

Kohlenwasserstoffe	Sdp. bei ca. 760 mm	Sdp. bei ca. 760 mm	Silicium-kohlenwasserstoffe
$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$	106.0°	113.0°	$(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_3$
$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$	168.2°	171.6°	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$	189.0°	198.0°	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$	221.0°	238.3°	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$

Bemerkenswert ist die relativ geringe Siedepunktserhöhung, welche die Substitution des quartären Kohlenstoffatoms im tertiären Butylbenzol durch Si bewirkt, im Vergleich mit der ziemlich großen Siedepunktdifferenz bei den entsprechenden Triäthyl-Derivaten.

Bei anderer Gelegenheit will ich die Resultate der optischen Untersuchung dieser Verbindungen mitteilen. Auch studiere ich jetzt die Einwirkung verschiedener Reagenzien (Halogene, Schwefelsäure und Salpetersäure) auf $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Hierüber werde ich bald berichten.

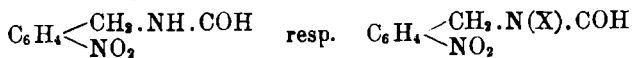
Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium, Februar 1912.

94. S. Gabriel: Reduktion von Acylderivaten des *o*-Nitrobenzylamins.

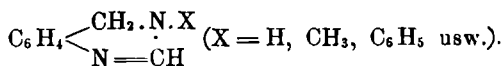
[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingeg. am 5. März 1912; vorgetr. in der Sitzung vom 11. März 1912 vom Verf.)

Die Reduktion formylierter Derivate des *o*-Nitrobenzylamins resp. der *o*-Nitrobenzylalkyl(aryl)amine,



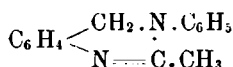
gibt statt der entsprechenden Aminoderivate die um 1 Mol. Wasser ärmeren Dihydro-chinazoline¹⁾,



Unterwirft man dagegen andere Acyl-Verbindungen der genannten Nitrobasen, welche nicht Formyl, sondern z. B. Acetyl oder Benzoyl

¹⁾ C. Paal und M. Busch, B. **22**, 2683 [1889]; C. Paal und Fr. Kruke, B. **23**, 2634 [1890]; **24**, 3049 [1891]; S. Gabriel und R. Jansen, B. **23**, 2807 [1890]; **24**, 3091 [1891].

enthalten, der Reduktion, so kann, wie O. Widman¹⁾ am Beispiel des *o*-Nitrobenzyl-acetanilids, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, gezeigt hat, das zunächst gebildete normale Aminoderivat $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ von der anwesenden Salzsäure in drei verschiedene Produkte verwandelt werden, nämlich zu *o*-Aminobenzylanilin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, verseift, resp. zu [*o*-Acetamino-benzyl]-anilin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, umgelagert, resp. zu Methyl-phenyl-dihydrochinazolin,



anhydriert werden.

Im Anschluß hieran war zu prüfen, wie sich solche acylierten *o*-Nitro-benzylamine verhalten, die im Gegensatz zu den bereits untersuchten nicht von einbasischen, sondern von zweibasischen Säuren stammen und statt beider Amidwasserstoffe des *o*-Nitrobenzylamins einen zweiwertigen Acylrest $-\text{CO} \cdot \text{X}^{\text{II}} \cdot \text{CO}-$ enthalten.

Zwei hierher gehörige Verbindungen sind bekannt, das Succinyl- und das Phthalylderivat, welche mit Leichtigkeit aus Succimid- resp. Phthalimidkalium und *o*-Nitrobenzylchlorid bereitet werden können.

Wie die nachstehenden Versuche erkennen lassen, schließen sich diese Säurederivate den Formylverbindungen insofern an, als sie bei der Reduktion statt der entsprechenden Aminokörper die um 1 Mol. Wasser ärmeren Dihydrochinazolin-Derivate ergaben. Diese und einige ihrer Umsetzungen sind im Folgenden beschrieben.

I. Reduktion des *o*-Nitro-benzyl-succinimids, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CO})_2 \text{C}_2\text{H}_4$.

o-Nitro-benzyl-succinimid wurde unter Anlehnung an die von Beck²⁾ gegebene Vorschrift durch 12-stündiges Kochen von 5 g Succinimid in 50 ccm Alkohol und einer Lösung von 1.2 g Natrium in 25 ccm Alkohol unter Zusatz von 8.5 g *o*-Nitrobenzylchlorid in Blättern vom Schmp. 130° bereitet. Die Ausbeute betrug nur 5 g = 42 % der Theorie. Ein Versuch, die Ausbeute dadurch zu steigern, daß man unter Ausschluß von Alkohol trocknes Succinimidkalium innig mit *o*-Nitrobenzylchlorid mischte und 24 Stunden auf 100°³⁾ erhitzte, gab kein besseres Resultat.

