

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{15}O_2Na$ .

Procente: Na 7.14.

Gef. » » 7.12.

Die Verbindung schmolz, aus Aether umkrystallisirt, bei  $132^0$  und gab in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine dunkel-kirsch-rothe Färbung.

Der Schmelzpunkt des reinen *p*-Dioxydinaphtylmethans wurde bei  $200^0$  gefunden, also um einige Grade höher als bisher angegeben ist<sup>1)</sup>.

Die Darstellung der Dioxydinaphtylmethane durch Condensation von Naphtolen mit Formaldehyd in alkalischer Lösung ist inzwischen, als ich die eben kurz erwähnten Versuche bereits angestellt hatte, von der Firma Dahl & Co. in Barmen zum Patente angemeldet worden. —

Meine heutige Mittheilung bezweckt nur, in den kürzesten Umrissen das fragliche Gebiet anzudeuten, dessen Bearbeitung ich mir sichern möchte. Die nähere Beschreibung meiner Versuche, mit denen ich noch beschäftigt bin und die ich fortzusetzen gedenke, bleibt einer ausführlichen Mittheilung vorbehalten.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld spreche ich für ihre freundliche Unterstützung mit Material meinen besten Dank aus.

#### 452. C. Paal und L. Vanvolxem: Ueber die Constitution der Söderbaum-Widman'schen Phendihydroaci- und Thiomiazine.

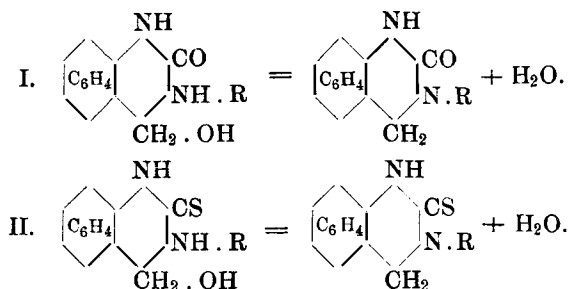
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. August.)

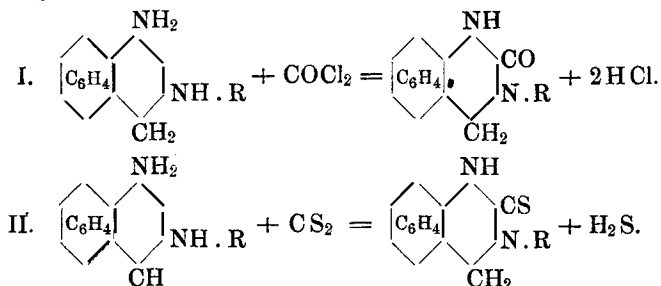
Vor einigen Jahren haben Söderbaum und Widman<sup>2)</sup> aus dem *o*-Amidobenzylalkohol eine Reihe von Harnstoff- und Thioharnstoffderivaten dargestellt, welche bei der Behandlung mit Mineralsäuren unter Wasserabspaltung in ringförmig constituirte Verbindungen übergehen. Von den beiden Forschern wurden sie als Keto- bzw. Thiochinazoline (Phendihydroaci- und Thiomiazine nach Widman's Nomenclatur)<sup>3)</sup> aufgefasst und die Bildungsweise dieser Körper durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

<sup>1)</sup> Vergl. Hosäus, 'diese Berichte 25, 3213, und Abel, diese Berichte 25, 3484.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 1665, 2933. <sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 38, 185.

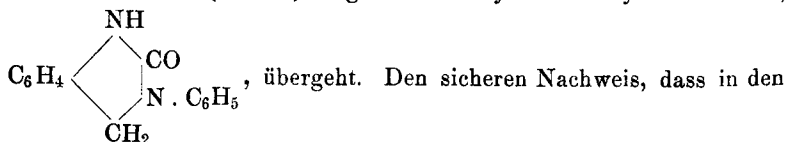


Drei Jahre später veröffentlichte M. Busch<sup>1)</sup> eine Synthese von Keto- und Thiochinazolinen, welche auf der Einwirkung von Carbonylchlorid bezw. Schwefelkohlenstoff auf *o*-Amidobenzylamin und seine Homologen beruht:



Wie aus den voranstehenden Gleichungen ersichtlich, sollten je zwei der nach den Methoden von Söderbaum und Widman und von Busch darstellbaren Reihen unter sich identisch sein, was aber nicht zutrifft.

