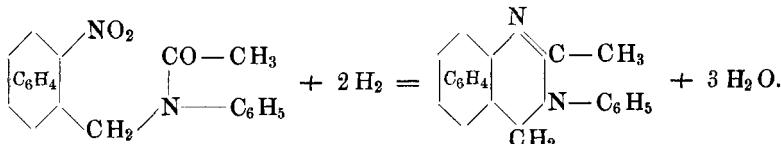


**494. C. Paal und Fr. Krecke: Ueber das Methylphenyl-dihydrochinazolin und seine Derivate.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. October.)

Wie wir in unserer ersten Mittheilung<sup>1)</sup> gezeigt haben, entsteht aus *o*-Nitrobenzylacetanilid durch Reduction mit Zinn und Salzsäure das 2-Methyl-3(*n*)-phenyldihydrochinazolin:



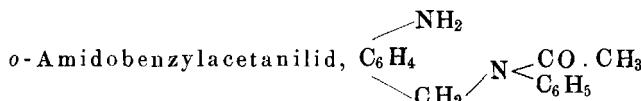
Die Reaction verläuft demnach ebenso wie beim *o*-Nitrobenzyl-formanilid und beim *o*-Nitrobenzyl-*o*- und *p*-formotoluid, die nach Versuchen von M. Busch und dem Einen von uns<sup>2)</sup> in Phenyl- resp. *o*- und *p*-Tolyldihydrochinazolin übergehen.

Im Gegensatz zu diesen *o*-Nitrobenzylverbindungen liefern *o*-Nitrobenzylacetoluidin und *o*-Nitrobenzylbenzoylanilin von Lellmann und Stichel<sup>3)</sup> bei der Reduction keine Chinazolinderivate.

Söderbaum und Widman<sup>4)</sup> haben gezeigt, dass ersterer Körper unter Abspaltung der Acetylgruppe zu *o*-Amidobenzyl-*p*-toluid, letzterer zu *o*-Amidobenzylbenzanilid reducirt wird. Ringschliessungen finden also in diesen Fällen auffallender Weise nicht statt. Die Richtigkeit der Beobachtungen der beiden schwedischen Chemiker ist in neuester Zeit auch von Lellmann<sup>5)</sup> bestätigt worden.

Das von uns dargestellte *o*-Nitrobenzylacetanilid unterscheidet sich demnach von den beiden ganz analog constituirten Lellmann'schen Verbindungen durch seine Fähigkeit zur Chinazolinbildung.

Im weiteren Verlauf unserer Untersuchung hat sich ergeben, dass auch bei der Reduction des *o*-Nitrobenzylacetanilids die Reaction, allerdings nur zum kleineren Theil, in derselben Art verläuft, wie bei den Lellmann'schen Basen. In der Mutterlauge vom auskristallisierten Zinndoppelsalz des Methylphenyldihydrochinazolins fanden wir nämlich eine Base, die sich bei näherer Untersuchung als



herausstellte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2634.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 2683.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 1604.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXIII, 2187.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XXIV, 718.

Ehe eine Analyse desselben vorlag, hielten wir den Körper für das tetrahydrierte Chinazolinderivat. Unsere in der ersten Mittheilung (Seite 2638) gemachte Angabe, dass bei der Reduction ein Ueberschuss von Zinn zu vermeiden sei, muss deshalb dahin berichtigt werden, dass es vollständig belanglos ist, ob mit berechneten Mengen oder mit einem Ueberschuss des Metalls operirt wird, weil die Bildung der erwähnten Amidobase unter keinen Umständen ganz vermieden werden kann. Die Tetrahydrobase entsteht dagegen auf diesem Wege überhaupt nicht. Wir konnten dieselbe nur durch Reduction des Dihydrochinazolinderivates mit metallischem Natrium und Alkohol erhalten (s. u.).

