

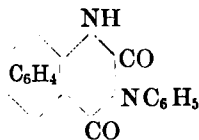
299. Herbert N. Mc. Coy: II. Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Chloride von Carbodiphenylimid: Synthese von Anilidochinazolinverbindungen.

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

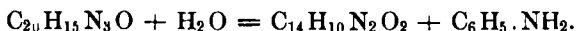
(Eingegangen am 1. Juli.)

Vor einigen Wochen habe ich mitgetheilt¹⁾, dass bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die in Benzol suspendirten Chloride von Carbodiphenylimid zwei gelbe Verbindungen derselben Zusammensetzung, $C_{26}H_{20}N_4$, entstehen, Nadeln, welche bei 171° schmelzen, und rhombische Platten mit dem Schmp. 184° . Die Zusammensetzung dieser Körper kommt gerade der verdoppelten Formel für Carbodiphenylimid gleich; trotzdem wurde es bei der tief gelben Farbe der Verbindungen, bei ihren ausgesprochen basischen Eigenschaften und angesichts des Umstandes, dass bei der gelinden Verseifung nur eine Anilingroupe abgespalten wird (unter Bildung der farblosen Verbindung $C_{20}H_{15}N_3O$, Schmp. 163°) für höchst unwahrscheinlich erachtet, dass gewöhnliche Polymere des Carbodiphenylimids vorliegen. Die weitere Untersuchung hat die Constitution der betreffenden Verbindungen aufgeklärt und die auf Seite 1094 entwickelte Ansicht völlig bestätigt.

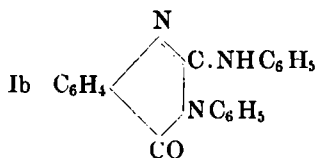
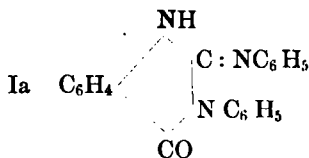
Bei der weiteren Spaltung des ersten Verseifungsproductes $C_{20}H_{15}N_3O$ (Schmp. 163°) durch concentrirte Salzsäure im Rohr wurde in guter Ausbeute eine Verbindung $C_{14}H_{10}N_2O_2$ erhalten, welche sich identisch erwies mit dem von Busch²⁾ und von Paal³⁾ dargestellten 3(n)-Phenyl-2.4-diketotetrahydrochinazolin:



Zu gleicher Zeit wurde Anilin erhalten, nach der Gleichung:



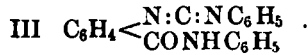
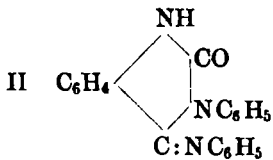
Die Verbindung $C_{20}H_{15}N_3O$ (Schmp. 163°) muss daher eine Constitution haben, welche einem der folgenden Formelbilder entspricht:



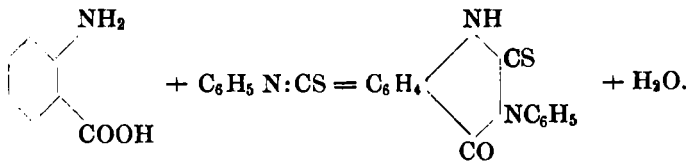
¹⁾ Diese Berichte 30, 1090.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 51, 265.

³⁾ Diese Berichte 27, 978.



Formel III ist ausgeschlossen durch die Eigenschaften der Verbindung, nämlich: 1. sie ist eine starke Base, löslich in verdünnten Säuren, 2. sie bleibt unverändert beim Kochen mit concentrirter Salzsäure, wie auch beim Kochen mit Anilin. Zwischen Verbindungen wie Ia und Ib lässt sich bekanntlich bis jetzt keine Entscheidung treffen¹⁾; es bleibt also nur zu bestimmen, ob der Anilinrest in Stellung (2) (wie in Ia und b) oder Stellung (4) II des Chinazolidoppelringes sich befindet. Da I ein Derivat von Triphenylguanidin ist, welches bekanntlich sehr widerstandsfähig gegen Verseifung ist, und II ein Abkömmling vom *s*-Benzenyldiphenylamidin, welches viel leichter zu Benzanilid verseift wird²⁾, wurde bei der grossen Beständigkeit der Verbindung die Formel I für wahrscheinlich erachtet und diese Vermuthung auf synthetischem Wege geprüft. Der Versuch ergab die Richtigkeit der Formel I; die bei 163° schmelzende Verbindung C₂₀H₁₅N₃O ist also 2-Phenylimino-3-(*N*)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin (Ia) bezw. 2-Phenylamino-3-(*N*)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin (Ib). Der synthetische Beweis wurde auf folgendem Wege erbracht: aus Anthranilsäure und Phenylsenföl wurde zunächst *o*-Phenylthioureido-benzoësäure und daraus durch einfache Wasserabspaltung 2-Thio-3-(*N*)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin erhalten:

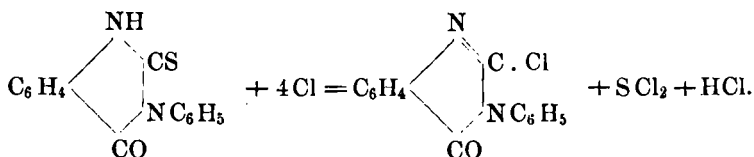


Diese Verbindung, wie auch ihr Thioäthyläther, 2-Aethylthio-3-(*N*)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin, erwiesen sich als ungewöhnlich beständig gegen Anilin; beide gaben aber beim Erhitzen im Einschussrohr auf 300° mit Anilin eine kleine Menge (5–10 pCt. Ausbeute) der bei 163° schmelzenden Verbindung C₂₀H₁₅N₃O, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff bezw. Aethylmercaptan. Jene Verbindung hat folglich den Anilinrest in Stellung (2) (Formel I). Da die Schwefelverbindungen so schwer mit Anilin in Reaction treten, wurde auch ein zweiter Weg zur Synthese eingeschlagen, der ohne

¹⁾ W. Marckwald u. P. Wolff, diese Berichte 25, 3116; v. Pechmann, ibid., 28, 869, 2362; H. L. Wheeler, Amer. chem. Journ. 19, 367.

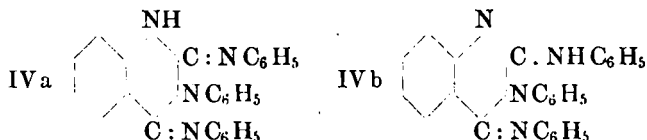
²⁾ Wallach, Ann. d. Chemie 184, 85.

Schwierigkeit zum Ziel führte: behandelt man 2-Thio-3-(*N*)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin mit trockenem Chlor in Gegenwart von Chloroform, so wird der Schwefel leicht durch Chlor ersetzt, unter Bildung von 2-Chlor-3-(*N*)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin nach:



Das so erhaltene Chlorid gab nun glatt beim Erhitzen mit Anilin die bei 163° schmelzende Verbindung, also 2-Phenylamino-3-(*N*)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin. Diese Synthesen bestätigen zur gleichen Zeit, dass der Chinazolindoppelring nicht etwa erst beim Verseifen dieser Verbindung im Einschlussrohr mit concentrirter Salzsäure geschlossen wurde, sondern bereits in der Substanz vorliegt.

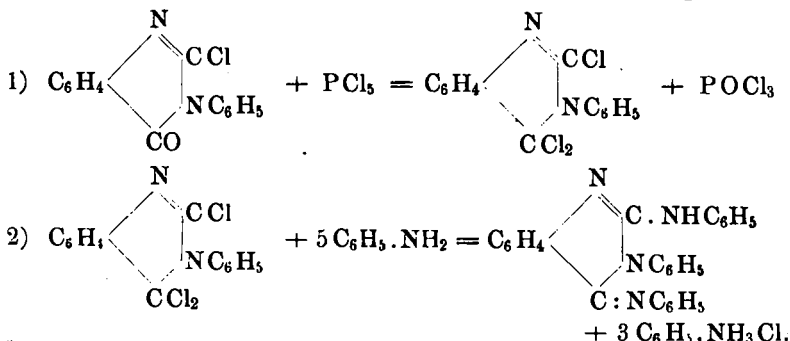
Die aus Carbodiphenylimid mittels Aluminiumchlorid erhaltenen gelben Verbindungen $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4$ (Schmp. 171° und 184°) geben durch Verseifung mit Salzsäure bereits in der Kälte Anilin und das soeben discutierte Chinazolinderivat, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ (Formel Ia oder Ib). Die gelben Verbindungen haben folglich die Constitution entsprechend¹⁾:



