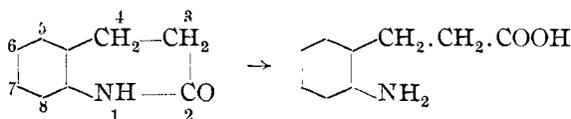


säure auf 160° im CO₂-Strom zerlegt. Das zum Teil verharzte Produkt wurde mit Wasserdampf behandelt und das Destillat mit Äther extrahiert; Ausbeute: 1.2 g Substanz vom Sdp.₂₄ 170–171°. Die niedriger siedende Fraktion enthielt sehr wenig Di-cyclohexyl-acetaldehyd, der sich durch Selbstoxydation zu Di-cyclohexyl-essigsäure zu erkennen gab. Die Hauptfraktion lieferte 1.9 g Keton-Semicarbazon und eine geringe Menge (gegen 0.6 g) von Keton-+ Aldehyd-Semicarbazon. Die Ausbeute an Keton entsprach mithin 51% der Theorie.

305. Fritz Mayer, H. Philipps, F. W. Ruppert und A. Th. Schmitt: Über die Aufspaltung von Hydro-carbostyryl und seinen Abkömmlingen zu [2-Amino-phenyl]-propion- und -buttersäuren¹⁾.

(Eingegangen am 3. August 1928.)

Hydro-carbostyryl und seine Abkömmlinge sind durch die Arbeiten von F. Mayer, van Zütphen und Philipps²⁾ leicht zugänglich geworden. Wir haben nunmehr die Frage geprüft, ob die Aufspaltung solcher Verbindungen im Sinne folgender Gleichung:



gelingt. Noch in dem Lehrbuche von Meyer-Jacobsen Band II, 3, 981 ist die Angabe enthalten: „Das Hydro-carbostyryl ist also nicht zur *o*-Amino-hydrozimtsäure aufspaltbar, die überhaupt in freiem Zustande nicht bekannt ist.“ Nur Reissert³⁾ hat einmal aus *o*-Benzoylamino-zimtsäure durch Reduktion mit Natrium-amalgam unter gleichzeitiger Abspaltung der Benzoylgruppe und Addition von Wasserstoff das Natriumsalz der β -[2-Amino-phenyl]-propionsäure in Lösung neben Benzoesäure erhalten und die Benzoylverbindung isoliert.

Die Gewinnung der Aminophenyl-propion- und -buttersäuren wird nun zu einer verhältnismäßig einfachen Operation, wenn man Hydro-carbostyryl und seine im carbo- oder heterocyclischen Kern substituierten Abkömmlinge mit wässrigem Bariumhydroxyd auf etwa 150° unter Druck erhitzt. Man erhält die zugehörigen Säuren in Form eines Salzes. Die Beständigkeit der Natriumsalze, welche wir in allen Fällen isoliert haben, ist eine verschiedene. Manche sind nur in alkalischer Lösung haltbar, andere sind leicht umkrystallisierbar und in reiner Form zu gewinnen. Zu letzteren gehören in erster Linie die Natriumsalze der β -[2-Amino-phenyl]-propionsäure selbst und ihrer aromatischen Substitutionsprodukte, während die aus dem 4-Methyl-hydrocarbostyryl und seinen Abkömmlingen erhältlichen meist nur in amorpher Form und nicht ganz rein zu gewinnen waren.

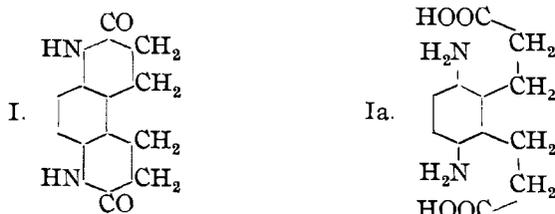
¹⁾ Deutsch. Reichs-Pat.-Anmeld. d. I.-G. Farbenindustrie in Frankfurt a. M. F 58556 IV/12q vom 6. 4. 1925.

²⁾ B. 60, 858 [1927].

