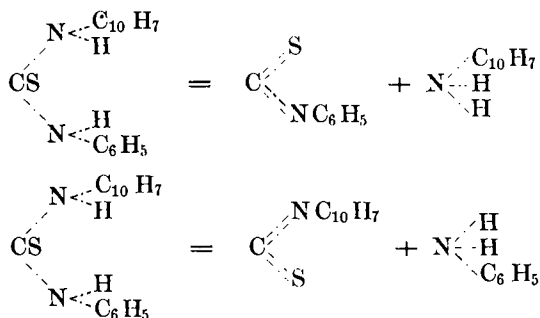


sich z. B. für den  $\alpha$ -Naphthylphenylschwefelharnstoff: Phenylsenföf,  $\alpha$ -Naphthylsenföf, Anilin und  $\alpha$ -Naphthylamin, nämlich im Sinne der Gleichungen:



Ob die an den hier erwähnten aromatischen, gemischten Schwefelharnstoffen beobachtete Art der Spaltung ganz allgemein für solche Harnstoffe gilt, kann natürlich nicht a priori, sondern nur durch ausgedehnte, weitere Versuche entschieden werden.

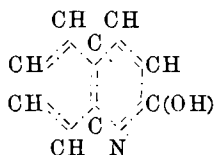
Universität Zürich, Laboratorium des Prof. v. Merz.

### 286. Paul Friedländer und Arthur Weinberg: Ueber das Carbostyryl. III.

[Aus dem chem. Laborator. der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 17. Juni.)

In einer früheren Mittheilung wurde die Ansicht ausgesprochen, dass das Carbostyryl die Atomgruppierung  $\text{C}(\text{OH}) = \text{N}$  enthalte, mithin als wahres Oxychinolin von der Formel



zu betrachten sei. Einen wesentlichen Grund zur Aenderung der bisherigen Formel bildete die bereits beschriebene Bildung von Aethylcarbostyryl aus Monochlorchinolin und Natriumäthylat einerseits, andererseits aus Carbostyrylnatrium und Jodäthyl. Während erstere Reaktion glatt und quantitativ bei niederer Temperatur verläuft, erhielten wir bei Einwirkung von Jodäthyl auf Carbostyryl stets eine gewisse Menge eines mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, dicken Oels

von hohem Siedepunkt, das nach einer Analyse seines Platinsalzes die Zusammensetzung eines Aethylcarbostyrils besitzt und vielleicht ein Polymeres desselben vorstellt (gef. Pt 25.7, ber. 25.5 pCt.). Ohne Nebenprodukte und quantitativ bildet sich Aethylcarbostyril dagegen bei Einwirkung von Jodäthyl in Alkohol auf Carbostyrilsilber bei 70 bis 80°. Letzteres Salz erhielten wir als weissen Krystallniederschlag auf Zusatz von Ammoniak zu einer mit Silbernitrat versetzten heissen wässrigen Lösung von Carbostyril. Es löst sich leicht in überschüssigem Ammoniak und krystallisirt daraus in feinen, weissen Nadeln von der Zusammensetzung  $C_9H_6NOAg$ .

	Berechnet	Gefunden
Ag	42.86	43.01 pCt.

In beiden Fällen verläuft daher die Bildung von Aethylcarbostyril glatt und bei einer Temperatur, welche eine Umlagerung im Molekül unwahrscheinlich macht.

Nimmt man an, dass bei der Bildung von Carbostyril aus Amidozimmtsäure der Wasseraustritt durch direkte Vereinigung des Keton-sauerstoffs der Carboxylgruppe mit den beiden Wasserstoffatomen der Amidogruppe zu Stande kommt, so konnte unter denselben Bedingungen Aethylcarbostyril aus Amidozimmtsäureäther entstehen. Dagegen war bei Annahme einer Imidogruppe im Carbostyril die Bildung dieses Körpers aus Aethylamidozimmtsäure zu erwarten. Die hierhin zielenden Versuche ergaben kein Resultat, weil die Anhydridbildung entweder gar nicht oder unter Bedingungen eintrat, die eine gleichzeitige Abspaltung der Aethylgruppe bewirkten.

