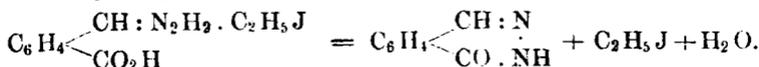


entsteht ein dicker farbloser Brei, der sich in wenigen Minuten von der Oberfläche her violett färbt; abgesogen und mit wenig kaltem Wasser gewaschen, lässt er sich wieder farblos in Alkohol lösen. Beim Abkühlen in Eis fallen auf Zusatz von Aether aus der alkoholischen Lösung Nadeln (2.3 g) aus, welche bei 170^o schmelzen, indem sich die schon vorher gelb gefärbte Masse aufbläht, und Wasser sowie Jodäthyl entweichen; dann wird die Schmelze wieder fest und schmilzt nun erst bei 181^o, das ist der Schmelzpunkt des Phtalazons. Diesen Spaltungsvorgang drückt folgende Gleichung aus:



Dass das in der vorstehenden Gleichung formulierte Jodäthylat des Phtalaldehydsäurehydrazons vorliegt, zeigen folgende Analysen.

0.1700 g Subst.: 0.2352 g CO₂, 0.0668 g H₂O.

0.1549 g Subst.: 0.1126 g AgJ.

0.1950 g Subst.: 15.6 ccm N (23.5^o, 757 mm).

C₁₀H₁₃N₂O₂J. Ber. C 37.5, H 4.06, J 39.67, N 8.67.

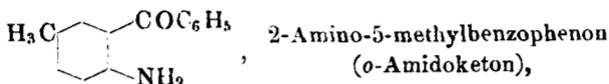
Gef. » 37.7, » 4.37, » 39.28, » 9.02.

311. Gottfried Hanschke: Ueber einige Chinazolinverbindungen.

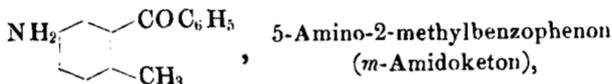
[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Wenn man nach O. Doebner's Verfahren Benzoylchlorid und Chlorzink auf Phtal-*p*-toluid einwirken lässt, so kann die Benzoylgruppe in *o*- oder in *m*-Stellung zum Stickstoff in den Tolyrest eintreten, und die beiden Benzoylkörper werden nach Abspaltung des Phtalyls,



resp.



ergeben.

In der That entstehen, wie E. Fröblich¹⁾ gezeigt hat, beide Phtalbenzo-*p*-toluide; er hat aber ihre Constitution nicht festgestellt

¹⁾ Diese Berichte 17, 2679.

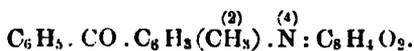
und nur angegeben, dass beide bei der Verseifung gelbe Basen, voraussichtlich die Amidoketone, liefern.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel habe ich die Untersuchung wieder aufgenommen und festgestellt, dass als Hauptproduct (Schmp. 202°) der Benzoylirung des Phtal-*p*-toluids sich die Phtalylverbindung des *o*-Amidoketons bildet, da das aus ihr abgeschiedene Amidoketon sich nach den von Gabriel und Stelzner¹⁾ angegebenen Verfahren in Chinazolinderivate verwandeln lässt.

I. 5-Methyl-2-Aminobenzophenon.

Benzoylirung des Phtal-*p*-toluids. 90 g Toluol und 54 g Benzochlorid werden im Oelbade bei 170–180° mit etwas frisch geschmolzenem und gepulvertem Zinkchlorid versetzt, wobei eine lebhaft Gasentwicklung eintritt. Lässt diese nach, so wird der Zusatz von Zinkchlorid wiederholt. Nach etwa fünfzehn Stunden kann man mit dem Erhitzen aufhören. Die Schmelze wird dann ausgegossen und erstarrt bald zu einer pechschwarzen, glänzenden, spröden Masse (125 g). Zur Entfernung des Zinkchlorids wurde sie in 200 ccm heissem Eisessig und wenig Salzsäure gelöst und mit Wasser wieder ausgeschieden, (110 g). Zur Entfärbung kann man die Schmelze nach Fröhlich aus heissem Eisessig umzukrystallisiren. indess muss diese Operation sehr oft wiederholt werden, wenn sie erfolgreich sein soll. Eine Entfärbung wird schneller erzielt, wenn man das Product zweimal mit wenig Nitrobenzol anrührt und auf Thon streicht, wobei es aber ca. 1/3 seines Gewichtes einbüsst und darnach trotzdem noch sehr unscharf (140–200°) schmilzt. Nach mannigfachen Versuchen, das Gemisch durch Aceton, Alkohol, Chloroform und Benzol zu trennen, blieb ich schliesslich bei folgendem Verfahren stehen:

