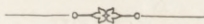


# Ó utlenianiu związków chinazolinowych.

Napisał

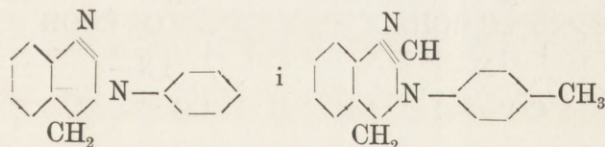
**Stefan Niementowski.**

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydziału mat.-przyr. z dnia 4. maja 1896 r.;  
referent czł. Olszewski.

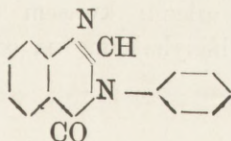


W literaturze chemicznej rozrzucone są dość obfite wiadomości o przebiegu działania czynników utleniających na związki chinazolinowe.

W r. 1889 Paal i Busch <sup>1)</sup> studyowali utlenianie obojętnych wodnych rozczyńców fendihydrochinazolinu i p-tolyldihydrochinazolinu

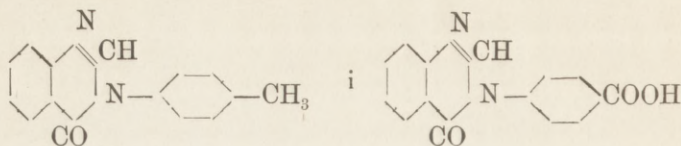


nadmanganianem potasowym i znaleźli, że pierwsza daje w tej reakcyi fenketodihydrochinazolinę

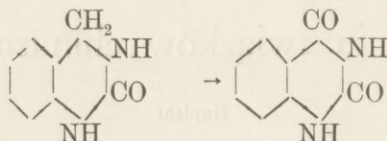


<sup>1)</sup> C. Paal i M. Busch: Ber. d. chem. Ges. XXII. 2690 i 2697.

zaś druga mieszaninę dwóch ciał, p-tolylketodihydrochinazolinę i kwasu ketodihydrochinazolylbenzoesowego

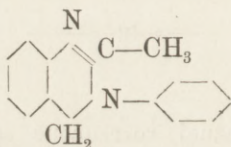


W tym samym roku Söderbaum i Widman<sup>1)</sup> utlenili kwasem chromowym w roztworze lodowego kwasu octowego fendihydroacimia-

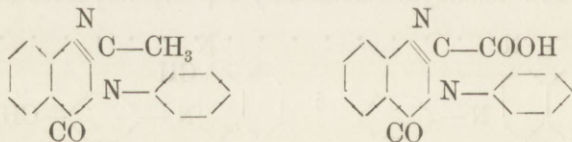


zine na o-uramidobenzoyl P. Griessa.

Później otrzymali Paal i Krecke<sup>2)</sup>, działając na metylfenyldihydrochinazolinę



w alkalicznym roztworze nadmanganianem potasowym metylfenylketodihydrochinazolinę i kwas fenylketodihydrochinazolinowy, jako też po-



wstała z niego w skutek wydzielania się drobiny bezwodnika węglowego fenylketodihydrochinazolinę.

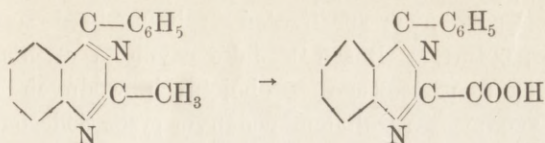
Bischler i Barad<sup>3)</sup> utlenili kwasem chromowym w roztworze kwasu siarkowego fenmetylfenylmiazinę na odpowiedni kwas.

<sup>1)</sup> H. G. Söderbaum i O. Widman: Ber. d. chem. Ges. XXII. 2939.

<sup>2)</sup> C. Paal i Fr. Krecke. Tamże XXIV. 3055.

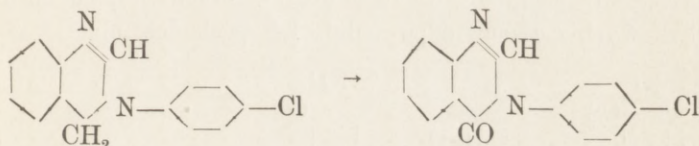
<sup>3)</sup> Aug. Bischler i D. Barad. Tamże XXV. 3092.



