

# Bifunktionelle Elektrophile zur Darstellung [c]-heteroanellierter Chinazolinon-Derivate: 2-Isocyanatocyclohex-1-encarbonsäurenitril ergänzend zu 2-Isocyanatobenzonitril

André Thom und Gerwalt Zinner<sup>+)\*</sup>

Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität, Beethovenstr. 55, D-38106 Braunschweig

Eingegangen am 14. Oktober 1993

## 2-Isocyanatocyclohex-1-ene-carbonitrile and 2-Isocyanatobenzonitrile as Bifunctional Electrophiles in the Synthesis of [c]-Heteroanellated Quinazoline Derivatives

Heterocyclen des [1,2,4]Triazolo[1,5-c]- sowie Imidazo[1,2-c]chinazolin-5(6*H*)-on-Typs sind aus *N'*-substituierten *N*-(2-Cyanophenyl)harnstoffen erhältlich. 2-Isocyanatocyclohex-1-en-carbonsäurenitril als Ausgangsverbindung ergibt die 7,8,9,10-teilhydrierten Strukturanaloga.

*N'*-substituted *N*-(2-cyanophenyl)ureas afford [1,2,4]triazolo[1,5-c]- and imidazo[1,2-c]-quinazolin-5(6*H*)-ones. 2-Isocyanatocyclohex-1-ene-carbonitrile as starting compound leads to the 7,8,9,10-saturated structural analogues.

Bei früheren Untersuchungen über die Reaktivität von 2-Isocyanatobenzonitril gegenüber *N*- und *O*-Nucleophilen<sup>1)</sup> haben wir in dafür geeigneten Fällen Derivate des Chinazolin-2(1*H*)-ons und bei Gelegenheit zu einem zweiten Ringschluß (als "Tandem-Reaktion") deren [c]-heteroanellierte Folgeprodukte erhalten. Es war naheliegend, in weitere Reaktionen auch 2-Isocyanatocyclohex-1-encarbonsäurenitril (als 3,4,5,6-Tetrahydro-Derivat) einzubeziehen<sup>1a,2)</sup>, eine 1972 erstmals hergestellte<sup>3)</sup> und noch wenig untersuchte Substanz.

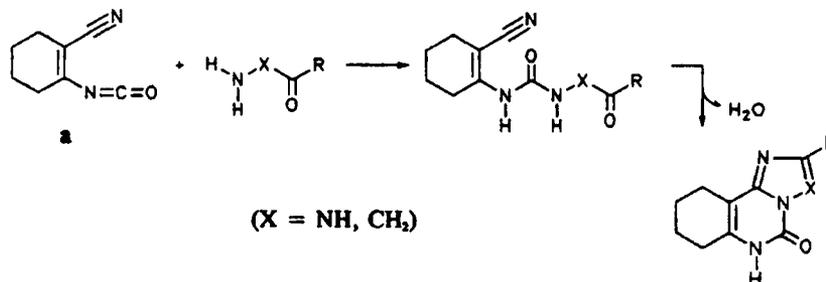
Wie in Schema 1 gezeigt, gelang die Synthese der Chinazolinon-Derivate durch Umsetzung des 2-Isocyanatocyclohex-1-encarbonsäurenitrils (**a**) mit geeigneten Nucleophilen und anschließendem doppelten Ringschluß unter Wasser-austritt:

Mit Ameisensäurehydrazid reagierte **a** (in wasserfreiem THF) nahezu quantitativ zu **1**, in dessen IR-Spektrum zwei Carbonyl-Banden bei 1670 und 1635, sowie eine Nitrilbande bei 2190 cm<sup>-1</sup> zu erkennen sind.

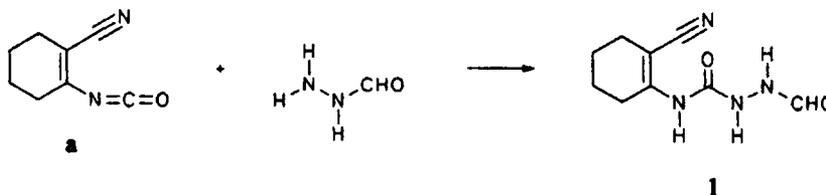
Die <sup>1</sup>H-NMR-Messung in [D<sub>6</sub>]DMSO ergab ein Spektrum, in welchem alle Signale (acide Kerne waren allerdings auch nach wiederholter Messung nicht nachweisbar) im Verhältnis 17 (85%):3 (15%) doppelt in Resonanz traten. Aufgrund des Elektronenzugs vom Sauerstoff der endständigen Carbonyl-Gruppe führt das Auftreten einer partiellen Doppelbindung an der C-N-Einfachbindung zu einer gehinderten Rotation<sup>4)</sup> und damit zur (*z*)- bzw. (*e*)-Anordnung<sup>4)</sup>.

Da bei monoalkylsubstituierten Formamiden zu etwa 90% die (*z*)-Anordnung<sup>a)</sup> vorliegt<sup>6)</sup>, sollte bei **1** eine entsprechende Zuordnung möglich sein. Wir verweisen an dieser Stelle auf die Dissertation von *Kahnert*<sup>1b)</sup>, in der diese Problematik ausführlich diskutiert wird.

Zur Cyclisierung von **1** genügte dreistündiges Erhitzen in Ethanol. Der doppelte Ringschluß wurde durch das Fehlen der Nitril-Bande im IR-Spektrum sowie den Austritt der äquimolaren Menge Wasser, zu erkennen an der Elementaranalyse, angezeigt.



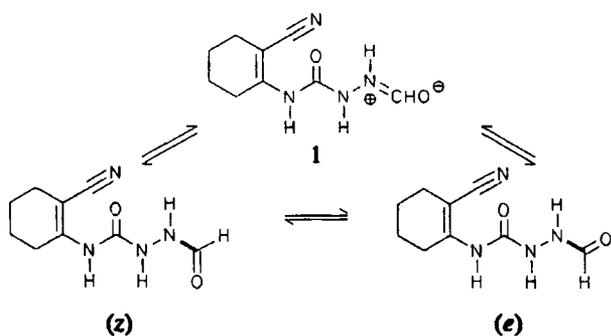
Schema 1



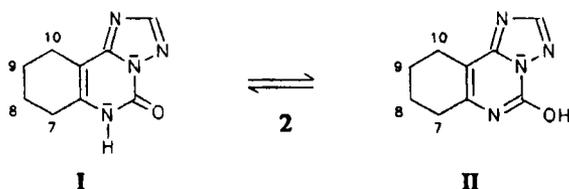
Schema 2

<sup>+) Herr Universitätsprofessor Dr. Bernard Unterhalt zum 60. Geburtstag.</sup>

a) Die Begriffe „(*z*)- bzw. (*e*)-Konfiguration (Konformation)“ werden nach den „Stereochemischen Bezeichnungen“ § 3b in *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie* für die Bezeichnungen *s-cis* und *s-trans* verwendet. Der von uns<sup>5)</sup> bevorzugte Ausdruck *Anordnung* vermeidet eine notwendige Definitionsdiskussion.