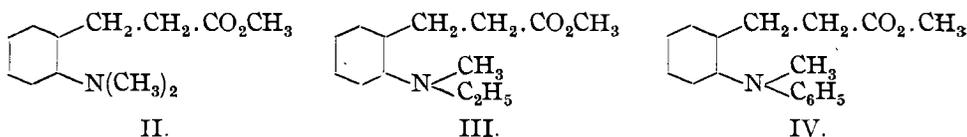
³⁾ B. 38, 3424 [1905].

Die Beständigkeit einer freien Säure haben wir an dem Beispiel der β -[2-Amino-phenyl]-propionsäure selbst untersucht. Setzt man das Natriumsalz mit der genau berechneten Menge Mineralsäure um, so tritt eine Trübung auf, nach kurzer Zeit scheiden sich Krystalle ab, welche aus Hydro-carbostyryl bestehen. Schüttelt man die Trübung sofort in Äther, so kann man aus dem Äther zwar noch etwas freie Säure rückwärts mit Sodalösung als Natriumsalz herausnehmen, die Isolierung der freien Säure gelingt aber nicht.

Von den Diketo-octohydro-phenanthrolinen gelang die Aufspaltung mit Sicherheit nur bei dem durch Formel I gekennzeichneten, die zum Natrium-



salz der 3,6-Diamino-phenylen-1,2- β, β' -dipropionsäure (Ia) führte, welche nur in Form des Benzoyl-Derivates rein erhalten wurde. Auch die früher dargestellten am Stickstoff alkylierten Hydro-carbostyryle ließen sich zu den entsprechenden *N*-substituierten Säuren aufspalten. Durch vorsichtiges Ansäuern des β -[2-methylamino-phenyl]-propionsäuren Natriums wurde die freie Säure gewonnen. Nach 12-stdg. Stehen war sie jedoch in das *N*-Methyl-hydrocarbostyryl übergegangen, immerhin ist also ihre Beständigkeit größer als bei den Säuren mit primärer Aminogruppe. Durch Behandeln der Natriumsalze der am Stickstoff alkylierten Säuren mit Dimethylsulfat wurden die Methylester II–IV gewonnen, von



denen sich die beiden ersten Ester mit Salzsäure verseifen ließen, während der letzte (IV) bei der Verseifung mit Salzsäure in das *N*-Phenyl-hydrocarbostyryl überging. Aus den erhaltenen Chlorhydraten (entsprechend Formel II und III) war durch Umsetzung mit Natriumacetat die zugehörige freie Säure zu erwarten. Die gewonnenen Produkte waren jedoch flüchtig und mußten deshalb zur Reinigung im Vakuum destilliert werden. Dabei ging die β -[2-Dimethylamino-phenyl]-propionsäure unter Abspaltung von Methanol teilweise in das *N*-Methyl-hydrocarbostyryl über, während die β -[2-(Methyl-äthyl-amino)-phenyl]-propionsäure rein erhalten werden konnte.

Eine Anzahl mehr oder minder schwer darstellbarer Verbindungen ist weiter durch die Aufspaltung leichter zugänglich geworden. Es gelingt nämlich die indirekte Diazotierung der β -[2-Amino-phenyl]-propion-

Tabelle I 4).

