

gabe ist aber damals, als nicht mit anderen ähnlichen Thatsachen systematisch zusammenhängend, nicht gehörig beachtet worden. In derselben Abhandlung (S. 142) spricht Loew von Oxydationsversuchen mittels salpetriger Säure, bei welchen er, falls die Einwirkung nicht zu intensiv war, das Desamidoalbumin vielleicht schon in Händen gehabt hat.

Florenz, Universitätslaboratorium.

242. St. Niementowski: Zur Kenntniss der Oxydationsvorgänge in der Chinazolinreihe.

[Vorgelegt d. Akad. d. Wissensch. in Krakau am 4. Mai 1896.]

(Eingeg. am 5. Mai; mitg. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald).

In der chemischen Literatur sind an verschiedenen Stellen zahlreiche Angaben zerstreut über das Verhalten der Chinazolinverbindungen bei der Oxydation. Dieselben beziehen sich meistens auf di- und tetra-hydrirte, am Stickstoffringe durch Alkyle substituirte Chinazoline, zum Theil auf gewisse, den Ketotetrahydrochinazolinene entsprechende Thiotetrahydroderivate¹⁾.

Meine Oxydationsversuche reichen in das Jahr 1892 zurück, als ich auf diesem Wege die Lösung der Frage nach der Constitution beider, von mir aufgefundenen²⁾ Nitroderivate des *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyls in Angriff genommen habe. Ich hoffte, dass die Verbrennung des Stickstoffringes gelingen und zu bekannten Benzolabkömmlingen führen werde; statt dessen zeigte sich aber, dass nur die Methylgruppe des *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyls unter Bildung des Carboxyls der oxydirenden Wirkung anheimfällt.

Später habe ich die Oxydationsversuche auf einige δ -Oxychinazolinverbindungen ausgedehnt, die durch meine Synthese³⁾ zu leicht zugänglichen Körpern geworden sind. Aber auch hier, ähnlich wie bei dem *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyl, verlief die Reaction äusserst

¹⁾ C. Paal und M. Busch, Diese Berichte **22**, 2690, 2697. H. G. Söderbaum und O. Widman, *ibid.* **22**, 2939. C. Paal u. Fr. Krecke, *ibid.* **24**, 3055. Aug. Bischler und D. Barad, *ibid.* **25**, 3092. Aug. Bischler u. F. J. Howell, *ibid.* **26**, 1395. C. Paal, Journ. prakt. Chem. **48**, 547, 553, 560, 574. M. Busch, *ibid.* **51**, 127, 265, 135, 275, 129; **52**, 377, 393, 399.

²⁾ St. v. Niementowski, Journ. prakt. Chem. **51**, 510.

³⁾ Journ. prakt. Chem. **51**, 564.

träge, sodass meine Resultate sich in dieser Richtung vorläufig auf die Umwandlung des δ -Oxychinazolins in *o*-Uramidobenzoyl und Darstellung einiger Salze der δ -Oxychinazolinverbindungen beschränken.

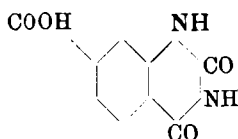
Oxydation des *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyls.
o-Uramidobenzoyl-*m*-carbonsäure.

Lässt man Chromsäure auf *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyl in Eisessiglösung einwirken, so beobachtet man während des mehrstündigen Erhitzens eine stete Entwicklung der Kohlensäure, und beim Erkalten der Reaktionsmasse krystallisirt unverändertes *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyl, Schmp. 317° C., aus. Diese Substanz widersteht demnach hartnäckig der Einwirkung der Chromsäure, einmal angegriffen verbrennt sie jedoch total zu Kohlensäure.