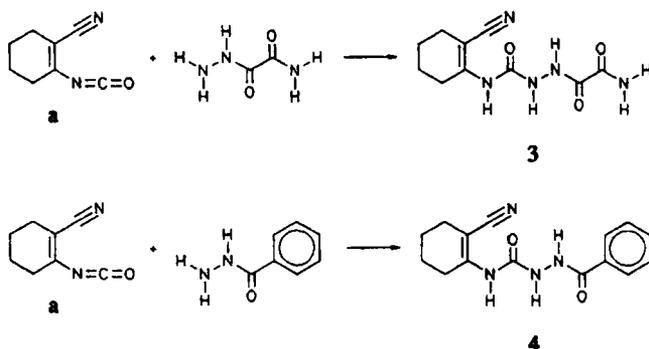
Schema 3



Schema 4

Für **2** ist ein tautomeres Gleichgewicht beschreibbar [*Lactam*- (I) bzw. *Lactim*-Form (II)], welches näher untersucht werden soll. Das Auftreten einer Carbonyl-Bande bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum eines KBr-Preßlings beweist das *Lactam* (I), ohne die Existenz der *Lactim*-Form (II) auszuschließen. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Raumtemp.,  $[\text{D}_6]$ -DMSO) ist bei  $\delta = 11.81$  ein einprotoniges Singulett zu erkennen. Diese starke Abschirmung ist als Beweis der Struktur II jedoch nicht ausreichend (s. unten). Im NOE-Differenzspektrum kam es nach Sättigung des NH-Signals zu einer Verstärkung des zwei Protonen entsprechenden Triplets bei  $\delta = 2.53$  (7-H, 7'-H). Somit liegt in  $[\text{D}_6]$ -DMSO quantitativ I vor; das Auftreten von II konnte nicht beobachtet werden.

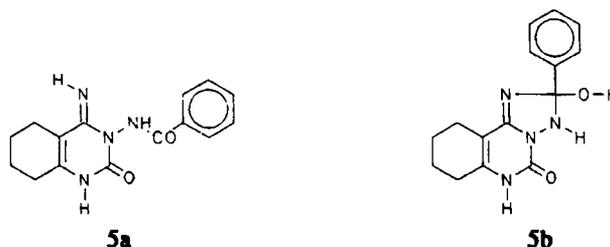
Zur Bestätigung der bevorzugten Ausbildung einer *Lactam*-Struktur wurden weitere Derivate hergestellt. Als Nukleophile dienten Oxamidsäurehydrazid und Benzhydrazid.



Schema 5

**3** und **4** ergaben positive  $\text{FeCl}_3$ -Reaktionen (Erläuterung s. unten). Beide Verbindungen cyclisierten in Ethanol unter Rückfluß. Wieder sind die Ringschlüsse durch das Fehlen der Nitril-Banden in den IR-Spektren zu erkennen. Überras-

schenderweise trat beim Produkt aus **4** anhand der Elementaranalyse kein Wasser aus. Die Vermutung, daß es sich um Kristallwasser handeln könnte, erwies sich als falsch; so wurde auch nach zwölfstündiger Trocknung bei  $145^\circ\text{C}$  i. Ölpumpenvak. über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  keine Wassereliminierung festgestellt. Erst Erhitzen in einem Ethanol/Ammoniak-Gemisch führte zu dem erwarteten Cyclus **7**. Die Vermutung lag nahe, daß eine stabile Zwischenstufe **5** isoliert werden konnte; hierbei wäre eine Verbindung mit vollendetem ersten Ringschluß (**5a**) oder mit (*N,N,OH*)-Orthobenzoesäure-Funktion am C-2 (**5b**) denkbar.



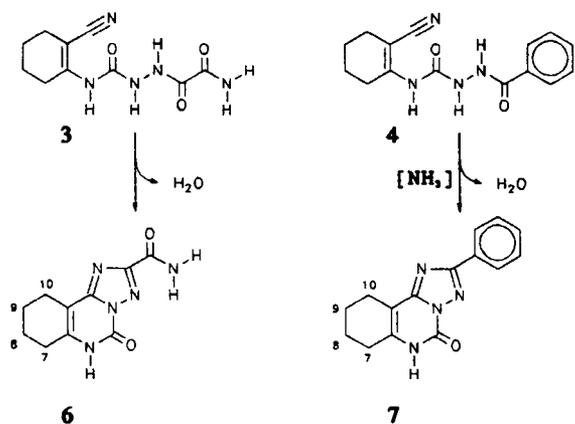
Schema 6

Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrischen Messungen in  $[\text{D}_6]$ -DMSO sowie  $\text{CD}_3\text{OH}$  gaben allerdings keine aciden Protonen wieder. Andere Solventien standen aufgrund der außerordentlich schlechten Löslichkeit nicht zur Verfügung. Auch die Interpretation des IR-Spektrums erlaubte keine eindeutige Aussage. Somit soll ein Vergleich der EI-Massenspektren von **5** mit **7** die vermeintliche Struktur klären.

Der zweifach anellierte und durch Abspaltung von Wasser auch kondensierte Cyclus **7** gab im wesentlichen zwei Signale. Der Basispeak bei  $m/z = 266$  entspricht dem Molekülion, das Signal bei  $m/z = 210$  ( $M^{++} - 56$ ) kann als Ergebnis einer unter Abgang von Ethen erfolgten retro-Diels-Alder-Fragmentierung, gefolgt von Verlust von CO gedeutet werden, wobei ein mit 7% auftretender Peak bei  $m/z = 238$  auf einen stufenweisen Reaktionsverlauf auch in umgekehrter Folge hinweist<sup>b)</sup>. Das MS von **5** zeigt ein anderes Fragmentierungsmuster. Der Peak höchster Masse entspricht dem Molekülion (284); der Basispeak  $m/z = 266$  ( $M^{++} - 18$ ) gibt die Eliminierung von Wasser wieder. Offensichtlich handelt es sich um einen Ringschluß zu **7** in der Gasphase; dies stellt aufgrund der hohen Temp. im Einlaßsystem von  $210^\circ\text{C}$  keine Überraschung dar. Das Signal  $m/z = 207$  ( $M^{++} - 77$ ) läßt den Verlust des Phenyl-Körpers erkennen. Der Peak  $m/z = 165$  ( $M^{++} - 119$ ) deutet auf den Austritt der Benzoylamino-Funktion ohne dazugehöriges Proton hin. Es dürfte sich bei diesem Fragment um ionisiertes 4-Amino-5,6,7,8-tetrahydrochinazolin-2(1H)-on handeln, welches ein resonanzstabilisiertes Endprodukt darstellt (s. auch<sup>1e)</sup>). Ein weiteres stabiles Produkt ist Benz-amid, auch dessen Masse tritt bei  $m/z = 121$  auf. Diese Fragmente können wohl nur entstanden sein, wenn **5a** vorliegt. Diese Struktur steht im Einklang mit der erfolgreichen Cyclisierung zu **7** nach Hinzufügen von Ammoniak, welches als Katalysator den zweiten Ringschluß durch Angriff des negativierten Imino-Stickstoffs am positionierten Carbonyl-C begünstigt.