Die Reduktion des Nitrokörpers läßt sich mit Zink und Salzsäure, wie mit kochender Jodwasserstoffsäure und Phosphor bezw. Jodphosphonium, sowie mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure vornehmen und liefert im wesentlichen dasselbe Produkt. Am bequemsten erschien schließlich der folgende Weg. Man übergießt 5 g gepulverten

¹⁾ J. pr. [2] 47, 343 [1893].

²⁾ J. pr. [2] 47, 398 [1893].

³⁾ Bei 130° tritt heftige Reaktion unter Verkohlung ein.

Nitrokörper und 15 g krystallisiertes Zinnchlorür mit 20 cem rauchender Salzsäure; beim Durchschütteln tritt lebhaftere Erwärmung und völlige Lösung ein, aus der sich allmählich ein Zinndoppelsalz als farbloses Krystallpulver abscheidet (5.5 g), das man nach einigen Stunden absaugt und aus etwa 15 Tln. kochender 10-proz. Salzsäure in schön ausgebildeten, oktaederähnlichen Krystallen erhält. (Analyse s. u.).

Zur Isolierung der Base und zur Lösung des Zinns verreibt man das Salz mit Schwefelammonium, wobei die Base (2 g) zurückbleibt.

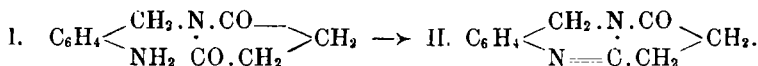
Aus viel kochendem Wasser schießt sie in seidenglänzenden, langen Nadeln an (1.2 g), welche bei 183—184° zu einer tiefrotbraunen Flüssigkeit schmelzen. Der Analyse zufolge:

0.1419 g Subst.: 0.3670 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

C₁₁H₁₀N₂O. Ber. C 70.98, H 5.38.

Gef. » 70.53, » 5.44,

ist nicht das der Nitroverbindung entsprechende Aminoderivat (I) entstanden, sondern eine um 1 Mol. Wasser ärmere Substanz, für welche sich ungewungen die Konstitutionsformel II ergibt:



[Oxo-trimethylen]-dihydro-chinazolin.

Die Base ist unzersetzt im Vakuum destillierbar, löst sich leicht in sehr verdünnter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch überschüssige Salzsäure als Chlorhydrat gefällt.

Sie gibt ein reifarbenes Platindoppelsalz in salmiakähnlichen Kryställchen, ein Golddoppelsalz in Blättchen und Nadelchen und ein krystallinisches Chromat. Diese Salze sind schwer löslich. Mit Zinntetrachlorid wird das bereits oben erwähnte Stannidoppelsalz in zugespitzten Blättchen gefällt, dessen Analyse auf die Formel (C₁₁H₁₀N₂O)₂, H₂SnCl₆ hindeutet:

0.2702 g Subst.: 0.3200 g AgCl.

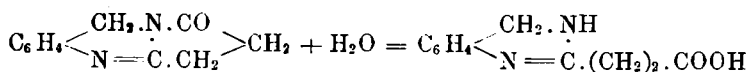
(C₁₁H₁₀N₂O)₂H₂SnCl₆. Ber. Cl 30.17. Gef. Cl 29.27.

Das Jodhydrat, C₁₁H₁₀N₂O, HJ, schießt aus siedendem Alkohol in feinen Nadelchen an:

0.2095 g Subst.: 0.1558 g AgJ.

C₁₁H₁₁N₂OJ. Ber. J 40.44. Gef. J 40.10.

Die neue Base löst sich beim Erwärmen mit Alkali oder Baryt allmählich auf; da hierbei eine Substanz von gleichzeitig basischen und sauren Eigenschaften entsteht, ist der Vorgang im Sinne der Gleichung:



[Dihydro-chinazolin]-propionsäure aufzufassen.

Zu ihrer Gewinnung kocht man die Base $C_{11}H_{10}N_2O$ (1.5 g) mit 30 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Barytlösung bis zur Lösung; die heiß filtrierte Flüssigkeit geseht beim Erkalten zu einem Brei von glänzenden, dünnen, meist vierseitigen Blättchen eines Bariumsalses, das man absaugt, in heißem Wasser löst und durch Kohlensäure von Baryt befreit. Das Filtrat wird verdunstet, der dabei verbliebene Rückstand in ca. 4 ccm heißem Wasser gelöst; beim Erkalten scheiden sich allmählich rhombische, fast quadratische Täfelchen ab, die sich leicht in Ammoniak wie in Säuren lösen, von etwa 205° ab rötlich werden und bei 221 — 223° unter Aufschäumen zu einer braunroten Flüssigkeit schmelzen. Die Analyse deutet mit genügender Annäherung auf obige Dihydrochinazolin-propionsäure:

0.1506 g Subst.: 0.3538 g CO_2 , 0.0818 g H_2O .

