Beiträge zur Kenntniss des o-Amidobenzamids.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Weddige.)

IV. Ueber Benzoylenharnstoff und einige Derivate desselben;

von

Wilh. Abt.

Im Jahre 1869 erhielt Griess¹⁾ durch Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von Orthoamidobenzoësäure einen Körper, welcher, der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{10}N_2O_2$ und seinem Verhalten entsprechend, als Oxäthyl-

cyanamidobenzoyl: $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO-N \\ \diagdown NH-C-OC_2H_5 \end{matrix}$ bezeichnet wurde.

Beim Kochen mit Salzsäure entstand aus demselben unter Abspaltung von Alkohol ein Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_8H_6N_2O_2$. Denselben Körper gewann Griess später durch Zusammenschmelzen von Orthoamidobenzoësäure mit Harnstoff und nannte ihn Benzoylenharnstoff:

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO-NH \\ \diagdown NH-CO \end{matrix}$. Seine Entstehung drückte er durch die folgende Formel aus:

Im Jahre 1885 zeigte A. Weddige, dass Derivate des Orthoamidobenzamids, in welchen ein Wasserstoffatom der Amidgruppe durch ein Säureradical vertreten ist, beim Erhitzen ebenfalls Wasser abspalten und in Anhydroverbindung übergehen, welche mit dem von Griess dargestellten Benzoylenharnstoff in nahem Zusammenhange stehen. Acetylorthoamidobenzamid z. B. zersetzte sich nach folgender Gleichung:

¹⁾ Ber. 2, 415; 11, 1985.

Es schien deshalb nicht ohne Interesse zu sein, die Darstellung des Griess'schen Körpers auf analogem Wege zu versuchen, und seine Untersuchung wieder aufzunehmen, um möglicherweise durch Sauerstoffentziehung zu der Base $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{N} \\ \text{N}=\text{CH} \end{smallmatrix}$, zu gelangen, für welche Weddige den Namen Chinazolin (Phenmiazin nach O. Widman's Bezeichnung) vorgeschlagen hat.

Darstellung von Benzoylharnstoff.

Es ist gelungen, zwei weitere Methoden zur Darstellung des Benzoylharnstoffs aufzufinden, so dass mit Zuziehung der bereits erwähnten Methoden von Griess vier existiren.

1. Darstellung aus o-Amidobenzoësäure.¹⁾

a) Durch Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung der o-Amidobenzoësäure und Kochen des Reactionsproduktes mit Salzsäure:

b) Durch Zusammenschmelzen der o-Amidobenzoësäure mit Harnstoff:

2. Darstellung aus o-Amidobenzamid.

a) Durch Zusammenschmelzen mit Harnstoff.

Erhitzt man gleiche Moleküle o-Amidobenzamid und Harnstoff im Oelbad bis gegen 200°, so entweicht Ammoniak und die anfangs geschmolzene, flüssige Masse erstarrt. Dieselbe kann durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht rein erhalten werden und bildet dann lange weisse Nadeln.

1. 0,1612 Grm. Substanz ergaben 0,0574 Grm. H_2O = 0,00637 Grm. H = 3,95 % H , und 0,3506 Grm. CO_2 = 0,0956 Grm. C = 59,24 % C .

¹⁾ Griess, Ber. 2, 415; 11, 1985.

142 Abt: Beiträge zur Kenntniss des o-Amidobenzamids.

2. 0,3421 Grm. Substanz ergaben bei 20° u. 749 Mm. B. 52,2 Ccm. N = 0,05883 Grm. N = 17,19 % N.

Diesen Zahlen zufolge hat der Körper die empirische Zusammensetzung $C_8H_6N_2O_2$.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_8H_6N_2O_2$:		1.	2.
$C_8 = 96$	59,25 % C	59,24	—
$H_6 = 6$	3,70 „ H	3,95	—
$N_2 = 28$	17,28 „ N	—	17,19
$O_2 = 32$	19,75 „ O	—	—
162	99,98 %		

Auch in seinen Eigenschaften stimmt er mit dem von Griess dargestellten Körper vollkommen überein. Die Reaction verläuft demnach nach folgender Gleichung:

b) Darstellung aus o-Amidobenzamid und Chlorkohlensäureäther.