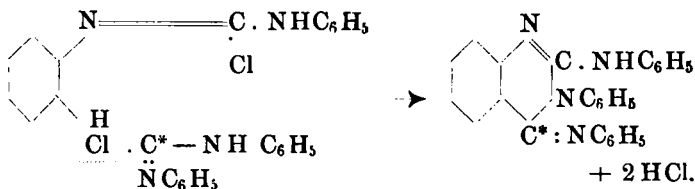
Sie sind daher als 2,4-Diphenylimino-3-(*N*)-phenyltetrahydrochinazolin (IV a) bzw. 2-Phenylamino-3-(*N*)-phenyl-4-phenyliminodihydrochinazolin (IV b) aufzufassen. Ob die beiden Formeln (Schmp. 171° und 184°), deren Verhalten S. 1092 (loc. cit.) beschrieben worden ist, constitutionell verschieden nach IV a und b oder stereomere Phenyliminoverbindungen oder endlich dimorphe Modificationen einer Substanz sind, bleibt für die weitere Untersuchung zu entscheiden. Auch die soeben entwickelte Constitution der gelben Körper wurde synthetisch bestätigt auf folgendem Wege: das oben erwähnte 2-Chlor-3-(*N*)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin wurde mit Phosphorpentachlorid behandelt, um das in Stellung (4) befindliche Sauerstoffatom gegen Chlor auszu-

¹⁾ Die noch weiter mögliche Constitution ist ausgeschlossen durch die ausgesprochen gelbe Farbe der Verbindungen, durch die leichte Umwandlung in der Kälte in 2-Phenylamino-3-phenyl-4-ketodihydrochinazolin und durch die Beständigkeit beim Kochen mit Anilin. $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} : \text{C} : \text{N C}_6\text{H}_5 \\ \text{C} (: \text{N C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$ müsste Anilin aufnehmen und ein Guanidinderivat liefern.

tauschen. Auf dem unten beschriebenen Weg ist aus dem resultierenden Körper mit Anilin eine kleine Menge der bei 171° schmelzenden gelben Nadeln erhalten worden, welche nach dem Schmelzen und Erkalten bei 184° wieder schmelzen und auch in jeder anderen Beziehung identisch waren mit der aus Carbodiphenylimid erhaltenen Verbindung. Die Reaction erfolgt wohl nach den Gleichungen:



Die Bildung von 2-Phenylamino-3-(N)-phenyl-4-phenyliminodihydrochinazolin bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Chloride von Carbodiphenylimid lässt sich in folgender einfachen Weise darstellen:



Der Eingriff des mit einem Sternchen (*) versehenen Kohlenstoffatoms in den Benzolkern mittels Aluminiumchlorids ist in bester Uebereinstimmung mit der Lengfeld-Stieglitz'schen Auffassung¹⁾, dass im Monochlorid von Carbodiphenylimid das Chlor an Kohlenstoff gebunden ist, dass es also als Chlorformyldiphenylamidin, Cl. C(NHC₆H₅)(:NC₆H₅), zu betrachten ist. Dass dieses Chloratom nicht erst bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure nach Sättigung der freien Stickstoffvalenzen an das Kohlenstoffatom tritt, etwa nach der Gleichung:

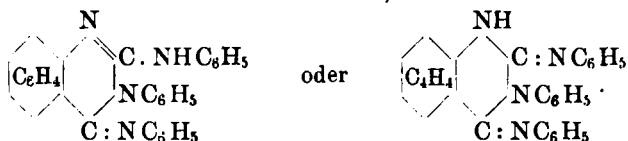
$$\text{C}(:\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl})_2 + \text{HCl} = \text{Cl} \cdot \text{C}(:\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl})(\text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl})$$

wird, wie unten beschrieben werden wird, durch den Umstand bewiesen, dass gerade ein solcher Ueberschuss an Salzsäure vermieden werden muss zur Ausführung der Reaction.

¹⁾ Lengfeld und Stieglitz, Amer. Chem. Journ. 17, 107; Stieglitz, diese Berichte 28, 573.

Experimentelles.

2-Phenylamino-3-(*N*)-phenyl-4-phenyliminodihydrochinazolin oder 2.4-Diphenylimino-3-(*N*)-phenyltetrahydrochinazolin,



