

Darstellung des *d,l*-Acetylcarnitins: *d,l*-Carnitin-chlorid wird in der nötigen Menge warmen Eisessigs gelöst, mit überschüss. Acetylchlorid versetzt und auf dem Wasserbad 4 Stdn. auf 52° erhitzt. Acetylchlorid und Eisessig werden i. Vak. abdestilliert; der Rückstand wird mit absol. Äthanol aufgenommen. Beim Fällen mit Äther entsteht ein schmieriges Produkt, das mehrmals aus *n*-Butanol umkristallisiert wird.

Das *d,l*-Acetylcarnitin-chlorid bildet aus *n*-Butanol stäbchenförmige Kristalle vom Schmp. 187–188° (Zers.). In Wasser sehr leicht, in Aceton schwer, in Äther nicht, in kaltem Äthanol und Butanol schwer löslich, in heißem löslich.

$C_9H_{18}O_4NCl$  (239.7) Ber. C 45.09 H 7.57 Gef. C 45.38 H 7.63

Chloraurat: Aus verd. Salzsäure goldgelbe Nadeln; Schmp. 168° (Zers.). In kaltem Wasser und Äthanol wenig löslich, in heißem löslich.

$C_9H_{18}O_4NAuCl_4$  (543.3) Ber. C 19.90 H 3.34 Gef. C 20.15 H 3.60

Darstellung des *d,l*-Carnitin-äthylesters: *d,l*-Carnitin-chlorid wird mit einem großen Überschuß absol. Äthanol im trockenen Chlorwasserstoffstrom 2–3 Stdn. unter Rückfluß im Sieden erhalten. Der Alkoholüberschuß wird i. Vak. abdestilliert und der Ester mit Wasser versetzt. Diese Lösung wird mit Ammoniak auf  $p_H$  8–9 gebracht und der Ester als Reineckat gefällt. Das Reineckat wird nach der üblichen Weise zum Chlorid umgesetzt<sup>9,12</sup>). Das *d,l*-Carnitin-äthylester-chlorid ist sehr hygroskopisch und kann aus alkohol. Lösung nur mit trockenem Äther gefällt werden. Aus Äthanol-Äther zerfließliche Prismen. In Wasser und Äthanol sehr leicht, in Äther nicht löslich.

Chloraurat: Aus schwach salzsaurer Lösung kristallisieren goldgelbe Blättchen vom Schmp. 122° (Zers.). In Wasser schwer löslich, in Äthanol löslich.

$C_{12}H_{20}O_2NAuCl_4$  († 29.3) Ber. C 20.42 H 3.81 Au 37.26 Gef. C 20.30 H 3.81 Au 37.00

Reineckat: Aus 50° warmem Wasser kristallisieren beim Abkühlen rosafarbene Blättchen vom Schmp. 142–143° (Zers.). In Wasser sehr schwer, in Aceton gut löslich.

## 84. Leonhard Birkofer und Ingeborg Storch: $\beta$ -Aminosäuren, II. Mitteil.\*): Hydrolyse von Dihydrouracil-Derivaten

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg, und dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 17. Dezember 1952)

Beim Studium der hydrolytischen Spaltung der in 4-Stellung substituierten Dihydrouracile zeigte es sich, daß nicht aus allen untersuchten Dihydrouracil-Derivaten durch Hydrolyse die entsprechenden  $\beta$ -Aminosäuren gewonnen werden können. Der Verlauf der Reaktion ist von der Art des Substituenten in 4-Stellung abhängig.

Nach Untersuchungen von H. Weidel und E. Roithner<sup>1)</sup> sowie E. Fischer und G. Roeder<sup>2)</sup> entstehen Dihydrouracile durch Schmelzen von Harnstoff sowohl mit  $\beta$ -Aminosäuren als auch mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren. Ebenso führt die Umsetzung von  $\beta$ -Aminosäureestern mit Kaliumcyanat<sup>2)</sup> und die elektrolytische<sup>3)</sup> und katalytische Reduktion<sup>4)</sup> von Barbitursäuren bzw. Uracilen zu dieser Körperklasse. Andererseits werden Dihydrouracil und 4-Methyl-dihydrouracil durch Hydrolyse mit Salzsäure zu  $\beta$ -Aminopropionsäure bzw.  $\beta$ -Amino-buttersäure gespalten<sup>1)</sup>.

