

In ähnlicher Weise lässt sich die Acetonverbindung auch in das Chlorhydrat und in ein Sulfat des Semicarbazids überführen.

Pikrinsaures Semicarbazid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ wird am besten durch Fällen des Chlorhydrates mit Natriumpikrat als ein nicht sehr schwer löslicher gelber Niederschlag erhalten, der aus Wasser in schönen Nadeln krystallisirt.

Schmelzpunkt nicht scharf, bei ca. 166° , da schon vorher deutliche Zersetzung eintritt. Das Salz verliert schon bei 130° Pikrinsäure.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_5\text{N}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$.

Procente: N 27.63.

Gef. » » 27.80.

Ausser den oben beschriebenen Verbindungen sind noch andere Derivate des Semicarbazids dargestellt worden. So z. B. die intensiv gelben Verbindungen mit Nitrobenzaldehyden ¹⁾, ein Pyrazolon durch Einwirkung von Acetessigester, Verbindungen, welche zu den Oxytriazolen gehören dürften, durch Einwirkung von Säureanhydriden und -chloriden. Natriumnitrit wandelt das Chlorhydrat in die Verbindung $\begin{matrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{matrix} > \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ um, die auch aus Hydrazodicarbonamid durch salpetrige Säure zu erhalten ist.

7. C. Paal und J. Weil: Ueber Isomerie in der Chinazolinreihe.

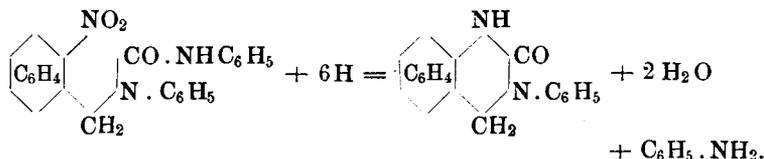
(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

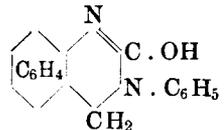
Vor ungefähr zwei Jahren berichtete der Eine von uns in Gemeinschaft mit A. Bodewig²⁾ über das Verhalten des aus *o*-Nitrobenzylanilin und Phenylcyanat entstehenden *o*-Nitrobenzylidiphenylharnstoffs bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Als Reductionsproduct erhielten wir neben Anilin das Zinndoppelsalz einer schwachen Base, für welche wir aus den Ergebnissen der Analyse die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ ableiteten und die wir uns nach folgender Gleichung entstanden dachten:

¹⁾ Auch die Verbindungen des Amidoguanidins mit Nitrobenzaldehyden, welche Hr. Bihan dargestellt hat, sind intensiv gelb bis roth gefärbt.

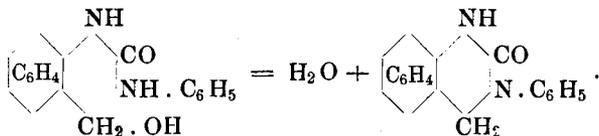
²⁾ Diese Berichte 24, 1157.



Der Körper wäre somit ein 3(*n*)-Phenyl-2-ketotetrahydrochinazolin,

dem aber auch die tautomere Form:  zukommen könnte.

Eine Substanz von gleicher Constitution hatten schon vor einigen Jahren Söderbaum und Widman¹⁾ aus dem *o*-Oxytolylphenylharnstoff durch innere Condensation erhalten:



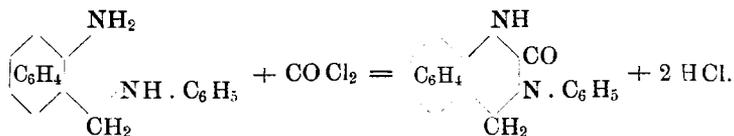
Ueberraschender Weise erwies sich aber diese Base von der unsrigen vollständig verschieden. Bodewig und der Eine von uns nahmen damals zur Erklärung dieser auffallenden Erscheinung an, dass hier einer jener seltenen Fälle von Tautomerie vorliege, in welchen beide Formen (Lactam und Lactim) beständig sind²⁾, ohne jedoch für diese Annahme sichere Beweise erbringen zu können.

Kurz nach unserer ersten, vorläufigen Mittheilung erlitt die Fortführung der gemeinschaftlichen Untersuchung aus äusseren Gründen eine längere Unterbrechung. Inzwischen veröffentlichte M. Busch eine »neue Synthese von Keto- und Thiochinazolin«³⁾, welche auf der Einwirkung von Phosgen bezw. Schwefelkohlenstoff auf *o*-Amidobenzylamin und dessen Homologe beruht. So erhielt er z. B. aus *o*-Amidobenzylanilin und Carbonylchlorid ein Phenylketotetrahydrochinazolin, welches sich aber weder mit dem von Söderbaum und Widman, noch mit dem von A. Bodewig und dem Einen von uns identisch erwies:

¹⁾ Diese Berichte 22, 1665, 2933.

