

und destilliert das Lösungsmittel ab. Die Säure scheidet sich in weißen, fettig glänzenden Blättchen aus; sie zeigen sogleich den Schmp. 52° , sind also vollkommen rein (Fittig und Wolf: 51.7°).

Die Ausbeute beträgt $15\text{ g} = 58\%$ der Theorie. Daß bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Magnesiumhalogenverbindungen allerlei Nebenreaktionen statthaben, ist von Schröter¹⁾ gezeigt worden.

Wir sind mit der Ausführung von Synthesen mit Brom-styrol, Vinylbromid, Crotyljodid usw. beschäftigt und bitten, uns dies Gebiet für kurze Zeit überlassen zu wollen.

Basel, Universitäts-Laboratorium.

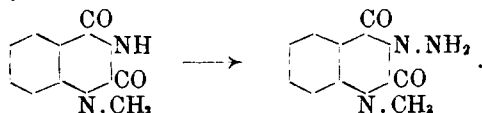
197. Franz Kunckell: Über die Konstitution des 3-Amino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolins und einige Derivate desselben.

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 12. April 1910.)

Daß bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2.4-Diketo-tetrahydrochinazolin²⁾ die in 3 stehende Imidgruppe durch $:N.NH_2$ ersetzt wird, habe ich nach zwei Methoden bewiesen. Einmal mit Hilfe des 1-Methyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolins (= α -Methyl-benzoylenharnstoff) und zweitens durch Einwirkenlassen von Hydrazinhydrat auf 3-Phenyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin.

Nach der ersten Methode erhitze ich 6 g (α -) oder 1-Methyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin (nach Abt³⁾ hergestellt) mit 10 g 50-prozentiger Hydrazinhydratlösung im geschlossenen Rohr auf 160° . Nach zehn Stunden unterbrach ich die Reaktion. Der α -Methyl-benzoylenharnstoff war jetzt vollkommen in Lösung gegangen. Beim Öffnen des Rohres machte sich wieder ein starker Geruch nach Ammoniak bemerkbar. Nach der schon angegebenen Methode entfernte ich das Ammoniak wieder durch Absaugen, wobei sich nach kurzer Zeit kleine, weiße Nadeln abschieden. Diese wurden abfiltriert, auf einem Tonteller erwärmt (auf ungefähr 80° zur Entfernung von Spuren noch anhaftenden Ammoniaks) und dann einige Male aus Alkohol umkrystallisiert.



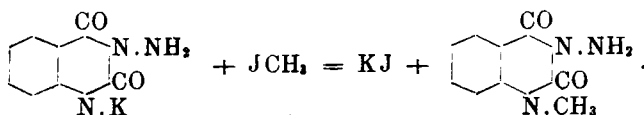
¹⁾ Schröter, diese Berichte **36**, 3005 [1903].

²⁾ vgl. diese Berichte **43**, 1021 [1910].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **39**, 140.

Auch dieses 3-Amino-1-methyl-2,4-diketo-tetrahydrochinazolin ist mit ammoniakalischen Wasserdämpfen flüchtig; es sublimiert leicht unzersetzt und ist sehr beständig. Mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 160—170° erhitzt, wird es nicht verändert. Behandelt man es mit 20-proz. Natronlauge in gleicher Weise, so wird die Amidogruppe abgespalten. In den übrigen Reaktionen weicht es etwas von dem 3-Amino-benzoylenharnstoff ab. So reduziert es weder Fehlingsche Lösung noch Platinchlorid. Schon Curtius und Jay¹⁾ erwähnen in einer Abhandlung über Hydrazinderivate das geringe Reduktionsvermögen vieler höherer Hydrazinverbindungen; auch E. Fischer gibt derartige Substanzen an. Er führt es auf die Schwerlöslichkeit der betreffenden Derivate zurück. Das 1-Methyl-3-amino-2,4-diketo-tetrahydrochinazolin schmilzt bei 165°. Die weißen Nadeln lösen sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol. In verdünnten Säuren, wie in Alkalien lösen sie sich beim Kochen und fallen beim Erkalten unverändert wieder aus.

Dieselbe Substanz entsteht auch durch Erhitzen von 3-Amino-2,4-diketo-tetrahydrochinazolin-kalium mit Jodmethyl in Holzgeist gelöst. Man muß zu dieser Umsetzung 4 Stunden auf 100° im Rohr erhitzen. Nach dem Erkalten filtriert man das Jodkalium ab und versetzt das Filtrat mit Äther. Die sich hierbei ausscheidenden Nadeln krystallisiert man aus absolutem Alkohol um und erhält so weiße Nadeln, Schmp. 165°.



0.1101 g Sbst.: 0.2269 g CO₂, 0.0490 g H₂O. — 0.1204 g Sbst.: 0.2513 g CO₂, 0.0552 g H₂O. — 0.1143 g Sbst.: 22.0 ccm N (19°, 766 mm).

