

Hydrolyse des Dihydro-uridins mittels verdünnter Schwefelsäure.

Eine Lösung von Dihydrouridin, das bei der Reduktion von 4 g Uridin entstanden war, wurde 1½ Stunden lang in 100 ccm 3-prozentiger Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht. Die Schwefelsäure wurde dann mit Bariumcarbonat gefällt und die Lösung in Vakuum auf 20 ccm eingedampft. Eine geringe Menge Barium wurde durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure gefällt, und dann kochend heiß abfiltriert. Beim Abkühlen in Eiswasser, krystallisierten 1.4 g Dihydro-uracil aus, das zur Analyse einmal aus Wasser umkrystallisiert wurde. Es zeigte den Schmp. 274°, wie für Dihydro-uracil angegeben ist¹⁾.

0.1146 g Sbst.: 0.1790 g CO₂, 0.0570 g H₂O.

C₄H₆N₂O₂. Ber. C 42.10, H 5.26.

Gef. » 42.58, » 5.51.

Das Filtrat vom Dihydrouracil wurde mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit 1 g Natriumacetat und 3 g Phenylhydrazin in Essigsäure versetzt. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade begann bald die Ausscheidung des Osazons, dessen Menge nach 3 Stunden 1,6 g betrug.

Nach dem Umlösen aus pyridinhaltigem Wasser schmolz das Osazon bei 163—164°. Es drehte in 10-prozentiger pyridin-alkoholischer Lösung in 0.5-dm-Rohr bei Natriumlicht 42° (± 0.5°) nach links: α_D = -84°²⁾.

0.1745 g Sbst.: 26.0 ccm N (22°, 760 mm).

C₁₇H₂₀N₄O₃. Ber. N 17.07. Gef. N 16.85.

81. W. Borsche: Über die Reduktion einiger mehrfach ungesättigter Säuren nach der Methode von Paal.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 26. Februar 1912.)

Schon vor einigen Monaten erlaubte ich mir, in anderem Zusammenhange kurz darauf hinzuweisen³⁾, daß ich bei der Weiterführung meiner Versuche über das beste Verfahren zur Darstellung der δ-Phenyl-valeriansäure [I],



Cinnameryl-acrylsäure und einige andere, zu ihr in naher Beziehung stehende, mehrfach ungesättigte Säuren nach der Methode von

¹⁾ M. 17, 172; B. 34, 3759 [1901].

²⁾ B. 42, 1200 [1909].

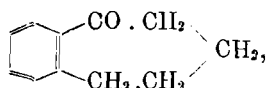
³⁾ B. 44, 2943 [1911].

Paal reduzieren wolle. Die fraglichen Versuche sind nunmehr zu einem gewissen Abschluß gelangt und sollen im Folgenden kurz beschrieben werden. Sie erstrecken sich, außer auf

Cinnamenyl-acrylsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ [II], auf Cinnamal-malonsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CO_2H)_2$ [III], Cinnamal-cyan-essigsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$ [IV], α -Phenyl-cinnamenyl-acrylsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ [V] und auf Cinnamal-benzylcyanid, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$ [VI].

Alle diese Verbindungen lassen sich unter geeigneten äußeren Bedingungen durch Schütteln mit Wasserstoff und etwas Pd-Kolloid mit größter Leichtigkeit in die zugehörigen vollkommen gesättigten Substanzen verwandeln, die zum Teil bereits auf anderem, umständlicherem Wege erhalten, überwiegend aber bisher noch gar nicht bekannt waren.

δ -Phenyl-valeriansäure selbst, von der ich größere Quantitäten zur Bereitung von α, β -Benzo-suberenon,



benötigte, wird, wie sich im Verlauf der Untersuchung ergeben hat, am bequemsten durch Kohlensäureabspaltung aus [ω -Phenyl-*n*-propyl]-malonsäure gewonnen, da diese im Großen sehr viel zugänglicher ist als Cinnamenyl-acrylsäure. Über einige Abwandlungen des Benzosuberens und seines Stammkörpers, des Benzosuberens [1,2-Pentamethylen-benzols], hoffe ich später Ausführlicheres mitteilen zu können.

Experimentelles.

1. δ -Phenyl-valeriansäure [I] aus Cinnamenyl-acrylsäure [II].