**6** und **7** zeigen jeweils bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum eine Carbonyl-Gruppe; folglich muß bei beiden Verbindungen zumindest anteilig die *Lactam*-Struktur vorliegen. Zur Klärung der Tautomerie wurden erneut NOE-Differenzspektren herangezogen, wobei es nach Sättigung des Triplets bei  $\delta = 2.55$  von **6** zu einer Verstärkung des NH-Sig-

b) Dem Gutachter danken wir für diese Interpretation.

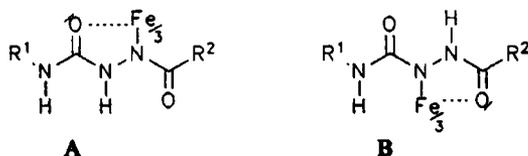


Schema 7

nals bei  $\delta = 11.94$  kam. Auch **6** liegt somit in [D<sub>6</sub>]DMSO quantitativ als *Lactam* vor.

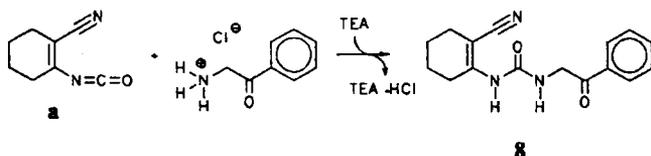
**7** wurde erstmals von *Bischoff* und *Schröder*<sup>7)</sup> hergestellt, indem sie unter saurer Katalyse (*p*-Toluolsulfonsäure) 2-Cyano-1-cyano-1-cyclohexen-1-ylharnstoff (s. auch<sup>1e)</sup>) und Benzhydrazid in Xylol erhitzen. Aufgrund eines Massen- sowie IR-Spektrums wurde Struktur **7** angegeben. Die Schmelztemp. 347-350°C (aus DMSO/Ethanol) konnte nicht bestätigt werden; der aus **4** erhaltene Cyclus **7** schmolz unter Zersetzung bei 317-319°C. Das NOE-Differenzspektrum gab bei Sättigung des zentrierten Multipletts bei  $\delta = 2.54$  (7-H, 7'-H) eine Verstärkung des NH-Signals bei  $\delta = 11.83$  wieder.

Mit Ausnahme von **1** zeigten **3** und **4** positive ethanolische FeCl<sub>3</sub>-Reaktionen. Denkbar sind zwei Möglichkeiten der Chelatisierung:



Schema 8

Eine Entscheidung zugunsten der Struktur **A** oder **B** sollte durch Ersatz des für die Chelatbildung mitverantwortlichen Stickstoffs durch eine Methylene-Gruppe möglich sein. Ein geeignetes Nukleophil stellt das zu **8** reagierende Benzoylmethylamin dar:

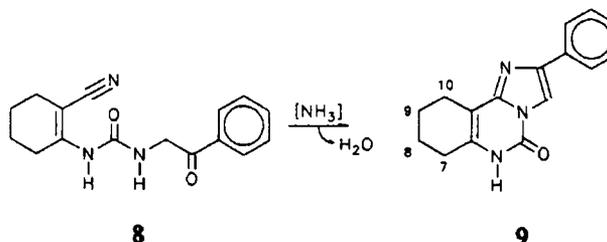


Schema 9

Bei **8** blieb die ethanolische FeCl<sub>3</sub>-Reaktion aus. Wäre eine Chelatisierung analog zu **B** erfolgt, hätte die Prüfung positiv ausfallen müssen, da es sich bei **8** lediglich um einen Austausch einer nicht für die Komplexbildung (Typ **B**) erforderlichen, ebenfalls sp<sup>3</sup>-hybridisierten Gruppe handelt, nämlich der (NH)- durch eine isoelektronische carbanaloga (CH<sub>2</sub>)-Gruppe. Somit ist wahrscheinlich, daß die Chelati-

sierung von 1-carbonylierten Semicarbaziden dem Typ **A** folgt.

Durch Rückflußerhitzen in Ethanol konnte kein Ringschluß beobachtet werden; erst nach Zugabe von konz. Ammoniak zum ethanolischen Ansatz trat Cyclisierung zu **9** ein.



Schema 10

Wieder konnte im NOE-Experiment durch Sättigung bei  $\delta = 2.50$  (7-H, 7'-H) bzw. 11.35 (NH) eine Verstärkung der entsprechenden NH- wie auch CH-Signale beobachtet werden.

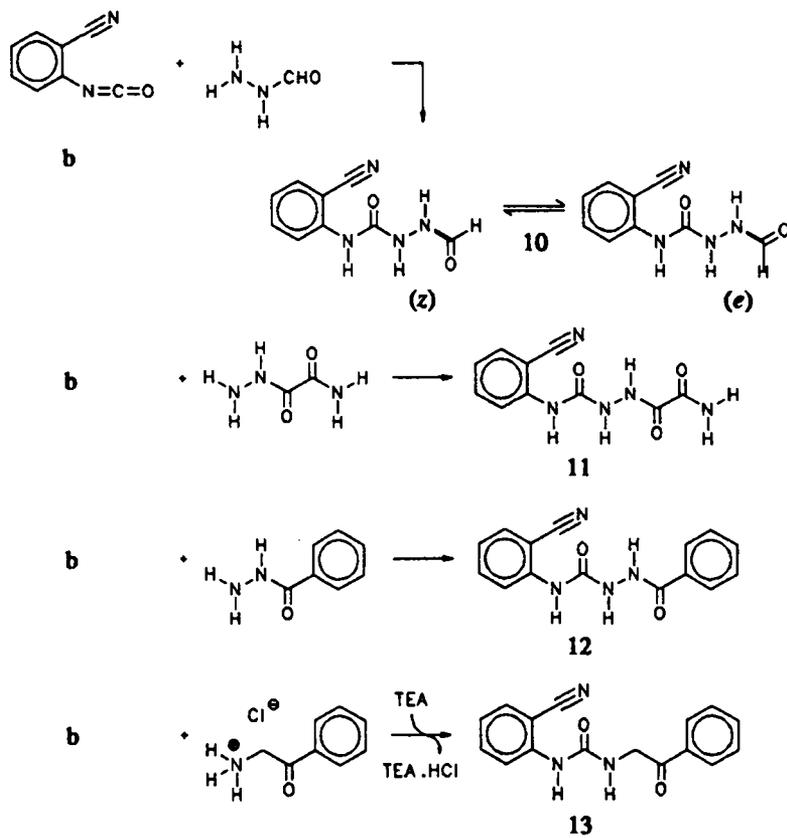
Im Hinblick auf das ausschließliche Vorliegen der *Lactame* in den eben behandelten 10- $\pi$ -Elektronensystemen sollen die entspr. dehydrierten 14- $\pi$ -Elektronensysteme untersucht werden.

Der Austausch von **a** gegen 2-Isocyanatobenzonitril (**b**) führte zu geeigneten Ausgangsverbindungen. Die Herstellung wurde nach *Kahner*<sup>1b)</sup> wiederholt.

