

geengten Filtrat wurde durch wenig Natronlauge zunächst eine rothe, harzige Masse ausgeschieden; auf weiteren Zusatz von Alkali schied sich eine Base in körnigen Krystallen (1,5 g) ab. Sie ist in Alkohol löslich, krystallisirt aus heissem Wasser in fast farblosen derben Nadeln, die bei 137—138° schmelzen, und besteht aus

ω -Rhodan-*o*-toluidin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SCN}$.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$		Gefunden			
C	58.54	58.94	59.13	—	— pCt.
H	4.88	5.16	5.21	—	— »
N	17.07	—	—	17.10	— »
S	19.51	—	—	—	19.39 »

Das salzsaure Salz der Base krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, die sich nach vorhergehender Bräunung bei 212° verflüssigen.

Das Platinsalz $(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{SHCl})_2\text{PtCl}_4$ krystallisirt aus Alkohol in feinen Blättchen, die nach geringer Bräunung unter Zersetzung bei 215—217° schmelzen:

Ber. f. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2\text{PtCl}_6$ 26.45; gef. 26.41 pCt. Pt.

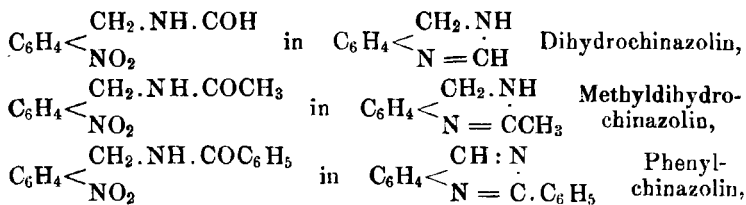
Das pikrinsaure Salz der Base krystallisirt in feinen Nadeln; es beginnt sich bei 215° zu bräunen und schmilzt unter Zersetzung bei 223°.

454. Carl Wolff: Zur Kenntniss der Chinazoline.

(Aus dem I. Berliner Univers.-Laboratorium No. MDCCCLXXXVI.)

(Eingegangen am 8. October)

Vor einiger Zeit haben Gabriel und Jansen¹⁾ gezeigt, dass man von Säurederivaten des *o*-Nitrobenzylamins zu Chinazolinderivaten gelangt; so vermochten sie



zu verwandeln.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3807; XXIV, 3091.

Von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, habe ich auf demselben Wege analog constituirte Chinazolinderivate dargestellt und ihr Verhalten geprüft.

I. Darstellung des Ausgangsmaterials:
(*o*-Nitrobenzylamin).

Das Ausgangsmaterial für die vorliegende Arbeit ist das *o*-Nitrobenzylaminchlorhydrat, welches man aus dem *o*-Nitrobenzylphthalimid durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck bei einer Temperatur von 180—190° gewinnt.

Für die Darstellung des *o*-Nitrobenzylphthalimids aus *o*-Nitrobenzylchlorid und Phthalimidkalium ist Benzylcyanid¹⁾ als Verdünnungsflüssigkeit vorgeschlagen worden, um die plötzlich eintretende Reaction zu mässigen.

Ich habe das Benzylcyanid mit Vortheil durch Kochsalz ersetzt.

Ungefähr äquivalente Mengen *o*-Nitrobenzylchlorid (40 g) und Phthalimidkalium (50 g) werden in einer grossen Reibschale unter einem gutziehenden Abzuge fein gepulvert, mit dem anderthalbfachen Gewicht (135 g) scharf getrockneten Kochsalzes innig gemischt, in einen trockenen Kolben gebracht und im Oelbade $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden lang auf 140 und 150° erhitzt.

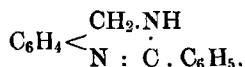
Innerhalb 10 Minuten ist sodann die Reaction beendet. Zur grösseren Sicherheit wird jedoch die Temperatur schliesslich auf 170° gesteigert. Nach mehrmaligem Aufkochen des Productes mit heissem Wasser und Auswaschen mit 96 procentigem Alkohol bleibt die Phthalimidoverbindung als ein gelblich weisses Pulver zurück. Die Ausbeute beträgt 85 pCt. des angewandten *o*-Nitrobenzylchlorids.

