

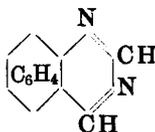
484. C. Paa1 und M. Busch: Synthese von Chinazolin-
derivaten.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. October.)

Ueber das Verhalten der Natriumverbindungen des Form- und Acetanilids und deren Homologen gegen halogenhaltige organische Verbindungen ist zur Zeit noch wenig bekannt. Bis jetzt haben diese Körper fast nur zur Darstellung monoalkylierter aromatischer Basen nach dem von P. Hepp¹⁾ aufgefundenen Verfahren gedient.

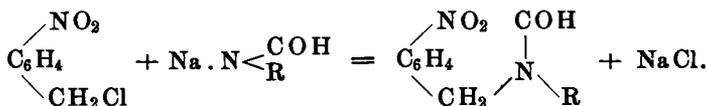
Es schien uns von Interesse, die Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf die erwähnten Natriumverbindungen zu studiren, zumal sich die Aussicht eröffnete, auf diesem Wege zu Abkömmlingen des Chinazolins²⁾:



zu gelangen.

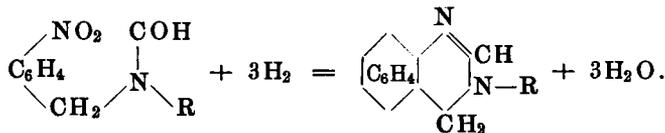
Wir fanden, dass *o*-Nitrobenzylchlorid nur mit den Natriumverbindungen formylierter aromatischer Basen glatt reagirt, nicht aber mit denen des Acetanilids, Acetoluids u. s. w.

Der Process verläuft nach folgender Gleichung:



(R = aromatischer Rest — Phenyl, Toly1 etc.)

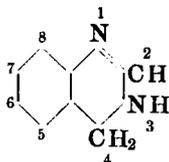
Durch Reduction der so entstandenen *o*-Nitrobenzylaminderivate bilden sich unter Wasserabspaltung und Ringschliessung die entsprechenden monosubstituirten Chinazolinderivate:



¹⁾ Diese Berichte X, 328.

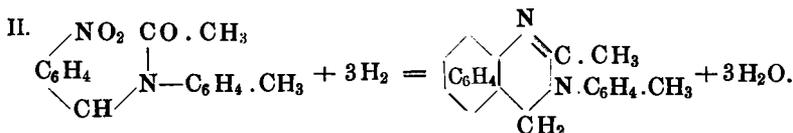
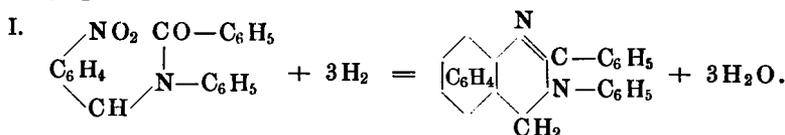
²⁾ P. Griess, diese Berichte II, 415; Weddige, Journ. für prakt. Chem. (N. F.) Bd. XXXI, 124, Bd. XXXVI, 141; Körner, Journ. für prakt. Chem. (N. F.) Bd. XXXVI, 155; Abt, Journ. für prakt. Chem. (N. F.) Bd. XXXIX, 140; St. v. Niementowski, Journ. für prakt. Chem. (N. F.) Bd. XXXX, 1; Söderbaum und Widman, diese Berichte XXII, 1665.

Diese leiten sich von einem 3(n),4-Dihydrochinazolin¹⁾:



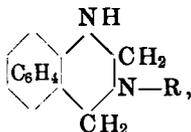
ab, in welchem der Wasserstoff der Imidgruppe durch einen aromatischen Rest ersetzt ist.

Von zweifach durch Kohlenwasserstoffreste substituirt Di-hydrochinazolinen sind zwei Repräsentanten schon seit einigen Jahren bekannt. Lellmann und Stickel²⁾ erhielten dieselben durch Reduction von Benzoyl-*o*-nitrobenzylanilin und von Acetyl-*o*-nitrobenzyl-*p*-toluid.



Die genannten Forscher bezeichneten ersteren Körper als »Phenylbenzylbenzenylamidin«, letzteren als »*p*-Tolylbenzyläthenylamidin«. Nach der neuen Nomenclatur heissen die Verbindungen: 2,3-Diphenyldihydrochinazolin und 2-Methyl-3-phenyldihydrochinazolin.

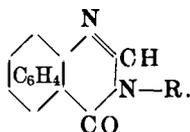
Wir haben bis jetzt die durch Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf die Natriumverbindungen des Formanilids und *o*- und *p*-Formotoluids entstehenden Producte eingehender untersucht und aus diesen durch Reduction die entsprechenden Chinazoline dargestellt. Letztere liefern bei der Behandlung mit metallischem Natrium Tetrahydrochinazoline von der allgemeinen Formel:



¹⁾ Die von L. Knorr zuerst angewandte Bezeichnung der einzelnen Glieder eines chemischen Ringes mit Zahlen scheint mir auch zur Unterscheidung der verschiedenen Chinazolinabkömmlinge am geeignetsten zu sein.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1604.

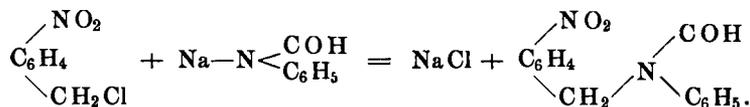
bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Ketochinazoline:



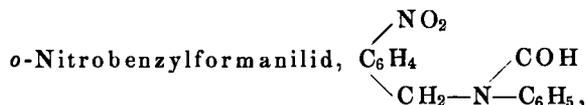
I. Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Natriumformanilid.