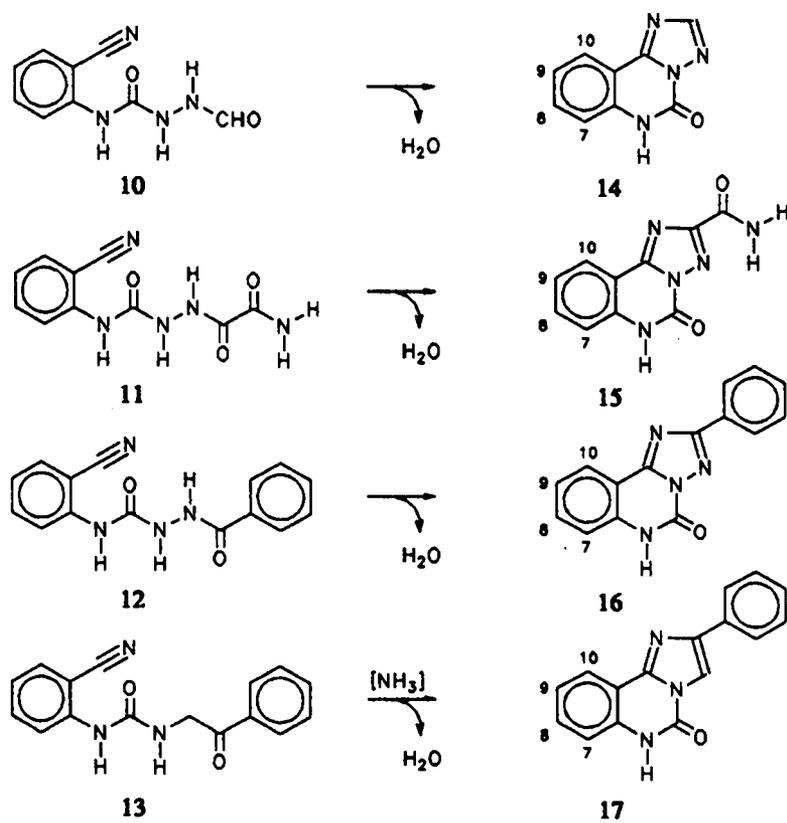
**10**, **11** und **12** ergaben im Gegensatz zu **13** positive FeCl<sub>3</sub>-Reaktionen. Die oben gemachten Aussagen über die Struktur der sich bildenden Chelat-Komplexe (Typ **A**) werden dadurch bestätigt.

Die Herstellung der Cyclen **14**, **15** und **16** gelang durch Erhitzen in Ethanol. **13** cyclisierte entgegen den Angaben *Kahners*<sup>1b)</sup> auch durch mehrstündiges Erhitzen in Ethanol nicht; die Ringschlußreaktion trat erst nach Zugabe von Ammoniak ein.

Die *Lactam-/Lactim*-Tautomerie sollte nun durch NOE-Experimente in [D<sub>6</sub>]DMSO geklärt werden, da *Kahner*<sup>1b)</sup> bei seinen Untersuchungen annahm, daß **14**, **15**, **16** und **17** in Lösung als *Lactime* vorlägen. Mit Hilfe von Literaturvergleichen<sup>1a,1c,8,9)</sup> sollte die starke Entschirmung des jeweiligen (NH)-Protons ( $\delta = \sim 12.0-12.5$ ) in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren seine Vorstellungen beweisen. Eine Sättigung des Dubletts bei  $\delta = 7.45$  von **14** ergab sowohl eine Verstärkung des Triplets bei  $\delta = 7.71$  (8-H) als auch des NH-Singulets bei  $\delta = 12.34$ . Umgekehrt erfolgte bei Einstrahlung auf das NH-Proton eine Verstärkung des entspr. Dubletts. Die Sättigung der jeweiligen NH-Signale von **15**, **16** und **17** führte zu einer Verstärkung der entspr. Dubletts (7-H), so daß sämtliche Substanzen als *Lactame* anzutreffen sind. Damit muß die Vorstellung einer bevorzugten *Lactim*-Bildung aufgrund eines höheren Aromatisierungsgrades aufgegeben werden. Der Umfang der Entschirmung ist lediglich ein Hinweis auf die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen im cyclischen System. Während in den genannten 10- $\pi$ -Elektronensystemen (**2**, **6**, **7**, **9**) die Protonen am Stickstoff bei  $\delta$ -Werten



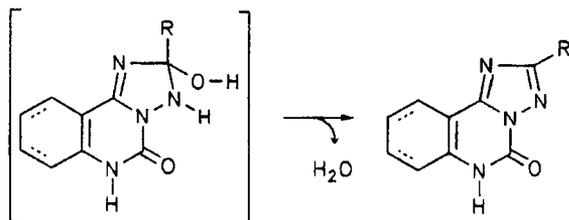
Schema 11



Schema 12

zwischen 11.3 und 12.0 in Resonanz treten, ist dies bei den entspr. 14- $\pi$ -Strukturen **14**, **15**, **16**, **17** zwischen 12.0 bis etwa 12.5 der Fall. Somit muß der größere -I-Effekt, hervorgerufen durch höheren Anellierungsgrad, für die stärkere Entschirmung verantwortlich sein.

Die Ringschlußreaktionen dürften in zwei Schritten erfolgen, wobei die erste Cyclisierung zum Chinazolinon in unserem Arbeitskreis<sup>1a,1b,1c,1e</sup> ausführlich untersucht wurde. Hier ist noch erwähnenswert, daß eine basische Katalyse zur Bildung der Heterocyklen immer dann entbehrlich ist, wenn in den Ausgangsverbindungen eine NH-Funktion der Harnstoff-Gruppe direkt benachbart ist (s. Bildung von **2**, **6**, **14**, **15**, **16**). Somit wird die Abspaltung von Wasser aus einem als Zwischenstufe erscheinenden Halbaminol als Voraussetzung für einen höheren Aromatisierungsgrad anzusehen sein und muß damit als entscheidender Faktor für das Cyclisierungsverhalten betrachtet werden. Eine Ausnahme stellt die Bildung von **5** dar; hier wird die Protonen-Wanderung auf den nach dem 1. Ringsschluß negativierten Stickstoff schneller erfolgen als dessen nukleophiler Angriff am Carbonyl-C.



Schema 13

## Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: Schmelztemp.: Linström-Block, unkorrigiert.-FeCl<sub>3</sub>-Reaktionen: 0.01 g der Substanz wurden in 1 ml wasserfreiem Ethanol gelöst bzw. suspendiert und 3 Tropfen FeCl<sub>3</sub>-Reagenz hinzugefügt. Das Reagenz wurde aus 324 mg wasserfreiem FeCl<sub>3</sub> und 100 ml wasserfreiem Ethanol hergestellt.- IR: PYE-Unicam SP 3-200 (Inst. Pharmaz. Chemie der TU-Braunschweig), KBr, Wellenzahlen  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>).- <sup>1</sup>H-NMR: Bruker AM 400 (400.13 MHz) (NMR-Lab. der Chem. Inst. der TU-Braunschweig), [D<sub>6</sub>]DMSO, TMS als interner Standard,  $\delta$ -Werte in ppm. Zugabe von D<sub>2</sub>O zur Erkennung von NH-Protonen.- MS: Finnigan-MAT 8430 (Inst. Org. Chemie der TU-Braunschweig), Elektronenstoß-Ionisation (EIMS), Ionisierungsenergie 70 eV.- Elementaranalysen: C-H-N-O-Elemental Analyzer 1106, Carlo Erba (Inst. Pharmaz. Chemie der TU-Braunschweig).