Die Spaltung des *o*-Nitrobenzylphthalimids wird wesentlich erleichtert, wenn man der Salzsäure etwas Eisessig zusetzt, weil dieser die Phthalimidoverbindung zu lösen vermag und dadurch der Einwirkung der Salzsäure zugänglicher macht. Zweckmässig erwiesen sich folgende Mengenverhältnisse: 35 g Phthalimidverbindung werden mit 35 ccm concentrirter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.19 und 35 ccm Eisessig während 3 Stunden im Schiessrohr auf 170—190° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres bemerkt man in der röthlich gefärbten Eisessiglösung eine reichliche Abscheidung schwach gefärbter Krystalle. Dieselben werden abfiltrirt und Filtrat und Krystallbrei gesondert behandelt. Der weitaus grösste Teil des gesuchten *o*-Nitrobenzylaminchlorhydrats ist im Krystallbrei mit Phtalsäure gemischt enthalten und kann von ihr durch Ausziehen mit kaltem Wasser getrennt

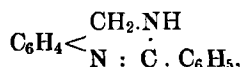
¹⁾ Diese Berichte XXIV, 309.

werden, wobei die Säure zurückbleibt. Die Eisessiglösung wird anfangs über freiem Feuer, später unter Alkoholzusatz auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft; den Rückstand nimmt man mit Wasser auf, filtrirt die Lösung von Unreinigkeiten und dampft zur Trockne, wobei eine zweite Portion des gewünschten Chlorhydrats zurückbleibt. Diese Operation muss zur Reinigung eventuell mehrmals wiederholt werden. Das *o*-Nitrobenzylaminchlorhydrat wird durch Umkrystallisiren aus 96 procentigem Alkohol als völlig farblose Krystallmasse erhalten.

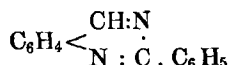
II. Phenylverbindungen der Chinazolinreihe. Dihydro- β -phenylchinazolin.



Vor einiger Zeit wurde von S. Gabriel und R. Jansen¹⁾ über die Bildung von Phenylchinazolin aus *o*-Amidobenzylbenzamid unter dem Einfluss der Wärme berichtet. Sie stellten fest, dass *o*-Amidobenzylbenzamid bei langsamer Destillation aus einem Siedekolben nicht lediglich unter Austritt von 1 Mol. Wasser in die Dihydrobase



sondern unter gleichzeitiger Bildung von Toluidin und Benzonnitril in das um zwei Wasserstoffatome ärmere Phenylchinazolin



übergeht.

Es wurde vermuthet, dass sich möglicherweise zunächst nur Wasser und Dihydrophenylchinazolin bildet, dass aber bei weiterem Erhitzen letzteres in Phenylchinazolin und Wasserstoff gespalten wird, welcher ein zweites Molekül Dihydrophenylchinazolin in je ein Molekül Toluidin und Benzonnitril spaltet.

Es ist mir nun gelungen, dadurch, dass ich das *o*-Amidobenzylbenzamid (11 g) nicht destillirte, sondern nur auf 250° so lange, als Wasser entwich, erhitzte, die Dihydrobase zu fassen. Sie wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren der Schmelze aus Benzol gereinigt und trat in schönen, flachen Tafeln auf. Die Ausbeute betrug nur 2 g reinen Productes.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2810.

Ber. für C ₁₄ H ₁₂ N ₂		Gefunden	
C	80.77	80.52	— pCt.
H	5.77	6.17	— »
N	13.46	—	13.46 »

Das Dihydrophenylchinazolin ist in den üblichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Amylalkohol leicht löslich. Sie löst sich ferner leicht in verdünnter Salzsäure, um gleich darauf zu einem Krystallbrei des Chlorhydrats zu erstarren.