Ferner erhielten C. Paal und A. Bodewig<sup>2)</sup> durch Reduction des *o*-Nitrobenzylidiphenylharnstoffs eine Substanz, welche sie auf Grund ihrer Bildungsweise ebenfalls als Ketochinazolinderivat von gleicher Structur wie die Verbindungen von Söderbaum und Widman und von Busch auffassten. In einer kürzlich erfolgten Mittheilung von Paal und Weil<sup>3)</sup> konnte jedoch gezeigt werden, dass obige Auffassung eine irrthümliche und die erwähnte Substanz kein Chinazolinderivat, sondern *o*-Amidobenzylidiphenylharnstoff sei, welcher erst beim Erhitzen unter Anilinabspaltung in das auf anderen Wegen schon von Busch (loc. cit.) dargestellte Phenylketotetrahydrochinazolin,

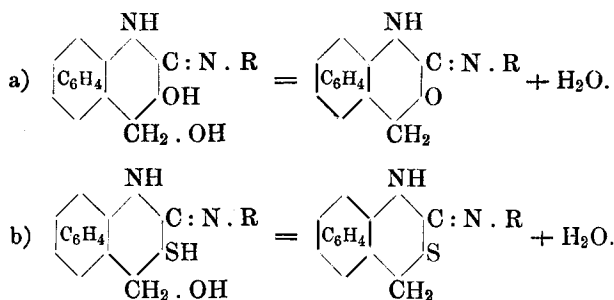


<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2853 und »Synthesen von Stickstoff-Kohlenstoff-ringen«, Erlangen 1893, Habilit.-Schrift.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1157.    <sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 34.

nach der Busch'schen Synthese dargestellten Keto- und Thioverbindungen wirkliche Chinazolinderivate vorliegen, lieferte dieser Forscher dadurch, dass er die Thioderivate durch Reduction in schwefelfreie Tetrahydrochinazoline überführte (loc. cit.), welche sich mit den von Paal und Busch<sup>1)</sup> synthetisch dargestellten identificiren liessen. Da nun die Thioverbindungen, wie ebenfalls Busch (loc. cit.) gezeigt hat, durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd in dieselben Keto-derivate übergehen, welche direct aus den *o*-Amidobenzylaminen und Phosgen erhältlich sind, so müssen auch diese Chinazolinderivate sein. Durch Oxydation entstehen aus den Keto- und Thiochinazolinen die entsprechenden Diketotetrahydrochinazoline<sup>2)</sup>.

Wie schon erwähnt, erklärt sich die Bildung der von Söderbaum und Widman aus den Harnstoffen und Thioharnstoffen des *o*-Amidobenzylalkohols erhaltenen Condensationsproducte sehr einfach, wenn man sie als Keto- und Thiochinazoline (Phenaci- und Thiomiazine) auffasst. Die Ringschliessung kann sich aber auch in anderer Art, welche von Söderbaum und Widman ebenfalls in Betracht gezogen wurde (loc. cit.), vollziehen:



Die leichte Ueberführbarkeit der Repräsentanten beider Reihen in Diketotetrahydrochinazoline<sup>3)</sup> und der negative Ausfall synthetischer Versuche, vom *o*-Amidobenzylalkohol ausgehend zu Cumazonderivaten (s. u.) zu gelangen, haben die beiden schwedischen Chemiker vornehmlich bewogen, ihre auf dem Wege der Synthese erhaltenen Verbindungen in die Chinazolingruppe einzureihen. War diese Auffassung richtig, so mussten die correspondirenden Reihen von Söderbaum und Widman einerseits, von Busch andererseits zu einander im Verhältnisse der Tautomerie stehen. Dann war aber auch zu erwarten, dass diese tautomeren Verbindungen sich leicht in einander überführen lassen und in ihrem chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit zeigen würden.

1) Diese Berichte 22, 2683.      2) Busch, Habilit.-Schrift.

3) loc. cit. und diese Berichte 23, 2183.

Im Anschlusse an die Untersuchungen von Paal und Bodewig und Paal und Weil (loc. cit.) haben wir das chemische Verhalten der Verbindungen von Söderbaum und Widman und von Busch vergleichend studirt. Wir wählten als Versuchsobjecte Benzophenyldihydroaci- und Thiomiazin und Phenylketo- und Thio-tetrahydrochinazolin. Bei dieser Untersuchung ergaben sich so tiefgreifende Unterschiede im chemischen Verhalten zwischen den Repräsentanten der Söderbaum-Widman'schen und denen der Busch'schen Reihen, dass an eine Structurähnlichkeit im Sinne der Tautomerie gar nicht gedacht werden kann.

Die Verbindungen von Söderbaum und Widman zeigen, wie schon von diesen Forschern nachgewiesen, basische Eigenschaften und liefern beständige Salze und Doppelsalze. Auch das von uns untersuchte Benzophenyldihydroacimiazin giebt ein beständiges, gut krystallisirendes Chlorhydrat. Kocht man es mit concentrirter Salzsäure, so wird es in amorphe Producte verwandelt.

Im Gegensatz dazu zeigt das Phenylketotetrahydrochinazolin von Busch keine basischen Eigenschaften und kann stundenlang mit concentrirter Salzsäure ohne Veränderung gekocht werden.

Die Phenylbase von Söderbaum und Widman wird durch energische Reductionsmittel quantitativ in ein äquimoleculares Gemenge von Anilin und *o*-Toluidin gespalten, die correspondirende Verbindung von Busch, wie von diesem Forscher nachgewiesen, dagegen nicht verändert.