$C_{11}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 64.71, H 5.88.

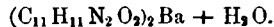
Gef. » 64.07, » 6.04.

Das Chlorhydrat der Säure $C_{11}H_{12}N_2O_2$, HCl krystallisiert aus heißem, absolutem Alkohol in Schuppen, welche um 200 — 202° zusammensintern und gegen 240° zu einer schwarzen Masse werden.

0.1359 g Subst.: 0.0812 g AgCl.

$C_{11}H_{13}N_2O_2Cl$. Ber. Cl 14.76. Gef. Cl 14.78.

Das oben erwähnte Bariumsals hat anscheinend die Formel:



Die bei 100° getrocknete Substanz ergab:

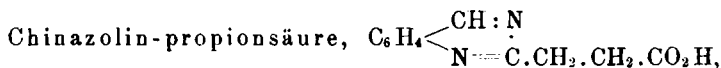
0.3504 g Subst.: 0.1447 g $BaSO_4$. — 0.6572 g Subst. verloren bei 140° : 0.0288 g¹⁾.

$(C_{11}H_{11}N_2O_2)_2Ba + H_2O$. Ber. Ba 24.42, H_2O 3.21.

Gef. » 24.31, » 4.38.

Durch Destillation im Vakuum geht die Säure unter Verlust von Wasser in die Base $C_{11}H_{10}N_2O$ zurück.

In Übereinstimmung mit der angenommenen Konstitution der Säure als Dihydrochinazolin-Derivat steht ihr Verhalten bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid: wie nämlich das Dihydrochinazolin unter diesen Umständen ein Molekül Wasserstoff abgibt und Chinazolin liefert²⁾, so bildet sich auf gleichem Wege



und zwar wie folgt: 1.5 g Oxotrimethylen-dihydrochinazolin werden in 15 ccm Wasser und 3 ccm 33-prozentiger Kalilauge durch Erhitzen

¹⁾ Dabei partielle Zersetzung; die Substanz wird gelb und löst sich nicht mehr vollständig in heißem Wasser. Damit hängt der zu hohe Wert für Wasser zusammen.

²⁾ S. Gabriel, B. 36, 44 [1903].

auf dem Wasserbade gelöst und dann mit gepulvertem Kaliumferri-
cyanid so lange versetzt, bis dessen Färbung nicht mehr verschwin-
det, wozu etwa 5 g verbraucht werden. Dann verdünnt man auf
etwa 100 ccm mit Wasser und übersättigt mit Essigsäure; es fällt
ein Krystallpulver (ca. 1.2 g) aus, das man abfiltriert und zur Reini-
gung in Ammoniak löst. Aus der mit etwas Tierkohle geklärten,
heißen Lösung scheidet sich nach dem Ansäuern mit Essigsäure die
neue Säure in zarten Nadelchen beim Erkalten ab (0.8 g). Sie ver-
färbt sich von ca. 200° ab und schmilzt bei 215—217° zu einer
dunklen Flüssigkeit. Die Analyse ergab:

0.1447 g Sbst.: 0.3454 g CO₂, 0.0644 g H₂O.

C₁₁H₁₀N₂O₂. Ber. C 65.34, H 4.95.

Gef. » 65.09, » 4.95.

Die Substanz ist in Alkalien und verdünnter Salzsäure leicht
löslich.

II. Reduktion des [*o*-Nitro-benzyl]-phthalimids.

Während die genannte Nitroverbindung durch Zinn und Salz-
säure allein, offenbar infolge ihrer Unlöslichkeit, nicht angegriffen
wird¹⁾, gelingt eine Reduktion leicht unter Anwendung von Eisessig
als Lösungsmittel.

Man gibt zu einer Auflösung von 10 g *o*-Nitrobenzylphthalimid
in 200 ccm kochendheißem Eisessig allmählich eine Lösung von 30 g
krystallisiertem Zinnchlorür in 30 ccm rauchender Salzsäure; das Ge-
misch schäumt jedesmal auf und färbt sich gelb; nach wenigen Mi-
nuten senkt sich ein Zinndoppelsalz als citronengelbes Krystall-
pulver zu Boden, das man nach einigen Stunden abfiltriert (ca.
10 g).

Zur Isolierung der Base wird das Zinnsalz mit 100 ccm wäß-
rigem Schwefelammonium innig verrieben, die Sulfostannatlösung ab-
filtriert und die auf dem Filter verbliebene, gelbliche, pulverig-krystal-
linische Base (6 g) mit Wasser gewaschen. Sie ist fast völlig zinn-
frei und für die später beschriebenen Umsetzungen genügend rein.

Zur Analyse wurde sie im Vakuum destilliert und aus siedendem
Alkohol umkrystallisiert, aus dem sie in zarten, gelblichen Nadelchen
vom Schmp. 182—183° anschoß.