Zwei Moleküle o-Amidobenzamid werden in ätherischer Lösung mit einem Molekül Chlorkohlensäureäther versetzt, der Aether abgedunstet, und die rückständige Masse mit Wasser aufgenommen. Ein Theil derselben geht als salzsaures Anthranilamid in Lösung. Der in Wasser schwer lösliche Rückstand wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Er bildet lange, weisse Nadeln, welche bei 152°—153° schmelzen.

0,0945 Grm. Substanz ergaben bei 19° u. 756 Mm. B. 10,9 Ccm. N = 13,18 % N.

Ber. für $C_8H_4 \begin{matrix} \diagup CONH_2 \\ \diagdown NHCO_2C_2H_5 \end{matrix}$:	Gefunden:
N = 13,46 %	13,18 %.

Das Carboxäthyl-o-amidobenzamid ist in Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol, Aether, Benzol. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht unter Abspaltung von Alkohol ein aus heissem Wasser in langen, weissen Nadeln krystallisirender Körper.

0,1756 Grm. Substanz ergaben bei 21° u. 757 Mm. B. 26,3 Ccm. N = 0,02981 Grm. N = 16,98 % N.

Derselbe besitzt denselben Stickstoffgehalt und dieselben Eigenschaften wie der aus o-Amidobenzamid und Harnstoff dargestellte Benzoylenharnstoff. Seine Bildung aus o-Amidobenzamid und Chlorkohlensäureäther ist demnach durch folgende Gleichungen auszudrücken:

Eigenschaften des Benzoylenharnstoffs.

Der nach den beiden obigen Methoden dargestellte Körper entspricht somit sowohl in seiner Zusammensetzung wie in seinen Eigenschaften dem von Griess dargestellten Benzoylenharnstoff und ist als identisch mit demselben anzusehen. Er ist schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in langen, weissen Nadeln. Leichter löst er sich in heissem Eisessig und fällt beim Erkalten in schmalen Blättchen wieder aus. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt er unzersetzt in irisirenden Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 350°. Bereits vor dieser Temperatur beginnt die Sublimation. Bei zu hohem Erhitzen tritt unter theilweiser Verkohlungs Zersetzung ein und es scheidet sich ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel ab, welches bei 55° wieder schmilzt. In wässrigen Alkalien ist er ziemlich leicht löslich, die Lösung fluorescirt blau. Bei längerem Erhitzen derselben oder beim Einleiten von Kohlensäure fällt er unverändert wieder aus. Entsprechend den früher von Weddige¹⁾ entwickelten Anschauungen über die Constitution der

¹⁾ Dies. Journ. [2] 36, 142.

144 Abt: Beiträge zur Kenntniss des o-Amidobenzamids.

Anhydroderivate des Orthoamidobenzamids kann man dem Benzoylenharnstoff die Formeln:

beilegen.

Salze.

Löst man Benzoylenharnstoff in der berechneten Menge wässriger Kali- oder Natronlauge, so scheint sich zwar vorübergehend ein Alkalisalz zu bilden; bei längerem Stehenlassen der Lösung oder beim Concentriren derselben scheidet sich jedoch die ursprüngliche Substanz wieder aus. Wendet man an Stelle von wässrigem Alkali alkoholisches an, so scheidet sich aus der blau fluorescirenden Flüssigkeit ein in Nadeln krystallisirendes, in Alkohol schwer lösliches Salz ab, welches analysirt wurde. Dasselbe enthält Krystallalkohol.

1. 0,795 Grm. Substanz ergaben beim Erhitzen auf 140° einen Gewichtsverlust von 0,1645 Grm. = 20,69 %

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:	Gefunden:
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 20\%$	20,69 %.

2. 0,159 Grm. der bei 140° getrockneten Substanz ergaben 0,0603 Grm. $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,0194$ Grm. Na = 12,20 % Na.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$:	Gefunden:
Na = 12,5 %	12,2 %.

