

seines gesammten Stickstoffgehaltes; Dulcithexanitrat lieferte hierbei 10.9 pCt., also etwas mehr. Dulcitantitrat ist leicht löslich in Aceton, Aether, Alkohol, Benzol, ziemlich wenig in Ligroin und sehr wenig löslich in Wasser.

0.1583 g Sbst.: 0.1019 g CO₂, 0.0345 g H₂O. — 0.0964 g Sbst.: 13.2 ccm N (0°, 760 mm).

C₆H₉O₁₆N₅ Ber. C 17.69, H 2.19, N 17.19,
Gef. » 17.56, » 2.42, » 17.20.

Wie ich feststellte, reducirt keines dieser beiden Nitate Fehling'sche Lösung¹⁾ in irgend wie erheblichem Maasse — wenigstens nicht stärker als die Mannitnitrate, welche, wie Marshall und ich²⁾ ermittelten, bei 10 Min. langem Kochen $\frac{1}{28}$, bei 30 Min. langem Kochen $\frac{1}{10}$ der von der gleichen Menge Glucose unter denselben Bedingungen reducirten Kupfermenge zur Abscheidung bringen. Wie ich glaube, wird man deshalb nicht daran zweifeln dürfen, dass diese Substanzen einfache Salpetersäureester der zugehörigen Alkohole sind.

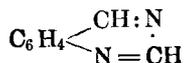
Department of Materia Medica, University of St. Andrews.

156. S. Gabriel: Ueber das Chinazolin.

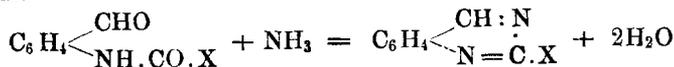
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. Februar 1903.)

Während Abkömmlinge des Chinazolins (Phenmiazins)



bereits in grosser Zahl dargestellt und eingehend untersucht worden sind, ist die Grundsubstanz selber noch unbekannt. Allerdings liegt bereits eine kurze, aber, wie aus dem Späteren hervorgeht, nicht zutreffende Beschreibung dieser Base von A. Bischler und M. Lang³⁾ vor. Die genannten Forscher versuchten nämlich, das Diazin nach einem von A. Bischler aufgefundenen allgemeinen Verfahren zu gewinnen, welches darauf beruht, dass sich Säurederivate von *o*-Amidobenzaldehyden (resp. *o*-Amidoketonen) mit Ammoniak nach dem Schema

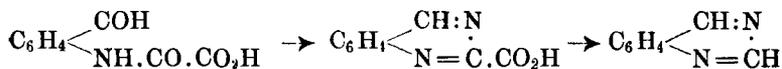


¹⁾ Vgl. Vignon und Gerin, Compt. rend. 133, 641—643 [1901].

²⁾ Marshall und Wigner, Proceed. chem. Soc. 18, 32, 33 [1902].

³⁾ Diese Berichte 28, 2917 [1895].

zu Chinazolinen umsetzen. Da es ihnen nicht gelang, den zur Bereitung des Chinazolins selber nöthigen Formamidobenzaldehyd $\text{COH.NH.C}_6\text{H}_4.\text{COH}$ zu gewinnen, so unterwarfen sie die Aethoxalylverbindung des *o*-Amidobenzaldehyds, $\text{COH.C}_6\text{H}_4.\text{NH.CO.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, zunächst der Verseifung mit Kali, dann der Einwirkung von Ammoniak und zuletzt der Destillation mit Kalk, wobei die Bildung der gewünschten Base in folgenden Stadien sich vollziehen sollte:



Dem so gewonnenen Destillat konnte jedoch nur wenig eines gelben Oels mit Aether entzogen werden, dessen Analyse zwar annähernd mit der Berechnung stimmte, dessen Menge jedoch zur weiteren Charakterisirung nicht hinreichte.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über Chinazolinderivate bin ich wiederholt Körpern begegnet, die dem Chinazolin sehr nahe stehen, aber es gelang mir bisher nicht, sie in die gewünschte Base überzuführen: so wird das 4-Chlor-chinazolin bei der Behandlung mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium nicht reducirt, sondern zu 4-Oxychinazolin verseift¹⁾, während 2-Chlor-chinazolin unter den gleichen Bedingungen zwar sein Halogen gegen Wasserstoff austauscht, aber gleichzeitig hydriert, nämlich in Dihydrochinazolin $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2.\text{NH} \\ \text{N=CH} \end{array}$ verwandelt wird²⁾.

Ich habe nun die Bearbeitung der letztgenannten Base, welche sich nach einem bereits vor längerer Zeit beschriebenen³⁾ Verfahren herstellen lässt, wieder aufgenommen in der Absicht, aus ihr durch Wegnahme zweier Wasserstoffatome zur gewünschten Base zu gelangen.

Dies Ziel hat sich mit Leichtigkeit erreichen lassen, und zwar auf demselben Wege, den V. Merz und Ch. Ris⁴⁾ zur Ueberführung des Tetrahydrochinoxalins in Chinoxalin eingeschlagen haben, nämlich durch Oxydation mit alkalischem Ferricyankalium.

