

disubstituierte Pyrrole liefern. Versuche, welche ich mit dem Methyl- und dem Phenyl-Pyrrol-Keton ausführte, haben indessen ergeben, daß es, wenigstens bei niedriger Temperatur, nicht gelingt, einen zweiten Säurerest anzulagern, weder am Kohlenstoff, noch am Stickstoff.

Bei der Einwirkung von Indol auf die Grignardschen magnesiumorganischen Verbindungen erhielt ich eine der Pyrrolverbindung analoge Magnesiumverbindung, mittels deren ich bisher die folgenden Produkte habe herstellen können: Methyl-Indolyl-Keton, Äthyl-Indolyl-Keton, Phenyl-Indolyl-Keton, α -Indol-carbonsäuräthylester, Indol-*N*-carbonsäure, Skatol und andere Alkylindole. Einige dieser Verbindungen sind neu, und es wird darüber binnen kurzem berichtet werden.

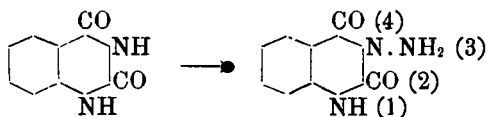
Pavia, Universitäts-Institut für allgemeine Chemie, März 1910.

158. Franz Kunckell: Über das 3-Amino-2,4-diketo-tetrahydrochinazolin oder den *N*-(3-Amino-benzoylen)harnstoff.

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 29. März 1910.)

Im Jahre 1905¹⁾ habe ich an dieser Stelle kurz angegeben, daß sich durch Erhitzen von 2,4-Diketo-tetrahydrochinazolin mit wäbrigem (50-proz.) Hydrazinhydrat das 3-Amino-2,4-diketo-tetrahydrochinazolin bildet:



Diese Reaktion führte ich wie folgt aus:

6 g Benzoylenharnstoff erhitze ich mit 10 g 50-proz. Hydrazinhydratlösung 12 Stunden im Bombenrohr auf 160–180°. Hierbei entstand eine klare Lösung. Bei dem Öffnen des Rohrs war ein starker Geruch nach Ammoniak wahrzunehmen, auf dessen Bildung auch wohl der hohe Druck zurückzuführen ist, der sich stets im Rohr befand. Der Inhalt wurde in eine Schale gegossen und dann in einem Exsiccator über Chlorcalcium das Ammoniak durch Absaugen entfernt. Aus der nur noch schwach riechenden Flüssigkeit schieden sich nach kurzer Zeit kleine, weiße Nadeln aus, welche abfiltriert und einige (3) Male aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Bei den ersten Versuchen, das Ammoniak durch Verdampfen der Flüssigkeit zu ent-

¹⁾ Diese Berichte 38, 1212 [1905]. Hier ist aus Versehen der Schmp. 268–270° angegeben.

Kunckell.

fernen, machte ich die Beobachtung, da fast nichts zurückblieb, daß der Körper in ammoniakalischer Lösung mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Um die letzten Spuren von Ammoniak zu entfernen, bringt man die Substanz auf Tonteller und trocknet bei 80° im Trockenschrank. Die aus Alkohol erhaltenen weißen Krystalle schmelzen bei 268—270°, sind aber noch nicht das reine Aminoderivat. Zur vollkommenen Reinigung zerreibt man die Nadeln und kocht sie 1/2 Stunde mit Benzol am Rückflußkühler, filtriert das Benzol ab und krystallisiert nochmals aus Alkohol. Durch diese Operation steigt der Schmelzpunkt auf 290—291°.

0.1328 g Sbst.: 0.2632 g CO₂, 0.0474 g H₂O. — 0.1114 g Sbst.: 23.0 ccm N (18°, 752 mm). — 0.1208 g Sbst.: 25.2 ccm N (18°, 756 mm).

C₈H₇O₂N₃. Ber. C 54.2, H 3.9, N 23.7.

Gef. » 54.1, » 4.1, » 23.8.

Der Körper ist sowohl in Alkohol als auch in Wasser löslich; ferner löst er sich beim Erwärmen in Eisessig, verdünnten Mineralsäuren und Alkalien. Von Äther, Benzol und Ligroin wird er nicht aufgenommen. Als Hydrazin reduziert der Körper Fehlingsche Lösung, leichter noch ammoniakalische Silber- und Platinchloridlösung. Er sublimiert leicht und ist mit ammoniakalischen Wasserdämpfen flüchtig. Mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr auf 160—170° erhitzt, wird das Amin nicht zersetzt. Nach 10-stündigem Erhitzen mit 20-proz. Natronlauge wird die Amidogruppe abgespalten. Beim Kochen mit starken Laugen im Reagensglase findet dagegen keine Zersetzung statt.

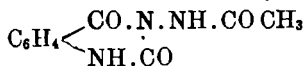
Das salzsaure 3-Amino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin wird durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische Lösung der Base in weißen Nadeln abgeschieden. Nach dem Trocknen bei 110° schmilzt das Salz bei 289° unter Zersetzung.

Das schwefelsaure Salz, (C₈H₇O₂N₂)₂H₂SO₄, bildet sich beim Auflösen des 3-Amino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolins in heißer, verdünnter Schwefelsäure. Beim Erkalten scheiden sich weiße Nadeln aus, die bei 259—260° schmelzen.

0.2894 g Sbst.: 0.1577 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆O₈N₆S. Ber. S 7.1. Gef. S 7.4.

3-Acetamino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin,



2 g desamins werden in Alkohol gelöst und hierzu etwas mehr als die berechnete Menge Essigsäureanhydrid gegeben. Da in der Kälte keine Reaktion eintrat, wurde kurze Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Aus der erkalteten Flüssigkeit schieden sich kleine, glänzende Nadeln aus, die bei 250° schmelzen.

