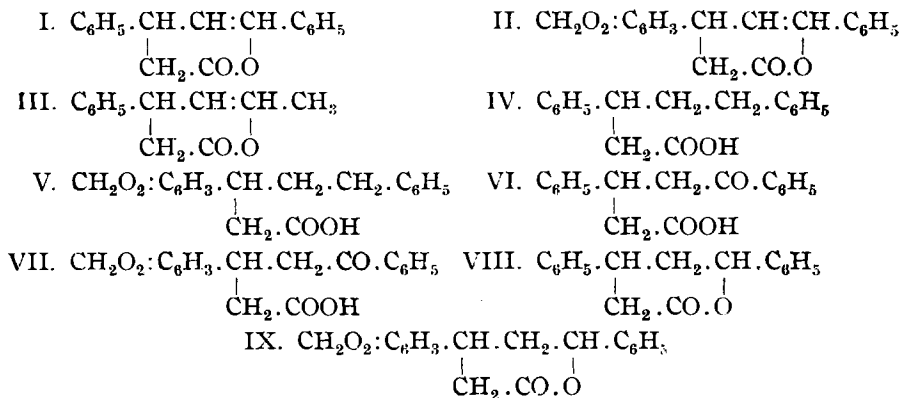


67. C. Mannich und A. Butz: Über die Hydrierung einiger δ -Lactone.

(Eingegangen am 11. Januar 1929.)

In der voranstehenden Abhandlung haben wir einige γ , δ -ungesättigte Lactone (I—III) beschrieben, von denen zwei bereits durch eine Arbeit von Vorländer und Knötzsch¹⁾ bekannt waren. Die Lactone I und II sind in Aceton-Lösung durch palladierte Tierkohle und Wasserstoff leicht hydrierbar, wobei saure Produkte entstehen. Die Hydrierung macht nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff nicht Halt, sondern geht ohne merkliche Änderung der Geschwindigkeit weiter, bis 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen sind. Als Reaktionsprodukte erhält man einbasische Säuren, nämlich die β , δ -Diphenyl-valeriansäure (IV) bzw. die β -[Methylenedioxyphenyl]- δ -phenyl-valeriansäure (V). Die gleichen Säuren erhält man in mäßiger Ausbeute, wenn man die δ -Ketosäuren VI bzw. VII nach der Methode von Clemmensen reduziert.

Unterbricht man die Hydrierung der Lactone I und II nach Aufnahme von nur 1 Mol. Wasserstoff, so ist das Reaktionsprodukt nicht einheitlich. Neben unangegriffenem Ausgangsmaterial und den Produkten der vollständigen Hydrierung (IV bzw. V) findet man in der Hauptsache dihydrierte Zwischenprodukte. Sie lösen sich nicht in Soda, wohl aber in heißer Natronlauge, so daß man sie als die gesättigten Lactone VIII und IX ansehen darf; aus der alkalischen Lösung fallen beim Ansäuern die Lactone wieder aus.



Sie lassen sich in Aceton-Lösung mit Palladium und Tierkohle glatt weiter hydrieren zu den einbasischen Säuren IV und V. Es ergibt sich somit die beachtenswerte Tatsache, daß bei diesen δ -Lactonen der Ring durch Hydrierung geöffnet wird. Dabei bleibt der Brücken-Sauerstoff an der Carbonylgruppe; die Haftfestigkeit des Brücken-Sauerstoffs an dem sauerstoff-freien Kohlenstoff-Atom ist somit geringer.

Die vorstehend beschriebenen Fälle lassen sich nicht verallgemeinern. Das Lacton III läßt sich nämlich mit Palladium und Wasserstoff nicht hydrieren. Von entscheidendem Einfluß auf den Verlauf der Reaktion dürfte

¹⁾ A. 294, 324, 333 [1897].

es sein, ob die Lactone in δ -Stellung eine Phenylgruppe tragen oder nicht. Eine Phenylgruppe in δ -Stellung läßt die Lactone als Ester eines substituierten Benzylalkohols erscheinen; durch eine Untersuchung von Klages²⁾ ist aber bekannt, daß Benzylalkohol leicht zu Toluol reduzierbar ist.