²⁾ Zincke, diese Berichte 25. 1168. Warmington, Journ. f. prakt. Chem. 47, 216.

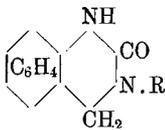
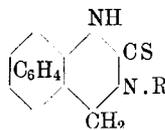
³⁾ Diese Berichte 25, 2853, und »Synthesen von Stickstoffkohlenstoffringen«, Habilitat.-Schrift, Erlangen, 1893.



Dass die Busch'schen Keto- und Thioverbindungen wirklich Chinazolinderivate sind, geht daraus hervor, dass sie bei der Oxydation in Diketotetrahydrochinazoline — die Homologen des Grass'schen Benzoylenharnstoffs — übergehen und dass durch Behandlung mit Natrium die Thiokörper unter Ersatz des Schwefels durch Wasserstoff Tetrahydrochinazoline liefern, welche mit den auf andrem Wege erhaltenen¹⁾ identificirt werden konnten.

Kurze Zeit nach der Auffindung des dritten isomeren Phenylketotetrahydrochinazolins durch Busch haben wir die Untersuchung des von Bodewig und dem Einen von uns erhaltenen Körpers wie folgt aufgenommen. Als ein Ergebniss derselben sei vorerst bemerkt, dass sich unser vermeintliches Ketochinazolin bei näherer Prüfung als *o*-Amidobenzylidiphenylharnstoff erwies.

Wenn damit auch das dritte isomere Phenylketotetrahydrochinazolin beseitigt ist, so bleiben doch noch je zwei isomere Reihen von Keto- und Thiochinazolinen, deren Constitution als Chinazolinderivate durch Söderbaum und Widman einerseits, durch M. Busch andererseits zweifellos festgestellt ist. In der folgenden Tabelle sind die bis jetzt bekannten Repräsentanten der vier Reihen mit ihren Schmelzpunkten angeführt:

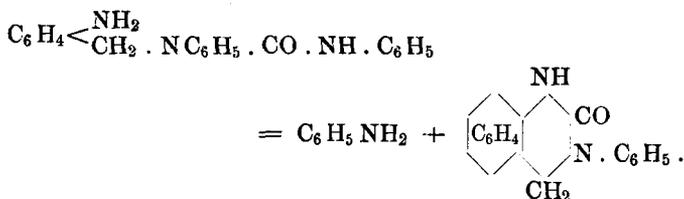
Ketochinazoline:	Söderbaum und Widman:	Busch:	Thiochinazoline:	Söderbaum und Widman:	Busch:
					
R = H	Schmp. 160 ^o	Schmp. 180 ^o	R = H	Schmp. —	Schmp. 210—11 ^o
» = CH ₃	119—120 ^o	—	» = CH ₃	139 ^o	—
» = C ₂ H ₅	94—95 ^o	—	» = C ₂ H ₅	103 ^o	185 ^o
» = C ₃ H ₅	77—78 ^o	—	» = C ₃ H ₅	90—91 ^o	—
» = C ₆ H ₅	145—146 ^o	189 ^o	» = C ₆ H ₅	197 ^o	245 ^o
» = <i>p</i> -C ₆ H ₄ ·CH ₃	—	223 ^o	» = <i>p</i> -C ₆ H ₄ ·CH ₃	—	235 ^o
» = <i>p</i> -C ₆ H ₄ ·Br	—	226 ^o	» = <i>p</i> -C ₆ H ₄ ·Br	—	234 ^o
			» = <i>p</i> -C ₆ H ₄ ·Cl	—	228 ^o
			» = <i>p</i> -C ₆ H ₄ ·OC ₂ H ₅	—	238 ^o
			» = α -C ₁₀ H ₇	—	255 ^o
			» = β -C ₁₀ H ₇	—	280 ^o

¹⁾ Diese Berichte 22, 2683.

Obwohl nach Bildungsweise und chemischem Verhalten, soweit dasselbe bis jetzt erforscht ist, die correspondirenden Repräsentanten der beiden Doppelreihen eigentlich identisch sein sollten, sind dieselben doch, wie aus ihren physikalischen Eigenschaften hervorgeht, von einander vollständig verschieden. Worauf die Ursache dieser Verschiedenheit beruht, lässt sich vorläufig nicht sicher feststellen. Wir hoffen aber, durch ein eingehendes, vergleichendes Studium dieser interessanten Verbindungen, mit welchem wir beschäftigt sind, einigen Aufschluss darüber zu erhalten.