0.1328 g Sbst.: 0.2662 g CO₂, 0.0474 g H₂O. — 0.1012 g Sbst.: 16.8 ccm N (15°, 762 mm).

C₁₀H₉O₂N₃. Ber. C 54.8, H 4.1, N 19.4.

Gef. » 54.7, » 4.0, » 19.5.

Das 3-Diacetamino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin löst sich leicht in Alkohol und krystallisiert aus diesem nach Zugabe von Äther in glänzenden, weißen Nadeln. Schmp. 212°.

0.1314 g Sbst.: 18.6 ccm N (17°, 756 mm).

C₁₂H₁₁O₄N₃. Ber. N 16.1. Gef. N 16.3.

3-Methylamino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin,
(C₈H₈O₂N₂).NH.CH₃.

Auch Kohlenwasserstoffradikale können leicht an Stelle eines oder beider Wasserstoffatome der Amidogruppe eingeführt werden.

2 g der Base wurden in Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Jodmethyl versetzt. Nach 5-stündigem Kochen am Rückflußkühler schieden sich beim Erkalten der gelben Lösung kleine Nadeln aus, die bei 263° schmolzen.

0.0926 g Sbst.: 17.1 ccm N (17°, 766 mm).

C₉H₉O₂N₃. Ber. N 22.0. Gef. N 22.2.

Auch Aldehyde und Ketone reagieren leicht mit der Aminogruppe, wie dieses den Hydrazinen eigen ist.

3-Benzalamino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin,
(C₈H₅O₂N₂).N:CH.C₆H₅.

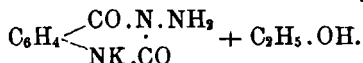
Eine Lösung von 2 g des Amins (resp. Hydrazins) wurden in alkoholischer Lösung 1 Stunde mit der berechneten Menge Benzaldehyd am Rückflußkühler gekocht. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Erkalten Nadeln ab, die zur Entfernung freien Benzaldehyds mit Äther ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 240°.

0.1066 g Sbst.: 0.2668 g CO₂, 0.0399 g H₂O. — 0.1143 g Sbst.: 15.8 ccm N (14°, 739 mm).

C₁₅H₁₁O₂N₃. Ber. C 67.9, H 4.1, N 15.8.

Gef. » 68.3, » 4.2, » 15.8.

Kaliumsalz des 3-Amino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolins,



Entsprechend dem Verhalten des reinen Benzoylenharnstoffs löst sich dessen 3-Aminoderivat in wäßriger Kalilauge. Löst man aber in alkoholischer Kalilauge in der Wärme, so färbt sich die blau fluoreszierende Lösung intensiv rot, und beim Erkalten scheidet sich obiges Kaliumsalz in weißen, fettigen Schuppen aus. In kaltem Wasser ist das Salz leicht, in Alkohol aber erst in der Hitze löslich.

Das Kaliumatom ist leicht durch Radikale zu ersetzen. Auf diese Substanzen werde ich später näher eingehen. Die Analyse ergab, daß das Salz mit 1 Molekül Krystallalkohol krystallisiert. Dies entspricht den Angaben von Abt¹⁾, der dasselbe beim Kaliumsalz des Benzoylenharnstoffs fand. Bei 180° wird der Krystallalkohol abgegeben.

0.2517 g Sbst.: 0.0831 K₂SO₄.

C₁₀H₁₁O₃N₃K. Ber. K 14.9. Gef. K 14.8.

Daß die in 3 stehende Imidgruppe des Benzoylenharnstoffs durch :N.NH₂ ersetzt ist, und nicht die in 1 befindliche, habe ich genau bewiesen. Die Beweise werde ich in kurzer Zeit bringen. Verschiedene, dem Benzoylenharnstoff ähnlich konstituierte Substanzen (Derivate der Harnsäure und ähnliche) — auch Oxazole — habe ich in Untersuchung genommen, und ich bitte, mir deshalb dieses Gebiet vorläufig zu überlassen.

159. W. Dieckmann: Über die Einwirkung von Diazoessigester auf Benzaldehyd.

[Mitteil. a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Bayrisch. Akad. d. Wissensch. z. München.]
(Eingeg. am 29. März 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. G. Lockemann.)

Durch Einwirkung von Diazoessigester auf Benzaldehyd bei 160—170° haben Th. Curtius und E. Buchner²⁾ vor 25 Jahren eine Substanz erhalten, die sie als Benzal-bis-benzoylessigester beschreiben. Gelegentlich von Versuchen auf dem Gebiet der 1.5-Diketone, über die demnächst berichtet werden soll, fiel mir die Angabe auf, daß dieser Benzal-bis-benzoylessigester bei Einwirkung von Natriumäthylat ein Dinatriumsalz bildet, während auf anderem Wege gewonnener Benzal-bis-benzoylessigester nach Vorlaender³⁾ durch Natriumäthylat schon bei gewöhnlicher Temperatur in Benzoylessigester und Benzal-monobenzoylessigester gespalten wird. Dieser Gegensatz führte zu der Vermutung, daß in der von Curtius und Buchner als Dinatriumsalz des Benzal-bis-benzoylessigesters angesprochenen Verbindung vielleicht das Natriumsalz der Benzal-monobenzoylessigsäure — wie es nach Vorlaender aus Benzal-bis-benzoylessigester durch Einwirkung von Natriumäthylat bei Zutritt von Wasser entstehen sollte — vorläge, und veranlaßte eine Nachprüfung der Curtius-Buchnerschen Versuche.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **39**, 140.

²⁾ Diese Berichte **18**, 2374 [1885]. ³⁾ Diese Berichte **33**, 3185 [1900].