

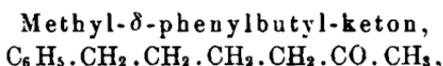
336. W. Borsche: Über δ -Phenyl-valeryl-ketone und δ -Phenyl-valeriansäure.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Die von Paal aufgefundene Methode der Reduktion mit $H_2 + Pd$ gestattet bekanntlich in vielen Fällen¹⁾, Lückenbindungen zwischen Kohlenstoffatomen durch Wasserstoff auszufüllen, ohne daß zugleich im Molekül etwa vorhandene $>C:O$ -Gruppen merklich in Mitleidenchaft gezogen werden. Ich habe mich daher dieses Verfahrens bedient, um die mehrfach ungesättigten Kondensationsprodukte aus Zimtaldehyd und Ketonen, von denen ich mir für meine Untersuchungen über die Verteilung der Affinität in ungesättigten organischen Verbindungen²⁾ eine größere Anzahl hergestellt hatte, in die gesättigten Stammkörper überzuführen. So bin ich zu einer Reihe von Substanzen gelangt, die alle das Radikal der δ -Phenyl-valeriansäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$ — enthalten und zusammenfassend als δ -Phenyl-valerylketone bezeichnet werden können.

Das einfachste Glied der Reihe,



entsteht nahezu quantitativ, wenn man nach den Angaben von Diehl und Einhorn³⁾ vorbereitetes rohes Cinnamal-aceton, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$, in möglichst wenig kaltem Methylalkohol löst, eine Kleinigkeit in Wasser aufgeschwemmtes Palladiumkolloid hinzufügt und mit Wasserstoff schüttelt, so lange noch etwas davon absorbiert wird. Dann destilliert man den Methylalkohol ab und fraktioniert. Das gesättigte Keton kocht unter gewöhnlichem Druck zwischen 265° und 270° [Sdp.₇₅₄ : 268 — 269°]; es ist ein wasserhelles Öl von starkem Lichtbrechungsvermögen und charakteristisch süßlichem Geruch.

0.2808 g Sbst.: 0.8404 g CO_2 , 0.2268 g H_2O .

$C_{12}H_{16}O$. Ber. C 81.76, H 9.15.

Gef. » 81.63, » 9.03.

Sein Oxim wird zweckmäßig direkt aus der mit Wasserstoff gesättigten, methylalkoholischen Lösung des Cinnamalacetons dargestellt, indem man sie einige Stunden mit überschüssigem Hydroxylamin auf dem Wasserbade erwärmt. Dann verdünnt man mit Wasser, verjagt den Methylalkohol durch Einengen und nimmt das ölig ausfallende Reaktionsprodukt mit Äther auf.

¹⁾ cf. Wallach, A. 381, 54 [1911]. ²⁾ A. 375, 145 [1910].

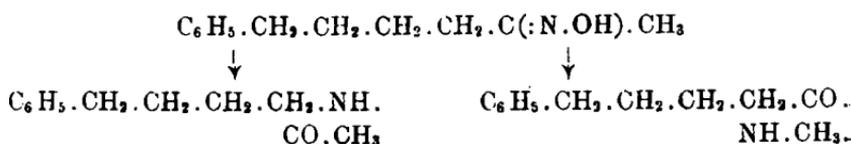
³⁾ B. 18, 2325 [1885].

Es siedet unter 12 mm Druck bei 179–180° und verdichtet sich in der Vorlage zu einem farblosen, ziemlich zähflüssigen Liquidum, das auch durch längeres Verweilen in einem Eis-Kochsalz-Kältegemisch nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

0.2545 g Sbst.: 16.8 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{12}H_{17}ON$. Ber. N 7.34. Gef. N 7.34.

Bei der Beckmannschen Umlagerung scheint das Oxim je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Produkte zu liefern, deren genauere Untersuchung noch aussteht. Der Theorie nach könnte sie entweder zu Acetyl- δ -phenylbutylamin oder zu δ -Phenylvaleriansäure-methylamid führen:



Ersteres würde einen bequemen Zugang zu dem kürzlich¹⁾ von J. v. Braun auf mühevollerem Wege gewonnenen δ -Phenylbutylamin eröffnen, letzteres ein willkommenes Rohmaterial für die Bereitung der bisher in größeren Mengen nur schwierig zu beschaffenden δ -Phenylvaleriansäure und ihres Nitrils bilden.