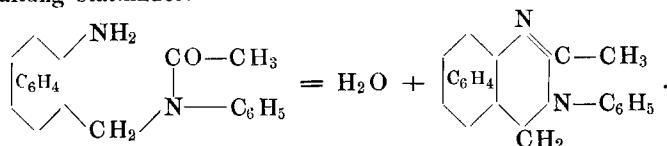
Da das *o*-Amidobenzylacetanilid bei Anwendung von Zinn und Salzsäure stets nur in untergeordneter Menge auftrat, versuchten wir, es durch einen weniger energischen Reductionsprozess in besserer Ausbeute zu erhalten.

Wir wählten die Methode, welche Söderbaum und Widman (loc. cit.) die glatte Ueberführung der Lellmann'schen Verbindungen in die entsprechenden amidobenzylirten Basen gestattete, — Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure bei einer  $30^{\circ}$  nicht überschreitenden Temperatur. Aber auch in diesem Fall entstand wieder die Chinazolinbase, die wir als salzaures Salz isolierten.

Ja, die Ausbeute war sogar noch besser als bei Anwendung von Zinn und Salzsäure. Auch in den letzten Mutterlaugen konnte *o*-Amidobenzylacetanilid nicht nachgewiesen werden, obwohl es in Form der freien Base, wie auch als Chlorhydrat gut krystallisiert und daher nicht schwierig zu fassen ist. Auch die Annahme, dass die Amidobase wohl intermediär entstanden sei, aber bei der Behandlung mit Salzsäure Wasser abgespalten habe, ist nicht statthaft, da das salzaure *o*-Amidobenzylacetanilid sowohl in Lösung als auch in festem Zustande durchaus beständig ist.

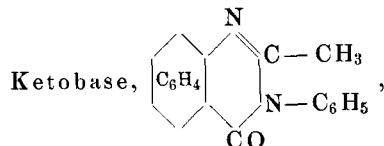
Die Ursache des verschiedenen Verhaltens des *o*-Nitrobenzylacetanilids und der so nahe verwandten Lellmann'schen Verbindungen kann demnach auch nicht in der Verschiedenheit der angewandten Reductionsmethoden liegen, wie von uns früher (loc. cit.) vermutungsweise geäussert wurde. Aus unseren Versuchen geht hervor, dass scheinbar geringfügige Unterschiede in der Constitution, die bei vielen Reaktionen garnicht zum Vorschein kommen, in gewissen Fällen den Verlauf eines chemischen Prozesses in hohem Maasse zu beeinflussen vermögen.

Die Ueberführung des *o*-Amidobenzylacetanilids in das Chinazolinderivat gelingt leicht und glatt durch Destillation, wobei Wasserabspaltung stattfindet:

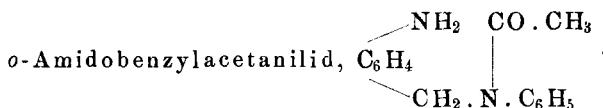


Zweifellos werden sich auf diesem Wege auch aus dem *o*-Amido-benzylacetoluid und *o*-Amidobenzylbenzanilid Lellmann's die entsprechenden Chinazoline darstellen lassen.

Schliesslich haben wir auch das Verhalten des Methylphenyldihydrochinazolins bei der Oxydation untersucht. Es hat sich ergeben, dass in der ersten Phase, wie bei den von M. Busch und dem Einen von uns dargestellten Chinazolinen (loc. cit.), eine



entsteht. Geht die Reaction weiter, so wird auch die Methylgruppe zu Carboxyl oxydiert. Die so entstandene Ketosäure ist aber in freiem Zustande unbeständig, sie spaltet Kohlendioxyd ab, wobei sich Phenylketodihydrochinazolin bildet, das von Busch und Paal schon früher auf anderem Wege durch Oxydation des Phenylhydrochinazolins erhalten wurde.