Sprachliche Kürzungen einiger gebräuchlicher Reagenzien: konz. Ammoniak = 25proz. Ammoniaklösung; Petrolether = Petrolether mit Siedebereich 30-75°C.

### 1,2-bifunktionelle Elektrophile

#### a: 2-Isocyanatocyclohex-1-encarbonylnitril

5.04 g (17 mmol) Bis(trichlormethyl)carbonat werden in 40 ml wasserfreiem THF gelöst vorgelegt. Bei -18°C werden 5.50 g (45 mmol) 2-Aminocyclohex-1-encarbonylnitril in 40 ml wasserfreiem THF innerhalb von 20 min unter Rühren zugetropft. Bei Raumtemp. wird 1 h weitergerührt, anschließend bei -18°C eine Lösung von 9.11 g (90 mmol) Triethylamin in 20 ml wasserfreiem THF unter Rühren innerhalb von 45 min

zugegeben. Das Kältebad wird entfernt und 48 h gerührt. Nach raschem Absaugen des Triethylammoniumchlorids wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das zurückbleibende Isocyanat einer luftbadbeheizten Ölpumpenvakuumdestillation unterzogen. Ausb. 3.87 g (58%), farbloses Öl, Siedetemp. 108°C bei 2 Torr (Lit.<sup>3</sup>): 108°C bei 2 Torr).

b: 2-Isocyanatobenzonitril, nach Lit.<sup>10</sup>.

#### N-(2-Cyancyclohex-1-enyl)-2-formylhydrazincarbonylsäureamid (1)

Zu 0.30 g (5 mmol) Ameisensäurehydrazid in 20 ml wasserfreiem THF werden 0.74 g (5 mmol) **a** in 20 ml wasserfreiem THF innerhalb von 30 min unter Rühren zugetropft. Es wird 1 h gerührt und filtriert. Die Mutterlauge ergibt nach Zugabe von überschüssigem Petrolether eine weitere Fraktion. Die Rückstände werden vereinigt und mit Petrolether gewaschen. Die Trocknung erfolgt i.Vak. über CaCl<sub>2</sub>. Ausb. 0.96 g (92%), weiße Kristalle, Schmp. 321-322°C (Zersetzung).- IR:  $\bar{\nu}$  = 3295; 3225 (NH); 3020; 2945 (CH); 2190 (CN); 1670 (C=O); 1635 (C=O).- <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.66 (mc, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.19 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.33 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 8.21 (s, 1H, CH), [(z)-Anordnung zu 85%];  $\delta$  = 1.76 (mc, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.54 (t, J = 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.58 (t, J = 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 8.32 (s, 1H, CH), [(e)-Anordnung zu 15%].- C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (208.2) Ber. C 51.9 H 5.81 N 26.9 Gef. C 52.0 H 5.59 N 27.1.

#### 7,8,9,10-Tetrahydro[1,2,4]triazolo[1,5-c]chinazolin-5(6H)-on (2)

0.58 g (2.8 mmol) **1** werden in 20 ml Ethanol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert und die Substanz i.Vak. über Blaugel getrocknet. Ausb. 0.44 g (83%), feine, weiße Kristalle, Schmp. 336°C (Zersetzung).- IR:  $\bar{\nu}$  = 3120 (NH); 2950; 2930; 2865 (CH); 1740 (C=O).- <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.76 (mc, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.53 (t, J = 6 Hz, 2H, 7-H, 7'-H), 2.58 (t, J = 6 Hz, 2H, 10-H, 10'-H), 8.32 (s, 1H, 2-H), 11.81 (s, 1H, NH); NOE: gesättigtes <sup>1</sup>H-Signal (verstärktes <sup>1</sup>H-Signal) = NH (7-H, 7'-H).- C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O (190.2) Ber. C 56.8 H 5.30 N 29.5 Gef. C 57.0 H 5.46 N 29.5.

#### N-(2-Cyancyclohex-1-enyl)-2-oxamidoylhydrazincarbonylsäureamid (3)

0.74 g (5 mmol) **a** in 20 ml wasserfreiem THF werden innerhalb von 30 min zu 0.52 g (5 mmol) Oxamidoylhydrazid unter Rühren zugetropft. Es wird 1 h weitergerührt und mit überschüssigem Petrolether versetzt. Nach Abfiltrieren wird der Rückstand mit Petrolether gewaschen. Trocknung i.Vak. über CaCl<sub>2</sub>. Ausb. 1.11 g (88%), weiße Kristalle, Schmp. 296-298°C (Zersetzung), rot-violette FeCl<sub>3</sub>-Rkt.- IR:  $\bar{\nu}$  = 3380; 3300; 3160 (NH); 2945 (CH); 2195 (CN); 1735 (C=O); 1625 (C=O).- <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.66 (mc, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.20 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.34 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 7.77 (s, 1H, NH), 8.08 (s, 1H, NH).- C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (251.24) Ber. C 47.8 H 5.22 N 27.9 Gef. C 47.8 H 5.40 N 27.9.

#### 2-Benzoyl-N-(2-cyancyclohex-1-enyl)hydrazincarbonylsäureamid (4)

Zu 0.68 g (5 mmol) Benzhydrazid in 20 ml wasserfreiem THF werden innerhalb von 30 min 0.74 g (5 mmol) **a** in 20 ml wasserfreiem THF unter Rühren zugetropft und 1 h gerührt. Zu dem Ansatz werden 60 ml Petrolether gegeben, dann wird 72 h bei 6-8°C gelagert. Darauf werden die Kristalle isoliert und mit Petrolether gewaschen. Die Trocknung erfolgt i.Vak. über CaCl<sub>2</sub>. Ausb. 1.09 g (77%), feine, weiße Kristalle, Schmp. 329-330°C (Zersetzung), blaue FeCl<sub>3</sub>-Rkt.- IR:  $\bar{\nu}$  = 3290 (NH); 3010; 2950 (CH); 2205 (CN); 1710 (C=O); 1660 (C=O).- <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.58 (mc, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.22 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.61 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 7.50 (t, J = 7.5 Hz, 2H arom.), 7.58 (t, J = 7.5 Hz, 1H

aromat.), 7.88 (d,  $J = 8$  Hz, 2H arom.), 8.51 (mc, 1H, NH), 8.78 (s, 1H, NH), 10.37 (s, 1H, NH).-  $C_{15}H_{16}N_4O_2$  (284.3) Ber. C 63.4 H 5.67 N 19.7 Gef. C 63.3 H 5.79 N 19.5.