Vor der Beschreibung dieses erfolgreichen Verfahrens seien in Kürze einige Versuche mit anderen Ausgangsmaterialien mitgetheilt, welche nicht zum gewünschten Resultat, sondern zu anderen Producten geführt haben.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1315 [1896]. ²⁾ Diese Berichte 29, 1313 [1896].

³⁾ S. Gabriel und R. Jansen, diese Berichte 23, 2813 [1890]; 24, 3097 [1891].

⁴⁾ Diese Berichte 20, 1194 [1887].

I. Versuche mit 2-Chlor-chinazolin.

Im Hinblick auf die Beobachtung von A. Wohl und W. Marckwald¹⁾, dass Imidazolylmercaptane, welche den Atomcomplex $\begin{array}{l} \text{C}-\text{N} \\ \text{C}\cdot\text{NH} \end{array} \text{C}\cdot\text{SH}$ enthalten, bei der Oxydation unter Austritt von Schwefel in Imidazole übergehen, stellte ich Versuche an, das 2-Chlorchinazolin in



zu verwandeln, um es in ähnlicher Weise in ein schwefelfreies Product, d. h. Chinazolin, überzuführen.

Zu dem Ende wurden 2 g 2-Chlorchinazolin in 8 ccm warmem Alkohol mit 10.5 ccm 1.4-fach normalem alkoholischem Kaliumsulfhydrat 1 Stunde im Rohr auf 100° erhitzt. Der dabei entstandene, gelbe, krystallinisch-pulvrige Bodensatz (1.3 g) wurde abgesogen, mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen, darauf in ca. 80 ccm siedendem Eisessig gelöst und die Lösung auf ca. 30 ccm eingeeengt; beim Erkalten schieden sich citronengelbe, haarfeine, gewellte Fasern aus, die, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, sechsseitige Blättchen ergaben. Einer Schwefelbestimmung nach:

0.1230 g Sbst.: 0.1778 g Ba SO₄.

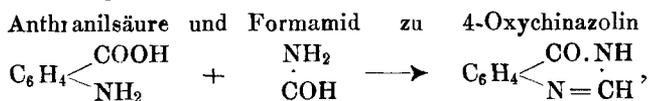
C₈H₆N₂S. Ber. S 19.75. Gef. S 19.92

liegt die erwartete Verbindung vor. Mit dieser Formel stimmt auch ihr Verhalten: sie löst sich in fixem Alkali und wird daraus durch Kochen mit Salmiak wieder abgeschieden. Die Substanz sintert von etwa 225° an und schmilzt bei 229—231° zu einer rothbraunen Flüssigkeit zusammen.

Leider waren die Ausbeuten an reiner Substanz so gering, dass der beabsichtigte Versuch einer Ueberführung in Chinazolin unterbleiben musste.

II. Versuche mit *o*-Amidobenzaldehyd.

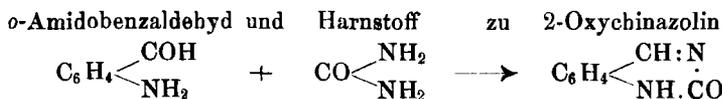
Die Leichtigkeit, mit der einerseits nach v. Niementowski²⁾



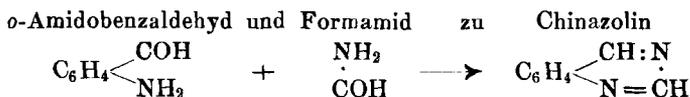
¹⁾ Diese Berichte 22, 1353 [1889]; 25, 2354 [1892].

²⁾ Diese Berichte 22, 3097 [1889].

andrerseits nach S. Gabriel und Th. Posner¹⁾



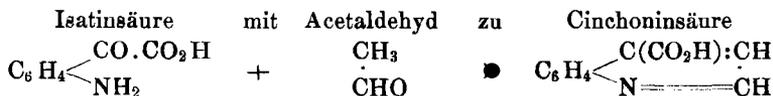
zusammentreten, legte es nahe zu versuchen, ob



sich condensiren lassen würden.

Es zeigte sich nun, dass dies Ziel — wenigstens durch Erhitzen der beiden Componenten, welches in den beiden vorgenannten Fällen genügt — nicht zu erreichen ist.

Nun hat W. Pfitzinger²⁾ jüngst gezeigt, dass die Condensation von



erst gelingt, wenn man nicht den Acetaldehyd selber, sondern sein Oxim verwendet, was seinen Grund darin hat, dass der freie Aldehyd, nicht aber das Oxim, gegen das als Condensationsmittel nöthige Alkali sehr empfindlich ist.

Es blieb deshalb zu versuchen, ob die beabsichtigte Condensation zwischen *o*-Amidobenzaldehyd und Formamid sich würde bewerkstelligen lassen, wenn man eine der Componenten durch ihr Oxim ersetzte, d. h. entweder Isuretin, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}\text{:NOH}$, statt des Formamids, $\text{NH}_2\cdot\text{CHO}$, oder *o*-Amidobenzaldoxim, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\text{:NOH}$, statt des *o*-Amidobenzaldehyds in Anwendung brachte.

Als nun zunächst Isuretin und *o*-Amidobenzaldehyd mit einander erwärmt wurden, kochte das Gemisch wenig über 100° heftig auf, aber Chinazolin liess sich nicht nachweisen.

