356 Busch: Zur Kenntniss der o-Amidobenzylamine.

cenz eine weisse, in Wasser unlösliche Substanz aus. Also kann man annehmen, dass sich das Natriumsalz der vorliegenden Verbindung gebildet hatte.

Resultat der Analyse:

0,1252 Grm. Substanz gaben 0,3717 Grm. $\text{CO}_2 = 80,90\%$ C und 0,0844 Grm. $\text{H}_2\text{O} = 5,71\%$ H.

	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$:	Gefunden:
C	80,98	80,90 %
H	5,51	5,71 „

Diese Ergebnisse stimmen auf die erwartete Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$.

Nachschrift. Weitere Versuche zur Vervollständigung obiger Reactionen sind schon länger im Gange. E. v. Meyer.

Dresden, organ. Laboratorium der techn. Hochschule.

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

Zur Kenntniss der o-Amidobenzylamine.

von

M. Busch.

(IV. Mittheilung.)

In den früheren Abhandlungen¹⁾ habe ich mehrfach Veranlassung gehabt, darauf hinzuweisen, dass die Reactionen der o-Amidobenzylaniline modificirt werden, wenn in den Phenylrest des Anilins ein Substituent in Orthostellung eingetreten ist, wenn es sich also um Verbindungen der Form

¹⁾ Dies. Journ. [2] 51, 113 u. 257; 52, 373; 53, 414.

handelt. Die Gegenwart dieses Orthosubstituenten machte sich im Wesentlichen in der Weise geltend, dass gewisse allgemeine Reactionen der o-Benzylendiamine nicht stattfanden oder in anderer Weise verliefen und ferner die Beständigkeit der von den genannten Diaminen sich ableitenden cyklischen Verbindungen merklich beeinträchtigt war. Es wurde bisher angenommen, dass diese Erscheinungen durch räumliche Verhältnisse bedingt seien, d. h. dass sie auf einer durch den fraglichen Orthosubstituenten entstehenden Atomanhäufung und dadurch gleichzeitig bewirkten Spannung im Molekül beruhen. War diese Annahme richtig, so mussten jene Abweichungen ganz oder zum Theil fortfallen, wenn der orthosubstituirte Benzolrest und damit der Orthosubstituent mehr aus der Sphäre herausgerückt ist, in welcher sich die betreffenden Reactionen vollziehen, also z. B. der Eintritt der die Ringschliessung bewirkenden Atomgruppe erfolgt. V. Meyer¹⁾ hat auf Grund ähnlicher Ueberlegungen bei seinen bekannten Arbeiten über die Esterifizirung diorthosubstituierter aromatischer Carbonsäuren auch solche Verbindungen in den Bereich seiner Untersuchung gezogen, in welchen die Carboxylgruppe sich nicht direct am Kern, d. h. in grösserer Entfernung von den beiden Orthosubstituenten befindet und hierbei constatirt, dass in der That in diesem Falle der Einfluss der genannten Substituenten aufgehoben ist. Von dem gleichen Gesichtspunkt ausgehend, hielt ich es deshalb für wünschenswerth, das Verhalten eines o-Amidobenzylamins zu studiren, in welchem der orthosubstituirte Benzolrest nicht direct mit der aliphatischen Amidogruppe verbunden, sondern von dieser letzteren getrennt ist, z. B. durch eine Methylengruppe, wie in einem benzylierten o-Amidobenzylamin von folgender Configuration:

Eine derartige Verbindung bot sich in dem o-Diamidobenzylamin:

¹⁾ Ber. 28, 1258.

dar, welches aus dem bereits bekannten o-Dinitrodibenzylamin leicht gewonnen werden kann.

Herr Rud. Birk und — nach dessen Weggang von hier — Herr Wilh. Lehrmann haben das Diamidodibenzylamin in der angedeuteten Richtung untersucht. Das Ergebniss dieser Versuche bestätigt unsere Erwartung vollkommen, es befindet sich ganz in Uebereinstimmung mit den V. Meyer'schen Beobachtungen: das Diamidodibenzylamin verhält sich analog dem o-Amidodibenzylamin und o-Amidobenzylanilin, d. h. ein Einfluss der in Orthostellung befindlichen Amidogruppe ist, soweit ein solcher für die vorliegende Frage in Betracht kommt, nicht bemerkbar. Damit ist also ein weiterer, wesentlicher Anhaltspunkt für die bisherige Auffassung gegeben, der zufolge die Abweichungen in dem Verhalten der oben bezeichneten orthosubstituirten o-Amidobenzylaniline gegenüber den anderen Derivaten in räumlichen Verhältnissen innerhalb des Moleküls ihren Grund finden.