Erhitzt man das Benzophenyldihydroacimiazin mit Acetyl- oder Benzoylchlorid, so entstehen gut krystallisirende Verbindungen, welche die Elemente der Säurechloride enthalten, aber nicht etwa als Chlorhydrate der betreffenden Acylverbindungen, sondern als eigenartige Additionsproducte aufzufassen sind; denn diese Substanzen sind in Wasser unlöslich, werden dadurch auch nicht dissociirt und das Chlor ist so fest gebunden, dass es durch Behandlung der verdünnten alkoholischen Lösung der Additionsproducte mit Alkalicarbonat erst beim Erwärmen und dann nur theilweise eliminirt wird. Aetzende Alkalien regeneriren das Ausgangsproduct.

Das Ketochinazolin wird von Acetyl- und Benzoylchlorid auch bei längerem Erhitzen nicht angegriffen.

Gegen Essig- und Benzoësäureanhydrid verhalten sich die beiden Vergleichsobjecte ebenfalls verschieden. Das Miazinderivat verbindet sich mit den Anhydriden zu noch nicht näher untersuchten Additionsproducten, das Busch'sche Chinazolinderivat bleibt unverändert.

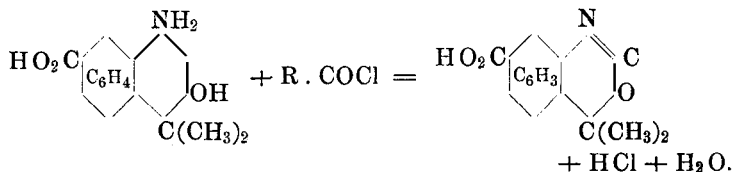
Letztere Substanz mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt, wird davon nicht angegriffen, die

Base von Söderbaum und Widman dagegen in amorphe Producte verwandelt.

Bemerkenswerthe Unterschiede zeigen sich im Verhalten der beiden Körper gegen primäre, aromatische Basen. Das Keto-chinazolin kann mit Anilin oder Toluidin beliebig lange, ohne Veränderung zu erleiden, gekocht werden. Die Söderbaum-Widman'sche Base geht beim Kochen mit Anilin in das Phenylketotetrahydrochinazolin (Busch) und Diphenylharnstoff, beim Erhitzen mit *p*-Toluidin in *p*-Tolylketotetrahydrochinazolin (Busch) und *a-b-p*-Ditolylharnstoff über.

Aehnliche Unterschiede ergeben sich bei den beiden phenylirten Thioverbindungen: Diejenige von Busch zeigt keine basischen Eigenschaften, Säurechloride und Anhydride und aromatische Amine wirken auf dieselbe nicht ein. Bei der Reduction mit Natrium liefert es, wie schon angeführt (s. oben), Phenyltetrahydrochinazolin. Die Söderbaum-Widman'sche Verbindung ist basisch, giebt mit Säurechloriden Additionsproducte und wird durch Natrium ebenso wie das entsprechende Acimiazin (s. oben) zu Anilin und *o*-Toluidin reducirt. Durch Kochen mit Anilin wird sie im Gegensatz zu letzterem (s. oben) nicht angegriffen. Eine Umwandlung in die Thiochinazoline von Busch ist daher ausgeschlossen.

Aus dem vorstehend angeführten Verhalten der Söderbaum-Widman'schen Verbindungen geht hervor, dass sie nicht wohl Keto- bezw. Thiochinazoline sein können, sie sind vielmehr als Derivate des Cumazons bezw. eines Schwefel statt Sauerstoff enthaltenden Cumazons aufzufassen. Ihre Entstehung aus den Harnstoffen und Thioharnstoffen des *o*-Amidobenzylalkohols wird veranschaulicht durch die weiter oben angegebenen Gleichungen a) und b). Die ersten Cumazonderivate erhielt O. Widman<sup>1)</sup> durch Condensation der *o*-Amidooxypropylbenzoësäure mit Säurechloriden:

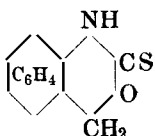


Diese Verbindungen zeigen wenig Beständigkeit, sie addiren unter Sprengung des Ringes Wasserstoff.

Einige Jahre später berichtete der Eine von uns in Gemeinschaft mit E. Laudenheimer<sup>2)</sup> über eine aus *o*-Amidobenzylalkohol und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2576.

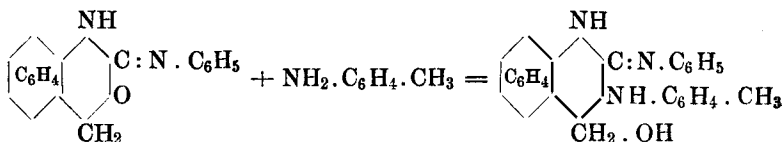
<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2978.

Schwefelkohlenstoff erhaltene Substanz von der Formel 

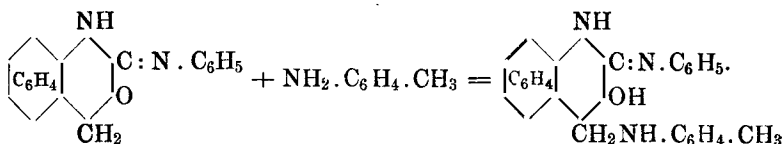
welche wie die Cumazonsäuren den Pentoxazolinring<sup>1)</sup> enthält und wegen ihrer nahen Beziehungen zu diesen Säuren als »Thio-cumazon« bezeichnet wurde. Im letzten Hefte dieser Berichte hat nun der Eine von uns in Gemeinschaft mit O. Commerell<sup>2)</sup> gezeigt, dass das Thiocumazon durch Reduction mit Natrium in *o*-Toluidin und durch Kochen mit aromatischen Aminen in die Thiotetrahydrochinazoline von Busch (loc. cit.) übergeht.