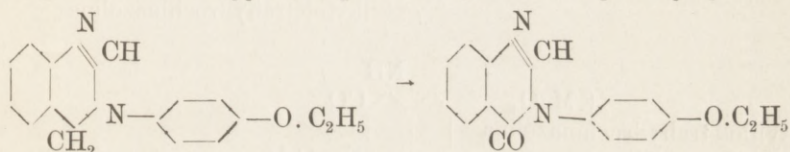


Bischler i Howell<sup>1)</sup> podają, że w ogóle fenmetylalkylmiazyny opierają się działaniu kwasu chromowego i nadmanganianu potasowego, tworzą trudno rozpuszczalne chromany, niezmieniające się nawet przez gotowanie ze zżęszczonym kwasem siarkowym, lub kwasu szczawiowy i benzoosowy.

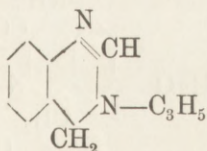
Liczne przypadki utleniania ciał chinazolinowych opisał C. Paal w swej obszernej pracy „Ueber Chinazolin - Synthesen“<sup>2)</sup>. Badał on przedewszystkiem ciała, należące do typu dihydrochinazolinu, podstawionej w położeniu  $\gamma$  pewnymi rodniami aromatycznymi i znalazł, że wszystkie dają odpowiednie ketopochodne; a więc:



$\gamma$ -p-chlorfenyldihydrochinazolina,  $\gamma$ -p-chlorfenyl- $\delta$ -ketochinazolinę<sup>3)</sup>; analogicznie zachowują się odpowiedni p-bromo- i p-etoxylopochozny<sup>4)</sup>



Mniej pomyślnie wyniki, bo nieuchwytnie produkty bezpostaciowe i bezwodnik węglowy, otrzymał Paal, utleniając  $\gamma$ -allyldihydrochinazolinę<sup>5)</sup>:



<sup>1)</sup> Aug. Bischler i F. J. Howell Tamże XXVI, 1395.

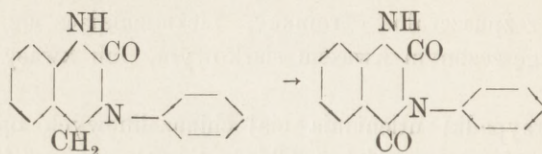
<sup>2)</sup> C. Paal: Jour. f. prakt. Chem. (II), 48, 537.

<sup>3)</sup> W. Krückeberg. Tamże, str. 547.

<sup>4)</sup> Tamże: F. Koch. Str. 553 i S. Küttner. Str. 560,

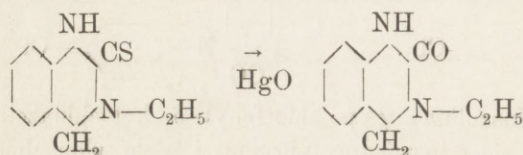
<sup>5)</sup> Tamże: K. Stollberg. Str. 571 i 574.

Cały szereg podobnych spostrzeżeń, zebranych skrzętnie z kilku swoimi uczniami, opisał M. Busch <sup>1)</sup>. Jako czynnika utleniającego używali nadmanganianu potasowego w obojętnych wodnych roztworach. Otrzymali oni, zgodnie z rezultatem podanym przez Söderbauma i Widmana, z ketotetrahydrochinazolini (fendihydroacimiazina) o-uramidobenzoyl (J. f. pr. Chem. 51,127) a z  $\gamma$ -fenylketotetrahydrochinazolini

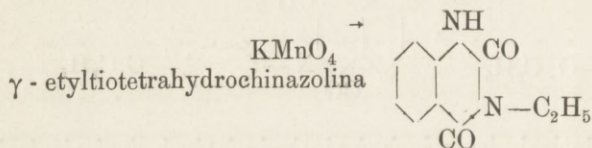


$\gamma$ -fenyldiketotetrahydrochinazolinę (Tamże 51,265).

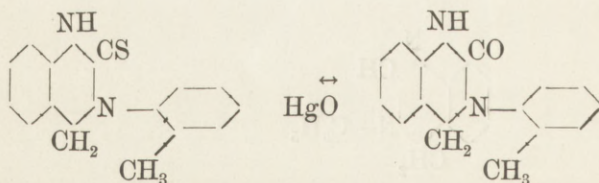
Z rozmaitych analogicznych tiopochodnych wytwarzali zwykle działaniem świeżo strąconego tlenku rtęciowego w rurach zatopionych w 150° C w wysokowych cieczach odpowiednie ketopochodne, np.



