

0.1541 g Sbst.: 0.3604 g CO₂, 0.0914 g H₂O.

C₅H₆N₂. Ber. C 63.84, H 6.38.

Gef. » 63.78, » 6.59.

Die Ausbeute betrug 1.4 g, das sind ca. 38 pCt. der Theorie.

Das Chlorhydrat der Base bildet flache Nadeln resp. rhombische Blättchen und ist sehr leicht wasserlöslich; das Pikrat fällt in feinen, gelben Nadelchen aus, die bei 97° sintern und bei 106—107° schmelzen; das Platinsalz stellt leicht in Wasser lösliche, kurze, gelbe Stäbchen dar; das Goldsalz ist etwas schwerer löslich und bildet spitze Nadeln vom Schmp. 124°. Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Jodwismuthkalium eine zinnberrothe, aus spitzrhombischen Täfelchen bestehende pulvrige Fällung.

Hrn. Dr. E. Kolshorn, der mich bei dieser Arbeit unterstützt hat, bin ich zu bestem Danke verpflichtet.

577. S. Gabriel und J. Colman: Zur Kenntniss des Chinazolins. II.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Institut.]

(Eingegangen am 4. October 1904.)

Vor Jahresfrist¹⁾ hat der Eine von uns die lang gesuchte Grundsubstanz der Benzometadiazine, d. i. das Chinazolin, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH:N \\ N=CH \end{smallmatrix}$, beschrieben, die Base durch eine Reihe von Salzen charakterisirt und durch nascirenden Wasserstoff in das bereits bekannte Tetrahydrochinazolin übergeführt. Zu einer weiteren Untersuchung reichte das Material nicht aus, und die Beschaffung grösserer Mengen war angesichts der verhältnissmässig geringen Ausbeute mit Schwierigkeiten verknüpft. Als wir daher die Bearbeitung dieser Base aufnahmen, haben wir zunächst darnach gestrebt, das Gewinnungsverfahren ergiebiger und womöglich auch bequemer zu gestalten.

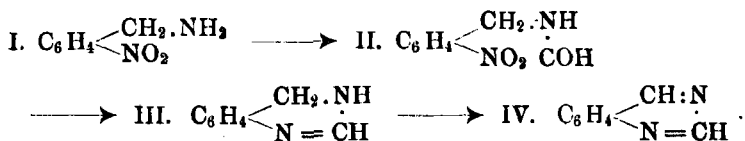
Wir haben dieses Ziel erreicht und besprechen deshalb, ehe wir auf einige Umsetzungen der Base eingehen, zunächst die

I. Darstellung des Chinazolins.

Um nach dem früheren Verfahren die Base zu gewinnen, verwandelt man salzsaures o-Nitrobenzylamin (I) in das Formyl-

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 36, 800 [1903].

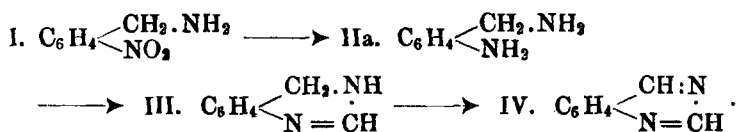
derivat (II), reducirt dieses zum Dihydrochinazolin (III) und oxydirt dann zu Chinazolin (IV):



Bei dieser Ueberführung von I in IV wurden, wie aus den l. c. angegebenen Zahlen zu ersehen ist, nur 33 pCt. der Theorie erhalten.

Am unbequemsten und langwierigsten gestaltete sich die Reduction von II zu III, welche mit Zink und Salzsäure in der Kälte vorgenommen wurde, wonach man, um die grössere Menge des Zinks zu entfernen, die Lösung im Vacuum eindampfte; alsdann krystallisirte das Zinkdoppelsalz der Base aus.

Wir haben nun gefunden, dass man viel schneller und reichlicher die gewünschte Base erhält, wenn man die Reactionsfolge ändert, nämlich das *o*-Nitrobenzylamin (I) zunächst reducirt zum *o*-Benzylendiamin (IIa) und dieses mit Ameisensäure behandelt, wobei sofort Dihydrochinazolin (III) entsteht, das man dann zu Chinazolin (IV) oxydirt:



Die Reduction von I zu IIa vollzieht sich äusserst schnell, und zwar nimmt man sie vortheilhaft nicht mit Salzsäure und Zinn oder Zink vor, da die spätere Beseitigung dieser Metalle umständlich wäre, sondern man bedient sich der Jodwasserstoffsäure, die zwar kostspieliger ist, aber zum grösseren Theil unverändert wieder gewonnen wird.

Unter Einhaltung der nachstehend angegebenen Bedingungen gelang die Ueberführung von *o*-Nitrobenzylamin in Chinazolin, ohne dass es einer Reinigung resp. Isolirung der Zwischenproducte bedurft hätte, in einer Ausbeute von 72 pCt. der Theorie.

Das Verfahren schliesst natürlich auch eine bequemere Darstellungsweise des Dihydrochinazolins ein.