Auch diese Substanz ist, wie die Analyse zeigte,

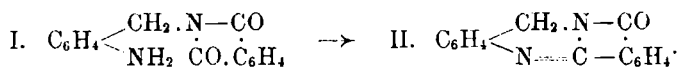
0.1601 g Sbst.: 0.4514 g CO₂, 0.0626 g H₂O.

C₁₃H₁₀N₂O. Ber. C 76.76, H 4.27.

Gef. » 76.90, » 4.35,

¹⁾ B. 23, 343 [1890].

nicht die dem angewandten Nitrokörper entsprechende Aminoverbindung (I), $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$, sondern sie enthält ein Molekül Wasser weniger, wonach sich ungezwungen die Formel II ergibt:



o-Benzoylen-dihydro-chinazolin.

Die Base löst sich in heißer, sehr verdünnter Salzsäure; die Lösung gibt mit überschüssiger Säure eine Fällung des Chlorhydrats.

Das oben erwähnte Stannisalze, $(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2, \text{H}_2\text{SnCl}_6$, citronengelbe, gezahnte Krystalle, ergab bei der Analyse:

0.2201 g Sbst.: 0.3600 g CO_2 , 0.0568 g H_2O . — 0.2214 g Sbst.: 0.2389 g Cl.

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{SnCl}_6$. Ber. C 44.80, H 2.74, Cl 26.56.

Gef. » 44.61, » 2.87, » 26.68.

Auch diese Base geht gleich der entsprechenden, aus der Succinylverbindung gewonnenen $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (s. S. 715) beim Erwärmen mit Alkali oder Baryt unter Aufnahme von Wasser in eine gleichzeitig saure und basische Substanz über. Man digeriert zu dem Ende das Benzoylenprodukt (0.8 g) mit 7 ccm Wasser und 3 ccm 33-proz. Kalilauge bis zur Lösung, verdünnt sie auf ca. 30 ccm und gibt in der Kälte Salzsäure hinzu, worauf sich in schifförmigen Blättchen resp. Krystalldrüsen ein Chlorhydrat abscheidet; dies wird abgesogen, zur Reinigung in verdünntem Ammoniak gelöst und aus der filtrierten Lösung durch Salzsäure in schönen, derben Nadeln wieder abgeschieden, die sich von etwa 220° ab allmählich zersetzen:

0.2417 g Sbst.: 0.1183 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2, \text{HCl}$. Ber. Cl 12.30. Gef. Cl 12.11.

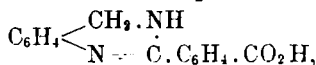
Zur Gewinnung des Bariumsalses, das anscheinend $2\text{H}_2\text{O}$ enthält, kocht man die Benzoylenverbindung (1 g) mit 10 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Barytlösung und 60 ccm Wasser bis zur Lösung, wonach beim Erkalten aus dem Filtrat seidenglänzende Nadeln ausfallen.

0.2995 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.1015 g BaSO_4 .

$(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 20.30. Gef. Ba 19.96.

Die dem vorbeschriebenen Chlorhydrat und Bariumsals zugrunde liegende Säure ist also offenbar

[Dihydro-chinazolin]-benzoesäure,

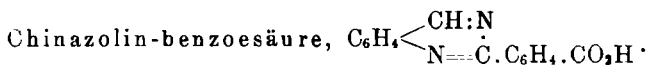


die durch Aufspaltung unter Einlagerung von H_2O aus dem Benzoylenkörper hervorgegangen ist. Sie selber ist bisher nicht isoliert worden,

weil sie sehr leicht unter Wasserabgabe in den Benzoylenkörper zurückgeht: Wenn man z. B. die heiße Lösung des Bariumsalzes mit Kohlensäure von Baryt befreit und das Filtrat eindunstet, so verbleibt ein Rückstand, der aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 182—183° anschießt, sich nicht mehr in Ammoniak löst und aus Benzoylen-dihydro-chinazolin besteht.

1. Die Oxydation der [Dihydro-chinazolin]-benzoesäure

verläuft in erwarteter Weise: Wird eine Lösung der Säure durch Erwärmen von 1 g Benzoylen-dihydro-chinazolin mit 10 ccm Wasser und 3 ccm 33-proz. Kalilauge hergestellt, mit ca. 3 g Ferricyankalium versetzt, auf ca. 50 ccm mit heißem Wasser verdünnt und dann mit Essigsäure übersättigt, so scheidet sich eine krystallinische Fällung (0.9 g) ab. Sie besteht aus



0.1540 g Subst.: 0.4052 g CO₂, 0.0597 g H₂O.

C₁₅H₁₀N₂O₂. Ber. C 72.00, H 4.00.

Gef. » 71.76, » 4.31.