Zu einer Lösung von Formanilid (1 Molekül) in der zehnfachen Menge reinen Benzols, welche sich in einem mit Rückflusskühler versehenen geräumigen Kolben befindet, giebt man die berechnete Menge metallisches Natrium (1 Atom) in Drahtform hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln einige Stunden, bis alles Natrium verschwunden ist. Die Natriumverbindung scheidet sich in weissen, voluminösen, krystallinischen Massen aus, so dass zuletzt der Kolbeninhalt breiartige Consistenz annimmt.

Nun fügt man etwas weniger als die berechnete Menge *o*-Nitrobenzylchlorid (1 Molekül) zu. Die Einwirkung beginnt nach kurzem Erwärmen, wobei das Benzol in heftiges Sieden geräth, und ist nach ungefähr halbstündigem Erhitzen beendet:



Zur Trennung vom ausgeschiedenen Chlornatrium behandelt man den Kolbeninhalt mit Wasser, hebt die Benzollösung von der wässerigen Schicht ab und unterwirft sie der Destillation im Wasserdampfstrom, um Benzol und meist vorhandene geringe Mengen unangegriffenes *o*-Nitrobenzylchlorid zu entfernen. Vermischt man den braun gefärbten, dickflüssigen Destillationsrückstand mit wenig Alkoholäther, so erstarrt nach kurzer Zeit die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der durch Absaugen und Decken mit wenig Aether von anhaftenden Schmierer befreit wird. Die krystallisirte Substanz besteht zum grössten Theil aus



neben geringen Mengen *o*-Dinitrostilben¹⁾, das seine Entstehung einer Nebenreaction verdankt. Letzteres wird durch gebrochene Krystallisation aus Alkohol, in welchem es sehr schwer löslich ist, von dem

¹⁾ Bischoff, diese Berichte XXI, 2071.

Anilid getrennt. Das *o*-Nitrobenzylformanilid ist löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Beim raschen Abkühlen concentrirter Lösungen schießt es in langen, gelblichen Nadeln an. Bei langsamer Ausscheidung, am besten aus Schwefelkohlenstoff, wird es in grossen, durchsichtigen, gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 77° erhalten.

Hr. Prof. Oebbeke hatte die Güte, die Krystalle im hiesigen mineralogischen Institute messen zu lassen, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

»Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.5477 : 1 : 1.085.$$

$$\beta = 69^\circ 7'.$$

Die gelben und vollkommen durchsichtigen Krystalle sind tafelförmig durch Vorwalten des Orthopinacoïds und zeigen die Combination:

$$\infty P \infty . P \infty . \infty \overline{P} \infty . \infty P . \infty P 2.$$

Das Prisma ist sehr schmal. Die Krystalle spalten parallel $\infty \overline{P} \infty$ ziemlich gut. Auf dem Orthopinacoïd wurde parallele Auslöschung constatirt:

	Gemessen	Berechnet
100 : 100 =	27° 6'	—
011 : 0 $\overline{11}$ =	97° 34'	—
100 : 011 =	76° 25'	—
001 : 011 =	41° 12'	41° 13'
100 : 120 =	45° 42'	45° 39'ε

0.349 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.389 g Kohlensäure und 0.149 g Wasser.

0.249 g Substanz gaben 24.5 ccm Stickstoff bei 19° Temperatur und 736 mm Barometerstand.

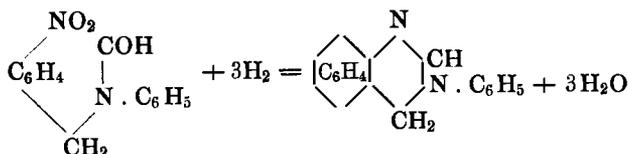
	Gefunden	Ber. für C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₃
C	65.57	65.63 pCt.
H	4.74	4.68 »
N	10.94	10.94 »

Wir haben das *o*-Nitrobenzylformanilid auch aus *o*-Nitrobenzylanilin von Lellmann und Stickel (loc. cit.) durch Kochen mit mässig concentrirter Ameisensäure dargestellt. Nach beiden Methoden wurden gute Ausbeuten erhalten.

Reduction des *o*-Nitrobenzylformanilids.

Die Ueberführung dieses Körpers in das 3(*n*)-Phenyldihydrochinazolin gelingt leicht und glatt durch Reduction in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub, oder in alkoholischer mittelst granulirtem Zink

und concentrirter Salzsäure. Die Reaction verläuft sehr energisch. Man muss daher den Zinkstaub resp. die Salzsäure nur allmählich und in kleinen Antheilen eintragen. Die Lösung wird hierauf in concentrirte, kalte Natronlauge im Ueberschuss eingetragen und das Chinazolin mit Aether ausgeschüttelt:



Die Anwendung alkalischer Reductionsmittel führt nicht zum Ziel. Sehr glatt verläuft die Reduction auch, wenn man die alkoholische Lösung des Anilids mit granulirtem Zinn und Salzsäure schwach erwärmt.

In diesem Falle scheidet sich beim Erkalten ein Zinndoppelsalz des Phenyldihydrochinazolinchlorhydrats, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{SnCl}_2$

aus der Flüssigkeit in weissen, manchmal auch schwach gelblich gefärbten, flachen Nadeln oder Blättchen ab, die sich bei längerem Liegen am Licht roth färben.

Die Substanz ist ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, leichter in salzsäurehaltigem Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 130—134°.

I. 0.737 g Substanz gaben 0.258 g SnO_2 .

II. 0.301 g Substanz gaben 0.106 g SnO_2 und 0.295 g Chlorsilber.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SnCl}_3$
	I.	II.	
Sn	27.54	27.70	27.22 pCt.
Cl	—	24.24	24.56 »

Chlorwasserstoffsäures Phenyldihydrochinazolin,
 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$.

wurde erhalten durch Zerlegen des vorstehend erwähnten Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff. Man filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefelzinn ab und dampft das Filtrat stark ein. Das Salz scheidet sich bei langsamem Erkalten in langen, concentrisch gruppirten glänzenden Nadeln oder Spiessen ab. Sind dieselben etwas gefärbt, so werden sie durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Die Substanz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die es bei längerem Verweilen im Exsiccator abgibt, wobei die Krystalle verwittern. Der Schmelzpunkt des wasserhaltigen Salzes liegt bei 80°.

der des wasserfreien bei 221°. Es ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

0.245 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0.14 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2 \cdot HCl$
HCl	14.53	14.92 pCt.