Einstweilen habe ich es jedoch vorgezogen, diese Säure aus dem nicht oximierten Keton durch Elimination der Methylgruppe darzustellen, die sich leicht und mit präparativ befriedigendem Ergebnis auf folgende Weise erreichen läßt:

72 g Brom werden in 900 ccm eiskalter, fünfprozentiger Natronlauge gelöst und mit 26.4 g Methyl- δ -phenylbutylketon geschüttelt, bis sich reichlich Bromoform abgeschieden hat und eine Probe der Flüssigkeit sich beim Ansäuern garnicht mehr oder nur noch schwach gelblich färbt. Dann wird vom Bromoform dekantiert, stark eingengt und nach Zugabe von etwas Bisulfittlösung mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure versetzt. Sie fällt ein gelbliches Öl, das nach einiger Zeit größtenteils erstarrt. Das Feste wird von dem flüssig gebliebenen Anteil durch scharfes Absaugen befreit. Es bildet weiße Krystallblättchen und stellt die rohe δ -Phenylvaleriansäure dar, die auf Ton getrocknet und durch einmaliges Umkrystallisieren rein erhalten wird. Besonders geeignet dazu erwies sich Ligroin; sie scheidet sich daraus in wasserhellen, dicken Platten von rhombischem Umriß ab, deren Kanten leicht eine Länge von mehreren Zentimetern erreichen, und schmilzt bei 61°. Die Ausbeute daran beträgt etwa

¹⁾ B. 43, 2644 [1910].

35 % des angewandten Ketons; eine weitere Menge läßt sich als δ -Phenylvaleriansäure-methylester (farbloses Öl, Sdp.₃₅: 173°) aus den nicht erstarrenden Oxydationsprodukten des Methyl- δ -phenylbutyl-ketons abscheiden.

0.2742 g Subst.: 0.7460 g CO₂, 0.1950 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₂. Ber. C 74.11, H 7.92.

Gef. » 74.20, » 7.95.

Über einige andere δ -Phenylvalerylketone und ihre Abwandlungen hoffe ich demnächst berichten zu können.

337. A. Bistrzycki, J. Paulus und R. Perrin: Die Kondensation von *p*- und *o*-Methoxy-mandelsäurenitril mit Phenolen und Phenoläthern.

(Eingegangen am 9. August 1911.)

Nach eingehenden Untersuchungen des einen von uns und seiner Schüler¹⁾ kondensiert sich die Mandelsäure bei Gegenwart von 73-proz. Schwefelsäure leicht mit Phenolen. Mit dem Phenol selbst entsteht dabei sowohl *p*-Oxydiphenyl-essigsäure wie auch das Lacton der isomeren *o*-Oxysäure. Statt der Mandelsäure kann hierbei nach Bistrzycki und Simonis²⁾ auch ihr Nitril verwendet werden³⁾. Das bedeutet im Falle der Mandelsäure keinen Vorteil, da zurzeit Säure und Nitril im Preise etwa gleich hoch stehen, die käufliche Säure aber meist reiner als das Nitril ist und dementsprechend auch reinere Produkte ergibt. Dagegen sind mehrere Substitutionsprodukte des Mandelsäurenitrils (Cyanhydrine von substituierten Benzaldehyden) weit leichter zugänglich als die Säuren selbst, so daß es sich in diesen Fällen empfiehlt, zur Kondensation mit Phenolen die Nitrile statt der Säuren zu verwenden.

Die Reaktion zwischen Mandelsäure, sowie *p*-Isopropyl-mandelsäure (Thommesen l. c.) und Phenolen ist bereits ziemlich eingehend untersucht worden, während das Nitril bisher nur mit Phenol,

¹⁾ Bistrzycki und Flatau, B. 23, 989 [1895]; 30, 124 [1897]; Cramer, B. 31, 2813 [1898]; Simonis, B. 31, 2821 [1898]; von Tymieniecki, Dissertation, Freiburg (Schweiz) [1898]; Thommesen, Dissertation, Freiburg (Schweiz) [1898].

²⁾ B. 31, 2812 [1898].

³⁾ Das Nitril lieferte allerdings eine weit geringere Ausbeute an *p*-Oxysäure als die Mandelsäure selbst; vergl. den Schluß dieser Abhandlung.