

Isobutenyldiphenylamidin, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \end{matrix} \rangle \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$,

ist neben Oxalat das Spaltungsproduct der vorstehenden Verbindung beim Erwärmen mit alkoholischem Kali. Grosse durchsichtige Prismen aus Alkohol. Schmp. 90—91°. Da die Base noch nicht bekannt war, wurde sie zur Controlle aus Isobutylanilid und Anilin durch Einwirkung von Phosphortrichlorid dargestellt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Ber. C 80.6, H 7.6, N 11.8.
Gef. » 80.5, » 7.6, » 11.8.

Verhalten des Dimethyläthyllessigsäureanhydrids gegen Glyoxim-N-phenyläther und Oxanilid.

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung jenes bisher unbekanntes Anhydrids war Dimethyläthylcarbinol. Daraus wurden nach bekannten Methoden das Natriumsalz und das Chlorid der Dimethyläthyllessigsäure und durch Wechselwirkung dieser Substanzen das gesuchte Anhydrid dargestellt.

Dimethyläthyllessigsäureanhydrid bildet ein farbloses, eigenthümlich riechendes Liquidum vom Sdp. 227—228°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Ber. C 67.3, H 10.3.
Gef. » 67.4, » 10.6.

Lässt man dieses Anhydrid in Gegenwart von dimethyläthyllessigsäurem Natrium unter den mehrfach beschriebenen Bedingungen auf Oxanilid oder Glyoxim-N-phenyläther einwirken, so bleibt Ersteres unverändert, aus letzterer Verbindung wurde Oxanilid erhalten.

91. B. Behrend und Ferd. C. Meyer: Ueber die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Aminocrotonsäureester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. Februar.)

Durch Methylierung des Methyluracils haben Behrend und Dietrich (Ann. d. Chem. 309, 260) zwei verschiedene Dimethyluracile erhalten. Für das β -Dimethyluracil konnte durch Ueberführung desselben in den bekannten Methylacetylharnstoff die Constitution $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}$

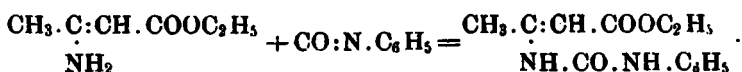
$\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$

sicher bewiesen werden; dass das α -Dimethyluracil die neu eingetretene Methylgruppe an dasselbe Stickstoffatom gebunden enthalte, wurde daraus geschlossen, dass beide Dimethyluracile durch Kaliumpermanganat in dieselbe Methyloxalursäure verwandelt werden. Diese Annahme führt aber zu dem Schlusse, dass

die aus dem α -Dimethyluracil synthetisch erhältliche δ -Methylharnsäure 1-Methylharnsäure ist, während sie E. Fischer's Untersuchungen zu Folge 3-Methylharnsäure sein muss.

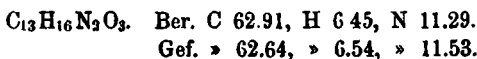
Zur Aufklärung dieses Widerspruches sind im hiesigen Laboratorium verschiedene Untersuchungen in Angriff genommen. Unter Anderem soll versucht werden, durch Anlagerung von Cyansäure und Alkylisocyanaten an Aminocrotonsäureester oder Alkylaminocrotonsäureester zu alkylirten Uraminocrotonsäureestern und weiter durch Verseifung zu alkylirten Methyluracilen zu gelangen, deren Structur aus der Synthese mit Sicherheit hervorgeht.

Zur Orientirung auf diesem Gebiete ist zunächst die Anlagerung von Phenylisocyanat an Aminocrotonsäureester bewirkt worden. Erwartet wurde der durch folgende Formel ausgedrückte Reactionsverlauf:



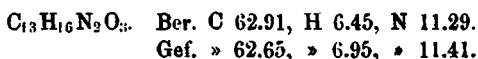
Thatsächlich entstehen zwei Körper, welche beide die erwartete Zusammensetzung besitzen, wenn man die Reagentien in ätherischer Lösung oder ohne Verdünnungsmittel stehen lässt oder gelinde erwärmt.

Beim Aufnehmen des Productes mit Aether bleibt der eine Körper grösstentheils ungelöst und wird aus heissem Alkohol in schönen, bei 125—126° schmelzenden Nadeln erhalten.



Molekulargewicht durch Siedepunktserhöhung des Alkohols.
Gefunden 258, berechnet 248.

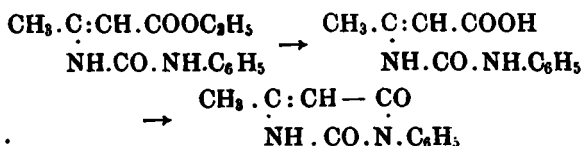
Die andere, in Aether sehr leicht lösliche Verbindung kann aus dem Verdunstungsrückstand durch Krystallisation aus viel siedendem Petroläther gewonnen werden, ist aber sehr schwer vollständig von der bei 125° schmelzenden zu befreien. Nur unter sehr grossen Verlusten kann man einen Theil in glasglänzenden, breiten Nadeln vom Schmp. 98—99° erhalten. Die Hauptmenge stellt ein Gemisch dar, welches bei 80—90° schmilzt, bei der Analyse aber, da es sich um Beimengung eines Isomeren handelt, auf die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ stimmende Zahlen liefert.