0.437 g Substanz gaben 0.0555 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$
H ₂ O	12.70	12.83 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{12}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Dasselbe fällt aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Es ist löslich in absolutem Alkohol und krystallisirt daraus in glänzenden, gelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 208°.

0.286 g Substanz gaben 0.067 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_{14}H_{12}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$
Pt	23.42	23.72 pCt.

Das Goldsalz entsteht beim Zugeben von Goldchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates in Form feiner Oeltröpfchen, die sich bald in orange gefärbte glänzende Blättchen umwandeln.

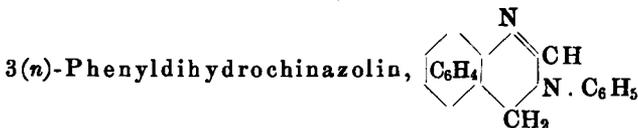
Phenyldihydrochinazolin-Sulfat, $(C_{14}H_{12}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$,

wurde durch Umsetzung des Chlorhydrates mit der berechneten Menge schwefelsauren Silbers gewonnen. Es krystallisirt aus der concentrirten wässrigen Lösung in feinen weissen Nadeln mit 2 Molekülen Krystallwasser. Das Salz schmilzt bei 79° und verliert Wasser bei 70°. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Modification liegt bei 140—143°.

0.2155 g Substanz gaben 0.0145 g Wasser.

0.208 g Substanz gaben 0.086 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_{14}H_{12}N_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$
H ₂ O	6.73	6.54 pCt.
H ₂ SO ₄	17.39	17.82 >



fällt als krystallinisch erstarrendes Oel aus, wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Alkali versetzt. Am besten krystallisirt die Base aus Aetherligroin in glänzenden zu Warzen vereinigten sechsseitigen Tafeln, die unter dem Polarisationsmikroskop Anlöschung parallel zweier Kanten zeigen. Zu genauerer Messung

waren die Krystalle nicht geeignet. Die Substanz ist fast unlöslich in Wasser und Alkali, leicht löslich in Mineralsäuren, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, weniger leicht in Ligroin. Die krystallisirte Base schmilzt bei 95° und destillirt bei sehr hoher Temperatur unter partieller Zersetzung.

0.226 g Substanz gaben 0.67 g Kohlensäure und 0.123 g Wasser.

0.231 g Substanz gaben 26.25 ccm Stickstoff bei 12° Temperatur und 745 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$
C	80.85	80.77 pCt.
H	6.04	5.77 »
N	13.22	13.46 »

Das Phenyldihydrochinazolin zerfällt bei der Destillation über erhitzten Zinkstaub in annähernd gleiche Mengen Anilin und Benzotrinitril. Zur Trennung der beiden Körper wurde das ölige Destillat mit verdünnter Salzsäure versetzt und im Wasserdampfstrom destillirt. Es ging ein hellgefärbtes Oel über, das an seinem charakteristischen Geruch und der Ueberführung in Benzoësäure mittelst concentrirter Salzsäure als Benzotrinitril erkannt wurde.

Der Destillationsrückstand wurde alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine ölige Base. Dieselbe gab mit Chlorkalklösung die bekannte Farbenreaction. Beim Diazotiren und Kochen mit Wasser trat Phenolgeruch auf.

Die Base erwies sich demnach als Anilin.

Einwirkung von Jodmethyl auf Phenyldihydrochinazolin.

Eine concentrirte methylalkoholische Lösung der Base wurde mit überschüssigem Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr ungefähr zwei Stunden auf 100° erhitzt. Aus dem Reactionsproduct liessen sich drei verschiedene Körper isoliren.

1. Beim Erkalten des Röhreninhalts scheiden sich zunächst schöne, goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 157° ab.

Das Ergebniss der Analyse, die physikalischen Eigenschaften — der metallische Glanz — sowie das Verhalten gegen Alkali, wobei Entfärbung eintritt, lassen die Annahme, dass ein Perjodid des Jodmethylats — $C_{14}H_{12}N_2 \cdot CH_3J \cdot J$ — vorliege, berechtigt erscheinen.

0.255 g Substanz gaben 0.2545 g Jodsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}N_2J_2$
J	53.93	53.25 pCt.

2. Aus dem Filtrat von obigem Körper krystallisirt nach einigem Stehen eine bei 180° schmelzende Substanz in schönen, derben Prismen.

Verschiedene Analysen ergaben 1—2 pCt. Jod mehr, als dem Eintritt eines Moleküls Methyljodid entsprechen würde.

3. Fügt man zu der Mutterlauge Wasser bis zur beginnenden Trübung und erwärmt, bis die Flüssigkeit wieder klar geworden, so erhält man aus derselben nach einiger Zeit weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 170° , die bei der Analyse die Zusammensetzung eines Jodmethylats, $C_{14}H_{14}N_2 \cdot CH_3J$, ergaben.

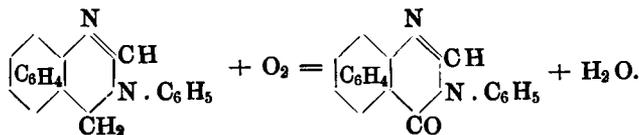
0.278 g Substanz gaben 0.187 g Jodsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}N_2J$
J	36.35	36.28 pCt.

Wahrscheinlich liegen in den beiden letzterwähnten Verbindungen zwei isomere Jodmethylate vor, entstanden durch Anlagerung von Jodmethyl an das eine oder andere der beiden im Chinazolinderivat enthaltenen Stickstoffatome.