Besondere Beachtung verdient noch das Verhalten des Diamidodibenzylamins gegen Aldehyde. Während die o-Amidobenzylaniline sich mit aromatischen Aldehyden zu Benzylidenverbindungen der Form $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N:CHR} \\ \text{CH}_2\text{NHR} \end{matrix}$ vereinigen, führt der Condensationsprocess beim Diamidodibenzylamin wie beim o-Amidobenzylamin selbst zu cyklischen Verbindungen, Derivaten des Tetrahydrochinazolins:

Nachdem bei allen Umwandlungen der Benzylendiamine die Neigung zur Bildung ringförmiger Moleküle so unverkennbar zu Tage tritt, dürfte der auffallende Unterschied zwischen dem phenylirten und benzylierten Amidobenzylamin wohl ebenfalls sterisch zu erklären sein; man kann zum Verständniss der Erscheinung annehmen, dass durch die directe Verknüpfung eines Benzolrestes mit dem Stickstoffatom der Seitenkette hier im o-Amidobenzylamin eine derartige Raumerfüllung stattgefunden hat, dass sich gegen die Bildung des Complexes

ein gewisser Widerstand geltend macht. Ueberträgt man diese Betrachtungsweise auf das Benzyl-o-amidobenzylamin, so ist leicht ersichtlich, dass in diesem Falle durch die grössere Entfernung des in der Seitenkette befindlichen Phenyls die Verhältnisse für das Zustandekommen des Chinazolinringes

günstiger gelagert sind.

Diese Auffassung findet übrigens eine wesentliche Stütze in dem Ergebniss früherer Untersuchungen von anderer Seite. Während C. Paal¹⁾ und seine Schüler an einer grösseren Zahl von Beispielen gezeigt haben, dass die Formyl- und Acetyl-derivate der Nitrobenzylaniline bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure nicht die entsprechenden Amidbasen liefern, sondern diese letzteren spontan unter innerer Anhydridbildung in Chinazolinderivate übergehen, konnten Söderbaum und Widman²⁾ beim o-Nitrobenzylbenzoylanilid einen analogen Vorgang nicht constatiren. Bei der Reduction der genannten Nitroverbindung entstand o-Amidobenzylbenzoylanilid, welches auch keine Neigung zeigte, gemäss der Gleichung:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 48, 587, sowie 54, 258.

²⁾ Ber. 23, 2187.

in das Diphenyldihydrochinazolin überzugehen, offenbar, weil ein derartiger Atomcomplex aus den oben dargelegten Gründen sich nur ungern bildet oder überhaupt nicht existenzfähig ist.

Ueber Di-o-amidodibenzylamin;

von

R. Birk und W. Lehrmann.

Das zur Darstellung des o-Diamidodibenzylamins erforderliche Dinitrodibenzylamin wurde nach den Angaben von Gabriel und Jansen¹⁾ aus o-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Ammoniak gewonnen. Die Nitroverbindung bildet glänzende, gelbe Blättchen, welche den von den genannten Forschern angegebenen Schmelzp. 99°—100° zeigen. Versetzt man die alkoholische Lösung dieses Körpers mit alkoholischer Salzsäure, so fällt o-Dinitrodibenzylaminchlorhydrat,

in glänzenden, weissen Nadeln aus, die bei 236° unter Zersetzung schmelzen. Aus der wässrigen Lösung des Salzes wird durch Ammoniak die Base als rein weisser Niederschlag gefällt; aus Alkohol umkrystallisirt, stellt dieselbe nunmehr farblose, glänzende Nadeln dar, deren Schmelzpunkt bei 102°, also um 2° höher liegt, wie der oben angegebene. — Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird das Dinitroderivat in

Di-o-amidodibenzylamin,

übergeführt. Der Versuch, durch andere Reductionsmittel eine partielle Reduction zum o-Amidobenzyl-o-nitrobenzylamin auszuführen, hatte nicht den gewünschten Erfolg. — Bei der

¹⁾ Ber. 24, 3093.