#### Orthoamidozimmtsäureäther.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Nitrozimmtsäureäther in alkoholischer Lösung heiss mit Zinn und Salzsäure behandelt, bis nach Beendigung der sehr lebhaften Reaktion auf Wasserzusatz keine Trübung entsteht. Nach Entfernung des Zinnes durch Schwefelwasserstoff fällt auf Zusatz von essigsauerm Natron der Amidoäther in hellgelben Nadeln. Die Reduktion verläuft bei Verarbeitung nicht zu grosser Mengen (10—20 g) quantitativ und eignet sich, da der Aether durch alkoholisches Kali bei gelindem Erwärmen glatt verseift wird, zur Darstellung von Orthoamidozimmtsäure. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	69.11	69.00 pCt.
H	6.81	6.99 »

Orthoamidozimmtsäureäthyläther ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich mit gelber Farbe und intensiv gelbgrüner Fluorescenz. Er krystallisirt in hellgelben Nadeln aus verdünntem Alkohol, schmilzt bei 77—78° und destillirt unzersetzt. Mit Mineral-

säuren bildet er leicht lösliche, farblose Salze. Die Salzsäureverbindung ist in überschüssiger Salzsäure schwer löslich und krystallisirt in weissen Nadeln. Ihre neutrale, farblose Lösung färbt sich beim Erwärmen durch partielle Dissociation gelb und wird beim Erkalten wieder farblos. Essigsäures Natron fällt daraus den freien Amidoäther in feinen, hellgelben Nadelchen. Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 120° führt den Aether glatt in Carbostyryl über. Essigsäureanhydrid verwandelt ihn bei gelindem Erwärmen in eine Acetylverbindung, welche aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 137° krystallisirt und beim Erhitzen unzersetzt destillirt.

Ganz anders verläuft die Reduktion des Nitroäthers bei Einwirkung saurer Reduktionsmittel, wie Zinkstaub und Salzsäure in der Kälte. Während in der Hitze zuerst die Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirt und der Zimmtsäurerest nicht weiter angegriffen wird, findet bei Einwirkung in der Kälte zuerst Reduktion der ungesättigten Seitenkette statt und die hierauf entstehende Orthoamidohydrozimmtsäure geht spontan in ihr inneres Anhydrid, in Hydrocarbostyryl über. Dieselbe Verbindung wurde schon früher von Professor Baeyer bei der Reduktion der Nitrophenylpropionsäure unter ähnlichen Bedingungen beobachtet. Zur Darstellung sättigt man eine alkoholische Lösung von Orthonitrozimmtsäureäther mit Salzsäure und fügt unter Vermeidung jeder Erwärmung Zinkstaub bis zur lebhaften Wasserstoffentwicklung hinzu. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus der abfiltrirten Lösung Hydrocarbostyryl in fast farblosen Krystallen vom Schmp. 163°. Die Reaktion verläuft glatt und empfiehlt sich der früheren Methode aus Hydrozimmtsäure gegenüber zur Darstellung von Hydrocarbostyryl.

#### Aethylamidozimmtsäure.

Die Aethylirung der Amidozimmtsäure wurde bereits von E. Fischer<sup>1)</sup> nach der Griess'schen Methode<sup>2)</sup> mittelst Jodäthyl und Kali ausgeführt. Bei Einhaltung der angegebenen Mengenverhältnisse erhält man vorzugsweise Monoäthylamidozimmtsäure, welche leicht durch Ueberführung in die Nitroverbindung (deren Schmp. wir bei 154° fanden) von beigemengter Amidozimmtsäure getrennt wird. Gelindes Erwärmen mit Zinnchlorür regenerirt Aethylamidozimmtsäure, welche aus der farblosen, salzsauren Lösung durch essigsäures Natron in hellgelben Nadelchen vom Schmp. 125° ausfällt und in ihrem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit Amidozimmtsäure zeigt. Es ist uns nicht gelungen, aus ihr durch Wasserabspaltung ein inneres Anhydrid von den Eigenschaften des Aethylcarbostyryls zu erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 481.

<sup>2)</sup> *ibid.* V, 1038.

## Reduktion des Aethylcarbostyrils.

Sauren Reduktionsmitteln gegenüber ist das Aethylcarbostyril von auffallender Beständigkeit. Zinn und Salzsäure greifen es auch bei längerem Kochen nicht an und beim Erkalten krystallisirt eine Verbindung von unverändertem salzsaurem Aethylcarbostyril mit Zinnchlorür in weissen Nadeln aus. Dagegen wird es von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung leicht reducirt. Während sich in der Kälte hauptsächlich ein festes, schon beschriebenes Condensationsprodukt, Dihydroäthylcarbostyril, bildet, entstehen beim Kochen ausserdem noch zwei flüssige Produkte, die sich durch Destillation mit Wasserdampf von einander trennen lassen. Das flüchtige stellt ein leicht bewegliches Oel vom Geruch des Aethylcarbostyrils dar, das sich aber von diesem durch seine leichte Zersetzbarkeit scharf unterscheidet. Es löst sich in der Kälte klar in verdünnten Mineralsäuren, aber schon nach wenigen Augenblicken erstarrt die Lösung zu einem Brei feiner, weisser Nadeln von Hydrocarbostyril, Schmp. 163°.

