

t	$\alpha$	t	$\alpha$	t	$\alpha$
0 Stdn.	-0.75°	90 Stdn.	+ 7.28°	168 Stdn.	+ 11.00°
44 „	+ 4.25°	114 „	+ 8.60°	216 „	+ 12.53°
72 „	+ 6.23°	144 „	+ 10.08°	240 „	+ 13.21°

Nach 10 Tagen war die Lösung zu weiteren Ablesungen ungeeignet geworden. Sie enthielt dann noch ca. 8% unverändertes Ausgangsmaterial. Um die Umwandlung zu vervollkommen, wurde die Lösung unter Rückfluß auf dem Wasserbade noch 2 Stdn. erwärmt und dann auf die übliche Weise verarbeitet. Es blieb ein sirupöser Rückstand zurück (4.9 g), welcher in Alkohol gelöst und mit wenig Wasser versetzt wurde. Bei starkem Abkühlen in einer Eis-Kochsalz-Mischung begann beim Reiben mit einem Glasstab die Krystallisation des Tetraacetyl- $\alpha$ -methyl-glucosids. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol unter Kühlung betrug die Menge des reinen Produktes 3.1 g. Schmp. 100°.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = + 1.12 \times 19.036 / 1 \times 1.489 \times 0.110 = + 130.2^{\circ}$$

## 20. Hermann Leuchs: Über die Ringschließung des $\beta$ -Phenäthyl-benzyl-acetylchlorids.

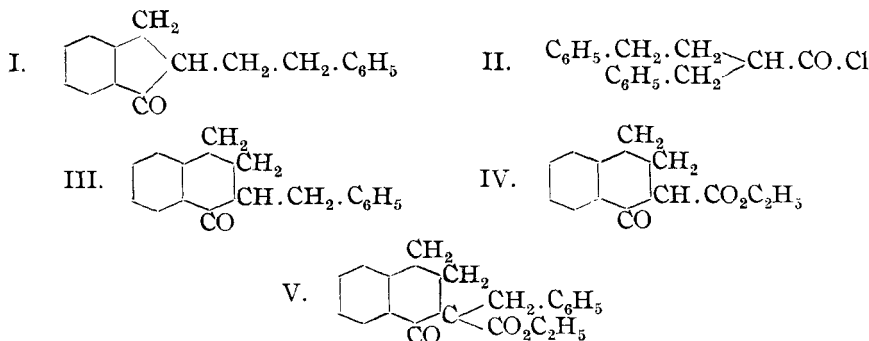
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1927.)

Im Hinblick auf die Arbeit J. v. Brauns und seiner Mitarbeiter<sup>1)</sup> teile ich Versuche mit, die auf dem gleichen Gedanken beruhen. Sie sind in den vor einem Jahr abgeschlossenen Dissertationen der HHrn. Herbert Köhler und Gerhard Grunow enthalten.

Für bestimmte Synthesen handelte es sich darum, das  $\beta$ -Phenäthyl- $\alpha$ -hydrindon (I) darzustellen. Dies sollte durch HCl-Abspaltung aus dem  $\beta$ -Phenäthyl-benzyl-acetylchlorid (II) geschehen, die durch Phosphorverbindungen katalytisch bewirkt wird<sup>2)</sup>. Die Ausführung der Reaktion ergab gegen 60% eines Ketons der erwarteten Formel  $C_{17}H_{16}O$  vom Schmp. 54.5°.

Der Körper wurde zunächst als das Hydrindon-Derivat angesehen auf Grund der Anschauung, daß sich hydrierte Fünfringe leichter bilden und beständiger sind als Sechsringe. Jedoch zu Unrecht: denn das gleiche Keton wurde auf einem anderen Wege erhalten, der ihm die Konstitution des  $\beta$ -Benzyl- $\alpha$ -tetralons (III) zuweist.



<sup>1)</sup> B. 60, 2602 [1927].

<sup>2)</sup> H. Leuchs und E. Gieseler, B. 46, 2203 [1913].