Mit Kaliumbichromat bildet sie ein gut krystallisirendes Chromat; dasselbe bräunt sich bei 100° und ist bei 200° noch nicht geschmolzen:

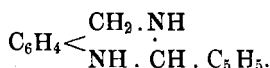
Ber. für C ₁₄ H ₁₂ N ₂ · H ₂ CrO ₄		Gefunden	
Cr ₂ O ₃	23.68	23.43	pCt.

Das Pikrat bildet schöne hellgelbe Nadeln, sintert bei 145° und schmilzt bei 161—162°.

Das in Wasser schwer lösliche Chloroplatinat schmilzt unter Zersetzung bei 210°:

Ber. für C₂₈H₂₆N₄PtCl₆: 23.51, Gef. 22.98 pCt. Pt.

β-Phenyltetrahydrochinazolin,

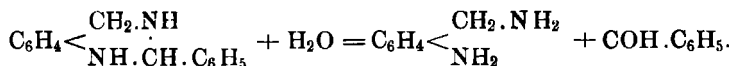


In eine Lösung von 2.5 g Dihydrophenylchinazolin in 90 ccm absoluten Alkohol werden allmählich 9 g Natrium gegeben. Sobald das Metall sich gelöst hat, wird mit Wasser verdünnt und der Alkohol verjagt. Es scheidet sich ein Oel (2 g) ab, das beim Erkalten sogleich krystallinisch erstarrt und nach dem Trocknen aus viel Ligroin umkrystallisirt wird. Die Substanz ist die erwartete Tetrahydrobase.

Ber. für C ₁₄ H ₁₄ N ₂		Gefunden	
C	80.00	79.27	79.47 — pCt.
H	6.66	6.81	6.91 — »
N	13.33	—	— 13.53 »

Das Tetrahydroproduct schmilzt bei 99 — 101°. Es ist in den üblichen Solventien mit Ausnahme des Wassers leicht löslich.

Salze dieser Base konnten nicht dargestellt werden, weil sie durch Säuren, z. B. Salzsäure, schon in der Kälte zersetzt wird und zwar in o-Benzylendiamin und Benzaldehyd nach der Gleichung:



Die Zersetzung verläuft quantitativ. Der Benzaldehyd wurde durch die üblichen Reactionen erkannt und *o*-Benzylendiamin als Dipikrat, $C_7H_{10}N_2 \cdot 2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, vom Schmp. 164—167° analysirt:

Ber. für $C_{19}H_{16}N_8O_{14}$		Gefunden		
C	39.31	38.77	39.46	— pCt.
H	2.76	3.36	3.24	— »
N	19.31	—	—	10.17 »

III. Versuche zur Darstellung von β -Tolylchinazolinen.

Der Gedanke lag nahe, auf demselben Wege, welcher zu den phenylirten Chinazolinen geführt hatte, zu den entsprechenden Tolylverbindungen zu gelangen.

Die Versuche, welche zu diesem Zweck unternommen wurden, schlugen jedoch gänzlich fehl, einerseits, weil mir in dem *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluylamid ein Körper begegnete, der sich nicht zur Amidoverbindung reduciren liess, und andererseits, weil die Wasserabspaltung aus den *o*-Amidobenzyl-*o*-toluylamid erst bei so hoher Temperatur erfolgte, dass die Bildung lästiger Nebenproducte überwog.

o-Nitrobenzyl-*o*-toluylamid,

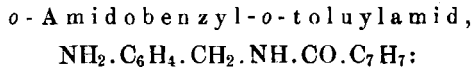


9.4 g salzsaures *o*-Nitrobenzylamin (1 Mol.) werden in Wasser gelöst und unter Zugabe der genügenden Menge Natronlauge (2 Mol.) mit 7.8 g *o*-Toluylsäurechlorid (1 Mol.) in einem geschlossenen Kolben so lange heftig geschüttelt, bis der Geruch nach Toluylsäurechlorid vollständig verschwunden ist. Es entsteht eine Emulsion, welche bald krystallinisch erstarrt und nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser aus Alkohol in glänzenden farblosen Nadeln vom Schmp. 134—135° anschießt.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_3$		Gefunden		
C	66.66	66.15	66.26	— pCt.
H	5.19	5.44	5.36	— »
N	10.37	—	—	10.48 »