Die Säure krystallisiert aus 5 ccm Eisessig in farblosen, glasglänzenden, flachen Nadeln und Tafeln, schmilzt bei 208—209° zu einer rötlich-gelben Flüssigkeit und löst sich leicht in Ammoniak und Salzsäure. Ihre salzsaure Lösung gibt, mit Kaliumbichromat erwärmt, eine Trübung, die bald krystallinisch-körnig wird.

2. Weitere Reduktion des Benzoylen-dihydro-chinazolins

führt zu einem sauerstofffreien Körper; man kann sie entweder in der Weise vornehmen, daß man das oben beschriebene gelbe Zinn-doppelsalz, (C₁₅H₁₀N₂O)₂, H₂SnCl₆, mit Zinn und Salzsäure erhitzt, oder bequemer, indem man das *o*-Nitrobenzyl-phthalimid selber der Einwirkung von Zinn und Salzsäure wie folgt unterwirft.

17 g Nitroverbindung in 340 ccm heißem Eisessig werden mit 70 ccm rauchender Salzsäure und Zinngranalien auf das Wasserbad gestellt; bald beginnt die Abscheidung des gelben Stannidoppelsalzes, das aber nach etwa 1/2-stündigem Erwärmen wieder in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten derselben scheidet sich ein Stannosalz, gelblich-krystallinisch (14 g), aus, das man absaugt, in ca. 400 ccm kochendem Wasser löst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Das Filtrat vom Schwefelzinn liefert eingedampft 8 g eines Chlorhydrats. Aus seiner Lösung in 150 ccm Wasser wird durch Kalilauge eine Base (6 g) niedergeschlagen, die man aus ca. 250 ccm 50-proz. Alkohol umkrystallisiert (3.4 g). Nach wiederholtem Umkrystal-

lisieren stellt sie schwachgelbliche rhombische Tafeln dar, die man für die Analyse im Vakuum trocknet, da sie bei 100° nach längerer Zeit rötlich werden. Bei 130° tritt die Rötung schneller auf, bei 155° beginnen sie zu sintern und sind bei 162—164° völlig zu einer tiefroten Flüssigkeit geschmolzen. Der Schmelzpunkt wechselt etwas mit dem Tempo des Erhitzens. Den Analysen zufolge,

0.1647 g Sbst.: 0.4912 g CO₂, 0.0814 g H₂O. — 0.1719 g Sbst.: 18.6 ccm N (20°, 753 mm).

C₁₅H₁₂N₂. Ber. C 81.83, H 5.45, N 12.73.

Gef. » 81.36, » 5.49, » 12.32,

und angesichts ihrer Entstehung aus dem Benzoylen-dihydrochinazolin, C₁₅H₁₀N₂O, kann man die Base als



bezeichnen.

Das Chlorhydrat, C₁₅H₁₂N₂,HCl, scheidet sich aus der Lösung der Base in heißer 10-proz. Salzsäure als Brei zarter Schuppen aus, die langsam von 230° an sich zersetzen.

0.2105 g Sbst.: 0.1192 g AgCl.

C₁₅H₁₂N₂Cl. Ber. Cl 13.84. Gef. Cl 14.01.

Das Chloroplatinat, (C₁₅H₁₂N₂)₂,H₂PtCl₆, fällt selbst aus sehr verdünnter Lösung als rehfarbener, krystallinischer Niederschlag aus.

(C₁₅H₁₂N₂)₂,H₂PtCl₆. Ber. Pt 22.94. Gef. Pt 22.58.

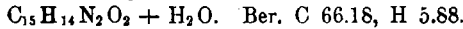
Im Vakuum ist die Base sublimierbar resp. destillierbar.

Über eine andere Bildungsweise der Base siehe weiter unten (S. 723).

3. Reduktion der [Dihydro-chinazolin]-benzoesäure.

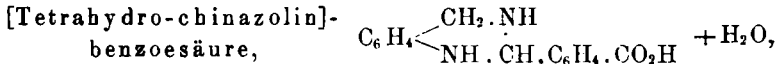
Eine Lösung der genannten Säure wird durch Erwärmen von 1 g Benzoylen-dihydrochinazolin, C₁₅H₁₀N₂O, mit 7 ccm Wasser und 3 ccm 33-proz. Kalilauge hergestellt, nach dem Erkalten mit 20 g 2-proz. Natriumamalgam, nach 1/2 Std. noch mit 10 g Amalgam versetzt. Nach 1 1/2 Stdn. fügt man Wasser zur Auflösung des harzig abgeschiedenen Alkalisalzes und dann allmählich 50-proz. Essigsäure hinzu, worauf sich beim Kochen ein zartes Krystallpulver abscheidet, das man nach einigen Stunden abfiltriert (0.7—0.8 g). Zur Reinigung schlägt man es aus seiner Lösung in überschüssigem verdünntem Ammoniak durch Essigsäure nochmals nieder, wonach es ein fast farbloses, schwach gelbliches Mehl, aus rhomboederähnlichen Kryställchen bestehend, darstellt. Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, sintert

es von ca. 137—140° zu einer gelben, undurchsichtigen Masse zusammen, die erst gegen 205—206° völlig schmilzt. Der Analyse zufolge,
0.1522 g Sbst.: 0.3687 g CO₂, 0.0811 g H₂O.