Oxydation von Phenylldihydrochinazolin.

Die Oxydation der Base wurde mittelst Kaliumpermanganat vorgenommen. Die Reaction verläuft der Hauptsache nach in folgender Art:



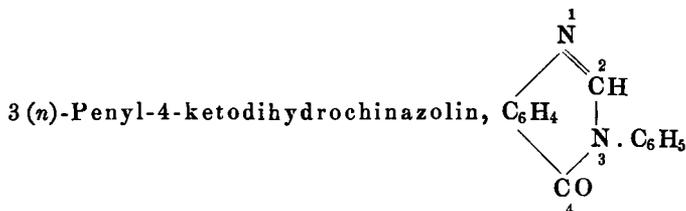
10 g Base werden in einem Kolben mit ca. 1 L Wasser zum Sieden erhitzt und die heisse, wässrige Lösung von 30 g Kaliumpermanganat in kleinen Portionen eingetragen, indem man den Kolben jedesmal bis zum Verschwinden der rothen Färbung umschüttelt. Nachdem alles Permanganat eingetragen und die Flüssigkeit etwas erkaltet ist, filtrirt man den Niederschlag ab und kocht ihn mit $\frac{1}{2}$ L Alkohol auf. Das alkoholische Filtrat vom Braunstein wird auf ein kleines Volum eingedampft. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich eine krystallisirte Substanz in reichlicher Menge ab. Dieselbe besteht der Hauptsache nach aus Phenylketodihydrochinazolin. Dasselbe Gemenge, jedoch in viel geringerer Quantität, wurde auch aus dem eingedampften wässrigen Filtrat vom Braunstein, neben beträchtlichen Mengen von kohlsaurem Kali erhalten. Die krystallisirten Ausscheidungen aus dem wässrigen und alkoholischen Filtrat wurden vereinigt und mit Aether behandelt. Die Ketoverbindung geht in Lösung und wurde nach dem Verdunsten des Lösungsmittels durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt (s. u.). Der Rückstand von dem ätherischen Auszuge wurde ebenfalls aus Alkohol krystallisirt. Wir erhielten hellbräunlich gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 219° ,

leider in so geringer Menge, dass nur eine Verbrennungsanalyse ausgeführt werden konnte. Die Substanz ist stickstoffhaltig.

0.1725 g Substanz gaben 0.4645 g Kohlensäure und 0.0705 g Wasser.

Gefunden	
C	73.44 pCt.
H	4.54 »

Da auch bei Oxydation von weiteren 10 g Base dieser Körper nur in Spurenverhalten wurde, musste die Untersuchung desselben aufgegeben werden.



krystallisirt aus Alkohol in schönen, fast farblosen glänzenden Blättern, die sich sehr leicht in Benzol, Chloroform, Alkohol und Aether lösen. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet sich der Körper bei langsamer Verdunstung in prachtvollen, grossen, gelblich gefärbten Krystallen aus, die vorzüglich ausgebildet sind und diamantähnlichen Glanz und Lichtbrechungsvermögen besitzen.

Hr. Prof. Oebbeke hatte die Güte, uns über die krystallographische Beschaffenheit derselben folgende Mittheilung zu machen:

»Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 2.4228 : 1 : 3.2742$.

Beobachtete Combination:

$0 P . \bar{P} \infty . \bar{P} \infty$.

Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis.

	Gemessen	Berechnet
001 : 101 =	53° 30'	—
001 : 011 =	73° 1'	—
101 : 011 =	80° 8'	80° 2'

Das Brechpinakoïd ist Axenebene und die Brechdiagonale die erste Mittellinie. Der spitze Axenwinkel in Oel bei Natriumlicht beträgt 84° 24' und der stumpfe 114° 40'.«

Das Phenylketodihydrochinazolin schmilzt bei 139° und sublimiert unzersetzt.

0.1935 g Substanz lieferten 0.5375 g Kohlensäure und 0.081 g Wasser.

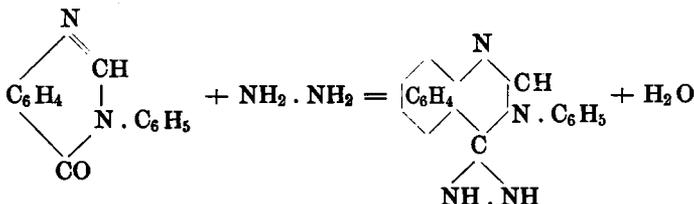
0.1775 g Substanz lieferten 20 ccm Stickstoff bei Temp. = 17° und Barom. = 736 mm.

	Gefunden	Ber. für C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O
C	75.75	75.67 pCt.
H	4.65	4.50 »
N	12.66	12.61 »

Die Versuche, ein Kondensationsproduct der Ketoverbindung mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin darzustellen, schlugen sämtlich fehl. Dagegen wirkt Hydrazin (N₂H₄) sehr glatt auf dieselbe ein. Das Diamin wurde uns von seinem Entdecker Hrn. Dr. Th. Curtius in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unsern herzlichsten Dank aussprechen.

3 (n)-Phenyl-4-ketohydrazodihydrochinazolin.

Der Process verläuft nach folgender Gleichung:



Unsere Substanz verhält sich demnach gegen Hydrazin wie Benzil und Isatin, von denen Curtius ¹⁾ kürzlich nachgewiesen hat, dass in ihnen der Ketonsauerstoff durch die Hydrazogruppe $\begin{array}{c} \text{NH}- \\ | \\ \text{NH}- \end{array}$ ersetzt werden kann.

Zur Darstellung der neuen Verbindung schliesst man eine concentrirte alkoholische Lösung des Ketochinazolins mit einem Ueberschuss von Hydrazin im Rohr ein und erhitzt einige Stunden auf 100°. Nach dem Erkalten ist das Rohr mit weissen, glänzenden Nadeln erfüllt, die abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Alkohol, schwerer in Aether und Ligroin. Er schmilzt bei 204° und sublimirt in kleinen Mengen unzersetzt.