\* I. Mitteil.: L. Birkofer u. J. Storch, Chem. Ber. 86, 32 [1953].

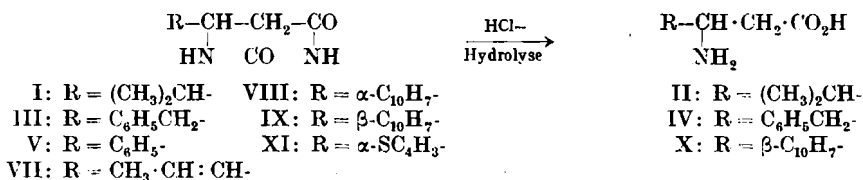
<sup>1)</sup> Mh. Chem. 17, 172 [1896].

<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 3751 [1901].

<sup>3)</sup> J. Tafel u. A. Weinschenk, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3383 [1900].

<sup>4)</sup> J. C. Ambelang u. T. B. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 61, 74 [1939].

Wir untersuchten, ob auch andere in 4-Stellung substituierte Dihydrouracil-Derivate zu den entsprechenden  $\beta$ -Aminosäuren hydrolysiert werden können.



4-Isopropyl-dihydrouracil (I), das wir aus  $\gamma$ -Methyl- $\Delta\alpha$ -pentensäure und Harnstoff erhielten, läßt sich zu  $\beta$ -Amino-isocaprionsäure (II), dem  $\beta$ -Leucin, spalten. 4-Benzyl-dihydrouracil (III), das von J. C. Ambelang und T. B. Johnson<sup>4)</sup> durch katalytische Reduktion von 4-Benzyl-uracil dargestellt wurde, gewannen wir durch Umsetzung von  $\gamma$ -Phenyl-crotonsäure und Harnstoff. Die Salzsäure-Hydrolyse von III ergab, wie erwartet, die  $\beta$ -Amino- $\gamma$ -phenyl-buttersäure (IV). Zur näheren Identifizierung der bisher unbekanntenen Aminosäuren II und IV haben wir die *N*-[3,5-dinitro-benzoyl]-Derivate dargestellt.

Im Gegensatz zu den Befunden bei den Verbindungen I und III konnten wir das durch Kondensation von Zimtsäure mit Harnstoff erhaltene 4-Phenyl-dihydrouracil (V) nicht zu  $\beta$ -Amino- $\beta$ -phenyl-propionsäure spalten. Bei der Hydrolyse von V mit konz. Salzsäure trat als Reaktionsprodukt ein stickstoffreies Öl auf, das nach Analyse und Siedepunkt mit 1,3-Diphenyl-buten-(1) (VI), dem sog. „flüssigen Distyrol“ identisch zu sein scheint, das von E. Erlenmeyer<sup>5)</sup>, R. Fittig und E. Erdmann<sup>6)</sup> sowie insbesondere von H. Stobbe und G. Posnjak<sup>7)</sup> beim Erhitzen von Zimtsäure mit konz. Salzsäure gebildet wird.

Wir haben die Hydrolyse von V näher untersucht und konnten wahrscheinlich machen, daß als Zwischenprodukt wohl die  $\beta$ -Amino- $\beta$ -phenyl-propionsäure auftritt. Diese erleidet jedoch unter den Bedingungen, die zur Spaltung des Dihydrouracil-Ringes nötig sind, Ammoniak-Abspaltung unter Bildung von Zimtsäure, die dann weiter in VI übergeführt wird. Es gelang uns nämlich, bei Einwirkung von Salzsäure unter milderen Reaktionsbedingungen auf 4-Phenyl-dihydrouracil (V) die Spaltung bei der Zimtsäurestufe aufzuhalten. Durch Einwirkung von Natronlauge auf V entsteht ebenfalls Zimtsäure. Wir haben nun auch  $\beta$ -Amino- $\beta$ -phenyl-propionsäure, die wir aus Zimtsäure und Hydroxylamin<sup>8)</sup> darstellten, einer Salzsäure-Hydrolyse unterzogen und erhielten unter den zur Dihydrouracil-Spaltung angewandten Bedingungen ebenfalls das 1,3-Diphenyl-buten-(1) (VI).