Günstigere Resultate erhält man bei Anwendung des Kaliumpermanganats. In wässrig-schwefelsaurer heisser Suspension des *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyls verschwindet rasch die rothe Farbe des Kaliumpermanganates; aus klaren Filtraten krystallisirt bei entsprechender Concentration unverändertes *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyl, neben gallertartig aussehenden, zu Kugeln zusammengeballten, halbdurchscheinenden Massen der neuen Säure. Die Anwesenheit dieser Substanz bedingt intensive, bläuliche Fluorescenz der Lösung. Bedeutender Ueberschuss an Kaliumpermanganat ist erforderlich, um das ganze Quantum des *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyls zu oxydiren. Es wurden z. B. auf 5.3 g dieser Substanz, suspendirt in ca. $1\frac{1}{2}$ L. Wasser, 40 g conc. Schwefelsäure, und in kleinen Portionen die wässrige Lösung von 13.6 g Kaliumpermanganat verwendet. Es resultirte nach Verarbeitung der manganosulfathaltigen Filtrate und nach Extraction mit Eisessig, behufs Scheidung der nichtoxydirten Antheile, kaum 1 g *o*-Uramidobenzoyl-*m*-carbonsäure. An nichtoxydirter Substanz wurden in diesem Versuche 1.6 g zurückgewonnen, was in Anbetracht der verbrauchten, zweifach theoretischen Kaliumpermanganatmenge die grosse Beständigkeit des *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyls genügend illustriert.

Leichter scheint die Oxydation in der Kochhitze der alkalischen Lösung zu verlaufen. Neue Portionen des Kaliumpermanganates habe ich bis zu dem Zeitpunkte eingetragen, wo die rothe Farbe der Lösung erst nach zweistündigem Kochen verschwand. Aus der vom Braunstein abfiltrirten, alkalischen, eventuell entsprechend eingedampften Flüssigkeit wurde durch Salzsäure die *o*-Uramidobenzoyl-*m*-Carbonsäure als voluminöser Niederschlag ausgeschieden, am Filter mit Wasser gehörig ausgewaschen, getrocknet, mit Eisessig ausgekocht und schliesslich analysirt.

Analyse: Ber. für



Analyse: Ber. Procente: C 52.43, H 2.91, N 13.59.
 Gef. » » 52.14, 52.81, » 2.04, 3.15, » 13.82.

o-Uramidobenzoyl-*m*-carbonsäure erscheint unter der Lupe als traubenartiges, hellgelbes Gebilde. Sie zersetzt sich mit Schwärzung bei ca. 405° C., ist praktisch unlöslich in sämtlichen indifferenten und sauren organischen Solventien und in Wasser, von organischen Basen, Anilin, Phenylhydrazin u. dergl. wird sie aufgenommen unter Bildung gewisser, nicht näher untersuchter Derivate. Löslich in Alkalien und Ammoniak, unlöslich in Säuren.

Die Reindarstellung der Substanz begegnet Schwierigkeiten infolge ihrer Unlöslichkeit und gewisser Neigung zur Bildung colloïdaler gummöser, schwer trocknender Massen. Eine derartige halb durchscheinende Substanz enthielt laut Analyse noch nach dreimonatlichem Trocknen an der Luft anderthalb Molekel Wasser:

Analyse: Ber. für $C_9H_6N_2O_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$.

Procente: C 46.35, H 3.86.

Gef. » » 46.43, » 4.06.

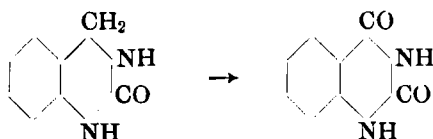
Verdünnte ammoniakalische Lösungen der Säure zeigen intensive bläuliche Fluorescenz, die scheinbar bei concentrirteren Lösungen schwächer auftritt.

In neutral-wässriger Lösung des Ammoniumsalzes fällt Silbernitrat das Silbersalz der *o*-Uramidobenzoyl-*m*-carbonsäure als weissen, flockigen, in kochendem Wasser unlöslichen, in Ammoniak löslichen Niederschlag aus.

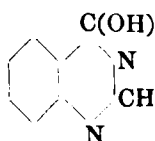
Oxydation des δ -Oxychinazolins.

o-Uramidobenzoyl.