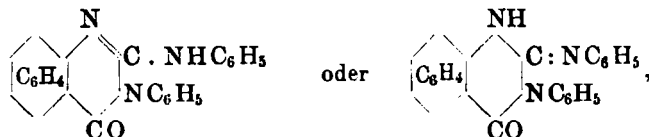
Die in der ersten Mittheilung beschriebenen gelben Körper $C_{26}H_{20}N_4$ stellen obige Verbindung dar. Zu der früheren Beschreibung ist noch hinzuzufügen, dass es nun auch gelungen ist, die höher schmelzende Modification in die niedriger schmelzenden Nadeln zurückzuverwandeln. 0.2 g der rhombischen Platten (Schmp. 184°) wurden dreiviertel Stunden mit 0.12 g Anilin (2 + 1 Mol.) auf $110 - 160^{\circ}$ erhitzt. Durch Behandeln mit Alkohol wurde die ursprüngliche Substanz, ohne Verlust, aber in der bei 171° schmelzenden Nadelform erhalten. Der Schmelzpunkt (171°) veränderte sich nicht durch eine Zugabe der reinen analysirten Verbindung. Die Nadelform (Schmp. 171°) wird unverändert wieder erhalten nach dem Kochen derselben mit Anilin und Behandeln mit Alkohol. Diese Versuche beweisen auch, dass weder die Platten noch die Nadeln der Formel III (siehe S. 1683) entsprechen können, da eine solche Verbindung, unter den Versuchsbedingungen, Anilin aufnehmen muss. Auch durch KrySTALLISATION aus einer gesättigten, siedenden alkoholischen Lösung verwandelt sich die höher schmelzende Modification in die niedrig schmelzende.

Den früheren Angaben ist auch noch die bemerkenswerthe Beobachtung hinzuzufügen, dass eine sehr schlechte Ausbeute, bezw. gar keine Chinazolinverbindung erhalten wird, wenn man Salzsäure in die Benzollösung von Carbodiphenylimid in grossem Ueberschuss einführt. Nach Lengfeld u. Stieglitz ¹⁾ wird durch die Salzsäure zuerst eine Mischung der beiden Chloride niedergeschlagen, während noch unverändertes Carbodiphenylimid in Lösung bleibt. Zur Erzielung einer guten Ausbeute an der Chinazolinverbindung muss der Salzsäurestrom an diesem Punkte unterbrochen werden. Wie Lengfeld u. Stieglitz beschreiben, geht bei Einführung weiterer Chlorwasserstoffsäure der Niederschlag wieder in Lösung, und es scheidet sich allmählich reines Dichlorid aus; die Lösung enthält dann noch überschüssige Salzsäure und raucht stark an der Luft. Das in dieser Lösung suspendirte Dichlorid gab nur äusserst geringe Mengen des Chinazolinderivates bei der Behandlung mit Aluminiumchlorid. Die

¹⁾ loc. cit.

beste Ausbeute wurde erzielt bei Anwendung von Carbodiphenylimid und Chlorwasserstoffsäure im Verhältniss 1:1, erhalten durch Mischung von reinem Dichlorid (1 Mol.) $(C_6H_5N)_2C$, 2 HCl und Carbodiphenylimid (1 Mol.), welche sich wohl zu zwei Molekülen des Monochlorids umsetzen. Für die Darstellung selbst genügt es, an dem oben besprochenen Punkt die Zufuhr von Chlorwasserstoffsäure zu unterbrechen.

2-Phenylamino-3-(N)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin
oder 2-Phenylimino-3-(N)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin,



ist die Seite 1093 (loc. cit.) beschriebene Verbindung $C_{20}H_{15}N_3O$. Zur weiteren Verseifung wurde 1.8 g der Substanz mit 12 ccm concentrirter Chlorwasserstoffsäure im Einschlussrohr sieben Stunden auf $160-180^\circ$ erhitzt. Beim Erkalten waren grosse, fast farblose Platten (3.1 g) ausgeschieden, welche von der braunen Säurelösung abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wurden. Diese Lösung gab mit Alkali einen Niederschlag (0.4 g) der unveränderten Chinazolinbase. Dem alkalischen Filtrat wurde durch Aether Anilin entzogen, welches bei 183° siedete und mit Benzoylchlorid Benzanilid vom Schmp. 160° bildete. Mit synthetischem Benzanilid gemengt, veränderte sich der Schmelzpunkt nicht. Die oben erwähnten, farblosen Krystalle wurden aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und so in Nadeln vom Schmp. 272° erhalten.

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

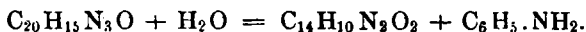
Procente: C 70.54, H 4.23, N 11.79.

Gef. » » 70.44, » 4.34, » 12.09.