Reduction des o-Nitrobenzylamins. In einem 2 L fassenden Erlenmeyer-Kolben erhitzt man ein Gemisch von 250 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und 25 g rothem Phosphor bis nahe zum Sieden, entfernt dann die Flamme und trägt portionsweise 50 g salzsaures *o*-Nitrobenzylamin ein, wobei jedesmal lebhaftes Aufkochen unter

Salzsäureentwicklung stattfindet. Alsdann wird das Ganze noch etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und erkalten gelassen, wobei es zu einem Krystallbrei des *o*-Benzylendiaminiodhydrats erstarrt. Man saugt dies sammt dem überschüssigen rothen Phosphor über Glaswolle scharf ab und gewinnt die als Filtrat entfallene Jodwasserstoffsäure (ca. 150 ccm) durch Destillation im Vacuum zurück. Das auf dem Filter verbliebene Product wird in einer Schale mit Wasser übergossen, die entstandene Lösung von Phosphor abfiltrirt und auf dem Wasserbade zu einem Brei eingedampft, der beim Erkalten fast völlig erstarrt; das Product wird alsdann zerdrückt und auf einem Thonteller einige Stunden getrocknet (ca. 90 g).

Einwirkung der Ameisensäure (Darstellung von Dihydrochinazolin).

Das so gewonnene rohe *o*-Benzylendiaminiodhydrat (90 g) kocht man mit 90 ccm absoluter Ameisensäure und 30 g trockenem Natriumformiat im Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler $\frac{1}{4}$ Stunde lang; es entsteht eine klare Lösung; man giesst sie noch heiss in eine flache Schale und erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbade, um die Hauptmenge der überschüssigen Ameisensäure zu verjagen. Der hinterbleibende, beim Erkalten erstarrende Brei (B) besteht aus Jodnatrium und Dihydrochinazolinsalz.

Oxydation der Dihydrobase. In einer etwa 8 L fassenden Standflasche wird der Brei (B) in 1350 ccm kaltem Wasser gelöst, mit 450 ccm 33-proc. Kalilauge vermischt und zu der dabei entstehenden Emulsion von Dihydrochinazolin — zweckmässig noch ehe sie krystallinisch erstarrt —, eine kalte Lösung von 153 g Ferricyankalium in 900 ccm Wasser gegeben, wobei die Emulsion verschwindet. Nun fügt man $2\frac{1}{4}$ L 33-procentiger Kalilauge hinzu und äthert das dadurch milchig abgeschiedene Chinazolin aus. Nach dem Verdunsten des Aethers auf dem Wasserbade bleibt es als röthlich-gelbes Oel zurück, das sofort zu einer harten Krystallmasse erstarrt (ca. 25 g); durch einmalige Destillation, bei der kein erheblicher Rückstand verbleibt, wird es fast farblos erhalten.

Die Leichtigkeit, mit der durch Einwirkung von Ameisensäure auf *o*-Benzylendiamin, wie aus dem Vorangehenden erhellt, unter Ringschluss Dihydrochinazolin sich bildet, legte die Annahme nahe, dass man durch analoge Behandlung *N*-alkylierter *o*-Benzylendiamine der Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$ zu *N*-Alkyldihydrochinazolinen würde gelangen können. Wir haben einen derartigen Versuch, und zwar mit der Methylbase $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, ausgeführt, weil uns die daraus erwartete Base ursprünglich zum Vergleich dienen sollte mit einer Methylverbindung, die weiter unten beschrieben wird.

Die *Reduction* des *o*-Nitrobenzyl methyl-amins, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, mittels Jodwasserstoffsäure und Phosphor vollzieht sich unter denselben Bedingungen und Erscheinungen, wie sie weiter oben für die methylfreie Base beschrieben worden sind; auch die Aufarbeitung nimmt man in gleicher Weise vor und gewinnt dabei aus 8 g Nitrobase 15 g rohes Jodhydrat des schon von M. Busch¹⁾ dargestellten *o*-Amidobenzyl-methyl-amins, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, in farblosen Krystallen.

Sie werden mit 10 g Natriumformiat und 15 ccm absoluter Ameisensäure $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht; dann wird das Product in 150 ccm heissem Wasser gelöst, woraus beim Erkalten ca. 20 g eines Jodhydrates in Krystallnadeln anschliessen. Das daraus mit Kali abgeschiedene und mit Aether ausgezogene



ergab nach dem Umkrystallisiren aus wenig Benzol und Trocknen in vacuo folgende Werthe:

0.1259 g Sbst.: 0.3387 g CO_2 , 0.0772 g H_2O .

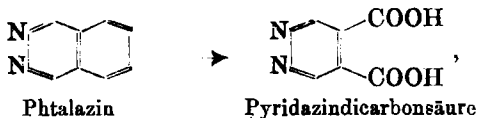
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2$. Ber. C 73.96, H 6.85.

Gef. » 73.37, » 6.87.