Cinnamenylacrylsäure wurde dargestellt nach den Angaben von Hinrichsen¹⁾. Das schmierige Rohprodukt wird am einfachsten durch Lösen in möglichst wenig heißem Eisessig von Verunreinigungen befreit; es setzt sich daraus in schönen gelben Krystallblättchen wieder ab. Ausbeute aus 30 g Zimtaldehyd 10–11 g.

4 g davon wurden mit 1,4 g Kaliumcarbonat in 20 ccm warmem Wasser gelöst, nach dem Wiedererkalten, ohne Rücksicht auf ausgeschiedenes Kaliumsalz, 0,05 g kolloidales Pd zugesetzt und mit Wasser-

¹⁾ A. 336, 197 [1904].

stoff geschüttelt. Die Reduktion war nach kurzer Zeit beendet. Darnach wurde salzsauer gemacht, das ölig ausfallende, aber schnell erstarrende Reaktionsprodukt auf dem Wasserbad getrocknet und durch Umkrystallisieren aus Ligroin vom Pd befreit. Es erwies sich als reine δ -Phenyl-valeriansäure.

2. [ω -Phenyl-*n*-propyl]-malonsäure,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$,
 aus Cinnamal-malonsäure [III].

Der Versuch wurde angesetzt mit 11.5 g Cinnamal-malonsäure, dargestellt nach der Vorschrift von Liebermann¹⁾, die mit 7 g Kaliumcarbonat in 230 ccm Wasser gelöst wurden. Als kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde, säuerte ich an und extrahierte, da nichts ausfiel, wiederholt mit Äther. Die vereinigten ätherischen Auszüge hinterließen beim Verdunsten eine farblose, strahlig-krystallinische Masse, die aus der 20-fachen Menge Benzol umkrystallisiert wurde.

ω -Phenylpropyl-malonsäure bildet weiße Blättchen, die sich spielend leicht in Alkohol und Äther, fast gar nicht in Ligroin lösen. Sie schmilzt bei 98° und verwandelt sich, bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung weiter erhitzt, quantitativ in δ -Phenyl-valeriansäure.

0.1651 g Sbst.: 0.3921 g CO₂, 0.0947 g H₂O.

$C_{12}H_{14}O_4$. Ber. C 64.83, H 6.35.

Gef. » 64.77, » 6.42.

ω -Phenylpropyl-malonsäure-dimethylester entsteht glatt, wenn man den schön krystallisierenden Cinnamal-malonsäure-dimethylester, in der 10-fachen Menge Methylalkohol suspendiert, mit Wasserstoff und Pd behandelt. Das Reaktionsgemisch wird am einfachsten in der neulich beschriebenen Weise²⁾ aufgearbeitet. Der Ester bildet ein farbloses Öl, Sdp._{10 mm} 183—184°.

0.2301 g Sbst.: 0.5663 g CO₂, 0.1500 g H₂O.

$C_{14}H_{18}O_4$. Ber. C 67.16, H 7.25.

Gef. » 67.28, » 7.29.

Um ihn zu verseifen, löste ich 8 g davon in 75 ccm Alkohol und fügte 25 ccm 25-prozentige Natronlauge hinzu. Nach wenigen Minuten war die Mischung zu einem weißen Krystallbrei erstarrt. Er wurde am nächsten Tage abgesaugt, in wenig Wasser gelöst und durch konzentrierte Salzsäure ω -Phenylpropyl-malonsäure als farbloses Öl gefällt, das aber bald zu weißen, seidenglänzenden Nadeln erstarrte. Ausbeute daran 5 g; der Rest der Säure kann leicht durch Einengen und Ansäuern des alkoholisch-alkalischen Filtrates gewonnen werden.

¹⁾ B. 28, 1439 [1895]; vergl. dazu auch Thiele und Meisenheimer, A. 306, 252 [1899].

²⁾ B. 45, 48 [1912].

3. [ω -Phenyl-*n*-propyl]-cyanessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$, aus Cinnamal-cyanessigsäure (IV).