Ausgangsstoff	Aufspaltung zum Na-Salz	umkristallisiert	Benzoylderivat 6)
1) Hydro-carbostyryl	β -[2-Amino-phenyl]-propionsäure	Alkohol und nachträglicher Zusatz von I.ägroin verd. Alkohol + Benzol	farblose Prismen, Schmp. 155—158°, R e i s s e r t : 153 ⁰
2) 2-Keto-8-chlor-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin ⁶⁾ ..	β -[2-Amino-3-chlor-phenyl]-propionsäure	nicht umkristallisierbar	Schmp. 189—192 ⁰ aus Isopropyl-alkohol
3) 2-Keto-6-chlor-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin ...	β -[2-Amino-5-chlor-phenyl]-propionsäure	verd. Alkohol, bräunlich gefärbte Nadeln säulenförmige Kristalle	verfilzte Nadeln, Schmp. 170—172 ⁰ , aus verd. Alkohol
4) 2-Keto-5,8-dichlor-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin	β -[2-Amino-3,5-dichlor-phenyl]-propionsäure	nicht umkristallisierbar	Schmp. 274 ⁰ aus verd. Alkohol
5) 2-Keto-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin .	β -[2-Amino-3-methyl-phenyl]-propionsäure	,,	Schmp. 183—184 ⁰ aus verd. Alkohol
6) 2-Keto-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin .	β -[2-Amino-5-methyl-phenyl]-propionsäure	,,	Darstellung nicht gelungen
7) 3,8 - Diketo - 1.2.3.4.7.8.9.10 - octohydro-phenanthrolin (I)	3,6 - Diamino - phenylen - 1.2 - β , β' - dipropionsäure (I a)	,,	,,
8) 2 - Keto - 6 - methoxy - 1.2.3.4 - tetrahydro-chinolin, aus dem 6-Oxy-Derivat vom Schmp. 142 ⁰	β -[2-Amino-5-methoxy-phenyl]-propionsäure	,,	,,
9) 2-Keto-4-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin .	β -[2-Amino-phenyl]- <i>n</i> -buttersäure	,,	,,
10) 2 - Keto - 4 - methyl - 6 - chlor - 1.2.3.4 - tetrahydro-chinolin	β -[2-Amino-5-chlor-phenyl]- <i>n</i> -buttersäure	,,	,,
11) 2 - Keto - 4 - methyl - 8 - chlor - 1.2.3.4 - tetrahydro-chinolin	β -[2-Amino-3-chlor-phenyl]- <i>n</i> -buttersäure	,,	,,
12) 2 - Keto - 4 - methyl - 6,8 - dichlor - 1.2.3.4 - tetrahydro-chinolin	β -[2-Amino-3,5-dichlor-phenyl]- <i>n</i> -buttersäure	,,	,,

4) Einzelheiten, Analysen, soweit nicht aufgenommen, *usf.* siehe die Dissertationen Philipps, Ruppert und Schmitt (Frankfurt a. M. 1925, 1927 und 1928). — 5) Bezifferung der Hydro-carbostyryl-Derivate: siehe Formel im theoretischen Teil. (S. 1966).
 6) Darstellung durch Lösen von 4 g in Wasser, Zugabe von 2 g Natriumhydroxyd und Schütteln mit 2.5 g Benzoylchlorid, Stehenlassen über Nacht, Fällen mit Säure und Ausziehen der gebildeten Benzoesäure mit Äther.

aufgearbeitet. Der Ester siedet bei 140° unter 20 mm Druck. Er geht beim Erhitzen mit 10-proz. Salzsäure in das Chlorhydrat der Säure über, welches man durch Abdampfen auf dem Wasserbade als festen Rückstand erhält. Sdp. 183—184°. (Lösen in absol. Alkohol und Ausfällen mit Petroläther.)

2.730 mg Stbst. (0.01 mg Asche): 5.733 mg CO₂, 1.810 mg H₂O.

C₁₁H₁₆O₂NCl (229.59). Ber. C 57.49, H 7.03. Gef. C 57.29, H 7.40.

Bei der Umsetzung des Chlorhydrates mit Natriumacetat entsteht ein Öl vom Sdp.₁₅ 160°, dessen Analysen-Werte denen des *N*-Methyl-hydrocarbostyrils näherliegen, als den Werten der gesuchten Säure.

β-[2-(Methyl-äthyl-amino)-phenyl]-propionsäure.