Die Base bildet derbe Prismen, sintert von ca. 80° an, schmilzt bei $91-92^\circ$, siedet bei 309° unter 766 mm Druck, löst sich mässig in Wasser mit stark alkalischer Reaction, schmeckt bitter und liefert folgende Salze: das Jodhydrat in Nadeln, ist schwer löslich in Wasser (s. oben); die salzsaure Lösung der Base giebt mit Kaliumbichromat eine Emulsion, die zu gelben Nadeln erstarrt; das Platinsalz stellt bräunlich gelbe, äusserst schwer lösliche Nadelchen dar; das Goldsalz zeigt ähnliche Eigenschaften; das Pikrat tritt in langen, seidenglänzenden, gelben Nadeln auf, die von ca. 188° sintern und bei $193-194^\circ$ schmelzen.

II. Oxydation des Chinazolins.

Letzthin²⁾ wurde gezeigt, dass man durch Oxydation mit Chamaeleon Phtalazin in Pyridazindicarbonsäure überzuführen vermag:

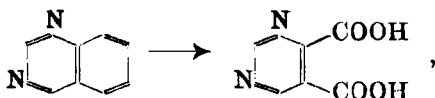


und zwar mit recht befriedigender Ausbeute (66 pCt. der Theorie).

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 51, 131.

²⁾ S. Gabriel, diese Berichte 36, 3378 [1903].

Verlief die Oxydation des Chinazolins in entsprechender Weise:



d. h. unter Bildung von Pyrimidin-*o*-dicarbonsäure, so war der theoretisch bestehende Zusammenhang zwischen dem Chinazolin (Benzopyrimidin) und Pyrimidin praktisch erwiesen. Die nachstehend beschriebenen Versuche lassen erkennen, dass sich die Oxydation des Chinazolins thatsächlich im wesentlichen auf den Benzolring erstreckt, dass die Base zum kleineren Theil aber auch im heterocyclischen Complex angegriffen wird.

Die Oxydation wurde wie folgt ausgeführt:

Eine Lösung von 5 g Chinazolin in 500 ccm heissem Wasser und 35 ccm *n*-Kali wurde in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben mit einer Lösung von 35 g Kaliumpermanganat in 2 L heissem Wasser vermischt und unter zeitweiligem Umschwenken 1½—2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Alsdann zerstörte man das unveränderte Chamäleon durch Zusatz von Alkohol, filtrirte die Lösung vom Manganschlamm ab, dampfte sie auf freiem Feuer, später auf dem Wasserbade bis auf ca. 100 ccm ein, säuerte sie mit Essigsäure an (A) und versetzte sie zur Entfernung von Oxalsäure solange mit Calciumnitrat, als noch eine Fällung entstand. Fügte man zu der filtrirten heissen Flüssigkeit jetzt eine heisse Kupfernitratlösung, so färbte sie sich zunächst tiefblau und liess dann beim Kochen ein himmelblaues oder auch grünlich-blaues, pulvriges, schweres Kupfersalz ausfallen, welches in Wasser unlöslich war und auf dem Filter völlig ausgewaschen wurde.

Um aus dem Kupfersalz die freie Säure zu gewinnen, löst man es in heissem Wasser unter Zusatz von Ammoniak auf, entkupfert die Lösung heiss mit Schwefelwasserstoff und dampft das gelbliche Filtrat vom Schwefelkupfer unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff auf ein kleines Volumen (ca. 50 ccm) ein, wobei der Rest des Kupfersulfids sowie Schwefel ausfällt, indem Schwefelammonium entweicht. Die nunmehr noch vorhandene Trübung wird durch Schütteln mit Thierkohle entfernt, wonach ein fast farbloses Filtrat (B) resultirt.

Man versetzt es in einer Schale mit 7 ccm rauchender Salzsäure und reibt es mit einem Glasstabe, worauf ein aus glasglänzenden, kurzen, zugespitzten Prismen bestehendes Krystallpulver ausfällt; über Nacht hat sich der Rest als eine zusammenhängende, sehr fest an der Gefässwand haftende, krystallinische Kruste abgeschieden. Ausbeute bis zu 3.1 g. Sie wird zerrieben, mit kaltem Wasser gewa-

schen, an der Luft und dann bei 100° für die Analyse getrocknet, wobei sie folgende Werthe gab:

0.1775 g Sbst.: 0.2515 g CO₂, 0.0538 g H₂O. — 0.2009 g Sbst.: 27.7 ccm N (20.5°, 750 mm).

C₆H₆N₂O₅. Ber. C 38.71, H 3.23, N 15.05.

Gef. » 38.65, » 3.37, » 15.62.

Demnach liegt eine wasserhaltige



vor. Die Substanz löst sich in heissem Wasser, krystallisirt jedoch daraus nur sehr schwierig wieder aus, etwas besser, aber ebenfalls sehr langsam, scheidet sie sich aus 50-procentigem Alkohol ab. Schnell verdampft, hinterlässt die wässrige Lösung einen Syrup, der erst beim Aufnehmen in Wasser und freiwilliger Verdunstung dieser Lösung Krystalle ergiebt. Bei 100° hält die Säure ihr Krystallwasser noch zurück (s. oben); von etwa 180° wird sie dunkelbraun und schmilzt um 265° unter Schwärzung und starkem Aufschäumen. Sie hält hartnäckig Spuren von Schwefel zurück, die sich dadurch verrathen, dass die beim Erhitzen der Säure entweichenden Dämpfe Bleipapier schwärzen; dieselbe Erscheinung zeigte sie auch nach dem Umkrystallisiren aus 50-procentigem Alkohol, sowie nach der Abscheidung aus dem Ammoniumsalz.

