

zusammengegossen und mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, nach Stadeler's Vorschrift für Aldehyddarstellung, oxydirt. Das acetonhaltige Destillat zeigte in der besten Weise die oben erwähnten Reactionen auf Aceton.

Damit, glaube ich, ist es bewiesen, dass Trimethylen beim Erhitzen in Propylen übergeht. Dabei ist als selbstverständlich angenommen, dass Trimethylen bei der Absorption durch Schwefelsäure und bei der darauf folgenden Behandlung keinen Isopropylalkohol giebt, sowie, dass Propylalkohol bei der Oxydation kein Aceton liefert. Der Uebergang des Trimethylens in Propylen ist dem Uebergange der Maleinsäure in Fumarsäure analog. In beiden Fällen ist der Uebergang von Wärmeentwicklung begleitet — von 7.7 Calorien im ersten Falle und von 13 Calorien im zweiten.

Odessa. Chemisches Laboratorium der Neurussischen Universität,

^{16.}
28. April 1896.

234. S. Gabriel und R. Stelzner: Zur Kenntniss der Chinazolinverbindungen.

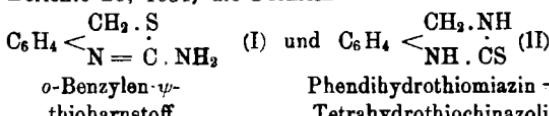
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor kurzer Zeit¹⁾) haben S. Gabriel und Th. Posner gezeigt, dass sich *o*-Amidobenzylalkohol mit Leichtigkeit in *o*-Amidobenzylchlorid resp. -bromid verwandeln lässt, dass diese Halogenverbindungen gleich anderen halogenisierten Aminen durch grosse Reactionsfähigkeit ausgezeichnet sind und beispielsweise für die Darstellung der noch wenig untersuchten Abkömmlinge des Phenpentoxazols und Phenpenthiazols²⁾ verwendet werden können:

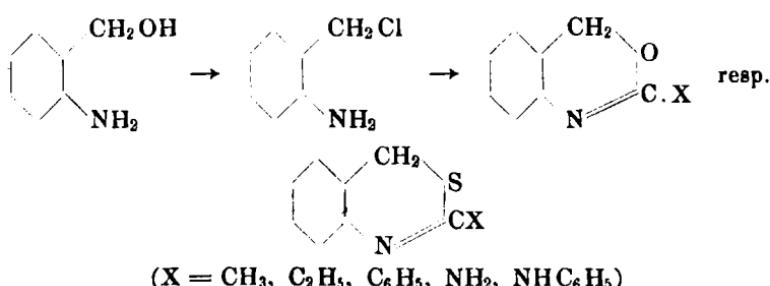
¹⁾ Diese Berichte 27, 3509; 28, 1029.

²⁾ Für die aus *o*-Amidobenzylchlorid-chlorhydrat und Schwefelbarnstoff erhältliche Verbindung C₈H₈N₂S vom Schmp. 136—137° sind in der früheren Arbeit (diese Berichte 28, 1031) die Formeln



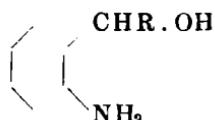
zunächst in Betracht gezogen und alsdann die Formel I nachgewiesen worden. Ich bemerke nachträglich, dass die Formel II im vorliegenden Fall auch deswegen auszuschliessen ist, weil der ihr entsprechende Körper nach Busch (diese Berichte 25, 2860) bei 210—212° schmilzt, also von der fraglichen Substanz verschieden ist.

S. Gabriel.



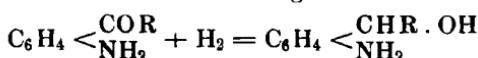
Auch direct aus dem *o*-Amidobenzylalkohol werden nach Söderbaum und Widman¹⁾ sowie Paal²⁾ Körper von der angegebenen heterocyclischen Constitution erhalten.

Der Plan der vorliegenden Untersuchung war nun, Abkömmlinge des *o*-Amidobenzylalkohols von der Formel



herzustellen und zu prüfen, inwieweit sie die Reactionen des Amidobenzylalkohols theilen.

Körper der angegebenen allgemeinen Formel, in welcher R einen Kohlenwasserstoffrest bedeuten soll, müssen sich durch Reduction aus *o*-Amidoketonen nach der Gleichung



bereiten lassen.

Wir haben unsere Versuche zunächst mit dem *o*-Amidobenzophenon durchgeführt, welches wir mit Leichtigkeit zu *o*-Amidobenzhydrol NH₂.C₆H₄.CH(OH).C₆H₅ reduciren konnten.

Trotz ähnlicher Constitution unterscheidet sich dieses Hydrol durchaus von dem *o*-Amidobenzylalkohol: während das Chlorhydrat des letzteren mit Rhodankalium nur einen amorphen, nicht charakterisirbaren Körper ergiebt³⁾, erhielten wir unter gleichen Bedingungen aus dem *o*-Amidobenzhydrol ein schön krystallisirendes Phenyltetrahydrothiochinazolin; während andererseits salzsaurer *o*-Amidobenzylalkohol sich mit Kaliumcyanat leicht zu Oxytolylharnstoff umsetzt⁴⁾, wird unter denselben Bedingungen das *o*-Amidobenzhydrol nicht verändert, liefert also gegen die Erwartung nicht den zugehörigen Harnstoff HO.CH(C₆H₅).C₆H₄.NH.CO NH₂; dagegen gelingt es eine Verbindung, welche um ein Molekül Wasser ärmer ist als jener Harnstoff

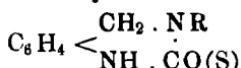
¹⁾ Diese Berichte 22, 2938.

²⁾ Diese Berichte 27, 2420.

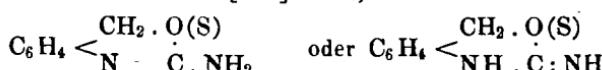
³⁾ Söderbaum und Widman, diese Berichte 22, 2938—2939.