Die Ammoniak-Abspaltung ist offenbar bei denjenigen  $\beta$ -Aminosäuren besonders begünstigt, bei denen diese Reaktion unter Ausbildung eines konjugierten Systems verläuft, was abhängig ist von der Art des Dihydrouracil-Substituenten in 4-Stellung. Es

<sup>5)</sup> Liebigs Ann. Chem. **135**, 122 [1865].    <sup>6)</sup> Liebigs Ann. Chem. **216**, 187 [1883].

<sup>7)</sup> Liebigs Ann. Chem. **371**, 287 [1910]; s. a. R. Stoermer u. H. Kootz, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2330 [1928].    <sup>8)</sup> Org. Syntheses **22**, 26 [1942].

gelang uns nämlich auch nicht, das aus Sorbinsäure und Harnstoff hergestellte 4-*n*-Propenyl-dihydrouracil (VII) zur entsprechenden  $\beta$ -Aminosäure zu spalten. Wir erhielten hier ebenfalls nur ein stickstoff-freies Öl. Auch die Hydrolyse von 4-[ $\alpha$ -Naphthyl]- (VIII), 4-[ $\beta$ -Naphthyl]- (IX) und 4-[ $\alpha$ -Thienyl]-dihydrouracil (XI) ergaben nicht die gewünschten  $\beta$ -Aminosäuren, sondern undefinierte, stickstoff-freie Spaltprodukte. Es ist anzunehmen, daß auch in diesen Fällen die entsprechenden  $\beta$ -Aminosäuren intermediär auftreten und dann weitere Veränderungen erleiden. So ergibt die aus  $\beta$ -[ $\beta$ -Naphthyl]-acrylsäure und Hydroxylamin dargestellte  $\beta$ -Amino- $\beta$ -[ $\beta$ -naphthyl]-propionsäure (X) durch Salzsäure-Einwirkung ebenso wie IX ein stickstoff-freies Zersetzungsprodukt.

Bei der Darstellung von VIII aus Harnstoff und  $\beta$ -[ $\alpha$ -Naphthyl]-acrylsäure entsteht als Nebenprodukt noch  $\beta$ -[ $\alpha$ -Naphthyl]-acrylsäureamid, während sich aus  $\beta$ -[ $\beta$ -Naphthyl]-acrylsäure und Harnstoff neben IX noch eine Verbindung der Bruttoformel  $(C_{12}H_{10})_n$  und vom Schmp. 184–185° bildet. Es kann sich nicht, wie vielleicht nach der Formel und dem Befund der katalytischen Hydrierung (mit Palladium-Bariumsulfat-Katalysator 1 Mol. Wasserstoffaufnahme, mit Platinoxyd 6 Moll. Wasserstoffaufnahme) zu erwarten wäre, um  $\beta$ -Vinyl-naphthalin<sup>9)</sup> handeln, da dieses bereits bei 84–85° schmilzt. Als Nebenprodukte bei der Gewinnung des 4-[ $\alpha$ -Thienyl]-dihydrouracils (XI) aus  $\beta$ -[ $\alpha$ -Thienyl]-acrylsäure und Harnstoff treten zwei Verbindungen auf, die wahrscheinlich die beiden *cis-trans*-isomeren  $\beta$ -[ $\alpha$ -Thienyl]-acrylsäureamide sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Gewährung einer Sachbeihilfe ergebenst.

