

Tafel 4. Dichlormethyläther,

80 Mol. H_2O . ($T = 100^\circ$). 0.286 g Sbst..
3.600 g H_2O 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
∞	4.97	—

k im Mittel 0.034

Tafel 5. Dichlormethylsulfid,

80 Mol. H_2O . ($T = 100^\circ$). 0.341 g Sbst..
3.600 g H_2O 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
∞	5.19	—

k im Mittel 0.0012

Tafel 6. Phosgen, 1 Mol. H_2O . ($T = 25^\circ$).
0.247 g Sbst., 0.045 g H_2O 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
∞	5.00	—

k im Mittel 0.024.

Tafel 7. Thiophosgen, 1 Mol. H_2O .
($T = 25^\circ$). 0.287 g Sbst., 0.045 g H_2O
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
∞	2.50	—

k im Mittel 0.00012.

36. Friedrich Weygand: Notiz zur Darstellung von β -Alanin.

[Aus d. Kaiser Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 20. Januar 1941.)

Das altbekannte β -Alanin ist, wie in den letzten Jahren erkannt wurde¹⁾, ein Bestandteil des Vitamins Pantothenäsäure, zu deren Synthese²⁾ es benötigt wird. Als bestes Verfahren zur Darstellung des β -Alanins wurde bisher der Hofmannsche Abbau des Succinimids mit Brom und Alkali nach Hoogewerff und van Dorp³⁾ angegeben. Diese Darstellungsweise ist jedoch noch recht umständlich.

¹⁾ 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].

²⁾ E. T. Stillier, 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].

³⁾ 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 Platinoxyd (nach Adams) unter Druck im Autoklaven bei 20—30° hydriert wird. Auch im Cyanessigester ließ sich unter den angegebenen Bedingungen die CN-Gruppe glatt zur Aminogruppe hydrieren. Der gebildete β -Alaninester, der nunmehr leicht zugänglich ist, wurde als solcher isoliert. Durch Verseifung mit Ammoniak oder Baryt wurde aus ihm reines β -Alanin gewonnen. Die Isolierung des Esters ist nicht notwendig, wenn freies β -Alanin dargestellt werden soll.

Platinoxyd als Katalysator wurde bereits von W. H. Carothers⁴⁾ 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 Acetyl-Verbindungen der Amine. Gute Erfahrungen mit Eisessig-Schwefelsäure als Lösungsmittel bei der „Tropfhydrierung“ von Nitrilen machte bereits K. Kindler⁵⁾.

Beschreibung der Versuche.

1) β -Alaninäthylester. 30 g Cyanessigester (techn., einmal destilliert), wurden in 400 ccm Eisessig + 10 ccm konz. Schwefelsäure im 1-l-Autoklaven in Gegenwart von 3 g PtO₂ unter 40 atü H₂-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_{H} 8). Nun wurden, ebenfalls unter Kühlung, insgesamt 250 g Kaliumcarbonat (wasserfrei) portionsweise zugegeben. Dabei entstand ein steifer Brei, dem durch Behandeln mit Äther der β -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.) β -Alaninäthylester vom Sdp._{9–10} 55—56°.

2) β -Alanin. Die Hydrierung von 30 g Cyanessigester 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 β -Alanin krystallisierte schnell aus. Es wurde aus Wasser + Alkohol-Äther und dann aus Wasser umkrystallisiert. Ausb. 17 g = 72% d. Th., Schmp. 195°.

⁴⁾ 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].

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