Diese Resultate lassen auf die Existenz eines mit einem Molekül Alkohol krystallisirenden sauren Salzes von der Zusammensetzung: $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ schliessen. Wahrscheinlich ist jedoch dieser Körper durch ganz geringe Mengen der ursprünglichen Substanz verunreinigt, in welche er sich beim Kochen mit Wasser umsetzt. Um über die Stellung des Natriums Aufschluss zu erhalten, wurde das Salz mit einem Molekül Jodmethyl in alkoholischer Lösung im Rohr auf 100°—120° erhitzt. Es entsteht auf diese Weise ein sehr schwierig rein zu erhaltender, in Nadeln krystallisirender

Körper, welcher ungefähr bei 147° unter vorherigem Erweichen schmilzt und dessen Stickstoffgehalt dem einer Monomethylverbindung von der Zusammensetzung: $C_8H_5N_2O_2CH_3$ entspricht.

0,1568 Grm. Substanz ergaben bei 15° und 752 Mm. B. 22 Ccm.
N = 0,02549 Grm. N = 16,19 % N.

Ber. für $C_8H_5N_2O_2CH_3$:
N = 15,90 %

Gefunden:
16,19 %.

Dieser Körper ist identisch mit einer später zu beschreibenden α -Methylverbindung, welche aus o-Methylamidobenzamid,

$C_6H_4 \begin{cases} \text{CONH}_2 \\ \text{NHCH}_3 \end{cases}$ und Harnstoff dargestellt wurde, also unzweifel-

haft als α -Methylbenzoylenharnstoff, $C_6H_4 \begin{cases} \text{CO-NH} \\ \text{N-CH}_3 \end{cases}$ anzu-

sehen ist. Dementsprechend muss das Natriumsalz als α -

Natriumbenzoylenharnstoff, $C_6H_4 \begin{cases} \text{CO-NH} \\ \text{N-CO} \\ \text{Na} \end{cases}$ betrachtet werden.

Es ist jedoch zu bemerken, dass unter gewissen, bisher unaufgeklärten Bedingungen das α -Natriumsalz nicht zu entstehen scheint, da die Methylverbindung vom Schmelzp. 147° nicht bei jedem Versuch erhalten werden konnte.

Darstellung des Dimethylbenzoylenharnstoffs.

Sämmlliche Versuche zur Darstellung eines neutralen Natriumsalzes, welches in die Dimethylverbindung hätte übergeführt werden können, misslangen oder ergaben ungenügende Resultate. Es wurde deshalb die ursprüngliche Substanz mit der zu ihrer Ueberführung in das neutrale Salz nöthigen Menge alkoholischen Natrons und zwei Molekülen Jodmethyl im Rohr auf höchstens 100° erhitzt. Die vom ausgeschiedenen Jodnatrium abfiltrirte Lösung wurde eingedunstet, durch Ausziehen mit kaltem Wasser vom anhaftenden Jodnatrium vollständig befreit und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Man erhält so einen in weissen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher bei 151° schmilzt.

146 Abt: Beiträge zur Kenntniss des o-Amidobenzamids.

1. 0,1238 Grm. Substanz ergaben bei 18° und 747 Mm. B. 16 Ccm. N = 0,01815 Grm. N = 14,67 % N.

2. 0,111 Grm. Substanz gaben 0,0556 Grm. H₂O = 0,00614 Grm. H = 5,53 % H u. 0,258 Grm. CO₂ = 0,070 Grm. C = 63,06 % C.

3. 0,1312 Grm. Substanz gaben 0,0672 Grm. H₂O = 0,0074 Grm. H = 5,55 % H u. 0,3031 Grm. CO₂ = 0,0927 Grm. C = 63,03 % C.

Diese Zahlen ergeben die empirische Formel C₁₀H₁₀O₂N₂.