Bei der zweiten Gewinnung ließ man Benzylchlorid auf das Natriumsalz des  $\alpha$ -Tetralon- $\beta$ -carbonsäureesters<sup>3)</sup> (IV) einwirken und unterwarf den krystallisierten  $\beta$ -Benzyl- $\alpha$ -tetralon- $\beta$ -carbonester (V) der Keton-Spaltung. Sie lieferte in guter Ausbeute das gleiche Keton vom Schmp. 54.5° wie das Säurechlorid.

Demnach hat auch dieses das  $\beta$ -Benzyl- $\alpha$ -tetralon entstehen lassen, und die -CO.Cl-Gruppe gegen die Erwartung von den beiden an sich gleichwertigen Resten Benzyl und  $\beta$ -Phenäthyl den zweiten ausgewählt und so dem Benzolring einen neuen Sechsering angeschlossen.

Auffallend ist dabei, daß die Reaktion mit dem Benzyl zu einem Fünfring überhaupt nicht erfolgt zu sein scheint; denn die völlige Aufarbeitung des Keton-Destillates gab ausschließlich das krystallisierte  $\beta$ -Benzyl-tetralon oder das zugehörige Semicarbazon.

Diese Tatsache erklärt sich aber daraus, daß es sich um eine intramolekulare Umsetzung handelt, bei der sich jedes einzelne Molekül im gleichen Zustand der Reaktionsfähigkeit befindet.

### Beschreibung der Versuche.

$\beta$ -Benzyl- $\alpha$ -tetralon aus Benzyl- $\beta$ -phenäthyl-essigsäure  
(Bearbeitet von Herbert Köhler).

Man ging von der Benzyl- $\beta$ -phenäthyl-malonsäure<sup>4)</sup> aus, die man 15' auf 180° erhitzte und dann destillierte. Die Monosäure ging unter 12 mm bei 233—234° als gelbliches, dickes Öl über, das nach längerer Zeit fest wurde. Aus warmem Petroläther fielen Prismen vom Schmp. 54°. Sonst sind sie leicht löslich.

$C_{17}H_{18}O_2$  (254). Ber. C 80.32, H 7.09. Gef. C 80.09, H 7.11.

$\frac{3}{50}$  Mol. der Disäure (18 g) behandelte man nach Kohlendioxyd-Abspaltung in 20 ccm Chloroform mit  $\frac{4}{5}$  Mol. Phosphorpentachlorid (10.1 g). Man dampfte unter 100° ab und hielt  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 100°. Unter Evakuieren brachte man dann das Metallbad auf 260°. Das Produkt (13.3 g) ging unter 12 mm bei 220—225° über. Nach Aufnehmen in Äther-Petroläther fällt man durch Ammoniak-Gas 2—3 g Salz und Amid der Phenäthyl-benzyl-essigsäure. Dieses, in Wasser unlöslich, krystallisierte man aus 20 R.-Tln. Benzol zu feinen Nadeln vom Schmp. 133—134° um.

$C_{17}H_{19}ON$  (253). Ber. C 80.63, H 7.51, N 5.53. Gef. C 80.45, H 7.77, N 5.57.

Das Amid ist in Alkohol leicht, in Äther schwer löslich.

Das gelöst gebliebene Öl hatte den Sdp.<sub>12</sub> 222—223°. Durch Aufnahmen der erhaltenen 9.3 g in 15 ccm Petroläther gewann man 7.3 g Krystalle des Ketons (ber. auf Disäure 14.16 g). Das Filtrat gab nach Destillation noch 0.6 g und nach Einwirkung von Semicarbazid 0.4 g des zugehörigen Semicarbazons vom Schmp. 224—226°. Ein zweites Semicarbazon oder Keton ließ sich nicht nachweisen. Der geringe Rest blieb ölig.

Das Keton erhielt man aus warmem Petroläther oder wenig Methanol in Prismen vom Schmp. 53—54.5°. In Äther ist es leicht löslich.

$C_{17}H_{16}O$  (236). Ber. C 86.43, H 6.77. Gef. C 86.33, H 6.99.

Das Semicarbazon bildete sich zu 90% beim Kochen des Ketons in Alkohol mit viel freiem Semicarbazid. Man löste es aus 100—120 R.-Tln. absol. Alkohol zu

<sup>3)</sup> W. Hüchel und E. Goth, B. 57, 1288 [1924].

