

139. Fritz Wrede und Alexander Rothhaas: Die *p*-Phenylphenacylester der Capronsäuren*).

[Aus d. Abteil. für Physiolog. Chemie d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 17. März 1934.)

Der rote Bakterien-Farbstoff Prodigiosin, $C_{20}H_{25}ON_3$, ist nach unseren Untersuchungen ein Tripyrryl-methan-Derivat¹⁾. Ein Pyrrol-Rest (Ring III) ist unsubstituiert, ein anderer (Ring II) trägt in β -Stellung eine Methoxylgruppe, der dritte (Ring I) bildet ein kompliziertes Pyrrol mit eigentümlichen „paraffin-ähnlichen“ Eigenschaften. Das aus dem Prodigiosin durch Destillation mit Natronkalk oder mit HJ-Eisessig abgespaltene Pyrrol (Ring I) hat die Formel $C_{10}H_{17}N$. Bei noch nicht veröffentlichten Untersuchungen über die Konstitution dieses Pyrrols wurde festgestellt, daß es in α -Stellung eine Methyl-, in β - oder β' -Stellung eine *n*-Amylgruppe trägt. Diese wurde nach der Oxydation des Pyrrols als *n*-Capronsäure erfaßt. Bei ihrer Identifizierung hatten wir zu entscheiden, welche von den 8 isomeren Capronsäuren vorlag.

In Naturprodukten ist oft „Capronsäure“ nachgewiesen, so z. B. in Milchfett (als Ester), in Käse, in den Fäces, in bakteriellen Zersetzungsprodukten von Eiweiß, im Fruchtfleisch von Ginkgo biloba, im Samen von Oenothera biennis u. dgl. Dabei ist häufig nicht der genaue Beweis erbracht, um welche Capronsäure es sich handelt, da bei der Isolierung aus Naturprodukten — wie auch in unserem Fall bei der Isolierung aus dem Prodigiosin — häufig nur kleine Mengen erhalten wurden, und weil die Charakterisierung durch Siedepunkt und sonstige physikalische Konstanten sehr schwierig ist.

Wir haben anlässlich unserer oben erwähnten Untersuchung von sämtlichen 8 Capronsäuren die *p*-Phenylphenacylester²⁾ dargestellt, die wir im folgenden kurz beschreiben. Diese Ester sind zur Charakterisierung recht geeignet, da sie gut kristallisieren und sich auch aus sehr kleinen Mengen leicht darstellen lassen. Die Ester haben bis auf die der *n*- und der *i*-Capronsäure einen ziemlich verschiedenen Schmelzpunkt. Zwischen *n*- und *i*-Capronsäure läßt sich aber leicht durch das Amid (*n*-Capronsäure-amid: Schmp. 100⁰, *i*-Capronsäure-amid: Schmp. 119⁰) entscheiden, das ebenfalls leicht mit wenigen mg Säure hergestellt werden kann: dazu wird aus der Säure mit gasförmigem Ammoniak das Ammoniumsalz bereitet und in einem kleinen zugeschmolzenen Röhrchen 5 Stdn. auf 230⁰ erhitzt³⁾; das erstarrte Reaktionsprodukt wird auf Ton gestrichen, mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum sublimiert.

Die bisher schwer zugängliche *tert*-Butyl-essigsäure, $(CH_3)_3C.CH_2.COOH^4)$, konnten wir durch Einwirkung von *tert*-Butyljodid auf N-Malonester und Decarboxylierung der durch Verseifung gewonnenen Malonsäure bereiten. Die Reaktion geht mit leidlich guter Ausbeute vor sich, wenn man die Komponenten unter Kühlung zusammengibt, mehrere Tage bei 15–20⁰ aufeinander wirken läßt und dann erst einige Stunden kocht. Die Isolierung der Capronsäure ist die übliche.

*) Unter Mitarbeit von cand. med. H. Schwabe.

¹⁾ F. Wrede u. A. Rothhaas, Ztschr. physiol. Chem. **215**, 67, **219**, 267, **222**, 203 [1933]. ²⁾ N. L. Drake u. J. Bronitzky, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3715 [1930].