*N*-(1,2,3,4,5,6,7,8,-Octahydro-4-imino-2-oxochinazolin-3-yl)benzamid (5)

0.54 g (1.9 mmol) 4 werden 1 h in 30 ml wasserfreiem Ethanol unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer fast vollständig entfernt und der Rückstand nach dem Erkalten abfiltriert. Die Substanz wird 12 h bei 145°C i. Ölpumpenvak. über  $P_4O_{10}$  getrocknet. Ausb. 0.46 g (85%), feine, weiße Kristalle, Schmp. 330-332°C (Verfärbung).- IR:  $\tilde{\nu} = 3450$ ; 3280; 3205 (NH); 2950 (CH); 1710 (C=O); 1655 (C=O).-  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1.69$  (mc, 4H,  $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ ), 2.23 (mc, 2H,  $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ ), 2.36 (mc, 2H,  $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ ), 7.53 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H arom.), 7.62 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H arom.), 8.00 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H arom.).- MS (210°C):  $m/z$  (%) = 284 (5) [ $M^+$ ], 266 (100) [ $M^+ - H_2O$ ], 238 (6) [ $M^+ - H_2O, - 28$  (CO oder  $C_2H_4$ )], 210 (38) [ $M^+ - H_2O, - CO, - C_2H_4$ ], 207 (3) [ $M^+ - C_6H_5$ ], 165 (4) [ $M^+ - NCOC_6H_5$ ], 121 (4) [ $M^+ - C_8H_9N_3O$  (= H +  $NHCOC_6H_5$ )], 77 (8) [ $M^+ - C_9H_{11}N_4O_2$  (=  $C_6H_5$ )].-  $C_{15}H_{16}N_4O_2$  (284.3) Ber. C 63.4 H 5.67 N 19.7 Gef. C 63.4 H 5.76 N 19.7.

*5,6,7,8,9,10-Hexahydro-5-oxo[1,2,4]triazolo[1,5-c]chinazolin-2-carbonsäureamid* (6)

0.60 g (2.4 mmol) 3 werden in 20 ml Ethanol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert und der Rückstand in 25 ml Benzol weitere 2 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird heiß filtriert und die Substanz mit Petrolether gewaschen. Die Kristalle werden 6 h bei 80°C i. Ölpumpenvak. über  $P_4O_{10}$  getrocknet. Ausb. 0.39 g (63%), feine, weiße Kristalle, Schmp. 313-315°C (Zersetzung).- IR:  $\tilde{\nu} = 3415$ ; 3270; 3180 (NH); 2945 (CH); 1730 (C=O); 1680 (C=O).-  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1.77$  (mc, 4H,  $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ ), 2.55 (t,  $J = 6$  Hz, 2H, 7-H, 7'-H), 2.60 (t,  $J = 6$  Hz, 2H, 10-H, 10'-H), 7.78 (mc, 1H, NH<sub>2</sub>), 8.06 (mc, 1H, NH<sub>2</sub>), 11.94 (s, 1H, NH); NOE: gesättigtes  $^1H$ -Signal (verstärkte  $^1H$ -Signale) = 7-H, 7'-H (NH).-  $C_{10}H_{11}N_5O_2 \cdot \frac{1}{3} C_6H_6$  (233.2 ·  $\frac{1}{3}$  78.1) Ber. C 55.6 H 5.05 N 27.0 Gef. C 55.5 H 5.21 N 26.4.

*7,8,9,10-Tetrahydro-2-phenyl[1,2,4]triazolo[1,5-c]chinazolin-5(6H)-on* (7)

0.41 g (1.44 mmol) 4 werden 1 h in 30 ml Ethanol und 7.5 ml konz. Ammoniak unter Rückfluß erhitzt. Die Lösungsmittel werden vollständig am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in Ethanol umkristallisiert und die Substanz i.Vak. über Blaugel getrocknet. Ausb. 0.19 g (50%), weiße Kristalle, Schmp. 317-319°C (Zersetzung) (Lit.<sup>7</sup>): 347-350°C aus DMSO/Ethanol.- IR:  $\tilde{\nu} = 3210$  (NH); 2935 (CH); 1730 (C=O).-  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1.77$  (mc, 4H,  $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ ), 2.54 (mc, 2H, 7-H, 7'-H), 2.64 (mc, 2H, 10-H, 10'-H), 7.52-7.54 (m, 3H arom.), 8.14-8.17 (m, 2H arom.), 11.83 (s, 1H, NH); NOE: gesättigte  $^1H$ -Signale (verstärktes  $^1H$ -Signal) = 7-H, 7'-H (NH).- MS (95°C):  $m/z$  (%) = 266 (100) [ $M^+$ ], 238 (7) [ $M^+ - H_2O, - 28$  (CO oder  $C_2H_4$ )], 210 (45) [ $M^+ - H_2O, - CO, - C_2H_4$ ].-  $C_{15}H_{14}N_4O$  (266.3) Ber. C 67.6 H 5.30 N 21.0 Gef. C 67.4 H 5.33 N 21.0.

*1-Benzoylmethyl-3-(2-cyancyclohex-1-enyl)harnstoff* (8)

0.74 g (5 mmol) a in 20 ml wasserfreiem THF werden innerhalb von 30 min unter Rühren zu einer Suspension aus 0.86 g (5 mmol) Benzoylmethylammoniumchlorid und 0.51 g (5 mmol) Triethylamin in 20 ml wasserfreiem THF gegeben und 1 h gerührt. Es wird filtriert, das Filtrat mit 50 ml Petrolether versetzt und mehrere Tage bei -20°C gelagert. Die Kristalle werden abfiltriert und 1 h in 55 ml wasserfreiem Ethanol unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel fast völlig am Rotationsver-

dampfer entfernt und nach dem Erkalten abfiltriert. Die Substanz wird i.Vak. über  $CaCl_2$  getrocknet. Ausb. 0.63 g (44%), feine, rosa Kristalle, Schmp. 172°C.- IR:  $\tilde{\nu} = 3390$  (NH); 2960; 2945 (CH); 2195 (CN); 1720 (C=O); 1690 (C=O).-  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1.56$  (mc, 4H,  $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ ), 2.20 (mc, 2H,  $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ ), 2.64 (mc, 2H,  $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ ), 4.65 (d,  $J = 5$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.32 (t,  $J = 5$  Hz, 1H, NH-CH<sub>2</sub>), 7.55 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H arom.), 7.68 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H arom.), 7.99 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H arom.), 8.69 (s, 1H, NH).-  $C_{16}H_{17}N_3O_2$  (283.3) Ber. C 67.8 H 6.05 N 14.8 Gef. C 67.8 H 6.07 N 14.7.