Das vom Zinkchlorid befreite Rohproduct (110 g) löste ich in 250 ccm siedendem Benzol. Nach dem Erkalten schieden sich 62 g vom Schmp. 150–190° aus, welche in 230 ccm Benzol gelöst wurden. Aus dieser Lösung setzten sich 48 g vom Schmp. 155–195° ab, welche ich wiederum in 230 ccm löste, wobei ich 32 g Anschluss vom Schmp. 190–200° erhielt. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus 225 ccm resultirten schliesslich 28 g vom Schmp. 198–202°. Das Präparat bestand aus seidenglänzenden, wenig gefärbten, derben Nadeln und war Phtal-*o*-benzo-*p*-toluid,



0.1173 g Sbst.: 0.3312 g CO₂, 0.0483 g H₂O.

C₂₂H₁₅NO₃. Ber. C 77.42, H 4.39.

Gef. » 77.01. » 4.58.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1313.

Zur Abspaltung der Phtalsäure wurden 10 g Substanz mit 10 ccm Eisessig und 15 ccm rauchender Salzsäure im Rohr 5—6 Stunden auf 160° erhitzt. Der Inhalt des Rohres, ein Krystallbrei, wurde mit etwa 1 Liter Wasser vermischt, von Verunreinigungen abfiltrirt, und mit Thierkohle gekocht, wodurch die Lösung eine rein hellgelbe Farbe annahm. Auf Zusatz von Natronlauge schied sich die Base zunächst in Form einer hellgelben Milch aus, verdichtete sich aber nach dem Erkalten zu lockeren Krystallflocken, die von anhaftendem Toluidin durch einen Dampfstrom befreit wurden. Nach dem Erkalten erstarrte die Base. Die Ausbeute betrug etwa 80 pCt. der theoretischen.

Das 2-Amino-5-methylbenzophenon ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Ligroin, krystallisirt in gelben Nadeln oder länglichen, sechsseitigen Tafeln, sintert bei 60° und schmilzt bei 64°.

0.0994 g Sbst.: 0.2909 g CO₂, 0.0569 g H₂O.

0.1250 g Sbst.: 0.3656 g CO₂, 0.0715 g H₂O.

0.1540 g Sbst.: 0.4475 g CO₂, 0.0875 g H₂O.

0.1279 g Sbst.: 7.6 ccm N (23°, 756.2 mm).

C₁₄H₁₃NO.

Ber. C 79.62, H 6.16, N 6.64.

Gef. » 79.81, 79.77, 79.25, » 6.36, 6.36, 6.31, » 6.66.

Das Chlorhydrat, C₁₄H₁₃NO.HCl, bildet weisse Nadeln, welche bei 179—180° unter Zersetzung und Bräunung schmelzen, an der Luft sich gelbbraun färben und durch Wasser die Base abscheiden.

0.3246 g Sbst.: 0.1853 g AgCl.

C₁₄H₁₃NOCl. Ber. Cl 14.31. Gef. 14.12.

Das Pikrat, C₁₄H₁₃NO.C₆H₂(NO₂)₃OH, scheidet sich aus Alkohol in gelben Prismen vom Schmp. 145° aus.

0.2045 g Sbst.: 23.1 ccm N (20°, 743.5 mm).

C₂₀H₁₆N₄O₅. Ber. N 12.73. Gef. N 12.63.

Das Benzoylderivat, CH₃.C₆H₃(COC₆H₅).NH.COC₆H₅, scheidet sich aus Alkohol in Würfeln resp. feinen Nadeln vom Schmp. 114—116° an.

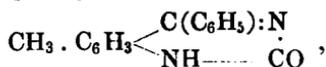
0.1332 g Sbst.: 0.3908 g CO₂, 0.0686 g H₂O.

C₂₁H₁₇NO₂. Ber. C 80.00, H 5.40.

Gef. » 80.02, » 5.72.