⁴⁾ Ebenda, 22, 1668.

durch Zusammenschmelzen von *o*-Amidobenzhydrol mit Carbamid zu erzeugen; dies Anhydroproduct hat sich als Chinazolinderivat, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \\ \text{NH} - \text{CO} \end{matrix}$ erwiesen, während die aus den Harnstoff-derivaten des *o*-Amidobenzylalkohols hervorgehenden Anhydrokörper nach Paal und Vanvolxem¹⁾ nicht in die Reihe der Keto-[Thio]-tetrahydrochinzoline (= Phendihydroaci- und -thiomiazine)



gehören, sondern zu den Derivaten des *o*-Benzyl- ψ -[thio]-harnstoffs (= Amido- oder Imidocum-[othi]-azons)



zu zählen sind.

Im Anschluss an diese Versuche haben wir das früher²⁾ beschriebene, aus *o*-Amidobenzaldehyd und Harnstoff bereitete Chinazolon $\text{CH} : \text{N}$ $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix}$ in sauerstofffreie Chinazolinderivate verwandelt und es mit der seit langem bekannten isomeren Verbindung $\text{CO} \cdot \text{NH}$ $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{N} : \text{CH} \end{matrix}$ verglichen.

Unsere Absicht, von dem einen oder anderen dieser Isomeren zum noch unbekannten³⁾ einfachsten Chinazolin zu gelangen, konnten wir nicht verwirklichen, da die Reactionen nach anderer Richtung verliefen.

Ebenso wenig gelang es uns, aus dem 4-Phenylchinazolon $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{N}$ $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{HN} - \text{CO} \end{matrix}$, welches wir analog dem Chinazolon und zwar aus *o*-Amidobenzophenon erhielten, das zugehörige 4-Phenyl-chinazolin zu bereiten: es bildete sich statt seiner die Dihydrobase $\text{CH} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}$ $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{N} = \text{CH} \end{matrix}$, welche wir auch auf anderem Wege darzustellen vermochten.

Im Nachfolgenden sind die experimentellen Einzelheiten unserer Versuche mitgetheilt.

I. Darstellung des *o*-Amidobenzophenons.

Das genannte Amidoketon wird nach Geigy und Köniigs⁴⁾ durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung hergestellt,

¹⁾ Diese Berichte 27, 2413.

²⁾ Gabriel und Posner, diese Berichte 28, 1037.

³⁾ Bischler, diese Berichte 28, 290.

⁴⁾ Diese Berichte 18, 2403.

welche man nach denselben Autoren durch Oxydation des *o*-Nitrodiphenylmethans bereitet.

Zur Gewinnung des *o*-Nitrodiphenylmethans, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bringt man nach Geigy und Königs 40 g Chloraluminium mit 20 g *o*-Nitrobenzylchlorid in 400 g Benzol zusammen und erhält etwa ebensoviel *o*-Nitrodiphenylmethan, als man *o*-Nitrobenzylchlorid angewandt.

Es lässt sich, wie wir fanden, annähernd die gleiche Ausbeute erzielen, wenn man statt des grossen Benzolüberschusses ein viel kleineres Volumen Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel anwendet.

Wir schütteten in eine Lösung von 20 g *o*-Nitrobenzylchlorid in 80 ccm trocknem Benzol und 100 ccm trocknem Schwefelkohlenstoff, die sich in einem Kolben mit Rückflusskübler befand, zunächst 20 g gepulvertes Chloraluminium (sublimirtes, käufliches von Kahlbaum) und fügten, als die Reaction durch gelindes Erwärmen in Gang gesetzt war und nach $\frac{1}{2}$ Stunde nachzulassen begann, noch 20 g desselben Aluminiumchlorids hinzu. Als die Entwicklung von Chlorwasserstoff wieder nachliess, wurde der Kolbeninhalt zum Sieden erhitzt und die Operation nach zwei Stunden — vom Eintragen der ersten Portion Chloraluminium an gerechnet — unterbrochen. Der Kolbeninhalt wurde unter Kühlung mit Leitungswasser ganz allmählich mit Wasser und Salzsäure versetzt und durchgeschüttelt, bis die zähe, schwarze Theermasse vom Boden und von den Wandungen des Kolbens verschwunden war. Die obere (Benzol-) Schicht wurde abgehoben, filtrirt, wobei nur Spuren eines schwarzen Harzes zurückblieben, und eingedampft; es hinterblieb rohes, rothgelb gefärbtes *o*-Nitrodiphenylmethan (18—22 g).

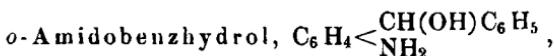
Dieses Rohproduct lässt sich, ohne dass man es zuvor durch Abblasen mit 160° heissem Dampf reinigt, nach der Vorschrift von Geigy und Königs mit Chromsäure und Eisessig zu *o*-Nitrobenzophenon (Ausbeute ca. 19 g, nach dem Umkristallisiren ca. 17 g) oxydiren.

Die Reduction des *o*-Nitrobenzophenons zum *o*-Aminobenzophenon vollzieht sich fast momentan, wenn man 20 g Nitrokörper in eine erhitzte Lösung von 70 g krystallisiertem Zinnchlorür in 100 ccm rauchender Salzsäure unter Umschwenken portionsweise einträgt, wobei der Körper unter freiwilligem lebhaften Aufkochen in Lösung geht. Die noch heisse Lösung erstarrt sehr bald zu einem gelblichen Krystallbrei, welcher aus dem Zinnchloriddoppelsalz des Amidoketons besteht; man röhrt ihn mit ca. 60 ccm starker Salzsäure an, saugt ihn ab und wäscht ihn mit ca. 15 prozentiger Salzsäure aus. Die heisse wässrige Lösung des Doppelsalzes giebt beim Uebersättigen mit Kali gelbe Oeltropfen, die bald erstarren (ca. 14 g) und durch

Umkristallisiren aus 96 prozentigem Alkohol reines *o*-Amidobenzophenon ergeben.

