

Si on examine les courbes polarographiques obtenues au cours de l'établissement de la courbe d'étalonnage (au *Sargent*), on constate qu'elles ont une forme assez semblable à celles de l'albumine nitrée où on observe aussi un fort courant résiduel après la réduction des nitrodérivés. Les valeurs de n calculées en divers points de la courbe sont à peu près constantes, ce qui semble prouver que nous avons une réduction simple sur la goutte de mercure. Ces valeurs ne correspondent pas au nombre d'électrons échangés car la réaction électrolytique n'est pas réversible. Les valeurs de n trouvées sont voisines de 0,40.

SUMMARY.

The nitration of tryptophane by means of nitric acid in various concentrations has been studied. A polarographic method for the determination of tryptophane after nitration by heating on the water-bath for two hours with 3-m. nitric acid has been established. The method gives a precision of 3% for concentrations of about 10^{-4} -m.

Laboratoire de Chimie analytique et de Microchimie,
Université de Genève.

98. Über die Addition von Benzol an Methacrylsäure

von B. Prijs.

(26. II. 52.)

Eine kürzlich erschienene Mitteilung von *J. Colonge & G. Weinstein*¹⁾ über die Addition von aromatischen Kohlenwasserstoffen an Methacrylsäure veranlasst uns, über Versuche zu berichten, die wir bereits im Jahre 1949 im Zusammenhang mit der Synthese spirocyclischer Hydantoine²⁾ ausführten, die jedoch bisher nicht publiziert wurden, da wir noch keine Gelegenheit hatten, sie fortzusetzen.

Wir stellten hierbei nach *C. F. Koelsch et al.*³⁾ zunächst 3-Methylhydrindon-(1) (I) durch Anlagerung von Benzol an Crotonsäure mit Hilfe von AlCl_3 dar und bereiteten daraus nach der üblichen Methode das noch unbekanntes *Spirocyclo*-3-methylhydrindenyl-(1)-hydantoin-(5') (II).

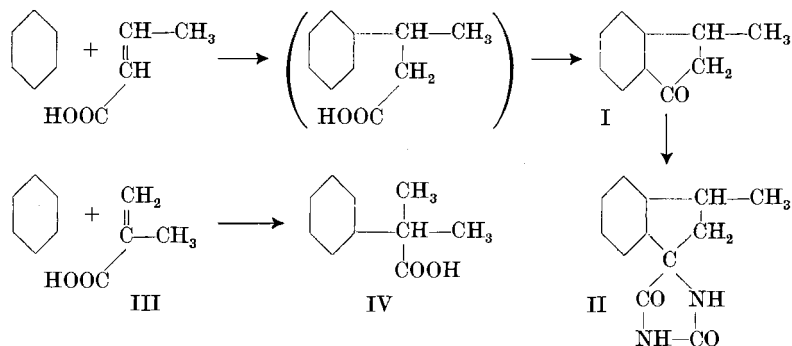
Wir versuchten nun, diese Reaktion auf die mit der Crotonsäure isomere Methacrylsäure (III) als Komponente zu übertragen. Überraschenderweise erhielten wir jedoch in mehreren Versuchen nicht das erwartete Hydrindonderivat, sondern als Hauptprodukt stets in guter Ausbeute eine Säure vom Smp. 76–78°. Sie liess sich auf Grund von Smp. und Analyse als Phenyl-dimethyl-essigsäure charakterisieren, eine Verbindung, die demnach isomer ist mit der beim nor-

¹⁾ Bl. 1951, 820.

²⁾ Vgl. *M. Trissler & B. Prijs*, Helv. 35, 390 (1952).

³⁾ *C. F. Koelsch, H. Hochmann & C. D. Le Claire*, Am. Soc. 65, 59 (1943).

malen Reaktionsverlauf als Zwischenprodukt zu erwartenden α -Methyl-hydrozimtsäure. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den Vorstellungen von *Colonge & Weinstein*¹⁾ über den Mechanismus der Additionsreaktionen an Methacrylsäure, die sich auf ihre Versuche mit Toluol und mit p-Xylol stützen und wonach der positivierende Einfluss der α -ständigen Methylgruppe auf das α -C-Atom der Methacrylsäure den negativierenden Einfluss der Carboxylgruppe überwiegt,



so dass z. B. aus Toluol und Methacrylsäure Tolyldimethyl-essigsäure gebildet wird²⁾. Zwischen Benzol und Methacrylsäure konnten die genannten Autoren, wie sie berichten, jedoch keine Reaktion beobachten. Unsere Versuche zeigen nun, dass auch diese Komponenten in analoger Weise reagieren und dass hierbei ebenfalls eine Aryldimethyl-essigsäure entsteht.

Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und für seine wertvollen Ratschläge.

Experimenteller Teil.