Die Aehnlichkeit im Verhalten des Thiocumazons und des Söderbaum-Widman'schen Benzophenyldihydroacimiazins ist augenfällig. Bei beiden wird durch Reduction der eine Ring aufgespalten und durch aromatische Basen eine Umwandlung einerseits in Thio-, andererseits in Ketochinazoline bewirkt.

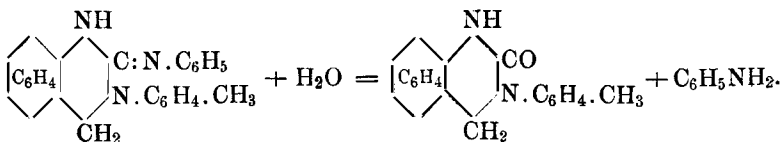
Letzterer Vorgang ist unter Zugrundelegung der Cumazonformel für die Söderbaum-Widman'sche Verbindung leicht verständlich. Man hat anzunehmen, dass die primären Basen in der ersten Phase unter Oeffnung des Cumazonringes addirt werden nach einer der beiden folgenden Gleichungen:



oder



In der zweiten Phase erfolgt die mit Wasserabspaltung verbundene Schliessung zum Chinazolinring. In der dritten Phase geht durch Einwirkung des intermediär abgespaltenen Wassers unter Freiwerden von Anilin die Bildung des Endproductes vor sich:

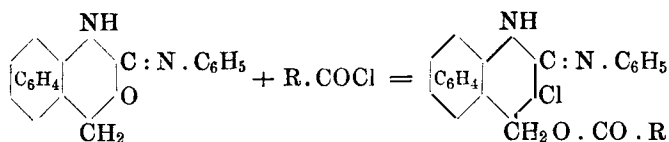


<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3213.

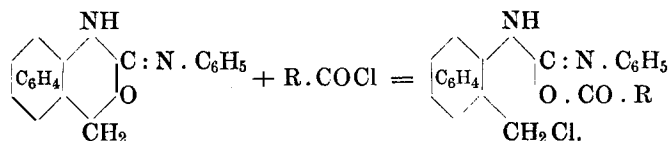
<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1866.

Bei Annahme labiler Zwischenverbindungen wird auch das nie fehlende Auftreten von Nebenproducten, speciell der sym. Harnstoffe leicht verständlich.

Eine weitere Stütze findet diese Annahme im Verhalten der Söderbaum-Widman'schen Basen gegen Säurechloride, mit welchen sie fassbare, gut krystallisirende Additionsproducte bilden (s. oben). Die Addition kann ebenfalls in zweierlei Weise erfolgen:

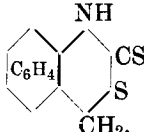


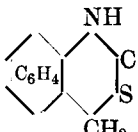
oder



Welche der beiden Formeln der Wirklichkeit entspricht, hoffen wir durch weitere Untersuchungen festzustellen.

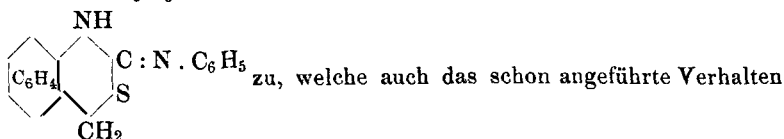
Wie schon erwähnt, zeigt die Söderbaum-Widman'sche Thio-base fast das gleiche chemische Verhalten, wie das entsprechende Sauerstoff enthaltende Derivat. Man wird ihr daher eine analoge Structur zuschreiben und sie von einem geschwefelten Cumazon ableiten müssen. Die Richtigkeit dieser Anschauung ergibt sich aus der in der nachfolgenden Abhandlung beschriebenen Synthese der Söderbaum-

Widman'schen Phenylthio-base aus der Verbindung 

Letztere enthält den Complex , welcher als »Cumo-

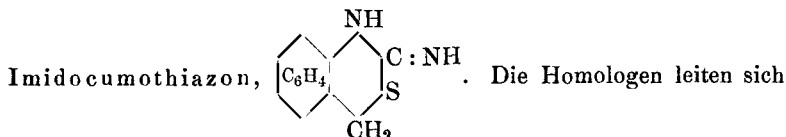
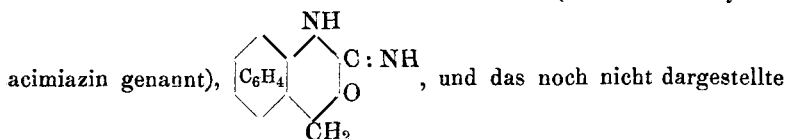
thiazonring« bezeichnet wird. Kocht man das vorstehend erwähnte Thiocumothiazon mit Anilin, so entsteht als Hauptproduct die Phenylthio-base,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ , von Söderbaum und Widman neben geringen Mengen von Phenylthiotetrahydrochinazolin. Die Constitution des letzteren ist, wie schon erwähnt, durch M. Busch festgestellt worden. Die Entstehung des Thiochinazolins aus Thiocumothiazon und Anilin ist nur denkbar durch Ersatz des Schwefelatoms im Ringe gegen den Rest  $\text{:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Die Söderbaum-Widman'sche Ver-

bindung kann daher nur durch Austausch des ausserhalb des Ringes doppelt an Kohlenstoff gebundenen Schwefels gegen den Phenylimidrest :N. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> entstanden sein. Demnach kommt ihr die Formel