$\gamma$ -etylketotetrahydrochinazolina



$\gamma$ -etyldiketotetrahydrochinazolina <sup>2)</sup>;



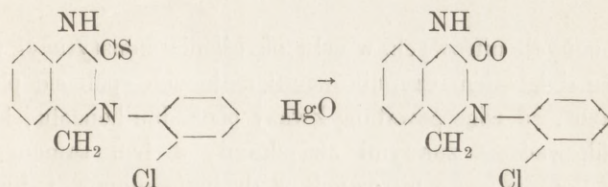
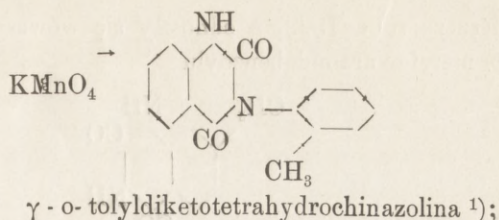
$\gamma$ -o-tolyltetrahydrochinazolina

$\gamma$ -o-tolylketotetrahydrochinazolina

<sup>1)</sup> M. Busch: Zur Kenntniss der o-Amidobenzylamine. Tamże 51, 113 i 257 52, 373.

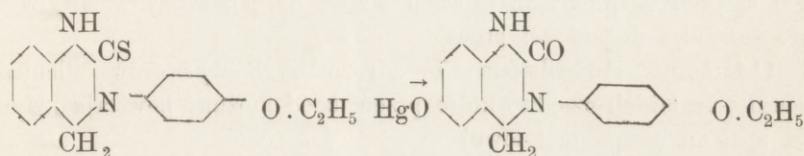
<sup>2)</sup> S. Dormeir: Jour. f. prak. Chem. 51, 135.



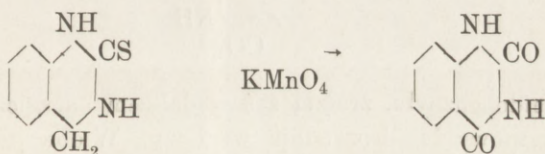


γ-o-chlorfenyltietetrahydrochinazolina    γ-o-chlorfenylketotetrahydrochinazolina <sup>2)</sup>

i analogicznie: γ-p-bromfenyltietetrahydrochinazolina z tlenkiem rtęciowym γ-p-bromfenylketotetrahydrochinazolinę <sup>3)</sup> zaś



γ-p-fenetyltietetrahydrochinazolina γ-p-fenetylketotetrahydrochinazolinę <sup>4)</sup>, wreszcie z tietetrahydrochinazolini



działaniem nadmanganianu potasowego: uramidobenzoyl <sup>5)</sup>.

Skoro od dłuższego czasu zajmowały mię studia ciał chinazolinowych, musiałem zwrócić z natury rzeczy uwagę na zmiany, którym one ulegają w procesach utleniania. Prace moje nad tym przedmiotem

<sup>1)</sup> Francis E. Francis : Tamże 51,275.

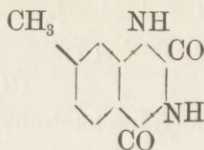
<sup>2)</sup> F. Brunner : Tamże 52,377.

<sup>3)</sup> Fr. Heinen : Jour. f. prakt. Chem. 52,393.

<sup>4)</sup> Paul Hartmann : Tamże 52,399.

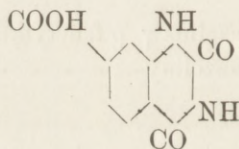
<sup>5)</sup> Tamże : 51,129.

sięgają jeszcze roku 1892, a odnosiły się wówczas do wykrytego przemennie m-metyl-o-uramidobenzoylu



i jego pochodnych nitrowych, w celu określenia konstytucji tych ciał<sup>1)</sup>. Sądziłem, że działaniem czynników utleniających spali się pierścień zawierający azot, że więc powstaną kwasy pochodne benzolu, które dadzą się zidentyfikować ze znanymi związkami, a tem samym umożliwią określenie położenia grup nitrowych w drobinie mono- i dinitro-metyluramidobenzoylu. Tymczasem studia te nie dały pomyslnych wypadków: w najrozmaitszych warunkach prowadzone procesy utleniania niszczyły zupełnie lub pozostawiały bez zmiany drobinę m-metyl-o-uramidobenzoylu. Nagromadzające się trudności były mi bodźcem do ciągle nowych doświadczeń, których wynik nie pozostaje niestety w żadnym stosunku do zużytej pracy.