Erfolgreicher schienen die Versuche mit

o-Amidobenzaldoxim und Formamid.

Was zunächst die *Darstellung* des *o*-Amidobenzaldoxims angeht, so sei bemerkt, dass es dazu nicht der immerhin etwas umständlichen Bereitung des *o*-Amidobenzaldehyds bedarf, sondern dass man bequemer den Weg über das *anti-o*-Nitrobenzaldoxim, Schmp. 96—97°, nimmt, welches nach der von mir vor langer Zeit gegebenen Vor-

1) Diese Berichte 28, 1037 [1895]; s. auch 29, 1313 [1896].

2) Journ. für prakt. Chem. [2] 66, 263 [1902].

schrift leicht herstellbar¹⁾ und leicht reducirbar²⁾ ist. Man hat zu dem Ende nur den (ev. rohen) *o*-Nitrobenzaldehyd (1 Mol.) mit verdünnter Natronlauge (2 Mol.) und salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) bis zur Lösung gelinde zu erwärmen, das Aldoxim mit Salzsäure auszufällen, abzufiltriren, mit Schwefelammonium zu kochen und die vom Schwefel heiss abfiltrirte Lösung erkalten zu lassen.

Wird ein Gemisch von 3 g trockenem *o*-Amidobenzaldoxim und 3 ccm Formamid bis gegen 140—150° erhitzt, so tritt unter Aufschäumen eine Reaction ein, und steigt die Temperatur freiwillig bis etwa 160°: sobald das Aufkochen zu Ende gegangen ist, erhält man die Schmelze noch etwa 2 Minuten auf 155°, lässt etwas abkühlen und fügt 30 ccm 33-procentiger Kalilauge hinzu; dabei hebt sich eine Schicht an die Oberfläche, welche, mit Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten desselben als rotgelbes Oel (1.75 g) hinterbleibt. Mit 8 ccm 12-procentiger Salzsäure verrührt, liefert es einen Krystallbrei, der auf Thon abgesogen und aus ca. 8 ccm heisser, 12-procentiger Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, farblose, flache Nadeln eines Chlorhydrats ergiebt. Das Salz wird grossentheils bereits durch Wasser dissociirt; die daraus mit Kali völlig abgeschiedene Base destillirt bei 267—268° unter 777 mm Druck als farblose Flüssigkeit und erstarrt zu einer harten Krystallkruste, die aus Petroläther, in welchem sie schwer löslich ist, beim Abkühlen in schneeweissen, gezahnten Nadeln vom Schmp. 48—49° anschießt. Sie besteht aus

o-Amidobenzonitril, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$.

0.1707 g Subst.: 0.4445 g CO_2 , 0.0799 g H_2O . — 0.1942 g Subst.: 39.7 ccm N (19°, 777 mm).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$. Ber. C 71.19, H 5.09, N 23.73.

Gef. » 71.04, » 5.20, » 24.29.

J. Pinnow und E. Müller³⁾ haben aus dem *o*-Nitrobenzonitril diese Base, deren Schmelzpunkt früher irrthümlich zu 103° angegeben war, bereitet und den Schmp. 46—47°, den Sdp. 264—266° (760 mm) uncorr. beobachtet. Nach P. Friedländer⁴⁾ schmilzt sie bei 50—51°.

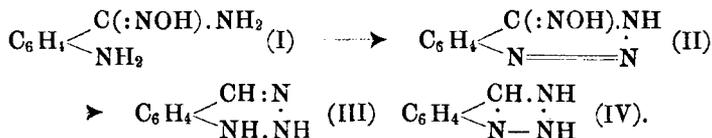
Im vorliegenden Falle ist die Base lediglich durch Wasserentziehung aus dem *o*-Amidobenzaldoxim entstanden.

¹⁾ Diese Berichte 16, 520 [1883]. ²⁾ Diese Berichte 14, 2339 [1881].

³⁾ Diese Berichte 28, 159 [1895].

⁴⁾ Monatsh. für Chem. 19, 636 [1898]. S. auch M. T. Bogert und W. F. Hand, Journ. Am. Chem. Soc. 24, 1039 [1902].

Bei ihrer Untersuchung über Derivate des *o*-Amidobenzonitrils haben J. Pinnow und C. Sämann¹⁾ aus dem Nitril durch Hydroxylamin das *o* Amidobenzenylamidoxim (I) bereitet, dies durch Salpetersäure in Dihydroketophentriazinnoxim (II) und Letzteres in eine Base $C_7H_7N_3$ verwandelt, welche sie als ein Phentriazinderivat (III oder IV) auffassen:



Da die Bruttoformel der letzten Base mit der des noch unbekanntes *o*-Cyanphenylhydrazins übereinstimmt, und dessen Entstehung unter den von jenen Autoren eingehaltenen Bedingungen nicht ausgeschlossen erscheint, so habe ich zum Vergleich das *o*-Cyanphenylhydrazin darzustellen versucht durch

Diazotirung und Reduction des o-Amidobenzonitrils.