Dass, wie oben erwähnt, die durch Reduction des *o*-Nitrobenzyl-diphenylharnstoffs erhaltene Base *o*-Amidobenzyl-diphenylharnstoff ist, erhellt aus ihrem chemischen Verhalten. Sie wird durch salpetrige Säure diazotirt, enthält also eine Amidogruppe. Essigsäureanhydrid verwandelt die Base in das auf verschiedenen Wegen von Paal und Krecke,¹⁾ Busch²⁾ und Widman³⁾ dargestellte *o*-Acetamidobenzyl-acetanilid. Durch Oxydation entstehen aus ihr im Gegensatz zu den Ketochinazolinen von Söderbaum und Widman und Busch keine Diketochinazoline.

Erst beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt geht sie unter Abspaltung von Anilin in ein Chinazolinderivat über, welches mit dem hochschmelzenden Phenylketotetrahydrochinazolin von Busch identifi- cirt werden konnte:



Auch die Moleculargewichtsbestimmung lieferte Zahlen, welche mit den für den Amidoharnstoff geforderten in guter Uebereinstimmung standen.

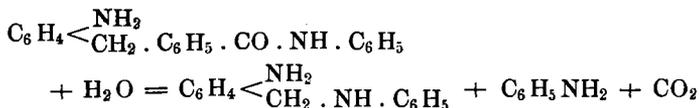
Zu der ursprünglichen, irrigen Auffassung des Amidoharnstoffs als Ketochinazolin wurden A. Bodewig und der Eine von uns durch die analytischen Resultate und durch das Auftreten des Anilins als Nebenproduct bei der Reduction des *o*-Nitrobenzyl-diphenylharnstoffs geführt. Da aber der *o*-Amidobenzyl-diphenylharnstoff beinahe dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Phenylketotetrahydrochinazolin besitzt, was wir damals übersehen hatten, so sind die analytischen Ergebnisse für eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln: $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ und $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ nicht verwerthbar. Was das

¹⁾ Diese Berichte 24, 3049.

²⁾ Habilitationsschrift 46.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 47, 343.

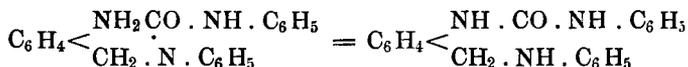
Auftreten des Anilins bei der Reduction anbelangt, so hat sich ergeben, dass es seine Entstehung der zersetzenden Einwirkung der Salzsäure auf den während der Reduction gebildeten Amidoharnstoff verdankt:



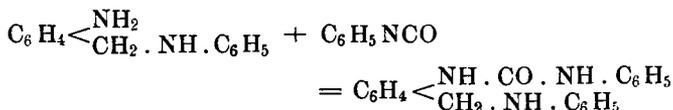
Die Anilinbildung kann ganz oder nahezu vermieden werden, wenn man das Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure) nur kurze Zeit einwirken lässt. Wird *o*-Nitrobenzoldiphenylharnstoff in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub reducirt, so entsteht ebenfalls *o*-Amidobenzoldiphenylharnstoff, welcher sich mit dem durch Reduction mit Zinn erhaltenen identisch erwies. Nur in den Schmelzpunkten machten sich anfänglich kleine Unterschiede bemerklich, so dass wir zuerst glaubten, es mit zweierlei Verbindungen zu thun zu haben.

Schliesslich gelang es aber, durch Behandlung mit alkoholischem Kali beiden Reductionsproducten geringe Verunreinigungen zu entziehen. Sie zeigten nachher denselben Schmelzpunkt und auch in ihren übrigen Eigenschaften vollständige Uebereinstimmung.

Nachdem kürzlich O. Widman beim *o*-Amidobenzylacetanilid, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} \end{array} \right. \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, die interessante Beobachtung gemacht hatte, dass dasselbe in saurer Lösung sich in *o*-Acetamidobenzylanilin, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \end{array} \right. \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, umlagert, war auch beim *o*-Amidobenzoldiphenylharnstoff die Möglichkeit einer ähnlichen Umlagerung unter dem Einflusse des sauren Lösungsmittels in *o*-Anilidobenzylphenylharnstoff nicht ausgeschlossen:

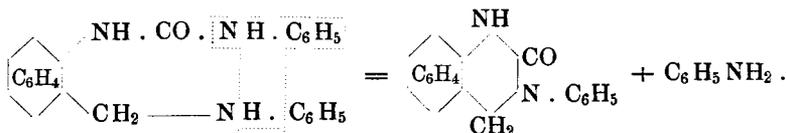


Wir haben daher auch diese Verbindung behufs Vergleichung mit dem ursprünglichen Amidoharnstoff dargestellt. Es war a priori zu erwarten, dass sich bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf *o*-Amidobenzylanilin ersteres nicht an die Imidgruppe, sondern an den stärker basischen Aminrest unter Bildung des gesuchten Harnstoffs anlagern würde:



In der That entsteht hierbei ein isomerer, vom *o*-Amidobenzoldiphenylharnstoff vollständig verschiedener Körper, welchem zweifellos die oben angenommene Constitution zukommt. Damit und durch das