II. Reduction des *o*-Amidobenzophenons.

10 g *o*-Amidobenzophenon werden in einer lauwarmen Mischung von 150 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser gelöst und unter mässiger Kühlung allmäthlich mit 150 g 2½ prozentigem Natriumamalgam versetzt und durchgeschüttelt. Nach etwa einer Viertelstunde ist die anfangs gelbe Lösung völlig oder fast völlig farblos geworden. Man verjagt nun den Alkohol auf dem Wasserbade oder mit einem Dampfstrom, wobei sich ein farbloses Oel ausscheidet, das beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Die neue Substanz kristallisiert aus warmem Alkohol in farblosen, glasglänzenden, kurzen Prismen vom Schmp. 120° und besteht aus dem erwarteten



wie die folgenden Analysen des über Schwefelsäure getrockneten Körpers zeigen:

Analyse: Ber. für C₁₃H₁₃NO.

Procente: C 78.4, H 6.5, N 7.0.

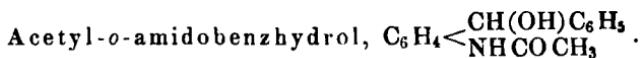
Gef. » » 78.6, 78.6, » 6.9, 6.6, » 7.4.

Die neue Verbindung wird beim längeren Erwärmen auf 100° zähe und klümperig. Sie löst sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, ferner leicht in verdünnten Säuren, z. B. in verdünnter Salzsäure; mit wenig rauchender Salzsäure verwandelt sie sich in eine ölige Masse, die auf weiteren Zusatz starker Salzsäure eine klare Lösung giebt. Diese trübt sich aber von der Oberfläche aus unter Abscheidung eines Oels, das durch mehr Säure wieder in Lösung geht; auch durch Zusatz von Wasser entsteht eine Trübung, die man durch Säure wieder in Lösung bringen kann.

Eine verdünnte Lösung der Substanz in der berechneten Menge Salzsäure trübt sich beim Erwärmen und verbreitet dabei einen Geruch nach Benzaldehyd; die Trübung verdichtet sich theils zu einer zähen, beim Erkalten spröden Masse, theils zu einem weissen Pulver; dies schmilzt unter heissem Alkohol zu einer zähen Masse und löst sich in heißer Essigsäure; von einer Analyse wurde Abstand genommen, da das Product nicht kristallinisch zu erhalten war. Beim Kochen einer Lösung des Amidobenzhydrols in überschüssiger verdünnter Salzsäure entweicht Benzaldehyd; die hinterbleibende Flüssigkeit giebt beim Eindampfen eine zähe, wasserlösliche Masse.

Salze des *o*-Amidobenzhydrols haben sich bis jetzt nicht isoliren lassen: die verdünnte salzaure Lösung giebt mit Pikrinsäure eine gelbliche, mit Chlorplatin eine graugelbliche Trübung und mit Chlorgold ein hellgelbes, später grünlichgelbes Oel.

Erwärmst man das Hydrol mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade fünf Minuten lang und giesst dann die Lösung in kochendes Wasser, so scheidet sich ein Oel aus, welches beim Erkalten erstarrt und aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 118° anschiesst; sie bestehen aus



Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$.

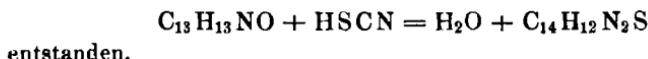
Procente: C 74.7, H 6.2.

Gef. " " 74.7, " 6.5.

1. *o*-Amidobenzhydrol und Rhodanwasserstoff¹⁾.

Das Amidohydrol löst sich in verdünnter Rhodanwasserstoffsäure¹⁾ klar auf; die Flüssigkeit trübt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade und erstarrt in wenigen Minuten, während sich gleichzeitig der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar macht, zu einem farblosen körnig-kristallinischen Brei. Der neue Körper ist wasserunlöslich und schwer in heissem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig löslich. Aus Alkohol schiesst er in farblosen rhombischen Täfelchen vom Schmp. 230° an.

Der Analyse zufolge ist er nach der Gleichung:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$.

Procente: C 70.0, H 5.0, N 11.7, S 13.3.

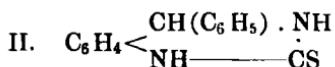
Gef. " " 70.2, " 5.3, " 12.0, " 13.7.

Die Substanz ist also nicht der von *o*-Amidobenzhydrol derivirende Thioharnstoff, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH(OH)}\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}$, sondern durch Austritt von Wasser aus dieser wohl in erster Linie entstandenen Verbindung hervorgegangen.

Die Abspaltung des Wassermoleküls kann entweder zu dem ψ -Thioharnstoff (= Cumothiazon)-Derivat,



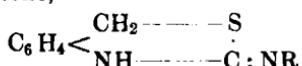
oder zu einem normalen Thioharnstoff (= Tetrahydrothiochinazolin-) Abkömmling



geführt haben.

¹⁾ Statt der reinen Rhodanwasserstoffsäure verwendet man für vorliegenden Zweck bequemer eine mit der äquimolekularen Menge Salzsäure versetzte, etwa normale Rhodankaliumlösung.

Für die Formel I sprach zwar, dass die aus *o*-Amidobenzyl-alkohol und Senfölen unter Wasserverlust hervorgehenden Körper Benzylen- ψ -Thioharnstoffe,



darstellen, wie von Paal und Vanvolxem nachgewiesen worden ist.

Allein die weiter unten beschriebenen Umsetzungen des vorliegenden Amidobenzhydrollderivates, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ lassen keinen Zweifel, dass es im Sinne der Formel II als

4-Phenyltetrahydrothiochinazolin
aufzufassen ist.

a) Verhalten des Chinazolinderivates, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ gegen Brom.

Man löst 2 g des Körpers $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ in 32 ccm heissem Eisessig, fügt 8 ccm Wasser hinzu und kühlt die Lösung ab, wobei sie sich in einen Brei verwandelt; tropft man jetzt Brom (ca. 4—5 g) unter Kühlung und Umschütteln ein, so verschwindet die Farbe desselben, und es entsteht eine klare Lösung. Diese scheidet allmählich gelbliche, wohl ausgebildete Krystalle ab, welche sich bei 200° allmählich bräunen und bei 273 — 274° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Ihre Analysen führen zur Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_2$:

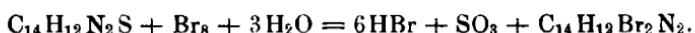
Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_2$.

