

Tafel 4. Dichlormethyläther,  
80 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . ( $T = 100^\circ$ ). 0.286 g Sbst.,  
3.600 g  $\text{H}_2\text{O}$  in Dioxan zu 50 ccm gelöst.

Minuten	ccm	k
0	0.00	—
10	1.37	0.0322
16	1.98	0.0318
24	2.86	0.0357
31	3.35	0.0360
$\infty$	4.97	—

k im Mittel 0.034

Tafel 5. Dichlormethylsulfid,  
80 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . ( $T = 100^\circ$ ). 0.341 g Sbst.,  
3.600 g  $\text{H}_2\text{O}$  in Dioxan zu 50 ccm gelöst.

Minuten	ccm	k
0	0.28	—
188	0.84	0.00110
230	1.12	0.00126
290	1.44	0.00126
560	2.60	0.00132
$\infty$	5.19	—

k im Mittel 0.0012

Tafel 6. Phosgen, 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . ( $T = 25^\circ$ ).  
0.247 g Sbst., 0.045 g  $\text{H}_2\text{O}$  in Dioxan zu  
50 ccm gelöst.

Minuten	ccm	k
0	1.27	—
3	1.60	0.0271
12	2.32	0.0276
18	2.65	0.0257
25	2.85	0.0221
33	3.10	0.0205
42	3.40	0.0202
$\infty$	5.00	—

k im Mittel 0.024.

Tafel 7. Thiophosgen, 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
( $T = 25^\circ$ ). 0.287 g Sbst., 0.045 g  $\text{H}_2\text{O}$   
in Dioxan zu 50 ccm gelöst.

Minuten	ccm	k
0	0.08	—
2510	0.63	0.000120
5390	1.08	0.000110
8210	1.60	0.000132
9830	1.80	0.000138
$\infty$	2.50	—

k im Mittel 0.00012.

### 36. Friedrich Weygand: Notiz zur Darstellung von $\beta$ -Alanin.

[Aus d. Kaiser Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 20. Januar 1941.)

Das altbekannte  $\beta$ -Alanin ist, wie in den letzten Jahren erkannt wurde<sup>1)</sup>, ein Bestandteil des Vitamins Pantothersäure, zu deren Synthese<sup>2)</sup> es benötigt wird. Als bestes Verfahren zur Darstellung des  $\beta$ -Alanins wurde bisher der Hofmannsche Abbau des Succinimids mit Brom und Alkali nach Hoogewerff und van Dorp<sup>3)</sup> angegeben. Diese Darstellungsweise ist jedoch noch recht umständlich.

<sup>1)</sup> R. J. Williams u. Mitarbb., Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 1421 [1939]; D. Wooley, H. A. Waisman u. C. A. Elvehjem, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 977 [1939]; R. J. Williams u. R. T. Major, Science (New York) **91**, 246 [1940].

<sup>2)</sup> E. T. Stiller, St. A. Harries, J. Finkelstein, J. C. Keresztesy u. K. Folkers, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 1785 [1940]; D. Wooley, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 2251 [1940]; T. Reichstein u. A. Grüssner, Helv. chim. Acta **23**, 650 [1940]; R. Kuhn u. Th. Wieland, B. **73**, 971 [1940].

<sup>3)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **10**, 5 [1891]; vergl. Org. Syntheses **16**, 1 [1936].

Im Rahmen einer anderen Arbeit wurde die katalytische Hydrierung von aliphatischen Nitrilen untersucht. Dabei wurde gefunden, daß die Umwandlung in *prim.* Amine besonders gut gelingt, wenn in Eisessig-Schwefelsäure mit Platinoxid (nach Adams) unter Druck im Autoklaven bei 20–30° hydriert wird. Auch im Cyanessigeste ließ sich unter den angegebenen Bedingungen die CN-Gruppe glatt zur Aminogruppe hydrieren. Der gebildete  $\beta$ -Alaninester, der nunmehr leicht zugänglich ist, wurde als solcher isoliert. Durch Verseifung mit Ammoniak oder Baryt wurde aus ihm reines  $\beta$ -Alanin gewonnen. Die Isolierung des Esters ist nicht notwendig, wenn freies  $\beta$ -Alanin dargestellt werden soll.

Platinoxid als Katalysator wurde bereits von W. H. Carothers<sup>4)</sup> zur Hydrierung von Nitrilen, wie z. B. von Benzylcyanid, mit Erfolg angewandt. Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel verwendet wurde. Allerdings bildeten sich dann die Acetylverbindungen der Amine. Gute Erfahrungen mit Eisessig-Schwefelsäure als Lösungsmittel bei der „Tropfhydrierung“ von Nitrilen machte bereits K. Kindler<sup>5)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

1)  $\beta$ -Alaninäthylester. 30 g Cyanessigeste (techn., einmal destilliert), wurden in 400 ccm Eisessig + 10 ccm konz. Schwefelsäure im 1-l-Autoklaven in Gegenwart von 3 g PtO<sub>2</sub> unter 40 atü H<sub>2</sub>-Anfangsdruck bei 22° geschüttelt. In weniger als 1 Stde. war die Wasserstoff-Aufnahme beendet. Es waren etwa 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen worden. Nach dem Abtrennen des Katalysators wurde der Eisessig im Vak. (12 mm) verdampft. Der Rückstand wurde mit 75 g Eis versetzt. Mit konz. Natronlauge wurde nun unter Kühlung im Kältegemisch tropfenweise unter Rühren versetzt, bis die Lösung schwach alkalisch reagierte (p<sub>H</sub> 8). Nun wurden, ebenfalls unter Kühlung, insgesamt 250 g Kaliumcarbonat (wasserfrei) portionsweise zugegeben. Dabei entstand ein steifer Brei, dem durch Behandeln mit Äther der  $\beta$ -Alaninäthylester leicht entzogen werden konnte. Die ätherische Lösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet. Vakuumdestillation lieferte nach dem Verdampfen des Äthers im Vak. 23 g (74% d. Th.)  $\beta$ -Alaninäthylester vom Sdp.<sub>9–10</sub> 55–56°.

2)  $\beta$ -Alanin. Die Hydrierung von 30 g Cyanessigeste wurde wie unter 1 vorgenommen. Nachdem der Eisessig im Vak. soweit wie möglich verdampft worden war, wurde in 300 ccm Wasser gegossen und mit 100 g fein gepulvertem Bariumhydroxyd versetzt. Nachdem dann 3 Stdn. zum Sieden erhitzt worden war, wurde nach dem Abkühlen mit verd. Schwefelsäure das Barium genau ausgefällt. Die vom Bariumsulfat durch Zentrifugieren befreite Lösung wurde im Vak. stark konzentriert. Das  $\beta$ -Alanin kristallisierte schnell aus. Es wurde aus Wasser + Alkohol-Äther und dann aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 17 g = 72% d. Th., Schmp. 195°.

<sup>4)</sup> W. H. Carothers u. A. Jones, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 3051 [1925]; W. H. Carothers, C. F. Bickford u. G. J. Hurwitz, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2912 [1927].

<sup>5)</sup> Arch. Pharmaz. **269**, 74 [1931]; **269**, 592 [1931]; G. Hahn u. O. Schales, B. **67**, 1486 [1934].