

Zur Analyse wurde einmal aus Methanol umkrystallisiert, wozu sehr viel Alkohol und nachfolgendes Einengen der Lösung erforderlich ist. — 4.409 mg Sbst.: 9.52 mg CO₂, 1.65 mg H₂O.

C₂₄H₁₉N₅O₉ (489.19). Gef. C 58.97, H 4.19. Ber. C 58.87, H 3.91.

3-Benzyl-3.4.5.6-tetrahydro-norharman.

2.1 g des Dihydro-Produktes wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und durch den Kühler zu der siedenden Lösung 8 g Natrium gegeben. Nachdem alles Natrium in Lösung gegangen war, wurde der Alkohol im Vakuum verdampft und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich die gelbbraune Base abschied. Sie wurde abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und durch Lösen in Methanol und Einleiten von Chlorwasserstoffgas in das gut krystallisierte Chlorhydrat übergeführt (1.6 g). Zur Analyse wurde aus Methanol umkrystallisiert, wobei das Chlorhydrat in farblosen Nadeln ausfiel. Schmp. 278⁰ unt. Zers.

2.710 mg Sbst. (bei 100⁰, 12 mm über Phosphorperoxyd bis zur Konstanz getrocknet): 7.22 mg CO₂, 1.64 mg H₂O.

C₁₈H₁₉N₂Cl (298.62). Gef. C 72.66, H 6.78. Ber. C 72.33, H 6.41.

406. Friedrich Schenck: Anlagerung von Methanol an den [*o*-Nitro-styryl]-carbamidsäure-methylester zum β-[*o*-Nitro-phenyl]-α(?)-methoxy-äthyl-carbamidsäure-methylester.

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Rostock.]
(Eingegangen am 15. November 1934.)

Bei einer Darstellung des [*o*-Nitro-styryl]-carbamidsäure-methylesters aus *o*-Nitro-zimtsäure-amid und Natriumhypochlorit in Methanol wurde nach den Angaben von Weerman¹⁾ verfahren, nur daß die Lösung mehrere Stunden auf dem warmen Wasserbade verblieb, wobei die Hälfte verdunstete. Beim Abkühlen schied sich eine größere Menge nadelförmiger Krystalle aus²⁾, die nach 2-maligem Umlösen aus Alkohol fast farblos aussahen, bei 121⁰ schmolzen und ziemlich beständig gegen Permanganat waren. Die Doppelbindung war also verschwunden, und die Analyse ergab, daß an den [*o*-Nitro-styryl]-carbamidsäure-methylester noch ein Molekül Methanol angelagert war.

3.223, 4.570 mg Sbst.: 6.155, 8.723 mg CO₂, 1.564, 2.204 mg H₂O. — 9.217, 7.484 mg Sbst.: 0.892 ccm N (22⁰, 759 mm), 0.716 ccm N (22⁰, 762 mm).

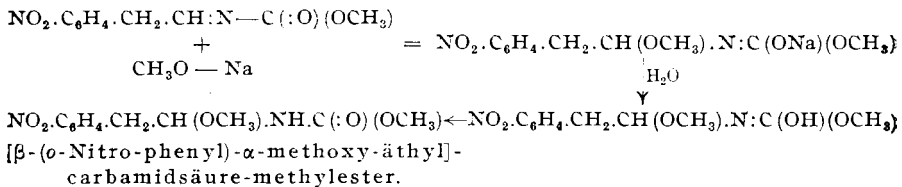
C₁₁H₁₄O₆N₂ (254.19). Ber. C 51.95, H 5.55, N 11.02.
Gef. „ 52.08, 52.06, „ 5.43, 5.40, „ 11.22, 11.10.

Will man die Art der Anlagerung ergründen, so muß man bedenken, daß noch eine tautomere Formel in Betracht zu ziehen ist. Der [*o*-Nitro-styryl]-carbamidsäure-methylester, NO₂.C₆H₄.CH:CH.NH.C(:O)(OCH₃) (I), könnte in Form des [β-(*o*-Nitro-phenyl)-äthyliden]-carbamidsäure-

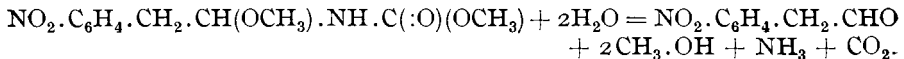
¹⁾ A. 401, 10 [1913].

²⁾ In den Mutterlaugen fand sich noch etwas des bei 149⁰ schmelzenden [*o*-Nitro-styryl]-carbamidsäure-methylesters.

methylesters, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}(\text{:O})(\text{OCH}_3)$ (II)³⁾ reagieren. In dieser Formel ist eine C:N-Bindung vorhanden, die mit der C:O-Bindung konjugiert ist. Konjugation aber scheint nötig zu sein, damit überhaupt eine Tendenz zur Anlagerung von Alkohol besteht, denn eine solche ist bislang nur dann beobachtet, wenn eine Äthylen-Doppelbindung mit einer C:O- oder NO_2 -Gruppe durch Konjugation verknüpft ist. Natriumalkoholat befördert die Anlagerung des Alkohols, die gewöhnlich in 1.4-Stellung statthat⁴⁾. In unserm Falle geht die Reaktion bei alkalischer Reaktion sogar in wäßrig-alkoholischer Lösung vor sich. Von den beiden obigen Formeln wird demnach nur die Äthyliden-Formel (II) zur Anlagerung befähigt sein. An Stelle der Äthylen-Doppelbindung tritt hier die C:N-Bindung in Reaktion:



Als Derivat des [*o*-Nitro-phenyl]-acetaldehydes erklärt diese Formel gut, daß beim Durchleiten von Dampf durch die Aufschwemmung in verd. Schwefelsäure genau so [*o*-Nitro-phenyl]-acetaldehyd⁵⁾ entsteht, wie aus dem [*o*-Nitro-styryl]-carbamidsäure-methylester¹⁾:



Eine Formel, in der die Methoxygruppe dem Phenyl benachbart steht: $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOCH}_3$, ist demgegenüber weniger wahrscheinlich, weil die Anlagerung des Methanols direkt an die Doppelbindung der Formel (I), da diese von der C:O-Gruppe isoliert ist, nicht anzunehmen ist, und die Umwandlung in den [*o*-Nitro-phenyl]-acetaldehyd auch wohl nicht so leicht vonstatten gehen könnte⁶⁾.

³⁾ Beilsteins Handb. d. organ. Chem., 4. Aufl., Bd. VII, S. 294. — Thiele, Pickard, A. **309**, 191 [1899]. — Diese Formel steht dem [*o*-Nitro-phenyl]-acetaldehyd nahe, in den der Körper ja beim Kochen mit verd. Schwefelsäure leicht übergeht.

⁴⁾ s. Houben-Weyl, Methoden d. organ. Chem., 2. Aufl., Bd. II, S. 796, die Zusammenstellung von Stoermer. ⁵⁾ Rotfärbung mit NaOH, Sdp.₂ 130°.

⁶⁾ Es ist leider vorläufig unmöglich, die Untersuchung fortzusetzen.