1.2 g *o*-Amidobenzonitril werden in 15 ccm 10-procentige Salzsäure eingerührt und der auf -10° abgekühlte Brei portionsweise mit 0.7 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser versetzt, wobei allmählich Lösung eintritt; dann giebt man langsam 5 g krystallisirtes Zinnchlorür in 5 ccm rauchender Salzsäure hinzu, wobei unter Schäumen ein bräunlich-gelber Schlamm ausfällt; nun wird sofort unter Druck filtrirt. Das Filtrat erfüllt sich nach kurzer Zeit mit farblosen, quadratischen oder oblongen Tafeln, die man absaugt; in wenig warmem Wasser gelöst und dann mit 33-procentiger Kalilauge übersättigt, geben sie eine röthliche Emulsion, die man ausäthert. Beim Verdunsten des Aethers verbleiben röthlich gefärbte Blättchen, welche, aus Benzol unter Zusatz von Kohle umkrystallisirt, silberglänzende Schuppen vom Schmp. $152-153^\circ$ darstellen und den Analysen zufolge das erwartete

o-Cyan-phenylhydrazin, $CN\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH_2$, darstellen.

0.1501 g Sbst.: 0.3470 g CO_2 , 0.0727 g H_2O . — 0.1413 g Sbst.: 38.7 ccm N (16.5° , 768 mm).

$C_7H_7N_3$. Ber. C 63.16, H 5.26, N 31.57.
Gef. » 66.04, » 5.38, » 32.32.

Die Base löst sich in Aether und heissem Benzol und krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen; ihre salzsaure Lösung giebt mit Natriumnitrit eine gelbe, pulvrige Fällung, welche beim Schütteln

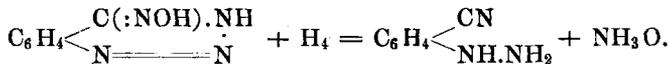
¹⁾ Diese Berichte 29, 623 [1896].

mit Aether partiell in diesen übergeht; schüttelt man die gelbe Aetherschicht mit Kalilauge, so geht eine Substanz mit rother Farbe aus dem Aether in die Lauge über, aus der sich bald ein dunkles Pulver absetzt. Ganz ähnlich wird das Verhalten des Phentriazin-derivats $C_7H_7N_3$ (s. oben) von J. Piunow und C. Sämann geschildert; sie geben ferner an, dass ihre Base Fehling'sche und ammoniakalische Kupfer-Lösung reducirt, ein Verhalten, das von einem Hydrazin zu erwarten ist. Es zeigte sich, dass die vorliegende Base mit Fehling'scher Lösung eine schmutzig grüne Fällung giebt, die beim Erwärmen grauschwarz wird, wobei der Geruch nach Benzocnitril auftritt; mit ammoniakalischer Kupferlösung entsteht eine graue, beim Erwärmen schmutzig-gelbgrüne Fällung.

Vergleicht man schliesslich die folgenden Schmelzpunkte:

| | Phentriazinderivat | <i>o</i> -Cyanphenylhydrazin |
|------------------------|--------------------|--------------------------------|
| Freie Base | 156° | 152—153° |
| Chlorhydrat | 169° | 160—161° |
| Sulfat | 225° | 215—218° |
| Pikrat | 241° | 231°, 236°, 238° ¹⁾ |
| Acetylproduct | 182° | 182—183° |
| Benzoylproduct | 179° | 177—178° |

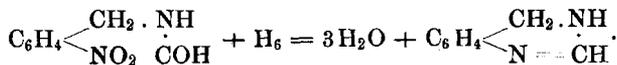
so erscheint es so gut wie sicher, dass die beiden Substanzen verschiedener Herkunft identisch sind. Dafür dass ein Hydrazin vorliegt, spricht die Bildung durch Reduction des *o*-Cyanidiazobenzolchlorids. Die Bildung aus dem Dihydroketophentriazin oxim würde sich erklären lassen durch die Annahme, dass bei der Reduction in saurer Lösung durch Wasserstoff der Ring geöffnet wird und sich alsdann Hydroxylamin abspaltet:



III. Versuche mit Dihydrochinazolin.

Darstellung des Dihydrochinazolins.

Die Dihydrobase entsteht durch Reduction des *o*-Formamidobenzylamins mit Zink und Salzsäure:



Da die Ausbeuten nach dem alten Verfahren²⁾ viel zu wünschen lassen, so wurde es wie folgt verändert:

¹⁾ unter Zerfall; daher der schwankende Schmelzpunkt.

²⁾ S. Gabriel u. R. Jansen, diese Berichte 23, 2813 [1890]; 24, 3097 [1891].

1. *o*-Formamidobenzylamin, $\text{COH.NH.CH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2$, wird erhalten, wenn man 15 g salzsaures *o*-Nitrobenzylamin¹⁾, 7 g trocknes Natriumformiat und 25 ccm 100-procentige Ameisensäure 2 Stunden am Rückflusskühler kocht, dann den Kühler abnimmt und den hinterbliebenen Brei im selben Kolben auf 140° im Oelbade unter Durchleiten von trockner Kohlensäure so lange erhitzt, bis die überschüssige Ameisensäure verjagt ist. Den syrupösen Rückstand kocht man mit absolutem Alkohol aus, welcher das Kochsalz zurücklässt; das alkoholische Filtrat wird völlig eingedampft und der dabei verbliebene, braune, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Syrup nochmal aus heissem Essigester umgelöst, filtrirt und das Filtrat verdunstet: man erhält etwa 13 g Formylverbindung, die zwar bräunlich gefärbt, aber für die folgende Behandlung genügend rein ist.