Das Ammoniumsalz der Säure, (C₆H₄N₂O₄)(NH₄)₂, wird erhalten, wenn man sie mit Ammoniak eindunstet, die dabei verbliebene krystallinische Kruste in wenig Wasser löst und die Lösung heiss mit absolutem Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt, wonach beim Erkalten lange Nadeln anschliessen; zur Analyse wurden sie über Schwefelsäure getrocknet.

0.1576 g Sbst.: 0.2037 g CO₂, 0.0702 g H₂O.

C₆H₁₀N₄O₄. Ber. C 35.63, H 4.95.

Gef. » 35.25, » 4.99.

Das Salz lässt sich auch ohne vorherige Isolirung der freien Säure erhalten, wenn man die oben erwähnte Lösung B in vacuo bis zur Krystallisation einengt. Das Salz schmilzt bei etwa 215° unter sehr starkem Schäumen und Dunkelbraunfärbung.

Das Kupfersalz fällt in hellblauen, schiff förmigen Krystallen aus, wenn man die verdünnte Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfervitriol versetzt und dann erhitzt; das Salz scheint selbst bei 100° Krystallwasser zu enthalten, denn seine Analyse ergab:

0.1577 g Subst.: 0.0523 g CuO.

$C_6H_4N_2O_4Cu$. Ber. CuO 34.35.

$C_6H_4N_2O_4Cu + \frac{1}{2}H_2O$. » » 33.06. Gef. CuO 33.16.

Das Silbersalz, $C_6H_4N_2O_4Ag_2$, fällt als schweres, krystallinisches, sehr wenig lösliches Pulver aus.

0.3222 g Subst.: 0.1824 g Ag.

$C_6H_4N_2O_4Ag_2$. Ber. Ag 56.54. Gef. Ag 56.59.

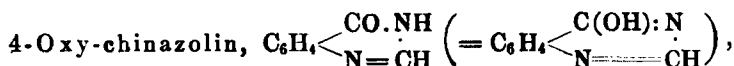
Um den Nachweis zu führen, dass in der Dicarbonsäure thatsächlich ein Pyrimidinderivat vorliegt, haben wir eine Portion des Kupfersalzes im Siedekölbchen erhitzt; dabei destillirte, neben einem geringen krystallinischen Anflug, ein farbloses Oel, welches nach Pyrimidin roch, mit Wasser eine neutrale Lösung und mit Sublimat eine Fällung gab und mit Pikrinsäure ein feinnadeliges Salz vom Schmp. 156° lieferte, also in seinen Eigenschaften mit dem Pyrimidin¹⁾ übereinstimmt.

Die Dicarbonsäure ist nicht das einzige Product, welches wir bei der Oxydation des Chinazolins isolirt haben; ein zweites scheidet sich in schönen, seidenglänzenden Nadeln ab, wenn man die weiter oben mit (A) bezeichnete essigsäure Lösung 1—2 Tage stehen lässt; das Product schmilzt bei 214° und zeigt nach den Analysen:

0.1024 g Subst.: 17.7 com N (18.5°, 735 mm).

$C_8H_6N_2O$. Ber. N 19.18. Gef. N 19.33,

den Stickstoffgehalt eines Oxychinazolins; wie der Schmelzpunkt vermuthen liess und eine Mischprobe mit einem nach Niementowski dargestellten Präparate ergab, liegt das



vor; mithin ist ein Theil des Chinazolins im heterocyclischen Complex oxydirt worden.

Destillation der Dicarbonsäure.

Während die 4.5-Pyridazindicarbonsäure²⁾ beim Erhitzen total verkohlt und selbst im Vacuum erhitzt nur Spuren eines Destillats liefert, kann man unter gleichen Bedingungen aus der Pyrimidin-o-dicarbonsäure mit Leichtigkeit ein wohl charakterisirtes Derivat erhalten.

Wird 1.5 g letzterer Säure im Kölbchen mit angeblasener Vorlage in vacuo destillirt, so bleibt nur wenig Kohle zurück und geht, neben einem krystallinischen Anflug, ein hellbräunliches, schnell er-

¹⁾ S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 32, 1537 [1899].

²⁾ S. Gabriel, diese Berichte 36, 3376 [1903].

starrendes Destillat (0.8 g) über. Man erhält es aus etwa 25 ccm siedendem, 96-procentigem Alkohol in farblosen, zu Drusen vereinten Blättchen, welche durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Uhrglase in wolligen Flocken fast völlig sublimiren, aber beim schnellen Erhitzen schmelzen. Im Capillarrohr sintern sie von ca. 245° und schmelzen bei ca. 270° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Die Substanz löst sich leicht in 10-procentiger Salzsäure; die Lösung giebt mit Gold- und Platin-Chlorid keine Fällung. Durch Kochen ihrer wässrigen Lösung scheint die Säure allmählich zersetzt zu werden. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenvitriol nicht gefärbt.