Procente: C 45.6, H 3.3, N 7.6, Br. 43.5.

Gef. » 45.7, » 3.8, » 7.7, » 42.9, 42.7.

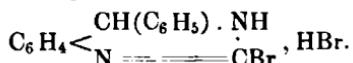
Der Körper löst sich schwer oder gar nicht in absolutem Eisessig, leicht in wasserhaltigem heissem Alkohol, lässt sich dagegen aus heissem, wasserhaltigem, etwa 80prozentigem Eisessig umkrystallisieren; längere Zeit dem Licht ausgesetzt wird er citronengelb und klebrig.

Seine Bildung aus dem Phenyltetrahydrothiochinazolin vollzieht sich, da Schwefelsäure in der Mutterlauge nachzuweisen war, im Sinne der Gleichung:



Er besteht, wie seine Umsetzungen erkennen lassen, aus bromwasserstoffsaurer

2.4-Bromphenyldihydrochinazolin,



Man kann die zugehörige Brombase bereiten, indem man entweder die wässrig-alkoholische Lösung des Bromhydrates mit Ammoniak schwach übersättigt und eindampft, oder indem man die wässrig-essigsaurer Lösung mit kalter Sodalösung fällt; die so ge-

wonnenen Producte schmelzen nach dem Umkristallisiren aus Alkohol bei 165° und bestehen aus flachen farblosen Nadeln. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}BrN_2$.

Procente: C 58.3, H 3.8, N 9.8, Br 27.9.

Gef. » » 58.6, 58.5, » 4.6, 4.4, » 9.6, » 26.9, 27.8.

Versetzt man eine absolut alkoholische Lösung der bromirten Base mit wenigen Tropfen Bromwasserstoffsäure, so scheidet sich sofort das vorher beschriebene Bromhydrat vom Schmp. 273—274° als schweres Krystallpulver ab.

Dass das Halogen in der bromirten Base nur sehr locker gebunden ist, zeigt folgender Versuch:

Das Bromphenyldihydrochinazolin löst sich in siedendem Eisessig zunächst klar auf, doch erstarrt die Lösung sehr bald während des Kochens zu einem Krystallbrei des Bromhydrates $C_{14}H_{11}BrN_2 \cdot HBr$ vom Schmelzpunkt 273—274°; in Lösung verbleibt und lässt sich durch Soda niederschlagen eine bromfreie Base $C_{14}H_{12}N_2O$ (von der sogleich die Rede sein wird) sodass sich unter dem Einfluss des Eisessigs die folgende Reaction vollzogen hat



Um die neue bromfreie Base bequemer und in besserer Ausbeute zu gewinnen, wird eine wässrig-alkoholische Lösung des Bromhydrats, $C_{14}H_{12}Br_2N_2$, mit Sodalösung übersättigt, gekocht und dann auf dem Wasserbade eingedunstet, wobei ein Oel sich abscheidet, welches krystallinisch erstarrt und alsdann beim Umkristallisiren aus Alkohol farblose, rhombische Tafeln resp. flache Nadeln vom Schmp. 193° liefert. Der Körper ist aus dem Bromhydrat nach der Gleichung



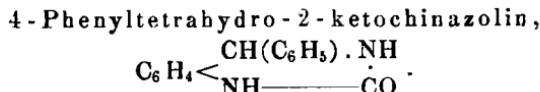
hervorgegangen:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$.

Procente: C 75.0, H 5.4, N 12.5.

Gef. » » 74.5, 74.8, » 5.6, 5.6, » 12.4.

und wird demnach zu bezeichnen sein als

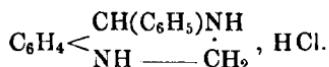


Der Versuch, dieselbe Substanz durch Zusammenbringen einer salzauren Lösung des o-Amidobenzhydrols mit Kaliumcyanatlösung zu bereiten, misslang; beim Vermischen der beiden Flüssigkeiten schied sich sofort unverändertes Amidobenzhydrol aus. Dagegen konnte das Ketochinazolinderivat noch auf einem zweiten, bequemeren Wege, der weiter unten beschrieben ist, hergestellt werden.

b) *Reduction des Phenyltetrahydrothiochinazolins.*

M. Busch¹⁾ hat gezeigt, dass Tetrahydrothiochinazoline durch Natrium und Alkohol zu Tetrahydrochinazolinen reducirt werden. Wir durften also voraussetzen, dass der in der Ueberschrift genannte Körper, wenn ihm die zugeschriebene Constitution zukam, in Phenyltetrahydrochinazolin übergehen würde.

Wir versetzten eine Lösung von 2 g Schwefelkörper, C₁₄H₁₂N₂S, in 100 ccm Alkohol portionsweise mit 9 g Natrium und beförderten schliesslich die völlige Auflösung des Metalls durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser gelöst und durch Erwärmen von Alkohol befreit. Dabei schieden sich gelbe Harztropfen ab, welche sich nicht in krystallinischen Zustand überführen liessen. Wir verwandelten sie deshalb in ein Salz, indem wir sie in wenig Alkohol lösten und etwas starke Salzsäure hinzufügten, wobei die Mischung zu einem bräunlich-krystallinischen Brei gestand. Er wurde auf Thon gestrichen, über Nacht im Exsiccator getrocknet, und zur Entfernung der Verunreinigungen mit siedendem Essigester ausgezogen; es blieb ein weisser Rückstand ungelöst, der in einer kleinen Menge siedenden Wassers sich löste; nach Entfärbung mit Thierkohle und gehöriger Concentration gestand diese Lösung zu einem Brei radialsägeriger Kugelchen resp. feiner Nadelchen von der Zusammensetzung des erwarteten salzauren 4-Phenyltetrahydrochinazolins,



Analyse: Ber. für C₁₄H₁₅N₂Cl.

