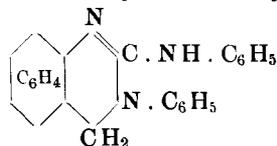


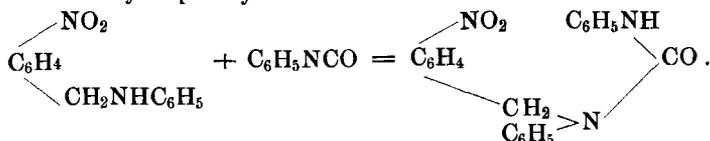
194. C. Paal und A. Bodewig: Zur Kenntniss der Chinazoline.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

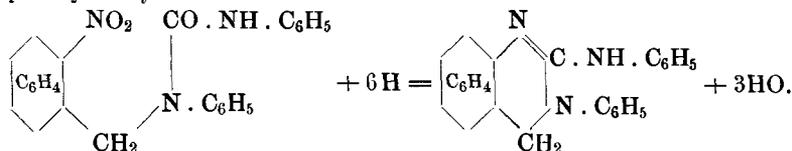
(Eingegangen am 15. April.)

In der Absicht, zum 2-Phenylamido-3(*n*)-phenyldihydrochinazolin

zu gelangen, liessen wir auf *o*-Nitrobenzylanilin Phenylcyanat einwirken. Die beiden Verbindungen addiren sich quantitativ zum *o*-Nitrobenzylidiphenylharnstoff:

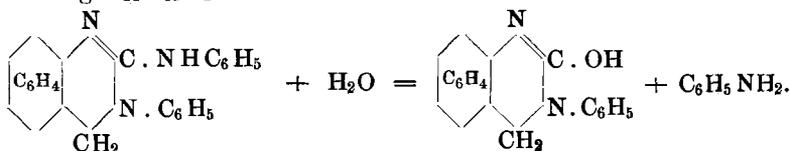


Diesen hofften wir durch Reduction in das gesuchte Anilidophenyldihydrochinazolin überzuführen:

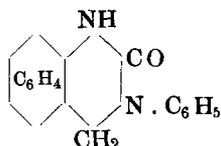


Der Process verlief aber in etwas anderer Weise. Bei der Reduction des Harnstoffs mit Zinn und Salzsäure entstand eine schwach basische Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ neben reichlichen Mengen von Anilin. Vergleicht man die empirische Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ der neuen Base mit derjenigen des erwarteten Anilidophenyldihydrochinazolins, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3$, so findet man, dass erstere Verbindung ein Atom Sauerstoff an Stelle des Anilidrestes $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ in letzterer enthält.

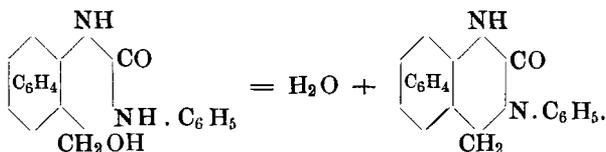
Die Entstehung der neuen Base ist leicht verständlich unter der Annahme, dass sich in der ersten Phase nach obiger Gleichung wirklich Phenylamidophenyldihydrochinazolin bildet, das aber in Folge seiner geringen Beständigkeit unter Aufnahme von Wasser in die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ und Anilin zerfällt:



Eine Substanz $C_{14}H_{12}N_2O$, welcher obige Formel oder die tautomere



zukommt, ist vor einiger Zeit von Söderbaum und Widman¹⁾ durch Behandlung des *o*-Oxytolylphenylharnstoffs (aus *o*-Amidobenzylalkohol und Phenylcyanat) mit Salzsäure erhalten und als Benzophenyldihydroacimiazin bezeichnet worden.



Zum Vergleich mit unserer Substanz haben wir die Base von Söderbaum und Widman nach den Angaben dieser Forscher dargestellt. Die beiden Basen erwiesen sich, wie aus der nachstehenden Beschreibung hervorgeht, als durchaus verschieden.

o-Nitrobenzylidiphenylharnstoff

entsteht durch kurzes Erhitzen äquimolekularer Mengen *o*-Nitrobenzylanilin und Phenylcyanat auf 120°. Die Addition vollzieht sich quantitativ. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem gelblichen Glase, das beim Uebergiessen mit Alkohol sogleich krystallinisch wird. Aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert, erhielten wir die Substanz in weissen Blättchen oder Täfelchen vom Schmp. 124—125°, die sich in den meisten organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen, leicht lösen.