Zur Reduction löst man 40 g *o*-Nitrobenzyl-*o*-toluylamid in 400 ccm 96procentigen Alkohols in der Wärme, kühlt unter beständigem Umschwenken den Kolben auf Zimmertemperatur ab, um das Amid in fein vertheiltem Zustande zu erhalten, fügt 400 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.13 hinzu und lässt nach Zugabe von Zinkschnitzeln den Kolben unter Kühlung über Nacht stehen. Die klare Lösung wird abgossen, mit Wasser verdünnt und die hierdurch hervorgerufene milchige Trübung durch Zusatz von Salzsäure fast völlig zum Verschwinden gebracht. Schüttelt man nunmehr die Lösung im

Scheidetrichter mit überschüssiger Kalilauge, so geht das Zinkoxyd wieder in Lösung und bleibt die freie Amidoverbindung in Gestalt eines Oeles ausgeschieden. Dieselbe wird durch Aether der Flüssigkeit entzogen und bildet nach dem Verdunsten des Aethers einen gefärbten Syrup, welcher zu einer Krystallmasse erstarrt. Letzterer löst sich leicht in Aether, Chloroform, Holzgeist, Alkohol, weniger in Ligroin, und schießt aus wenig siedendem Benzol in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 114—116° an, welche bestehen aus



Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden	
C 75.00	74.85	— pCt.
H 6.66	6.87	— »
C 11.66	—	11.64 »

Die Base löst sich in warmer, verdünnter Salzsäure, um gleich darauf zu einem Krystallbrei des Chlorhydrats zu erstarren. Dasselbe krystallisirt in schönen, wohlausgebildeten Nadeln, welche bei 100° getrocknet, enthielten

12.73; ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OCl}$: 12.84 pCt. Cl.

Das Chlorhydrat schmilzt unter Aufschäumen bei 211—214° und ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich.

Das schwer lösliche Chloroplatinat bräunt sich bei 200°, schmilzt ohne Zersetzung bei 208°, wird aber durch Kochen mit Wasser theilweise zersetzt.

Die Versuche, aus der vorliegenden Amidoverbindung durch Destillation *o*-Tolylchinazolin, oder durch schwächeres Erhitzen *o*-Tolyldihydrochinazolin zu erhalten, führten zu keinem Resultat: zwar spaltete sich Wasser ab und liessen sich im Destillat *o*-Toluidin und *o*-Tolunitril nachweisen, aber eine Chinazolinbase konnte aus den öligen Producten nicht isolirt werden.

Es wurde schliesslich durch Benutzung eines luftverdünnten Raumes die Temperatur während der Destillation herabgedrückt. Jedoch auch dieser Weg führte nicht zum Ziele: es fand unter diesen Umständen keine Wasserabspaltung statt, und in die Vorlage ging nur das unveränderte Ausgangsmaterial über.

Ebenso wenig führte die Anwendung wasserentziehender Mittel (Schwefelsäure, Phosphorpentachlorid und -oxychlorid, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat) zum Ziel.

Ich habe deshalb den Versuch angestellt, ob die Tolylichinazolinbasen der Parareihe zugänglicher wären.

Zu diesem Zweck bereitete ich zunächst

o-Nitrobenzyl-*p*-toluylamid,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$,

in derselben Weise, wie zuvor die *o*-Toluyilverbindung, unter Anwendung von *p*-Toluyylchlorid. Der neue Körper krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 140—142°.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
N 10.36	10.71 pCt.