Beschreibung der Versuche.

β , δ -Diphenyl-*n*-valeriansäure (IV).

a) 5 g des Lactons der δ -Oxy- β , δ -diphenyl- γ , δ -pentensäure (I) werden in 50 ccm Aceton gelöst und unter Schütteln mit 0.25 g Tierkohle und 1 ccm 1-proz. Palladiumchlorür-Lösung hydriert. In 9 Stdn. werden 950 ccm Wasserstoff aufgenommen. Das Filtrat hinterläßt beim Eindunsten eine krystallinische Masse, die aus 60-proz. Aceton in Nadeln vom Schmp. 109 bis 110° erhalten wird. Ausbeute 90%. Die Substanz ist in Äther ziemlich leicht, in Petroläther kaum löslich. In Soda löst sie sich leicht und fällt beim Ansäuern wieder aus.

0.1512 g Sbst.: 0.4442 g CO₂, 0.1004 g H₂O. — 0.2595 g Sbst. verbraucht. 10.3 ccm n_{D}^{20} -Kalilauge.

C₁₇H₁₈O₂. Ber. C 80.27, H 7.14, Äquiv.-Gew. 254. Gef. C 80.2, H 7.4, Äquiv.-Gew. 252.

b) 2 g β -Phenyl- γ -benzoyl-buttersäure (VI) werden mit 20 g amalgamierten Zinkspänen, 80 ccm konz. Salzsäure und 40 ccm Methanol einen Tag stehen gelassen. Sodann kocht man 20 Stdn. und setzt dabei 4-mal je 25 ccm konz. Salzsäure zu. Man verdampft den Alkohol und nimmt die Öltropfen mit Äther auf. Der schmierige Äther-Rückstand wird mit Sodalösung digeriert, wobei nur ein kleiner Teil in Lösung geht. Beim Ansäuern der Sodalösung fällt eine Säure aus, die mit der vorstehend beschriebenen identisch ist.

Lacton der β , δ -Diphenyl- δ -oxy-*n*-valeriansäure (VIII).

5 g Lacton I werden wie oben hydriert, der Versuch wird jedoch nach Aufnahme von 500 ccm Wasserstoff unterbrochen. Das Filtrat hinterläßt eine weiße Masse, die zunächst 2-mal mit wenig Petroläther gründlich durchgearbeitet wird, wobei nur wenig in Lösung geht. Dann wird mit 10 ccm trockenem Äther extrahiert, der 0.5 g unverändertes Ausgangsmaterial herauslöst. Der ungelöste Anteil gibt beim Durcharbeiten an gesättigte Natriumbicarbonat-Lösung 1 g saure Anteile ab, die sich als tetrahydriertes Produkt (IV) erweisen. Der nun noch verbleibende Rest (3 g) wird aus 10 Tln. Methanol umkrystallisiert und in Form schöner Blättchen vom Schmp. 117° erhalten. Die Substanz löst sich in verd. Sodalösung selbst beim Kochen kaum auf.

0.1344 g Sbst.: 0.3974 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

C₁₇H₁₈O₂. Ber. C 80.91, H 6.40. Gef. C 80.7, H 6.4.

β -[Methylendioxy-phenyl]- δ -phenyl-*n*-valeriansäure (V).

a) 1 g des Lactons II nahm in Aceton-Lösung bei der Hydrierung 170 ccm Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt krystallisierte aus 70-proz. Essigsäure in langen Prismen vom Schmp. 138–139°. Ausbeute 90%.

0.1264 g Sbst.: 0.3350 g CO₂, 0.0710 g H₂O. — 0.2976 g Sbst. verbraucht. 10.05 ccm n_{D}^{20} -Kalilauge.