Aus dem Natriumsalz der β-[2-Methyl-äthyl-phenyl]-propionsäure, welches auf die übliche Weise gewonnen war, wurde mittels Dimethylsulfats der β-[2-(Methyl-äthyl-amino)-phenyl]-propionsäure-methylester erhalten; er siedet bei 145° unter 20 mm Druck. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird er verseift und das Chlorhydrat der β-[2-(Methyl-äthyl-amino)-phenyl]-propionsäure als hygroskopische Masse erhalten. Es erstarrt beim Stehenlassen im Exsiccator und zeigt nach dem Lösen in absol. Alkohol und Ausfällen mit Äther den Schmp. 130—133°. Die freie Säure selbst wurde durch Umsetzen von 2.44 g Chlorhydrat in 30 ccm Wasser mit 1.36 g Natriumacetat in 15 ccm Wasser erhalten und durch Äther-Extraktion isoliert. Das erhaltene Öl wurde im Vakuum destilliert, Sdp.₂₀ 190°.

Die Analyse stimmte trotz wiederholter Destillation des Öles nicht ganz innerhalb der Grenzen, offenbar infolge spurenweiser Abspaltung von Methanol. Immerhin liegen die Werte weit unter denen des *N*-Äthyl-hydrocarbostyrils.

0.1030 g Stbst.: 0.2644 g CO₂, 0.0744 g H₂O.

C₁₃H₁₇O₂N (207.13). Ber. C 69.52, H 8.27. Gef. C 70.01, H 8.41.

Für *N*-Äthyl-carbostyril berechnet sich C 75.39, H 7.47.

β-[2-(Methyl-phenyl-amino)-phenyl]-propionsäure-methylester.

Die Aufspaltung des *N*-Phenyl-hydrocarbostyrils gelang nur mit 35% Ausbeute. Das Natriumsalz wurde mit Dimethylsulfat in den Ester verwandelt, dessen Siedepunkt unter 15 mm Druck bei 200° liegt. Aus der Flüssigkeit schieden sich allmählich ganz wenig Krystalle ab, die aus *N*-Phenyl-hydrocarbostyril bestehen dürften. Daraus erklärt sich wohl, daß die Analyse um +0.47% im Kohlenstoff abweicht. Beim Verseifen des Esters mit Salzsäure bildet sich nur *N*-Phenyl-hydrocarbostyril.

[Chlor-phenyl]-propion- und -buttersäuren und aus diesen gewonnene Indanone^{6a)}.

¹/₂₀ Mol. eines Natriumsalzes einer [Amino-phenyl]-propion- bzw. -buttersäure wurden mit 3.6 g Natriumnitrit in 50—100 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlen und Rühren in 15 ccm konz. Salzsäure, verdünnt mit 85 ccm Wasser, einlaufen gelassen. Diese Lösung wurde zu einer Kupferchlorür-Lösung (aus 12.5 g Kupfersulfat wie üblich bereitet und auf 150 g gebracht) zulaufen gelassen, wobei noch 25 g Kochsalz zugesetzt wurden. Die gebildeten Säuren schieden sich meist in fester Form ab: Die Indanone wurden durch Behandlung des mit Thionylchlorid gewonnenen Chlorides

^{6a)} vergl. Tabelle II auf S. 197/3.

vorstehender Säuren mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff-Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade erhalten.

β -[2-Cyan-phenyl]-propionsäure.

9.35 g Natriumsalz der β -[2-Amino-phenyl]-propionsäure wurden mit 3.6 g Natriumnitrit und 14.2 g konz. Salzsäure diazotiert und in eine Kupfercyanür-Lösung (8 g 40-proz. Natriumbisulfid-Lösung, 3 g Natriumhydroxyd, 3.5 g Cyankalium, 20 ccm Wasser, in 13 g Kupfersulfat in 15 ccm Wasser einfließen lassen und das entstandene abfiltrierte Kupfercyanür in 7 g Cyankalium und 20 ccm Wasser und 1 g Natriumhydroxyd lösen) gegeben. Das Nitril schied sich aus und konnte aus Wasser umkrystallisiert werden. Farblose Nadeln vom Schmp. 136°, Ausbeute 50%.

0.1532 g Stbst.: 0.3863 g CO₂, 0.0726 g H₂O.