Wie schon oben erwähnt, liess sich diese Nitroverbindung auf keinerlei Weise reduciren, blieb vielmehr bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure, mit Zinn und Salzsäure, mit Schwefelammonium im Rohr bei 100 und 150° und endlich beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unverändert.

IV. Aethylverbindungen der Chinazolinreihe.

Die Schwierigkeiten, welche mir schon in der Toluylreihe entgegen getreten waren, veranlassten mich, auf die Darstellung aromatischer Chinazolinderivate zu verzichten. Meine weiteren Versuche habe ich deshalb mit Derivaten der aliphatischen Reihe angestellt.

1. Darstellung des β -Aethyldihydrochinazolins.

o-Nitrobenzylpropionamid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

12 g *o*-Nitrobenzylaminchlorhydrat wurden mit 8 g trockenem Natriumpropionat und 36 ccm Propionsäure $\frac{1}{2}$ Stunde im Oelbade zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Masse nahm ich mit kaltem Wasser auf und sättigte die freie Säure mit Natriumcarbonat ab. Das sich abscheidende Oel erstarrte zu einer Krystallmasse, welche durch Lösen in Essigäther und fractionirte Fällung mit Ligroïn gereinigt wurde. Der Körper krystallisirt in schönen, wohl ausgebildeten Tafeln vom Schmelzpunkt 61—62°:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
C 57.69	57.88 pCt.
H 5.77	5.87 „

Das *o*-Nitrobenzylpropionamid ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigäther, Amylalkohol, Pyridin sehr leicht löslich, in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn fast unlöslich.

Versuche, das *o*-Nitrobenzylpropionamid aus Wasser umzukrystallisiren, waren mit grossen Verlusten verknüpft; deshalb wurde das Rohproduct später nicht mehr umkrystallisirt, sondern nur getrocknet und abgepresst. Man erhielt es so in Form wohl ausgebildeter, hellgelber Nadeln. Dieselben wurden sogleich zur Amidoverbindung reducirt und diese durch das salzsaure Salz gereinigt.

o-Amidobenzylpropionamid,
 $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Man löst 10 g *o*-Nitrobenzylpropionamid in der genügenden Menge Alkohol, fügt sodann 100 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.13 hinzu und lässt nach Zugabe von Zinkschnitzeln unter Kühlung über Nacht stehen. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen, mit Wasser verdünnt, im Scheidetrichter mit überschüssiger Kalilauge versetzt, und die sich ölig abscheidende Base mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers verbleibt ein röthlich gefärbtes, zähes Oel, welches das Bestreben zeigt, zu erstarren. Uebergiesst man letzteres mit einer geringen Menge concentrirter Salzsäure, so entsteht sehr bald das Chlorhydrat der Amidoverbindung als öldurchtränkte braune Krystallmasse, welche, auf Thon gestrichen, in ein schneeweisses Krystallpulver übergeht und alsdann aus absolutem Alkohol in schönen, wohl ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann. Die bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ 16.55 pCt.; gefunden 16.10 pCt. Chlor.

Das Chloroplatinat schmilzt unter Zerfall bei 184°:

Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt 25.36	25.37 pCt.

Aus dem salzsauren Salz wird die freie Base durch Kalilauge als anfangs ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse abgeschieden, welche nach dem Trocknen bei 68—70° schmilzt.

Aus ihr erhält man, wie folgt, durch Wasserabspaltung das

β -Aethyldihydrochinazolin.

2.5 g *o*-Amidobenzylpropionamid, welche nach dem vorher geschilderten Verfahren aus 24 g salzsaurem *o*-Nitrobenzylamin erhalten waren, wurden in einem Kolben so lange erhitzt, als Wasser austrat. Sodann unterwarf man das Product der Destillation. Bis auf einen geringen Rückstand ging fast das ganze Destillat in Gestalt eines farblosen Oeles bei 290—300° über, welches im Exsiccator zu einer krystallinischen harten Masse (1.8 g) erstarrte. Zur Analyse wurde die Base aus wenig Benzol umkrystallisirt und im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$	Gefunden
C 75.00	74.56 pCt.
H 7.50	7.61 »

Das β -Aethyldihydrochinazolin schmilzt bei 99—102°.

