

ferner ihr Nitrosoderivat dargestellt und analysirt. Man erhält dasselbe mit grosser Leichtigkeit, wenn man in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Säure Kaliumnitrit in der berechneten Menge allmählich und unter starker Abkühlung einträgt. Aus 50-proc. oder besser noch aus 96-proc. Alkohol krystallisirt die Verbindung in glänzenden, gelben Nadeln, welche bei 195—196° unter starker Gasentwicklung schmelzen, in kaltem Wasser und verdünntem Alkohol so gut wie unlöslich sind, in heissem Alkohol sich reichlich lösen und in exquisiter Weise die Liebermann'sche Nitrosoreaction geben.

0.1502 g Sbst.: 19.6 ccm N (12°, 758 mm).

$C_8H_8NO_2(NO)$. Ber. N 15.55. Gef. N 15.47.

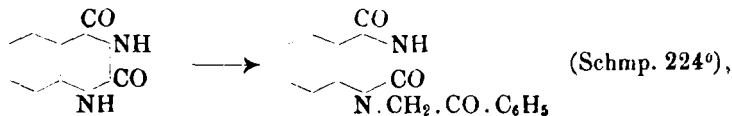
Hiernach glaube ich den Beweis geliefert zu haben, dass ich reine *p*-Methylaminobenzoësäure in Händen gehabt habe, und dass ihr der von mir angegebene Schmelzpunkt zukommt, der allerdings, wie eingangs bereits hervorgehoben wurde, für ein Derivat der *p*-Aminobenzoësäure auffallend niedrig erscheint.

214. Franz Kunckell: Ueber einige Derivate des 2.4-Diketotetrahydrochinazolins.

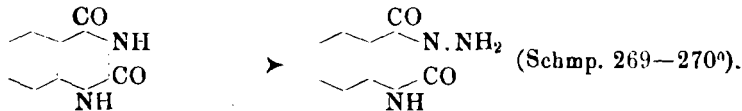
[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock]

Schon mehrere Semester arbeite ich über Derivate des 2.4-Diketotetrahydrochinazolins. Das Ketochinazolin stelle ich nach Griess¹⁾ durch Zusammenschmelzen von Harnstoff und Anthranilsäure her.

Durch Einwirkung von Bromacetophenon auf das Kaliumsalz des Ketohydrochinazolins (oder auch Benzoylenharnstoff genannt) in alkoholischer Lösung gelangte ich zum 1-Phenacyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin,



und durch Reaction von Hydrazinhydrat mit 2.4-Diketotetrahydrochinazolin erhielt ich das 3-Amino-2.4 diketo-tetrahydrochinazolin,



¹⁾ Diese Berichte 2, 416 [1869].

Ferner habe ich den Benzoylharnstoff nitriert, das Nitroderivat reducirt und von diesem Aminoprodukt einige charakteristische Verbindungen hergestellt.

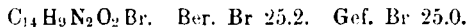
Ueber die kurz angedeuteten Substanzen werde ich an dieser Stelle bald Bericht erstatten.

Im Anschluss an vorgenannte Arbeit habe ich auch Phenyl- und Tolyl-Ketochinazoline hergestellt und untersuche augenblicklich diese Producte eingehend.

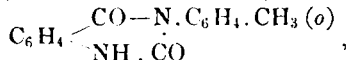
Heute erst kommt mir die von Pawlewski¹⁾ vor einiger Zeit an dieser Stelle gegebene Mittheilung über Ketochinazolinderivate zu Gesicht. Ich berichte, um mir ein Weiterarbeiten auf diesem Gebiete zu sichern, kurz über die von mir erhaltenen Substanzen.

Das 3-Phenyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin, das schon von Pawlewski hergestellt ist, erhielt ich auf die von jenem angegebene Weise aus Monophenylharnstoff und Anthranilsäure durch Erhitzen im Oelbade auf 180°. Aus 50 g Monophenylharnstoff erhielt ich 20 g reines Chinazolin. Zu demselben Producte gelangte ich, als ich an Stelle des Monophenylharnstoffs eine molekulare Menge Diphenylharnstoff in Arbeit nahm, jedoch war die Ausbeute hier bedeutend geringer.

Das 3-Bromphenyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin schmilzt zwischen 295--298° und krystallisirt in weissen Blättchen.



Das 3-*o*-Tolyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin,



bildete sich auf folgende Weise.

Molekulare Mengen von Anthranilsäure und Mono-*o*-tolylharnstoff wurden gut gemischt und im Oelbade erhitzt. Bei 130—135° verflüssigte sich die Masse, und bei 165° zeigte sich starkes Aufschäumen unter Entwicklung von Ammoniak und Wasserdampf. Nachdem die Ammoniakentwicklung nachgelassen hatte, wurde noch kurze Zeit auf 200° erhitzt, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrzunehmen war. Das Reactionsproduct bildete beim Herausnehmen aus dem Oelbade eine braune, flüssige Masse, nur am Boden des Gefäßes hatte sich eine geringe Menge eines weissen Pulvers abgeschieden. Letzteres wurde als 2.4-Diketo-tetrahydrochinazolin erkannt. Beim Abkühlen wurde die Reaktionsmasse zähe. Zur Beseitigung barziger Producte und nicht in Reaction getretener Anthranilsäure, sowie noch vorhandenen *o*-Tolylharnstoffs kochte ich den Rückstand mit verdünntem Alkohol aus, liess nach dem Erkalten noch einige Stunden stehen und filtrirte dann ab. Der nun bleibende Rückstand bestand fast nur aus Benzoylharnstoff und

¹⁾ Diese Berichte 38, 130 [1905].