0.1625 g Substanz gaben 35.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 20° und Barom. = 734 mm.

	Gefunden	Ber. für C ₁₄ H ₁₂ N ₄
N	24.12	23.73 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2161.

Phenylketodihydrochinazolin-Chlorhydrat,
 $C_{14}H_{10}N_2O \cdot OHCl$.

Fügt man zur heissen alkoholischen Lösung der Ketobase einige Tropfen Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in schönen glänzenden Blättchen ab, die sich schwer in kaltem Alkohol und heissem Wasser, fast gar nicht in kaltem lösen und bei $213 - 214^{\circ}$ schmelzen. Beim Trocknen geht Salzsäure weg, so dass die Chlorbestimmungen keine genauen Resultate gaben. Bei der Sublimation tritt fast vollständige Dissociation ein. Als Sublimationsproduct erhält man die freie Base.

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{10}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag, löslich in viel heissem Alkohol. Das Doppelsalz krystallisirt daraus in gelben, glänzenden, vollkommen beständigen Nadeln, die über 300° schmelzen.

0.2095 g Substanz gaben 0.0475 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{22}N_4O_2Cl_6Pt$
Pt	22.67	22.83 pCt.

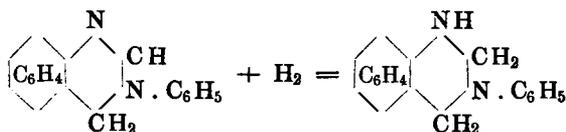
Reduction der Ketobase.

Zu der in wenig Alkohol gelösten Base wurde das Vierfache der theoretisch geforderten Menge metallischen Natriums zugegeben. Nach beendigter Einwirkung wurde die Masse mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren resultirte ein gelbes Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Es löst sich in Salzsäure, das Chlorhydrat krystallisirt aber auch nicht.

Da die salzsaure Lösung mit Sublimat ein Doppelsalz in Form eines weissen Niederschlages liefert, so wurde die ganze vorhandene Lösung mit Quecksilberchlorid gefällt, filtrirt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelquecksilber gab beim Eindunsten abermals ein amorphes, dunkelgefärbtes Product. Da bei der Reduction sich kein Phenylidihydrochinazolin zurückgebildet hat, wie sicher nachgewiesen werden konnte, so ist anzunehmen, dass ein leicht zersetzliches, alkoholartiges Zwischenproduct durch Uebergang von CO in CHOH entstanden ist.

3-(η)-Phenyltetrahydrochinazolin, $C_{14}H_{14}N_2$.

Die Dihydrobase addirt in alkoholischer Lösung bei Behandlung mit metallischem Natrium zwei Atome Wasserstoff:



Dass diese neue Base in der That die ihr zugeschriebene Constitution besitzt, geht aus ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure und Essigsäureanhydrid deutlich hervor (s. u.). Zur Darstellung der neuen Substanz wurde die Dihydrobase in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben in absolutem Alkohol gelöst und langsam das Vierfache der theoretischen Menge Natrium eingetragen. Giebt man nach dem Erkalten Wasser zum Kolbeninhalt, so fällt die Base in feinen, weissen Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden lange, weisse, bei 117° schmelzende Nadeln erhalten, die sich in den organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht lösen. Die Substanz destillirt vollkommen unzersetzt bei hoher Temperatur.

Bei der Destillation über erhitzten Zinkstaub zerfällt sie wie die Dihydrobase in Anilin und Benzonitril.

0.268 g Substanz gaben 0.7855 g Kohlensäure und 0.161 g Wasser.

0.1655 g Substanz gaben 19.25 ccm Stickstoff bei Temp. = 13° und Barom. = 741 mm.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$
C	79.95	80.00 pCt.
H	6.67	6.66 »
N	13.39	13.34 »

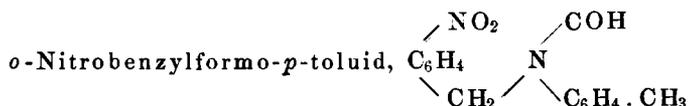
Das Phenyltetrahydrochinazolin besitzt bei weitem schwächere basische Eigenschaften wie die Dihydrobase, deren Salze durchaus beständig sind, während die Lösungen des ersteren Körpers concentrirten Mineralsäuren schon durch Verdünnen mit Wasser dissociirt werden. Leitet man in eine ätherische Lösung der Tetrahydroverbindung getrocknete, gasförmige Salzsäure ein, so fällt das Chlorhydrat in weissen, kleinen Kryställchen aus, die äusserst hygroskopisch sind und schon durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt werden. Auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base fällt das Platindoppelsalz als rasch verharzender, gelber Niederschlag aus. Eine Platinbestimmung ergab nur ungefähr die Hälfte der theoretisch geforderten Menge. Durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid entsteht eine krystallisirte Acetylverbindung. Salpetrige Säure erzeugt in der concentrirten wässrigen Lösung der salzsauren Tetrahydrobase einen ziegelrothen Niederschlag des Nitrosamins, das sich in Alkohol ziemlich leicht löst und die Liebermann'sche Nitrosoreaction zeigt.

Bei der Oxydation der neuen Base mit Kaliumpermanganat wurde als Hauptproduct das schon beschriebene Phenylketodihydrochinazolin erhalten neben sehr geringen Mengen des gleichfalls schon erwähnten schwerlöslicheren Oxydationsproducts vom Schmelzpunkt 219° .

Eine Diketoverbindung konnte nicht aufgefunden werden.

II. Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Natriumformo-*p*-toluid.