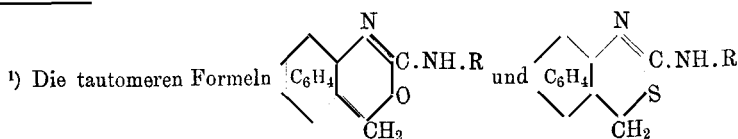
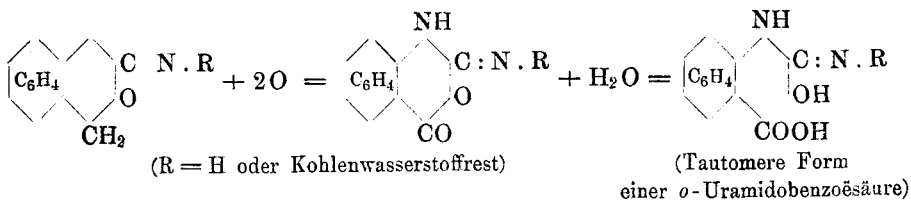
der Substanz gegen eine Reihe von Reagentien verständlich macht.

Die einfachsten Repräsentanten der beiden Reihen von Söderbaum und Widman sind das Imidocumazon (bisher Phendihydro-



von diesen einfachsten Verbindungen ab, indem an Stelle des Imidwasserstoffs der Seitenkette Kohlenwasserstoffreste treten<sup>1)</sup>.

Die Fähigkeit der Repräsentanten beider Reihen, gleich den Keto- und Thiochinazolin von Busch, durch Oxydation in Diketotetrahydrochinazoline überzugehen, scheint auch bei Zugrundelegung der Cumazon- bzw. Cumothiazonformel erklärlich, wenn man berücksichtigt, wie leicht diese Ringe durch verschiedene chemische Eingriffe gesprengt werden können. Nimmt man an, dass mit der Oxydation gleichzeitig unter Addition von Wasser eine Lösung des Ringes im Sinne nachstehender Gleichung erfolgt:

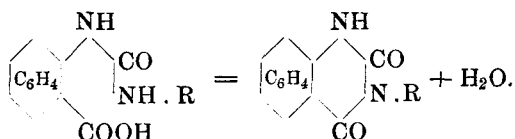


sind natürlich nicht ausgeschlossen.

P.



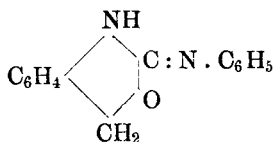
so kann die intermediär entstandene *o*-Uramidobenzoesäure unter Abspaltung von Wasser in das entsprechende Diketotetrahydrochinazolin übergehen:



Dass letztere Reaction in der That leicht vor sich geht, ist in jüngster Zeit durch Stewart<sup>1)</sup> und Paal<sup>2)</sup> nachgewiesen worden.

Bei den Cumothiazonderivaten verläuft der Process analog, nur wird hier das Schwefelatom eliminirt und durch Sauerstoff ersetzt. Diese Prozesse treten damit in Analogie zu der von uns vorstehend erwähnten Ueberführung der Söderbaum-Widman'schen Cumazonderivate in die Ketochinazoline durch Einwirkung primärer, aromatischer Basen.

Einwirkung von Salzsäure auf Phenylimidocumazon,



(Benzophenyldihydroacimiazin von Söderbaum und Widman.)

Die in der Ueberschrift genannte Base löst sich leicht in wässriger und alkoholischer Salzsäure unter Bildung des Chlorhydrates, welches sich beim Verdunsten seiner Lösungen allmählich in radialfaserigen, kugligen Aggregaten abscheidet. Aus Alkohol-Aether krystallisirt es in schönen, weissen, bei 102° schmelzenden, concentrisch gruppirten Nadeln, die sich leicht und ohne Zersetzung in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ :

Procente: HCl 14.01.

Gef. » » 14.02.

Bei einem Versuche, das Salz in schwach essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam zu reduciren, wurde die unveränderte Base zurückgewonnen.

Die basische Natur des Phenylimidocumazons äussert sich auch in seinem Verhalten gegen Essigsäure. Die Lösung der Base in Eisessig wird auch durch einen grossen Wasserüberschuss nur unvollständig gefällt. Erst auf Zusatz von Alkali fällt die Substanz vollständig aus.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 49, 318.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 974.

Kocht man Phenylimidocumazon eine Stunde mit concentrirter Salzsäure, so tritt eine tiefgreifende Veränderung ein. Beim Abkühlen fällt ein dickes Oel aus, welches langsam fest, aber nicht krystallinisch wird.

