

dünnte ich mit Wasser, nahm den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure weg, setzte die aus dem angewandten Acetylester für gebildetes Baryumacetat berechnete Menge Schwefelsäure hinzu, filtrirte und dampfte zur Trockne, hierbei geht die Essigsäure fort. Nachdem der Rest der Schwefelsäure oder des Barythydrats entfernt war, nahm ich mit wenig Wasser auf und krystallisirte aus demselben Lösungsmittel um. Schön ausgebildete rhombische Krystalle, mit 2 Molekülen Krystallwasser.

Analyse:	Ber. für $C_9H_{16}N_4O_5 + 2 H_2O$ .	Krystallwasser.
	Procente: C 36.49, H 6.75, N 18.92,	12.16,
Gef.	» » 36.23, » 6.82, » 19.23,	13.90,
	» — — » 19.06,	—

Dieselben sind sehr leicht löslich in heissem Wasser, schwerer in kaltem. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in absolutem, reagiren neutral oder ganz schwach basisch. Der Geschmack ist schwach süß.

Die 4 proc. Lösung dreht wieder nach rechts und zwar  $0.91^{10}$  im Halbschattensaccharimeter. Gegen Säuren und Alkalien ist die Substanz beständig, nach dem Kochen mit Salzsäure wird sie durch Fehling'sche Lösung nicht reducirt. Beim Kochen mit starker Kalilauge ist keine wesentliche Zersetzung wahrzunehmen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech tritt der Geruch nach verbranntem Zucker deutlich auf und beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Verkohlung. Mit der weiteren Untersuchung bin ich beschäftigt.

Berlin. Laboratorium des Vereins für Rübenzuckerindustrie.

#### 190. C. Paal: Ueber die Einwirkung von Phenyl-*i*-cyanat auf organische Aminosäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

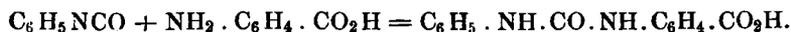
(Eingegangen am 9. April.)

Während Phenyl-*i*-cyanat (Phenylcarbonimid) mit primären und secundären Aminokohlenwasserstoffen glatt unter Bildung der entsprechenden phenylirten Harnstoffe reagirt, verläuft die Einwirkung desselben auf Aminosäuren, wie aus dem bisher vorliegenden, geringen experimentellen Material ersichtlich, nur ausnahmsweise normal. So erhielt B. Kühn<sup>1)</sup> aus Phenylcyanat und  $\alpha$ -Aminopropionsäure ein Gemenge von Diphenylharnstoff und Methylphenylhydantoïn, aus welchem erst durch Behandlung mit alkoholischem Kali die gesuchte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2880.

$\alpha$ -Phenylureidopropionsäure gewonnen werden konnte. Auch die Anthranilsäure liefert nach Gumpert<sup>1)</sup> mit Phenylcyanat keine Ureidosäure, sondern *o*-Amidobenzoyldiphenylharnstoff.

In normaler Weise reagirt Phenylcyanat nur, wie ebenfalls Kühn (l. c.) fand, mit *m*-Amidobenzoësäure unter Bildung der *m*-Phenylureidobenzoësäure:



Leicht und mit quantitativer Ausbeute vollzieht sich dagegen die Einwirkung des Phenylcyanats auf Aminosäuren, wenn man an Stelle der freien Säuren ihre Natron- oder Kalisalze in wässriger Lösung verwendet. Ich habe Aminoessigsäure,  $\alpha$ -Aminopropionsäure und *o*- und *m*-Aminobenzoësäure dieser Reaction unterworfen<sup>2)</sup>. Zur Darstellung der Phenylureidosäuren werden in enghalsigen Kolben äquimoleculare Mengen der betreffenden Aminosäure und festes Aetznatron in Wasser gelöst, und zwar verwendet man zweckmässig auf 1 Theil Säure 8—10 Theile Wasser. Hierauf giebt man die berechnete Menge Phenylcyanat (1 Molekül) hinzu und schüttelt bis zum Verschwinden des Cyanatgeruches. Arbeitet man mit grösseren Quantitäten, so tritt ziemlich starke Erwärmung ein, die man durch zeitweilige äussere Kühlung des Kolbens mässigt.