Procente: C 68.2, H 6.1, N 11.4, Cl 14.4.

Gef. » » 68.0, » 6.2, » 11.8, » 14.7.

Das Salz beginnt bei etwa 200° sich zu zersetzen; oberhalb 200° verwandelt es sich langsam in ein dunkelrothes Öl, ohne dass sich ein bestimmter Schmelzpunkt ermitteln liess.

Auch aus dem wie angegeben gereinigten Salz konnte durch Alkali die freie Base bis jetzt nur im amorphen Zustande abgeschieden werden.

2. *o-Amidobenzhydrol und Harnstoff.*

Während man, wie bereits oben erwähnt, aus salzaurem o-Amidobenzhydrol und Kaliumcyanat den entsprechenden Harnstoff oder das um 1 Mol. Wasser ärmere Phenyltetrahydroketochinazolin nicht erhalten kann, bildet sich letzteres in guter Ausbeute auf folgendem Wege.

Gleiche Gewichtstheile o-Amidobenzhydrol und Harnstoff werden im Oelbade auf 165° und schliesslich unter Umrühren auf 175°

¹⁾ Diese Berichte 25, 2853.

etwa 45 Minuten erhitzt; hierbei vermischen sich die anfänglich vorhandenen zwei Schichten unter Entwicklung von Wasser und Ammoniak und entsteht eine bräunlichgelbe Schmelze, welche aus ihrer Lösung in Alkohol nur äusserst langsam und spärlich Krystalle abscheidet. Löst man sie dagegen in warmem Eisessig, so gesteht die Lösung beim Erkalten sofort zu einem Brei flacher Nadeln; diese lassen sich aus Eisessig umkrystallisieren; die über Schwefelsäure getrocknete Substanz zeigte die Zusammensetzung des essigsauren **4-Phenyltetrahydroketochinazolins**, $C_{14}H_{19}N_3O \cdot C_2H_4O_2$:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_3O_3$.

Procente: C 67.6, H 5.6.

Gef. • • 67.3, 67.5, • 5.9, 5.9.

Das Acetat schmilzt bei $132-133^{\circ}$ und beginnt bei höherer Temperatur langsam Gas — offenbar Essigsäuredampf — zu entwickeln.

Eine Lösung des Acetats in Alkohol wurde mit Ammoniak übersättigt und auf dem Wasserbade verdunstet; es hinterblieb eine theils glasige, theils krystallinische Masse, welche mit Wasser erwärmt eine bröckliche weisse Substanz ergab; aus siedendem Alkohol umkrystallisiert lieferte sie flache Nadeln, welche die Zusammensetzung des Phenyltetrahydroketochinazolins, $C_{14}H_{19}N_3O$, zeigten:

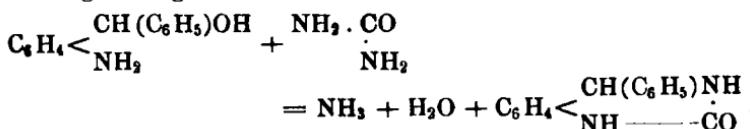
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{19}N_3O$.

Procente: C 75.0, H 5.4.

Gef. • • 74.9, • 5.7.

Der Körper sintert bei $180-182^{\circ}$ und schmilzt bei 187° , also etwas niedriger als das nach dem oben erwähnten Verfahren bereitete Präparat (193°); lässt man ihn aber nach dem Schmelzen ersticken, so zeigt er nun ebenfalls den Schmp. 193° .

Die Bildung des Chinazolinderivates hat sich nach folgender Gleichung vollzogen:



III. *o*-Amidobenzophenon und Harnstoff.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass *o*-Amidobenzhydrol mit Harnstoff unter Bildung einer heterocyclischen Verbindung reagiert, lag es nahe, eine ähnliche Reaction mit dem *o*-Amidobenzophenon zu versuchen.

Ein Erfolg war um so zuversichtlicher zu erwarten, als nach den Beobachtungen von Gabriel und Posner¹⁾ *o*-Amidobenzaldehyd mit Harnstoff sich zu Chinazolon umsetzt.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1037.

Wir erhitzten 2 g *o*-Amidobenzophenon mit 1 g Harnstoff unter Umrühren bis gegen 195°; gegen 180° beginnt eine lebhafte Entwicklung von Wasserdampf und Ammoniak, die ursprünglich vorhandenen beiden Schichten vermischen sich im Verlauf von etwa 20 Minuten, und es entsteht eine klare, rothgelbe Flüssigkeit, welche noch in der Wärme beim Reiben krystallinisch erstarrt. Sie wird mit heissem Wasser verrieben und ausgewaschen und dann in viel siedendem Alkohol gelöst, aus dem sie beim Erkalten in hellgelben kurzen Nadelchen resp. rhomboödrischen Krystallen anschiesst. Der Körper schmilzt bei 250—251°, löst sich in siedendem Amylalkohol und hat die Formel C₁₄H₁₀N₂O:

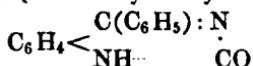
Analyse: Ber. für C₁₄H₁₀N₂O.

Procente: C 75.7, H 4.5, S 12.6.

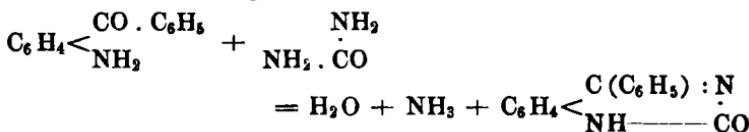
Gef. » » 75.7, » 4.8, » 12.4.

Der Körper ist also

4-Phenylchinazolon (4-Phenyldihydro-2-ketochinazolin)



welches entstanden ist gemäss der Gleichung:



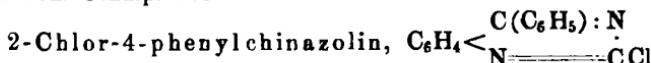
Die Substanz ist eine ausgesprochene Base; ihre Lösung in 15-prozentiger Salzsäure gibt beim Reiben ein Chlorhydrat in feinen, gelblichen Nadeln, mit Platinchlorid ein Doppelsalz in gelben krystallinischen Körnern und lässt beim Verdünnen mit Wasser die Base wieder ausfallen.