Berechnet auf:		Gefunden:		
C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂		1.	2.	3.
C ₁₀ = 120	63,15 % C	63,06	63,03	—
H ₁₀ = 10	5,26 „ H	5,53	5,55	—
N ₂ = 28	14,73 „ N	—	—	14,67
O ₂ = 32	16,84 „ O	—	—	—
190		99,98 %		

Dieser Körper unterscheidet sich von dem Benzoylharnstoff durch den Mehrgehalt von zwei Methylgruppen, welche an Stelle zweier Wasserstoffatome eingetreten sind. Man darf hieraus folgern, dass in der Reactionsmasse das neutrale Salz, wenn auch nur vorübergehend, vorhanden gewesen sein muss und sich mit den beiden Molekülen Jodmethyl unter Abscheidung von Jodnatrium sofort in die Dimethylverbindung umgesetzt hat. Letztere ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser; sie kann durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht rein erhalten werden. Sie krystallisirt in langen weissen Nadeln, sublimirt bereits vor ihrem Schmelzpunkt. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 160°—170° bleibt sie unverändert. Dieses Verhalten spricht dafür, dass die beiden Methylgruppen an Stickstoff gebunden sind, so dass dem Körper die Formel C₆H₄ $\begin{matrix} \diagup \text{CO—NCH}_3 \\ \diagdown \text{NCH}_3\text{—CO} \end{matrix}$ zugelegt, und derselbe als α-γ-Dimethylbenzoylharnstoff bezeichnet werden kann.

Um weitere Beweise für diese Formel der Dimethylverbindung zu erbringen, wurde versucht, Dimethylverbindungen aus Körpern darzustellen, welche bereits eine Methylgruppe und diese unzweifelhaft an Stickstoff gebunden enthalten. Als Ausgangsmaterial diente das

I. Orthoamidobenzmethylamid: C₆H₄ $\begin{matrix} \diagup \text{CONHCH}_3 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{matrix}$ und

II. das Orthomethylamidobenzamid C₆H₄ $\begin{matrix} \diagup \text{CONH}_2 \\ \diagdown \text{NHCH}_3 \end{matrix}$,

welche zunächst in monomethylirte Anhydroverbindungen und dann durch Behandlung mit alkoholischem Natron und Jodmethyl oder durch Behandlung ihrer Natriumsalze mit Jodmethyl in die betreffenden Dimethylverbindungen übergeführt wurden.

Darstellung der Monomethylverbindung I.

Erhitzt man o-Amidobenzmethylamid im Oelbade mit der äquivalenten Menge Harnstoff bis gegen 200°, so findet eine der Einwirkung von Harnstoff auf Anthranilamid analog verlaufende Reaction statt. Es entweicht Ammoniak, und die anfangs geschmolzene Masse erstarrt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren derselben aus heissem Wasser erhält man lange, harte, weisse Nadeln, welche bei 234° schmelzen.

0,104 Grm. Substanz gaben bei 12° u. 736 Mm. B. 14,2 Cem. N = 0,01625 Grm. N = 15,68 % N.

Ber. für $C_9H_8N_2O_2$:

N = 15,90 %

Gefunden:

15,68 %.

Die Reaction entspricht also der Einwirkung von Harnstoff auf o-Amidobenzamid und ist durch folgende Gleichung auszudrücken:

Der Körper ist schwer löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol, sublimirt unzersetzt in langen Nadeln. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 160°—170° bleibt er unverändert. Dieses Verhalten, sowie seine Entstehung aus o-Amidobenzmethylamid, begründen die oben angenommene Constitution als γ -Methylbenzoylenharnstoff.

Salze.

Der γ -Methylbenzoylenharnstoff ist in Alkalien leichter löslich, als der Benzoylenharnstoff, und sein Natriumsalz selbst in wässriger Lösung beständig. Vermischt man die alkoholische Lösung der Methylverbindung mit der berechneten Menge alkoholischen Natrons, so scheidet sich beim Verdunsten des Alkohols aus der blau fluorescirenden Flüssigkeit ein Salz in langen, schmalen Blättchen ab.

148 Abt: Beiträge zur Kenntniss des o-Amidobenzamids.

0,1578 Grm. Substanz gaben 0,0548 Grm. Na_2SO_4 = 0,0177 Grm. Na = 11,21 % Na.