Ostatecznie stwierdziłem, że z rozmaitych wytworów utlenienia m-metyl-o-uramidobenzoylu, które przewidzieć można, powstaje jedynie przez spalenie grupy metylowej



m-kwas o-uramidobenzoylu, zresztą zaś w dalszem energiczem utlenianiu kwas szczawiowy lub bezwodnik węglowy. W obec tego faktu nie miały dla mnie znaczenia utleniania nitropochodnych m-metyl-o-uramidobenzoylu.

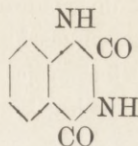
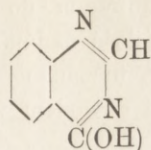
Natomiast zwróciłem się do studyum procesów utleniania rozmaitych  $\delta$ -oxypochodnych chinazolinu, otrzymanych w międzyczasie syntetycznie z kwasu antranilowego i amidów kwasów tłuszczowych<sup>2)</sup>. Jednakże i te materye nie odpowiadają w tym względzie pragnieniom chemika: okazują się już to zupełnie nieczułymi na działanie użytych

<sup>1)</sup> Stefan Niementowski. Rozprawy Wydz. mat.-przyr. XXIV. 11.

<sup>2)</sup> Tenże. Rozprawy Wydz. mat.-przyr. Adad. um. XXVII. 188. Jour. f. prakt. Chem. 51, 564.



czynników utleniających, już też spalają się na bezwodnik węglowy. Dotąd uteniłem tylko  $\delta$ -oxychinazolinę



na o-uramidobenzoyl, powstający tu w minimalnym wydatku, a zresztą izolowałem parę soli ciał chinazolinowych, które opiszę w końcu tej pracy.

### Utlenienie m-metyl-o-uramidobenzoylu.

#### m-Kwas o-uramidobenzoylowy.

W pierwszych próbach utlenienia m-metyl-o-uramidobenzoylu użyłem kwasu chromowego w roztworze lodowego kwasu octowego. Po kilkogodzinnem gotowaniu pod wzniesionym chłodnikiem znalazłem, że część istoty m-metyl-o-uramidobenzoylu uległa zupełnemu spaleniu na bezwodnik węglowy, który uchodził w ciągu ogrzewania, reszta zaś wykrywała się po oziębieniu kwasu octowego w charakterystycznych niezmiennych formach topniejących się w  $317^{\circ}\text{C}$ .

Pomyślniejszy przebieg miały doświadczenia, w których użyłem jako czynnika utleniającego nadmanganianu potasowego w cieczy zakwaszonej kwasem siarkowym. Sporządziłem np. zawiesinę w wodzie z 5.3 gr. m-metyl-o-uramidobenzoylu i 40 gr. zgęszcz. kwasu siarkowego, którą ogrzewałem w kąpeli wodnej i zadawałem w miarę odbarwiania się cieczy nadmanganianem potasowym w ilości większej nieco niż teoretycznie obliczona, mianowicie 6.6 gr. Z cieczy na gorąco od braunsztynu przefiltrowanej wydzieliły się w ciągu doby obok igieł niezmiennego m-metyl-o-uramidobenzoylu, kuleczkowate, z galaretowatych mas zbite skupienia nowego kwasu, powodującego bardzo wyraźną i silną niebieskawą fluorescencję płynu. Skoro jednak widoczne było, że pierwotna niezmiennona materya przeważa w wytworze działania, nie oddzieliłem tutaj nowego kwasu, lecz ciecz utleniałem dalej 7 gr. nadmanganianu potasowego.

Z filtratów wydzieliłem najpierw sól manganową wodnikiem sodowym, alkaliczny przesącz podparowałem do małej pozostałości, którą zakwasiłem kwasem siarkowym i oddzieliłem od siarkanu sodowego przez wyekstrahowanie możliwie najmniejszą ilością wody. Pozostał mi

wówczas nowy kwas w małej ilości, około 1 gr. na filtrze w postaci białego proszku, nietopniejącego jeszcze w 350°C.

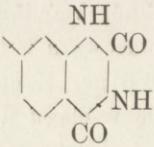
Pomimo, że w doświadczeniu tem zużyłem do utlenienia ponad teoretycznie obliczoną przeszło podwójną ilość nadmanganianu potasowego, 13·6 gr., odzyskałem jeszcze 1·6 gr. niezmienionego m-metyl-o-uramidobenzoylu, co w każdym razie jest dowodem wielkiej trwałości tej materyi.