Reduction verfährt man zweckmässig folgendermassen. 50 Grm. Zinn werden mit 50 Grm. conc. Salzsäure übergossen und 10 Grm. Dinitrodibenzylamin in kleinen Portionen eingetragen, wobei sich eine ziemlich lebhafte Reaction bemerkbar macht. Man erwärmt alsdann noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade, giesst von dem ungelöst gebliebenen Metall ab und dampft zur Entfernung der Salzsäure ein. Der syrupöse Rückstand wird in reichlich Wasser gelöst, das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat vom Schwefelzinn vorsichtig eingedampft; aus der concentrirten Lösung krystallisirt dann das

salzsaure Salz des Diaminodibenzylamins in schwach bräunlich gefärbten, wohlausgebildeten, durchsichtigen Prismen aus, die sich für alle weiteren Versuche als hinlänglich rein erwiesen. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, dagegen fast unlöslich in absolutem Alkohol; der Schmelzpunkt liegt über 280° . Das Salz enthält 3 Mol. HCl.

0,2144 Grm. Substanz gaben 0,2703 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}N_3(HCl)_3$:	Gefunden:
Cl	31,64	31,19 %.

Zur Darstellung der Base wird das Chlorhydrat in wenig Wasser gelöst, die entsprechende Menge Alkali zugesetzt und das ölige Produkt mit Aether aufgenommen. Der Aether hinterlässt beim Abdestilliren die Base als gelbliches Oel, welches in der Kälte vollkommen zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Die Substanz wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen, sie löst sich auch in warmem Wasser, verhältnissmässig schwer in niedrig siedendem Lignoïn; aus letzterem Lösungsmittel kann man die Base, welche sonst stets ölig ausfällt, bei einiger Vorsicht in glänzenden, weissen Nadeln erhalten, welche bei 71° schmelzen.

0,1503 Grm. Substanz lieferten 24,5 Ccm. N bei 17° und 756 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}N_3$:	Gefunden:
N	18,50	18,81 %.

Die Base nimmt bei der Einwirkung von Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumann'schen Methode drei Benzoylreste auf, es resultirt das

Tribenzoyldiamidodibenzylamin,

Dasselbe ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich; aus Alkohol krystallisirt es in derben Nadeln oder kleinen Prismen, die bei 218° schmelzen.

0,1464 Grm. Substanz lieferten 10,2 Ccm. N bei 17° u. 744 Mm. B.

Berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3$:		Gefunden:
N	7,79	7,91 %.

Während die o-Amidobenzylaniline mit Schwefelkohlenstoff nur bei Gegenwart von alkoholischem Kali reagiren, erfolgt beim Diamidodibenzylamin die Bildung des ringförmigen Thioharnstoffs, des

o-Amidobenzylthiotetrahydrochinazolins,

ausserordentlich leicht. Das Diamidodibenzylamin gleicht in dieser Beziehung dem o-Amidobenzylamin und den Monosubstitutionsprodukten, in welchen der Substituent aliphatischer Natur ist. Kocht man die alkoholische Lösung der Base mit einem Ueberschuss an Schwefelkohlenstoff, so bemerkt man bereits nach kurzer Zeit die Abscheidung von wasserhellen, glänzenden Krystallen, die Flüssigkeit beginnt bald so stark zu stossen, dass es nöthig wird, die Krystalle abzufiltriren. Aus dem Filtrat kann man dann durch Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs und Verdünnen mit Wasser noch eine weitere Quantität des Reactionsproductes gewinnen. Der neue Körper ist in den meisten Solventien sehr schwer löslich, in grösserer Menge wird er nur von siedendem Eisessig und Amylalkohol aufgenommen; aus letzterem Lösungsmittel, welches sich am besten zum Umkrystallisiren eignet, erhält man glänzende, wasserhelle, kleine Prismen, deren Schmelzpunkt bei 212° liegt.

1. 0,137 Grm. Substanz gaben 18,7 Ccm. N bei 15° u. 752 Mm. B.
2. 0,1582 Grm. Substanz gaben 0,135 Grm. BaSO₄.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₅ N ₃ S:	Gefunden:
N	15,61	1. 15,81 % 2. —
S	11,90	— 11,72 %.