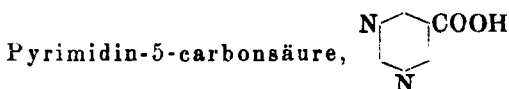
Nach den Analysen:

0.1801 g Sbst.: 0.3207 g CO₂, 0.0530 g H₂O. — 0.0578 g Sbst.: 11.6 ccm N (18°, 739 mm).

C₅H₄N₂O₂. Ber. C 48.39, H 3.22, N 22.53.

Gef. » 48.56, » 3.26, » 22.53,

liegt eine Monocarbonsäure vor, und zwar ist es sicher nicht die (6=4)-Carbonsäure, sondern die



Für diese Constitution spricht schon die Erfahrung, dass in der Pyrimidinreihe, ähnlich wie in der Pyridinreihe, die dem Stickstoff benachbarte Carboxylgruppe lockerer haftet als die davon entferntere, sodass man vermuthen durfte, aus der 5.6 (= 5.4)-Dicarbonsäure sei das 4(=6)-Carboxyl ausgetreten. Ueberdies müsste, wenn das Umgekehrte der Fall wäre, Pyrimidin-4-carbonsäure entstanden sein: allein diese¹⁾ ist seit langem bekannt und von dem vorliegenden Monocarboxylderivat dadurch verschieden, dass sie schon bei 240° schmilzt und dabei völlig in Kohlensäure und Pyrimidin zerfällt, und dass sich ihre Lösung durch Eisenvitriol rubinroth färbt.

III. Chinazolin und Jodmethyl.

Durch die Untersuchungen S. Gabriel's und seiner Schüler²⁾ ist festgestellt, dass das Jodmethylat des Phtalazins und seiner Homologen unter dem Einfluss des Alkalis eine Umsetzung erleidet, welche an das von W. Roser³⁾, sowie H. Decker⁴⁾ studirte Verhalten der Halogenalkylate gewisser cyclischer Basen erinnert.

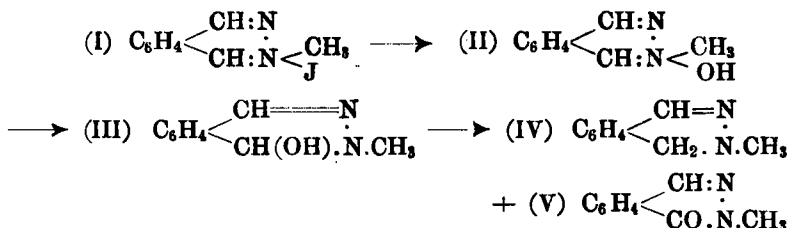
¹⁾ S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 32, 1536 [1899].

²⁾ S. Gabriel und Fr. Müller, diese Berichte 28, 1834 [1895]; S. Gabriel und G. Eschenbach, ebenda 30, 3033 [1897]; V. Paul, ebenda 32, 2019 [1899].

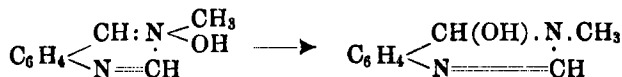
³⁾ Diese Berichte 28, 59 [1895].

⁴⁾ Diese Berichte 25, 3326 [1892] u. später; s. a. ebenda 36, 2568 [1903].

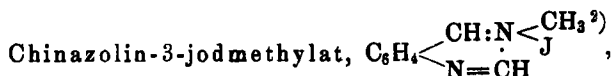
Aus dem Phthalazinjodmethylat (I) und Kalilauge bildet sich nämlich offenbar zunächst eine Ammoniumbase (II), die nicht isolirt worden ist und von H. Decker¹⁾ als eine Oxydihydrobase (III) aufgefasst wird; aus ihr geht, indem sie sich theils reducirt, theils oxydirt, ein Gemisch von Dihydromethylphthalazin (IV) und Methylphthalazon (V) hervor:



Wir haben daher geprüft, wie sich Chinazolinjodmethylat unter ähnlichen Bedingungen verhält. Dabei ergab sich, wie aus Folgendem ersichtlich, dass unter Austausch von J gegen OH eine beständige sauerstoffhaltige Base entsteht, die bei der Destillation mit Lauge nicht theils oxydirt, theils reducirt, sondern lediglich hydrolytisch gespalten wird. Es liegt somit keine Veranlassung vor, eine Hydroxylwanderung im Chinazolinderivat gemäss den Formeln:



anzunehmen, wie sie in der Phthalazinreihe (s. Formel II und III) nach Decker's Ausführungen anzunehmen ist.



wird erhalten, wenn man die durch gelindes Erwärmen hergestellte Lösung von 8 g Base in 6 ccm Jodmethyl stehen lässt; sie beginnt nach wenigen Minuten sich zu trüben, scheidet ein röthliches Oel, dann Krystalle ab und erstarrt über Nacht zu einer harten, citronengelben Krystallmasse. Schneller erfolgt die Umsetzung durch $\frac{3}{4}$ -stündiges Erhitzen des Gemisches im Einschlussrohr auf 100°.