3-*o*-Tolyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin. Um Letzteres in Lösung zu bringen, kochte ich mit Chloroform aus und erhielt beim Verdunsten des Lösungsmittels das *o*-Tolylchinazolin, aber noch in unreinem Zustande. Zur Reinigung löst man das Product in Alkohol, giebt Thierkohle hinzu und kocht einige Zeit am Rückflusskühler. Zur schnelleren Ausscheidung der gesuchten Substanz verdünnt man das alkoholische Filtrat mit Wasser, bis Trübung entsteht.

Durch 3-maliges Umkrystallisiren wurde das 3-*o*-Tolyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin in kleinen, weissen, glänzenden Blättchen erhalten, die bei 243—244° schmolzen. Aus 15 g *o*-Tolylharnstoff wurden 5.5 g erhalten. Dieses Chinazolin löst sich schwer in Aether und Benzol, leichter in Alkohol und Chloroform und sehr leicht in Natron- oder Kali-Lauge.

0.1226 g Sbst.: 11.8 ccm N (18°, 773 mm).

$C_{15}H_{12}N_2O_2$. Ber. N 11.1. Gef. N 11.3.

Genau so, wie eben angegeben, erhielt ich auch das 3-*p*-Tolyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin aus Anthranilsäure und Mono-*p*-tolylharnstoff. Auch hier muss man die Reaktionsmasse mit verdünntem Alkohol auskochen. Aus verdünntem Alkohol wurden weisse Blättchen, die bei 259—260° schmolzen, erzielt. Ausbeute 5.6 g aus 15 g *p*-Tolylharnstoff. Die Löslichkeit in den verschiedenen Solventien war die gleiche, wie die der vorstehenden *o*-Verbindung.

0.1497 g Sbst.: 14.3 ccm N (15°, 762 mm).

$C_{15}H_{12}N_2O_2$. Ber. N 11.1. Gef. N 11.2.

Da die Darstellung des 2.4 Diketotetrahydrochinazolins nach den Angaben Griess' sehr leicht gelingt, habe ich auch versucht, an Stelle von Harnstoff Guanidin mit Anthranilsäure reagieren zu lassen.

Molekulare Mengen Anthranilsäure und Guanidincarbonat wurden gemischt und im Oelbade erhitzt.

Zwischen 80° und 100° verflüssigte sich das Gemisch, und unter Aufschäumen entwichen Kohlensäure und Wasserdampf. Bei 170° schäumte das Reaktionsgemisch abermals auf und jetzt entströmten der röthlich-braun gefärbten Flüssigkeit Ammoniak und Wasserdampf. Nachdem die Ammoniakentwicklung nachgelassen hatte, wurde die Temperatur auf 200° gesteigert und das Erhitzen noch so lange fortgesetzt, bis kein Ammoniak mehr wahrzunehmen war. Zur Reinigung wurde das Condensationsproduct mit verdünntem Alkohol ausgekocht, nach dem Erkalten filtrirt, der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten weisse, voluminöse Flocken aus, die mehrmals in Wasser und zuletzt in Alkohol gelöst wurden.

Die so erhaltene, weisse Substanz schmilzt oberhalb 230° und lässt sich sublimiren. Sie löst sich schwer in Wasser und Alkohol, leichter in warmer Kalilauge; aus einer alkalischen Lösung fällt nach Einleiten von Kohlensäure der Körper wieder aus:

0.1195 g Sbst.: 27.3 ccm N (16°, 763 mm).

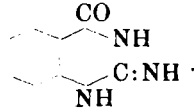
$C_8H_7N_3O$. Ber. N 26.1. Gef. N 26.7.

Die Stickstoffbestimmung der sublimirten Substanz gab zu wenig Stickstoff.

0.1216 g Sbst.: 26.0 ccm N (13°, 762 mm).

Gef. N 25.3.

Es scheint auf diese Weise ein 2-Imino-4-keto-tetrahydrochinazolin entstanden zu sein, wie dies schon von Griess¹⁾ auf andere Weise erhalten, jedoch nicht näher beschrieben wurde.



Hr. cand. chem. Lederer ist mit der eingehenderen Untersuchung angeführter Substanzen beschäftigt, und ich möchte bitten, mir die weitere Bearbeitung genannter Verbindungen überlassen zu wollen.

Rostock, den 9. März 1905.

215. O. Kühling und Franz Falk: Ueber Lactambildung aus γ -Lactonen und die Festigkeit des Pyrrolidonkerns.

(Eingegangen am 8. März 1905.)

Bekanntlich wirkt Ammoniak auf γ -Lactone in verschiedener Weise ein; eine Anzahl von diesen wird in unbeständige Oxysäureamide verwandelt, welche leicht wieder in die Componenten zerfallen, andere γ -Lactone bilden dagegen mit Ammoniak wesentlich beständigere Lactame, ringförmig gebundene Säureimide, deren Entstehung wohl unter intermediärer Bildung von Oxysäureamiden und Wasserabspaltung aus den Letzteren zu denken ist. Nach Hans Meyer²⁾ ist das Verhalten des eventuell nur intermediär entstehenden Oxysäureamids abhängig von dem Charakter seiner alkoholischen Hydroxylgruppe. Ist Letztere tertiär oder secundär und zugleich Bestandtheil des Restes eines ungesättigten Alkohols, entspricht sie also

den Formelbildern $.C.C \begin{array}{l} \diagup C \\ \diagdown C \\ \text{OH} \end{array}$, $.C.C \begin{array}{l} \diagup C \\ \diagdown C \\ \text{OH} \end{array}$, bzw. $.C:C \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown OH \end{array}$, so

tritt Wasserabspaltung unter Lactambildung ein, Letztere bleibt dagegen

¹⁾ Diese Berichte 13, 977 [1880].

²⁾ Monatsh. für Chem. 20, 732 [1899].