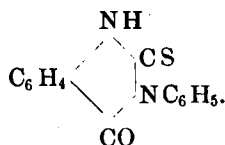
Die Zusammensetzung und der Schmelzpunkt sind die von 3-(N)-Phenyl-2.4-diketotetrahydrochinazolin¹⁾. Wie letzteres, zeigt die alkalische Lösung der von mir erhaltenen Verbindung ausgezeichnete violette Fluorescenz; es ist dabei hervorzuheben, dass diese Erscheinung besonders schön beim starken Verdünnen auftritt und in concentrirter Lösung in Gegenwart überschüssigen Alkalis kaum sichtbar ist. Zum Nachweis der völligen Identität wurde 3-(N)-Phenyl-2.4-diketotetrahydrochinazolin nach Paal's Verfahren aus Anthranilsäure und Phenylisocyanat dargestellt. Beim Mischen der auf beiden Wegen erhaltenen Verbindung blieb der Schmelzpunkt unverändert; alle an-

¹⁾ Busch, loc. cit., Paal, loc. cit.

deren Eigenschaften waren auch identisch. Die Verseifung hat also wie folgt stattgefunden:

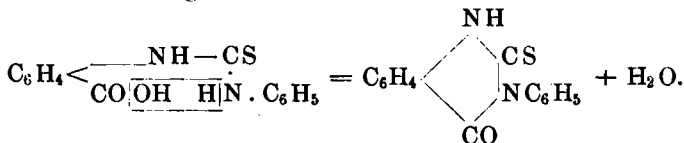


2-Thio-3-(N)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin,



Anthranilsäure (1 Mol.) wurde durch Natronhydrat (1 Mol.) in Wasser gelöst und mit Phenylsenföl (1 Mol.) und genug Alkohol (zwei Vol.) versetzt, um eine klare Lösung zu geben. Nach einigen Stunden Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde Wasser hinzugegeben und die von einem geringen Niederschlag abfiltrirte Lösung anhaltend mit Kohlensäure behandelt. Es bildete sich sehr langsam ein kaum gefärbter Niederschlag; die zur Reinigung nochmals in verdünntem Alkali gelöste Verbindung wurde jetzt von Kohlensäure sofort wieder ausgefällt. Der Analyse und dem Verhalten nach ist die Verbindung 2-Thio-3-(N)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin. Offenbar entsteht zuerst nach der Gleichung:

$\text{NaOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CS} = \text{NaOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}:\text{CS}:\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$
o-Phenylthioureïdobenzoësäure, welche in alkalischer Lösung beständig ist, in dem Maasse aber, wie sie von der schwächeren Kohlensäure langsam in Freiheit gesetzt wird, in Lösung Wasser verliert unter Bildung des Chinazolinderivates:



Das Thiophenylketotetrahydrochinazolin ist eine sehr schwache Säure wie alle ähnlichen Verbindungen; es löst sich in Alkalien und wird durch Kohlensäure sofort wieder gefällt. Bemerkenswerth ist, dass die Condensation schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet ¹⁾. Die Isolirung der freien *o*-Phenylthioureïdobenzoësäure ist noch nicht versucht worden; sie wird wohl ohne Schwierigkeit durch schnelle Fällung mit einer starken Säure gelingen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$.

Procente: N 11.05.
 Gef. » » 11.38.

¹⁾ Vgl. das Verhalten der analogen *o*-Phenylureïdobenzoësäure auf dem Wasserbad, Paal, loc. cit.

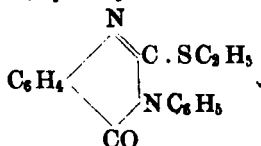
Die Thioverbindung löst sich leicht in Alkalien (ohne Fluoreszenz); sie ist kaum löslich in Natriumcarbonat. In den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, krystallisiert der Körper aus einer Mischung von Alkohol und Aceton in fast farblosen, schmalen, rechtwinkligen Platten, welche unzersetzt über 300° schmelzen¹⁾. Die nach der Bildungweise bestimmte Constitution des 2-Thio-3-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolins wurde noch bestätigt durch die Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat zu 3-Phenyl-2.4-diketotetrahydrochinazolin.

Anilin wirkt mit grosser Schwierigkeit auf die Thioverbindung ein. Weder beim Kochen mit Anilin im offenen Gefäss, noch beim Erhitzen mit Anilinhydrochlorid lässt sich die bei anderen Thioamiden gewöhnliche Umsetzung vollziehen. Die Reaction wurde erst herbeigeführt beim Erhitzen der Thioverbindung (1 g) mit Anilin (5 g) im geschlossenen Rohr auf 300° durch sieben Stunden. Beim Oeffnen des Rohrs wurde die Bildung von Schwefelwasserstoff constatirt. Beim Behandeln mit Salzsäure löste sich ein Theil des Röhrinhalt. Durch Fällen mit Alkali aus stark verdünnter Lösung und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurden etwa 50 mg von schwach gelblich gefärbten Nadeln erhalten, welche bei 161.5° schmolzen, statt 163°, dem Schmelzpunkt des reinen 2.4-Phenylimin-3-(N)-phenyltetrahydrochinazolins. Eine Mischung der synthetisch dargestellten Nadeln mit der reinen analysirten Chinazolinverbindung ergab den Schmelzpunkt 162°. An der Identität beider ist daher nicht zu zweifeln. Zu einem gewissen, aber geringen Grade vollzieht sich also die Reaction:



Da die Thioäther der Thioamide besonders reactionsfähig gegenüber Anilin sind, wurde Thiophenylketotetrahydrochinazolin mittels Alkali und Aethyljodid verwandelt in

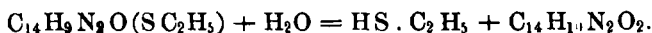
2-Aethylthio-3-(N)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin,



3 g der Thioverbindung wurden mit 50 ccm Alkohol bedeckt, durch 30-procentige Kalilauge in Lösung gebracht und mit 2.4 g Aethyljodid eine halbe Stunde gekocht. Von einem geringen Rückstand abfiltrirt, gab die Lösung beim Erkalten lange farblose Nadeln (2.4 g), deren Menge durch Abdampfen der Mutterlauge auf etwa 3 g

¹⁾ Vgl. Stewart, Journ. prakt. Chem. 49, 415.

erhöht wurde. Beim Kochen der Verbindung mit verdünnter Salzsäure entwickelt sich Aethylmercaptan (am Geruch erkannt) und die Lösung giebt dann mit verdünntem Alkali die charakteristische violette Fluorescenz von 3-Phenyl-2.4-diketotetrahydrochinazolin:



Die Darstellungsweise und das Verhalten gegen Salzsäure zeigen, dass die Verbindung die angegebene Constitution hat¹⁾.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2OS$.

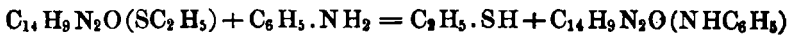
Procente: N 9.95.

Gef. » » 9.93.

Der Thioäther besitzt ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit und schmilzt bei 114° . Zur Erzielung einer Reaction mit Anilin musste auch der Thioäther mit Anilin im Einschlussrohr erhitzt werden. 1 g wurde mit 5 g reinem Anilin 8 Stunden auf 300° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs wurde Aethylmercaptan am Geruch erkannt. Nach dem Abdestilliren von unverändertem Anilin löste sich der rothe Rückstand grösstentheils in heisser verdünnter Salzsäure; die Lösung war dunkelgrün. Beim fractionirten Fällen mit Alkali wurde eine kleine Menge einer dunkeln, halbfesten Masse erhalten, in welcher ein Farbstoff enthalten ist; derselbe ist in Alkohol mit rother Farbe und ausgezeichnete orangefarbener Fluorescenz löslich; Säuren bewirken einen Umschlag ins Grüne. Der Farbstoff wurde vorerst nicht weiter untersucht. Aus dem Haupttheil der fractionirten Fällung wurden durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung fast farblose Nadeln vom Schmelzpunkt $162\frac{1}{2}^{\circ}$ erhalten, welche, mit 2-Phenyl-

¹⁾ M. Busch (Journ. prakt. Chem. 51, 268 u. s. w.) nimmt an, dass bei der Behandlung des analogen 2-Thio-3-(N)-phenyltetrahydrochinazolins mit Jodmethyl (ohne Alkali) die Methylgruppe an Stickstoff tritt, unter Bildung von 1-(N)-Methyl-2-thio-3-(N)-phenyltetrahydrochinazolin, entgegen dem gewöhnlichen Verlauf der Reaction zwischen Jodmethyl und Thioharnstoffen oder Thioamiden. Weder in diesem noch in einer Reihe analoger Fälle bringt Busch einen besonderen Beweis für die angenommene und jedenfalls mögliche Constitution. Die Eigenschaften der methylirten Verbindungen sind jedoch auffällig verschieden von der Muttersubstanz, sie sind starke Basen geworden (wie Aethylthiocarbanilid vgl. mit Thiocarbanilid) und der Schmelzpunkt ist etwa 140° gesunken. Für eine weitere Bestätigung der von mir festgestellten Constitution meines Thioäthers habe ich auch den Methyläther dargestellt. Die erhaltene Verbindung, 2-Methylthio-3-phenyl-4-ketodihydrochinazolin verhält sich genau wie die Aethylverbindung, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 125° . Der isomere am Stickstoff methylirte Körper, 1-(N)-Methyl-2-thio-3-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin ist unlängst von Fortmann (Journ. f. prakt. Chem. 55, 132) aus Methylanthranilsäure erhalten worden und schmilzt bei $288-289^{\circ}$. Es kann also kein Zweifel über die Natur der von mir erhaltenen Thioäther bestehen.