<sup>4)</sup> B. 57, 1208 [1924].

Blättchen um, die nach Sintern von 218° bei 224—226° unter geringer Entgasung schmolzen. Sie sind in Äther schwer, in Chloroform ziemlich leicht löslich.

$C_{18}H_{19}ON_3$  (293). Ber. C 73.72, H 6.48, N 14.33. Gef. C 73.78, H 6.60, N 14.45.

$\beta$ -Benzyl- $\alpha$ -tetralon aus  $\alpha$ -Tetralon- $\beta$ -carbonsäureester.  
(Bearbeitet von Gerhard Grunow.)

$\beta$ -Benzyl- $\alpha$ -tetralon- $\beta$ -carbonsäureester.

2.18 g Tetralon-carbonester<sup>5)</sup> in 3 ccm absol. Alkohol versetzte man mit 0.23 g Natrium in 7 ccm und die erstarrte Masse mit 1.4 g Benzylchlorid in 5 ccm. Nach 1-stdg. Kochen lieferte Verwässern farblose Krystalle, die aus wenig heißem Methanol als feine, verfilzte Nadeln kamen: 1.9 g.

$C_{20}H_{20}O_3$  (308). Ber. C 77.92, H 6.49,  $OC_2H_5$  14.6.  
Gef. „ 77.94, 78.35, „ 6.47, 6.58, „ 14.9.

Der Ester schmilzt bei 76—77°. Er ist meist sehr leicht löslich, ziemlich leicht in Petroläther und den Alkoholen.

Zur Verseifung kochte man 0.72 g Ester 1 Stde. mit 5 ccm Methanol und 15 ccm Methanol-Kali von 10%, wobei Carbonat ausfiel. Man behandelte mit Wasser und Äther, dessen Rückstand erstarrte (0.45 g) und aus warmem Petroläther harte, derbe, glänzende Prismen vom Schmp. 53—54.5° lieferte.

$C_{17}H_{16}O$  (236). Ber. C 86.43, H 6.77. Gef. C 86.30, H 6.72.

Die Mischprobe bestätigte die Identität mit dem Keton aus Phenäthylbenzyl-essigsäurechlorid.

## 21. Hidenosuke Ueda: Über die Kondensation des Glycinanhydrids mit *o*-, *m*- und *p*-Nitro-benzaldehyd; Bildung von 3-Amino-hydrocarbostyryl aus 3.6-Bis-[*o*-nitro-benzal]-2.5-diketo-piperazin.

(Eingegangen am 9. Dezember 1927.)

Bei der Synthese des *d,l*-Tyrosins haben früher E. Erlenmeyer und A. Lipp<sup>1)</sup> durch Nitrierung und Reduktion des Phenyl-alanins als Zwischenprodukt das *p*-Aminophenyl-alanin erhalten, dessen kernständige Aminogruppe sich auffallend leichter als die der Seitenkette diazotieren und somit glatt gegen eine Hydroxylgruppe austauschen ließ. Die entsprechende *ortho*- und *meta*-Verbindung sind dagegen bisher weder synthetisch, noch auch aus Naturprodukten dargestellt worden. Wenn auch das *p*-Aminophenyl-alanin bei der Einverleibung in einen Alkaptonuriker eine geringe Vermehrung der Homogentisinsäure im Harn verursacht<sup>2)</sup>, so ist die Zunahme doch auffallend geringer als bei Versuchen mit Phenyl-alanin und Tyrosin.

Beim *o*- und *m*-Aminophenyl-alanin ist die Aussicht, ihnen in Naturprodukten zu begegnen, noch weit geringer. Dies war vielleicht der Grund, daß man ihnen bis heute kein Interesse zuwandte. Hervorzuheben ist aber,

<sup>5)</sup> B. 57, 1288 [1924].

<sup>1)</sup> E. Erlenmeyer und A. Lipp, A. 219, 219 [1883].

<sup>2)</sup> L. Blum, Ztschr. physiol. Chem. 67, 192 [1910].