Nach beendigter Einwirkung erhält man eine klare Lösung des Salzes der betreffenden Ureidosäure. Zuweilen sind in der Flüssigkeit geringe Mengen Diphenylharnstoff suspendirt, welcher aber nur bei Anwendung eines Ueberschusses von Aetzkali in grösserer Quantität auftritt.

Aus der, wenn nöthig, filtrirten Lösung wird die Ureidosäure frei von Nebenproducten und in quantitativer Ausbeute durch verdünnte Schwefelsäure gefällt.

#### *Phenylcyanat und Glycocol.*

Phenylureidoessigsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONHCH}_2\text{COOH}$ ,

scheidet sich beim Ansäuern der Natronsalzlösung in feinen farblosen Nadeln aus, welche sich sehr schwer in kaltem, nur mässig in heissem Wasser lösen. 1 Theil Säure löst sich in ungefähr 70 Theilen kochenden Wassers. Aus letzterem krystallisirt die Substanz in prächtigen, farblosen, decimeterlangen, theils büschelförmig, theils concentrisch angeordneten Spiessen vom Schmelzpunkt  $195^\circ$ .

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 32, 292.

<sup>2)</sup> Auch die Peptone documentiren ihre Aminosäurenatur dem Phenylcyanat gegenüber, indem sie in wässrig alkalischer Lösung mit letzterem Phenylureidopeptone liefern, die sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol lösen. Ueber diese Beobachtung, welche den Anstoss zur vorliegenden Untersuchung gab, hoffe ich bald berichten zu können.

Die Säure löst sich leicht in ätzenden und kohlen sauren Alkalien, mässig in heissem Essigäther und Alkohol, fast gar nicht in Aether, Chloroform und Benzol.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}N_2O_3$ .

Procente: C 55.67, H 5.15, N 14.43.

Gef. » » 55.55, 55.54, » 5.32, 5.25. » 14.46.

Die wässrige Lösung des Ammonsalzes erleidet beim Eindampfen auf dem Wasserbade partielle Dissociation. Die mässig concentrirte wässrige Lösung des Salzes giebt mit Baryumchlorid keine Fällung. Erst nach längerem Stehen krystallisirt das Barytsalz der Ureïdosäure in weissen, radialfaserigen Halbkugeln. Ebenso verhält sich das Zinksalz. Aluminiumsulfat erzeugt einen weissen, flockigen, Kupferacetat einen blaugrünen, amorphen Niederschlag, welcher letzterer nach kurzer Zeit krystallinisch wird. Bleiacetat und Quecksilberchlorid bewirken keine Fällung.

Das Silbersalz,  $C_9H_9N_2O_3Ag$ , fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Ammonsalzlösung als weisser, voluminöser, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag, welcher aus heissem Wasser, in dem er sich nur wenig löst, in sternförmig gruppirten, weissen Nadelchen krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9N_2O_3Ag$ .

Procente: Ag 35.88.

Gef. » » 35.78.

Aethylester,  $C_9H_9N_2O_3.C_2H_5$ . Die feingepulverte Säure wurde mit der fünffachen Menge absolutem Alkohol übergossen und in die Mischung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet, wobei die Säure sich schliesslich vollständig löst. Um einer Zersetzung in der Wärme vorzubeugen, wurde die alkoholische Salzsäure im luftverdünnten Raum über Aetzkali verdunstet und der Rückstand mit Wasser versetzt. Der Ester fällt als rasch krystallinisch erstarrendes Oel aus, welches sich leicht in Alkohol, Essigäther und Chloroform schon in der Kälte, mässig in Benzol, schwer in heissem Wasser und Schwefelkohlenstoff löst. Durch wässriges Alkali wird die Verbindung rasch verseift. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt der Ester in farblosen, langen, dünnen Prismen, die bei  $114^0$  unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 40 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{14}N_2O_3$ .

Procente: N 12.61.

Gef. » » 12.63.