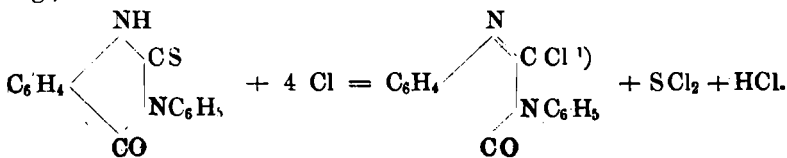
amino-3-(*N*)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin (Schmp. 163°) gemengt, den Schmelzpunkt nicht veränderten. Die Reaction:



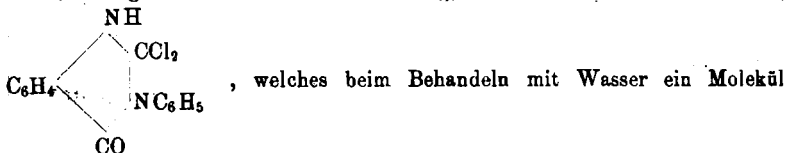
hat also stattgefunden. Die Ausbeute (10 pCt.) war etwas besser, als bei der vorhergehenden Synthese (5 pCt.), aber immerhin sehr unbefriedigend.

Einwirkung von Chlor auf 2-Thio-3-(*N*)-phenyl-4-keto-tetrahydrochinazolin.

5 g der trocknen Thioverbindung wurden fein gepulvert, in 50 g trockenem Chloroform suspendirt und mit getrocknetem Chlor behandelt. Die Mischung erwärmte sich etwas; selbst mit einem Ueberschuss an Chlor blieb eine grössere Menge einer gelblichen Verbindung ungelöst. Die Mischung wurde zu kleinen Theilen in Wasser unter tüchtigem Schütteln gegossen, wodurch Schwefeldichlorid zerstört wurde und die gelbliche Verbindung nun in Chloroform löslich gemacht wurde. Nach dem Waschen mit verdünntem Alkali und mit Wasser wurde die mit Calciumchlorid getrocknete Lösung abgedampft. Nach Entfernung des Chloroforms blieb ein helles Oel, welches alsbald in eine wenig gefärbte, feste Masse von Krystallen sich verwandelte. Vorerst ist wegen Zeitmangels von einer Analyse abgesehen, aber die Verbindung durch ihr Verhalten gegen Alkali charakterisirt worden; beim Kochen mit Alkali geht der Körper langsam in Lösung; die Lösung hat dann, wie erwartet, die violette Fluorescenz des 3-(*N*)-Phenyl-2.4-diketotetrahydrochinazolins. Es ist wohl kein Zweifel möglich, dass 2-Chlor-3-(*N*)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin hier vorliegt, entstanden nach:



1) Die gelbliche unlösliche Verbindung ist ohne Zweifel das Dichlorid,



Chlorwasserstoffsäure verliert. Ich habe diesen Winter auf Veranlassung von Dr. Stieglitz auf dem oben beschriebenen Weg (vergl. Sell und Zierold, diese Berichte 7, 1228) ohne Schwierigkeit aus *o*-Thiocarbonylamino-phenol, $C_6H_4 < \overset{O}{\text{NH}} > \text{CS}$ mit Chlor resp. Brom *o*-Chlor- resp. *o*-Brom-Methenylamino-phenol dargestellt und deren Additionsproducte mit den Halogenwasserstoff-

Die Umsetzung des Chlorids mit Alkali in 3-(*N*)-Phenyl-2.4-diketochinazolin ist ohne weiteres klar.

Mit Anilin reagirt das Chlorid in der Kälte sehr langsam, erst nach 2 Tagen wurde eine Reaction an dem Festwerden der Mischung erkannt. 0.5 g des Chlorids wurde mit 1 ccm trockenem Anilin zehn Minuten gekocht. Beim Aufnehmen mit Salzsäure blieb nur ein geringer schwarzer Rückstand. Aus dem Filtrat wurden durch Fällung mit Alkali und Umkrystallisiren aus Alkohol 0.35 g völlig farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 163° erhalten. Mit reinem 2-Phenylamin-*o*-3-(*N*)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin gemengt, zeigte die Substanz den gleichen Schmelzpunkt. Es hat sich diese Base also recht glatt nach der Gleichung gebildet:



Synthese von 2-Phenylamino-3-(*N*)phenyl-4-phenylimino-dihydrochinazolin.