5-Methyl-2-aminobenzophenon und Harnstoff condensiren sich, wenn man ein Gemisch gleicher Theile unter Durchrühren etwa 10 Minuten auf 180—190° erhitzt; eine herausgenommene Probe erstarrt beim Erkalten und bringt, in das Rohr wieder eingeführt, auch die Hauptmenge zum Erstarren. Die harte, fast weisse Schmelze wurde fein zerrieben, mit Wasser ausgekocht und ergab, aus Alkohol amkrystallisirt,

6-Methyl-4-phenyl-2-ketodihydrochinazolin,



in farblosen Prismen vom Schmp. 283—285°.

0.0777 g Sbst.: 0.2163 g CO₂, 0.0395 g H₂O.

0.2154 g Sbst.: 0.6026 g CO₂, 0.1006 g H₂O.

0.1930 g Sbst.: 19.9 ccm N (19°, 772 mm).

C₁₅H₁₂N₂O. Ber. C 76.27, H 5.09, N 11.86.

Gef. » 75.92, 76.30, » 5.64, 5.19, » 12.04.

Der Körper ist unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und wird von verdünnten Alkalien und Säuren (von letzteren mit gelber Farbe) aufgenommen.

Das Chlorhydrat, C₁₅H₁₂N₂O, HCl, scheidet sich aus heisser 15-procentiger Salzsäure in schön gelben Nadeln aus und wird durch Wasser, sowie beim Erhitzen und allmählich auch im Vacuum über Natronkalk dissociirt.

Das Nitrat, C₁₅H₁₂N₂O, HNO₃, tritt in gelben, glänzenden Nadeln auf, die etwa bei 200° aufschäumen unter Zurücklassung eines gegen 250° schmelzenden Körpers.

0.1856 g Sbst.: 23.2 ccm N (19°, 768.2 mm).

C₁₅H₁₃N₃O₄. Ber. N 14.05. Gef. N 14.53.

Das Bichromat, (C₁₅H₁₂N₂O)₂H₂Cr₂O₇, krystallisirt in orange-farbenen langen Nadeln resp. Blättchen.

0.1033 g Sbst.: 0.0216 g Cr₂O₃.

C₃₀H₂₆N₄Cr₂O₉. Ber. Cr 15.07. Gef. Cr 14.35.

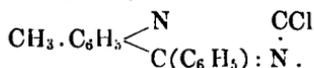
Die Benzoylverbindung, C₁₅H₁₁N₂O(COC₆H₅), krystallisirt aus Alkohol in flachen Nadeln oder rautenförmigen Tafeln vom Schmp. 121—122°.

0.0781 g Sbst.: 0.2238 g CO₂, 0.0363 g H₂O.

C₂₂H₁₆N₂O₂ Ber. C 77.65, H 4.71.

Gef. » 78.15, » 5.16.

6-Methyl-4-phenyl-2-chlor-chinazolin,



3 g des Chinazolons wurden mit 4 g PCl₅ und 20 ccm PCl₃O₂ 1/4 Stunde am Rückflusskühler gekocht, die entstandene Lösung auf Eis gegossen, der sich dabei ausscheidende, gelbliche Niederschlag abfiltrirt und gewaschen. Aus Alkohol krystallisirte er in farblosen, feinen Nadeln vom Schmp. 140—141°. Die Ausbeute betrug 3 g, nach dem Umkrystallisiren 2 g.

0.1047 g Sbst.: 0.2705 g CO₂, 0.0423 g H₂O.

0.1280 g Sbst.: 0.3301 g CO₂, 0.0513 g H₂O.

0.1861 g Sbst.: 18.8 ccm N (20°, 744 mm).

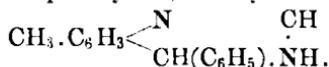
0.0910 g Sbst.: 0.0514 g AgCl.

C₁₅H₁₁N₂Cl. Ber. C 70.75, H 4.32, N 11.01, Cl 13.91.

Gef. » 70.46, 70.33, » 4.49, 4.45, » 11.31, » 13.97.

Der Körper löst sich in Säuren und fällt durch Wasser wieder aus.