2. *Reduction der Formylverbindung.* 450 ccm 10-procentige Salzsäure werden auf -10 bis -15° abgekühlt und im Kältegemisch stehend unter Turbiniren mit einer lauwarmen Lösung von 18 g Formylverbindung in ca. 70 ccm Alkohol allmählich versetzt wobei sich die Substanz fein krystallinisch abscheidet. Ist die Temperatur wieder unter -10° gesunken, so fügt man unter Turbiniren feine Zinkschnitzel (etwa 20 g) hinzu, nach 2 Stunden noch etwa 40 g Zink, worauf im Verlauf von 3—4 Stunden die Substanz bis auf Spuren in Lösung gegangen ist. Das Ganze bleibt über Nacht stehen, wird dann vom Zink abfiltrirt und im Vacuum bei ca. 50° zum Syrup eingedampft; in eine Schale gegossen, erstarrt dieser über Nacht zu einem Krystallbrei des Chlorzinksalzes des Dihydrochinazolins, $(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{ZnCl}_4$, das man auf einer Scheibe absaugt und dann auf Thon trocknet (20.5 g).

Der für die Analyse bestimmte Antheil des Salzes wurde aus etwa 3 Th. heissem, absolutem Alkohol in rhomboëderähnlichen, oft zu sägeförmigen Gebilden verwachsenen Individuen erhalten.

Bei 100° getrocknet zeigten sie den Schmp. $184-185^\circ$.

0.3393 g Stbst.: 0.0604 g ZnO.

$(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{ZnCl}_4$. Ber. Zn 13.81. Gef. Zn 14.30.

¹⁾ Um das für die Darstellung des *o*-Nitrobenzylamins nöthige *o*-Nitrobenzylphthalimid zu gewinnen, soll man nach C. Wolff (diese Berichte 25, 3031 [1892]) das äquimolekulare Gemisch von Phtalimidkalium und *o*-Nitrobenzylchlorid mit viel Kochsalz verdünnen, ehe man auf $140-150^\circ$ erhitzt, damit eine zu heftige Reaction vermieden wird, bei welcher die Masse verkohlen würde. Es hat sich nun gezeigt, dass man auch ohne Kochsalzzusatz bequem und gefahrlos zum Ziel kommt, wenn man das obige Gemisch nur auf 100° (im Wasserbade) allerdings 36—48 Stunden lang erhitzt. Die Aufarbeitung der Masse geschieht nach diesen Berichten 25, 3031 [1892].

Da die Isolirung der Base aus dem Zinksalz durch Uebersättigen mit Kali und Ausschütteln mit Aether offenbar durch Verunreinigungen des Zinks, welche nicht in die Lösung gehen, zuweilen erschwert wird, so kann zweckmässig das Zinksalz zunächst in das Chromat der Base verwandeln. Zu dem Ende löst man 15 g Zinksalz in 60 ccm lauem Wasser und fügt eine Lösung von 15 g Kaliumbichromat in 90 ccm warmem Wasser hinzu; das Gemisch erstarrt zu einem Brei des Chromates, den man absaugt, in ca. 50 ccm Wasser aufschlümmt, mit etwa 1 L Aether überschichtet, mit 50 ccm 33-procentiger Kalilauge versetzt und durchschüttelt; die ätherische Schicht giebt beim Abdestilliren des Aethers etwa 5 g Dihydrochinazolin, welches sofort erstarrt.

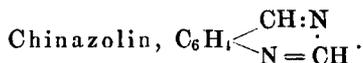
Eigenschaften des Dihydrochinazolins.

Zur Ergänzung der früheren Angaben sei angeführt, dass die Base im Vacuum anscheinend unzersetzt als schwach gelbe Flüssigkeit destillirt, dagegen unter Luftdruck (769 mm) bei 303—304° (Normalthermometer, Faden ganz im Dampf) übergeht, wobei jedoch die immer tiefere, schliesslich schwarze Färbung des Kolbeninhalts erkennen lässt, dass eine partielle Zersetzung stattfindet. Aus Wasser, dem sie stark alkalische Reaction ertheilt, krystallisirt die Base in völlig farblosen Nadelchen; sie löst sich in etwa 40 Th. Wasser von 16°.

Oxydation des Dihydrochinazolins.

Man löst 5 g Dihydrobase in 250 ccm lauem Wasser, giebt 60 ccm 33-procentige Kalilauge hinzu und giesst in die Emulsion allmählich eine Lösung von 26.5 g Ferricyankalium in 200 ccm lauem Wasser. Es entsteht zunächst, indem sich das Gemisch klärt, eine fast farblose Flüssigkeit, die aber nach dem Zusatz der letzten Antheile der Cyanverbindung dunkel weinroth und trübe wird. Nach wenigen Minuten wird das Ganze filtrirt, das Filtrat mit 500 ccm 33-procentiger Kalilauge vermischt und die hierbei entstandene Emulsion mit Aether extrahirt. Der Auszug giebt beim Verdunsten ein braunes Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Es destillirt bei 243° (Faden ganz im Dampf, Normalthermometer) unter 772.5 mm Druck, und das Destillat erstarrt zu einer farblosen Krystallmasse (3.5 g) vom Schmp. 48—48.5°.