*7,8,9,10-Tetrahydro-2-phenylimidazo[1,2-c]chinazolin-5(6H)-on* (9)

0.31 g (1.1 mmol) 8 werden in 25 ml Ethanol und 5 ml konz. Ammoniak 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer vollständig entfernt, der Rückstand wird aus wenig Ethanol umkristallisiert. Die Substanz wird i.Vak. über Blaugel getrocknet. Ausb. 0.17 g (58%), gelblich-weiße Nadeln, Schmp. 297-299°C (Zersetzung).- IR:  $\tilde{\nu} = 3200$  (NH); 2940 (CH); 1710 (C=O).-  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1.76$  (mc, 4H,  $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ ), 2.50 (mc, 2H, 7-H, 7'-H), 2.65 (mc, 2H, 10-H, 10'-H), 7.30 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H arom.), 7.41 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H arom.), 7.97 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H arom.), 8.21 (s, 1H, 3-H), 11.35 (s, 1H, NH); NOE: gesättigte  $^1H$ -Signale (verstärkte  $^1H$ -Signale) = NH (7-H, 7'-H), 7-H, 7'-H (NH).-  $C_{16}H_{15}N_3O$  (265.3) Ber. C 72.4 H 5.70 N 15.8 Gef. C 72.4 H 5.74 N 15.7.

*N*-(2-Cyanphenyl)-2-formylhydrazincarbonensäureamid (10)

0.72 g (5 mmol) b in 20 ml wasserfreiem THF werden innerhalb von 30 min zu 0.30 g (5 mmol) Ameisensäurehydrazid in 20 ml wasserfreiem THF unter Rühren zugetropft. Es wird 30 min weitergerührt und der Ansatz 12 h bei 6-8°C gelagert. Es wird abfiltriert und der Rückstand mit Petrolether gewaschen. Trocknung i.Vak. über  $CaCl_2$ . Ausb. 0.93 g (91%), weiße Kristalle, Schmp. 316-318°C (Zersetzung) [Lit.<sup>1b</sup>]: 316-318°C (Zersetzung), blaue  $FeCl_3$ -Rkt.- IR:  $\tilde{\nu} = 3225$  (NH); 3035 (CH); 2220 (CN); 1660 (C=O).-  $^1H$ -NMR:  $\delta = 7.09$  (d,  $J = 8$  Hz, 1H arom.), 7.15 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H arom.), 7.54 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H arom.), 8.08 (d,  $J = 8$  Hz, 1H arom.), 8.32 (s, 1H, CH), 10.52 (mc, 1H, NH), 10.98 (mc, 1H, NH), [(z)-Anordnung zu 80%];  $\delta = 7.40$  (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H arom.), 7.46 (d,  $J = 8$  Hz, 1H arom.), 7.71 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H arom.), 8.17 (d,  $J = 8$  Hz, 1H arom.), 8.53 (s, 1H, CH), [(e)-Anordnung zu 20%].-  $C_9H_8N_4O_2$  (204.2) Ber. C 52.9 H 3.95 N 27.4 Gef. C 52.8 H 3.94 N 27.4.

*N*-(2-Cyanphenyl)-2-oxamidoylhydrazincarbonensäureamid (11)

Zu 0.52 g (5 mmol) Oxamidsäurehydrazid in 20 ml wasserfreiem THF werden innerhalb von 30 min 0.72 g (5 mmol) b in 20 ml wasserfreiem THF unter Rühren zugetropft. Es wird 30 min weitergerührt, anschließend der Ansatz über Nacht bei 6-8°C gelagert. Die Substanz wird abfiltriert und i.Vak. über Blaugel getrocknet. Ausb. 1.10 g (89%), weiße Kristalle, bis 360°C nicht geschmolzen (Lit.<sup>1b</sup>): bis 370°C nicht geschmolzen, blauviolette  $FeCl_3$ -Rkt.- IR:  $\tilde{\nu} = 3395$ ; 3250 (NH); 2215 (CN), 1715 (C=O); 1680 (C=O); 1645 (C=O).-  $^1H$ -NMR:  $\delta = 7.20$  (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H arom.), 7.63 (t,  $J = 8$  Hz, 1H arom.), 7.74 (d,  $J = 8$  Hz, 1H arom.), 7.88 (mc, 1H arom., NH), 8.18 (s, 1H, NH), 8.80 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 10.49 (s, 1H, NH).-  $C_{10}H_9N_5O_3$  (247.2) Ber. C 48.6 H 3.67 N 28.3 Gef. C 48.4 H 3.71 N 28.1.

*2-Benzoyl-N*-(2-cyanphenyl)hydrazincarbonensäureamid (12)

Zu 0.68 g (5 mmol) Benzhydrazid in 20 ml wasserfreiem THF werden innerhalb von 10 min 0.72 g (5 mmol) b in 20 ml wasserfreiem THF unter Rühren zugetropft. Es wird 2 h weitergerührt, die sich bildende Suspension abfiltriert und mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird i. Ölpumpenvak. über  $P_4O_{10}$  getrocknet. Ausb. 0.98 g (70%), weiße Kristalle, Schmp. 312-314°C (Lit.<sup>11</sup>): > 295°C, Lit.<sup>1b,1d</sup>): bei 153-158°C unter sofortiger Erstarrung, bei 310-311°C unter Zersetzung, blaue  $FeCl_3$ -Rkt.- IR:  $\tilde{\nu} =$

3275 (NH); 3080 (CH); 2225 (CN); 1670 (C=O); 1655 (C=O).- <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.21 (t, J = 7.5 Hz, 1H arom.), 7.51 (t, J = 7.5 Hz, 2H arom.), 7.59 (t, J = 7.5 Hz, 1H arom.), 7.64 (t, J = 8 Hz, 1H arom.), 7.75 (d, J = 7.5 Hz, 1H arom.), 7.92 (d, J = 7.5 Hz, 3H arom.), 8.88 (s, 2H, NH, NH), 10.45 (s, 1H, NH).- C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (280.3) Ber. C 64.3 H 4.31 N 20.0 Gef. C 64.3 H 4.36 N 19.9.

*1-Benzoylmethyl-3-(2-cyanphenyl)harnstoff (13)*

0.72 g (5 mmol) **c** in 20 ml wasserfreiem THF werden unter Rühren innerhalb von 30 min zu einer Suspension aus 0.86 g (5 mmol) Benzoylmethylammoniumchlorid und 0.51 g (5 mmol) Triethylamin in 20 ml wasserfreiem THF gegeben und 1 h gerührt. Darauf wird der Niederschlag aus Triethylammoniumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel um etwa die Hälfte am Rotationsverdampfer entfernt. Es wird im Überschuß Petroläther zugegeben und über Nacht auskristallisieren gelassen. Der Rückstand wird isoliert, mit Petroläther gewaschen und in 45 ml wasserfreiem Ethanol 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert; die Kristalle werden bei 110°C i. Ölpumpenvak. 4.5 h über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet. Ausb. 0.15 g (11%), weiße Kristalle, Schmp. 204°C (Lit.<sup>1b</sup>): 190°C).- IR:  $\bar{\nu}$  = 3335 (NH); 2220 (CN); 1705 (C=O); 1650 (C=O).- <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.75 (d, J = 5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.12 (t, J = 7.5 Hz, 1H arom.), 7.45 (t, J = 5 Hz, 1H, NH-CH<sub>2</sub>), 7.55-8.07 (m, 8H arom.), 8.99 (s, 1H, NH).- C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (279.3) Ber. C 68.8 H 4.69 N 15.0 Gef. C 68.9 H 4.77 N 15.0.