Cinnamal-cyanessigsäure bzw. ihr Kaliumsalz verschaffte ich mir zunächst durch Verseifung ihres leicht zugänglichen Äthylesters mit alkoholischer Kalilauge¹⁾. Bequemer erhält man es jedoch auf dem von Clarke und Francis vorgeschlagenen Weg²⁾ aus Zimtaldehyd und naszierendem cyanessigsäurem Kalium, indem man folgendermaßen verfährt:

28 g Bromessigsäure werden zusammen mit 14 g Kaliumcarbonat in 112 ccm Wasser gelöst. Dazu fügt man 28 g pulverisiertes Cyankalium, 56 ccm Alkohol, der starke Erwärmung hervorruft, und schließlich, unter Kühlung mit Eiswasser und gutem Umschütteln, 28 g Zimtaldehyd, verdünnt mit der doppelten Menge Alkohol. Die Mischung färbt sich braun und erstarrt binnen kurzem zu einem festen, dunkelgelben Krystallkuchen. Er wird am nächsten Tage mit ca. 200 ccm Wasser verrieben, scharf abgesaugt und an der Pumpe ausgewaschen, erst mit wenig Wasser, dann mit Alkohol, bis dieser nur noch schwach gefärbt abläuft, schließlich mit Äther. So erhält man 18–20 g eines fast weißen Krystallpulvers, das sich klar in warmem Wasser löst und, mit Schwefelsäure zerlegt, sogleich sehr reine Cinnamal-cyan-essigsäure als feinkrystallinische, dunkelgelbe Fällung liefert.

Das vorerwähnte Kaliumsalz wurde in der 20-fachen Menge Wasser suspendiert und in Anwesenheit von 0.05 g Palladiumkolloid mit Wasserstoff gesättigt; dabei löste es sich vollkommen. Die Lösung schied auf Zusatz überschüssiger Salzsäure ein schweres Öl ab, das auch nach längerem Stehen nicht fest werden wollte. Es wurde daher mit Äther aufgenommen, getrocknet und wiederholt unter vermindertem Druck destilliert. Dabei verlor es Kohlensäure und lieferte, neben einem braunen, im Kölbchen zurückbleibenden Harz, 3.8 g = 63 % der Theorie des bereits bekannten δ -Phenyl-valeriansäurenitrils³⁾, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$.

ω -Phenylpropyl-cyan-essigsäure-äthylester wird dargestellt, indem man nach Becherts Angaben Cyan-essigsäure-äthylester mit Zimtaldehyd kondensiert und das gut mit Alkohol ausgewaschene Produkt der Reaktion in äthylalkoholischer Suspension reduziert. Farbloses Öl, Sdp. 11 mm 192–193°.

0.2441 g Sbst.: 0.6537 g CO_2 , 0.1659 g H_2O .

$C_{14}H_{17}O_2N$. Ber. C 72.67, H 7.41.

Gef. » 73.04, » 7.60.

Um ihn in die freie Säure zu verwandeln, habe ich 11 g davon mit 44 ccm Alkohol verdünnt und bei 60° mit der berechneten Menge 25-prozentiger

¹⁾ cf. Bechert, J. pr. [2] 50, 13 [1894]; Hinrichsen, A. 336, 328 [1904].

²⁾ B. 44, 273 [1911].

³⁾ Siehe über dieses v. Braun, B. 43, 2847 [1910].

alkoholischer Kalilauge vermischt. Nach einiger Zeit begann sich ω -phenylpropyl-cyanoessigsäures Kalium in weißen, seideglänzenden Nadeln abzuscheiden. Sie wurden nach 24 Stunden abgesaugt und durch verdünnte Salzsäure zerlegt. Dabei ergaben sie ein farbloses Öl, das bei der Destillation unter vermindertem Druck in Kohlensäure und δ -Phenyl-valeronitril zerfiel und sich dadurch als die erwartete Säure erwies.

4. α, δ -Diphenyl-valeriansäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$, aus Cinnamal-phenyl-essigsäure (V).

20 g nach Thieles und Schleußners Angaben¹⁾ gewonnenes cinnamalphenylessigsäures Natrium wurden mit 200 ccm Wasser und 0.05 g Palladiumkolloid in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt; er wurde anfangs sehr lebhaft, später langsamer absorbiert, da das Palladium im Lauf der Zeit großenteils ausflockte. Trotzdem erwies sich das Endprodukt der Reaktion als reine α, δ -Diphenyl-valeriansäure. Sie fiel beim Ansäuern als farbloses Öl aus, das bald erstarrte; auf dem Wasserbad getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert, bildete sie weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 80—81°.