Auch beim Stehen mit Wasser tritt dieselbe Umwandlung ein. Die Verbindung ist demnach als der Aethyläther des Hydrocarbostyrils aufzufassen.

Das neben festem Dihydroäthylcarbostyril beim Destilliren zurückbleibende Oel wird durch Erwärmen mit Mineralsäuren nicht verändert und giebt in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein Doppelsalz. Es enthält eine Imidogruppe, da es mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung liefert, und stellt vielleicht das gesuchte Tetrahydroäthylcarbostyril vor. Die geringe Menge, in der es sich bildet, hat bisher eine nähere Untersuchung verhindert.

## Brom und Chlorderivate des Carbostyrils.

Brom in Dampfform wirkt auf Aethylcarbostyril schon in der Kälte ein. Der Aether wird fest, dann durch weitere Aufnahme von Brom wieder flüssig. Es bilden sich hierbei zunächst in Aether schwer lösliche Bromadditionsprodukte, die aber langsam schon beim Stehen an der Luft, sofort bei Einwirkung von schwefliger Säure, Aceton oder beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zersetzt werden. Neben öligen, nach Bromoform und unangegriffenem Aethylcarbostyril riechenden Produkten entstehen hierbei in geringerer Menge weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 93°, welche schwach basische Eigenschaften besitzen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Zusammensetzung eines Monobrommethylcarbostyrils stimmen, so dass bei der Einwirkung von Brom auch die Aethylgruppe angegriffen zu werden scheint.

	Berechnet		Gefunden	
C	50.4	—	50.2	50.18 pCt.
H	3.4	—	4.1	3.9 »
Br	33.6	33.65	—	— »

In der That erhielten wir denselben Körper bei analoger Behandlung des Methylcarbostyrils in grösserer Menge. (Schmp. 93°. Gefunden Br 32.9, berechnet 33.6 pCt.) Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr entsteht unter Abspaltung von Chlormethyl ein Bromcarbostyryl vom Schmelzpunkt 266—267°.

Aehnlich wirkt Brom in Dampfform auch auf trockenes Carbostyryl. Es entstehen gleichzeitig Additions- und Substitutionsprodukte, welche durch Krystallisation schwer von einander zu trennen sind und nicht näher untersucht wurden. Bei Einwirkung von wässrigem Brom auf Carbostyryl in der Wärme bilden sich Substitutionsprodukte, die in ihren Eigenschaften vollkommene Analogie mit Carbostyryl besitzen und sich von diesem nur durch schwerere Löslichkeit unterscheiden. Nach einigen Brombestimmungen bilden sich hierbei Mono- und Dibromcarbostyryle. (Berechnet für  $C_9H_6NOBr$  36.0 pCt. Brom, für  $C_9H_5NOBr_2$  52.8 pCt. Brom, gefunden 42.8, 46.07 pCt.) Leichter zu trennen sind die entsprechenden Chlorsubstitutionsprodukte. So erhielten wir ein Dichlorcarbostyryl durch Kochen einer Lösung von Carbostyryl in Eisessig und Salzsäure mit überschüssigem chloresurem Kali. Es krystallisirt aus Eisessig in schwer löslichen, feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 249° und besitzt die Zusammensetzung  $C_9H_5Cl_2NO$ .

	Berechnet	Gefunden
Cl	33.2	33.4, 33.8 pCt.

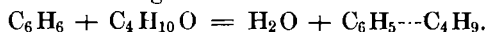
Erhitzen mit Phosphorpentachlorid führt die Verbindung in Trichlorchinolin über, das mit Wasserdämpfen nur schwierig flüchtig ist. Aus Alkohol krystallisirt es in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 160.5. Es besitzt nur schwach basische Eigenschaften, löst sich in concentrirter Salzsäure, wird aber durch Wasser wieder ausgefällt.

	Berechnet für $C_9H_4Cl_3N$	Gefunden
C	45.81	45.92 pCt.

### 287. Heinrich Goldschmidt: Notiz zur Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Vor Kurzem theilte ich mit, dass Isobutylalkohol beim Erhitzen mit Benzol und Chlorzink neben andern Produkten Isobutylbenzol erzeugt nach der Gleichung:



Bei weiteren Versuchen, welche bezweckten, die günstigsten Bedingungen für die Bildung des Butylbenzols zu ermitteln, habe ich gefunden, dass dieser Körper in relativ erheblicher Menge erhalten