Um aus der sauerstoffhaltigen die entsprechende sauerstofffreie Base zu erhalten, wurden

4-Phenylchinazolon und Pentachlorphosphor

im Verhältniss 4 g : 5 g unter Zusatz von 20 ccm Phosphoroxychlorid ¼ Stunde lang am Rückflussküller gekocht und dann auf Eisstücke gegossen; es schied sich ein zähes, gelbes Gerinnsel aus, welches sich in siedendem Alkohol fast völlig löste.

Aus der filtrirten Lösung krystallisierte beim Erkalten in gelben Nadeln vom Schmp. 113°



Analyse: Ber. für C₁₁H₇N₂Cl.

Procente: C 69.9, H 3.8, N 11.6, Cl 14.8.

Gef. » » 69.6, » 4.0, » 11.8, » 15.0.

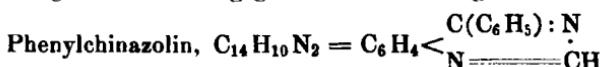
Die Reduction des Phenylchlorchinazolins

wird in der Weise vorgenommen, dass man 3 g Chlorbase und 3 g rothen Phosphor mit 25 ccm Jodwasserstoffsäure 2 Stunden lang am Rückflusskühler kocht. Dabei geht die Chlorbase allmählich in Lösung. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem Brei gelblich weisser Nadeln, welche das Jodhydrat der halogenfreien Base darstellen. Sie werden abgesaugt und in heissem Alkohol gelöst; die vom Phosphor abfiltrirte alkoholische Lösung übersättigt man mit Kalilauge und dampft sie auf dem Wasserbade völlig ein; es hinterbleibt eine anfangs ölige, allmählich auf dem Wasserbade krystallisch erstarrende Masse, welche man aus Alkohol oder Essigester in derben rhombischen resp. octaedrischen Krystallen¹⁾ vom Schmp. 165—166° erhält.

Wie die Analysen ersehen lassen

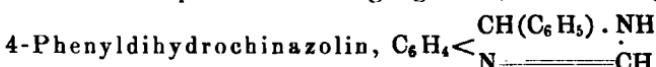
Ber. f. C ₁₄ H ₁₀ N ₂ :	Proc.: C 81.6,	H 4.9,	N 13.6.
» C ₁₄ H ₁₂ N ₂ :	» 80.8,	» 5.8,	» 13.5.
Gef.	» 180.2, II 80.8, III 80.6,	» I 6.0, II 5.9, III 5.9,	» 13.4.

ist nicht lediglich das Chlor gegen Wasserstoff ausgetauscht, also nicht

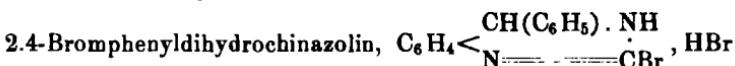


entstanden, sondern eine um zwei Wasserstoffe reichere Verbindung gebildet worden.

Dass sich die Wasserstoffmolekel an die Gruppe .C(C₆H₅):N. und nicht an den Complex .N:CH. angelagert hat, dass also folgendes



vorliegt, ergiebt sich aus nachstehender Beobachtung: Man erhält daselbe Phenylhydrochinazolin, wenn man das eingangs beschriebene bromwasserstoffsäure



(1.5 g) mit 1 g rothem Phosphor und 10 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° fünf Stunden lang auf 180—190° erhitzt: nach dem Ablassen des Druckes wird das an den Rohrwandungen haftende wasserunlösliche Gerinnsel mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst; die alkoholische Lösung dampft man nach dem Uebersättigen mit Alkali auf dem Wasserbade solange ein, bis das abgeschiedene Öl erstarrt; dann wäscht man es, löst es in wenig Eisessig und versetzt diese Lösung zur Ausfällung der Verunreinigungen mit Wasser; aus

¹⁾ Die einen sind schwach violetstichig, die andern schwach gelbstichig gefärbt, doch schmelzen beide bei derselben Temperatur (165—166°).

dem Filtrat scheidet Kalilauge das Phenyldihydrochinazolin vom Schmp. 165—166° (siehe Analyse No. III) ab.

In der Hoffnung, die Reduction des Chlorphenylchinazolins durch Herabsetzung der Temperatur auf die Elimination des Chlors, also auf die Bildung von Phenylchinazolin beschränken zu können, haben wir die Chlorbase mit rauchender Jodwasserstoffsäure nur gelinde, d. h. auf 60—70° erwärmt und die braun gewordene Flüssigkeit durch Zugabe von Jodphosphonium entfärbt: allein auch unter diesen Umständen wurde Phenyldihydrochinazolin vom Schmp. 165—166° erhalten.

Die Base löst sich leicht in Säuren: ihre Lösung in 15 prozentiger Salzsäure erstarrt zu einem Krystallbrei des Chlorhydrats, $C_{14}H_{12}N_2 \cdot HCl$, welches nach dem Trocknen bei 60—70° analysirt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_2Cl$.

Procente: Cl 14.5.

Gef. » » 14.6.

Das Salz bildet farblose, flache, glänzende Blättchen oder derbe rhomboedrische Krystalle; diese lösen sich auch nach dem Trocknen bei 100° klar in kaltem Wasser, schmecken bitter und schmelzen bei 242—243°.

Das Chloroplatinat, $(C_{14}H_{12}N_2)_2H_2PtCl_6$ fällt aus heißer Lösung in gezahnten, orangefarbenen, salmiakähnlichen Krystallen, schmilzt bei 234° unter Zerfall und ergab nach dem Trocknen bei 50—60°:

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{26}N_4PtCl_6$.

Procente: Pt 23.5.

Gef. » » 23.6.

Das Pikrat, $C_{14}H_{12}N_2 \cdot C_6H_8N_3O_7$ scheidet sich selbst aus heißen verdünnten Lösungen unter vorangehender Trübung in citronengelben Nadelchen ab, welche bei ca. 205° sintern und bei 213—214° schmelzen:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}N_5O_7$.