Wird *o*-Nitrobenzylacetanilid in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure reducirt, so krystallisiert, wie schon in unserer ersten Mittheilung angegeben, das Zinndoppelsalz des Methylphenyldihydrochinazolins nach einiger Zeit fast vollständig aus. Im Filtrat davon findet sich *o*-Amidobenzylacetanilid ebenfalls als Zinndoppelsalz, das aber sowohl in Wasser als Alkohol sehr leicht löslich ist und erst nach langer Zeit und dann auch meist unvollständig auskrystallisiert. Zur Darstellung der freien Base wurde das Zinn aus der heissen, mit Wasser verdünnten Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abdampfen des Aethers krystallinisch erstarrte Rückstand wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Hat man das Zinnsalz in fester Form, so lässt sich zur Isolirung der Base mit Vortheil auch die Zerlegung des Doppelsalzes mit gelbem Schwefelammon und nachfolgende Extraction des unlöslichen gut ausgewaschenen Rückstandes mit Alkohol anwenden.

Die auf die eine oder andere Art dargestellte Verbindung stellt in reinem Zustande weisse, glänzende, zugespitzte Prismen vom Schmp. 126—127° dar, die sich leicht in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigäther und Eisessig, mässig in Aether, ziemlich schwer in Ligroïn und heissem Wasser lösen. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet sich die Base in weissen, glänzenden Blättern ab.

Die Ausbeute ist eine sehr schwankende, im besten Falle beträgt sie  $\frac{1}{3}$  der theoretischen Menge.

- I. 0.1715 g Substanz gaben 0.4699 g Kohlensäure.
- II. 0.1586 g Substanz gaben 0.4341 g Kohlensäure und 0.1016 g Wasser.
- III. 0.1346 g Substanz gaben 14 ccm Stickstoff bei Temp. =  $16^{\circ}$  und Barom. = 736 mm.

	Gefunden			Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O
	I.	II.	III.	
C	74.72	74.65	—	75.00 pCt.
H	—	7.12	—	6.66 »
N	—	—	11.73	11.66 »

Oxydationsmittel wirken auf das *o*-Amidobenzylacetanilid in ziemlich complicirter Weise ein. Die Base wurde in stark verdünnter Kalilauge suspendirt, auf  $100^{\circ}$  erwärmt und in kleinen Anteilen eine wässerige Lösung von Kaliumpermanganat zugesetzt, bis dieselbe nur mehr langsam entfärbt wurde. Destillirt man nun im Wasserdampfstrom, so geht in geringer Menge ein rothes Oel über, das in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Dasselbe wurde durch seine auffallenden chemischen und physikalischen Eigenschaften und durch die Analyse als Azobenzol erkannt.

- I. 0.155 g Substanz gaben 21.5 ccm Stickstoff bei Temp. =  $19^{\circ}$  und Barom. = 729 mm.
- II. 0.1765 g Substanz gaben 25 ccm Stickstoff bei Temp. =  $19^{\circ}$  und Barom. = 728 mm.

	Gefunden		Berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>2</sub>
	I.	II.	
N	15.28	15.58	15.88 pCt.

Die alkalische Lösung, welche das Hauptproduct der Oxydation enthält, wurde vom ausgeschiedenen Braunstein, der frei von organischer Substanz ist, abfiltrirt, eingeengt und nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert. Es fällt eine krystallinische Substanz aus, die sich in heissem Wasser löst und daraus in gelblichen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt  $178^{\circ}$  anschiesst. Die Verbindung ist schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Eisessig, Essigäther, concentrirter Salzsäure und ätzenden und kohlensauren Alkalien. Aus Essigäther krystallisiert sie in gut ausgebildeten, gekreuzten Nadeln. Der Analyse zufolge besitzt die Säure einen auffallend geringen Stickstoffgehalt. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, ihre chemische Natur festzustellen.

