





sättigt die farblose Lösung mit Kali und schüttelt mit Aether aus; er hinterlässt beim Verdunsten etwa 0.08 g Dihydrochinazolin als Oel, welches beim Anregen sofort krystallinisch erstarrt. Bei anderen Versuchen wurden aus 0.5 g resp. 0.20 g Chlorbase 0.08 g resp. 0.05 g Dihydrobase erhalten. Die Ausbeute betrug also im Durchschnitt nur 25 pCt. der Theorie.

## II. Reduction des 1.4-Dichlor-chinazolins.

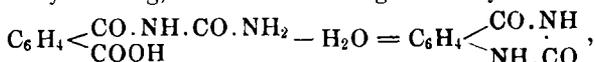
Das zur *Darstellung* dieser Dichlorbase<sup>1)</sup> nöthige 1.4-Dioxychinazolin (= *o*-Benzoylenharnstoff) bereitet man sich am bequemsten wie folgt:

30 g Anthranilsäure werden in 150 ccm lauem Wasser gelöst, mit 13 g Kaliumcyanat versetzt und auf dem Wasserbade völlig zur Trockne gebracht. Die hinterbliebene Salzkruste besteht aus dem Kaliumsalz (A) der *o*-Uramino-benzoësäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Zur Isolirung der Letzteren wurde ein Theil des Salzes in heissem Wasser mit Thierkohle entfärbt und dann mit verdünnter Salzsäure versetzt, worauf sich die genannte Säure beim Erkalten als feines Krystallpulver abschied.

0.1696 g Subst.: 23.1 ccm N (22°, 760 mm).

$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3$ . Ber. N 15.55. Gef. N 15.52.

Zur Anhydrisirung, d. h. Ueberführung in Dioxychinazolin,



braucht man das rohe Salz (A) nur mit etwa 140 ccm 20-procentiger Salzsäure zu lösen, auf dem Wasserbade einzutrocknen, den Rückstand mit heissem Wasser aufzuschlämmen und abzufiltriren; dabei bleiben etwa 16.5 g Dioxychinazolin auf dem Filter zurück.

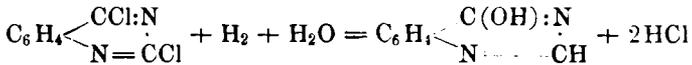
Um daraus Dichlorchinazolin zu gewinnen, ist es nicht erforderlich, die Dioxybase mit Phosphor-Pentachlorid und -Trichlorid einzuschliessen und auf 150—160° zu erhitzen, wie Abt vorschreibt: es genügt vielmehr, 6.5 g Dioxychinazolin mit 16 g Phosphorpentachlorid und 20 ccm Phosphoroxychlorid lediglich am Rückflusskühler zu kochen, wobei nach etwa 1/2 Stunde Lösung eintritt. Dann kocht man bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung noch etwa 1 Stunde lang, giesst die Lösung nach dem Erkalten auf Eis, wobei eine ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse ausfällt; sie wird schnell abfiltrirt und mit Aether geschüttelt, der die Dichlorbase aufnimmt. Die Aetherschicht wird mit Chlorkalium über Nacht getrocknet und lässt beim Verdunsten den Dichlorkörper zurück, den man zweckmässig durch Destillation im Vacuum reinigt.

<sup>1)</sup> Abt, Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 150 (Beilstein, Bd. IV, 895).

Die Reduction wurde auf verschiedenen Wegen versucht:

1. *Rauchende Jodwasserstoffsäure* (5 ccm) und 1 g Dichlorbase nebst 0.5 g *Jodphosphonium* erhitzt man, da bei 0° keine wesentliche Einwirkung zu beobachten ist, auf 50—60°, wobei sich der braune Brei hellviolett färbt: nach Zusatz von 5 ccm Wasser werden die Krystalle abfiltrirt; sie erwiesen sich als das Jodhydrat des 4-Oxychinazolins, da aus ihnen durch Eindampfen mit Ammoniak die genannte Base vom Schmp. 214—214.5° resultirte. Die Identität wurde durch eine Mischprobe mit einer nach Niementowski bereiteten Probe sichergestellt.

Die Reaction ist also nach der Gleichung



verlaufen, d. h. analog den am 4- resp. am 2-Chlorchinazolin unter gleichen Bedingungen beobachteten Reactionen, insofern auch in diesen Basen das Halogen bei 4 durch OH, das bei 2 durch H ersetzt wird.

2. *Jodwasserstoff-Eisessig* (12 ccm) wurde mit 0.6 g Dichlorbase bis zur Lösung erst gelinde, dann stärker erwärmt, die tiefbraune Färbung nach Zusatz einiger Tropfen Wasser mit *Jodphosphonium* weggenommen, das Ganze auf dem Wasserbade eingedampft, mit wenig Wasser übergossen, vom Ungelösten abfiltrirt und das Filtrat nach dem Uebersättigen mit Kali ausgeäthert. Der Aether hinterliess beim Verdunsten etwa 0.15 g Dihydrochinazolin. Bei einem ähnlichen Versuche betrug die Ausbeute ca. 0.1 g aus 0.3 g Dichlorbase, d. h. im Mittel nur 43 pCt. der Theorie.

---

**610. Franz Feist und Erich Baum: Ueber Bromderivate der  $\gamma$ -Pyrone und die Haftfestigkeit der Halogene an  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyrone.**

(Eingegangen am 21. October 1905.)

Die directe Substitution der Kernwasserstoffatome durch Halogene (speciell Brom) ist bei den  $\alpha$ -Pyrone (Cumalinderivaten) ausserordentlich viel leichter durchführbar als bei den  $\gamma$ -Pyrone. Jene sind, als ungesättigte  $\delta$ -Lactone, rein alicyclische Verbindungen; sie lassen sich schon durch verdünntes Brom glatt in ihre Monobromderivate überführen und unterscheiden sich von ungesättigten aliphatischen Verbindungen nur insofern, als sie das Brom nicht auch addiren. So sind