Den Analysen zufolge ist es das erwartete



0.1701 g Sbst.: 0.0701 g H₂O, 0.4603 g CO₂. — 0.1442 g Sbst.: 26.1 ccm N (18°, 776.5).

C₈H₆N₂. Ber. C 73.85, H 4.62, N 21.54.
Gef. » 73.81, » 4.58, » 21.45.

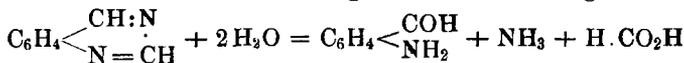
Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Diphenyl (Schmp. 70°, K = 80), welche auf Hrn. Dr. G. Bruni's Veranlassung von Hrn. Dr. M. Padoa ausgeführt worden ist, ergab:

0.0740 resp. 0.1413 resp. 0.2068 g Sbst. in 6.49 g Diphenyl: $\lambda = 0.69^{\circ}$
resp. 1.29° resp. 1.88° .

$C_8H_8N_2$. Ber. 130. Gef. 132, 135, 136.

Die neue Base löst sich sehr leicht in Wasser mit neutraler Reaction und wird daraus durch Kali abgeschieden; sie löst sich ferner leicht in den üblichen Solventien und krystallisirt aus wenig Petroläther beim Abkühlen in glasglänzenden, völlig farblosen Blättern vom Aussehen des Naphtalins. Sie schmeckt schwach bitter, brennt auf der Zunge und riecht im Gegensatz zu ihren Homologen nicht acetamidartig, sondern ist fast geruchlos bei gewöhnlicher Temperatur; beim Erwärmen verbreitet sie einen schwach an Chinolin oder mehr noch an Phtalazin erinnernden Geruch.

Wiederholt mit Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, erleidet sie allmählich eine partielle Zersetzung, denn der Rückstand färbt sich immer stärker rothgelb und enthält Salmiak, was darauf hindeutet, dass eine hydrolytische Spaltung der Base in Ammoniak und *o*-Amidobenzaldehyd resp. dessen Zersetzungsproducte stattfindet, indem voraussichtlich auch Ameisensäure gemäss der Gleichung



entsteht.

Das Chlorhydrat und Sulfat der Base sind leicht löslich; das Nitrat krystallisirt besser und zwar aus wenig Wasser in mikroskopischen Blättchen. Eine wässrige Lösung der Base wird weder von Wein- noch Oxal-Säure, wohl aber von Pikrinsäure gefällt, die selbst noch in grosser Verdünnung eine Emulsion giebt, welche schnell in einen Brei feiner Nadelchen vom Schmp. 188—190° übergeht.

Sublimat erzeugt eine weisse, feinkrystallinische Fällung, die sich leicht in Salzsäure löst. Concentrirte Chromsäure giebt ein öliges, allmählich krystallinisch erstarrendes Chromat.

In salzsaurer Lösung liefert die Base mit Kaliumferrocyanid einen aus feinen Blättern bestehenden Niederschlag.

Das Chloroplatinat, $(C_8H_8N_2)_2H_2PtCl_6$, fällt in flachen, schief abgeschnittenen, orangegelben Prismen aus, die noch nicht bei 250° schmelzen.

0.3547 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0986 g Pt.

$C_{16}H_{14}N_4PtCl_6$. Ber. Pt 29.11. Gef. Pt 29.06.

Das Chloraurat, $C_8H_8N_2 \cdot HAuCl_4 + H_2O$, bildet orangerothe, ebenfalls ziemlich schwer lösliche, rhomboëder-ähnliche Krystalle, welche bei 185° schmelzen.

0.4340 g Sbst. (lufttrocken): 0.1737 g Au. — 0.4677 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.1882 g Au.

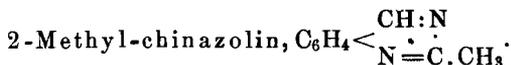
$C_8H_8N_2 \cdot H Au Cl_4 + H_2O$. Ber. Au 40.37. Gef. Au 40.26 40.26.

IV. 2-Methyl-chinazolin.

Um die im Vorangehenden benutzte Reaction, welche vom Dihydrochinazolin zum Chinazolin geführt hatte, auf ihre allgemeinere Verwendbarkeit zu prüfen, habe ich das früher¹⁾ beschriebene 2-Methyl-dihydrochinazolin, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot NH \\ N = \dot{C} \cdot CH_3 \end{matrix}$, einer gleichen Behandlung unterworfen.

Die genannte Methylbase war in der Weise bereitet worden, dass man 3.5 g *o*-Amidobenzylacetamid, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COCH_3$, im Kölbchen zunächst unter gewöhnlichem Druck so lange bis auf 240° erhitzte, als noch Schäumen zu bemerken war; dann wurde im Vacuum destillirt, wobei ein gelbliches, schwach fluorescirendes Oel überging, das zu einem zähen, durchsichtigen Lack (2.2 g) erhärtete. Diese Dihydrobase löst man in 100 ccm lauem Wasser, fügt 30 ccm 33-proc. Kalilauge hinzu und versetzt die dabei entstandene Emulsion allmählich mit 11 g Ferricyannatrium in 90 ccm lauem Wasser; die rothe Flüssigkeit wird filtrirt, mit 200 ccm 33-proc. Kalilauge vermischt und ausgeäthert.