Formo-*p*-toluidin wurde in Benzol gelöst und hierzu die berechnete Menge Natrium in Drahtform gegeben und die Mischung in einem Kolben mit Rückflusskühler erhitzt. In 7—8 Stunden ist alles metallische Natrium verschwunden. Hierauf fügt man die berechnete Menge *o*-Nitrobenzylchlorid zu. Die Umsetzung vollzieht sich nun sehr langsam. Erst nach circa 30—40stündigem Erhitzen des Kolbens im Oelbade auf 120° ist dieselbe beendet. Die weitere Verarbeitung des Kolbeninhalts geschieht genau so wie schon beim Anilid angegeben.



Das Rohproduct enthält, wie das entsprechende Anilid, geringe Mengen *o*-Dinitrostilben, von dem es durch gebrochene Krystallisation aus heissem Alkohol befreit wird.

Das reine Toluid krystallisirt aus Alkohol in schwach gelb gefärbten, langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 79°, die sich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht lösen. Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

0.3055 g Substanz gaben 0.7485 g Kohlensäure und 0.145 g Wasser.

0.2755 g Substanz gaben 25 ccm Stickstoff bei Temp. 14° und Barom. 745 mm.

	Gefunden	Ber. für C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃
C	66.82	66.66 pCt.
H	5.27	5.18 »
N	10.46	10.37 »

Auch diese Substanz lässt sich wie das Anilid leicht und mit guter Ausbeute aus *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin von Lellmann und Stickel (l. c.) durch längeres Kochen mit Ameisensäure darstellen.

Durch Reduction einer alkoholischen Lösung des *o*-Nitrobenzylformotoluids mit Zinn und Salzsäure in der beim Anilinderivat beschriebenen Art und Weise erhielten wir das

Zinndoppelsalz des salzsauren *p*-Tolyldihydrochinazolins, C₁₅H₁₄N₂ · HCl · SnCl₂.

Weisse, in heissem Alkohol mässig, in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 165°.

0.372 g Substanz gaben 0.123 g SnO₂.

	Gefunden	Ber. für C ₁₅ H ₁₅ N ₂ SnCl ₃
Sn	26.01	26.37 pCt.

Salzsaures *p*-Tolyldihydrochinazolin, $C_{15}H_{14}N_2 \cdot HCl$

wurde dargestellt durch Zerlegen der heissen, wässrigen Lösung des vorstehend erwähnten Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelzinn, auf dem Wasserbade concentrirt, liefert beim Erkalten das Salz in grossen, flachen, weissen Nadeln. Beim Auskrystallisiren grösserer Quantitäten werden mehrere Centimeter lange Krystalle erhalten.

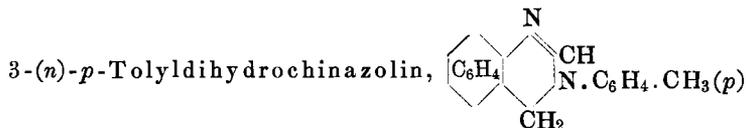
Das Krystallwasser enthaltende Salz (2 Mol. Wasser) schmilzt bei 85° . In trockner Luft giebt die Substanz das Wasser ab und verwittert. Wasserfrei schmilzt es bei 251° .

0.557 g Substanz (wasserfrei) gaben 0.309 g Chlorsilber.		
	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2 \cdot HCl$
	HCl 14.11	14,12 pCt.
0.197 g Substanz lieferten beim Trocknen 0.024 g Wasser.		
	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$
	H ₂ O 12.18	12.22 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{14}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Dasselbe scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats in feinen, gelben, glänzenden Nadelchen aus, die sich in salzsäurehaltigem Alkohol ohne Zersetzung lösen und daraus umkrystallisirt wurden. Schmelzpunkt 216° .

0.273 g Substanz gaben 0.0625 g Platin.		
	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{30}N_4PtCl_6$
	Pt 22.89	22.83 pCt.



Fügt man zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes vorsichtig Natronlauge hinzu, so fällt die Base als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der sich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht, schwerer in Ligroin löst. Aus ätherischer Lösung krystallisirt die neue Base in schönen, weissen, stark glänzenden Blättern, die bei 120° schmelzen und nur zum Theil unzersetzt destilliren. Bei der Destillation über erhitzten Zinkstaub verhält sich die Substanz wie die entsprechende Phenylverbindung, indem gleichzeitig Amin und Nitril entstehen.

0.179 g Substanz gaben 0.53 g Kohlensäure und 0.106 g Wasser.		
0.265 g Substanz gaben 29 ccm Stickstoff bei Temp. 13° und Barom. 745 mm.		
	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2$

C	80.74	81.08 pCt.
H	6.53	6.31 »
N	12.67	12.61 »

Einwirkung von Jodmethyl auf die Base.

Eine concentrirte Lösung der Base in Methylalkohol wurde mit überschüssigem Jodmethyl im Einschmelzrohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Es entstanden hierbei 2 Körper.

1. Beim Erkalten der Röhre hatten sich darin prächtige, grün gefärbte Nadeln von lebhaftem Metallglanz ausgeschieden. Dieselben sind ziemlich leicht zersetzlich und entstehen nur in sehr geringer Menge. Der Körper scheint dem Perjodid der Phenylbase (s. oben) zu entsprechen. Leider gaben die Jodbestimmungen keine genügend scharfen Zahlen.

Die Substanz schmilzt bei 150° und wird durch wässriges Alkali schon in der Kälte zersetzt.

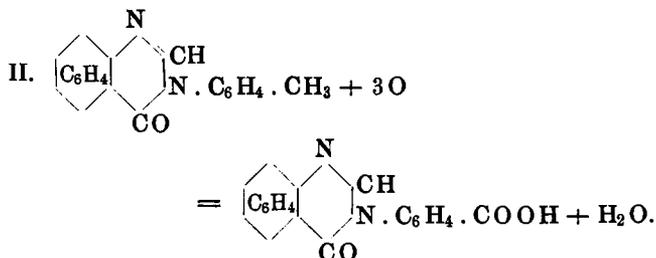
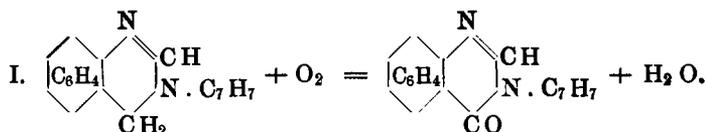
2. Aus dem Filtrat von obiger Verbindung krystallisiren nach längerem Stehen zu Büscheln vereinigte weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 186° aus, die leicht in feine, glänzende Schüppchen zerfallen. Die Verbindung entsteht als Hauptproduct und stellt das Monojodmethylat, $C_{15}H_{14}N_2 \cdot CH_3J$, vor.