Es ist in den üblichen Solventien mit Ausnahme des Wassers und des Ligroins leicht löslich. In Wasser löst es sich spurenweise

und ertheilt demselben deutlich alkalische Reaction. Es besitzt einen überwältigend bitteren Geschmack.

Das Chromat, Chloroplatinat und Pikrat der Base krystallisiren sämmtlich; das Chromat wurde analysirt.

Ber. für $(C_{10}H_{12}N_2)_3H_2Cr_2O_7$	Gefunden
Cr_2O_3 28.39	28.99 pCt.

β -Aethyltetrahydrochinazolin.

Nach Maassgabe der oben beschriebenen Darstellung von Tetrahydrophenylchinazolin brachte ich 1.1 g β -Aethyldihydrochinazolin in 45 ccm absoluten Alkohol allmählich mit 4 g Natrium zusammen. Sobald sich das Metall gelöst hatte, wurde Wasser hinzugefügt und der Alkohol verjagt. Es schied sich ein Oel ab, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte (0.7 g). Das Product wurde auf Thon gestrichen und aus Ligroin umkrystallisirt (0.5 g). Im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrocknet, zeigte es den Schmelzpunkt 86—88° und erwies sich der Analyse zufolge als die erwartete Tetrahydrobase:

Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2$	Gefunden
C 74.08	74.08 pCt.
H 8.64	8.70 »

Die Base ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht, schwer in Wasser und Ligroin löslich. Sie zeigt in wässriger Lösung schwach alkalische Reaction, bildet keine Salze, wird vielmehr, analog der oben beschriebenen Phenylverbindung, auf Zusatz verdünnter Säuren unter Wasseraufnahme glatt in *o*-Benzylendiamin und Propionaldehyd gespalten.

2. Darstellung des γ -Aethyldihydrochinazolins.

o-Nitrobenzyläthylamin, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$.

15 g *o*-Nitrobenzylchlorid werden in 150 ccm absoluten Alkohols gelöst, mit 45 ccm 33 procentiger Aethylaminlösung versetzt und das Gemisch in einer Druckflasche 3 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man das Reaktionsgemisch mit viel Wasser, lässt über Nacht stehen, filtrirt und dampft das Filtrat zur Trockne. Aus dem im Rückstand verbliebenen Chlorhydrat werden die Basen durch Kali abgeschieden, wobei Aethylamin entweicht, während *o*-Nitrobenzyläthylamin als Oelschicht verbleibt. Letzteres wurde durch sein Chlorhydrat (aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 184—186°) gereinigt:

Ber. für $C_9H_{13}N_2O_2Cl$	Gefunden
Cl 16.40	16.22 16.25 pCt.

Behufs Formylierung der neuen secundären Base werden 6.7 g fein gepulvertes *o*-Nitrobenzyläthylaminchlorhydrat mit 4 g trockenem Ameisensäuren Natrium innig gemischt, in einem trockenen Kolben mit 24 ccm absoluter Ameisensäure übergossen und 4 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten fügt man wenig Wasser hinzu und stumpft die überschüssige Säure mit Natriumcarbonat ab. Es scheidet sich ein Oel ab, welches in kurzer Zeit erstarrt. Dasselbe krystallisirt aus Wasser, schmilzt bei 65—67° und ist das erwartete

o-Nitrobenzyläthylformamid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COH}$.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$		Gefunden	
C	57.69	—	58.05	57.37 pCt.
H	5.77	5.88	6.21	5.99 »

Zur Reduction versetzt man 1 g fein gepulverter Formylverbindung mit 15 ccm Wasser und 15 ccm concentrirter Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.13 und trägt unter Kühlung Zinkschnitzel ein. Während der Wasserstoffentwicklung löst sich die Nitroverbindung auf. Fügt man nun hinreichend Kalilauge hinzu, so löst sich das anfangs ausgeschiedene Zinkoxyd wieder auf, und bleibt die neue Base als gelbes Oel abgeschieden. Dasselbe wird durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether der alkalischen Lösung entzogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein wasserklares Oel, welches auf keinerlei Weise zum Erstarren gebracht werden konnte; es wurde durch die Analyse seines Pikrates und Chloroplatinates als das γ -Aethyl-dihydrochinazolin, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{N} = \text{CH} \end{array} \right.$ erkannt.