### Beschreibung der Versuche

4-Isopropyl-dihydrouracil (I): Beim Erhitzen von 20.0 g  $\gamma$ -Methyl- $\Delta\alpha$ -pentensäure<sup>10)</sup> (0.176 Mol) mit 12.0 g Harnstoff (0.2 Mol) auf 200–210° während 1 Stde. erhielt man ein hellgelbes Reaktionsprodukt, das aus wenig Alkohol kristallisierte; Ausb. 26.9 g (98% d. Th.). Aus Alkohol + Benzol (1:10) nach anschließender Sublimation (170°/12 Torr) weiße, seidige Nadeln vom Schmp. 192–193°. In Methanol, Alkohol und heißem Wasser leicht, in Benzol sehr schwer löslich, in Äther unlöslich.

$C_7H_{12}O_2N_2$  (156.2) Ber. C 53.83 H 7.74 N 17.94 Gef. C 53.80 H 7.68 N 18.06

$\beta$ -Amino-isocaproensäure (II): 3.1 g I (0.02 Mol) wurden mit 15 ccm konz. Salzsäure im Einschlußrohr dreimal je 15 Stdn. auf 160° erhitzt; zwischendurch wurde durch Öffnen des Bombenrohres das entstandene Kohlendioxyd entfernt. Das ausgeschiedene Ammoniumchlorid wurde auf einer Glasfritte abgesaugt, das Filtrat zur Trockne gedampft, der Rückstand dreimal jeweils in absol. Alkohol gelöst und vom restlichen Ammoniumchlorid befreit. Nach nochmaligem Abdampfen des Alkohols wurde das Hydrochlorid von II in Wasser aufgenommen und mit dem Anionenaustauscher Amberlite IR-4B die freie Aminosäure II gewonnen. Nach dem Eindampfen der wäßr. Lösung wurde der weiße Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Ausb. 1.13 g (42.8% d. Th.); weiße Prismen vom Schmp. 197–197.5°. In Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich.

$C_9H_{13}O_2N$  (131.2) Ber. C 54.91 H 9.99 N 10.68 Gef. C 54.95 H 9.92 N 10.77

Bei der thermischen Desaminierung (Erhitzen 5 Min. auf 220°) wurde die  $\gamma$ -Methyl- $\Delta\alpha$ -pentensäure zurückgewonnen.

$\beta$ -[(3.5-Dinitro-benzoyl)-amino]-isocaproensäure: 0.14 g II in 3.2 ccm *n*-NaOH wurden mit 0.32 g Natriumacetat und 0.25 g 3.5-Dinitro-benzoylchlorid 10 Min. geschüttelt. Nach dem Ansäuern mit *n*-HCl schieden sich bei 0° 15 mg braunrote Kristalle aus; nach zweimaligem Umkristallisieren aus einem Wasser + Alkohol-Gemisch (4:1) schwach hellgelbe, kurze, derbe Prismen vom Schmp. 238°.

$C_{13}H_{15}O_7N_3$  (325.3) Ber. C 48.00 H 4.65 N 12.92 Gef. C 48.24 H 4.57 N 13.59

<sup>9)</sup> H. H. Schlubach, V. Franzen u. K.-H. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 568, 159 [1950].

<sup>10)</sup> K. v. Auwers, Liebigs Ann. Chem. 482, 52, 74 (1923); A. A. Goldberg u. R. P. Linstead, J. chem. Soc. [London] 1928, 2352.

4-Benzyl-dihydrouracil (III): 10.0 g  $\gamma$ -Phenyl-crotonsäure<sup>11)</sup> (0.06 Mol) und 4.2 g Harnstoff (0.07 Mol) gaben bei 1stgd. Erhitzen auf 210–220° eine hellbraune, spröde Reaktionsmasse. Beim Lösen derselben in 100 ccm Alkohol blieben 0.4 g Cyanursäure ungelöst zurück; aus dem alkohol. Filtrat kristallisierten nach Versetzen mit Äther bis zur Trübung 1.2 g (10% d.Th.) hellgelbe Nadeln aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 30-proz. wäbr. Alkohol und anschließender Sublimation bei 185°/10<sup>-3</sup> Torr weiße Nadeln; aus 30-proz. Alkohol Schmp. 227°.