Bekanntlich haben Söderbaum und Widman das Ketotetrahydrochinazolin mit Chromsäure, und M. Busch mit Kaliumpermanganat in *o*-Uramido-



benzoyl übergeführt. Angesichts dieser Thatsachen war es sehr wahrscheinlich, dass auch das δ -Oxychinazolin



unter analogen Bedingungen dasselbe *o*-Uramidobenzoyl liefern werde. Das Experiment bestätigte die Voraussicht, zeigte aber gleichzeitig, dass δ -Oxychinazolin bedeutend schwerer als Ketotetrahydrochinazolin der oxydirenden Wirkung unterliegt. Es gelang mir nur nach dem von Söderbaum und Widman angegebenen Chromsäureverfahren minimale Mengen des *o*-Uramidobenzoyls darzustellen; die Versuche mit Kaliumpermanganat, nach Busch, verliefen resultatlos.

2 g δ -Oxychinazolin in wenigen Gramm Eisessig wurden mit einer Auflösung von 6.6 g Chromsäure in 20 ccm Eisessig versetzt und unterm Rückfluss im Wasserbade sechs Tage lang erhitzt. Das Einwirkungsproduct, eine dickflüssige dunkelgrüne Masse, mit eingebettetem weissen schleimigen Niederschlage, wurde mit Eisessig verrührt, filtrirt, und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt. Nach dem Erkalten des Lösungsmittels schieden sich perlmutterglänzende Blättchen des *o*-Uramidobenzoyls, welches gleichzeitig neben einem aus Anthranilsäure und Harnstoff bereiteten Präparate, bei 344° schmolz.

Chromat des δ -Oxychinazolins, $C_8H_6N_2O \cdot CrO_3$, zeichnet sich durch besondere Beständigkeit aus. Neben dem obenerwähnten weissen Niederschlage krystallisirt manchmal trotz mebrtägigen Erhitzens der Reaktionsmasse, das pommeranzrothe Chromat. Zum Zwecke der Analyse wurde es in kalter Eisessiglösung aus Componenten bereitet und durch Abwaschen von überschüssiger Säure mit Eisessig und Wasser gereinigt.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O \cdot CrO_3$.

Procente: C 39.02, H 2.44, N 11.38, Cr 21.14.

Gef. » » — , » 2.75, » 10.96, » 20.75.

Es krystallisirt in derben, vierseitigen, pommeranzrothen Täfelchen. Verkohlt im Capillarrohr erhitzt bei 200° C. In heissem Wasser ziemlich leicht löslich.

Oxydation des β -Methyl- δ -oxychinazolins.

Chlorwasserstoffsäures Salz des β -Methyl- δ -oxychinazolins, $C_9H_8N_2O \cdot HCl$. Da die Oxydation der Methylgruppe des *m*-Methyl-*o*-uramidobenzoyls am glattesten mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung verlief, hoffte ich auch beim β -Methyl- δ -oxychinazolin mit dieser Mischung die besten Resultate zu erzielen. Scheinbar war auch der Verlauf der Reaction in diesem Falle analog dem oben beschriebenen. Nach Ansäuern der entsprechend concentrirten Reaktionsmassen mit Salzsäure schieden sich schöne Krystalle vom

Zersetzungspunkt 336° C. ab, die ich anfangs für die gesuchte Säure hielt. Trotz mehrfachen Umkrystallisirens der Substanz wurden aber immer ungenaue analytische Resultate erzielt. Zum Zwecke der weiteren Reinigung sollte die vermeintliche Säure in das Ammoniumsalz übergeführt werden, und da stellte sich unerwartet bei dieser Gelegenheit heraus, dass sie nichts anderes als das salzsaure Salz der ursprünglichen Oxychinazolinbase war. Die Substanz enthielt nämlich in sämtlichen Fractionen Chlorwasserstoffsäure, und ergab in wässriger Lösung mit Ammoniak versetzt die Krystallisation weisser Nadeln des bei 232° schmelzenden β -Methyl- δ -oxychinazolins. Der für das chlorwasserstoffsäure Salz dieser Base berechnete Kohlenstoff-, Wasserstoff- und besonders Stickstoff-Procentgehalt stimmte nahe überein mit demjenigen der gesuchten δ -Oxychinazolin- β -carbonsäure, $C_9H_8N_2O_3$.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2O_3$.

Procente: C 56.84, H 3.15, N 14.73.

Ber. für $C_9H_8N_2O \cdot HCl$.