Gef. » 66.06, » 5.92,

ist die Substanz um H₂O + H₂ reicher als die Dihydrochinazolinbenzoesäure, C₁₅H₁₂N₂O₂, mithin als

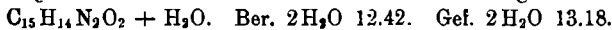


zu bezeichnen.

Sie löst sich in Salzsäure sowie in fixen Alkalien; ebenso in überschüssigem Ammoniak; aus letzterem fällt sie durch Essigsäure schon partiell aus, wenn die Lösung noch deutlich alkalisch reagiert.

Bei Erhitzen auf 100° verliert die lufttrockne Substanz sehr langsam zwei Mol. Wasser.

0.7054 g Sbst. verloren in ca. 5 Stdn. bei 100° 0.0930 g.

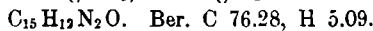


Der nach dem Austreiben des Wassers verbliebene Rückstand löst sich nicht mehr in heißem Wasser, und weder in Alkalien noch in Säuren auf, selbst nicht beim Erwärmen.

Man bereitet sich dieselbe Substanz schneller, aber in schlechterer Ausbeute, indem man die Tetrahydrosäure (2 g) im Vakuum destilliert, wobei unter vorangehendem Schäumen ein hellgelbes Öl übergeht, das beim langsamen Erkalten krystallinisch erstarrt (1.5—1.6 g). Aus 40 ccm siedendem Alkohol umkrystallisiert, liefert es zarte oder derbe, glänzende Nadelchen vom Schmp. 216—218° (0.8—0.9 g).

Es ergab bei der Analyse

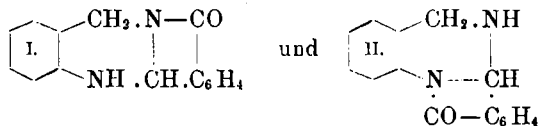
0.1433 g Sbst.: 0.3990 g CO₂, 0.0651 g H₂O.



Gef. » 75.95, » 5.05.

Der Körper hat also die Formel C₁₅H₁₂N₂O und ist durch Austritt von 2H₂O aus der Tetrahydrosäure C₁₅H₁₄N₂O₂ + H₂O hervorgegangen.

Für ihn kommt demnach eine der Formeln



Benzoylen-[tetrahydro-chinazolin]

in Frage, von denen Nr. I aus später zu erwähnenden Gründen den Vorzug verdient.

Eine Reduktion dieser Verbindung $C_{15}H_{12}N_2O$ läßt sich wie folgt bewerkstelligen.

Man kocht sie (1 g) mit 8 ccm Jodwasserstoffsäure (Schmp. 127°) ca. $\frac{3}{4}$ Stunden lang und nimmt die dabei auftretende Braunfärbung durch allmählichen Zusatz von etwas Jodphosphonium weg. Die schließlich farblos bleibende Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von farblosen Nadeln eines Jodhydrats, das mit heißem Wasser gelöst wird. Durch Kalilauge fällt die neue Base aus; sie wird aus ca. 8 ccm kochendem Alkohol in farblosen, rhomboedrischen Tafeln resp. Stäbchen vom Schmp. $153-154^{\circ}$ (0.6 g) erhalten, deren Analysen auf die Formel $C_{15}H_{14}N_2O$ deuten.

0.1655 g Sbst.: 0.4540 g CO_2 , 0.0893 g H_2O . — 0.1983 g Sbst.: 19.6 ccm N (18.5° , 761 mm).

$C_{15}H_{14}N_2O$. Ber. C 75.63, H 5.87, N 11.77.

Gef. » 75.82, » 6.07, » 11.46.

Die Base zersetzt sich beim Erhitzen unter Wasserabscheidung und Rötung, destilliert aber unzersetzt im stark luftverdünnten Raum.

Sie gibt ein schwer lösliches Chlorhydrat und Jodhydrat und ein schwer lösliches Chloroplatinat, $(C_{15}H_{14}N_2O)_2, H_2PtCl_6 + 3H_2O$, das in goldgelben, schräg abgeschnittenen Stäbchen kristallisiert und sich gegen $212-216^{\circ}$ unter Schwärzung zersetzt.

0.1687 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 100° 0.0091 g H_2O . — 0.2175 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0477 g Pt.