$C_{11}H_{12}O_2N_2$  (204.2) Ber. C 64.69 H 5.29 N 13.72 Gef. C 64.51 H 5.99 N 13.58

III ist in Alkohol leicht löslich, in Wasser und Äther unlöslich. Es ist identisch mit dem aus „4-Benzyl-uracil“ durch katalytische Reduktion mit Raney-Nickel bei 165 atü und 175° von J. C. Ambelang und T. B. Johnson<sup>4)</sup> dargestellten 4-Benzyl-dihydrouracil vom Schmp. 224° (korr.).

$\beta$ -Amino- $\gamma$ -phenyl-buttersäure (IV): Die Hydrolyse von 0.6 g III (0.003 Mol) mit 5 ccm konz. Salzsäure im Bombenrohr und die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgten in derselben Weise wie bei II beschrieben. Der weiße Rückstand wurde einmal aus Wasser und zweimal aus Alkohol + Äther (3:1) umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (73% d. Th.); weiße, schillernde Blättchen von IV vom Schmp. 226°. In heißem Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich.

$C_{10}H_{13}O_2N$  (179.2) Ber. C 67.02 H 7.31 N 7.82 Gef. C 67.14 H 7.08 N 7.90

Stickstoff-Bestimmung nach van Slyke: Ber. N 7.82 Gef. N 7.92.

$\beta$ -[(3,5-Dinitro-benzoyl)-amino]- $\gamma$ -phenyl-buttersäure: 0.10 g IV in 1.4 ccm  $n$  NaOH wurden mit 0.14 g Natriumacetat und 0.12 g 3,5-Dinitro-benzoylchlorid 10 Min. geschüttelt. Nach Ansäuern der filtrierten, rotgefärbten Lösung mit  $n$  HCl fielen bei 0° 0.16 g des Derivates aus. Aus 60-proz. wäbr. Alkohol hellgelbe Nadeln vom Schmp. 215°.

$C_{17}H_{15}O_7N_3$  (373.3) Ber. C 54.69 H 4.05 N 11.26 Gef. C 54.35 H 3.74 N 11.18

Hydrolyse von 4-Phenyl-dihydrouracil (V): 1.) mit konz. Salzsäure bei 160° während 4 Tagen: 3.0 g 4-Phenyl-dihydrouracil (0.016 Mol) wurden im Bombenrohr mit 15 ccm konz. Salzsäure bei 160° so lange erhitzt, bis sich beim Öffnen des Rohres nach je 24 Stdn. kein Kohlendioxyd mehr entwickelte (Dauer 4 Tage). Das ausgeschiedene Öl wurde ausgeäthert, der Ätherauszug mit Soda-lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Das zurückbleibende, dunkle Öl (1.8 g) wurde i. Hochvak. fraktioniert: wasserklares, blau fluoreszierendes Öl (1.3-Diphenyl-buten-(1), VI) vom Sdp. 80°/10<sup>-3</sup> Torr.

$C_{11}H_{16}$  (208.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.80 H 7.83

VI erhält man auch beim Erhitzen von Zimtsäure mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 160° während 4 Tagen oder auf 100° während 10 Tagen.

2.) mit konz. Salzsäure bei 100° während 8 Stdn.: 5.0 g 4-Phenyl-dihydrouracil (0.025 Mol) wurden 8 Stdn. mit 20 ccm konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 100° erhitzt, wobei Kohlendioxyd entwich. Nach Verdünnen mit 100 ccm Wasser konnten 3.3 g (95% d.Th.) Zimtsäure isoliert werden.

3.) mit Natronlauge: 2.0 g 4-Phenyl-dihydrouracil<sup>12)</sup> (0.01 Mol) wurden mit einer Lösung von 5 g Natronlauge in 5 ccm Wasser 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht; es entwich Ammoniak und Kohlendioxyd. Beim Einengen der angesäuerten Reaktionslösung schieden sich 0.6 g weiße Blättchen vom Schmp. 135° aus, die mit reiner Zimtsäure keine Schmelzpunktserniedrigung ergaben.