I. 0.205 g Substanz gaben 0.5193 g Kohlensäure und 0.092 g Wasser.

II. 0.33 g Substanz gaben 0.843 g Kohlensäure und 0.1437 g Wasser.

0.2333 g Substanz gaben 25 ccm Stickstoff bei Temp. = 18° und Barom. = 740 mm.

	Gefunden		Ber. für $C_{20}H_{17}N_3O_3$
	I.	II.	
C	69.08	69.66	69.17 pCt.
H	4.98	4.84	4.89 »
N	—	12.04	12.10 »

Trägt man *o*-Nitrobenzylidiphenylharnstoff in überschüssiges alkoholisches Kali ein und erwärmt vorsichtig bis zur Lösung, so tritt unter Rothfärbung eine Spaltung des Harnstoffs ein.

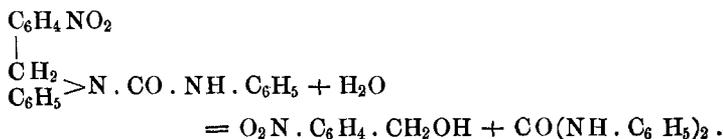
¹⁾ Diese Berichte XXII, 1670, 2934, 2938.

Auf Zusatz von Wasser fällt sym. Diphenylharnstoff in weissen Nadelchen aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Weisse, bei 233° schmelzende Nadeln.

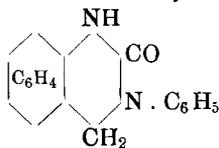
- I. 0.196 g Substanz = 0.53 g Kohlensäure ¹⁾.
 0.213 g Substanz = 24.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 19° und Barom.
 = 742 mm.
- II. 0.1785 g Substanz = 0.4785 g Kohlensäure und 0.091 g Wasser.
 0.1415 g Substanz = 16.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 20° und Barom.
 = 743 ccm.

	Gefunden		Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$
	I.	II.	
C	73.74	73.11	73.58 pCt.
H	—	5.65	5.66 »
N	12.91	13.05	13.21 »

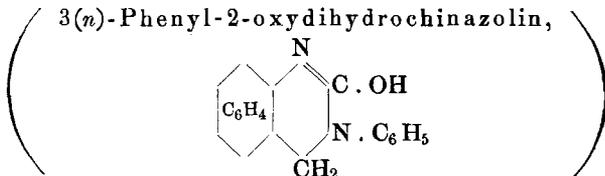
Aus dem alkalischen Filtrat des mit Wasser ausgefallten Diphenylharnstoffs schieden sich beim Ansäuern braune, amorphe Flocken ab, die nicht zum krystallisiren gebracht werden konnten. Offenbar zerfällt der *o*-Nitrobenzylidiphenylharnstoff unter dem Einfluss des alkoholischen Kali in Diphenylharnstoff und *o*-Nitrobenzylalkohol, welcher letzterer durch das überschüssige Alkali in amorphe Producte umgewandelt wird.



3(*n*)-Phenyl-2-ketotetrahydrochinazolin,



oder



Die Reduction des *o*-Nitrobenzylidiphenylharnstoffs geschah in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure. Auf Zusatz von über-

¹⁾ Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

schüssiger concentrirter Salzsäure fällt das Zinndoppelsalz der Base $C_{14}H_{12}N_2O \cdot HCl \cdot SnCl_2$ krystallinisch aus. Das bei der Reduction abgespaltene Anilin bleibt in Lösung und wurde daraus nach dem Uebersättigen mit Alkali im Wasserdampfstrom übergetrieben. Im Destillat konnte es durch seine Farbenreactionen leicht nachgewiesen werden.