Das Product wurde in heissem Holzgeist gelöst und die eventuell filtrirte Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Aether versetzt, worauf sich gelbliche, derbe Krystalle abschieden, die nach dem

¹⁾ l. c. 35, 3074.

²⁾ Die beschriebenen Umsetzungen zeigen, dass sich das Jodmethyl obiger Formel gemäss in Stellung 3, nicht 1, angelagert hat.

Waschen mit Aether-Holzgeist über Schwefelsäure getrocknet und analysirt wurden.

0.4487 g Sbst.: 0.3471 g AgJ.

$C_8H_6N_2 \cdot CH_3J + CH_4O$. Ber. J 41.78. Gef. J 41.79.

Die Substanz enthält also 1 Mol. Holzgeist; er lässt sich nicht ohne gleichzeitige tiefgreifende Zersetzung durch Erhitzen austreiben.

Das Jodmethylat löst sich sehr leicht in Wasser, erweicht und färbt sich dunkler bei ca. 115°, ist bei ca. 125° röthlich, schmilzt bei 125—127° zu einer undurchsichtigen Flüssigkeit und schäumt bei 127.5—128° stark auf. Der Schmelzpunkt variirt mit der Geschwindigkeit des Erhitzens.

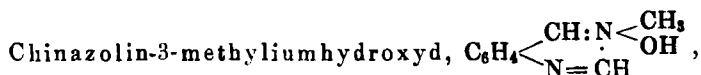
Für die folgenden Versuche braucht es nicht umkrystallisirt zu werden; es wird vielmehr das durch Stehen oder Erhitzen im Rohr erhaltene Product in 60 ccm Wasser unter Schütteln gelöst, die gelbliche Lösung eventuell filtrirt und das Filtrat unter Kühlung allmählich mit 10 ccm 33-procentiger Kalilauge versetzt; dabei scheidet sich ein Krystallpulver (5 g) aus, welches man nach wenigen Minuten abfiltrirt und durch Waschen völlig von Alkali befreit. Die Substanz stellt wohlausgebildete, farblose Rhomben dar und schmilzt bei 163—165° zu einer braunen Flüssigkeit. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben:

0.1554 g Sbst.: 0.3787 g CO_2 , 0.0865 g H_2O . — 0.1255 g Sbst.: 19.2 ccm N (18°, 750.5 mm).

$C_8H_{10}N_2O$. Ber. C 66.67, H 6.18, N 17.28.

Gef. » 66.71, » 6.05, » 17.44.

Die Substanz ist also durch Austausch von Jod gegen Hydroxyl hervorgegangen, kann mithin als



formulirt werden.

Die Base zeigt mit Wasser, in welchem sie schwer löslich ist, übergossen schwach alkalische Reaction gegen Lakmus, krystallisirt aus kochendem Wasser in Prismen, löst sich schwer in heissem Benzol und Aether, leicht in Salzsäure. Diese Lösung giebt ein Platinsalz in kurzen Säulen und Körnern, sowie ein öliges, allmählich krystallinisches Goldsalz. Mit Methylalkohol und einigen Tropfen farbloser Jodwasserstoffsäure übergossen, geht das Hydroxyd als Jodid in Lösung, das durch absoluten Aether in Form schwach gelblicher Prismen ausfällbar ist und sich nach Eigenschaften, Schmelzpunkt und Zusammensetzung:

0.1813 g Sbst.: 0.2603 g CO_2 , 0.0687 g H_2O . — 0.6640 g Sbst.: 0.5078 g AgJ.

$C_8H_6N_2(CH_3J) + CH_4O$. Ber. C 39.48, H 4.28, N 41.78.

Gef. » 39.15, » 4.21, » 41.32,

mit dem als Ausgangsmaterial benutzten Jodmethylat als identisch erweist.

Löst man das Methylumhydroxyd mit starker, warmer Salzsäure, so geseht die Lösung beim Erkalten zu einem Brei seidenglänzender Nadeln, welche bei $165-166^\circ$ zu sintern beginnen, bei $171-172^\circ$ unter Gelbfärbung und starkem Schäumen schmelzen, sich leicht in Wasser lösen und offenbar das Chinazolinchloromethylat darstellen. Dieselbe Verbindung kann auch aus einer wässrigen Lösung des Jodmethylats durch Schütteln mit überschüssigem Chlorsilber, Eindampfen der Lösung, Umkrystallisiren aus starker Salzsäure und Auswaschen mit Aceton erhalten werden.

Destillation des Methylumhydroxyds mit Kalilauge.