C₁₀H₆O₂N (175.13). Ber. C 68.55, H 5.18. Gef. C 68.79, H 5.30.

β -[2-Carboxy-phenyl]-propionsäure und β -[2-Carboxy-5-chlor-phenyl]-*n*-buttersäure.

4 g des vorstehend beschriebenen Nitrils wurden mit 30 ccm 10-proz. Natronlauge unter Zugabe von etwas 30-proz. Wasserstoffsperoxyd verseift. Die erhaltene Säure hat nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 165—166° (Literatur: 165.5°).

Auf die gleiche Weise wurde aus 11.8 g β -[2-Amino-5-chlor-phenyl]-*n*-buttersäure die β -[2-Cyan-5-chlor-phenyl]-*n*-buttersäure (Sdp.₁₅ 160°, Schmp. 120°, farblose Nadeln aus Petroläther) in einer Ausbeute von 40% gewonnen.

0.1231 g Stbst.: 0.2658 g CO₂, 0.0518 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₂NCl (223.55). Ber. C 59.05, H 4.51. Gef. C 58.89, H 4.71.

Durch Verseifen des Nitrils erhält man quantitativ die β -[2-Carboxy-5-chlor-phenyl]-*n*-buttersäure vom Schmp. 185° (aus Wasser).

0.1072 g Stbst.: 0.2275 g CO₂, 0.432 g H₂O.

C₁₁H₁₁O₄Cl (242.55). Ber. C 58.26, H 4.90. Gef. C 57.88, H 4.51.

α -Chromanon.

5 g Natriumsalz der β -[2-Amino-phenyl]-propionsäure und 2 g Natriumnitrit wurden in 30 ccm Wasser gelöst und in eine Mischung von 4 ccm konz. Schwefelsäure und 50 ccm Wasser unter Rühren einlaufen gelassen. Sodann wurde auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung erwärmt. Das Chromanon wurde mit Äther aufgenommen und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Schmp. 25° (Literatur: 25°).

Genau so entsteht aus der β -[2-Amino-5-chlor-phenyl]-*n*-buttersäure das 4-Methyl-6-chlor- α -chromanon vom Sdp.₁₅ 145—150° und dem Schmp. 66° (aus Petroläther).

0.1200 g Stbst.: 0.2677 g CO₂, 0.0514 g H₂O.

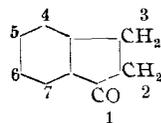
C₁₀H₈O₂Cl (196.53). Ber. C 60.84, H 4.79. Gef. C 61.07, H 4.62.

Werden 3.8 g 4-Methyl-6-chlor- α -chromanon auf 250° erhitzt und durch die Schmelze mit Hilfe von Kohlendioxyd 3.8 g Brom geleitet,