Ber. für C_6H_4	$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{NCH}_3 \\ \\ \text{NNa}-\text{CO} \end{array}$	Gefunden:
N = 11,61 %		11,21 %.

Ueberführung des γ -Methylbenzoylenharnstoffs in Dimethylbenzoylenharnstoff.

Erhitzt man das Natriumsalz des γ -Methylbenzoylenharnstoffs im Rohr mit einem Molekül Jodmethyl in alkoholischer Lösung auf 100° , so resultirt unter Abscheidung von Jodnatrium ein in weissen Nadeln krystallisirender Körper, welcher durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten werden kann und dann bei 151° schmilzt.

0,1327 Grm. Substanz gaben bei 13° und B = 759 Mm. 16,3 Ccm. N = 0,01924 Grm. N = 14,49 % N.

Ber. für C_6H_4	$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{NCH}_3 \\ \\ \text{NCH}_3\text{CO} \end{array}$	Gefunden:
N = 14,73 %		14,49 %.

Die Substanz ist schwer löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol, sublimirt unzersetzt. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 160° — 170° bleibt sie unverändert. Sie ist daher mit dem aus Benzoylenharnstoff durch Erhitzen mit Natrium und Jodmethyl erhaltenen Dimethylderivat identisch; dadurch ist der directe Beweis geliefert, dass das eine Methyl im Dimethylbenzoylenharnstoff die γ -Stellung einnimmt und an Stickstoff gebunden ist.

Darstellung der Monomethylverbindung II.

Erhitzt man o-Methylamidobenzamid mit der äquivalenten Menge Harnstoff auf dem Oelbade, bis die geschmolzene Masse wieder zu erstarren beginnt und kein Ammoniak mehr entweicht, so hinterbleibt ein dunkelbrauner Körper, welcher durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein in weissen Nadeln erhalten werden kann, jedoch, selbst durch Sublimation gereinigt, keinen genauen Schmelzpunkt besitzt.

Er beginnt bereits bei 138° — 140° zu erweichen und ist bei 147° — 148° vollkommen geschmolzen.

0,1168 Grm. Substanz gaben bei 23° u. 756 Mm. B. 16,9 Ccm. N = 0,01893 Grm. N = 16,20 % N.

Dieser Stickstoffgehalt entspricht dem einer Monomethylverbindung, welche mit der aus o-Amidobenzmethylamid und Harnstoff dargestellten Monomethylverbindung isomer ist, und

als α -Methylbenzoylharnstoff C_6H_4 $\begin{array}{l} \text{CO}-\text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ angesprochen werden muss.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, krystallisirt in weissen Nadeln, welche sich sehr leicht sublimiren lassen. Sie ist identisch mit der aus dem sauren Natriumsalz des Benzoylharnstoffs dargestellten Monomethylverbindung, welche ebenfalls den Schmelzpunkt 147° — 148° zeigt.

Ueberführung des α -Methylbenzoylharnstoffs in Dimethylbenzoylharnstoff.

Versetzt man α -Methylbenzoylharnstoff mit der berechneten Menge alkoholischen Natrons, so löst sich derselbe leicht zu einer blau fluorescirenden Flüssigkeit. Auf Zusatz der äquivalenten Menge Jodmethyl findet bereits in der Kälte unter Abscheidung von Jodnatrium Einwirkung statt. Dieselbe kann durch Erwärmen im Wasserbade oder im Rohr auf 100° beschleunigt werden. Die vom Jodnatrium abfiltrirte Lösung wird eingedunstet und der Rückstand durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Man erhält so einen in weissen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher durch seinen Schmelzpunkt, 151° , und seine sonstigen Eigenschaften leicht als Dimethylbenzoylharnstoff erkannt werden kann. Es ist hierdurch auch die Stellung und Stickstoffbindung des zweiten Methyls im Dimethylbenzoylharnstoff gegeben, und der Beweis geliefert, dass demselben die Formel

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Benzoylenharnstoff.