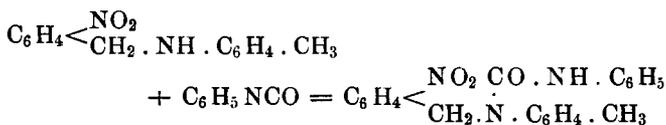
Verhalten gegen salpetrige Säure und Essigsäureanhydrid (s. o.) ist aber auch die Constitution der aus dem *o*-Nitrobenzyl-diphenylharnstoff erhaltenen Base festgestellt. Der *o*-Anilidobenzylphenylharnstoff liefert beim Erhitzen unter Abspaltung von Anilin wie sein Isomeres das Busch'sche Phenylketotetrahydrochinazolin:



Es sind somit folgende vier Bildungsweisen dieser Ketobase bekannt:

1. Aus *o*-Amidobenzylanilin und Phosgen (Busch, l. c.),
2. aus Phenylthiotetrahydrochinazolin (Busch, l. c.),
3. aus *o*-Amidobenzyl-diphenylharnstoff,
4. aus *o*-Anilidobenzylphenylharnstoff.

Mit derselben Leichtigkeit wie *o*-Nitrobenzylanilin vereinigt sich auch *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin mit Phenylcyanat zum *o*-Nitrobenzyl-*p*-tolylphenylharnstoff:



Wir haben auch diese Substanz in den Kreis der Untersuchung gezogen und sie der Reduction unterworfen.

Durch Behandlung der essigsäuren Lösung des Nitroharnstoffs mit Zinkstaub resultirte eine Base, welche sich chemisch dem *o*-Amidobenzyl-diphenylharnstoff analog verhält. Sie wird wie dieser durch salpetrige Säure diazotirt, liefert mit Essigsäureanhydrid eine noch nicht näher untersuchte Acetylverbindung und beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt neben Anilin das von M. Busch (l. c.) zuerst dargestellte *p*-Tolyketotetrahydrochinazolin.

In dem Reductionsproducte liegt daher der *o*-Amidobenzyl-*p*-tolylphenylharnstoff vor.

I. *o*-Nitrobenzylanilin und Phenylcyanat.



Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung sind schon in der Mittheilung von A. Bodewig und dem Einen von uns (l. c.) beschrieben worden. Nachzutragen ist die Bestimmung des Moleculargewichts nach der Gefriermethode. Als Lösungsmittel diente Benzol.

Moleculargewicht: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$: 347.

Gef.: 363, 356.

o-Amidobenzylidiphenylharnstoff $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

a) Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Ueber Bildungsweise und Eigenschaften dieser von A. Bodewig und dem Einen von uns irrthümlich für ein Ketochinazolinderivat gehaltenen Verbindung ist schon berichtet worden (l. c.).

Das Auftreten von Anilin bei der Reduction des Nitroharnstoffs mit Zinn und Salzsäure, welches uns seinerzeit hauptsächlich zu der erwähnten irrigen Auffassung veranlasste, lässt sich fast ganz vermeiden, wenn man nur bis zur beginnenden Ausscheidung des schwerlöslichen Zinndoppelsalzes (l. c.) erhitzt. Die nach dem in der ersten Mittheilung angegebenen Verfahren dargestellte Base gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}N_3O$
 Procente C 75.71, H 5.99.
 Gef. » » 75.47, » 6.53.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$ (Ketochinazolinderivat)
 Procente C 75.00, H 5.35.

Wie ersichtlich, giebt die Analyse keinen Aufschluss darüber, welche der beiden Formeln der Verbindung zuzuschreiben ist. Dagegen lieferten die Moleculargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode Zahlen, welche mit den für den Amidoharnstoff geforderten in naher Uebereinstimmung stehen.

Moleculargewichtsbestimmungen:

Ber. für $C_{20}H_{19}N_3O$: 317.
 » » $C_{14}H_{12}N_2O$: 224.
 Gef. (in Eisessig): 292, 314.
 » (in Benzol): 305.
 » (in Phenol): 282, 292.

b) Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure. *o*-Nitrobenzylidiphenylharnstoff wird in so viel einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Essigsäure heiss gelöst, dass die Substanz in der Kälte nicht wieder auskrystallisirt und hierauf in kleinen Antheilen Zinkstaub eingetragen, wobei durch äussere Kühlung dafür Sorge getragen wird, dass die Temperatur der Lösung nicht über 40° steigt. Der Process ist beendet, wenn eine Probe der Lösung sich in stark verdünnter Salzsäure klar löst. Man filtrirt dann vom unangegriffenen Zinkstaub ab, zieht den Rückstand mehrmals mit verdünnter Salzsäure aus und verdünnt die vereinigten Filtrate mit Wasser. Auf Zusatz von Natriumacetat scheidet sich der Amidoharnstoff in weissen, krystallinischen Flocken ab, welche nach dem Abfiltriren und Waschen aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in weissen, manchmal auch schwach gelblich gefärbten Nadeln erhalten werden. Die Ausbeute beträgt ungefähr 80 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}N_3O$.