Säure aus der Amino-säure Nr. . . . in Tabelle I	Schmp.	Kryst.-Mittel, Ausbeute	Sdp. des Chlorides, Ausbeute
β - [2 - Chlor - phenyl] - propion- säure (Nr. 1)	97 ⁰ 7)	Wasser, farblose Nadeln, 65—70 %	20 mm, 135—158 ⁰ , 90 %
β - [2 - Brom - phenyl] - propion- säure ⁹⁾ (Nr. 2)	98 ⁰	verd. Essigsäure, 60—65 %	18 mm, 160—165 ⁰ , 75 %
β - [2,3 - Dichlor - phenyl] - pro- pionsäure (Nr. 2)	114 ⁰	verd. Alkohol, farblose Nadeln, 55 %	28 mm, 178—182 ⁰ , 60 %
β - [2,5 - Dichlor - phenyl] - pro- pionsäure (Nr. 3)	118 ⁰	verd. Alkohol, Prismen, 50 %	18 mm, 154—158 ⁰ , erstarrt in der Vorlage, 95 %
β - [2,3,5 - Trichlor - phenyl]- propionsäure (Nr. 4)	113 ⁰	verd. Alkohol, farblose Nadeln, 50 %	12 mm, 201—203 ⁰ , 90 %
β - [2 - Chlor - 3 - methyl - phe- nyl]-propionsäure (Nr. 5) . . .	118 ⁰	Alkohol, derbe Nadeln, 45 %	18 mm, 140—146 ⁰ , 90 %
β - [2 - Chlor - 5 - methyl - phe- nyl]-propionsäure (Nr. 6) . . .	93 ⁰	verd. Alkohol, farblose Prismen, 45—50 %	18 mm, 160—168 ⁰ , erstarrt in der Vorlage, 75—80 %
β - [2 - Chlor - 5 - methoxy - phe- nyl]-propionsäure (Nr. 8) . . .	Sdp. ₁₅ 200 ⁰ , Schmp. 72—73 ⁰	Petroläther, 30 %	nicht isoliert
β - [2 - Chlor - phenyl] - <i>n</i> - butter- säure (Nr. 9)	Sdp. ₁₃ 150 ⁰ , Schmp. 60 ⁰	70 %	20 mm, 140 ⁰ , 90 %
β - [2,5 - Dichlor - phenyl] - <i>n</i> - buttersäure (Nr. 10)	Sdp. ₁₅ 180 ⁰ , Schmp. 71 ⁰	64 %	15 mm, 160 ⁰ , 85 %
β - [2 - Brom - 5 - chlor - phenyl]- <i>n</i> -buttersäure (Nr. 10) ⁹⁾ . . .	Sdp. ₁₅ 200 ⁰ , Schmp. 87 ⁰	Petroläther, 87 %	
β - [2,3 - Dichlor - phenyl] - <i>n</i> - buttersäure (Nr. 11)	Schmp. 115 ⁰	verd. Essigsäure, Prismen, 64 %	15 mm, 180 ⁰ , 80 %
β - [2,3,5 - Trichlor - phenyl] - <i>n</i> - buttersäure (Nr. 12)	Sdp. ₁₅ 190 ⁰ , Schmp. 115—116 ⁰	verd. Essigsäure, Prismen, 52 %	15 mm, 160 ⁰ , 80 %

7) Gabriel, B. 16, 2037 [1883].

9) Bezifferung



belle II.

Indanon ⁸⁾	Schmp.	Kryst.-Mittel, Ausbeute
1-Keto-2.3-dihydro-4-chlor-inden	92°	Wasser, farblose Nadeln, 90 %
1-Keto-2.3-dihydro-4-brom-inden ¹⁰⁾	98—99°	absol. Alkohol
1-Keto-2.3-dihydro-4.5-dichlor-inden	88°	Alkohol, farblose Nadeln
1-Keto-2.3-dihydro-4.7-dichlor-inden	124°	verd. Alkohol, Nadeln, 85 %
1-Keto-2.3-dihydro-4.5.7-trichlor-inden	114°	Alkohol, gelbliche Blättchen, 75 %
1-Keto-2.3-dihydro-4-chlor-5-methyl-inden	82°	verd. Alkohol, farblose Prismen, 90—95 %
1-Keto-2.3-dihydro-4-chlor-7-methyl-inden	Sdp. ₁₈ 168—173°, Analysen-Werte zu hoch	Oxim: Schmp. 138°
1-Keto-2.3-dihydro-4-chlor-7-oxy-inden (Ab- spaltung von Methyl)	122°	verd. Essigsäure, Sublimation, 65 %
1-Keto-2.3-dihydro-3-methyl-4-chlor-inden	Destillation, Schmp. 55°	76 %
1-Keto-2.3-dihydro-3-methyl-4.7-dichlor-inden	103°	Äther, 70 %
1-Keto-2.3-dihydro-3-methyl-4.5-dichlor-inden	Sdp. ₁₅ 170°, Schmp. 44°	Prismen, 66 %
1-Keto-2.3-dihydro-3-methyl-4.5.7-trichlor-inden ..	Vak.-Destillat., Schmp. 88—89°	Äther, Prismen, 54 %

⁸⁾ Die Kupferbromür-Lösung wurde analog dargestellt. Die β -[2-Brom-phenyl]-propion-
säure ist bei Göhring, B. 15, 2296 [1882], beschrieben.