Der Analyse zufolge ist die neue Verbindung also entstanden durch Vereinigung von 1 Mol. Diamin mit 1 Mol. Schwefelkohlenstoff unter Austritt von Schwefelwasserstoff; dieser Process konnte nun zu zwei ganz verschiedenen Verbindungen führen, je nachdem der Schwefelkohlenstoff mit der Imid- und einer Amidogruppe oder aber mit beiden Amidogruppen in Reaction trat, entsprechend den Gleichungen:

I.

II.

Musste man nun auch einen Reactionsverlauf nach Gleichung II unter Bildung eines so complicirten, zehngliedrigen Ringes für unwahrscheinlich halten, so war doch die Möglichkeit nicht gänzlich von der Hand zu weisen, nachdem die Entstehung solcher vielgliedrigen Ringcomplexe auf nahe verwandtem Gebiet¹⁾ schon beobachtet worden ist.

Wie bereits oben angegeben, gestaltet sich jedoch in diesem Falle der Vorgang nach Gleichung I, es resultirt das o-Amidobenzylthiotetrahydrochinazolin, wie sich einerseits aus der Aehnlichkeit der neuen Verbindung mit den bisher bekannten Thiotetrahydrochinazolinen schliessen, andererseits

¹⁾ E. Lellmann u. B. Arnold, Ber. 24, 3557 u. 25, 662.

im anderen Falle sollte dagegen wie beim Phenylthiotetrahydrochinazolin der Schwefel durch Wasserstoff ersetzt werden, der Chinazolinring aber intakt bleiben, entsprechend der Gleichung:

3 Grm. Thiochinazolin wurden in 50 Ccm. absolutem Alkohol fein suspendirt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade 10 Grm. metallisches Natrium in kleinen Stücken zugegeben. Nachdem das Metall gelöst, setzt man reichlich Wasser zu und schüttelt die trübe Flüssigkeit wiederholt mit Aether aus. Der über Aetzkali getrocknete ätherische Auszug hinterlässt beim Abdestilliren ein bald erstarrendes, fast farbloses Oel; enthielt der Aether noch viel Alkohol, so kann man aus der zurückbleibenden, concentrirten, alkoholischen Lösung das Reductionsprodukt durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser bei guter Kühlung direct krystallinisch ausfällen. Der neue Körper krystallisirt aus verdünntem Alkohol in derben, zu Büscheln verwachsenen, farblosen Nadeln, die in Alkohol, Benzol und Chloroform sehr leicht, in Aether etwas weniger löslich sind. Schmelzp. 88°—89°.

Lassen schon die eben angeführten Daten erkennen, dass das Reductionsprodukt nicht identisch mit dem Diamidodibenzylamin ist, so zeigte sich andererseits in der Eigenschaft, beim

Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren Formaldehyd abzuspalten, ein Charakteristikum aller in 3-Stellung substituirten Tetrahydrochinazoline, dass in der fraglichen Verbindung wirklich das

3-o-Amidobenzyltetrahydrochinazolin,

vorliegt; mit diesem Befunde steht auch das Ergebniss der Analyse im Einklang.

1. 0,153 Grm. Substanz gaben 0,102 Grm. H₂O u. 0,421 Grm. CO₂.
2. 0,165 Grm. Substanz gaben 25,6 Ccm. N bei 16° u. 737 Mm. B.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₅ H ₁₇ N ₃ :		1	2.
H	7,11	7,40 %	—
C	75,31	75,04 „	—
N	17,57	—	17,53 %.

Das Amidobenzyltetrahydrochinazolin ist eine relativ starke Base, die mit Mineralsäuren beständige Salze liefert; mit Rücksicht auf die Unbeständigkeit des Chinazolinringes muss bei der Darstellung der Salze jede Temperaturerhöhung vermieden werden. Unter dem Einfluss der salpetrigen Säure entsteht aus der Base die entsprechende Diazoverbindung, welche sich mit β -Naphthol zu einem schön hochrothen Azofarbstoff vereinigt.

Das o-Amidobenzyltetrahydrochinazolinchlorhydrat scheidet sich in weissen, büschelförmig verwachsenen Nadeln ab, wenn zu der mit der entsprechenden Menge alkoholischer Salzsäure versetzten Lösung der Base in Alkohol vorsichtig Aether gegeben wird. Das Salz löst sich sehr leicht in Alkohol, aber weniger in Wasser und zwar ohne zu dissociiren. Ein bestimmter Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden, die Substanz backt gegen 280° zusammen und zersetzt sich über 300° unter Schwarzfärbung.

