (25 ml), das vorher mit 3 Tropfen konz. Salzsäure versetzt wurde, durch Kochen gelöst. Man kochte weitere 2 Stdn., engte anschliessend bis zur beginnenden Kristallabscheidung i. Vak. ein, und versetzte mit Benzin (50 ml). Es kristallisierten 0.58 g (92%) **1q**. IR (KBr): 1675 cm<sup>-1</sup> (Keton-CO).

4-(Diacetylmethyl)-1,2,3,4-tetrahydro-3-phenyl-chinazolinthion-(2), Monoenolform (**1s**). Ein Gemisch von **1j** (0.5 g; 1.8 mMol) und Acetylaceton (2 ml) wurde auf dem Dampfbade 1 Stde. erhitzt. Beim Erkalten kristallisierten 0.53 g (89%) durch Spuren der Diketonform (**1r**) verunreinigtes **1s** aus der Lösung. IR (KBr): 1685 (Keton-CO, Monoenol, chelatisiert) mit Schultern bei 1730 und 1710 cm<sup>-1</sup> (Keton-CO, 1,3-Diketonform).

4-Di(äthoxycarbonyl)methyl-1,2,3,4-tetrahydro-3-phenylchinazolinthion-(2) (**1t**). Ein Gemisch von **1j** (0.5 g; 1.8 mMol) und Malonester (10 ml) wurde auf dem Dampfbade 2 Stdn. erhitzt, die erhaltene Lösung i. Vak. eingengt und mit 50 ml Benzin versetzt. Es kristallisierten 0.42 g (60%) **1t**. IR (KBr): 1740 (Ester-CO).

4-Dicyanmethyl-1,2,3,4-tetrahydro-3-phenyl-chinazolinthion-(2) (**1u**). Die Darstellung erfolgte ausgehend von **1j** analog der von **1g**. Ausbeute: 97%. IR (KBr): 2920 (scharf; ν C—H der —CH(CN)<sub>2</sub> Gruppe), 2250 (sehr schwach; ν C≡N).

TABELLE 2. UV SPEKTREN<sup>a</sup>

Verbindung	Lösungsmittel <sup>c</sup>	λ <sub>max</sub> [nm] (log <sup>e</sup> )
<b>1d</b>	Äthanol	205 (4.54); 244 (4.16); 280 (3.08) <sup>b</sup>
<b>1e</b>	"	205 (4.66); 244 (4.26); 280 (3.19) <sup>b</sup>
<b>1f</b>	"	204 (4.64); 249 (4.10); 280 (3.32) <sup>f</sup>
<b>1g</b>	"	204 (4.69); 244 (4.41); 280 (3.58) <sup>b</sup> ; 370 (3.00)
<b>1i</b>	Methanol	204 (4.53); 247 (4.00) <sup>b</sup> ; 287 (4.41)
<b>1k</b>	Äthanol	204 (4.53); 247 (4.00) <sup>b</sup> ; 287 (4.41)
<b>1l</b>	Acetonitril	206 (4.48); 245 (4.04) <sup>b</sup> ; 288 (4.44)
<b>1m</b>	Äthanol	204 (4.53); 247 (4.00); <sup>b</sup> 287 (4.41)
<b>1n</b>	"	~ 200 (~ 4.5); 250 (3.96); <sup>b</sup> 286 (4.31)
<b>1o</b>	"	204 (4.42); 260 (3.84); <sup>c</sup> 288 (4.25)
<b>1q</b>	"	~ 200 (~ 4.75); 248 (4.30); 282 (4.32)
<b>1s</b>	"	204 (4.50); 284 (4.47)
<b>1t</b>	Acetonitril	205 (4.44); 285 (4.36)
<b>1u</b>	Äthanol	204 (4.53); 246 (4.10); <sup>b</sup> 286 (4.38); 370 (2.55)
<b>1w</b>	"	~ 200 (~ 4.7); 280 (4.33)
<b>2</b>	Acetonitril	204 (~ 4.8); 250 (~ 4.3); <sup>b</sup> 290 (~ 4.7) <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Für die Spektren der Verbindungen **1a**, **1c**, **1h**, **1j** und **1p**, s.<sup>1</sup>

<sup>b</sup> Sehr schwach

<sup>c</sup> Schulter

<sup>d</sup> Wegen den ungünstigen Lösungsmittelverhältnissen konnten die log<sup>e</sup> Werte nicht genau bestimmt werden.

<sup>e</sup> Die Verbindungen **1t** und **1w** konnten aus Alkoholen umkristallisiert werden. Daher mussten wir bei der Aufnahme der Spektren in Alkoholen keine Umsetzung mit dem Lösungsmittel befürchten.

4-(Acetyl-äthoxycarbonyl-methyl)-1,2,3,4-tetrahydro-3-phenyl-chinazolinthion-(2), Enolform (1w). 1j (0.5 g; 1.8 mMol) wurde durch 1/2 stdig. Erwärmen in Acetessigester (10 ml) gelöst, die Lösung i. Vak. zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 0.46 g (71%), durch Spuren der Ketoform (1v) verunreinigtes 1w. IR (KBr): 1740 und 1710  $\text{cm}^{-1}$  (sehr schwach; Ester-, bzw. Keton-CO der Ketoform), 1640  $\text{cm}^{-1}$  (Ester-CO der chelatisierten Enolform).

1,2-Dihydro-2-oxo-3-phenyl-chinazolinium-(3)-chlorid (4a. Cl) (a) 1c (0.5 g; 1.9 mMol) wurde durch Erwärmen in konz. Salzsäure (10 ml) gelöst. Beim Erkalten kristallisierten 0.43 g (89%) 4a-Chlorid in Form gelber Nadeln. IR (KBr): 3100–2200 ( $\nu$  NH), 1720 ( $\nu$  C=O), 1630 ( $\nu$  C=N). (b) 1c (0.5 g; 1.9 mMol) wurde durch Kochen in Aceton (5 ml) gelöst und die Lösung mit konz. Salzsäure versetzt. Es kristallisierten sofort 0.48 g (95%) 4a-Chlorid, die mit dem nach (a) gewonnenen Produkt durch Schmp. und IR Spektrum identifiziert wurden.

1,2-Dihydro-3-phenyl-2-thioxo-chinazolinium-(3)-chlorid (4b. Cl) 1j (0.5 g; 1.8 mMol) wurde in konz. Salzsäure (20 ml) durch Kochen aufgelöst. Beim Erkalten kristallisierten 0.43 g (89%) 4b-Chlorid in Form roter Nadeln. IR (KBr): 3100–2300 ( $\nu$  NH), 1625 ( $\nu$  C=N).

Für die Ausführung der Mikroanalysen danken die Autoren Frl. K. Ófalvi, Frau S. Viszt-Simon und Frau I. Zauer-Csüllög, für die Aufnahme der UV Spektren den Herren Dr. L. Láng und M. Vörös, für die IR Spektren Herrn Dr. P. Sohár, Frl. Zs. Faragó, Frau Gy. Karsai-Sas und Frau M. Szirányi-Kiss.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> P. Gyulai, K. Lempert: *Periodica Polytechn. Budapest, Ser. Chem. Engng.* im Druck.
- <sup>2</sup> A. Reissert, H. Schaaf: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **59**, 2494 (1926).
- <sup>3</sup> C. V. Gheorghiu: *J. Prakt. Chem.* [2], **130**, 49 (1931).