Es ist fast unlöslich in Alkohol, Benzol, alkoholischem Kali und wässrigen Säuren und Alkalien. Die Mutterlauge enthält nur geringe Mengen des der Zersetzung entgangenen Ausgangsproductes als salzsaures Salz.

Wie schon erwähnt, bildet das isomere Phenylketotetrahydrochinazolin mit Mineralsäuren keine Salze und wird auch durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure nicht angegriffen.

#### Reduction des Phenylimidocumazons.

a) Die Reduction geschah in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium im Ueberschuss. Nach beendiger Einwirkung wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich eine schwache Trübung bemerkbar machte, und im Wasserdampfstrom destillirt. Im Rückstande fanden sich amorphe Flocken in verschwindend geringer Menge. Das Destillat wurde mit Salzsäure schwach angesäuert und eingedampft. Es verblieb eine krystallinische Salzmasse, aus welcher die Basen als Oel durch Natronlauge abgeschieden wurden. Der Siedepunkt derselben lag zwischen  $180-200^{\circ}$ . Durch wiederholte Destillation gelang es, das Gemenge in zwei Fractionen, welche bei ungefähr  $180$  bis  $184^{\circ}$  und  $190-196^{\circ}$  siedeten, zu zerlegen. Die niedriger siedende Fraction zeigte die Farbenreactionen des Anilins, die höher siedende jene des *o*-Toluidins. Da eine vollständige Trennung durch fractionirte Destillation unmöglich war, wurden die beiden Fractionen mit Natronlauge und Benzoylchlorid benzoylirt und die Benzoylverbindungen durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Die Benzoylverbindung aus der niedriger siedenden Fraction zeigte den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften des Benzanilids.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{11}NO$ .

Procente: N 7.11.

Gef. » » 7.39.

Die Benzoylverbindung aus der Fraction  $190-196^{\circ}$  krystallisirt in schönen weissen Nadeln und schmilzt bei  $145-146^{\circ}$ . Sie erwies sich identisch mit dem zum Vergleich aus reinem *o*-Toluidin dargestellten Benzoyl-*o*-Toluidin.

b) Phenylimidocumazon wurde mit rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr 2—3 Stunden auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Die Base war vollständig zersetzt worden. Die Reductionsproducte wurden aus der alkalisch gemachten Lösung im Wasserdampfstrom abdestillirt. Es war wieder ein Gemenge von Anilin

und *o*-Toluidin in annähernd gleichen Mengen entstanden, welche in der vorstehend beschriebenen Weise isolirt wurden.

Schliesslich wurde auch versucht, die Base in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam zu reduciren. Die Substanz blieb unverändert. Auch kochendes alkoholisches Kali ist wirkungslos.

Dass das Phenylketotetrahydrochinazolin in alkoholischer Lösung durch Natrium nicht angegriffen wird, hat schon Busch (loc. cit.) nachgewiesen. Wir haben das Ketochinazolin unter den oben angegebenen Bedingungen mit Jodwasserstoff und Phosphor zu reduciren versucht. Es erwies sich auch gegen dieses Reduktionsmittel, wenigstens bei Temperaturen bis zu 150°, beständig.

#### Additionsproduct aus Phenylimidocumazon und Acetylchlorid, $C_{16}H_{15}N_2O_2Cl$ .

Versetzt man die Base mit überschüssigem Acetylchlorid, so löst sie sich unter Wärmeentbindung darin auf, die Flüssigkeit geräth ins Sieden und nach dem Verdunsten des nicht in Reaction getretenen Chlorids hinterbleibt eine weisse, krystallinische Masse, welche, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in Form schöner weisser Nadeln vom Schmp. 119° erhalten wurde. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, wird auch dadurch nicht verändert, leicht löslich dagegen in Alkohol. Die concentrirte alkoholische Lösung wird durch Aether nicht gefällt. Auch beim Schütteln der fein gepulverten, in Wasser suspendirten Verbindung mit Sodalösung bleibt sie unverändert. Giebt man zur verdünnten, alkoholischen Lösung des Additionsproductes Sodalösung und erwärmt, so wird ein Theil des gebundenen Chlors eliminirt. Erst bei langem Erwärmen ist die Zersetzung vollständig. Aus diesem Verhalten ergiebt sich mit Sicherheit, dass die Verbindung kein Chlorhydrat sein kann. Durch Behandlung mit alkoholischem Kali bildet sich das Ausgangsproduct zurück.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{15}N_2O_2Cl$ .

Procente: C 63.47, H 4.96, Cl 11.83, N 9.26.

Gef. » » 63.59, » 5.18, » 11.33, » 9.23.

Löst man das Additionsproduct in verdünntem Alkohol und lässt auf die mit Essigsäure versetzte Lösung Natriumamalgam einwirken, so erhält man ein chlorfreies, dickes Oel, welches kaum mehr basische Eigenschaften zeigt. Wir haben es vorläufig nicht weiter untersucht.