Das in Wasser schwer lösliche Pikrat lässt sich aus absolutem Alkohol umkrystallisiren und schmilzt bei 170—172°:

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_7$		Gefunden	
C	49.35	48.70	48.92	pCt.
H	3.96	4.18	4.04	»

Das Chloroplatinat

	Ber. für $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$		Gefunden	
Pt	26.61		26.47	pCt.

schmilzt unter Zersetzung bei 199—202°.

Anhang.

R. Jansen hat die Beobachtung gemacht, dass bei der Einwirkung von Salpetrigsäure auf Di-*o*-nitrodibenzylmethylamin, $(\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_6)_2\text{NCH}_3^1$, eine krystallisirte Verbindung entsteht, welche die Liebermann'sche Reaction zeigte, aber aus Mangel an Material

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3095.

nicht weiter untersucht worden ist. Ich habe diese Substanz von neuem dargestellt und Folgendes gefunden:

Löst man die tertiäre Base in Eisessig und leitet salpetrige Säure unter Kühlung bis zur Grünfärbung ein, so fällt ein Krystallbrei aus. Derselbe wird abfiltrirt, mit 96 procentigem Alkohol gewaschen und zur Analyse aus Eisessig umkrystallisirt. Er ist schwer löslich in Alkohol, Wasser, Amylalkohol, Benzol, Essigäther und Eisessig.

Die Analysenzahlen liessen erkennen, dass hier nichts anderes vorlag, als das salpetersaure Salz der tertiären Base, welches durch geringe Spuren salpetrigsauren Salzes verunreinigt war. Die Anwesenheit von salpetriger Säure wurde in üblicher Weise mit Jodkaliumlösung und Stärkekleister unter Zusatz von etwas Salzsäure nachgewiesen. Hierdurch wird auch die auffallende Erscheinung erklärt, dass die tertiäre Base die Nitrosoreaction lieferte.

	Ber. für $(\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_6)_2\text{NCH}_3 + \text{HNO}_3$	Gefunden		Ber. für $\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_6)_2\text{NCH}_3 + \text{HNO}_3$
C	49.59	50.30	50.31	52.02 pCt.
H	4.13	4.56	4.52	4.61 •
N	15.43	15.79	16.15	15.61 »

Aus dem vermeintlichen Nitrosoprodukt konnte denn auch durch Kalilauge die tertiäre Base vom Schmp. 64° abgeschieden werden.

455. P. Blank: Ueber Derivate des Trimethylenchlorobromids.

[Aus dem I. Berl. Univers.-Laborat. No. DCCCLXXXVII.]

(Eingegangen am 8. October.)

I. Einige Abkömmlinge des γ -Chlorbutyronitrils.

1. γ -Thiodibutyronitril und Schwefelsäure.

Zur Ausführung der im Folgenden beschriebenen Versuche diente das von Gabriel¹⁾ dargestellte γ -Thiodibutyronitril. Die daraus durch Verseifung leicht erhaltliche γ -Thiodibuttersäure ist bereits bekannt. Ich versuchte nunmehr, zunächst die Zwischenstufe beider Verbindungen, nämlich das γ -Thiodibutyramid zu fassen.

Man lässt 3 g Nitril unter Umrühren in die vierfache Menge durch Eis gekühlter, concentrirter Schwefelsäure eintropfen, wobei eine

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XXIII, 2493.