Da das salzsaure Salz der neuen Base, wie Versuche lehrten, durch Wasser dissociirt wird, so erwies es sich in der Folge als zweckmässig, die Zerlegung des Zinndoppelsalzes nicht durch Schwefelwasserstoff, sondern durch gelbes Schwefelammon zu bewerkstelligen. Das Salz wurde damit fein verrieben, längere Zeit stehen gelassen und aus dem weissen, ungelöst bleibenden Rückstande die Base durch Auskochen mit Alkohol isolirt. Sie krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen, gut ausgebildeten Nadeln, welche bei 170° schmelzen und sich leicht in Benzol, mässig in Alkohol und Aether, fast gar nicht in Ligroin lösen.

- I. 0.2285 g Substanz = 0.6246 g Kohlensäure und 0.113 g Wasser.
 0.3035 g Substanz = 34 ccm Stickstoff bei Temp. = 17° und Barom. = 736 mm.
- II. 0.1125 g Substanz = 12.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 17° und Barom. = 736 mm.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$
	I.	II.	
C	74.55	—	75.00 pCt.
H	5.49	—	5.35 »
N	12.58	12.50	12.50 »

Wir versuchten den Körper in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium zu reduciren. Aus dem Reactionsproducte wurde eine Substanz gewonnen, die sich durch Schmelzpunkt, Krystallform, Löslichkeit und Analyse als mit der ursprünglichen Base identisch erwies.

- 0.1167 g Substanz = 0.3217 g Kohlensäure und 0.062 g Wasser.
 0.1438 g Substanz = 16.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 19° und Barom. = 732 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$
C	75.19	75.00 pCt.
H	5.90	5.35 »
N	12.69	12.50 »

Isomere Base $C_{14}H_{12}N_2O$

(Benzophenyldihydroacimiazin)

Nach den Angaben von Söderbaum und Widman (loc. cit.) wurde *o*-Amidobenzylalkohol in Benzol gelöst und dazu die äqui-

moleculare Menge Phenylcyanat gegeben. Die Mischung verwandelt sich in einen Krystallbrei des bei 191—192° schmelzenden *o*-Oxytolylphenylharnstoffs. Wir haben den Körper sowohl aus Aceton, als auch aus abs. Alkohol-Ligroin und verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei sich der Schmelzpunkt nicht änderte.

Der Harnstoff wurde mit überschüssiger, concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade digerirt, wobei nur theilweise Lösung eintrat.

Die Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt und die Base durch wässriges Ammoniak in weissen Flocken gefällt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erhielten wir sie in weissen glänzenden Blättchen oder flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 144—145°. (Söderbaum und Widman fanden den Schmelzpunkt bei 145 bis 146°.

0.1764 g Substanz = 0.4847 Kohlensäure und 0.0858 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$
C	74.93	75.00 pCt.
H	5.40	5.35 «

In dem von der Salzsäure nicht gelösten Rückstand vermutheten wir das salzsaure Salz der Base. Der Körper erwies sich in der That als chlorhaltig, es gelang aber nicht, dasselbe durch Digeriren mit verdünntem Alkohol und Ammoniak aus der Substanz zu entfernen.

Wie ersichtlich sind die beiden Basen von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2O$, denen nach ihrer Bildungsweise eigentlich die gleiche Constitution zugeschrieben werden müsste, von einander vollständig verschieden. Die eine krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 170°, die andere in flachen Nadeln oder Blättchen, die bei 145° schmelzen.

Ob hier ein besonderer Fall von Tautomerie vorliegt, in welchem sowohl Lactam- als Lactimform unter gewöhnlichen Verhältnissen beständig sind, oder ob die Verschiedenheit der zwei Isomeren auf anderen Ursachen beruht, wird sich voraussichtlich durch ein eingehendes vergleichendes Studium der beiden Verbindungen entscheiden lassen. Versuche in dieser Richtung sind bereits in Angriff genommen. Auch soll die durch Reduction aus dem Additionsproducte von *o*-Nitrobenzylanilin und Phenylsenföf entstehende Base mit dem von Söderbaum und Widman l. c. dargestellten Benzophenyldihydrothiomiazin $C_{14}H_{12}N_2S$ verglichen werden.