Najlepiej wypadły utlenienia nadmanganianem potasowym w cieczy zakalizowanej wodnikiem sodowym. Do alkalicznego roztworu m-metyl-o-uramidobenzoylu utrzymywanego w temperaturze bliskiej wrzenia, wprowadzałem nowe ilości roztworu nadmanganianu potasowego, jak długo jeszcze różowa barwa nadmanganianu szybko znikła. Gdy odbarwienie następowało dopiero po jednej do dwóch godzinach, wówczas filtrowałem i z przesączu (ewentualnie odpowiednio podparowanego) wydzielałem kwasem solnym obfity strąć nowego kwasu. Strąć ten na filtrze przemywałem starannie wodą, suszyłem, wygotowywałem lodowym kwasem octowym, w celu oddalenia możliwych przymieszek niezmienionego m-metyl-o-uramidobenzoylu, i ostatecznie rozbieierałem osuszoną na bibule i w eksykatorze pozostałość.

I. 0·3000 gr. materyi dały 0·5736 gr. bezwodnika węglowego i 0·0614 gr. wody.

II. 0·2335 gr. dały 0·4518 gr. bezwodnika węglowego i 0·0666 gr. wody.

III. 0·1689 gr. dały 20·8c<sup>3</sup> azotu pod ciśnieniem słupa rtęci 725 mm. w temperaturze 14°C., co odpowiada 0·0233376 gr. azotu.

Oblicza się		Znaleziono:			
dla:	COOH	NH	I	II	III
					
C <sub>9</sub>	108	52·43%	52·14	52·81	—
H <sub>6</sub>	6	2·91 „	2·04	3·15	—
N <sub>2</sub>	28	13·59 „	—	—	13·82%
O <sub>4</sub>	64	31·07 „	—	—	—
	206	100·00			

W powyższy sposób otrzymany m - kwas-o - uramidobenzoylowy wygląda pod lupą jak gronowate skupienia jasno - żółtych kuleczek. W rurce włoskowatej ogrzany rozkłada się w temperaturze około 405°C.



Jest istotą praktycznie nierozpuszczalną we wszelkich organicznych obojętnych lub kwaśnych roztworach, tak samo w wodzie, — w materjach o charakterze zasadowym jak anilina lub fenyhydracyna rozpuszcza się lecz z równoczesną istotną zmianą, z wytworzeniem pewnych, bliżej nie badanych pochodnych. Rozpuszcza się w alkaliach i amoniaku, nie rozpuszcza się w kwasach.

m-Kwas-o-uramidobenzoylowy nie mógł być wydzielony w stanie zupełnej czystości w obec swej nierozpuszczalności we wszelkich roztworach. Posiada on przytem pewną dążność do wytwarzania mas gumowatych, trudno schnących, zatrzymujących miesiące całe pewne ilości wody. Taką gumowatą masę otrzymałem raz, gdy w celu oczyszczenia przeprowadziłem kwas uramidobenzoylowy przez postać soli sodowej, z której wydzieliłem go kwasem solnym. Na filtrze zebrana istota po dokładnem przemyciu wodą, zeschnęła na powietrzu w masę przeświecającą, która po trzechmiesięcznem przechowywaniu zawierała jeszcze półtorej drobiny wody.

I. 0.3113 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 0.5520 gr. bezwodnika węglowego i 0.1143 gr. wody.

Oblicza się

dla $C_9 H_6 N_2 O_4 + 1\frac{1}{2} aq$	I
$C_9$ . . . 108 . 46.35%	46.43%
$H_6$ . . . 9 . 3.86 "	4.06 "
$N_2$ . . . 28 . 12.02 "	—
$O_{5.5}$ . . . 88 . 37.76 "	—
<hr/>	
233 . 99.99.	

Rozcieńczone roztwory soli amonowej m-kwasu-o-uramidobenzoylowego okazują bardzo silną, niebieskawą fluorescencję; ze wzrostem koncentracji roztworu soli słabnie fluorescencja.

Z wodnego obojętnego roztworu soli amonowej strąca azotan srebrowy sól srebrową kwasu o-uramidobenzoylowego w postaci białego kłaczkowatego osadu, nierozpuszczalnego w wodzie wrzącej, a rozpuszczalnego w amoniaku.

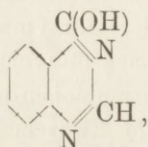
### Utlenienie $\delta$ -oxychinazoliny.