Molekulargewicht durch Siedepunktserhöhung des Alkohols.
Gefunden 274, berechnet 248.

Dieser letztere Körper stellt jedenfalls den Phenyluraminocrotonsäureester dar. Beim Erwärmen mit Kalilauge geht er leicht

durch Verseifung in Lösung, beim Ansäuern fällt Phenylmethyluracil aus. Durch Krystallisation aus ziemlich viel heissem Wasser gereinigt, schmilzt es unter geringer Zersetzung bei 243—246°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen und wird durch Wasser unverändert gefällt.



$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 65.35, H 4.95, N 13.86.
Gef. » 64.94, » 5.37, » 14.05.

Ganz anders verhält sich der Ester vom Schmp. 125° bei der Verseifung. Durch wässrige Kalilauge wird er nur langsam angegriffen, leichter durch alkoholische. Dabei entsteht reichlich Ammoniak und Kohlensäure, später auch Anilin und ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Product vom Schmp. 83—84°, welches noch nicht näher untersucht ist, aber vermuthlich Acetessigsäureanilid darstellt.

Löst man den Ester in kalter concentrirter Schwefelsäure und verdünnt unter guter Kühlung mit Wasser, so scheiden sich Krystalle aus, deren Menge 80 pCt. des Ausgangsmaterials beträgt. Aus heissem Alkohol kommen dieselben als schöne, bei 56—57° schmelzende Prismen heraus.

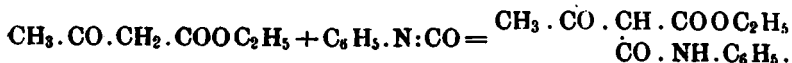
$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_4$. Ber. C 62.66, H 6.02, N 5.62.
Gef. » 62.23, » 6.27, » 5.93.

Molekulargewicht in siedendem Benzol gef. 226.
» » » Alkohol » 205.
» » » Aether » 270.
» berechnet 249.

Der Körper ist entstanden nach der Gleichung:

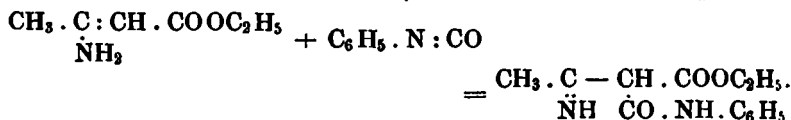


Er ist zweifellos identisch mit der von Michael (diese Berichte 29, 1794) aus Natracetessigester und Phenylisocyanat erhaltenen Verbindung, welche übrigens, wie wir uns überzeugt haben, auch bei kurzem Erwärmen von Acetessigester und Phenylisocyanat im Wasserbade in reichlicher Menge entsteht. Michael betrachtet den Körper auf Grund seiner Reactionen als Acetmalonsäureesteranilid:



Wenn man nicht annimmt, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf den bei 125° schmelzenden Körper eine verwickelte Umlagerung stattfindet, so würde daraus folgen, dass derselbe nicht

einen isomeren Phenyluraminocrotonsäureester darstellt, sondern die dem Acetmalonsäureesteranilid entsprechende Iminoverbindung:



Bei der Einwirkung der Schwefelsäure wäre dann einfach Imid durch Sauerstoff ersetzt.

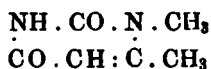
Im Einklange damit würde auch das Verhalten gegen Kalilauge stehen: die Nichtbildung von Phenylmethyluracil und die leicht erfolgende Abspaltung von Ammoniak.

Im Anschlusse an diese Versuche ist auch die Einwirkung von Senfölen auf Aminocrotonsäureester studirt worden. Phenylsenföl liefert als Hauptproducte ein dickes Oel und in reichlicher Menge Phenylthiouraminocrotonsäureester, welcher bei 135° schmilzt und durch Verseifung in Phenylthiomethyluracil vom Schmp. 255° übergeführt werden kann.

Methylsenföl giebt, neben öligen Producten, einen bei 146—147° schmelzenden Körper, dessen Untersuchung noch aussteht.

Nachschrift. Während der Drucklegung dieser Abhandlung ist es mir gelungen, sicher festzustellen, dass die beiden Dimethyluracile structurverschieden sind, obgleich die Methyloxalursäuren, welche aus beiden entstehen, der eingehenden krystallographischen Untersuchung zu Folge, bestimmt identisch sind.

Dem α -Dimethyluracil kommt demnach die Formel



zu und daraus ergibt sich dann, in Uebereinstimmung mit der Annahme E. Fischer's, dass die δ -Methylharnsäure als β -Methylharnsäure aufzufassen ist.

Die ausführliche Veröffentlichung der Untersuchungen, welche zu diesem Schlusse geführt haben, kann zur Zeit aus äusseren Gründen noch nicht erfolgen. Ich sehe mich daher zu dieser kurzen Mittheilung veranlasst, um nicht unnöthig Unsicherheiten auf einem Gebiete bestehen zu lassen, welches durch die grossartigen Forschungen E. Fischer's so glänzend aufgeklärt ist. Behrend.

Organisch-Chemisches Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule Hannover.