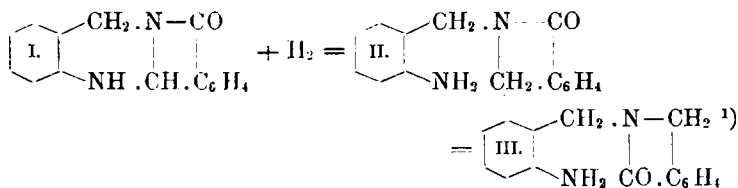
$(C_{15}H_{14}N_2O)_2, H_2PtCl_6 + 3H_2O$. Ber. H_2O 5.75. Gef. H_2O 5.40.

$(C_{15}H_{14}N_2O)_2, H_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.01. Gef. N 21.93.

Die neue Base $C_{15}H_{14}N_2O$ ist also um H_2 reicher als das Benzoylen-tetrahydro-chinazolin $C_{15}H_{12}N_2O$, aus dem sie hervorgegangen.

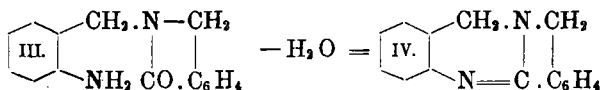
Die Stellung, welche die beiden neu aufgenommenen Wasserstoffatome im Moleküle $C_{15}H_{14}N_2O$ einnehmen, ergibt sich aus folgenden Beobachtungen.

Legt man die Formel I zugrunde, so könnte die Reduktion wie folgt verlaufen sein:



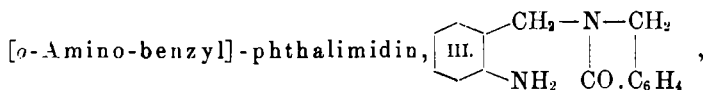
1) III ist aus II durch Drehung des Komplexes $\dots N < \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}_6\text{H}_4$ um die punktierte Bindung des Stickstoffatoms entstanden.

Aus einer Verbindung der Formel III sollte durch Austritt von Wasser, zu dem der Sauerstoff vom Carbonyl, der Wasserstoff von der Amidogruppe geliefert würde, nach der Gleichung:



das weiter oben (S. 720) beschriebene Benzylen-dihydro-chinazolin hervorgehen. Durch bloßes Erhitzen war eine solche Anhydrierung allerdings nicht zu erreichen, da die Substanz unter gewöhnlichem Druck tiefgreifend zerfällt und bei vermindertem Druck unzersetzt destilliert. Als sie aber mit Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) oder rauchender Salzsäure 2 Stdn. lang im Rohr auf 165—170° erhitzt worden war, hatte sich eine Base gebildet, die, mit Kali abgeschieden und aus 50-prozentigem Alkohol umkrystallisiert, in der Tat die Eigenschaften des Benzylen-dihydro-chinazolins zeigte und durch den Schmelzpunkt einer Mischprobe mit ihm identifiziert werden konnte.

Demnach liegt in dem Reduktionsprodukt $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$



vor.

Die Anwesenheit einer Amidogruppe in dem Körper $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ ließ sich denn auch tatsächlich auf folgenden Wegen erweisen:

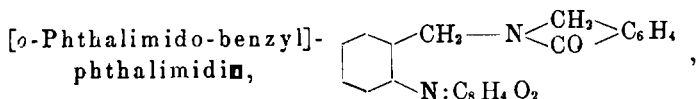
1. 0.5 g der Base $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ wurde mit 0.35 g Phthalsäureanhydrid auf 170° erhitzt, so lange Wasser entwich; dann krystallisierte man die erstarrte Schmelze aus ca. 25 ccm kochendem Alkohol um. Es schieden sich beim Erkalten vierseitige Tafeln und Schuppen vom Schmp. 204—205° aus, die den Analysen zufolge

0.1487 g Subst.: 0.4095 g CO_2 , 0.0605 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 75.01, H 4.35.

Gef. » 75.08, » 4.52,

aus der erwarteten Phthalylverbindung, d. h.

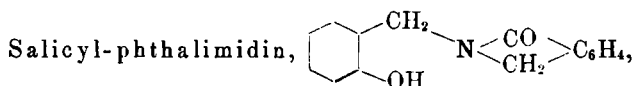


bestand.

2. Zur Abspaltung der Amidogruppe wurden 3.2 g $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ in einem warmen Gemisch von je 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und Wasser gelöst, zu der in einem Kältegemisch stehenden Lösung eine eiskalte Lösung von 2 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser ge-

tröpfelt, das Ganze in 200 ccm gekühltem Alkohol eingegossen und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Die alsdann abfiltrirte Lösung wurde nunmehr bei 50—60° im Vakuum von Alkohol befreit und mit Wasser versetzt, wobei ein dunkelrotes Harz ungelöst blieb. Dies löst sich in warmer Kalilauge zum größten Teil auf. Die vom Ungelösten filtrirte alkalische Lösung gibt mit Salzsäure ein erstarrendes, braunes Harz (1 g), das man aus 2 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert (0.35 g). Durch nochmaliges Lösen aus Benzol und Eisessig erhält man bräunlich-gelbe Blätter, die von 153° an sintern und bei 157° klar schmelzen. Ihre Analysen deuteten darauf hin, daß ein Ersatz der Amidogruppe nicht durch Wasserstoff ¹⁾, sondern durch Hydroxyl erfolgt war, daß also ein Phenol, d. h.



allerdings in nicht völlig reinem Zustand, vorlag.