- I. 0.1862 g Substanz gaben 0.4146 g Kohlensäure und 0.0936 g Wasser.
- II. 0.2789 g Substanz gaben 14.5 ccm Stickstoff bei Temp. =  $15^{\circ}$  und Barom. = 728 mm.
- III. 0.2266 g Substanz gaben 12.5 ccm Stickstoff bei Temp. =  $17^{\circ}$  und Barom. = 731 mm.

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	60.72	—	— pCt.
H	5.58	—	»
N	—	5.83	6.15 »

Das *o*-Amidobenzylacetanilid verbindet sich sowohl mit Mineral-säuren als auch mit stärkeren organischen Säuren zu gut krystallisienden Salzen, die sich, längere Zeit der Luft ausgesetzt, meist grün färben und bei längerem Erhitzen in saurer Lösung leicht verharzen.

Das salzaure Salz,  $C_{15}H_{16}N_2O \cdot HCl$ , erhielten wir aus der Lösung des Zinndoppelsalzes nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff durch vorsichtiges Einengen. Die Ausbeute ist aber in diesem Falle keine beträchtliche, da immer ein Theil des Salzes sich unter Dunkelfärbung zersetzt. Vortheilhafter stellt man es aus der concentrirten alkoholischen Lösung der freien Base durch Versetzen mit wenig concentrirter Salzsäure und Aether dar. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisiert in weissen, bei  $170^{\circ}$  schmelzenden Nadeln.

0.3142 g Substanz gaben 0.1588 g Chlorsilber.

Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O \cdot HCl$
HCl 12.85	13.20 pCt.

Das Zinndoppelsalz,  $C_{15}H_{16}N_2O \cdot HCl \cdot SnCl_2$ , ist, wie erwähnt, leicht löslich in Wasser und Alkohol und nur schwierig zum Krystallisiren zu bringen. Es schmilzt unscharf zwischen  $110 - 115^{\circ}$ .

Das saure Sulfat,  $C_{15}H_{16}N_2O \cdot H_2SO_4$ , entsteht durch Mischen der alkoholischen Lösung der Base mit concentrirter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss. Es krystallisiert in farblosen, rosettenförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzpunkt  $163^{\circ}$ , die sich leicht in Wasser lösen und sich beim Aufbewahren nach einiger Zeit oberflächlich grün färben.

Die Base liefert ferner ein krystallisirendes Oxalat und Pikrat, die sich beide leicht in Wasser und Alkohol lösen.



*o*-Amidobenzylacetanilid wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht und das Reactionsproduct nach dem Erkalten mit verdünnter Sodalösung behandelt. Die neue Acetylverbindung scheidet sich theils als krystallinisch erstarrendes Oel, theils in Form weisser, länglicher Blättchen ab. Aus verdünntem Alkohol krystalli-

sirt der Körper in vierseitigen Täfelchen vom Schmp. 121°, die sich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in verdünnten Mineralsäuren leicht, in Wasser sehr schwer lösen.

0.2328 g Substanz gaben 0.6168 g Kohlensäure und 0.138 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
C	72.25	72.34 pCt.
H	6.58	6.36 »

### 2-Methyl-3-(n)-phenyldihydrochinazolin, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>.

Ueber die Darstellung dieser Base aus *o*-Nitrobenzylacetanilid durch Reduction mit Zinn und Salzsäure ist schon früher (loc. cit.) berichtet worden. Noch günstiger gestaltet sich die Ausbeute, wenn man die Nitroverbindung in essigsaurer Lösung unter Kühlung mit Zinkstaub reducirt. Die vom überschüssigen Zink abfiltrirte Lösung wird mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge übersättigt und die Base mit Aether ausgeschüttelt. Zur Reinigung wurde sie in das schon in der ersten Mittheilung beschriebene, in Wasser schwerlösliche Chlorhydrat übergeführt. In den letzten Mutterlaugen bleibt eine kleine Menge eines gefärbten, schlecht krystallisirenden Salzes, aus welchem eine halbfeste Base gewonnen wurde, die sich aber weder mit dem Chinazolinderivat noch mit dem erwarteten *o*-Amidobenzylacetanilid identificiren liess.