#### Phenylimidocumazon und Benzoylchlorid, $C_{21}H_{17}N_2O_2Cl$ .

Zur Darstellung des Additionsproductes wurde die Base mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid so lange schwach erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Man erhält eine dicke Flüssigkeit, welche nur langsam krystallinisch wird. Die Krystallisation wird durch Verreiben der Masse mit etwas Aether be-

schleunigt. Die so erhaltene feste Substanz befreit man durch Waschen mit wenig Aether von anhängendem Benzoylchlorid und krystallisirt sie aus verdünntem Alkohol um.

Bei langsamer Abscheidung bilden sich weisse, bei  $117^{\circ}$  schmelzende Nadeln, welche sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether lösen. Gegen Wasser und Sodalösung zeigen sie das Verhalten der vorstehend beschriebenen Verbindung.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{17}N_2O_3Cl$ .

Procente: Cl 9.74.

Gef. » » 9.50.

#### Einwirkung von Säureanhydriden auf Phenylimidocumazon.

Kocht man die Base kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid, so resultirt nach dem Zersetzen des überschüssigen Anhydrids ein dickes Oel, welches wir noch nicht in analysenreinem Zustande erhalten konnten. Durch Destillation liess es sich nicht reinigen; es siedet zwischen  $230-280^{\circ}$  unter theilweiser Zersetzung. Behandelt man das Oel mit alkoholischem Kali, so bildet sich das Ausgangsproduct zurück.

Aehnlich wie das genannte Anhydrid verhält sich auch das der Benzoësäure. Es wurde mit der Base zusammen im zugeschmolzenen Rohr 2—3 Stunden auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Man erhält ein Gemenge von mindestens zwei neugebildeten Substanzen. Unverändertes Phenylimidocumazon war nicht mehr vorhanden. Wir haben diese neuen Verbindungen noch nicht eingehender untersucht, da es uns nur darauf ankam, festzustellen, dass die Söderbaum-Widman'sche Base sich gegen Säureanhydride ganz anders verhält, wie das isomere Ketochinazolin, welches die Anhydride unverändert lassen.

#### Einwirkung primärer, aromatischer Amine auf Phenylimidocumazon.

##### I. Phenylketotetrahydrochinazolin aus Phenylimidocumazon.

Die Darstellung geschieht durch fünfständiges Kochen von Phenylimidocumazon (1 Th.) mit Anilin (4—5 Th.). Den Anilinüberschuss entfernt man nach beendigter Einwirkung durch Destillation im Wasserdampfstrom. Das bräunliche, krystallinisch erstarrte Reactionsproduct wird behufs Entfernung amorpher Nebenproducte aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in schönen flachen Nadeln erhalten, welche aus einem Gemenge des Ketochinazolins mit symmetrischem Diphenylharnstoff bestehen. Die Zerlegung des Gemenges in seine Bestandtheile gelingt am besten durch wiederholte Behandlung mit kaltem Benzol. Das Chinazolinderivat löst sich darin leicht auf,

während der Harnstoff in Form weisser Nadeln zurückbleibt. Nach dem Verdunsten des Benzols wurde der krystallinische Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt und so in prächtigen, glänzenden, weissen Blättern vom Schmp.  $188^{\circ}$  erhalten, welche sich mit dem zuerst von Busch (loc. cit.) dargestellten Phenylketotetrahydrochinazolin identisch erwiesen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_2O$ .

Procente: C 75.00, H 5.36, N 12.50.

Gef. » » 75.27, 74.86, » 5.69, 5.90, » 12.69, 12.87.

Um sich zu überzeugen, ob das Chinazolinderivat rein und frei von Diphenylharnstoff sei, übergiesst man die in Blättern krystallisirende Substanz mit wenig Benzol. Im Laufe von 24 Stunden verwandeln sich die Blätter des Ketochinazolins vollständig in farblose, gut ausgebildete Krystallkörner, welche Krystallbenzol enthalten und an der Luft verwittern. Der in weissen Nadeln krystallisirende symmetrische Diphenylharnstoff wird durch Benzol in seiner Krystallform nicht verändert. Er kann daher, falls ein Gemenge vorliegen sollte, nach der Behandlung mit Benzol leicht als solcher erkannt und mechanisch von den derben Krystallen des Ketochinazolins getrennt werden. Der als Nebenproduct auftretende symmetrische Diphenylharnstoff gab, aus Alkohol umkrystallisirt, lange, weisse, bei  $233^{\circ}$  schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}N_2O$ .

Procente: C 73.58, H 5.66.

Gef. » » 73.60, » 6.22.

Die Ausbeute an Ketochinazolin beträgt 40—50 pCt., an Diphenylharnstoff ungefähr 30 pCt. vom angewandten Phenylimidocumazon.

#### *p*-Tolylketotetrahydrochinazolin aus Phenylimidocumazon.

1 Th. Base wurde mit 4—5 Th. *p*-Toluidin 5 Stunden rückfliessend gekocht. Die weitere Verarbeitung geschah in der vorstehend beschriebenen Weise. Durch Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Alkohol erhält man flache Nadeln von inconstantem Schmelzpunkt ( $202^{\circ}$ ,  $204^{\circ}$ ,  $210^{\circ}$ ), welche ein Gemenge des Ketochinazolins mit symmetrischem *p*-Ditolylharnstoff darstellen. Die beiden Körper werden durch wiederholte Behandlung mit Benzol oder wenig Chloroform getrennt.