Procente C 75.71, H 5.99, N 13.25.

Gef. » » 75.89, » 5.91, » 13.18.

Moleculargewichtsbestimmungen (Gefriermethode).

Ber. für $C_{20}H_{19}N_3O$: 317.

» » $C_{14}H_{12}N_2O$: 224.

Gef. (in Benzol): 318, 304.

Der Schmelzpunkt der Base wurde bei verschiedenen Darstellungen zu 166° , 169° und 172° gefunden. Letzteren Schmelzpunkt zeigt auch die durch Reduction mit Zinn bereitete Verbindung. Wird jedoch der nach beiden Methoden dargestellte Amidoharnstoff mit alkoholischem Kali kurze Zeit gekocht und nach dem Fällen mit Wasser nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, so zeigen beide Präparate denselben constanten Schmp. 177° . Durch diese Behandlung werden offenbar kleine, den Schmelzpunkt herabdrückende Beimengungen entfernt. Eine chemische Veränderung erleiden die Präparate hierbei nicht, wie aus der Analyse und aus ihrem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid hervorgeht, welches sie glatt in *o*-Acetamidobenzylacetanilid überführt (s. u.).

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}N_3O$.

Procente C 75.71, H 5.99.

Gef. » » 75.65, » 6.37.

Die nach beiden Methoden dargestellten, mit alkoholischem Kali gereinigten Amidoharnstoffe zeigen unter sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften vollkommene Uebereinstimmung, so dass an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist.

Dass dem *o*-Amidobenzyl-diphenylharnstoff wirklich die ihm zugeschriebene Constitution zukommt, geht aus seinem chemischen Verhalten sicher hervor.

Bei der Oxydation erleidet die Base eine tiefgreifende Zersetzung im Gegensatz zu den beiden isomeren Keto chinazolin, welche hierbei in ein und dieselbe Diketobase (s. u.) übergeführt werden. Die feingepulverte Amidoverbindung wurde in heisser, stark verdünnter Kalilauge suspendirt und mit soviel Kaliumpermanganatlösung portionsweise versetzt, als zur Bildung des entsprechenden Diketochinazolins erforderlich wäre. Im alkalischen Filtrat fanden sich keine fassbaren Oxydationsproducte; dem Braunsteinniederschlag konnte durch Auskochen mit Alkohol eine geringe Menge einer krystallisirenden Substanz entzogen werden, welche sich aber als unangegriffenes Ausgangsmaterial erwies. Die Hauptmenge der Verbindung ist somit vollständig zerstört worden. Noch rascher als Permanganat, aber in demselben Sinne, wirkt Chromsäure in Eisessiglösung.

Nimmt man den Amidoharnstoff in verdünnter Salzsäure auf und versetzt mit Natriumnitritlösung, so bleibt die Flüssigkeit anfänglich vollkommen klar. Beim Erwärmen spaltet sich Stickstoff ab unter

Ausscheidung eines gelben Harzes, das nach einiger Zeit zum grösseren Theile krystallinisch erstarrt, sich in verdünnter Kalilauge mit gelber Farbe löst und durch Kohlensäure daraus wieder abgeschieden wird. Die alkalilösliche Substanz, welche eingehend untersucht werden soll, ist als *o*-Oxybenzylidiphenylharnstoff anzusehen, entstanden durch die Einwirkung des Wassers in der Wärme auf die intermediär gebildete Diazoverbindung des Harnstoffs.

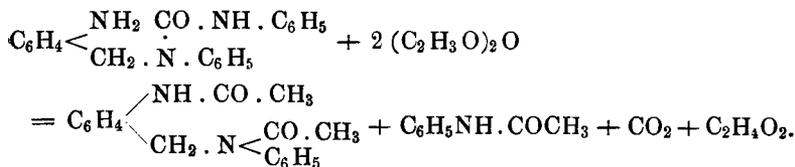
Kocht man *o*-Amidobenzylidiphenylharnstoff ungefähr eine Stunde mit dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid, verdünnt die Lösung mit Wasser, neutralisirt nach erfolgter Zersetzung des überschüssigen Anhydrids die freie Essigsäure zum grösseren Theil mit Sodalösung und extrahirt mit Aether, so bleibt nach dem Verdunsten desselben ein krystallinischer Rückstand, welcher neben etwas Acetanilid eine Substanz enthält, die mit dem auf anderen Wegen (l. c.) dargestellten *o*-Acetamidobenzylacetanilid identificirt werden konnte. Sie wurde durch öfteres Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt des Körpers von verschiedenen Darstellungen wurde übereinstimmend mit der Beobachtung Busch's bei 123—124° gefunden.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_2$.