$C_9H_8O_2$  (148.2) Ber. C 72.96 H 5.44 Gef. C 73.04 H 5.52

Spaltung von  $\beta$ -Amino- $\beta$ -phenyl-propionsäure: 5.0 g  $\beta$ -Amino- $\beta$ -phenyl-propionsäure<sup>8)</sup> (0.03 Mol) wurden mit 15 ccm konz. Salzsäure 3 Tage auf 160° erhitzt und nach je 24 Stdn. das entstandene Kohlendioxyd durch Öffnen des Bombenrohres entfernt. Das abgeschiedene braune Öl wurde durch Ausäthern der mit Wasser verdünn-

<sup>11)</sup> D. Vorländer u. E. Strunck, Liebigs Ann. Chem. **345**, 244 [1905].

<sup>12)</sup> Dargestellt aus Zimtsäure und Harnstoff nach J. Evans u. T. B. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **52**, 4993 [1930].

ten salzsauren Reaktionslösung abgetrennt, die äther. Lösung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Aus dem braunen Rückstand destillierte beim Fraktionieren bei  $80^{\circ}/10^{-3}$  Torr ein wasserklares Öl (1.3-Diphenyl-buten-(1), VI).

$C_{16}H_{18}$  (208.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.29 H 7.55

4- $\eta$ -Propenyl-dihydrouracil (VII): Eine Mischung von 2.6 g Sorbinsäure<sup>13)</sup> (0.023 Mol) mit 2.0 g Harnstoff (0.033 Mol) wurden 1 Stde. auf  $210-220^{\circ}$  erhitzt und die hellbraune spröde Reaktionsmasse in 5 ccm Alkohol gelöst. Nach Abfiltrieren von der ungelösten Cyanursäure kristallisierten aus dem alkohol. Filtrat bei  $0^{\circ}$  0.28 g (7.8% d.Th.) weiße Kristalle; aus Alkohol weiße Blättchen von VII vom Schmp.  $236^{\circ}$  (Zers.).

$C_7H_{10}O_2N_2$  (154.2) Ber. C 54.53 H 6.53 N 18.17 Gef. C 54.42 H 6.57 N 18.10

Bei der Mikrohydrierung mit Palladium-Bariumsulfat in Alkohol wurde je Mol. Sbst. 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen.

4-[ $\alpha$ -Naphthyl]-dihydrouracil (VIII): 5.0 g  $\beta$ -[ $\alpha$ -Naphthyl]-acrylsäure<sup>14)</sup> (0.0025 Mol) und 4.0 g Harnstoff (0.065 Mol) wurden 1 Stde. auf  $210^{\circ}$  erhitzt. Das unter Aufschäumen entstandene, braune, ölige Reaktionsprodukt wurde mit wenig Alkohol versetzt, von der ungelösten Cyanursäure abfiltriert und das Filtrat mit dem dreifachen Vol. Wasser versetzt. Bei  $0^{\circ}$  fielen 1.1 g einer gelben amorphen Substanz aus. Sie wurde i.Hochvak. fraktioniert sublimiert<sup>15)</sup>, wobei sich zwei Verbindungen trennen ließen.

1. Fraktion ( $150^{\circ}/10^{-3}$  Torr): 0.3 g weiße Nadeln vom Schmp.  $175^{\circ}$ ; die Substanz gab mit  $\beta$ -[ $\alpha$ -Naphthyl]-acrylsäureamid, dargestellt nach S. J. Sergievsky und A. S. Elina<sup>16)</sup>, keine Schmp.-Erniedrigung.