Procente: C 54.96,

H 4.59,

Gef. » » 54.87, 55.28, 55.31, 54.60, 54.81, » 4.62, 4.72, 4.58, 5.66, 4.85,

N 14.25, Cl 18.06.

» 14.20, 14.87, » 17.29.

Dieses Salz krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, in derben Plättchen vom Zersetzungspunkt 336° C. In organischen Solventien, wie Alkohol, Benzol, ist es sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in feinen, schneeweissen Nadeln.

Salpetersaures Salz des β -Methyl- δ -oxychinazolins, $C_9H_8N_2O \cdot HNO_3$. Ebenso erlitt die Base (2 g) keine Oxydation durch 24stündiges Kochenlassen mit (10 g) Salpetersäure (spec. Gew. 1.4 verdünnt mit 40 g Wasser). Aus der erkalteten Lösung schieden sich weisse, bei 195° C. schmelzende Nadeln des Nitrats.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2O \cdot HNO_3$.

Procente: N 18.83.

Gef. » » 18.16.

Chromat des β -Methyl- δ -oxychinazolins, $C_9H_8N_2O \cdot CrO_3$. Analog dem Verhalten des δ -Oxychinazolins entsteht bei dem nächsten Homologen jener Base als erstes Einwirkungsproduct der Chromsäure in kaltem Wasser schwerlösliches Chromat. Es krystallisirt in gelben Warzen und zersetzt sich plötzlich bei 182° . Als charakteristisches Merkmal dieses Salzes sei hervorgehoben, dass es sehr rasch in directem Sonnenlichte seine Farbe in Dunkelbraun wechselt.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2O \cdot CrO_3$.

Procente: Cr 20.00.

Gef. » » 19.39.

Der durchgehends negative Verlauf der Oxydationsversuche am β -Methyl- δ -oxychinazolin zeigt die eigenthümliche Beständigkeit dieses Moleküls: es widersteht den Angriffen der meisten Reagentien, event. bei gelungenem Eingriff, wie z. B. bei der Kaliumpermanganateinwirkung, verbrennt es sofort zu Kohlensäure.

Lemberg, im April 1896. Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

243. Carl Goldschmidt: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydrazin in saurer Lösung.

(Eingegangen am 6. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Schotten.)

Da von anderer Seite in derselben Richtung gearbeitet wird¹⁾, möchte ich in Kürze über die Wirkung des Formaldehyds in saurer Lösung auf aromatische Hydrazine berichten.

Durch Einwirkung von Formaldehyd auf freies Phenylhydrazin erhielt Tollens²⁾ einen bei 184° schmelzenden Körper; derselbe besitzt die Formel $(C_6H_5N_2)_2(CH_2)_3$. Beim Stehenlassen einer salzsauren Lösung von Phenylhydrazin mit Methylal bekam ich nach 3 Tagen einen gelblich-weißen Körper, der, aus Ligroin umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 112° zeigte. Wie die Analyse ergab, ist er isomer mit dem von Tollens erhaltenen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_4$.

Procente: C 71.43, H 6.35, N 22.22.

Gef. » » 71.47, » 6.57, » 22.06.

Die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung weisen hier auf die Constitution: $CH_2(NC_6H_5 \cdot N : CH_2)_2$.

Die Darstellung dieser Verbindung gelang nicht immer; wie es scheint, ist ein Ueberschuss von Phenylhydrazin erforderlich, da sonst leicht Verharzung eintritt.

Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydrazin in salzsaurer Lösung bekam ich einen Sauerstoff enthaltenden Körper vom Schmp. 128°, der aus Ligroin und Alkohol in rhombischen Tafeln krystallisirt. Um diesen Körper zu bereiten, wurden 20 g Phenylhydrazin in stark salzsaurer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Es wurde so lange die Lösung des Formaldehyds zugegeben, als noch ein Niederschlag entstand. Der klebrige, gelblich-weiße Niederschlag wurde aus Ligroin umkrystallisirt. Der Körper ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether sowie in heissem Ligroin

¹⁾ Chem.-Zeitung 20, 306.

²⁾ Diese Berichte 18, 3300.