Procente: C 72.34, H 6.38, N 9.93.
Gef. » » 71.79, 72.23, 72.15, » 6.65, 6.57, 6.52, » 9.82.

(Die zu den Analysen I und II dienende Substanz war aus mit Zinkstaub und Essigsäure erhaltenem Amidoharnstoff, jene für III aus der durch Reduction mit Zinn bereiteten Base dargestellt worden.)

Die Entstehung des *o*-Acetamidobenzylacetanilids aus dem Amidoharnstoff und Essigsäureanhydrid findet ihren Ausdruck in folgender Gleichung:



Wird *o*-Amidobenzylidiphenylharnstoff kurze Zeit über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erleidet er eine, ebenfalls mit der Abspaltung von Anilin verbundene Zersetzung unter Bildung des hochschmelzenden Phenylketotetrahydrochinazolins von Busch.

Chlorhydrat des *o*-Amidobenzylidiphenylharnstoffs. Wir erhielten dieses Salz sowohl durch Einwirkung concentrirter, wässriger Salzsäure auf die Base, als auch durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die Lösung des Harnstoffs in Chloroform, welches denselben in reichlicher Menge aufnimmt. Das Chlorhydrat bleibt im Chloro-

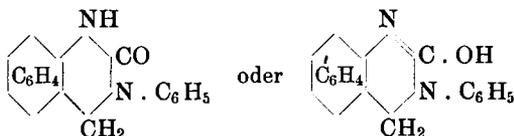
form gelöst und wird erst durch Aether als krystallinisches weisses Pulver gefällt. Es ist mässig löslich in Wasser und Alkohol und schmilzt bei 143—144°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}N_3OHCl$.

Procente: HCl 10.33.

Gef. » » 10.56.

Phenylketotetrahydrochinazolin, Schmp. 186—188° (Busch).



Wie schon erwähnt, entsteht diese Verbindung beim Schmelzen des *o*-Amidobenzylidiphenylharnstoffs und des isomeren *o*-Anilidobenzylphenylharnstoffs (s. u.) neben Anilin. Die Schmelze wird zweckmässig im Proberöhrchen über freier Flamme ausgeführt, wobei nicht mehr als 1—2 g Substanz für jeden Versuch in Anwendung kommen sollen. Man erhitzt bis zum beginnenden Sieden, wobei das während der Reaction entstandene Anilin abdestillirt und sich an den kälteren Theilen des Rohres condensirt. Die zu einem gelben Glase erstarrende Schmelze löst man in heissem Alkohol, aus welchem die Ketobase bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels krystallisirt. Während bei Anwendung des *o*-Anilidobenzylphenylharnstoffs das Ketochinazolin sogleich rein und in fast quantitativer Ausbeute erhalten wird, ist die Schmelze vom *o*-Amidobenzylidiphenylharnstoff stets mit harzigen Producten verunreinigt, welche sich erst durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol entfernen lassen. Das aus den beiden isomeren Harnstoffen erhaltene Chinazolinderivat krystallisirt aus Alkohol in schönen, weissen, bei 186—188° schmelzenden Nadeln, aus Chloroform oder Essigäther in charakteristischen, farblosen, wohlausgebildeten Krystallen. Salpetrige Säure und Essigsäureanhydrid wirken auf die Substanz nicht ein.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$.

Procente: C 75.00, H 5.36, N 12.50.

Gef. » I. » 75.06, » 5.58, » 12.73. (Aus dem Amidoharnstoff.)

» » II. » 75.19, » 5.59, » 12.76.

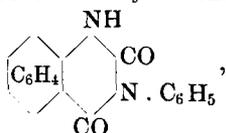
Moleculargewichtsbestimmung:

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$: 224.

Gef. (in Eisessig, Gefriermethode): 248.

Unsere Präparate aus den beiden Harnstoffen erwiesen sich sowohl unter sich, als auch mit einer uns behufs Vergleichung von Hrn Privatdocent Dr. Busch freundlichst überlassenen Probe seines Ketochinazolins in Löslichkeit, Schmelzpunkt und Aussehen identisch.

Um jeden Zweifel über die Identität auszuschliessen, haben wir unsere Präparate durch Oxydation auch in das von M. Busch (loc. cit.) dargestellte Phenyldiketotetrahydrochinazolin:



übergeführt.