6-Methyl-4-phenyl-3,4-dihydrochinazolin,



Um das Chlor zu eliminieren, kochte ich je 5 g Chlorkörper und rothen Phosphor mit 25 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° zwei Stunden lang. Nach dem Erkalten wurde der Brei mässig verdünnt und abfiltrirt. Auf dem Filter blieb Phosphor, durchsetzt mit feinen Krystallen. Diese wurden in viel kochendem Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt, mit Alkali übersättigt und vom Alkohol auf dem Wasserbade befreit. Es blieb neben Jodkalium ein dunkel gefärbtes, krystallinisch erstarrendes Oel zurück. Aus Alkohol umkrystallisirt, ergab es schön ausgebildete, derbe Krystalle (3.5 g) vom Schmp. 186—188°.

0.1341 g Sbst.: 0.399 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

0.1373 g Sbst.: 0.4062 g CO₂, 0.0797 g H₂O.

0.1154 g Sbst.: 13 ccm N (18°, 756.8 mm).

C₁₅H₁₄N₂. Ber. C 81.08, H 6.36, N 12.61.

C₁₅H₁₂N₂. » » 81.82, » 5.45, » 12.73.

Gef. » 81.33, 80.69, » 6.35, 6.45, » 12.95.

Die Base ist ebenso wie ihre Salze schwer löslich in Wasser und schmeckt bitter.

Ihr Chlorhydrat, C₁₅H₁₄N₂·HCl, schmilzt bei 240°.

0.1528 g Sbst.: 0.0824 g AgCl.

C₁₅H₁₅N₂Cl. Ber. Cl 13.70. Gef. Cl 13.34.

Das Nitrat, C₁₅H₁₄N₂·HNO₃, ist noch schwerer löslich, als das Chlorhydrat. Es schmilzt bei 186° unter plötzlichem Aufschäumen.

0.0971 g Sbst.: 12.6 ccm N (25°, 762.5 mm).

C₁₅H₁₅N₃O₃. Ber. N 14.74. Gef. N 14.53.

Das Pikrat, C₁₅H₁₄N₂·C₆H₂(NO₂)₃OH, aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 173—175° nach vorhergehender Sinterung.

0.1045 g Sbst.: 0.2175 g CO₂, 0.0398 g H₂O.

0.1255 g Sbst.: 16.6 ccm N (18.5°, 773.1 mm).

C₂₁H₁₇N₅O₇. Ber. C 55.88, H 3.77, N 15.52.

Gef. » 56.76, » 4.23, » 15.53.

Das Bichromat, (C₁₅H₁₄N₂)₂H₂Cr₂O₇, fällt als gelbes Pulver aus, welches sich an der Luft oberflächlich bräunt.

0.0700 g Sbst.: 0.0161 g Cr₂O₃.

C₃₀H₃₀N₄Cr₂O₇. Ber. Cr 15.83. Gef. Cr 15.79.

Das **Ferrocyanat**, $(C_{15}H_{14}N_2)_4 \cdot H_4Fe(CN)_6$, bildet farblose, schön ausgebildete Krystalle.

0.0949 g Sbst.: 0.0064 g Fe_2O_3 .

$C_{66}H_{60}N_{14}Fe$. Ber. Fe 5.07. Gef. 4.72.

Die **Benzoylverbindung**, $C_{15}H_{13}N_2 \cdot COC_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln, die bei 185—186° schmelzen.

0.1346 g Sbst.: 0.3987 g CO_2 , 0.0730 g H_2O .

$C_{22}H_{18}N_2O$. Ber. C 80.98, H 5.52.
Gef. » 80.78, » 6.03.

Reduction des 5-Methyl-2-aminobenzophenons.

6 g des Aminoketons wurden in 120 ccm warmem, etwa 75-procentigem Alkohol allmählich mit 2 $\frac{1}{2}$ -procentigem Natriumamalgam (70 g) versetzt und durchgeschüttelt, wobei die gelbe Farbe der Lösung fast verschwand. Nach dem Verjagen des Alkohols verblieb eine ölige, beim Erkalten erstarrende Masse, welche aus warmem, verdünntem Alkohol sich in weissen, undeutlichen Krystallen vom Schmp. 82—84° abschied. Die Substanz ist 5-Methyl-2-aminobenzhydrol, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$.

0.0989 g Sbst.: 0.2863 g CO_2 , 0.0672 g H_2O .

0.1220 g Sbst.: 7.4 ccm N (21°, 765 mm).