Eine andere Bildungsweise des Methylphenyldihydrochinazolins fanden wir in der Destillation des *o*-Amidobenzylacetanilids, das dabei, wie schon Eingangs erwähnt, unter Wasserabspaltung glatt in jenes übergeht. Arbeitet man mit kleinen Mengen (einige Gramm), so destillirt fast Alles unzersetzt bei 345—346° über. Es ist das der Siedepunkt der Chinazolinbase. Bei Verarbeitung grösserer Quantitäten empfiehlt es sich, die Destillation im luftverdünnten Raum vorzunehmen.

In der früheren Mittheilung haben wir den Schmelzpunkt der nicht destillirten Base zu 58—60° angegeben. Als wir die destillirte Substanz in das salzaure Salz überführten und aus diesem nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser wieder die freie Base darstellten, zeigte dieselbe den beträchtlich höheren Schmelzpunkt 80—82°, der sich auch nach nochmaliger Wiederholung der Procedur nicht mehr änderte.

0.1828 g Substanz gaben 20.5 ccm Stickstoff bei Temp. 18° und Barom. 737 mm.

	Gefunden	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>
N	12.55	12.61 pCt.

Das Zinndoppelsalz, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. HCl . SnCl<sub>2</sub>, haben wir ebenfalls schon früher kurz erwähnt (loc. cit.). Wir erhielten es bei der Reduction des *o*-Nitrobenzylacetanilids mit Zinn und Salzsäure.

In der Folge stellten wir es auch aus dem Chlorhydrat der Base und Zinnchlorür dar.

1.4314 g Substanz gaben 0.4784 g Zinnoxyd.

0.2818 g Substanz gaben 0.2688 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2SnCl_3$
Sn	26.29	26.36 pCt.
Cl	23.59	23.79 »

Das saure Sulfat,  $C_{15}H_{14}N_2 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$ , entsteht auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss zur alkoholischen Lösung der Base als krystallinischer Niederschlag, dessen vollständige Ausfällung durch Hinzufügen von wenig Aether bewirkt wird. Das Salz krystallisiert aus wenig Wasser, in dem es sich leicht löst, in farblosen, zugespitzten, in einander verwachsenen Prismen, welche ein Moleköl Krystallwasser enthalten, das jedoch nur locker gebunden ist und schon beim Liegen im Exsiccatore entweicht. Der Schmelzpunkt des wasserhaltigen Salzes liegt bei  $78^{\circ}$ , der des wasserfreien bei  $201^{\circ}$ .

0.4521 g Substanz = 0.0246 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$
$H_2O$	5.44	5.32 pCt.

1.1448 g Substanz (wasserfrei) gaben 0.81 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2 \cdot H_2SO_4$
S	9.71	9.46 pCt.

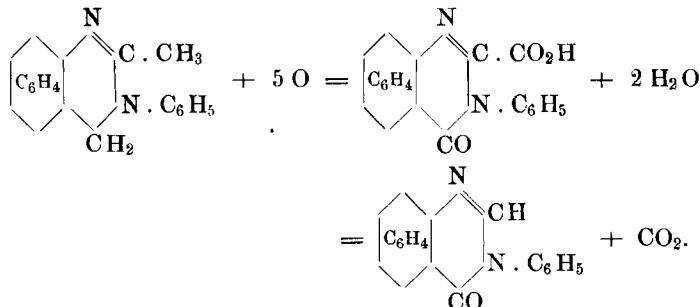
#### Oxydation der Chinazolinbase.