Man löst 3 g der Oxybase in heissem Wasser, fügt 5 ccm 33-procentiger Kalilauge zu und destillirt mit Dampf; dabei entweicht mit dem Dampf ein Dimethylanilin-artig riechendes Oel (ca. 1.4 g) (P), welches man mit Aether auszieht. Im Kolben verbleibt eine beim Erkalten erstarrende Substanz (L = 0.5 g), und in der davon abgegossenen alkalischen Flüssigkeit ist mit voller Sicherheit Ameisensäure nachzuweisen.

(L) schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 190° . (P) verwandelt sich, wenn es an der Luft besonders in dünner Schicht stehen gelassen wird, allmählich in eine feste Substanz, die sich nach dem Umkrystallisiren mit (L) vom Schmp. 190° identisch erweist.

Diese Umwandlung des Oels (P) in den festen Körper (L) lässt sich aber viel schneller wie folgt bewerkstelligen.

Man übergiesst das Oel mit dem 2—3-fachen Volumen rauchender Salzsäure, wobei unter starker Selbsterwärmung eine orangerothe Lösung entsteht, die sehr schnell zu einem Brei chromrother Körnchen eines Chlorhydrates erstarrt. Sie werden auf einem Conus, später auf einer Thonplatte abgesogen (Filtrat F), dann in Wasser gelöst und die orangegelbe Lösung heiss mit Ammoniak schwach übersättigt, wobei sie sich entfärbt und einen Brei farbloser, rhombischer Platten (C) ausfallen lässt. Letztere schmelzen bei $189-190^\circ$ zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit und sind mit der Substanz (L) identisch, wie der Schmelzpunkt einer Mischprobe, sowie die folgenden Analysen zeigen.

0.1893 g Sbst. (L): 0.5077 g CO_2 , 0.1053 g H_2O . — 0.1768 g Sbst. (L): 26.9 ccm N (18° , 762 mm). — 0.1505 g Sbst. (C): 0.4168 g CO_2 , 0.0880 g H_2O .

$C_{15}H_{15}N_3$. Ber. C 75.95, H 6.33, N 17.72.

Gef. » 75.53, 75.53, » 6.41, 6.50, » 17.69.

Dafür, dass die Molekulargröße der neuen Base $C_{15}H_{15}N_3$ und nicht etwa $C_{10}H_{10}N_2$ ist, sprechen folgende ebullioskopischen Bestimmungen:

0.4161 g Sbst. in 9.83 g Aceton gab Δ 0.33°. — 0.3168 g Sbst. in 10.22 g Aceton gab Δ 0.22°.

Mol.-Gew.: Gef. I. 214, II. 255. $C_{15}H_{15}N_3$. Ber. 237.

$C_{10}H_{10}N_2$. » 158.

Mit der Formel $C_{15}H_{15}N_3$ (nicht $C_{10}H_{10}N_2$) harmonirt ferner das oben erwähnte chromrothe Chlorhydrat, dessen Analyse zur Formel $C_{15}H_{15}N_3 \cdot 2HCl$ führte. Es wurde zur Analyse theils mit kochendem Alkohol von etwaigen Verunreinigungen befreit und bei 100° getrocknet (I), theils wurde die daraus gewonnene Base schnell unter gelindem Erwärmen in 12-procentiger Salzsäure gelöst, worauf beim Erkalten das Salz in chromrothen, sechseckigen Platten anschoss, die man auf Thon absog, mit Salzsäure deckte und über Kalk und Schwefelsäure trocknete (II):

0.1564 g Sbst.: 0.1403 g AgCl. — 0.1989 g Sbst.: 0.1825 g AgCl.

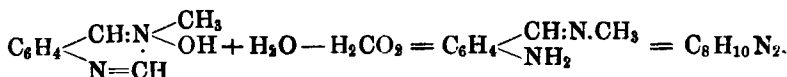
$C_{15}H_{15}N_3 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 22.91. Gef. Cl 22.20, 22.69.

Wie ist die Base $C_{15}H_{15}N_3$ constituirt?

Dass sie kein directes Product der Einwirkung des Alkalis auf die Methyliumbase $C_8H_8N_2(CH_3).OH$ ist, ergibt sich aus der Beobachtung, dass sie aus dem basischen Oel (P) entweder erst allmählich beim Stehen oder schnell durch Behandlung mit Salzsäure entsteht; im letzteren Fall lässt sich als Nebenproduct Methylamin nachweisen in der Mutterlauge (F), welche beim Absaugen des rothen Chlorhydrates $C_{15}H_{15}N_3 \cdot 2HCl$ entfällt.

Denkt man sich die Elemente eines Moleküles Methylamin zur Base $C_{15}H_{15}N_3$ addirt, so ergibt sich die Bruttoformel $C_{15}H_{15}N_3 + CH_5N = C_{16}H_{20}N_4 = 2C_8H_{10}N_2$. Zu derselben Formel $C_8H_{10}N_2$ führt uns aber auch folgende Ueberlegung:

Berücksichtigt man, dass nach dem Abblasen des Oels (P) in dem alkalischen Kolbeninhalt reichlich Ameisensäure nachzuweisen ist, so könnte man für die Abspaltung derselben aus der Methyliumbase folgende Gleichung aufstellen:



Das Oel (P) könnte demnach als

o-Amidobenzal-methylamin, $NH_2.C_6H_4.CH:N.CH_3$, anzusprechen sein.