Da das aus Alkohol in glänzenden Blättern vom Schmp. 219 bis  $220^{\circ}$  krystallisirende Chinazolinderivat durch wenig Benzol ebenfalls in farblose Krystallkörner verwandelt wird, während die flachen Nadeln des Harnstoffs dadurch nicht verändert werden, so hat man auch hier ein Mittel an der Hand, um die Reinheit der Präparate controliren zu können.

Die Ausbeute an *p*-Tolylketotetrahydrochinazolin beträgt die Hälfte vom angewandten Ausgangsproduct.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}N_2O$ .

Procente: C 75.63, H 5.88, N 11.76.

Gef. » » 75.56, » 5.95, » 11.61.

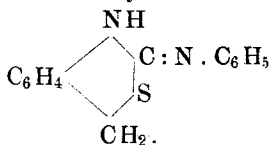
Den *p*-Ditolylharnstoff hatten wir in einer zur Analyse hinreichenden Menge nicht erhalten können. Er krystallisirt aus Alkohol in flachen, bei  $256^{\circ}$  schmelzenden Nadeln<sup>1)</sup>. Um sicher zu sein, dass nicht etwa der dem Ditolylharnstoff vielleicht ähnliche  $\alpha$ -*b*-Phenyl-*p*-tolylharnstoff vorliegt, haben wir diesen zum Vergleich aus *p*-Toluidin und Phenyl-*i*-cyanat dargestellt. Die Reaction ist sehr heftig und wurde durch Verdünnen mit Benzol gemässigt. Aus Alkohol krystallisirt dieser Harnstoff in schönen, weissen, bei  $212^{\circ}$  schmelzenden, langen Nadeln oder Spiessen. Er ist daher mit unserer Substanz bestimmt nicht identisch.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_2O$ .

Procente: C 74.34, H 6.19, N 12.39.

Gef. » » 74.39, » 6.36, » 12.52.

Verhalten des Phenylimidocumothiazons,



(Benzophenyldihydrothiomiazin von Söderbaum und Widman.)

Nahezu dieselben Unterschiede, welche sich im chemischen Verhalten zwischen Phenylimidocumazon und Phenylketotetrahydrochinazolin zeigen, finden sich auch bei den entsprechenden schwefelhaltigen Verbindungen.

Dass die Homologen des Imidocumothiazons basische Eigenschaften besitzen und beständige Salze und Doppelsalze zu bilden vermögen, haben schon Söderbaum und Widman (loc. cit.) festgestellt. Die Thiochinazoline von Busch (loc. cit.) bilden dagegen keine Salze und werden auch durch heisse concentrirte Salzsäure nicht angegriffen.

Durch Reduction des Phenylimidocumothiazons in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium haben wir ein äquimoleculares Gemenge von Anilin und *o*-Toluidin erhalten, welche in der schon angegebenen Weise isolirt und identificirt wurden.

Acetyl- und Benzoylchlorid wirken beide auf die Söderbaum-Widman'sche Base unter Bildung chlorhaltiger Additionsproducte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 710, 821.

ein, welche dasselbe Verhalten zeigten wie die vorstehend beschriebenen Verbindungen aus Phenylimidocumazon. Das mit Acetylchlorid erhaltene Additionsproduct krystallisirt nur schwierig. Die Benzoylchloridverbindung scheidet sich aus alkoholischer Lösung in schönen, weissen, flachen Nadeln vom Schmp.  $140^{\circ}$  ab. Auf das isomere Thiocinazolin wirken Säurechloride nicht ein.

Das Phenylimidocumothiazon erweist sich beständig gegen aromatische Amine. Auch bei sehr langem Erhitzen ist keine Einwirkung zu bemerken.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

#### 453. C. Paal und O. Commerell: Synthesen von Cumothiazonderivaten.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. August.)

Analog der Bildung des Thiocarbamidophenols,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} CS$ ,

aus *o*-Amidophenol und Schwefelkohlenstoff vollzieht sich auch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf den *o*-Amidobenzylalkohol, wie E. Laudenheimer und der Eine von uns vor ungefähr zwei Jahren gezeigt haben.<sup>1)</sup> Als Reactionsproduct wurde das Thiocum-

azon,  $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{CS} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \text{CH}_2 \end{array}$ , erhalten, so genannt, um auf die Aehnlich-

keit seiner Constitution mit derjenigen der Widmann'schen Cumazonsäuren<sup>2)</sup> hinzuweisen. Eine Bestätigung für die dem Thiocumazon zugeschriebene Structur lieferte sein Verhalten gegen primäre Basen, durch welche es, wie wir im letzten Heft dieser Berichte<sup>3)</sup> mitgetheilt haben, in Thiotetrahydrochinazoline vom Typus

$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{CS} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \cdot \text{R} \\ \text{CH}_2 \end{array}$  übergeführt wird.

Während durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine alkoholische Lösung von *o*-Amidobenzylalkohol Thiocumazon,  $C_8H_7NSO$ , entsteht, erhält man, wenn an Stelle des Alkohols alko-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2978.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 2576.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1866.