10 g Methylphenyldihydrochinazolin wurden in 500 g heißer, 1 procentiger, wässriger Kalilauge suspendirt und unter zeitweiligem Schütteln portionsweise eine Lösung von 30 g Kaliumpermanganat in  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser eingetragen. Die Mischung wurde bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade erhitzt. Die vom Braunstein niederschlagende abfiltrirte alkalische Lösung gab nach dem Einengen auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure einen flockig krystallinischen Niederschlag einer basischen Säure, die sich frisch gefällt sowohl in Salzsäure als auch in ätzendem und kohlensaurem Alkali vollkommen klar auflöst. Diese Säure ist jedoch äusserst zersetzbär Natur. Schon nach kurzem Liegen und auch beim Versuche, sie umzukristallisiren, verliert sie ihre Löslichkeit in Alkali, wobei sie sich in Kohlensäure und eine schwache, gut krystallisirende Base spaltet. Letztere krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schwach gelblich gefärbten, flachen Nadeln, die bei  $139^{\circ}$  schmelzen und unzersetzt destillieren.

Der Körper erwies sich in jeder Hinsicht identisch mit dem von M. Busch und dem Einen von uns (loc. cit.) durch Oxydation des Phenylhydrochinazolins dargestellten

*3(n)-Phenyl-4-ketodihydrochinazolin*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O.

Die leicht zersetzbare Säure, aus welcher die Ketobase entstanden ist, muss daher als *3(n)-Phenyl-4-ketodihydrochinazolin-2-carbonsäure* aufgefasst werden. Der Oxydationsprozess lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



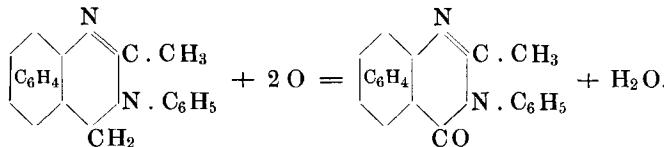
Die Analyse der Ketobase gab die für die Formel C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O verlangten Zahlen:

- I. 0.1508 g Substanz gaben 0.4171 g Kohlensäure und 0.07 g Wasser.
- II. 0.1717 g Substanz gaben 0.4744 g Kohlensäure und 0.0718 g Wasser.
- III. 0.1196 g Substanz gaben 13.3 ccm Stickstoff bei Temp. 12° und Barom. 734 mm.

	Gefunden			Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O
	I.	II.	III.	
C	75.43	75.35	—	75.67 pCt.
H	5.15	4.64	—	4.50 »
N	—	—	12.45	12.61 »

Ein weiteres Oxydationsprodukt des Methylphenyldihydrochinazolins fand sich im Braunstein niederschlage, dem es durch Auskochen mit Alkohol entzogen wird. Die Untersuchung dieser Substanz ergab, dass in derselben das erste Product der Oxydation, das

*2-Methyl-3(n)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O, vorliegt. Die Entstehung dieser der vorstehend beschriebenen analog constituirten Ketobase wird durch folgende Gleichung versinnbildlicht:



Behufs Isolirung dampft man den alkoholischen Extract vom Manganniederschlage auf ein kleines Volum ein, worauf sich die neue Base in reichlicher Menge in Form gelber Nadeln ausscheidet, die durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Wir er-

hielten so gelbliche, lange Prismen, die sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroin, sehr schwer in heissem Wasser lösen und bei  $143^{\circ}$  schmelzen. In kaustischem und kohlensaurem Alkali sind sie unlöslich.

- I. 0.1596 g Substanz gaben 0.445 g Kohlensäure und 0.08 g Wasser.
- II. 0.15 g Substanz gaben 0.422 g Kohlensäure und 0.073 g Wasser.
- III. 0.2352 g Substanz gaben 24 cem Stickstoff bei Temp.  $14^{\circ}$  und Barom. 736 mm.

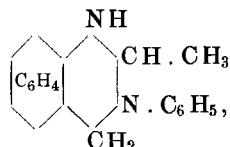
	I.	Gefunden	III.	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O
C	76.04	76.72	—	76.27 pCt.
H	5.57	5.40	—	5.08 »
N	—	—	11.62	11.86 »

Uebergiesst man die Ketobase mit concentrirter Salzsäure, so werden die Krystalle weiss, wobei sich das hochschmelzende Chlorhydrat bildet. Beim Erhitzen löst es sich in der Säure auf und krystallisiert beim Erkalten in weissen, glänzenden, zu Büscheln vereinigten, flachen Nadeln, die durch Wasser dissociirt werden.