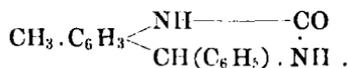
$C_{14}H_{15}NO$. Ber. C 78.87, H 7.04, N 6.57.
Gef. » 78.95, » 7.55, » 6.95.

Das Hydrol löst sich in Salzsäure leicht auf, doch konnte ein Salz in fester Form nicht abgeschieden werden. Beim Kochen mit Salzsäure zersetzt es sich, wobei der Geruch nach Bittermandelöl auftritt.

5-Methyl-2-aminobenzhydrol und Harnstoff

condensiren sich ebenso wie das Aminoketon mit Harnstoff (s. oben), nur nahm der Process etwas längere Zeit in Anspruch ($\frac{1}{2}$ —1 Stunde). Die erhärtete Schmelze wurde gewaschen und gab, aus Alkohol umkrystallisirt, rechteckige, bei 206—207° schmelzende Blättchen von

6-Methyl-4-phenyl-2-ketotetrahydrochinazolin,



0.0798 g Sbst.: 0.2200 g CO_2 , 0.0458 g H_2O .

0.116 g Sbst.: 11.8 ccm (18°, 759.6 mm).

$C_{15}H_{14}N_2O$. Ber. C 75.63, H 5.88, N 11.76.
Gef. » 75.19, » 6.37, » 11.74.

Eine Lösung der Base in wenig heissem Eisessig giebt beim Erkalten einen Krystallbrei des Acetats, $C_{15}H_{14}N_2O \cdot C_2H_3O_2$, das

gegen 120° zu schmelzen beginnt und erst bei etwa 190° vollständig flüssig ist.

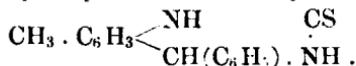
0.1399 g Subst.: 0.3482 g CO₂, 0.0796 g H₂O.
 C₁₇H₁₈N₂O₃. Ber. C 68.46, H 6.04.
 Gef. » 67.88, » 6.32.

Die Base lässt sich in besserer Ausbeute aus der entsprechenden Thioverbindung (s. unten) gewinnen.

5-Methyl-2-aminobenzhydrol und Rhodanwasserstoff.

Mit 15 ccm normaler Rhodanwasserstoffsäure übergossen, zerfloss das Hydrol (3 g) zu einem Oel. Brachte man das Ganze auf das Wasserbad, so erstarrte die Oelschicht zu einem weissen Krystallbrei, während zugleich der Geruch nach Benzaldehyd auftrat. Die Substanz wurde abgesogen und schoss aus heissem Eisessig in derben, flächenreichen Krystallen an. Diese sind nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leichter in Eisessig löslich, bräunen sich bei 240°, sintern gegen 250° und schmelzen bei 265—270° unter Gasentwicklung zu einer rothen Flüssigkeit. Der Körper hat die Formel C₁₅H₁₄N₂S, ist also

6-Methyl-4-phenyl-2-thiotetrahydrochinazolin.



0.1362 g Subst.: 0.1243 g BaSO₄.
 0.2308 g Subst.: 0.5994 g CO₂, 0.1149 g H₂O.
 0.1395 g Subst.: 14.1 ccm N bei (19°, 746 mm).
 C₁₅H₁₄N₂S. Ber. S 12.60, C 70.87, H 5.51, N 11.02.
 Gef. » 12.55, » 70.83, » 5.63, » 11.40.

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Zur Entschwefelung wurden 2 g Thiokörper in 60 ccm heissem Eisessig mit 15 ccm Wasser versetzt und rasch abgekühlt; zu dem Krystallbrei tröpfelte man unter Kühlung etwa 5 g Brom, bis es nicht mehr entfärbt wurde und die Krystalle verschwunden waren. Aus der Lösung krystallisirten ganz allmählich grössere, schön ausgebildete Rhomboëder; den Analysen und Umsetzungen zu Folge sind sie

bromwasserstoffsäures 6-Methyl-4-phenyl-2-bromdihydrochinazolin,



0.0963 g Subst.: 0.0961 g Ag Br.
 0.1759 g Subst.: 0.2999 g CO₂, 0.0619 g H₂O.
 0.1724 g Subst.: 0.2942 g CO₂, 0.0626 g H₂O.
 0.1361 g Subst.: 8.7 ccm N (18°, 756.5 mm).
 C₁₅H₁₄Br₂N₂. Ber. Br 41.88, C 47.12, H 3.66, N 7.33.
 Gef. » 42.46, » 46.50, 46.54, » 3.91, 4.03, » 7.33.