C₁₈H₁₈O₄. Ber. C 72.45, H 6.08, Äquiv.-Gew. 298. Gef. C 72.3, H 6.3, Äquiv.-Gew. 296.

²⁾ B. 39, 2589 [1906].

b) 3 g β -[Methylendioxy-phenyl]- γ -benzoyl-buttersäure (VII) und 30 g Zink-amalgam werden mit 50 ccm rauchender Salzsäure und 50 ccm Methanol in lebhaftem Sieden gehalten. Innerhalb 36 Std. werden noch 9-mal 20 ccm rauchender Salzsäure und 6-mal 5 ccm Methanol nachgefüllt. Das nach dem Verdampfen des Methanols mit Hilfe von Äther isolierte dunkle Öl (2,5 g) gibt an Soda nur wenig ab. Die aus der Sodalösung durch Salzsäure abgeschiedene Säure wird allmählich fest. Nach 2-maliger Krystallisation aus Essigsäure erhält man die gleichen Prismen vom Schmp. 138° wie unter a).

Lacton der δ -Oxy- δ -phenyl- β -[methylendioxy-phenyl]- n -valeriansäure (IX).

2,4 g des ungesättigten Lactons II werden in der üblichen Weise in Aceton-Lösung hydriert, bis 200 ccm Wasserstoff (1 Mol.) aufgenommen sind. Die beim Verdunsten des Filtrats hinterbleibende schmierige Masse zerfällt beim Durcharbeiten mit gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung zu einem grauweißen Pulver; in der Bicarbonat-Lösung befinden sich 0,7 g tetrahydriertes Produkt (V). Die restlichen 1,7 g Material — eine Mischung von ungesättigtem (II) und gesättigtem (IX) Lacton — werden in verd. Kalilauge gelöst. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure das gesättigte Lacton wieder aus, während das ungesättigte nicht als solches, sondern in Form der bei der Verseifung entstandenen δ -Ketosäure VII niederschlägt. Aus dem Niederschlag zieht Sodalösung die Ketosäure aus, das neue Lacton (1 g) bleibt zurück. Aus Alkohol krystallisiert es in Prismen vom Schmp. 132 bis 133°.

0,1258 g Subst.: 0,3364 g CO₂, 0,0638 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₄. Ber. C 72,94, H 5,15. Gef. C 72,9, H 5,7.

Berlin, Pharmazeut. Institut.

68. Wsawolod Nekrassow und A. W. Ssokolow: Über die Chlorierung des *p*-Nitro-benzylcyanids. (Zur Frage der „chinoiden“ Tautomerie.)

(Eingegangen am 28. Dezember 1928.)

Der Angriff der Halogene auf das Benzylcyanid ist nicht nur bei höherer Temperatur und beim Belichten¹⁾, sondern auch in der Kälte bei Gegenwart von Katalysatoren²⁾ ausschließlich auf die Seitenkette gerichtet. Die Reaktion führt zur Bildung des Nitrils der Phenyl-chlor-(brom-)essigsäure, wobei nur ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Halogen substituiert wird. Das zweimal in der Literatur beschriebene Phenyl-dichlor-acetonitril (I) ist nach anderen Methoden erhalten worden³⁾. Die Halogenierung der Nitro-benzylcyanide wurde bisher noch nicht untersucht.

¹⁾ Chrzaszczewska, Popiel, Roczniki Chemji 7, 74 [1927]; Reimer, B. 14, 1797 [1881]; Steinkopf, Mieg, B. 53, 1046 [1920]; A. Nekrassow, Journ. prakt. Chem. [2] 119, 108 [1928].

²⁾ Opolski, Weinbaum, B. 47, 1560 [1914].

³⁾ Claisen, B. 12, 626 [1879]; Durrans, Journ. chem. Soc. London 121, 44 [1922].