C₉H₉O₂N₃. Ber. C 56.6, H 4.7, N 22.0.

Gef. » 56.3, 56.9, » 4.9, 5.0, » 22.4.

1-Methyl-3-benzalamino-2,4-diketo-tetrahydrochinazolin,
(C₉H₇O₂N₂).N:CH. C₆H₅.

Zur Charakterisierung des Hydrazins löste ich 2 g desselben in wenig Alkohol und fügte 2 g Benzaldehyd hinzu. Nach kurzem Erwärmen am Rückflußkühler goß ich das Reaktionsprodukt in eine Schale, in der sich nach dem Erkalten weiße Nadeln abschieden. Mit Äther ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, schmelzen sie bei 157°.

0.1160 g Sbst.: 15.1 ccm N (18°, 767 mm).

C₁₆H₁₃O₂N₃. Ber. N 15.0. Gef. N 15.2.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 39, 27.

1-Methyl-3-o-oxybenzal amino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin,
(C₉H₇O₂N₂).N:CH.C₆H₄.OH.

Diese bei 160° schmelzende Verbindung wurde analog wie die vorstehende mit Hilfe von Salicylaldehyd gewonnen. Sie krystallisiert in weißen, glänzenden Schuppen.

0.1071 g Sbst.: 13.5 ccm N (19°, 765 mm).

C₁₆H₁₃O₃N₃. Ber. N 14.3. Gef. N 14.6.

1-Methyl-3-acetamino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin,
(C₉H₇O₂N₂).NH.CO.CH₃,

wird durch Kochen des betreffenden Aminoderivates mit Eisessig in alkoholischer Lösung erhalten. Weiße Nadeln, die bei 140° schmelzen.

0.1528 g Sbst.: 0.3177 g CO₂, 0.0646 g H₂O.

C₁₁H₁₁O₃N₂. Ber. C 56.7, H 4.8.

Gef. » 56.6, » 4.7.

1-Methyl-3-methylamino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin,
(C₉H₇O₂N₂).NH.CH₃.

2 g der Base wurden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Jodmethyl versetzt. Nach achtstündigem Kochen am Rückflußkühler war die Reaktion beendet. Die in der Kälte ausgeschiedenen Nadeln wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 153°.

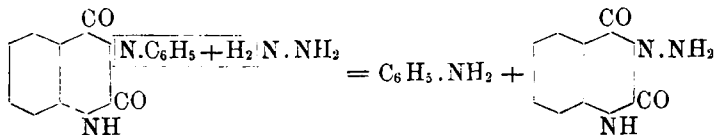
0.1341 g Sbst.: 0.2891 g CO₂, 0.0674 g H₂O.

C₁₀H₁₁O₂N₂. Ber. C 58.5, H 5.4.

Gef. » 58.8, » 5.6.

Viel bestimmter als der erste ist der zweite, hier folgende Konstitutionsbeweis des 3-Amino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolins.

Bei dem ersten Verfahren ersetzte ich das in 1 stehende Wasserstoffatom durch Methyl und erhielt auf oben angegebene Weise einen 1-Methyl-3-amino-benzoylenharnstoff. Es wurde stets Ammoniak, aber nie Methylamin abgespalten und die sich in 3 befindende Imidogruppe durch :N.NH₂ substituiert. Nach der zweiten Beweismethode ging ich von dem 3-Phenyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin aus. Aus diesem wurde durch Hydrazin das C₆H₅.N: der 3-Stellung als Anilin abgespalten und dafür :N.NH₂ eingeführt:



Bei dieser Reaktion entstanden noch 2 Nebenprodukte, auf die ich auch kurz eingehen werde.

Das zu dieser Reaktion erforderliche

3-Phenyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin

wurde durch Erhitzen eines Gemisches gleicher Moleküle Anthranilsäure und Monophenylharnstoff im Ölbad bis gegen 180° erhalten.

Die Masse verflüssigte sich bei 130—135°, dann entwichen bei 160° Ammoniak und Wasserdampf unter starkem Aufschäumen, und schließlich erstarrte die ganze Masse krystallinisch. Zum Schluß steigerte ich die Temperatur noch kurze Zeit auf 200°, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrzunehmen war. Die Kondensation war nach etwa zweistündigem Erhitzen beendet. Neben Ammoniak war auch eine geringe Menge Anilin abgespalten. Das Reaktionsprodukt bildete eine bräunlich gefärbte Krystallmasse, die zur Reinigung mit wenig verdünntem Alkohol am Rückflußkühler ausgekocht und nach völligem Erkalten filtriert wurde. Den Rückstand kochte ich, um etwa beigemengtes Diketo-tetrahydrochinazolin zu entfernen, mit Wasser aus, worin letzteres, wenn auch schwer, löslich ist. Das in Wasser nahezu unlösliche 3-Phenyl-diketo-tetrahydrochinazolin wurde in heißem Alkohol gelöst, die Lösung durch Auskochen mit Tierkohle entfärbt und filtriert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren war die Substanz rein. Schmp. 278—280°. Aus 50 g Monophenylharnstoff erhielt ich 20 g des gewünschten 3-Phenyl-benzoylenharnstoffs.