Die Krystalle bräunen sich allmählich beim Erhitzen, sintern bei 240° und schmelzen gegen 255°. Sie lösen sich leicht in Alkohol, schwerer in Eisessig. Aus der essigsäuren oder wässrigen Lösung wird durch Natriumcarbonat ein weisser Niederschlag gefällt, der aus Alkohol in feinen Prismen vom Schmp. 155° krystallisirt und halogenhaltig ist. Er ist offenbar das freie 6-Methyl-4-phenyl-2-brom-3,4-dihydrochinazolin, da seine heisse, alkoholische Lösung mit Bromwasserstoff ein Bromhydrat ergibt, welches bei 240° sintert und gegen 255° schmilzt.

Dem Bromhydrat lässt sich leicht auch das gesammte Brom entziehen. Zu dem Zwecke wurde die alkoholische Lösung mit Natriumcarbonat $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, der Alkohol verdampft, der sich abscheidende, ölige Körper nach dem Erstarren ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Es ergaben sich rechteckige, bei 207° schmelzende Blättchen von der Formel $C_{15}H_{14}N_2O$, die also identisch sind mit dem aus dem Hydrol mit Harnstoff erhaltenen 6-Methyl-4-phenyl-2-ketotetrahydrochinazolin.

0.1268 g Sbst.: 0.3193 g CO_2 , 0.0684 g H_2O .

$C_{15}H_{14}N_2O$. Ber. C 75.63, H 5.88.
Gef. » 75.13, » 5.99.

Der Körper ist reichlich in den Mutterlaugen enthalten, aus denen sich bei der Behandlung des Thiokörpers mit Brom das Bromhydrat abgeschieden hat, und lässt sich aus ihnen mit fester Soda abscheiden.

Dunstet man eine alkoholische Lösung der Base mit Salzsäure auf dem Wasserbade langsam ein, so schießt beim Abkühlen das Chlorhydrat, $C_{15}H_{14}N_2O, HCl$, in grossen Nadeln an, welche durch Erwärmen, Berührung mit Wasser und langsam auch im Vacuum Säure verlieren.

Das Pikrat, $C_{15}H_{14}N_2O, C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 157—158° schmelzenden Nadeln.

0.1192 g Sbst.: 15.9 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{21}H_{17}N_5O_3$. Ber. N 14.99. Gef. N 14.80.

Die Reduction des bromwasserstoffsäuren 6-Methyl-4-phenyl-2-bromdihydrochinazolins (2 g) mit 1.5 g rothem Phosphor und 15 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° im Rohr auf 180—190° führte zu dem bereits oben beschriebenen 6-Methyl-4-phenyldihydrochinazolin vom Schmp. 186—188°.

0.1128 g Sbst.: 0.3354 g CO_2 , 0.0657 g H_2O .

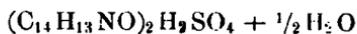
$C_{15}H_{14}N_2$. Ber. C 81.08, H 6.36.
Gef. » 81.09, » 6.47.

II. 5-Amino-2-methylbenzophenon (?),



Die aus Phtal-*p*-toluid mit Benzoylchlorid erhaltene Schmelze ist nach dem eingangs beschriebenen Verfahren mehrmals aus Benzol umkrystallisirt worden. Die erste Mutterlauge enthält nun eine reichliche Menge einer Phtalylverbindung voraussichtlich des oben genannten Körpers, die sich indess in reinem Zustande nicht gewinnen liess. Ich destillirte das Benzol ab und erhitzte den schwarzen, trocknen Rückstand mit Eisessig und Salzsäure 5 Stunden im Rohr auf 150—160°. Nach dem Erkalten wurde der dunkle Inhalt aus dem Rohr herausgespült, stark verdünnt und die Lösung von den ausgefällten Verunreinigungen abfiltrirt, mit Thierkohle noch weiter gereinigt und mit Alkali übersättigt. Es schied sich ein gelbes Oel ab, welches vom anhaftenden *p*-Toluidin mit Dampf befreit und mit Aether ausgezogen wurde. Er hinterliess beim Verdunsten eine braungelbe, zähe Masse, welche ein Gemenge der beiden Amidoketone darstellte. Die Gegenwart des *o*-Amidoketons liess sich durch die Bildung von 6-Methyl-4-phenyl-2-ketodihydrochinazolin bei Schmelzen mit Harnstoff feststellen.