#### o-Uramidobenzoyl.

Podaliśmy już we wstępie, że Söderbaum i Widmann działaniem kwasu chromowego, a M. Busch działaniem nadmanganianu potasowego otrzymali z ketotetrahydrochinazoliny



o-uramidobenzoyl, — jakkolwiek w obydwóch razach w bardzo nieznacznych ilościach. W obec tych faktów było rzeczą wielce prawdopodobną, że i  $\delta$ -oxychinazolina



która strukturą swą przypomina zupełnie związek poprzedni, przejdzie w podobnych warunkach w o-uramidobenzoyl. Doświadczenia myśl tę stwierdziły, równocześnie jednak okazały, że  $\delta$ -oxychinazolina o wiele trudniej od ketotetrahydrochinazolinoliny ulega działaniu czynnika utleniającego. W udanych doświadczeniach utlenienia kwasem chromowym powstały minimalne ilości uramidobenzoylu, a w próbach prowadzonych z nadmanganianem potasowym, nie mogłem materyi tej uchwycić.

2 gr.  $\delta$ -oxychinazolinoliny rozpuściłem w kilku gramach lodowego kwasu octowego, zmieszałem z roztworem 6.6 gr. kwasu chromowego  $\text{CrO}_3$  w 20 c<sup>3</sup> lodowego kwasu octowego i ogrzewałem pod rurą chłodnikową w kąpeli wodnej pięć do sześciu dni. Wytworem działania jest ciemno-zielona gęstwa i biały szlamowaty osad. Osad ten przemyłem na filtrze lodowym kwasem octowym i z tegoż roztworu przekryształizowałem. Otrzymałem parę miligramów blaszek o połysku perłowej macy i wszystkich własnościach o-uramidobenzoylu. Produkt mój topniał równocześnie z o-uramidobenzoylem, przygotowanym umyślnie z mocznika i kwasu antranilowego, w temperaturze 344°C.

Gdy podług M. Buscha utleniałem  $\delta$ -oxychinazolinę zawieszoną w wodzie (5 gr.) nadmanganianem potasowym (10 gr.), odzyskałem napowrót niemal całkowitą ilość niezmienionej pierwotnej materyi, a nie zauważyłem wcale o-uramidobenzoylu.

### Chroman $\delta$ -oxychinazolinoliny.

Sól ta jest pierwszym wytworem działania kwasu chromowego na  $\delta$ -oxychinazolinę. Odnacza się trwałością, — dla tego wydziela się w reakcjach utleniania  $\delta$ -oxychinazolinoliny obok wyżej wspomnianego szlamu-



watego osadu, nawet po kilkudniowym ogrzewaniu w kąpeli wodnej, w roztworze lodowego kwasu octowego. Otrzymuje się ją od razu w stanie czystym, zadając skoncentrowany roztwór  $\delta$ -oxychinazoliny w lodowym kwasie octowym na zimno takim samym roztworem kwasu chromowego. Do kilku godzin powstała obfita krystalizacyę chromanu przemywa się na sączku rozcieńczonym kwasem octowym, a wreszcie czystą wodą i suszy w eksykatorze do stałej wagi.

I. 0.3290 gr. istoty dały 0.0815 gr. wody. Bezwodnik węglowy straciłem.

II. 0.1421 gr. dały 14 c<sup>3</sup> azotu pod ciśnieniem słupa rtęci 722.5 mm., w temperaturze 15°C. — to odpowiada 0.0155736 gr. azotu. (Analizował p. W. Skibniewski).

III. 0.4066 gr. spaliłem w tygielku platynowym. Pozostało 0.1233 gr. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, co odpowiada 0.084363 gr. chromu.

Oblicza się			Znaleziono:		
dla	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O . CrO <sub>3</sub>		I.	II.	III.
C <sub>8</sub>	96	39.02	—	—	—
H <sub>6</sub>	6	2.44	2.75	—	—
N <sub>2</sub>	28	11.38	—	10.96	—
O <sub>4</sub>	64	26.02	—	—	—
Cr	52	21.14	—	—	20.75
	<hr/>	<hr/>			
	246	100.00.			

Sól ta ogrzana w rurce włoskowatej rozkłada się i zwęгла w temperaturze 200°C. Krystalizuje się w zbitych, czworobocznych tabliczkach barwy pomarańczowej. W gorącej wodzie dość łatwo się rozpuszcza.