Dieser Körper¹⁾ wurde schon früher von Paal²⁾ durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in in Alkohol suspendierte *o*-Phenylureido-benzoesäure und von Paal und Commerell³⁾ durch Erwärmen von 3-Phenyl-keto-tetrahydrochinazolin mit Permanganatlösung erhalten.

18.8 g Phenyl-diketo-tetrahydrochinazolin wurden mit 20 g 50-prozentiger Hydrazinhydratlösung 12 Stunden im Einschmelzrohr auf 170—190° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand nach der Reaktion aus einer zweiseichtigen Flüssigkeit, die obere Schicht war gelbbraun gefärbt, während die untere wasserhell aussah. Beide Schichten durchsetzten schmutzig-weiße Krystallnadeln, die sich auch über der Flüssigkeit an der Rohrwandung befanden. Beim Öffnen des Rohres bemerkte ich Ammoniak. Ich spülte den Rohrinhalt mit wenig Wasser heraus und goß die Flüssigkeit von den Krystallen ab. Nach dem Trocknen kochte ich die Krystalle längere Zeit am Rückflußkühler mit Benzol, um sie von dem weiter unten beschriebenen Körper zu befreien, und krystallisierte sie aus Alkohol um. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol besaßen sie den Schmp. 290—291°. Ausbeute 2.5 g. Die Analysen, die Löslichkeit, der Schmelzpunkt und die chemischen Reaktionen dieser Substanz ließen sie als 3-Amino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin erkennen.

¹⁾ Diese Berichte **30**, 1687 [1898] (Herbert N. McCoy).

²⁾ Diese Berichte **27**, 978 [1894]. ³⁾ Diese Berichte **27**, 1868 [1894].

Die von den Krystallen (des Robrinhalts) abgegossene Flüssigkeit schüttelte ich dreimal mit Äther aus. Die ätherische Lösung dampfte ich ein und nahm den Rückstand, der neben einem Öle einen festen Körper enthielt, mit Benzol auf, wobei das Öl gelöst wurde, während der feste Körper zurückblieb. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieben 8 g Anilin. Durch Eindampfen der mit Äther extrahierten Flüssigkeit bekam ich noch mehr von dem festen Körper, Den so erhaltenen Krystallbrei preßte ich auf Ton ab und erhielt jetzt ein weißes, krystallinisches Pulver; es schmolz zwischen 101—135°. Diese Substanz kochte ich mit Benzol am Rückflußkühler aus. Der größte Teil ging in Lösung, und aus der filtrierten Lösung schieden sich kleine, weiße Nadelchen ab, die bei 120—122° schmelzen. Diese Verbindung löst sich in Äther und Benzol, schwerer in heißem Wasser, leicht in Alkohol und verdünnter Kalilauge. Beim Erhitzen mit Lauge entweicht kein Ammoniak.

Es hat sich hier das von Finger¹⁾ dargestellte *o*-Amino-benzhydrazid, $H_2N.(1)C_6H_4.(2)CO.NH.NH_2$, gebildet, für das dieser Autor den Schmp. 121° angibt.

0.1220 g Sbst.: 29.4 ccm N (18°, 766 mm). — 0.1025 g Sbst.: 24.1 ccm N (14°, 766 mm).

$C_7H_9ON_3$. Ber. N 27.8. Gef. N 28.1, 27.9.

Den Rückstand, der beim Auskochen mit Benzol nicht in Lösung ging, löste ich in heißem Alkohol; beim Erkalten schieden sich dicke Nadeln²⁾ aus, die bei 208—209° schmolzen.

0.0998 g Sbst.: 0.1613 g CO_2 , 0.0222 g H_2O . — 0.1199 g Sbst.: 35.3 ccm N (13°, 766 mm).

Gef. C 44.0, H 2.5, N 35.1.

Da das auf diese Weise gewonnene Amino-2.4-diketotetrahydrochinazolin unter Abspaltung von Anilin entstanden ist, ist einwandfrei bewiesen, daß das von mir hergestellte Produkt das 3-Amino-2.4-diketotetrahydrochinazolin sein muß. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Rostock, den 11. April 1910.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 48, 92—94.

²⁾ Die genaue Zusammensetzung resp. die Konstitution dieser Substanz konnte ich vorläufig noch nicht. Die Ausbeute ist sehr gering. Kunckell.