Das Extract ist ein braunes Oel, das bald krystallinisch erstarrt und bei 247.5—248° unter 768.5 mm Druck siedet; das Destillat erstarrt sofort zu Krystallen und schießt aus einer kleinen Menge warmen Petroläthers in schwach gelblichen, flachen Nadeln an, welche von 40° sintern, und bei 41—42° schmelzen. Der Analyse zufolge ist es das erwartete



0.1715 g Sbst.: 0.4737 g CO_2 , 0.0852 g H_2O .

$C_9H_8N_2$. Ber. C 74.99, H 5.55.

Gef. » 75.32, » 5.52.

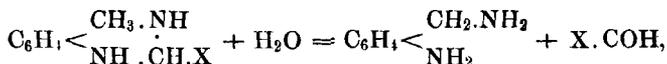
Die Base ist offenbar identisch mit der von A. Bischler und M. Lang²⁾ beschriebenen Base, für welche sie als Schmp. 35.5° und als Sdp. 235° (713 mm) resp. 239° (722 mm) angeben; sie besitzt, wie auch jene Autoren hervorheben, lang anhaftenden Mäusegeruch, welcher dem reinen Chinazolin abgeht und auch bei dem noch unreinen (flüssigen) Präparate jener Autoren nicht zu bemerken war.

¹⁾ S. Gabriel und R. Jansen, diese Berichte 23, 2812 [1890].

²⁾ Diese Berichte 24, 507 [1891]; ebend. 28, 280 [1895].

V. Reduction des Dihydrochinazolins und 2-Methyl- dihydrochinazolins.

Durch Reduction der Chinazoline, Dihydrochinazoline und Thio-tetrahydrochinazoline lassen sich nach C. Wolff¹⁾ und M. Busch die Tetrahydrochinazoline gewinnen, die durch die Leichtigkeit ausgezeichnet sind, mit der sie durch Hydrolyse in *o*-Benzylendiamin und Aldehyd zerfallen:



und nach M. Busch aus diesen beiden Spaltstücken wieder aufgebaut werden können.

Das einfachste Glied dieser Reihe, das Tetrahydrochinazolin, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right.$, ist von M. Busch²⁾ sowohl aus Thiotetrahydrochinazolin durch Reduction wie aus *o*-Benzylendiamin und Formaldehyd bereitet, aber nicht als freie Base, sondern als salzsaures und Platin-Salz analysirt worden. Der genannte Autor gab an, dass die Base selber aus Wasser in Blättchen vom Schmp. 81° krystallisirt.

Ich habe sie aus der Dihydrobase gewonnen und dabei Folgendes beobachtet:

Wenn man 1.5 g Dihydrochinazolin in 60 ccm lauem Wasser mit 50 g 2¹/₂-procentigem Natriumamalgam versetzt, 1 Stunde lang turbinirt und dann mit 60 ccm 33-procentiger Kalilauge vermischt, so entsteht eine Emulsion, die bald zu silberglänzenden Schuppen erstarrt und sich ausäthern lässt. Das Extract giebt, auf dem Wasserbade verdunstet, ein basisches Oel, welches zu einer blättrigen Krystallmasse erstarrt, wenn man es mit einigen Tropfen Wasser verrührt. Abgesogen und aus wenig lauem Wasser umkrystallisirt, liefert sie spitze, flache Rhomben, die bei 49—51° schmelzen und für die Analyse an der Luft getrocknet wurden, da sie über Schwefelsäure vorübergehend zu einem Oel zerfliessen; hieraus liess sich schliessen, dass ein Hydrat der Base vorliege, was die Analyse bestätigte.

0.1712 g Sbst.: 0.3973 g CO₂, 0.1206 g H₂O. — 0.1490 g Sbst.: 23.8 ccm (17°, 756 mm). — 0.1715 g Sbst.: 27.5 ccm (18°, 751.5 mm).

C₈H₁₀N₂·H₂O. Ber. C 63.14. H 7.90, N 18.43.

Gef. » 63.28, » 7.83, » 18.50, 18.39.

Die wässrige Lösung reagirt alkalisch, giebt ein schönes Pikrat in gelben Nadeln, ein Chlorhydrat in flachen Nadeln vom Schmp. 193—195° (nach Busch bei 192°) und ein Chloroplatinat, (C₈H₁₀N)₂H₂PtCl₆, in orangegelben Schuppen:

¹⁾ Diese Berichte 25, 3030 [1892].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 51, 129; 53, 418.

(0.2350 g Sbst.: 0.0674 g Pt.

$C_{16}H_{22}N_4PtCl_6$. Ber. Pt 28.76. Gef. Pt 28.68,

welches gleichfalls bereits von Busch beschrieben ist.

Hr. Prof. M. Busch hatte auf meine Bitte die Liebenswürdigkeit, aus dem von ihm seinerzeit bereiteten Chlorhydrat die Base abzuscheiden und ihren Schmelzpunkt zu controlliren: er theilt mir mit, dass die aus Wasser krystallisirte Base in Uebereinstimmung mit meiner Beobachtung bei 49—50° schmilzt, dass sie dagegen nach folgendem Umkrystallisiren aus Petroläther sich erst bei 78—79° verflüssigt.