1 g auf obigem Wege dargestelltes 2-Chlor-3(*N*)phenyl-4-ketodihydrochinazolin, in 5 ccm Phosphoroxychlorid gelöst, wurde mit 0.8 g Phosphorpentachlorid zehn Minuten gekocht. Es fand keine merkbare Salzsäureentwicklung statt. Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids wurde das rückständige braune Oel direct mit 5 bis 6 g Anilin gemischt. Eine Reaction fand sofort statt, die Mischung wurde heiss und beim Erkalten schieden sich Krystalle (Anilinchlorhydrat) aus. Das Oel wurde von den Krystallen durch Aufnehmen in Chloroform getrennt und nach Entfernung des Chloroforms mit Anilin noch zehn Minuten gekocht. Als das überschüssige Anilin abdestillirt worden war, blieb eine unerquickliche, dunkle amorphe Masse. Da ich früher beobachtet hatte, dass sich 2-Phenylamino-3-(*N*)phenyl-4-phenyliminodihydrochinazolin unzersetzt im Vacuum destilliren lässt, wurde jener dunkle Rückstand der Destillation im Vacuum unterworfen. Das Destillat wurde in Benzol gelöst, das Benzol zum Theil verdunstet und Alkohol zugefügt; es schieden sich alsbald die charakteristischen, gelben, prismatischen Nadeln des gesuchten 2-Phenylamino-3-(*N*)phenyl-4-phenyliminodihydrochinazolins aus; nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol zeigten die Nadeln den Schmp. 170—171° (statt 171°), und nach dem Schmelzen erstarrte die Masse im Schmelzpunktröhrchen und schmolz nun bei 182 bis

säuren untersucht. Es hat sich da gezeigt, dass das Additionsproduct von *o*-Chlormethenylaminophenol und Bromwasserstoffsäure identisch ist mit dem Additionsproduct von *o*-Brommethenylaminophenol und Chlorwasserstoffsäure, dass ihre Constitution also $C_6H_4 < \overset{O}{NH} > C < \begin{matrix} Cl \\ Br \end{matrix}$ ist. Die Resultate werden an anderem Orte nach Abschluss obiger Untersuchung veröffentlicht werden.

183° (statt 184°), ganz entsprechend dem Verhalten des 2-Phenyl-amino-3-(*N*)phenyl-4-phenylimino-dihydrochinazolins. Eine Beimengung von den früher aus Carbodiphenylimid erhaltenen Krystallen (Schmp. 171°) zu diesen synthetischen veränderte den Schmelzpunkt nicht.

Es wird die Synthese dieser und analoger Anilido-chinazolinverbindungen auf verschiedenen Wegen weiter versucht (z. B. aus Triphenylguanidinen und Phenyliminophosgen mittels Aluminiumchlorid) und das Verhalten anderer Amidine in analoger Weise untersucht.

Chicago, den 16. Juni 1897.

300. Theodor Posner: Ueber den *o*-Cyanbenzaldehyd.

[Aus dem II. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

Nachdem sowohl der *m*- als auch der *p*-Cyanbenzaldehyd von Reinglass¹⁾ nach der üblichen Methode durch Oxydation des betreffenden Benzylchlorides vermittelt Kupferniträt erhalten worden ist, schien es von Interesse, auch die noch unbekanntete *o*-Verbindung darzustellen.

Einmal bot dieser Aldehyd selbst die Möglichkeit, zu neuen ringförmigen Verbindungen zu gelangen, und dann versprach die Untersuchung seines Oxims nach verschiedenen Seiten hin interessante Ergebnisse.

Bei Versuchen über die Stereochemie des Stickstoffs waren Hantzsch und seine Schüler²⁾ zu dem Resultat gekommen, dass die in Orthostellung substituirten aromatischen Aldehyde und Ketone nur ein Oxim zu bilden im Stande seien, welche Regel allerdings für halogensubstituirte Verbindungen erst noch näher geprüft werden müsse, beziehungsweise, dass orthosubstituirte Oxime, selbst wenn sie in zwei Modificationen beständen, jedenfalls nicht nach dem Beckmannschen Verfahren in die labile Form überführbar seien. Inzwischen war es nämlich Bebrend und Nissen³⁾ gelungen, zu dem schon bekannten *o*-Chlorbenzaldoxim die labile stereoisomere Modification, allerdings auf einem völlig anderen Wege zu erhalten. Noch in einem zweiten Falle konnten später beide Formen eines orthosubstituirten Aldoxims gewonnen werden. Goldschmidt und Riet-schoten⁴⁾ wiesen nach, dass das *o*-Nitrobenz-anti-aldoxim, entgegen

¹⁾ Diese Berichte 24, 2421.

²⁾ Hantzsch, diese Berichte 23, 2772, und Dollfus, ibid. 25, 1908.

³⁾ Ann. d. Chem. 269, 390 ff.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 2100.