0,240 Grm. Salz gaben 0,1219 Grm. AgCl.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₇ N ₃ . HCl:		Gefunden:
Cl	12,84	12,56 %.

Platindoppelsalz. Dasselbe fällt aus der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von Platinchloridlösung

in kugeligen Aggregaten mit strahlig krystallinischer Structur aus; aus weniger concentrirter Lösung krystallisirt es in gelben, farnkrautartigen Gebilden. Der Schmelzp. liegt über 300°.

0,1673 Grm. Substanz lieferten 0,0365 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_{15}H_{17}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	21,81 %.
21,96	

Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamido- dibenzylamin.

Der folgende Versuch war für die Frage, ob durch die Besetzung der Orthostellung in der Seitenkette des o-Amidodibenzylamins die Reactionen dieses Diamins beeinflusst werden, insofern von Bedeutung, als es auf Grund der Ergebnisse früherer Untersuchungen zu entscheiden galt, ob unter dem Einfluss der salpetrigen Säure ein β -Phentriazinderivat im Sinne folgender Gleichung entstehe oder nicht:

Nun liefert das Di-o-amidodibenzylamin, wie sich mit einiger Wahrscheinlichkeit voraussehen liess, mit der äquimolekularen Menge salpetriger Säure keine einheitliche Verbindung, indem die Diazotirung nicht auf die eine der beiden Amidogruppen beschränkt bleibt, sondern zum Theil beide angegriffen werden, wodurch dann natürlich weiterhin ein Theil der Diaminbase unverändert bleiben muss. Es wurde deshalb bei der Diazotirung, die man in normaler Weise in salzsaurer Lösung bewerkstelligt, das Doppelte der molekularen Menge Nitrit in Anwendung gebracht und darauf die entstandene Diazoverbindung behufs Isolirung mit β -Naphtol gekuppelt, wobei ein intensiv rother Azofarbstoff resultirt. Hatte sich nun die Reaction vorstehender Gleichung gemäss vollzogen, so musste sich intermediär das Diazochlorid des o-Amidobenzyl-

β -phendihydrotriazins gebildet haben und somit dem oben erwähnten Azokörper die Constitution eines

β -Naphthol-o-azobenzyl- β -phendihydrotriazins,

zukommen. Die Untersuchung entschied thatsächlich in diesem Sinne; das Diamidodibenzylamin unterscheidet sich demnach in seinem Verhalten gegen salpetrige Säure durchaus nicht von dem o-Amidodibenzylamin¹⁾, in welchem die Orthostellungen des seitlichen Phenylrestes unbesetzt sind.

Der in Frage stehende Azofarbstoff krystallisirt aus absolutem Alkohol, in dem er ebenso wie in den übrigen Solventien sehr schwer löslich ist, in schönen, dunkelrothen, glänzenden Kryställchen, die bei 185° und zwar unter Aufschäumen (Stickstoffentwicklung) schmelzen, ein Verhalten, das mit dem aller β -Phendihydrotriazine übereinstimmt. Der Farbstoff löst sich in conc. Schwefelsäure und Salzsäure fuchsinroth.

1. 0,1302 Grm. Substanz gaben 0,063 Grm. H_2O u. 0,348 Grm. CO_2 .
2. 0,1366 Grm. Substanz gaben 21,4 Ccm. N bei 16° u. 742 Mm. B.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}$:	1.	2.
H	4,83	5,29 %	—
C	73,28	72,89 „	—
N	17,81	—	17,82 %.

Die Einwirkung der Aldehyde auf das Diamidodibenzylamin vollzieht sich ausserordentlich leicht und glatt und zwar bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Die unten beschriebenen Tetrahydrochinazoline konnten alle in einfachster Weise gewonnen werden, indem die alkoholische Lösung der Base mit der äquimolekularen Menge des betreffenden Aldehyds versetzt wurde, worauf sich das Condensationsprodukt nach einiger Zeit abschied. Die neuen Verbindungen werden durch verdünnte Mineralsäuren wieder in Base und Aldehyd zerlegt;

¹⁾ Dies. Journ. [2] 51, 259.

sie sind nicht hydrirbar, aus welcher Eigenschaft nach früheren Darlegungen¹⁾ mit Sicherheit geschlossen werden darf, dass sie wirkliche Chinazolinderivate sind.