Mein Präparat bildete nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther zugespitzte Nadelchen, welche nur wenig niedriger, nämlich bei 76°, schmolzen und bei der Analyse sich als wasserfreies Tetrahydrochinazolin erwiesen:

0.1628 g Sbst.: 0.4252 g CO_2 , 0.1091 g H_2O .

$C_8H_{10}N_2$. Ber. C 71.64, H 7.46.

Gef. » 71.24, » 7.45.

In durchaus analoger Weise liess sich 2-Methyl-dihydrochinazolin, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2.NH \\ N = \dot{C}.CH_3 \end{matrix}$, mit Natriumamalgam reduciren. Das Mengenverhältniss und die Aufarbeitung waren dieselben wie zuvor. Bei Anwendung von 1 g Dihydrobase wog die nach dem Verdunsten des Aethers verbliebene, zähe, ölige Tetrahydrobase 0.6—0.7 g. Sie liefert mit Wasser kein krystallisirtes Hydrat, riecht schwächer als die Dihydrobase, und zwar nicht acetamidähnlich, eher benzonitrilartig, schmeckt bitter und löst sich in Wasser mit stark alkalischer Reaction. Mit Salzsäure übergossen, giebt sie ein farbloses Chlorhydrat, wohl das des *o*-Benzylendiamins, da gleichzeitig deutlich der Geruch nach Acetaldehyd auftritt, der sich auch im Destillat der salzsauren Lösung mit Fuchsinchwefligsäure nachweisen liess.

Da die Base keine Garantie der Reinheit bot, wurde sie in alkoholischer Lösung in das Pikrat, $C_9H_{12}N_2.C_6H_5N_3O_7$, verwandelt, welches in langen, flachen, zugespitzten, oft schiff förmigen Nadeln ausfiel. Er sintert allmählich oberhalb 175° und schmilzt, wenn man es sehr langsam weiter erhitzt, bei 179° zu einer tiefdunkelbraunen, schwach perlenden Flüssigkeit zusammen:

0.1660 g Sbst : 0.2880 g CO_2 , 0.0588 g H_2O .

$C_{15}H_{15}N_5O_7$. Ber. C 47.75, H 3.98.

Gef. » 47.32, » 3.94.

Hiernach liegt also das Pikrat des

2-Methyl-tetrahydrochinazolins, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2.NH \\ NH . CH . CH_3 \end{matrix}$

vor.

Bei dem nur geringen Unterschied (H_2), der zwischen obigen Salz und dem 2-Methyl-dihydrochinazolin-pikrat, $C_9H_{10}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7 = C_{15}H_{13}N_5O_7$, vorhanden ist, schien es zweckmässig letzteres Salz zum Vergleich zu bereiten.

Man gewinnt es auf gleiche Weise durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Componenten und zwar in derben Prismen, welche von etwa 175° an sintern und zwischen $185-187^\circ$ zu einer braungelben Flüssigkeit schmelzen, d. h. nur etwa $6-7^\circ$ höher als das Pikrat der Tetrahydrobase. Die Analyse ergab:

0.1749 g Subst.: 0.3087 g CO_2 , 0.0553 g H_2O .

$C_{15}H_{13}N_5O_7$. Ber. C 48.00, H 3.47.

Gef. » 48.15, » 3.51.

Hrn. Dr. R. Hazard bin ich für seine geschickte Unterstützung zu bestem Dank verpflichtet.

157. A. Eibner: Ueber den Mechanismus der P. Friedländer'schen Reaction der Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Diazotaten.

(Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.)

(Eingegangen am 23. Februar 1903.)

Zur Bearbeitung des im Titel genannten Themas wurde ich durch das seit einiger Zeit zum Zwecke der Abfassung einer Monographie betriebene eingehendere Studium der Geschichte der aromatischen Diazoverbindungen geführt. Laut Privatmittheilung beendete Hr. Prof. Hantzsch vor kurzem in Gemeinschaft mit R. Vock eine grössere Arbeit, welche unter anderem auch obiges Thema in weiterem Sinne umfasst und erzielte im Wesentlichen gleiche Resultate wie die vorliegenden. Genannte Arbeit soll erst später im grösseren Zusammenhange veröffentlicht werden. Im Einverständnisse mit Hrn. Prof. Hantzsch mache ich meine Versuche bekannt, sehe jedoch von weiterer Verfolgung dieses Gegenstandes ab.

Der von P. Griess¹⁾ entdeckte Uebergang aromatischer Diazosalze in die betreffenden Kohlenwasserstoffe gehört bekanntlich nicht zu den eindeutigen Reactionen. Nach späteren Versuchen von Hoffmeister²⁾; Fittica³⁾, G. Schultz⁴⁾, A. W. Hofmann⁵⁾ und in

¹⁾ Ann. d. Chem. 137, 39 [1866]. ²⁾ Ann. d. Chem. 159, 194 [1871].

³⁾ Diese Berichte 11, 1209 [1878]. ⁴⁾ Diese Berichte 17, 468, 475 [1884].

⁵⁾ Diese Berichte 17, 1917 [1884].