¹⁰⁾ Miersch, B. 25, 2110 [1892]; dort Schmp. 95—96°.

so erhält man das 4-Methyl-6-chlor-cumarin. Es bildet schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 186° (Literatur: 184—185°¹¹⁾).

β-Phenyl-propionsäure.

9.35 g Natriumsalz der β-[2-Amino-phenyl]-propionsäure und 3.6 g Natriumnitrit wurden in 50 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung in eine Mischung von 8 ccm konz. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser eingetropf. Diese Diazo-Lösung wurde sodann in 300 ccm siedenden Alkohol bei Gegenwart von 10 g Kupferpulver langsam gegeben. Es wurde filtriert, der Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft und die ausfallende Säure durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Schmp. 49° (Literatur: 49°). Ausbeute 70%.

β-Phenyl-propionsäure-2-sulfinsäure.

Eine Diazolösung der β-[2-Amino-phenyl]-propionsäure, wie vorstehend hergestellt, wurde mit gasförmiger schwefliger Säure unter Kühlung gesättigt. Sodann wurden 10 g Kupferpulver zugefügt und nach 2-stdg. Stehen ausgeäthert. Der Äther-Rückstand war flüssig; er wurde deshalb mit Sodalösung genau neutralisiert und das entstandene Natriumsalz aus Wasser unter Zugabe von Alkohol bis zur Trübung umkrystallisiert.

0.1041 g Sbst.: 0.1592 g CO₂, 0.0289 g H₂O.

C₉H₈O₄SN₂ (258.17). Ber. C 41.86, H 3.12. Gef. C 41.72, H 3.10.

β-[2-Mercapto-phenyl]-propionsäure.

9.35 g Natriumsalz der β-[2-Amino-phenyl]-propionsäure wurden wie oben angegeben diazotiert und in eine auf 70° erwärmte Lösung von 8 g äthyl-xanthogensaurem Kalium gegeben. Das entstandene Öl (10 g) wurde in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 8 g Kaliumhydroxyd 2 Stdn. gekocht. Sodann wurde der Alkohol abdestilliert, Wasser zugegeben und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Daran schloß sich eine Wasserdampf-Destillation unter Zugabe von 10 g Zinkstaub, wobei die Säure überging. Das Destillat wurde ausgeäthert. Der Äther-Auszug hinterließ die Säure, welche nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzol den richtigen Schmp. von 118° zeigte; Ausbeute 55%.

11.8 g β-[2-amino-5-chlor-phenyl]-*n*-buttersaures Natrium wurden in gleicher Weise diazotiert, mit äthyl-xanthogensaurem Kalium umgesetzt und das gebildete Produkt verseift. Die so erhaltene Säure wurde 2-mal im Vakuum destilliert, wobei unter Wasser-Abspaltung 4-Methyl-6-chlor-hydrothiocumarin entstand; Schmp. 56° (aus Petroläther), Ausbeute 50%.

0.1116 g Sbst.: 0.2326 g CO₂, 0.0460 g H₂O.

C₁₀H₉O₂SCl (212.6). Ber. C 56.44, H 4.27. Gef. C 56.84, H 4.61.

Die β-[2-Mercapto-5-chlor-phenyl]-*n*-buttersäure entstand aus dem vorstehenden Produkt durch Kochen von 2 g mit 50 ccm 10-proz. Natronlauge und Fällen mit verd. Schwefelsäure. Sie wurde in Äther aufgenommen,

¹¹⁾ Clayton, C. 1909, I 973.



Fig. 1.



Fig. 2.