$C_{13}H_{11}ON$  (197.2) Ber. C 79.16 H 5.62 N 7.10 Gef. C 79.18 H 5.49 N 7.10

2. Fraktion ( $220^{\circ}/10^{-3}$  Torr): 0.6 g (10% d.Th.) 4-[ $\alpha$ -Naphthyl]-dihydro-uracil (VIII). Aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmp.  $239^{\circ}$ ; in Alkohol löslich, in Äther, Benzin und Wasser unlöslich.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$  (240.2) Ber. C 69.99 H 5.03 N 11.66 Gef. C 70.35 H 5.05 N 11.41

4-[ $\beta$ -Naphthyl]-dihydrouracil (IX): Bei 2stdg. Erhitzen einer Mischung aus 2.2 g  $\beta$ -[ $\beta$ -Naphthyl]-acrylsäure<sup>17)</sup> (0.011 Mol) und 0.9 g Harnstoff (0.015 Mol) auf  $210^{\circ}$  entstand eine dunkelbraune, ölige Reaktionsmasse. Aus ihrer Lösung in 100 ccm Alkohol schieden sich bei  $0^{\circ}$  0.35 g gelbbraune Flocken aus, die nach zweimaligem Sublimieren bei  $180^{\circ}/10^{-3}$  Torr weiße, schillernde Blättchen vom Schmp.  $184-185^{\circ}$  lieferten.

$(C_{12}H_{10})_n$  (154.2)<sub>n</sub> Ber. C 93.46 H 6.54 Gef. C 93.38 H 5.71

Bei der Mikrohydrierung mit Platinoxid in Eisessig wurden je Mol. Substanz 6 Moll. Wasserstoff, mit Palladium-Bariumsulfat in Eisessig 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Die Substanz ist in Alkohol und Methanol schwer, in Äther leichter löslich, in Dioxan und Wasser unlöslich.

Nach Zugabe von 100 ccm Wasser zum alkohol. Filtrat der Verbindung  $(C_{12}H_{10})_n$  erhält man nach längerem Stehen bei  $0^{\circ}$  0.6 g gelbe Kristallkonglomerate. Aus diesen konnte durch fraktionierte Sublimation i.Hochvak. die Verbindung IX isoliert werden; es wurde die bei  $220^{\circ}/10^{-3}$  Torr sublimierende Fraktion aus Alkohol + Äther (1:1) umkristallisiert: 0.2 g (7.5% d.Th.) weiße Nadeln vom Schmp.  $248-249^{\circ}$ . IX ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$  (240.3) Ber. C 69.99 H 5.03 N 11.66 Gef. C 70.96 H 5.06 N 11.69

<sup>13)</sup> C. F. H. Allen u. J. van Allan, Org. Syntheses 24, 92 [1944].

<sup>14)</sup> Aus  $\alpha$ -Naphthylaldehyd (nach T. Kikkoi, Biochem. Z. 35, 67 [1911] durch Kondensation mit Malonsäure in Analogie zu P. Ruggli u. R. Preuss, Helv. chim. Acta 24, 1345 [1911] dargestellt).

<sup>15)</sup> Zur Methodik der fraktionierten Sublimation siehe R. Kempf, J. prakt. Chem. [2] 78, 201 [1908].

<sup>16)</sup> J. allg. Chem. (UDSSR) 13, 864 [1943]; C. A. 39, 926, 927 [1945].

<sup>17)</sup> Aus  $\beta$ -Naphthylaldehyd (Org. Syntheses 23, 63 [1943] u. Malonsäure nach B. L. West (J. Amer. chem. Soc. 42, 1664 [1920]) dargestellt).

$\beta$ -Amino- $\beta$ -[ $\beta$ -naphthyl]-propionsäure (X): In eine auf 60° erhitzte Natrium-äthylat-Lösung aus 0.46 g Natrium (0.02 Mol) und 16 ccm absol. Alkohol wurde unter Umschütteln eine 60° warme wäbr. Lösung von 1.39 g Hydroxylamin-hydrochlorid (0.02 Mol) in 0.2 ccm Wasser zugefügt. Nach schnellem Abkühlen wurde vom abgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert, dieses mit 2 ccm absol. Alkohol gewaschen und das Filtrat mit 1.8 g  $\beta$ -[ $\beta$ -Naphthyl]-acrylsäure (0.009 Mol)<sup>17)</sup> 4 1/2 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht. Schon nach etwa 45 Min. schieden sich weiße Kristalle ab. Aus 50-proz. wäbr. Alkohol 0.6 g weiße, glitzernde Blättchen (30% d.Th.) von X vom Schmp. 230 bis 231° (Zers.).