³⁾ A. W. Hofmann, B. **15**, 983 [1882], **17**, 1411 [1884].

⁴⁾ M. Delacre, C. **1903**, I 1233.

Die *p*-Phenyl-phenacyl-ester werden wie folgt gewonnen: 58 mg der Capronsäure werden mit 1-proz. Natronlauge genau neutralisiert, darauf mit einer Spur Säure gerade wieder sauer gemacht. Das Gemisch wird mit einer Aufschwemmung von 138 mg *p*-Phenyl- ω -brom-acetophenon in 4 ccm Alkohol versetzt; dann wird in einem kleinen Kölbchen 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Der beim Abkühlen langsam auskristallisierende Ester wird abgesaugt, aus etwa 5 ccm 60-proz. Alkohol umkristallisiert und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. — Die Ester bilden durchweg weiße, meist blättrige Krystalle, die in Wasser unlöslich sind; sie sind löslich in Alkohol und in Äther und lassen sich am besten aus etwa 60-proz. Alkohol umkristallisieren.

Phenyl-phenacyl-ester von:

1) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$; Schmp. $69-70^\circ$ ⁵⁾. 4.963 mg Sbst.: 14.07 mg CO_2 , 3.14 mg H_2O . — Gef. C 77.30, H 7.08.

2) $(CH_3)_3CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$; Schmp. $69-70^\circ$ ⁶⁾. 4.733 mg Sbst.: 13.42 mg CO_2 , 3.04 mg H_2O . — Gef. C 77.33, H 7.19.

3) *rac.* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$; Schmp. 47° . 4.512 mg Sbst.: 12.79 mg CO_2 , 2.87 mg H_2O . — Gef. C 77.31, H 7.12.

4) *rac.* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$; Schmp. 46° . 4.580 mg Sbst.: 12.985 mg CO_2 , 2.90 mg H_2O . — Gef. C 77.32, H 7.09.

5) *rac.* $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$; Schmp. 73.5° . 4.628 mg Sbst.: 13.09 mg CO_2 , 2.90 mg H_2O . — Gef. C 77.14, H 7.01.

6) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$; Schmp. 86.5° ⁷⁾. 3.841 mg Sbst.: 10.85 mg CO_2 , 2.43 mg H_2O . — Gef. C 77.04, H 7.08.

7) $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot COOH$; Schmp. 92° ⁸⁾. 4.527 mg Sbst.: 12.86 mg CO_2 , 2.87 mg H_2O . — Gef. C 77.47, H 7.09.

8) $(CH_3 \cdot CH_2)_2CH \cdot COOH$; Schmp. 77.5° . 4.949 mg Sbst.: 14.02 mg CO_2 , 3.12 mg H_2O . — Gef. C 77.26, H 7.05.

$C_8H_{11} \cdot CO \cdot O(C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2) = C_{20}H_{22}O_3$ (310.3). Ber. C 77.38, H 7.15.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für Mittel, die zur Durchführung der Arbeit benötigt waren.

⁵⁾ Für diesen Ester wurde von Drake und Bronitzky der Schmp. zu 65° angegeben. Es möge erwähnt werden, daß die hier angeführten Schmelzpunkte bei Präparaten genommen wurden, die aus verd. Alkohol krystallisiert gewonnen worden waren. Läßt man die geschmolzene Masse wieder erstarren, so liegt meist der Schmelzpunkt etwas tiefer.

⁶⁾ Merkwürdigerweise geben die Ester von 1) und 2), zu gleichen Teilen gemischt, keine Depression des Schmelzpunkts, sondern sogar eine leichte Erhöhung.

⁷⁾ Von Drake und Bronitzky schon beschrieben; wir stellten die Säure durch Oxydation von *p-tert.*-Amyl-phenol nach R. Anschütz u. G. Rauff, A. **327**, 201 [1903], her.

⁸⁾ Aus *tert.*-Butyljodid und Malonester dargestellt, s. o.