#### Reduction des Methylphenyldihydrochinazolins.

Die Base wird durch Reductionsmittel nur schwierig angegriffen. Zinn und Salzsäure verändern sie nicht. Aus diesem Grunde ist es auch gleichgültig, ob bei der Reduction des *o*-Nitrobenzylacetanilids das Zinn im Ueberschuss angewandt wird oder nicht. Es ist uns nicht gelungen, jemals eine höher hydrirte Base neben dem Dihydrochinazolin und *o*-Amidobenzylacetanilid nachzuweisen. Dagegen führt die Reduction mit metallischem Natrium und Alkohol zum Ziel. Aber auch in diesem Falle verläuft der Reductionsprocess nur dann glatt, wenn ein grosser Ueberschuss von Natrium auf die concentrirte, heisse, alkoholische Lösung der Base einwirkt (10 Theile Natrium auf 3 Theile Base). Das

2-Methyl-3(*n*)-phenyltetrahydrochinazolin,



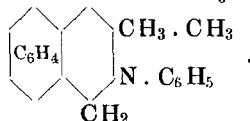
fällt beim Verdünnen der Reductionsmasse mit Wasser in feinen, verfilzten Nadeln oder als rasch krystallinisch erstarrendes Oel aus, das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wird. Man erhält so weisse, bei  $94-95^{\circ}$  schmelzende, flache Nadeln, die sich nicht in Wasser, leicht in Mineralsäuren und den meisten organischen Lösungsmitteln lösen.

0.1755 g Substanz gaben 0.5172 g Kohlensäure und 0.1178 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>
C	80.37	80.35 pCt.
H	7.45	7.14 >

Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit concentrirter Salzsäure und Aether, so krystallisiert das ziemlich leicht zersetzbare salzaure Salz in kleinen, krystallinischen Körnchen aus. Das Oxalat lässt sich darstellen durch Verdunsten der mit überschüssiger Oxalsäure versetzten alkoholischen Lösung der Base und Waschen des krystallinischen Rückstandes mit Aether, welcher nur die nicht gebundene Oxalsäure löst.

1(*n*)-Acetyl-2-methyl-3(*n*)-phenyltetrahydrochinazolin,



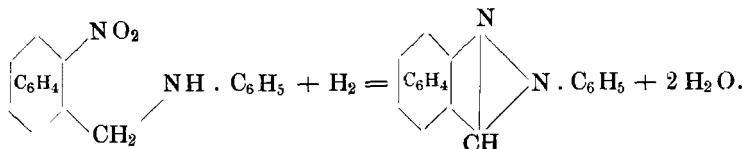
erhielten wir durch Erhitzen der Tetrahydrobase mit Essigsäureanhydrid. In der Folge zeigte es sich, dass sich die Acetylierung auch schon nach kurzem Stehen der Mischung bei Zimmertemperatur vollzieht. Zur Zerstörung des unangegriffenen Anhydrids wurde die Masse mit verdünnter Sodalösung behandelt. Die Acetylverbindung bleibt hierbei als krystallinisch werdendes Öl zurück. Sie wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Farblose, rautenförmige Blättchen vom Schmelzpunkt 120.5°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln.

### 595. C. Paal: Zur Kenntniss der Indazole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. October.)

Kürzlich habe ich über eine neue Synthese von Indazolderivaten berichtet<sup>1)</sup>, welche bei der Reduction *o*-nitrobenzylirter, aromatischer Amine durch Zinn und Salzsäure entstehen. So bildet sich z. B. aus *o*-Nitrobenzylauolin Phenylindazol:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 959.