$C_{13}H_{13}O_2N$  (215.2) Ber. C 72.54 H 6.09 N 6.51 Gef. C 72.76 H 6.16 N 6.47

X ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol etwas leichter löslich. Bei der Mikrohydrierung wurden je Mol. Sbst. 5.07 Moll. Wasserstoff aufgenommen.

Beim Erhitzen von 0.1 g X mit 2 ccm konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 160° während 2 Tagen entstanden 0.08 g eines stickstoff-freien, festen, dunkelbraunen Zersetzungsproduktes.

4-[ $\alpha$ -Thienyl]-dihydrouracil (XI): Das aus 6.5 g  $\beta$ -[ $\alpha$ -Thienyl]-acrylsäure<sup>18)</sup> (0.04 Mol) und 3.0 g Harnstoff (0.05 Mol) nach 5stdg. Erhitzen auf 190° erhaltene, ölige Reaktionsprodukt wurde in 15 ccm heißem Alkohol suspendiert und das Ungelöste aus Pyridin umkristallisiert; 0.1 g hellgelbe Drusen von XI. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pyridin und Sublimieren bei 220°/10<sup>-3</sup> Torr weiße Blättchen vom Schmp. 242 bis 243°. In Pyridin leicht, in Alkohol sehr schwer löslich, in Wasser unlöslich.

$C_8H_8O_2N_2S$  (196.2) Ber. C 48.96 H 4.11 N 14.27 Gef. C 49.15 H 4.20 N 14.37

Das alkohol. Filtrat von XI wurde mit 5 ccm Wasser versetzt, wobei sich 0.4 g hellgelbe Kristalle ausschieden. Bei 210°/10<sup>-3</sup> Torr sublimierten weiße Prismen vom Schmp. 225–226°. Aus den Analysenwerten wurde geschlossen, daß  $\beta$ -[ $\alpha$ -Thienyl]-acrylsäureamid vorlag.

$C_7H_7ONS$  (153.2) Ber. C 54.88 H 4.61 N 9.14 Gef. C 54.55 H 5.00 N 9.35

Bei weiterem Versetzen des alkohol.-wäbr. Filtrats mit 50 ccm Wasser erhält man bei 0° 0.7 g hellgelbe Kristalle. Nach zweimaliger Sublimation bei 140°/10<sup>-3</sup> Torr weiße Drusen vom Schmp. 155–156°. Wahrscheinlich handelt es sich hier um das isomere  $\beta$ -[ $\alpha$ -Thienyl]-acrylsäureamid.

$C_7H_7ONS$  (153.2) Ber. C 54.88 H 4.61 N 9.14 Gef. C 54.68 H 4.64 N 9.15

## 85. Otto Kruber, Rudolf Oberkobusch und Ludwig Rappen: Über das 10.11- und 11.12-Benzo-fluoranthen im Steinkohlenteer-Pech

[Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich]

(Eingegangen am 23. Dezember 1952)

Aus dem Steinkohlenteer-Pech wurden im Siedebereich von 470 bis 480° zwei weitere Kohlenwasserstoffe abgetrennt, die sich als 10.11- bzw. 11.12-Benzo-fluoranthen erwiesen.

Vor kurzem<sup>1)</sup> wurde über die Auffindung des 3.4-Benzo-fluoranthens und eines noch nicht aufgeklärten Kohlenwasserstoffs  $C_{20}H_{12}$  vom Schmp. 216° im Siedebereich um 470° des Steinkohlenteer-Pechs berichtet. Es gelang jetzt,

<sup>18)</sup> Dargestellt aus  $\alpha$ -Thienylaldehyd (Org. Syntheses 29, 31, 87 [1949] u. Malonsäure nach G. Barger u. A. P. T. Easson, J. chem. Soc. [London] 1938, 2100.

<sup>1)</sup> O. Kruber u. R. Oberkobusch, Chem. Ber. 85, 434 [1952].