0.1602 g Sbst.: 0.4700 g CO_2 , 0.1039 g H_2O .

$C_{17}H_{18}O_2$. Ber. C 80.27, H 7.14.

Gef. » 80.02, » 7.26.

Rupe und Liechtenhan haben α, δ -Diphenylvaleriansäure aus α, δ -Diphenyl-3-pentensäure-hydrobromid durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure dargestellt; ihr Präparat krystallisierte aus Essigsäure in farblosen, bei 77—78° schmelzenden Täfelchen²⁾.

5. α, δ -Diphenyl-valeronitril, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$, aus Cinnamal-benzylcyanid (VI).

Cinnamal-benzylcyanid³⁾ kann entweder in alkoholischer Suspension oder noch besser in Aceton gelöst (auf 20 g 200 ccm Aceton, 25 ccm Wasser) reduziert werden. Das neue Nitril scheidet sich aus der vom Palladium befreiten Reaktionsflüssigkeit beim Einengen als farbloses Öl ab, das bei gewöhnlicher Temperatur bald fest wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmilzt es bei 79°. In besonders schönen, wasserhellen Krystallen mit wohlausgebildeten, lebhaft glänzenden Flächen erhält man es, wenn man seine mit dem gleichen Volumen Ligroin versetzte ätherische Lösung freiwillig verdunsten läßt.

¹⁾ A. 306, 197 [1899].

²⁾ A. 369, 353 [1909].

³⁾ Freund und Immerwahr, B. 23, 2856 [1890].

0.1942 g Sbst.: 0.6186 g CO₂, 0.1312 g H₂O. — 0.2135 g Sbst.: 11.2 ccm N (20°, 754 mm).

C₁₇H₁₇N. Ber. C 86.75, H 7.28, N 5.97.

Gef. » 86.87, » 7.56, » 5.97.

α, δ-Diphenyl-valeronitril läßt sich auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren. Durch mehrtägiges Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge wird es zu α, δ-Diphenyl-valeriansäure verseift, deren Eigenschaften mit denen des Präparates aus Cinnamalphenyl-essigsäure übereinstimmen; durch Eintragen von Natrium in seine siedende alkoholische Lösung wird das Nitril, wenn auch nur schwierig, zu dem einstweilen nicht näher untersuchten α, δ-Diphenyl-ε-amino-pentan, C₆H₅.CH₂.CH₂.CH₂.CH(C₆H₅).CH₂.NH₂, reduziert.

82. E. Bjelouss: Über die Einwirkung der Grignardschen Verbindungen auf Methyl-äthyl-acrolein und über die Herstellung einiger Diolefine, Olefine und gesättigter sekundärer Alkohole¹⁾.

(Eingegangen am 12. Februar 1912.)

Bei der Fortsetzung meiner Studien über die Einwirkungsprodukte der Grignardschen Reagenzien auf Methyläthylacrolein¹⁾ erhielt ich noch folgende Verbindungen, über die ich hier kurz berichten will.

Methyl-4-octen-3-ol-5,



dargestellt nach der von Grignard und Abelmann²⁾ beschriebenen Methode aus Propylchlorid und Methyl-äthyl-acrolein, CH₃.CH₂.CH:C(CH₃).CHO. Farblose, bewegliche, stark riechende Flüssigkeit. Sdp. 79–81°, 10 mm. Ausbeute 83 %.

0.1964 g Sbst.: 0.5460 g CO₂, 0.2256 g H₂O.

C₉H₁₈O. Ber. C 76.00, H 12.73.

Gef. » 75.82, » 12.81.

D₄²⁵ = 0.8468; n_D²⁵ = 1.44456, woraus M = 44.60. Ber. M = 44.646.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult:

0.4054 g Sbst., 14.7623 g C₆H₆; 0.94° beobachtete Temperaturerniedrigung, woraus M = 146.1. Ber. M = 142.

Essigsäureester. Mittels des Essigsäureanhydrids und Natriumacetats konnte ich keinen analysenreinen Ester erhalten. Ich wandte daher das Ver-

¹⁾ Siehe B. 43, 2330 [1910]; Thèse, Nancy, juillet 1910.

²⁾ Abelmann, Thèse, Lyon 1910.