*[1,2,4]Triazol[1,5-c]chinazolin-5(6H)-on (14)*

0.56 g (2.74 mmol) **10** werden 2 h in 40 ml Ethanol unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert und die Substanz i. Vak. über Blaugel getrocknet. Ausb. 0.33 g (65%), feine, weiße Nadeln, Schmp. 316-318°C (Lit.<sup>1b</sup>): 316-318°C).- IR:  $\bar{\nu}$  = 2945 (CH); 1775 (C=O).- <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.40 (t, J = 7.5 Hz, 1H, 9-H), 7.45 (d, J = 8 Hz, 1H, 7-H), 7.71 (t, J = 8 Hz, 1H, 8-H), 8.17 (d, J = 8 Hz, 1H, 10-H), 8.52 (s, 1H, 2-H), 12.34 (s, 1H, NH); NOE: gesättigtes <sup>1</sup>H-Signal (verstärkte <sup>1</sup>H-Signale) = 7-H (NH, 8-H), 10-H (9-H), NH (7-H).- C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O (186.2) Ber. C 58.1 H 3.25 N 30.1 Gef. C 58.0 H 3.27 N 30.0.

*5,6-Dihydro-5-oxo[1,2,4]triazolo[1,5-c]chinazolin-2-carbonsäureamid (15)*

0.57 g (2.5 mmol) **11** werden in 30 ml Ethanol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert und der Rückstand i. Vak. über Blaugel getrocknet. Ausb. 0.45 g (79%), weiße Kristalle, Schmp. > 360°C (Zersetzung) (Lit.<sup>1b</sup>): bis 330°C nicht geschmolzen).- IR:  $\bar{\nu}$  = 3495; 3395; 3170 (NH, NH<sub>2</sub>); 2945 (CH); 1755 (C=O); 1705 (C=O).- <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.43 (t, J = 8 Hz, 1H, 9-H), 7.47 (d, J = 8.5 Hz, 1H, 7-H), 7.73 (t, J = 8 Hz, 1H, 8-H), 7.89 (mc, 1H, NH<sub>2</sub>), 8.18 (d, J = 8 Hz, 1H, 10-H), 8.23 (mc, 1H, NH<sub>2</sub>), 12.42 (s, 1H, NH); NOE: gesättigtes <sup>1</sup>H-Signal (verstärkte <sup>1</sup>H-Signale) = 7-H (8-H, NH), 10-H (9-H), NH (7-H).- C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (229.2) Ber. C 52.4 H 3.08 N 30.6 Gef. C 52.4 H 3.05 N 30.6.

*2-Phenyl[1,2,4]triazolo[1,5-c]chinazolin-5(6H)-on (16)*

0.56 g (2 mmol) **12** werden 2 h in 30 ml Ethanol unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird fast völlig am Rotationsverdampfer entfernt; die

Substanz kristallisiert langsam bei Raumtemp. aus. Die Kristalle werden 5 h bei 150°C i. Ölpumpenvak. über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet. Ausb. 0.46 g (86%), weiße Kristalle, Schmp. 316-318°C (Lit.<sup>1b,1d</sup>): 316-318°C, Lit.<sup>11</sup>): 310 bis 312°C).- IR:  $\bar{\nu}$  = 3235 (NH); 2925 (CH); 1730 (C=O).- <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.43 (t, J = 7.5 Hz, 1H arom.), 7.47 (d, J = 8 Hz, 1H, 7-H), 7.55-7.61 (m, 3H arom.), 7.72 (t, J = 8 Hz, 1H arom.), 8.24 (d, J = 7.5 Hz, 3H arom.), 12.34 (s, 1H, NH); NOE: gesättigtes <sup>1</sup>H-Signal (verstärktes <sup>1</sup>H-Signal) = NH (7-H).- C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O · 1/3 H<sub>2</sub>O (262.27 · 1/3 18.02) Ber. C 67.2 H 4.01 N 20.9 Gef. C 67.2 H 3.83 N 20.7.

*2-Phenylimidazo[1,2-c]chinazolin-5(6H)-on (17)*

0.10 g (0.36 mmol) **13** werden in 30 ml Ethanol und 7.5 ml konz. Ammoniak 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer entfernt, und der Rückstand wird aus wenig Ethanol umkristallisiert. Die Substanz wird 10 h bei 150°C i. Ölpumpenvak. über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet. Ausb. 0.06 g (63%), feine, weiße Nadeln, Schmp. 293-295°C (Lit.<sup>1b</sup>): 295°C).- IR:  $\bar{\nu}$  = 3200 (NH); 3050; 2925 (CH); 1715 (C=O).- <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.36 (t, J = 7.5 Hz, 2H arom.), 7.40 (d, J = 8 Hz, 1H, 7-H), 7.46 (t, J = 7.5 Hz, 2H arom.), 7.58 (t, J = 7.5 Hz, 1H arom.), 8.06 (d, J = 8 Hz, 2H arom.), 8.22 (d, J = 8 Hz, 1H arom.), 8.41 (s, 1H, 3-H), 12.02 (s, 1H, NH); NOE: gesättigtes <sup>1</sup>H-Signal (verstärktes <sup>1</sup>H-Signal) = NH (7-H).- C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O · 1/4 H<sub>2</sub>O (261.3 · 1/4 18.0) Ber. C 72.3 H 4.36 N 15.8 Gef. C 72.3 H 4.12 N 15.8.

## Literatur

- 1a H. Klein, *Dissertation*, TU-Braunschweig, 1987.
- 1b H. Kahnert, *Dissertation*, TU-Braunschweig, 1990.
- 1c H. Klein, G. Zinner, *Chem. Ztg.* **1987**, *111*, 373-374.
- 1d G. Zinner, H. Klein, H. Kahnert, *Chem. Ztg.* **1987**, *111*, 341-343.
- 1e A. Thom, *Dissertation*, TU-Braunschweig, 1992.
- 2a A. Thom, G. Zinner, *Abh. Braunschw. Wiss. Ges.* **1992**, *43*, 77-101.
- 2b A. Thom (Vortragsreferat mit G. Zinner), *Pharm. Unserer Zeit* **1991**, *20*, 132.
- 3 M. Ohoka, S. Yanagida, S. Komori, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3030-3032.
- 4 H. Friebohn, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 1. Aufl., VCH Weinheim, **1988**, S. 241-243.
- 5 G. Zinner, H. Grigat, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **1986**, *319*, 1037-1043.
- 6 E. Pretsch, T. Clerk, J. Seibel, W. Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, 3. Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, **1986**, H150.
- 7 C. Bischoff, E. Schröder, *J. Prakt. Chem.* **1989**, *331*, 537-539.
- 8 E.P. Papadopoulos, *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, *17*, 1553-1558.
- 9 E.P. Papadopoulos, *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 515-518.
- 10 D. Sicker, F. Fiebig, G. Mann, Karl-Marx-Universität, Leipzig, Ger. (East) DD 263.756, **1989**; *Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 194321j.
- 11 J.E. Francis, K.O. Gelotte (Ciba-Geigy A.-G.), Eur. Pat. Appl. EP 181.282, **1986** (lag im Original vor); *Chem. Abstr.* **1986**, *105*, 153069r.

[Ph195]