0.361 g Substanz gaben 0.234 g AgJ.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{17}N_2J$
J	35.02	34.88 pCt.

Oxydation des *p*-Tolyldihydrochinazolins.

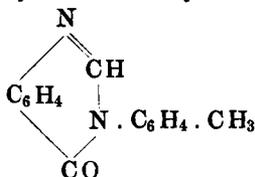
Die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die in heissem Wasser suspendirte Base verläuft analog der des Phenylldihydrochinazolins (s. o.). Als Hauptproduct entsteht *p*-Tolyketodihydrochinazolin neben einer Säure, die aus ersterem Körper durch weitergehende Oxydation des im Tolyrest enthaltenen Methyls zu Carboxyl entstanden ist. Der Vorgang lässt sich durch folgende Formelgleichungen ausdrücken:



Wir bezeichnen die Säure als *p*-Ketodihydrochinazolylbenzoësäure.

10 g Base wurden mit 1 L Wasser zum Sieden erhitzt und in kleinen Portionen eine wässrige, heisse Lösung von 44 g Kaliumpermanganat eingetragen. Nach beendeter Oxydation filtrirt man vom ausgeschiedenen Braunstein ab und dampft das Filtrat ein. Aus der concentrirten Lösung schied sich eine geringe Menge Tolylketodihydrochinazolin in weissen Nadeln ab. Das Filtrat davon lieferte beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure (ein Ueberschuss ist zu vermeiden) die Chinazolylbenzoësäure in Form eines weissen, krystallinischen Niederschlages. Die Hauptmenge des Phenylidihydroketochinazolins ist im Braunsteinniederschlag enthalten und wird demselben durch Auskochen mit Alkohol entzogen.

3(n)-*p*-Tolyl-4-ketodihydrochinazolin,



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langgestreckten Blättern, aus Aether in prachtvollen, breiten, glasglänzenden Nadeln, die sich schwer in heissem Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln lösen, bei 146° schmelzen und unzersetzt destilliren. Die Base reagirt weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin.

0.2285 g Substanz gaben 0.6385 g Kohlensäure und 0.108 g Wasser.

0.189 g Substanz gaben 21 ccm Stickstoff bei Temperatur 15° und Barometerstand 536 mm.

	Gefunden	Ber. für C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O
C	76.21	76.27 pCt.
H	5.25	5.09 »
N	11.96	11.96 »

Tolylketochinazolinchlorhydrat, C₁₅H₁₂N₂O . HCl.

Aus der heissen alkoholischen Lösung der Base scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure nach kurzer Zeit das Salz in schönen, glänzenden, weissen Nadeln aus, die sich schwer in heissem Wasser, leichter in Alkohol lösen und bei 213—214° schmelzen. Das Salz giebt schon bei gelindem Erwärmen Salzsäure ab, bei der Sublimation tritt vollständige Dissociation in Base und Säure ein.

0.2965 g Substanz gaben 0.1435 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O \cdot HCl$
Cl	11.97	13.02 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{12}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Dasselbe fällt aus der Lösung des Chlorhydrats in Alkohol auf Zusatz von Platinchlorid in schönen, goldglänzenden Blättchen aus, deren Schmelzpunkt über 300° liegt. Das Salz ist unlöslich in absolutem Alkohol, löst sich darin aber bei Zusatz von etwas Salzsäure.

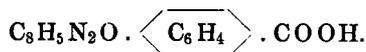
0.2985 g Substanz gaben 0.065 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{26}N_4O_2PtCl_6$
Pt	21.77	22.11 pCt.

Reduction des Tolylketodihydrochinazolins.

Dieselbe wurde nach der bei der entsprechenden Phenylverbindung angewandten Methode ausgeführt. Es resultirte ein bräunlich gefärbtes basisches Oel, das nicht fest wurde. Es löst sich in Salzsäure, giebt aber auch kein krystallisirtes Salz. In der wässerigen Lösung desselben erzeugt Sublimat einen weissen, flockigen Niederschlag. Das Verhalten des Körpers entspricht somit durchaus dem des Reductionsproductes aus der Phenylbase.

p-Ketodihydrochinazolylbenzoësäure,

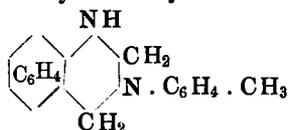


Diese Säure entsteht bei der Oxydation des Tolyldihydrochinazolins nur in geringer Menge. Sie löst sich leicht in ätzenden Alkalien und Mineralsäuren, dagegen schwer in den organischen Lösungsmitteln. Aus Alkohol krystallisirt sie in sehr kleinen, weissen, kurzen Nadelchen, die über 320° schmelzen.

0.1875 g Substanz lieferten 0.4615 g Kohlensäure und 0.0665 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_3$
C	67.13	67.67 pCt.
H	3.94	3.76 »

Das Silbersalz, $C_{15}H_9N_2O_3Ag$, fällt als weisser, flockiger ziemlich lichtbeständiger Niederschlag aus auf Zusatz von Silbernitrat zu einer ammoniakalischen Lösung der Säure. Zu einer Analyse reichte die vorhandene Menge nicht aus.