### Utlenianie $\beta$ -metyl- $\delta$ -oxychinazoliny. Chlorowodan $\beta$ -metyl- $\delta$ -oxychinazoliuy.

Ponieważ utlenienie grupy metylowej na karboxylową powiodło się na m-metyl-o-uramidobenzoylu pod wpływem nadmanganianu potasowego w alkalicznym roztworze, więc sądziłem, że i w metyloxichinazolinie tą samą metodą najrychlej dojdę do celu. Zdawało mi się z początku, że to twierdzenie doświadczenie zupełnie potwierdza. Mianowicie znalazłem, że w gorącym alkalicznym roztworze  $\beta$ -metyl- $\delta$ -oxychinazoliny dość szybko odbarwia się nadmanganian potasowy, powstaje osad braunsztynu, który odfiltrowany daje przesącz klarowny soli so-

dowej kwasu. Przesącz ten w celu wydzielenia produktu utlenienia w stanie wolnym zadawałem kwasem solnym, przyczem wywiązują się bańki bezwodnika węglowego; skoro jednak nie powstawał osad kwasu, płyn podparowywałem. W pewnych granicach koncentracji tworzy się po oziębieniu cieczy w ciągu kilkunastu godzin piękna i obfita krystalizacja materji rozkładającej się w 336° C. Istotę tę uważałem za  $\beta$ -kwas- $\delta$ -oxychinazolinowy i w tem mniemaniu analizowałem ją wielokrotnie. Znajdowałem liczby azotu zgodne z teoretycznie obliczonymi, jednakże o 1 $\frac{1}{2}$  procent za wiele wodu, a o 2% za mało węgla. Krystalizowałem tę istotę z rozmaitych rozczynników, z wody, benzolu, wysokiu, lodowego kwasu octowego,—otrzymywałem ją ponownie z starannie oczyszczanego  $\beta$ -metyl- $\delta$ -oxychinazolinu,—w nadziei, że w ten sposób usunę zanieczyszczenia wpływające na wynik rozbiorów; tymczasem własności związku i liczby spaleń pozostawały niezienne. Przyczynę tego szczególnego zachowania się poznałem dopiero w doświadczeniu, które miało na celu wytworzenie soli amonowej rzekomego kwasu. Gdy mianowicie jego wodny rozczyń do reakcyi alkalicznej zalałem amoniakiem, powstał w cieczy natychmiast biały osad cieniutkich igielek, które na podstawie oznaczenia temperatury topliwości okazały się pierwotną niezmienioną  $\beta$ -metyl- $\delta$ -oxychinazoliną. Mój rzekomy kwas zawierał we wszystkich frakcyach chlor, był więc, co zaraz stwierdziłem oznaczeniem chloru, czystym chlorowodanem  $\beta$ -metyl- $\delta$ -oxychinazolinu. Szczególnym wypadkiem liczby azotu, węgla i wodu tej soli i jej macierzystej zasady, dość blisko sobie odpowiadają, fakt, który mię czas dłuższy utrzymywał w błędzie.

W procesie utleniania  $\beta$ -metyl- $\delta$ -oxychinazolinu nadmanganianem potasowym ulega zatem pewna część związku zupełnemu spaleniu na bezwodnik węglowy, reszta zaś pozostaje niezmieniona.

Poniżej zestawiam rozbiory materji otrzymanej w rozmaitych doświadczeniach <sup>1)</sup>.

I. 0·2981 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 0·5998 gr. bezwodnika węglowego i 0·1241 gr. wody.

II. 0·2180 gr. dały 27·2 c<sup>3</sup> azotu pod ciśnieniem słupa rtęci 729 mm. w temperaturze 12°C., co odpowiada 0·030953 gr. azotu.

III. 0·1980 gr. dały 25·9 c<sup>3</sup> azotu pod ciśnieniem słupa rtęci 725 mm. w temperaturze 11°C., co odpowiada 0·0294431 gr. azotu.

<sup>1)</sup> Rozbiory podane pod II i III wykonał p. Stefan Nekanda Trepka, pod VI i VII p. Piotr Jakimowicz.



IV. 0·2760 gr. materji osuszonej na powietrzu dały 0·5594 gr. bezwodnika węglowego i 0·1174 gr. wody.

V. 0·2667 gr. dały 0·5409 gr. bezwodnika węglowego i 0·1100 gr. wody.

VI. 0·3241 gr. istoty osuszonej w 105°C., dały 0·6489 gr. bezwodnika węglowego i 0·1653 gr. wody.

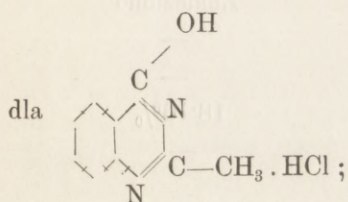
VII. 0·4792 gr. tejże istoty dały 0·3351 gr. chlorku srebrowego, czyli 0·082899 gr. chloru.