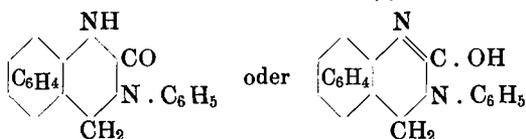
Das fein gepulverte Chinazolinderivat wurde in heissem, schwach alkalischem Wasser suspendirt und die berechnete Menge Kaliumpermanganat zugegeben. Die Oxydation verläuft rasch. Aus dem eingeeengten, blau fluorescirenden, alkalischen Filtrat fällt die Diketo-Verbindung beim Ansäuern in weissen, krystallinischen Flocken aus, welche durch Krystallisation aus Alkohol, in dem sie sich schwer lösen, in Gestalt flacher, weisser Nadeln oder Blättchen erhalten wurden. Sie zeigten die von Busch angegebenen Eigenschaften: den Schmelzpunkt 272° und die charakteristische blaue Fluorescenz der Lösungen in verdünnter Kali- und Natronlauge.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$.

Procente: C 70.59, H 4.20.

Gef. » » 71.19, » 4.39.

Phenylketotetrahydrochinazolin, Schmp. $145-146^{\circ}$, (Söderbaum und Widman),



Wir haben dasselbe nach den Angaben der beiden schwedischen Forscher aus *o*-Amidobenzylalkohol und Phenylcyanat und nachfolgende Behandlung des Harnstoffs mit Salzsäure dargestellt.

Moleculargewichtsbestimmung:

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$: 224.

Gef. (in Eisessig, Gefriermethode): 207, 244.

Die Substanz zeigt gegen Oxydationsmittel das gleiche Verhalten wie das höher schmelzende Isomere von Busch. Sie wird dadurch wie dieses in Phenyldiketotetrahydrochinazolin umgewandelt. Nach diesem Verhalten kann dem Monoketochinazolin nur eine der beiden in der Ueberschrift angeführten Formeln zukommen. Die Oxydation geschah sowohl mit Kaliumpermanganat, als auch mit Chromsäure in Eisessiglösung. Nach beiden Verfahren konnte leicht die durch hohen Schmelzpunkt (272°), Schwerlöslichkeit und blaue Fluorescenz der alkalischen Lösung gekennzeichnete Diketo-Verbindung isolirt werden.

Im Vergleich zum Busch'schen Isomeren erwies sich die Söderbaum-Widman'sche Base durch die genannten Oxydationsmittel leichter angreifbar, wodurch ein erheblicher Theil der Substanz einer weitergehenden Zersetzung anheimfällt. Die Ausbeute an dem Diketochinazolin beträgt ungefähr 20 pCt. der theoretischen Menge.

II. *o*-Amidobenzylanilin und Phenylcyanat.

o-Anilidobenzylphenylharnstoff, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

Phenylcyanat vereinigt sich mit *o*-Amidobenzylanilin unter starker Erwärmung zu dem in der Ueberschrift genannten Harnstoff. Bei Anwendung grösserer Mengen empfiehlt es sich, zur Mässigung der Reaction die Componenten in Lösung auf einander wirken zu lassen. *o*-Amidobenzylanilin wurde in der 6fachen Menge Benzol oder Essigäther gelöst und die berechnete Menge Phenylcyanat zugegeben. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ist der stechende Geruch des Isocyanats verschwunden. Der neue Harnstoff ist stets durch amorphe Nebenproducte verunreinigt, von denen er am besten durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol und Essigäther-Ligroin befreit wird. Er krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in weissen, radialfaserigen Kugeln; bei langsamer Abscheidung erhält man ihn auch in farblosen Nadeln oder dünnen Prismen. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 102°. Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}N_3O$.

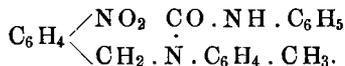
Procente: C 75.71, H 5.99.

Gef. » » 75.95, » 6.28.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt spaltet sich der Harnstoff in das bei 186—188° schmelzende Ketchinazolin von Busch und in Anilin (s. oben).

III. *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin und Phenylcyanat.

o-Nitrobenzyl-*p*-tolylphenylharnstoff,



o-Nitrobenzyl-*p*-toluidin und Phenylcyanat reagiren sehr energisch auf einander, wenn ein äquimoleculares Gemenge der Componenten kurze Zeit auf 100° erwärmt wird. Arbeitet man mit grösseren Quantitäten, so verfährt man wie bei der Darstellung des vorstehend beschriebenen Anilidoharnstoffs, indem man die Ausgangsmaterialien, in Benzol oder Essigäther gelöst, mischt und kurze Zeit erwärmt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich der Nitroharnstoff

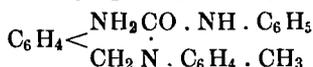
in gelben Krystallkrusten aus. Zur Reinigung krystallisirt man ihn aus verdünntem Alkohol um und erhält so hellgelbe, glänzende Blätter vom Schmp. 119° , die sich leicht in Chloroform, Benzol und Essigäther, etwas schwerer in Alkohol lösen. Der Harnstoff besitzt, wie vorauszusehen, keinerlei basische Eigenschaften. Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{19}N_3O_3$.