2-Phenyl-3-o-amidobenzyltetrahydrochinazolin,

aus Benzaldehyd und Diamidodibenzylamin. Das Condensationsprodukt scheidet sich aus der Reactionsflüssigkeit zunächst als sehr dickflüssiges Oel ab, das nicht fest wird, jedoch kann man es aus Benzol auf Zusatz von niedrig siedendem Ligroin krystallinisch gewinnen und zwar in derben, zu Büscheln verwachsenen, gelblichen Nadeln. Die Verbindung krystallisirt im Gegensatz zu den beiden folgenden ziemlich träge. Der Schmelzpunkt wurde bei 140° gefunden. Bei einem mit metallischem Natrium (vierfache Gewichtsmenge) in Alkohol ausgeführten Reductionsversuch blieb das Produkt unverändert.

0,1475 Grm. Substanz gaben 17 Ccm. N bei 15° u. 736 Mm. B.

Berechnet für $C_{21}H_{21}N_3$:		Gefunden:
N	13,33	13,06 %.

2-Orthoxyphenyl-3-amidobenzyltetrahydrochinazolin,

aus Salicylaldehyd und Diamidodibenzylamin. Fügt man den Aldehyd zur alkoholischen Lösung der Base, so gesteht die Flüssigkeit unter Erwärmung in kürzester Zeit zu einem Brei von feinen, weichen Nadelchen; dieselben werden von den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer aufgenommen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol bekommt man weisse, feine Nadeln, die bei 166° schmelzen. In ihrem chemischen Verhalten ist die Verbindung einerseits durch die Spaltbarkeit in Base

¹⁾ Dies. Journ. [2] 53, 414.

370 Busch: Zur Kenntniss der o-Amidobenzylamine.

und Aldehyd, andererseits durch ihre Beständigkeit gegen nas-
cirenden Wasserstoff gekennzeichnet.

0,1662 Grm. Substanz gaben 18,4 Ccm. N bei 14° u. 732 Mm. B.

	Berechnet für $C_{21}H_{21}N_3O$:	Gefunden:
N	12,68	12,53 %.

2-Paraoxyphenyl-3-amidobenzyltetrahydro- chinazolin,

aus p-Oxybenzaldehyd und Diamidodibenzylamin. Aus ver-
dünntem Alkohol in feinen, weissen Nadelchen, die in Alkohol
leicht löslich sind, auch von den übrigen Solventien bedeutend
leichter aufgenommen werden, wie die entsprechende Orthooxy-
Verbindung. Die Substanz schmilzt bei 90°.

	Berechnet für $C_{21}H_{21}N_3O$:	Gefunden:
H	6,34	6,73 %
C	76,18	75,81 „.

Ueber die Bildung eines Thiazolderivates aus o-Methoxy- phenylthiotetrahydrochinazolin;

von
Rud. Birk.

In der früheren Mittheilung über dieses Chinazolinderivat¹⁾
wurde gelegentlich eines Versuchs, aus der Methoxy-Verbindung
das entsprechende Phenol darzustellen, bereits angegeben, dass
bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure eine Verbindung
entstehe, die in Folge ihrer Unlöslichkeit in Alkali nicht wohl
das erwartete Oxyphenylthiotetrahydrochinazolin sein könne,
über deren Natur aber vorerst keine Aufklärung gewonnen
werden konnte. Bei Wiederholung der Versuche hat sich zu-
nächst ergeben, dass die Entstehung des fraglichen Productes
sehr abhängt sowohl von der Concentration der Jodwasser-
stoffsäure wie von der Temperatur, bei welcher die Reaction
eingeleitet wird, sodass es in erster Linie erforderlich war,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 52, 404.

die für die Darstellung günstigsten Bedingungen ausfindig zu machen.

Der Analyse zu Folge besitzt die neue Verbindung die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2S^1)$; sie ist demnach aus obigem Thiochinazolin durch Abspaltung einer Methylgruppe und Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden gemäss der Gleichung:

Daraus kann man in Bezug auf den Mechanismus der Reaction folgern, dass in der ersten Phase des Processes das o-Oxyphenylthiotetrahydrochinazolin entsteht und dieses spontan in ein inneres Anhydrid übergeht. Obwohl nun bezüglich der Art und Weise dieser Anhydridbildung a priori zwei Möglichkeiten ins Auge zu fassen sind, die durch folgende Gleichungen zum Ausdruck gebracht werden:

so dürfte doch nur Gleichung II in Frage kommen, insofern einerseits ein derartiger Vorgang unseren bisherigen Erfahrungen über die Bildung und Beständigkeit von Ringcomplexen entschieden mehr entspricht und andererseits der ausserordentlichen Beständigkeit des Anhydrids durch die Annahme eines fünfgliedrigen Ringcomplexes nach Formel II am meisten Rechnung getragen wird. Nachdem ferner die übrigen Eigenschaften der Verbindung ebenfalls mit der Formel II wohl in Einklang zu bringen sind, ist wohl hinreichend Grund zu der Annahme vorhanden, dass der Process sich thatsächlich nach der Gleichung II abspielt, wobei das Thiochinazolin also in

¹⁾ Die a. a. O. gemachte andere Angabe erwies sich als unrichtig.

der tautomeren Form des Thiophenols in Reaction tritt. Die neue Verbindung ist demgemäss als ein complicirtes Derivat

des Thiazols, aufzufassen.

Zur Darstellung des Anhydro-o-oxyphenylthiotetrahydrochinazolins, wie man die in Frage stehende Verbindung in Rücksicht auf ihre Bildungsweise nennen kann, werden 2 Grm. o-Methoxyphenylthiotetrahydrochinazolin mit 20 Ccm. einer Jodwassersäure vom spec. Gew. 1,96 unter Zusatz einiger Cubikcentimeter Eisessig im Einschlussrohr erhitzt und zwar 5 Stunden lang auf 140°—145°. Beim Erkalten scheidet sich das jodwasserstoffsäure Salz des Reactionsproductes in glänzenden, braunen Nadeln ab, die die ganze Flüssigkeit erfüllen. Behufs Gewinnung der Base verfährt man zweckmässig in der Weise, dass man die Reactionsflüssigkeit mit etwa dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction hinzufügt und erwärmt, bis die Lösung farblos und klar geworden ist; beim Verdünnen mit Wasser fällt dann die Base als sehr voluminöse Masse aus, die aus sehr feinen, verfilzten Nadelchen besteht. Das Product wird von Chloroform sehr leicht aufgenommen, auch leicht von siedendem Benzol, sehr schwer dagegen von Aether; es wird am besten aus siedendem Alkohol, in dem es sich ziemlich schwer löst, umkrySTALLISIRT und dadurch in fast mikroskopisch kleinen, mit einander verwachsenen Nadelchen gewonnen, die bei 160°—161° schmelzen.

1. 0,152 Grm. Substanz gaben 0,059 Grm. H₂O u. 0,396 Grm. CO₂.
2. 0,110 Grm. Substanz gaben 11,6 Ccm. N bei 15° u. 728 Mm. B.
3. 0,1092 Grm. Substanz gaben 0,1035 Grm. BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ S:	1.	2.	3.
H	4,20	4,27 %	—	—
C	70,58	71,05 „	—	—
N	11,76	—	11,81 %	—
S	13,44	—	—	13,08 %.

Der neue Körper zeigt im Gegensatz zum Ausgangsproduct basische Eigenschaften; er ist ausserordentlich beständig gegen reducirende wie oxydirende Agentien, salpetrige

Säure lässt ihn ebenfalls unverändert. — Die salzsaure, alkoholische Lösung liefert mit Platinchlorid ein

Platindoppelsalz als orangefarbige, glänzende Krystallmasse, die den entsprechenden Gehalt an Platin aufwies. Der Schmelzpunkt liegt über 280°.

0,1228 Grm. Salz gaben 0,0269 Grm. Pt.	
Berechnet für $(C_{14}H_{10}N_2S \cdot HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 22,00	21,90 %.

Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzylamine.

Die monosubstituirten Amidobenzylamine, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{CH}_2\text{NHR} \end{matrix}$, liefern, wie an einer Reihe von Derivaten gezeigt worden ist, unter dem Einfluss der äquimolekularen Menge salpetriger Säure keine Diazoverbindungen, sondern diese gehen spontan in cyklische Verbindungen, Abkömmlinge des β -Phentriazins, über. Lässt man jedoch die doppelte Menge der Säure zur Einwirkung gelangen, so verläuft der Process neuerer Beobachtungen zu Folge in der Weise, dass einerseits die Aminogruppe diazotirt, andererseits aber auch der Imidowasserstoff durch die Nitrosogruppe ersetzt wird, es entstehen die Nitrosamine der betreffenden Diazoverbindungen:

Wie entsprechende Versuche lehrten, verläuft die Reaction aber auch bei Anwendung der äquimolekularen Menge Nitrit zum Theil in der oben bezeichneten Richtung, wobei naturgemäss die Bildung des Triazinringes ausgeschlossen ist; auf diese Weise findet die Thatsache, dass bei der Darstellung der β -Phendihydrotriazine die Ausbeute stets mehr oder weniger zu wünschen übrig lässt, eine einfache Erklärung.