Erhitzt man Benzoylenharnstoff im Rohr mit zwei Molekülen Fünffach-Chlorphosphor in einer Lösung von Dreifach-Chlorphosphor auf 150° — 160° , so färbt sich die Masse allmählich dunkelroth; beim Oeffnen der Röhren entweicht Salzsäuregas. Bringt man hierauf den Inhalt in eine gut ausgetrocknete Retorte und befreit ihn durch Destillation möglichst vollkommen vom überschüssigen Fünffach- und Dreifach-Chlorphosphor, sowie vom gebildeten Phosphoroxychlorid, so hinterbleibt eine dunkelrothe, anfangs flüssige Masse, welche bald krystallinisch erstarrt. Erhitzt man jetzt höher, am besten im Vacuum, so sublimirt dieselbe in Form langer, glänzender, schneeweisser Nadeln, welche sich in dem Hals der Retorte absetzen und letztere bald ganz erfüllen. Das auf diese Weise am leichtesten, wenn auch mit etwas Verlust, vollkommen rein erhaltene Reactionsprodukt schmilzt bei 115° und ist chlorhaltig.

1. 0,1713 Grm. Substanz gaben 0,0342 Grm. H_2O = 0,0038 Grm. H = 2,21 % H u. 0,3015 Grm. CO_2 = 0,0822 Grm. C = 47,87 % C .

2. 0,2384 Grm. Substanz gaben 0,0553 Grm. H_2O = 0,00613 Grm. H = 2,57 % H u. 0,4188 Grm. CO_2 = 0,114 Grm. C = 47,84 % C .

3. 0,2640 Grm. Substanz gaben bei 13° u. 762 Mm. B. 32,2 Ccm. = 0,0381 Grm. N = 14,43 % N .

4. 0,1837 Grm. Substanz gaben 0,262 Grm. AgCl = 0,0648 Grm. Cl = 35,27 % Cl .

Diese Zahlen ergeben die empirische Formel $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$.

Berechnet für		Gefunden:			
$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$:		1	2.	3.	4.
C_8 = 15	48,24 % C	47,87	47,84	—	—
H_4 = 4	2,01 „ H	2,21	2,57	—	—
N_2 = 28	14,07 „ N	—	—	14,43	—
Cl_2 = 71	35,67 „ Cl	—	—	—	35,27
199		99,99 %			

Der bei Entstehung dieses Chlorides vor sich gehende Process lässt sich durch folgende Gleichung darlegen:

Das Chlorid ist ein Chinazolin, in welchem die beiden Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind und soll als β - δ -Dichlorchinazolin bezeichnet werden. Dasselbe lässt sich, wie schon erwähnt, vollkommen rein am besten durch vorsichtige Sublimation erhalten. Bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt unter theilweiser Verkohlungs Zersetzung ein. Ohne Zersetzung lässt es sich nur aus wasserfreiem Benzol umkrystallisiren, worin es ziemlich leicht löslich ist. An der Luft verlieren die anfangs glänzenden, durchsichtigen Nadeln unter Abgabe von Chlor bald ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit. Mit Wasser geht die Zersetzung noch schneller vor sich, unter Zurückbildung von Benzoylenharnstoff und Salzsäure. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen geht ein Theil unzersetzt über, setzt sich jedoch in der Vorlage vollständig in Benzoylenharnstoff um. Rein, scheint das Chlorid etwas beständiger gegen Wasser zu sein, ist es jedoch mit Spuren von Fünffach-Chlorphosphor verunreinigt, so geht die oben erwähnte Rückbildung bedeutend rascher von statten. Es ist nie gelungen, nach dem Absaugen des Phosphoroxychlorids und Phosphorrichlorids durch Zersetzung des noch unveränderten Fünffach-Chlorphosphors mit Wasser das Chlorid zu erhalten. Stets entstand auf diese Weise ein chlorfreies oder nur schwach chlorhaltiges Produkt, welches dem Benzoylenharnstoff in allen Eigenschaften entsprach.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf γ -Methylbenzoylenharnstoff.