#### *Phenylcyanat und $\alpha$ -Alanin.*

$\alpha$ -Phenylureïdopropionsäure,  $C_6H_5NHCONHCH(CH_3)COOH$ .

Die Säure zeigt viel Aehnlichkeit mit der vorstehend beschriebenen, nur erwies sie sich in heissem und kaltem Wasser etwas

leichter löslich. Wie schon Kühn (loc. cit.) fand, krystallisirt die Verbindung aus heissem Wasser in schönen, glänzenden Blättern. Bei langsamer Ausscheidung wurde sie auch in Nadeln erhalten. Den Schmelzpunkt fand ich bei  $168^{\circ}$  (Kühn giebt  $170^{\circ}$  an).

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}N_2O_3$ .

Procente: C 57.69, H 5.77.

Gef. » » 57.75, » 5.95.

*Phenylcyanat und Anthranilsäure.*

*o*-Phenylureidobenzoësäure,  $C_6H_5NHCONH.C_6H_4.CO_2H$ .

Nach der Eingangs beschriebenen Methode dargestellt, fällt die Säure beim Ansäuern des Natronsalzes als dichter, mikrokrySTALLINER Niederschlag, welcher aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisirt und so in büschelförmig gruppirtEN farblosen, bei  $181^{\circ}$  schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in heissem Alkohol, Essigäther und Eisessig löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_2O_3$ .

Procente: C 65.62, H 4.69, N 10.93.

Gef. » » 65.57, » 4.84, » 10.97.

Die wässrige Lösung des Ammonsalzes giebt mit Baryum- und Magnesiumsalzen keine Ausscheidung. Zink- und Bleisalze erzeugen weisse, flockige Niederschläge, mit Kupferacetat entsteht eine blaugrüne, flockige Fällung.

Das Silbersalz,  $C_{14}H_{11}N_2O_3Ag$ , durch Umsetzung des Ammonsalzes mit Silbernitrat erhalten, stellt einen weissen, dichten, in Wasser unlöslichen, sehr lichtbeständigen Niederschlag dar.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}N_2O_3Ag$ .

Procente: Ag 29.75.

Gef. » » 29.68.

3(n)-Phenyl-2.4-diketotetrahydrochinazolin aus  
*o*-Phenylureidobenzoësäure.

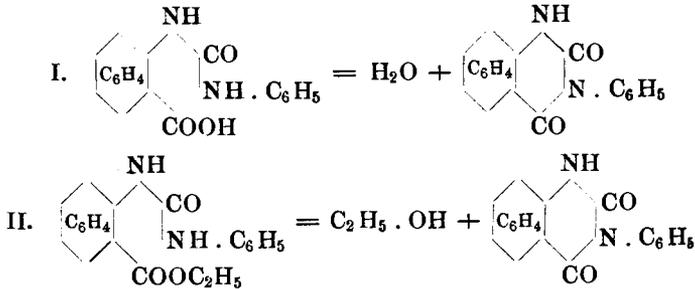
Bei einem Versuche, die in der Ueberschrift genannte Säure zu esterificiren, entstand als Hauptproduct ein Körper, welcher sich mit dem von M. Busch<sup>1)</sup> aus Phenyltetrahydroketo- und thiochinazolin und von Weil und mir<sup>2)</sup> aus dem Soederbaum-Widmannschen Phenylphenylhydroacimiazin<sup>3)</sup> durch Oxydation erhaltenen Phenyl diketotetrahydrochinazolin identisch erwies. Dieses konnte sowohl aus der freien Ureidosäure als auch aus dem inter-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2853 und »Synthesen von Stickstoffkohlenstoffringen«, Habilit.-Schrift, Erlangen 1893, 83.

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

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 1665, 2933.

mediär gebildeten Ester, in ersterem Falle durch Wasserabspaltung, in letzterem durch Austritt von Alkohol entstehen:



Da es mir nicht gelang, aus der freien Säure durch Erhitzen zum Diketochinazolinderivat zu gelangen, so ist anzunehmen, dass sich die Bildung desselben nach Gleichung II vollzieht.