Spirocyclo-3-methylhydrindonyl-(1)-hydantoin-(5') (II). 20 g 3-Methylhydrindon-(1), 23 g KCN und 60 g Ammoniumcarbonat werden mit 75 cm³ Alkohol und 55 cm³ Wasser 24 Std. am Rückfluss auf 55–60°, anschliessend 5 Std. auf 60–70° und schliesslich 45 Min. auf 70–88° erwärmt. Nach der Reaktion wird vorsichtig mit konz. HCl angesäuert. Das hierbei ausfallende Hydantoin wird abgenutscht, in Alkohol gelöst, die Lösung unter Zusatz von Tierkohle gekocht, filtriert und das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Erkalten scheiden sich 14 g des Hydantoins II vom Smp. 216–221° ab. Zur weiteren Reinigung wird noch zweimal aus Alkohol-Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Smp. 220–221° nach Sintern bei 216°.

4,366 mg Subst. gaben 10,67 mg CO₂ und 2,11 mg H₂O

2,838 mg Subst. gaben 0,333 cm³ N₂ (23°, 744 mm)

C₁₂H₁₂O₂N₂ Ber. C 66,65 H 5,59 N 12,96%

Gef. „ 66,69 „ 5,41 „ 13,24%

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Über die Addition von Benzolkohlenwasserstoffen an Äthylenbindungen in Gegenwart von AlCl₃ vgl. auch *L. Gattermann, S. Fritz & K. Beck*, B. **32**, 1122 (1899); *DRP.* 184230, *Frld.* **8**, 1304; *W. Baker & W. G. Leeds*, Soc. **1948**, 974; *E. Bergmann, H. Tawbadel & H. Weiss*, B. **64**, 1493 (1931). Vgl. ferner *W. Theilheimer*, *Synth. Meth.* **4**, 659, 668 (1950).

Phenyl-dimethyl-essigsäure (IV). In einem 2 l-Zweihausschliffkolben werden 160 g AlCl_3 mit 150 cm^3 abs. Benzol übergossen. Unter Einleiten von trockenem HCl und zeitweiligem Umschütteln lässt man bei Zimmertemperatur während 30 Min. eine Lösung von 34 g Methacrylsäure in 100 cm^3 Benzol durch den Kühler zutropfen. Man leitet noch während 10 Min. HCl ein, lässt 2 Std. stehen, erhitzt 4 Std. auf dem Wasserbad und zersetzt mit Eis und 125 cm^3 konz. HCl. Sodann gibt man 150 cm^3 Benzol zu und lässt 4 Std. unter zeitweiligem Schütteln stehen.

Nun wird filtriert, die Benzolschicht des Filtrats wird mit konz. NaOH ausgeschüttelt, der alkalische Auszug mit Tierkohle erwärmt, filtriert und das Filtrat mit konz. HCl angesäuert. Man erhält so 30 g Phenyl-dimethyl-essigsäure. Aus Alkohol-Wasser Smp. 76—78°. Aus dem Rückstand der ersten Filtration erhält man durch Verrühren mit warmer 2-n. NaOH, Abnutschen und Versetzen des farblosen Filtrats mit konz. HCl weitere 3,4 g Phenyl-dimethyl-essigsäure.

4,650 mg Subst. gaben 12,49 mg CO_2 und 3,05 mg H_2O
 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ Ber. C 73,14 H 7,37% Gef. C 73,30 H 7,34%

Die Mikroanalysen verdanken wir dem Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel).

SUMMARY.

1. *Spirocyclo-3-methyl-hydrindenyl-(1)-hydantoin-(5')* has been prepared from 3-methyl-hydrindon-(1), KCN and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

2. The addition of benzene to methacrylic acid in the presence of AlCl_3 yielded phenyl-dimethyl-acetic acid.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

99. Mechanismus der Mutarotation von 5,6-Dibromcholestan

von C. A. Grob¹⁾ und S. Winstein.

(27. II. 52.)

Vor vielen Jahren zeigte *Mauthner*²⁾, dass das Dibromid, welches durch Anlagerung von Brom an 5-Cholesten entsteht, sich in Lösung in ein isomeres Dibromid umwandelt. Diese Isomerisierung, welche schon bei Raumtemperatur, rascher bei erhöhter Temperatur stattfand, konnte bequem polarimetrisch verfolgt werden³⁾. Ferner erfolgte diese Isomerisierung rascher in Chloroform als in Benzol.

Später wiesen *Bretschneider* und Mitarbeiter⁴⁾ die Existenz zweier 5,6-Dibromcholestan-3 β -yl-benzoate nach. Beide mutarotierten in Lösung bis zur Erreichung eines Gleichgewichtes, welches in siedendem Benzol 79% und in siedendem Chloroform 83% des höher-schmelzenden Isomeren enthielt. Im Anschluss daran zeigte *Fodor*⁵⁾,

¹⁾ Chemisches Institut, Universität Basel, Rockefeller Foundation Fellow, 1950/51.

²⁾ *J. Mauthner & W. Suida*, M. **15**, 91 (1894). ³⁾ *J. Mauthner*, M. **27**, 421 (1906).

⁴⁾ *H. Bretschneider, Z. Földi, F. Galinowsky & G. Fodor*, B. **74**, 1451 (1941).

⁵⁾ *G. Fodor*, Hung. Acta Chim. **1**, N^o 2, 1 (1947); Chem. Abstr. **44**, 4018 (1950).