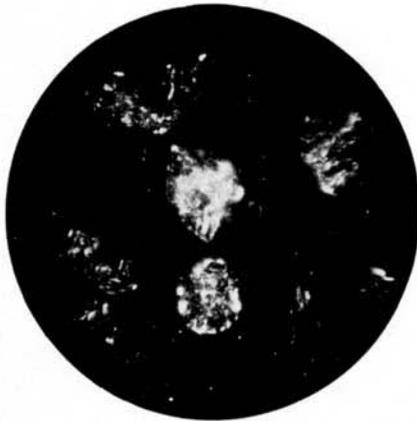


Fig. 3.

der Rückstand des Äther-Auszuges erstarrte und konnte aus Petroläther umkrystallisiert werden. Schmp. 81–82°, Ausbeute fast quantitativ.

0.1022 g Sbst.: 0.1962 g CO₂, 0.0466 g H₂O.

C₁₀H₁₁O₂SCl (230.62). Ber. C 52.04, H 4.81. Gef. C 52.36, H 5.10.

Frankfurt a. M., Juni 1928.

**306. Hermann Friese und Franklin Artell Smith:
Zur Kenntnis der Kartoffel-Stärke. (I. Mitteilung über Stärke von
K. Hess und Mitarbeitern.)**

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 13. August 1928.)

I. Acetylierung.

Es ist bisher noch nicht gelungen, die Stärke ohne chemischen Abbau zu acetylieren. Bei den bis jetzt verwendeten Acetylierungsmitteln geht infolge der dabei als notwendig erachteten, energisch wirkenden Zusätze, wie Schwefelsäure¹⁾, Chlorzink²⁾, Natriumacetat oder anderen Katalysatoren³⁾ neben der Acetylierung Acetolyse einher. Andererseits hat man „lösliche Stärke“ acetyliert. Diese Produkte haben aber ein noch geringeres Interesse, weil in der löslichen Stärke ein gegenüber natürlicher Stärke bereits chemisch stark verändertes Kohlenhydrat vorliegt.

Es wurde gefunden, daß man natürliche Kartoffel-Stärke, leicht mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid acetylieren kann, wenn man z. B. die luft-trockne Stärke (18% H₂O) vorher mit Pyridin anquillt (Schütteln bei Raum-Temperatur, zweckmäßig bei Gegenwart von Glas-kugeln oder gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade, 40–50°). In welchem Zusammenhang Wasser-Gehalt der Stärke, Quellung und Reaktionsvermögen mit Essigsäure-anhydrid stehen, läßt sich noch nicht genau erkennen. Geht man von völlig entwässerter Stärke aus (P₂O₅, 100°, 1 mm), so reagiert diese unter sonst gleichen Versuchs-Bedingungen nicht oder nur oberflächlich. Daraus geht hervor, daß der Wasser-Gehalt der Stärke für die Reaktion maßgebend ist.

Das Gleiche gilt für die Acetylierung von „Amylopektin“ und „Amylose“ mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid; auch diese Kohlenhydrate sind damit in wasser-haltigem Zustand leicht acetylierbar.

Verfährt man in der angegebenen Weise und erwärmt nach Zugabe von Essigsäure-anhydrid auf 50–70°, so tritt nach wenigen Stunden bereits Acetylierung der Stärkekörner unter starkem Aufquellen ein, so daß schließlich nach Beendigung der Acetylierung im Verlauf von 2–3 Tagen eine das Reaktionsgefäß gleichmäßig erfüllende, gallertige Masse entstanden ist.

¹⁾ Zd. H. Skraup, B. **32**, 2413 [1899]; F. Pregl, Monatsh. Chem. **22**, 1049 [1902].

²⁾ E. Knoevenagel, A. **402**, 111 [1914].

³⁾ Zd. H. Skraup, Monatsh. Chem. **26**, 1420 [1905]; J. Böeseken, J. C. van der Berg und A. H. Kerstjens, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **35**, 320 [1916]; Gutsche, Dissertat., Heidelberg 1910, Matthies, Dissertat., Hannover 1920; C. F. Cross und E. J. Bevan, Chem.-Ztg. **29**, 527 [1905]; T. Traquair, Journ. chem. Soc. London **28**, 288 [1909]; A. Michael, Journ. Amer. chem. Soc. **5**, 359 [1884].