Zur Darstellung der Diketoverbindung wurde die feingepulverte Säure in der fünffachen Menge Alkohol suspendirt, trockene, gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet und dann noch kurze Zeit erwärmt. Die Säure geht grösstentheils in Lösung; während des Erwärmens beginnt aber eine reichliche Ausscheidung des in weissen Nadeln krystallisirenden Diketochinazolins, welches durch seinen hohen Schmelzpunkt — 272° — und die schön blaue Fluorescenz seiner alkalischen Lösung charakterisirt ist. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 pCt. der theoretischen Menge. Bemerkenswerth ist, dass die Diketoverbindung aus heissem Eisessig in prächtigen, glänzenden Blättern krystallisirt, welche mit Alkohol übergossen in matte, weisse Nadeln zerfallen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Procente: C 70.59, H 4.20.

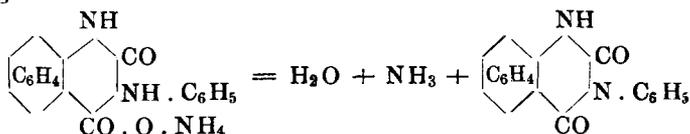
Gef. » » 70.49, » 4.41.

Die ursprüngliche Mutterlauge vom auskrystallisirten Chinazolin-derivat schied beim Verdunsten eine geringe Menge weisser Nadeln ab, die durch Behandlung mit Alkohol in zwei Körper zerlegt wurden, einen schwerlöslichen — das vorstehend erwähnte Diketochinazolinderivat — und einen leicht löslichen, in weissen, bei 144° schmelzenden Nadeln krystallisirenden, welcher voraussichtlich den *o*-Phenylureïdobenzoësäure äthyläther darstellt. Zu einer näheren Untersuchung war die Menge desselben nicht hinreichend.

Auch noch auf einem andern Wege lässt sich aus *o*-Phenylureïdobenzoësäure das Phenyl diketotetrahydrochinazolin darstellen. Wird die Säure in verdünntem Ammoniak gelöst und auf dem Wasserbade eingedampft, so bleibt ein weisser, krystallinischer Rückstand, welcher sich in Wasser nur theilweise löst. Der unlösliche Rückstand

enthält eine in Alkohol schwer lösliche, in Nadeln krystallisirende Substanz, die an ihren charakteristischen Eigenschaften als das erwähnte Diketochinazolin erkannt wurde.

Beim Eindampfen des Ammonsalzes der Ureidosäure tritt also nicht nur partielle Dissociation, sondern auch innere Anhydridbildung ein:



*Phenylcyanat und m-Amidobenzoësäure.*

*m*-Phenylureidobenzoësäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ , aus der Lösung ihres Natronsalzes mit Schwefelsäure gefällt, erwies sich in Alkohol noch schwerer löslich wie die betreffende Orthoverbindung. Sie krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in weissen, verfilzten Nadeln vom constanten Schmelzpunkt  $264^\circ$ . Kühn (loc. cit.), welcher dieselbe Verbindung durch Erhitzen der freien Aminosäure mit Phenylcyanat darstellte, fand den Schmelzpunkt  $270^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: C 65.62, H 4.69.

Gef. » » 65.42, » 4.84.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll auch auf das Verhalten des Phenylcyanats gegen die Salze secundärer Aminosäuren in wässriger Lösung ausgedehnt werden.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. W. Schilling, welcher mich bei Ausführung dieser Versuche aufs Eifrigste unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle besten Dank.

**191. Arnold Reissert: Ueber Octohydro.1.8.naphtyridin und  $\beta$ -( $\omega$ -Amidopropyl)piperidon.**

**II. Mittheilung.**

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 5. März vom Verfasser.)

In der ersten Mittheilung über Octohydronaphtyridin <sup>1)</sup> habe ich die Darstellung dieser Base aus Di-( $\gamma$ -amidopropyl)essigsäure beschrieben. Eine Analyse der freien Base konnte damals wegen der geringen Substanzmenge, welche mir zur Verfügung stand, nicht aus-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2137.