VIII. 0·3911 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 0·7860 gr. bezwodnika węglowego i 0·1636 gr. wody.

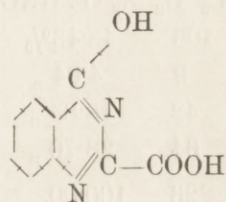
## Znaleziono:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	54·87	—	—	55·28	55·31	54·60	—	54·81
H	4·62	—	—	4·72	4·58	5·66	—	4·85
N	—	14·20	14·87	—	—	—	—	—
Cl	—	—	—	—	—	—	17·29	—

## Oblicza się



C <sub>9</sub>	108	54·96%
H <sub>9</sub>	9	4·59 „
N <sub>2</sub>	28	14·25 „
O	16	8·14 „
Cl	35·5	18·06 „
	<hr/>	
	196·5	100·00



C <sub>9</sub>	108	56·84%
H <sub>6</sub>	6	3·15 „
N <sub>2</sub>	28	14·73 „
O <sub>3</sub>	48	25·26 „
	<hr/>	
	190	99·98

Chlorowodan  $\beta$ -metyl- $\delta$ -oxychinazolinu topnieje z równoczesnym rozkładem w 336°C. Krystalizuje się z wody, w której na gorąco rozpuszcza się dość łatwo w zbitych płytkach. W organicznych rozczynnikach rozpuszcza się bardzo trudno, np. w ca. 1 l. benzolu w temperaturze wrzenia zaledwie 0·5 gr. materji, a wydziela się z tych rozczynów po ostygnięciu w cieniutkich, śnieżno białych igłach.

### Azotan $\beta$ -metyl- $\delta$ -oxychinazoliniy.

Tak samo ujemny rezultat otrzymałem w doświadczeniach utlenienia grupy metylowej kwasem azotowym.

2 gr.  $\beta$ -metyl- $\delta$ -oxychinazoliniy gotowałem 24 godzin z 10 gr. kwasu azotowego c. gat. 1·4 rozcieńczonego 40 gr. wody.

W ostygniętej cieczy znalazłem krystalizacyę pięknych, białych igiełek, topniejących z rozkładem w 195°C.

Z ich wodnego roztworu amoniakiem wydzieliłem  $\beta$ -metyl- $\delta$ -oxychinazolinę topniejącą w 232°, nowa istota była zatem azotanem tej zasady, co też stwierdziłem oznaczeniem azotu.

0·2678 gr. materiyi osuszonej w eksykatorze dały 41·7 c<sup>s</sup> azotu pod ciśnieniem słupa rtęci 730·5 mm., a w temperaturze 7° C., co odpowiada 0·0486222 gr. azotu.

Oblicza się			Znalezione
dla	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O . HNO <sub>3</sub>		
	C <sub>9</sub> 108	48·43%	—
	H <sub>8</sub> 9	4·04 „	—
	N <sub>2</sub> 42	18·83 „	18·16%
	O <sub>4</sub> 64	28·70 „	—
	223	100·00.	

### Chroman $\beta$ -metyl- $\delta$ -oxychinazoliniy.

W działaniu kwasu chromowego na  $\beta$ -metyl- $\delta$ -oxychinazolinę jest, jak w analogicznej reakcyi z  $\delta$ -oxychinazoliną, pierwszym wytworem w zimnej wodzie trudno rozpuszczalny chroman. W celu rozbioru wytworzyłem tę sól, rozpuszczając  $\beta$ -metyl- $\delta$ -oxychinazolinę w małym nadmiarze gorącego wodnego roztworu kwasu chromowego. Po oziębieniu cieczy powstała krystalizacya żółtych, brodawkowatych skupień, które zebrałem na sączku, przemyłem zimną wodą i osuszyłem na bibule.

0·1418 gr. soli osuszonej w 105° C. dały po spaleniu w tygielku platynowym 0·0402 gr. tlenku chromowego, czyli 0·274052 gr. chromu.



	Oblicza się		Znaleziono
dla	$C_9 H_8 N_2 O \cdot CrO_3$		—
$C_9$	108	41·54%	—
$H_8$	8	3·07 „	—
$N_2$	28	10·77 „	—
$O_4$	64	24·62 „	—
Cr	52	20·00 „	19·39%
	260	100·00.	

Chroman  $\beta$ -metyl- $\delta$ -oxychinazoliny w rurce włoskowatej rozkłada się raptownie w temperaturze 182° C. Jego wielce charakterystyczną cechą jest wrażliwość na działanie promieni słonecznych, które w przeciągu kilku godzin zmieniają barwę bezpośrednio naświetlonych powierzchni chromanu z jasno-żółtej w ciemno-brunatną.