Als das Gemenge der Amidoketone mit concentrirter Schwefelsäure verrührt wurde, erstarrte das Ganze zu einem Krystallbrei. War ein Ueberschuss von Säure vermieden, so schied sich beim Zusatz von Wasser ein Oel ab, welches dem Gemisch mit Aether entzogen werden konnte und nach dem Verdampfen des Aethers allmählich zu unreinen Krystallen des *o*-Amidoketons erstarrte. Die Hauptmenge des ursprünglichen Krystallbreies wurde zur Reinigung auf Thon gestrichen und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle und wenig Schwefelsäure umkrystallisirt. Die so erhaltenen weissen Nadeln gaben, über Schwefelsäure getrocknet, die folgenden, auf die Formel



stimmenden Werthe.

0.1014 g Sbst.: 0.2345 g CO₂, 0.0541 g H₂O.

0.1101 g Sbst.: 0.2535 g CO₂, 0.0577 g H₂O.

(C₁₄H₁₃NO)₂H₂SO₄ + $\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. C 62.45, H 5.57.

Gef. » 63.07, 62.79, » 5.93, 5.82.

Bei längerem Aufbewahren in Vacuum verlor das Salz allmählich sein Krystallwasser. Es zeigten 0.5376 g des einige Tage im Vacuum getrockneten Salzes nach mehreren Wochen ein Gewicht von 0.5161 g, welches durch Trocknen bei 100° nicht mehr abnahm. Hiernach ist der Krystallwassergehalt 4.00 pCt.; berechnet 3.35 pCt.

0.1522 g Sbst.: 0.3588 g CO₂, 0.0761 g H₂O.

0.1647 g Sbst.: 7.32 ccm N (15°, 756 mm).

0.1657 g Sbst.: 0.0724 g BaSO₄.

C₂₈H₂₈N₂SO₆. Ber. C 64.62, H 5.38, N 5.38, SO₃ 15.39.

Gef. » 64.29, » 5.56, » 5.09, » 15.03.

Das wasserfreie Salz schmilzt bei 147—149°. Es löst sich in kaltem Wasser fast unverändert auf, doch scheidet sich die Base beim Kochen der Lösung zum Theil ab; durch Alkali wird sie gleichfalls als gelbliches, nicht krystallisirendes Oel gefällt. In den üblichen organischen Lösungsmitteln, sowie in Säuren, ist es leicht löslich.

Das Chlorhydrat, C₁₅H₁₃NO.HCl, schmilzt inconstant zwischen 120—150°.

0.0848 g Sbst.: 0.0478 g AgCl.

C₁₅H₁₄NOCl. Ber. Cl 14.31. Gef. Cl 13.94.

Eine Benzoylverbindung, C₁₄H₁₂NO.CO C₆H₅, wurde als bald erstarrendes Oel erhalten, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Nadeln vom Schmp. 136—138° bildete, während die Benzoylverbindung des isomeren *o*-Amidoketons (s. o.) bei 114—116° schmilzt. Die Kohlenstoffbestimmung ergab über 1 pCt. weniger, als die Theorie verlangt, wofür eine Erklärung nicht gefunden werden konnte.

0.2241 g Sbst.: 0.6487 g CO₂, 0.1118 g H₂O.

0.1266 g Sbst.: 0.3646 g CO₂, 0.0636 g H₂O.

0.1701 g Sbst.: 0.4894 g CO₂, 0.0838 g H₂O.

C₂₁H₁₇NO₂. Ber. C 80.00, H 5.40.

Gef. » 78.94, 78.54, 78.47, » 5.54, 5.58, 5.48.

In der Hoffnung, die Base im reineren Zustand zu erhalten, wurde das Benzoylderivat mit Salzsäure im Rohr gespalten; allein auch das so gewonnene Amidoketon krystallisirte nicht.

Angesichts der unzulänglichen analytischen Ergebnisse mit dem Benzoylproduct muss es dahingestellt bleiben, ob die aus ihr regenerirte Base ein chemisches Individuum darstellt.