Da nun die Ausbeuten an Oel (P) nur relativ klein waren und seine Reinigung bei der geringen Menge und seiner Veränderlichkeit

mit Schwierigkeiten verknüpft schien, so versuchten wir eine Base obiger Constitution auf synthetischem Wege zum Vergleich herzustellen.

Zu dem Ende wurden 3.5 g *o*-Amidobenzaldehyd mit 6 ccm 33-procentiger, wässriger Methyaminlösung geschüttelt, wobei sich der Aldehyd in eine Emulsion verwandelte. Dann erhitze man das Ganze im Kölbchen auf dem Wasserbade etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang, trennte das entstandene schwere Oel von der oberen, wässrigen Schicht, trocknete es mit festem Kali, wobei es völlig klar und dünnflüssig wurde, und gewann es durch Destillation im Vacuum als völlig farbloses, ziemlich leicht bewegliches Liquidum, welches sofort der Analyse unterworfen wurde:

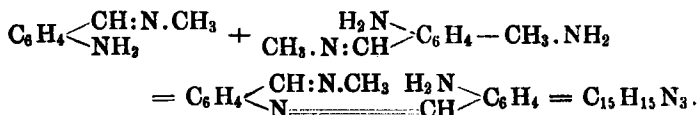
0.1673 g Sbst.: 0.4386 g CO₂, 0.1120 g H₂O. — 0.1017 g Sbst.: 17.5 ccm N (15°, 756 mm).

C₈H₁₀N₂. Ber. C 71.64, H 7.46, N 20.89.

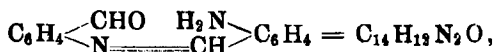
Gef. » 71.50, » 7.44, » 19.78.

Trotz der fast 1 pCt. betragenden Abweichung im Stickstoff ist nicht daran zu zweifeln, dass das erwartete *o*-Amidobenzalmethylamin vorliegt. In seinem Verhalten stimmt nun, wie erwartet, das Präparat vollständig mit dem Oel (P) überein: In dünner Schicht der Luft ausgesetzt, verwandelt es sich allmählich in eine krystallinische Masse; dagegen bleibt es, in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, einige Tage klar, beginnt dann aber ebenfalls, allmählich Kryställchen abzuscheiden, indem es (unter diesen Umständen offenbar schwieriger) beständig Methyamin aushaucht; mit Salzsäure übergossen, giebt es, wie Oel (P), das rothe Salz C₁₅H₁₅N₃·2HCl neben Methyamin.

Die Bildung und Constitution der Base C₁₅H₁₅N₃ lässt sich nunmehr wie folgt formuliren:



Die Verbindung C₁₅H₁₅N₃ ist hiernach ein Derivat des Körpers



d. i. eines Condensationsproductes, welches nach P. Friedländer und Göhring¹⁾ aus *o*-Amidobenzaldehyd durch Einwirkung von Salzsäure entsteht und, selber fast farblos, ein ebenfalls stark gefärbtes (ziegelrothes) Chlorhydrat bildet.

¹⁾ Diese Berichte 17, 457 [1884].

Um zu prüfen, ob jene eigenthümliche, unter Austritt von Methylamin erfolgende Condensation sich mutatis mutandis bei Homologen des *o*-Amidobenzalmethylamins wiederfindet, haben wir *o*-Amidobenzaldehyd mit der doppelten Menge 33-proc. Aethylamin zusammengebracht und ganz ebenso, wie beim Methylamin beschrieben, verarbeitet. Wir erhielten als farbloses, im Vacuum destillirbares Oel, das erwartete

o-Amidobenzal-äthylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

0.1700 g Sbst.: 0.4504 g CO_2 , 0.1225 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 72.97, H 8.12.

Gef. » 72.26, » 8.08.

Auch dieses Oel haucht an der Luft beständig Amin aus, und zwar verwandelt es sich unter Abgabe von Aethylamin in farblose Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 152–153.5° schmelzen. Schneller erhält man dieselbe Base als zinnoberrothes, pulvrig krystallinisches Chlorhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$, wenn man das Oel mit etwas starker Salzsäure übergießt, das Pulver auf Thon absaugt und mit Salzsäure deckt:

0.1938 g Sbst.: 0.1741 g AgCl .

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$. Ber. Cl 21.91. Gef. Cl 22.22.

Um aus dem Chlorhydrat die Base zu gewinnen, übersättigt man die verdünnte, wässrige Lösung des Salzes kochend ganz schwach mit sehr verdünntem Ammoniak, worauf sich schon in der Hitze farblose Krystalle abscheiden, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 152–153.5° schmelzen und den Analysen zufolge die erwartete Verbindung



darstellen:

0.1510 g Sbst.: 0.4235 g CO_2 , 0.0919 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3$. Ber. C 76.49, H 6.77.

Gef. » 76.42, » 6.76.