Die Diazochloride der Amidobenzylnitrosamine konnten in Form ihrer β -Naphtholazoderivate leicht isolirt werden. Die im Folgenden beschriebenen Derivate des o-Amidobenzylanilins und -o-toluidins wurden gewonnen, indem die salzsaure (3 Mol. HCl) Lösung der Basen unter guter Kühlung in entsprechender Weise mit der für 2 Mol. berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und die Reactionsflüssigkeit darauf in eine alkalische β -Naphthollösung eingetragen wurde.

o- β -Naphtholazobenzylphenylnitrosamin,

Der als orangefarbiger Brei ausfallende Azokörper wird von Alkohol und Aether schwer, leicht dagegen von Benzol, Chloroform und Eisessig aufgenommen; in conc. Schwefelsäure löst er sich schön fuchsinroth. Durch Umkrystallisiren aus Benzolalkohol erhält man ein Haufwerk von glänzenden, schön orangerothern Nadelchen, die gegen 154° zusammenbacken und bei 155° zu einem dunkelrothen Oel schmelzen.

0,2127 Grm. Substanz gaben 0,0985 Grm. H_2O u. 0,5667 Grm. CO_2 .

	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$:	Gefunden:
H	4,71	5,14 %
C	72,25	72,65 „

Die Azoverbindung giebt, wie zu erwarten, die Liebermann'sche Reaction; beim Erwärmen der salzsauren, alkoholischen Lösung entweicht salpetrige Säure, indem die Nitrosogruppe abgespalten wird und das

resultirt; dasselbe verhält sich in Bezug auf Löslichkeit ähnlich wie das Nitrosamin, von Benzol wird es schwerer aufgenommen wie letzteres. Es krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden, schön rothen Nadelchen mit gelbem Reflex. Der Schmelzp. liegt nicht ganz scharf bei 176° .

0,0972 Grm. Substanz lieferten 10,3 Ccm. N bei 15° u. 731 Mm. Br.

	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$:	Gefunden:
N	11,90	11,93 %

β -Naphtholazobenzyl-o-tolylnitrosamin,

Diese Verbindung gleicht in Farbe — die Nuance ist etwas dunkler — Krystallform und Löslichkeit sehr dem Phenyl-derivat; sie schmilzt bei 147° — 148° und spaltet unter den oben angegebenen Bedingungen ebenfalls salpetrige Säure ab.

0,1467 Grm. Substanz gaben 17,9 Ccm. N bei 15° u. 742 Mm. B.

Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$:

Gefunden:

N

14,14

13,94 %.

Ueber Azimido-, Aznitroso-, Oxazimido-, Oxaznitroso- und Nitrosazimidoverbindungen;

von

C. Willgerodt.

Im Jahre 1860 stellte A. W. Hofmann¹⁾ durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitrophenylendiamin eine bei 211° schmelzende Säure der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ dar, deren Constitution jener Zeit nicht bekannt wurde.

1876 hat Ladenburg²⁾ das Verhalten der salpetrigen Säure zu Diaminen eingehender studirt; er unterwarf zwei Phenylendiamine, zwei Toluylendiamine und ein Nitrotoluylendiamin der Einwirkung jener Verbindung und stellte fest, dass sich die Orthoverbindungen die Amidogruppen nicht entziehen lassen, dass sich dieselben vielmehr wie das von Hofmann behandelte Nitrophenylendiamin verhalten. Das o-Phenylendiamin führte zu einem Körper der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, das Parametatoluylendiamin zu einem solchen der Formel $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$. Im Gegensatz zu dem Hofmann'schen Körper hatten diese beiden Verbindungen den Charakter von Basen. Aus diesem Grunde schlug Ladenburg für dieselben

¹⁾ Ann. Chem. 115, 249.

²⁾ Ber. 9, 219.