Procente: N 16.0.

Gef. » » 15.9.

Das Chloraurat, $C_{14}H_{12}N_2 \cdot HAuCl_4$ fällt aus kalter verdünnter Lösung des Chlorhydrates durch Chlorgold als citronengelbe Emulsion aus, die bald in feine Nadeln übergeht, welche bei 181—182° schmelzen:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_2AuCl_4$.

Procente: Au 35.8.

Gef. » » 35.8.

Das Nitrosoderivat, $C_{14}H_{11}N_2 \cdot NO$ scheidet sich als gelbe, bald krystallinisch erstarrnde Emulsion aus, wenn man die verdünnte eissigsäure Lösung der Base mit Natriumnitritlösung versetzt.

Der Körper krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, schmilzt bei 131° unter Zersetzung und zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O$.

Procente: N 17.7.

Gef. » » 17.7.

IV. Ueber Chinazolon (Dihydro-2-ketochinazolin).

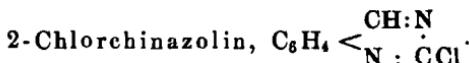
Bei der Darstellung dieser Verbindung $C_6H_4 < \begin{matrix} CH:N \\ NH \cdot CO \end{matrix}$ empfiehlt, es sich, zur Vermehrung der Ausbeute den *o*-Amidobenzaldehyd nicht mit der doppelten sondern mit der vierfachen Menge Harnstoff zusammenzuschmelzen und im Uebrigen nach der früheren Vorschrift¹⁾ zu verfahren; man erhält unter diesen Umständen aus 1 Th. *o*-Amidobenzaldehyd ca. 1.2—1.3 (früher nur 0.7) Th. Chinazolon.

Kocht man

Chinazolon und Phosphorpentachlorid

(je 1 g) mit 6 ccm Phosphoroxychlorid am Luftkühlrohr im Oelbade, so geht die anfänglich zusammengeballte gelbe Masse im Verlauf von etwa $\frac{3}{4}$ Stunden völlig in Lösung. Die Flüssigkeit wird jetzt langsam auf Eisstücke gegossen, die gelbe Lösung von geringen Mengen eines gelben Pulvers abfiltrirt, und dann unter Kühlung langsam mit Ammoniak versetzt, so dass das Ganze noch eben sauer bleibt. Es scheiden sich jetzt feine Krystallnadeln ab, die man mit Aether ausschüttelt, um gleichzeitig die noch in Lösung befindlichen Anteile derselben Substanz zu gewinnen. Sie bleibt nach dem Verdunsten desselben als gelbliche Krystallmasse zurück, löst sich sehr leicht in den üblichen Lösungsmitteln, krystallisiert aus heissem Ligroin, in dem sie sehr schwer löslich ist, ferner aus warmem Wasser in kleinen, gelblichen, gezahnten Nadeln, schmilzt bei 108° , verbreitet beim Erwärmen acetamidähnlichen Geruch und sublimirt langsam auf dem Wasserbade in feinen Nadelchen.

Der Körper ist das erwartete



Analyse: Ber. für $C_8H_5ClN_2$.

Procente: C 58.4, H 3.0, Cl 21.6

Gef. » » 58.1, » 3.2, » 21.7

Die Base wird aus ihrer Lösung in Salzsäure durch Wasser wieder abgeschieden.

Die Reduction des 2-Chlorchinazolins

vollzieht sich, wenn man 1 g Chlorbase mit 5 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure übergiesst, 1 g Jodphosphorsäure hinzugibt und nun

¹⁾ Diese Berichte 28, 1037.

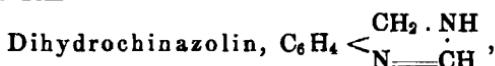
erwärmte, wobei das zunächst entstandene braune Oel in Lösung geht. Die völlig farblose Flüssigkeit wird auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit Wasser gelöst, mit Kali übersättigt und die entstandene Emulsion mit Aether ausgezogen. Die in ihm enthaltene Base verbleibt als bald erstarrendes Oel (0.2—0.3 g), krystallisiert aus Benzol-Ligroin oder Essigester in Nadelchen vom Schmelzpunkt 126—127° und erwies sich hiernach sowie durch ihre sonstigen Eigenschaften und durch

Analyse: Ber. für C₈H₈N₂.

Procente: C 72.7, H 6.1

Gef. • • 72.9, » 6.5

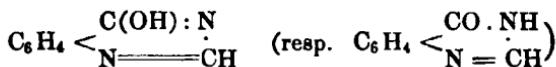
identisch mit dem



welches von Gabriel und Jansen¹⁾ durch Reduction des o-Nitrobenzylformamids dargestellt worden ist. Somit ist die Reduction durchaus analog wie die des 4-Phenyl-2-chlorchinazolins (s. oben) verlaufen, insofern die Anlagerung des Wasserstoffs nicht an . N : CCl . sondern an . CH : N . stattgefunden hat.

V. Ueber 4-Oxychinazolin (Dihydro-4-ketochinazolin).

Die genannte Verbindung



welche zuerst von P. Griess aus dem Cyanadditionsprodukte der Anthranilsäure bereitet worden und am bequemsten nach v. Niementowski²⁾ aus Anthranilsäure und Formamid zu gewinnen ist, unterscheidet sich von dem vorher besprochenen Chinazolon nur dadurch, dass sie den Sauerstoff in 4-Stellung statt in 1-Stellung enthält.