Procente: C 69.81, H 5.26, N 11.63.

Gef. » » 69.63, » 5.44, » 11.67.

o-Amidobenzyl-*p*-tolylphenylharnstoff,



Der *o*-Nitroharnstoff wird in der zehnfachen Gewichtsmenge Eisessig heiss gelöst, mit ein paar Tropfen Wasser versetzt, auf 15 bis 20° abgekühlt und in kleinen Antheilen Zinkstaub eingetragen, wobei stärkerer Erwärmung (über 40°) durch äussere Kühlung vorzubeugen ist. Die Reduction darf als beendet angesehen werden, wenn eine Probe der Flüssigkeit sich in verdünnter Salzsäure klar löst. Die durch Filtration vom Zinkstaub getrennte Lösung giesst man in viel Wasser, welches den Amidoharnstoff in weissen, krystallinischen Flocken fällt. Die Base ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Essigäther und Benzol; sie zerfliesst in Eisessig. Aus Alkohol oder Benzol-Ligroïn krystallisirt sie in weissen, zu Drusen vereinigten Nadeln vom Schmp. 129° .

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{21}N_3O$.

Procente: C 76.13, H 6.34, N 12.69.

Gef. » » 75.72, 76.18, » 6.44, 6.44, » 12.49.

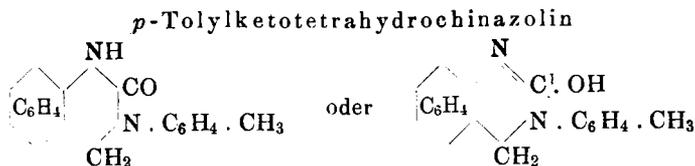
Moleculargewicht in Phenol (Gefriermethode):

Ber. für $C_{21}H_{21}N_3O$: 331

Gef. 308, 296.

Der Amidoharnstoff zeigt ausgesprochen basische Eigenschaften; er löst sich in verdünnten Mineralsäuren und liefert mit denselben beständige, gut krystallisirende Salze.

Wird eine Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure mit Natriumnitrit versetzt, so bildet sich eine lösliche Diazoverbindung, die beim Erhitzen unter Gasentwicklung ein gelbes, nach einiger Zeit krystallinisch werdendes Harz ausscheidet, welches sich fast vollständig in verdünnter Kalilauge löst und voraussichtlich den entsprechenden *o*-Oxyharnstoff darstellt. Essigsäureanhydrid verwandelt den Amidoharnstoff in eine gut krystallisirende, bei 185° schmelzende, noch nicht näher untersuchte Acetylverbindung.



Dieses Chinazolinderivat, von M. Busch (l. c.) aus *o*-Amidobenzyl-*p*-toluidin und Phosgen erhalten, entsteht auch beim Schmelzen des vorstehend beschriebenen Amidoharnstoffs neben Anilin. Das Auftreten von *p*-Toluidin wurde niemals beobachtet. Die Schmelze wurde stets nur mit kleinen Mengen im Proberöhrchen über freier Flamme ausgeführt. Erhitzt man grössere Mengen auf einmal, so lässt die Ausbeute an Ketochinazolin meist zu wünschen übrig. Aus der glasig erstarrten Schmelze wurde es durch Krystallisation aus Alkohol in reinem Zustande in Form weisser, glänzender, flacher Nadeln oder Blätter erhalten, welche den von Busch angegebenen Schmp. 218—220° zeigten. Die Substanz wird durch salpetrige Säure nicht verändert.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O$.

Procente: C 75.63, H 5.88.

Gef. » » 75.75, » 6.04.

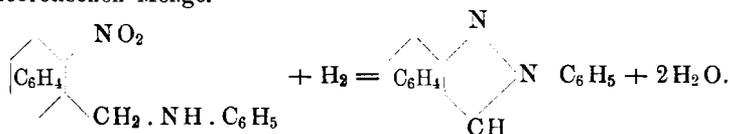
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

8. C. Paal und C. Lücker: Ueber einige Derivate des 2(*n*)-Phenylindazols.

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

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will).

Das 2(*n*)-Phenylindazol entsteht, wie der Eine von uns vor einiger Zeit gezeigt hat ¹⁾ durch Reduction des *o*-Nitrobenzylanilins mit Zinn und Salzsäure, und zwar erhält man hierbei ungefähr die Hälfte der theoretischen Menge.



Da die Base nach diesem Verfahren verhältnissmässig leicht in grösseren Mengen beschaffbar ist, haben wir einige Derivate derselben dargestellt, über welche wir nachstehend berichten ²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 24, 959.

²⁾ Der Firma Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. sind wir für Ueberlassung einer grösseren Quantität *o*-Nitrobenzylanilin zu Dank verpflichtet.