3(n)-*p*-Tolyltetrahydrochinazolin,

entsteht aus Tolyldihydrochinazolin durch Behandlung mit metallischem Natrium. Es wurde genau wie bei der Phenylbase verfahren. Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, weissen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 127° , die sich leicht in Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Aether lösen. Die Base sublimirt unter theilweiser Zersetzung.

0.1755 g Substanz gaben 0.519 g Kohlensäure und 0.113 g H_2O .

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2$
C	80.65	80.36 pCt.
H	7.15	7.14 »

Die Lösung der Base in Salzsäure giebt auf Zusatz von Natriumnitrit einen rothen Niederschlag des Nitrosamins, das bei 100° schmilzt und sich bei höherer Temperatur unter Gasentwicklung zersetzt.

Das Nitrosamin zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

Das salzsaure Tolyltetrahydrochinazolin fällt in weissen Krystallen aus, wenn man gasförmige Salzsäure in die ätherische Lösung der Base einleitet. Es ist ausserordentlich zersetzlich und wird schon durch die Luftfeuchtigkeit dissociirt. Aus diesem Grunde gelingt es nicht Salze der Base aus wässriger Lösung darzustellen. Löst man die Tetrahydroverbindung in mässig concentrirter Salzsäure und versetzt mit Platinchlorid, so fällt ein Platindoppelsalz als gelber, rasch verharzender Niederschlag aus, der jedoch nicht die normale Zusammensetzung besitzt. Bei der Analyse wurde die Hälfte des theoretisch geforderten Platingehalts gefunden.

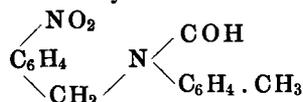
Bei der Oxydation mit Kalipermanganat entstanden dieselben Oxydationsproducte, wie aus der Tolyldihydrobase, nämlich Tolyketodihydrochinazolin neben einer sehr geringen Menge Ketodihydrochinazolylbenzoësäure.

III. Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Natrium formo-*o*-toluid.

Die Darstellung der Natriumverbindung geschieht in der schon angegebenen Weise durch Erhitzen einer Benzollösung des Toluids mit Natriumdraht und nimmt ungefähr 5—6 Stunden in Anspruch.

Die Umsetzung mit *o*-Nitrobenzylchlorid vollzieht sich ziemlich rasch. Die weitere Verarbeitung des Reactionsproductes geschieht nach ebenfalls schon erwähnter Methode.

o-Nitrobenzylformo-*o*-toluid,



krystallisirt nur schwierig und scheidet sich erst nach langem Stehen der alkoholischen Lösung des Rohproductes in feinen, gelben, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln aus, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Schmelzpunkt 76°.

0.198 g Substanz gaben 0.485 g Kohlensäure und 0.0945 g Wasser.

0.1585 g Substanz gaben 14.25 ccm Stickstoff bei 12° T. und 744 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃
C	66.80	66.66 pCt.
H	5.30	5.18 »
N	10.44	10.37 »

Die Reduction des *o*-Toluids erfolgte in der früher angegebenen Weise mit Zinn und Salzsäure.

Das Zinndoppelsalz, C₁₅H₁₄N₂ · HCl · SnCl₂, scheidet sich stets ölig aus und ist nur sehr schwierig zum Krystallisiren zu bringen. Es ist löslich in heissem Wasser und Alkohol. Durch Zerlegen der verdünnten alkoholischen Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats wurde das salzsaure

o-Tolyldihydrochinazolin, C₁₅H₁₄N₂ · HCl,

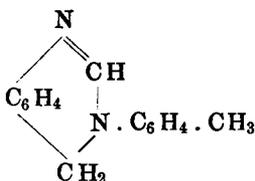
als amorphe gelblich gefärbte Masse erhalten. Es gelang nicht den Körper in den krystallinischen Zustand überzuführen. Dagegen giebt das Salz mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes

Platindoppelsalz, (C₁₅H₁₄N₂ · HCl)₂ · PtCl₄,

in Form eines gelben Niederschlages, der durch Krystallisation aus salzsäurehaltigem Alkohol gereinigt wurde. Feine, glänzende Nadeln von orangegelber Farbe, die bei 210° schmelzen.

0.1525 g Substanz lieferten 0.0345 g Platin.

	Gefunden	Ber. für C ₃₀ H ₃₀ N ₄ PtCl ₆
Pt	22.62	22.83 pCt.

3 (*n*)-*o*-Tolyldihydrochinazolin,

Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Alkali, so fällt die Base ölig aus. Durch Extrahiren mit Aether erhielten wir sie nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als gelblich gefärbtes, nicht unzerstört destillirendes Oel, das auch bei sehr niedriger Temperatur nicht krystallisirte. -

0.255 g Substanz gaben 28 ccm Stickstoff bei 17° T. und 739 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für C ₁₅ H ₁₄ N ₂
N	12.38	12.61 pCt.

Die mit metallischem Natrium ausgeführte Hydrirung der Base lieferte ein halbfestes Product, welches nach langem Stehen theilweise krystallinische Beschaffenheit annahm. Die Menge der daraus isolirten, feinen Nadeln war für eine Untersuchung leider ungenügend, doch ist wohl kein Zweifel, dass in dieser Substanz die Tetrahydrobase, C₁₅H₁₆N₂ vorliegt. Auch entspricht das Verhalten des krystallinischen Rohproducts durchaus dem der beiden anderen schon beschriebenen Tetrahydroverbindungen. Wie diese löst es sich in Säuren und vereinigt sich damit zu leicht dissociirenden Salzen. In der salzsauren Lösung erzeugt Platinchlorid einen gelben, krystallinischen, leicht zersetzlichen Niederschlag eines Platinsalzes, dessen Platinbestimmung, wie bei den entsprechenden beiden anderen Salzen einen um die Hälfte zu geringen Platingehalt ergab.

Mit dem Studium der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf eine Reihe anderer Amine sind wir zur Zeit beschäftigt und hoffen bald darüber berichten zu können.