In der Absicht, aus dieser Verbindung das einfachste Chinazolin zu gewinnen, brachten wir zunächst

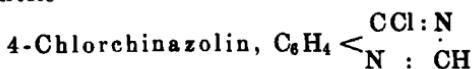
4-Oxychinazolin und Pentachlorphosphor

im Mengenverhältniss 5 g : 10 g mit 20 ccm Phosphoroxychlorid zusammen und kochten das Gemenge, bis — nach etwa ¾ Stunden — klare Lösung eingetreten war. Da das entstandene Chlorproduct sich viel leichter mit Wasser zersetzt als das vorher beschriebene 2-Chlorchinazolin, so gossen wir die Lösung nicht in Wasser, sondern befreiten sie im Vacuum bei ca 80° vom Phosphoroxychlorid; der Rück-

¹⁾ Diese Berichte 22, 3097. Ein nach diesen Autoren bereitetes Präparat schmolz ebenfalls, ohne vorangehende Sinterung, bei 126—127°.

Diese Berichte 28, Ref. 782.

stand im Kolben erstarrte zu einer farblosen Krystallmasse, welche zerrieben und mit trockenem Benzol ausgezogen wurde. Nach dem Verdunsten hinterliess die filtrirte Benzollösung ein radialfaserig erstarrendes Oel, welches mit kochendem Ligroin erschöpft wurde; aus diesem schieden sich beim Erkalten weisse Krystallnadeln ab. Sie sind das erwartete



Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{ClN}_2$.

Procente: C 58.4, H 3.0

Gef. » » 58.3, » 3.3.

Für die Analyse war der Körper über Schwefelsäure getrocknet. Er schmilzt bei 96° , löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln; sein Dampf und Staub reizt zum Niesen und zeigt einen stechenden, an Nitrobenzylchlorid erinnernden Geruch. Die Base sublimirt langsam bereits auf dem Wasserbade; mit Wasser gekocht, verflüchtigt sie sich theilweise mit den Dämpfen als Oel und krystallisiert wieder im Destillat, theils wird sie in salzaures 4-Oxychinazolin zurückverwandelt, welches im Kochgefäß verbleibt.

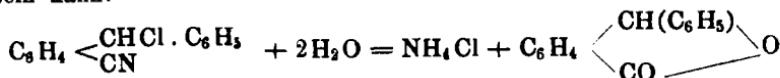
Dieselbe Rückverwandlung erlitt die Base, als man sie in der Absicht, sie zu Chinazolin zu reduciren, mit rauchender Jodwasserstoffsaure und Phosphoniumjodid erwärmt.

Anhang: Ueber *o*-Cyandiphenylmethan.

Um das Phenyl derivat $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ des so reactionsfähigen *o*-Cyanbenzylchlorids $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ zu erhalten, leiteten wir durch 7.6 *o*-Cyandiphenylmethan¹⁾ $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bei $150-160^\circ$ einen Chlorstrom, bis die einem Atom Chlor entsprechende Gewichtszunahme (1.4 g) erreicht war.

Das Product bestand aus einem gelben, zähflüssigen, Oel, welches indess nicht zum Krystallisiren zu bringen war, so dass wir von der Analyse Abstand nahmen.

Dass es jedoch das erwartete *o*-Cyan- α -chlordiphenylmethan $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ enthält, folgt aus der Beobachtung, dass es beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° Phenylphthalid vom Schmp. 115° lieferte, welches nur nach folgender Reaction entstanden sein kann:



Der Chlorkörper (8.1 g) wurde daher ohne weitere Reinigung mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von 3 g Cyankalium 2 Stunden

¹⁾ Cassirer, diese Berichte 25, 3020.

am Rückflusskühler gekocht; das nach dem Verjagen des Alkohols verbleibende, mit Aether aufgenommene Oel lieferte bei der Destillation unter 20 mm Druck ein hellgelbes, zähflüssiges Destillat. Dies bestand aber nicht aus dem erwarteten α - α -Dicyanidiphenylmethan $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN)C_6H_5$, sondern wie die Analyse und die Umsetzung erkennen liessen, aus α -Cyan- α -Oxydiphenylmethan $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)OH$, dem noch gewisse Mengen des ursprünglichen Chlorids beigemischt sind:

Analyse: Ber. für $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ N 6.2, Cl 15.6

» » CN.C₆H₄.CH(OH).C₆H₅ » 6.7, » 0.0

Gef. • 7.0, « 2.2

Durch Salzsäure wird der Körper bei 150° unter Bildung von Salmiak und reichlichen Mengen Phenylphtalid zerlegt.

285. F. Krafft und H. Weilandt: Siedetemperaturen beim Vacuum des Kathodenlichts.

(Eingegangen am 28. April.)

Zur Ausführung von Destillationen in einem beträchtlicheren Vacuum, als dies gewöhnlich im Laboratorium angewendet wird, bedient man sich, wie in einer vorausgehenden Mittheilung (diese Berichte 28, 2583) über denselben Gegenstand gezeigt worden ist, mit grösstem Vortheil der schönen v. Babo'schen Combination der gewöhnlichen Wasserluftpumpe mit der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe. Dieser schon 1878 erfundene, aber bisher viel zu wenig benutzte Apparat, die Babo'sche Pumpe, vermag wie angegeben selbst grössere Räume in $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde, kleinere in wenigen Minuten bis auf 0 mm, d. h. bis zur verschwindenden Ablesbarkeit eines gut ausgekochten Quecksilbermanometers zu evakuiren. Da sämmtliche Theile der Pumpe aus der Hand des Glasbläzers hervorgehen, ist es Sache des letzteren, dem Apparat den erreichbaren Grad von Leistungsfähigkeit und Dauerhaftigkeit zu geben; für seine Aufstellung und zeitweilige Reinigung bedarf es einer nur mässigen Uebung; und endlich beschränkt sich die ganze Arbeit bei Benutzung der Pumpe auf das Oeffnen und Schliessen einiger Hähne, sowie die anfängliche Ueberwachung des Quecksilbersteigerrohrs während weniger Minuten. Beim Eintritt des grossen Vacuums zeigt das in der inneren Sprengelröhre hinabfallende Quecksilber im Dunkeln starke elektrische Lichterscheinungen und der glasharte Klang des hinabstürzenden Quecksilbers wird deutlich vernehmbar; daher dauert auch die Brauchbarkeit der Fallröhren nach den bisherigen Erfahrungen selten länger als 50 bis 100 Stunden, indem zuletzt plötzlich Risse und Sprünge auftreten und