0.1612 g Sbst.: 0.4372 g CO₂, 0.0785 g H₂O. — 0.010352 g Sbst.: 0.585 ccm N (19°, 750 mm) nach Pregl.

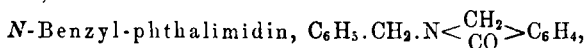
C₁₅H₁₃NO₂. Ber. C 75.32, H 5.44, N 5.85.

Gef. » 73.98, » 5.29, » 6.52.

Als Phenol löst sich die Substanz in Alkali und wird daraus durch Salmiak wieder gefällt. Da eine weitere Reinigung aus Mangel an Substanz nicht zu erreichen war, wurde sie zum Vergleich auf einwandfreiem Wege synthetisiert.

Zu diesem Zweck schmolz man 0.65 g Salicylamin OH . C₆H₄ . CH₂ . NH₂, mit 0.7 g Phthalsäureanhydrid bei 170° bis zum Aufhören der Wasserabgabe zusammen und krystallisierte das schon in der

¹⁾ Wäre Wasserstoff für die Amidogruppe eingetreten, wie eigentlich erwartet wurde, so hätte das noch unbekannte



entstehen müssen. Ich bereitete es zum Vergleich, indem ich 2 g *N*-Benzyl-phthalimid, C₈H₄O₂ : N . CH₂ . C₆H₅, in 15 ccm Alkohol mit 10 ccm rauchender Salzsäure und Zinngranalien 1½ Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmte, dann den Alkohol mit Dampf abblies und das abgeschiedene Öl im Vakuum destillierte. Das Produkt erstarrte krystallinisch und schoß aus wenig Alkohol oder Ligroin in Nadeln vom Schmp. 90—91° an.

0.1526 g Sbst.: 0.4505 g CO₂, 0.0822 g H₂O.

C₁₅H₁₃NO. Ber. C 80.72, H 5.83.

Gef. » 80.52, » 5.99.

Hitze erstarrte Produkt aus 25 ccm kochendem Alkohol um, wobei das noch unbekannte

Salicyl-phthalimid, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}_2$,
(0.9 g) in langen Nadeln vom Schmp. 175—176° anschoß.

Diese (0.6 g) wurden in 15 ccm Alkohol mit Zinnstücken und 3 ccm rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade etwa 2 Stunden gelinde gekocht, dann mit Dampf der Alkohol verjagt und das hinterbliebene, anfangs ölige, bald erstarrte Produkt aus 5 ccm siedendem Alkohol in farblosen, rhombischen Tafeln erhalten. Sie sintern von 155°, schmelzen bei 159—160° und sind das erwartete Salicyl-phthalimidin, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{C}_6\text{H}_4$.

0.1502 g Subst.: 0.4167 g CO_2 , 0.0752 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Ber. C 75.32, H 5.44.

Gef. » 75.65, » 5.56.

Die Substanz schmilzt also 2—3° höher als das oben erwähnte, nicht ganz reine, gelb gefärbte Produkt; doch sind beide identisch, da eine Mischprobe bei 155° sinterte und bei 156—157° schmolz.

Hrn. Dr. Paul Goldacker habe ich für unermüdliche Mitarbeit wiederum bestens zu danken.

95. Karl Raske: Über die Einwirkung von Cyanammonium resp. Cyankallium und Chlorammonium auf gechlorte Aldehyde.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Februar 1912.)

Die α -Amino- β -chlor-propionsäure, welche aus dem *d, l*-Serinmethylester-chlorhydrat durch Behandlung mit Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid gewonnen werden kann¹⁾, wird durch Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung in *d, l*-Alanin²⁾ und durch Erhitzen mit einer wäßrigen Lösung von Bariumhydrosulfit in inaktives Cystein resp. Cystin³⁾ übergeführt. Die Ausdehnung dieser Versuche auf die übrigen Aminosäuren wurde durch die schwierige Beschaffung des Ausgangsmaterials in hohem Maße erschwert. Ich habe deshalb den Versuch unternommen, die *d, l*- α -Amino- β -chlor-

1) E. Fischer und W. A. Jacobs, B. 40, 1057 [1907].

2) E. Fischer und K. Raske, B. 40, 3717 [1907].

3) E. Fischer und K. Raske, B. 41, 893 [1908].