Erhitzt man γ -Methylbenzoylenharnstoff mit Fünffach-Chlorphosphor im Rohr auf 160° — 170° , so findet nicht, wie man erwarten könnte, die Bildung eines einfach gechlorten Produktes statt, sondern es entsteht unter Abspaltung von Methyl das Dichlorid. Das Reactionsprodukt schmilzt bei 115° , und sublimirt unzersetzt in langen, glänzenden Nadeln, welche an der Luft unter Abgabe von Chlor ihren Glanz ver-

lieren und ist als identisch mit dem β - δ -Dichlorchinazolin zu betrachten. Der Verlauf der Reaction lässt sich demgemäss durch folgende Gleichung ausdrücken:

Darstellung des Dimethoxylchinazolins aus β - δ -Dichlorchinazolin.

Bringt man das Chlorid mit der berechneten Menge von 2 Molekülen Natriummethylalkoholat zusammen, so tritt bereits in der Kälte eine Reaction ein, welche durch Erwärmen am Rückflusskühler oder im Rohr auf höchstens 100° beendet werden kann. Es scheidet sich Chlornatrium ab, und die durch Filtration von demselben befreite Flüssigkeit ergiebt nach dem Abdunsten des Alkohols einen in schneeweissen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser leicht rein erhalten wird. Er schmilzt bei 66°.

1. 0,1463 Grm. Substanz ergaben 0,0695 Grm. H_2O = 0,00772 Grm. H = 5,27 % H u. 0,3337 Grm. CO_2 = 0,091 Grm. C = 62,20 % C .

2. 0,1347 Grm. Substanz ergaben 0,061 Grm. H_2O = 0,00677 Grm. H = 5,02 % H u. 0,3075 Grm. CO_2 = 0,0839 Grm. C = 62,28 % C .

3. 0,2214 Grm. Substanz ergaben 0,5132 Grm. CO_2 = 0,1399 Grm. C = 63,18 % C .

4. 0,1147 Grm. Substanz ergaben 0,2654 Grm. CO_2 = 0,0723 Grm. C = 62,91 % C .

5. 0,2898 Grm. Substanz ergaben bei 18° u. 748 Mm. B. 35,8 Ccm. N = 0,04163 Grm. N = 14,36 % N .

Diese Zahlen ergeben die empirische Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$.

Berechnet für		Gefunden:				
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$:		1.	2.	3.	4.	5.
C_{10} = 120	63,15 % C	62,20	62,28	63,18	62,91	—
H_{10} = 10	5,26 „ H	5,27	5,02	—	—	—
N_2 = 28	14,73 „ N	—	—	—	—	14,36
O_2 = 32	16,84 „ O	—	—	—	—	—
190		99,98 %				

Der Körper ist also isomer mit dem α - γ -Dimethylbenzoylenharnstoff. Er unterscheidet sich von demselben durch seinen

bedeutend niedriger liegenden Schmelzpunkt und seine Löslichkeitsverhältnisse. Er ist leicht löslich in Methylalkohol, noch leichter in Aethylalkohol, sehr schwer dagegen in Wasser, sodass er aus seiner alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser abgeschieden werden kann. Auf diese Weise dargestellt, bildet er ein seideglänzendes Gewebe von langen Nadeln, welche etwas hygroskopisch sind und selbst nach langem Trocknen im Exsiccator noch einen schwachen Geruch nach Methylalkohol besitzen. In grösseren Krystallen erhält man diese Verbindung dadurch, dass man die alkoholische Lösung bis zu eben eintretender Trübung verdünnt und mehrere Tage stehen lässt. Um aus der Mutterlauge noch mehr von der Substanz zu gewinnen, muss man Sorge tragen, dass die Flüssigkeit nicht zu sehr concentrirt wird. Bei andauerndem Erhitzen mit Wasser zersetzt sich die anfangs unter Wasser zu einem Oel zusammen- geschmolzene Masse unter Rückbildung von Benzoylenharnstoff. Dieses Verhalten, sowie die Differenz der Schmelzpunkte und Löslichkeitsverhältnisse, unterscheiden die Dimethylverbindung ganz scharf von dem schon beschriebenen α - γ -Dimethylbenzoylenharnstoff. Ihre Isomerie lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass in der neuen Verbindung die beiden Methyle mit Sauerstoff verbunden sind, wofür auch die leichte Zersetzbarkeit beim Kochen mit Wasser spricht. Die Reaction geht demzufolge nach folgender Gleichung vor sich:

Die entstandene Dimethylverbindung ist als der Dimethyläther des β - δ -Dioxychinazolins zu bezeichnen. Die leichte Zersetzung des Aethers in wässriger oder alkoholischer Lösung, welche bereits bei Wasserbadtemperatur vor sich geht, erklärt auch den Umstand, dass beim Erhitzen des Benzoylenharnstoffs und seiner Monomethylderivate mit Natrium und Jodmethyl nicht, wie nach analogen Reactionen¹⁾ zu erwarten war, zwei isomere Verbindungen entstehen, sondern einzig und allein der beständige α - γ -Dimethylbenzoylenharnstoff gebildet wird.

¹⁾ Vergl. Ber. 19, 828. Ref. (L. Knorr.)

Reduction des Chlorides.

Zur Reduction des Chlorides und eventuellen Darstellung des Chinazolins wurde Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung verwandt. Je 5–6 Grm. des Chlorides wurden mit der berechneten Menge von 4 Molekülen Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 180° erhitzt. Der Inhalt der Röhren wurde mit Wasserdampf destillirt. Aus der in der Retorte zurückbleibenden Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten lange Nadeln von Benzoylharnstoff ab. Weitere Versuche mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure und Erhöhung der Temperatur bis auf 250° ergaben nach der Destillation mit Wasserdampf eine geringe Menge eines in Alkalien unlöslichen Körpers. Derselbe wurde in Aether gelöst und blieb nach dem Verdunsten des Aethers in Form gelblicher Oeltropfen zurück. Die salzsaure Lösung derselben gab mit Platinchlorid einen braunrothen, sich bald zersetzenden Niederschlag, dessen Menge jedoch trotz angewandter grösserer Quantitäten von Dichlorchinazolin zur Untersuchung nicht ausreichend war.

Zusammenstellung der Resultate.

Durch Zusammenschmelzen von o-Amidobenzamid und Harnstoff, sowie durch Behandeln von o-Amidobenzamid mit Chlorkohlensäureäther und nachheriges Erhitzen des Reactionproduktes entsteht Bezoylharnstoff, welcher mit dem von Griess dargestellten identisch ist.

Durch Zusammenschmelzen von o-Amidobenzmethylamid mit Harnstoff und o-Methylamidobenzamid mit Harnstoff ent-

stehen zwei analog zusammengesetzte, isomere Anhydroverbindungen, der γ -Methylbenzoylharnstoff: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO}-\text{NCH}_3 \\ \text{NH}-\text{CO} \end{matrix}$

und der α -Methylbenzoylharnstoff: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO}-\text{NH} \\ \text{NCH}_3-\text{CO} \end{matrix}$:

Sowohl der Benzoylharnstoff wie auch seine Monomethyl-derivate geben, mit den entsprechenden Mengen alkoholischen Natrons und Jodmethyl erhitzt, dieselbe Dimethylverbindung, den α - γ -Dimethylbenzoylharnstoff $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO}-\text{NCH}_3 \\ \text{NCH}_3-\text{CO} \end{matrix}$.

Mit Fünffach-Chlorphosphor im Rohr erhitzt, geben Benzoylharnstoff wie auch γ -Methylbenzoylharnstoff, dasselbe Dichlorid, welches als ein Abkömmling des Chinazolins und zwar als β - δ -Dichlorchinazolin aufzufassen ist:

Das Dichlorchinazolin setzt sich mit der äquivalenten Menge Methylalkoholnatron in den mit dem α - γ -Dimethylbenzoylharnstoff isomeren Dimethyläther des Dioxychinazolins um:

Derselbe lässt sich durch Erhitzen nicht in die isomere Verbindung überführen. Die Base selbst durch Reduction des Chlorides darzustellen ist bis jetzt nicht gelungen, ein Umstand, welcher wohl der leichten Zersetzbarkeit des Chinazolins wie auch des Chlorides zuzuschreiben ist.