

Schwefelsäure nicht hingewiesen zu haben, denn er sagt, dass sein Verfahren dasjenige von Boullay sei, und Boullay¹⁾ beschreibt die zweckmässigste Art zur Herstellung von Aether aus Alkohol bei continuirlichem Verfahren, wobei er erwähnt, dass die Schwefelsäure ein spec. Gewicht von 1.780 haben soll. Dass zur Aetherification keine stark wasserentziehenden Mittel nothwendig sind, dessen war sich Williamson vollständig bewusst, wie aus seiner Bemerkung²⁾ hervorgeht, dass zur Darstellung von Methylamyläther auch »wässriger« Methylalkohol verwendet werden könne. Seine Beobachtungen sind in neuerer Zeit weiter ausgebaut worden durch die schönen Untersuchungen von E. Fischer über Aetherification von organischen Säuren und die Bildung von Acetalen.

Die Bemerkung von Norton und Prescott, dass gemischte Aether sich nicht bilden aus Alkoholen unter der Einwirkung von Schwefelsäure, wenn einer der Alkohole mehr als drei Kohlenstoffatome enthält, kann wohl nicht mehr aufrecht erhalten werden, namentlich nicht angesichts der Publicationen von Mamontow³⁾, der gemischte Aether beschreibt, hergestellt aus den entsprechenden Alkoholen unter der Einwirkung von Schwefelsäure, wobei er Alkohole vom Kohlenstoffgehalt bis C_{19} verwendete.

New York, April 1899. Laborat. von Eimer und Amend.

220. Gust. Komppa: Ueber $\beta\text{-}\beta\text{-Dimethylglutarsäure}$.

(Eingegangen am 4. April.)

Mit Versuchen beschäftigt, um die Camphersäure oder die damit in naher Beziehung stehenden Körper synthetisch darzustellen⁴⁾, interessirte es mich, die $\beta\text{-}\beta\text{-Dimethylglutarsäure}$ in grösseren Mengen zu erhalten.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen, die in derselben Richtung angestellt wurden, wie die ähnlichen Arbeiten von Auwers⁵⁾ und Perkin⁶⁾, ist es mir nun auch auf folgendem Wege gelungen:

Durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Mesityloxyd in alkoholischer Lösung wurde erst das von Vorländer⁷⁾ dargestellte Dimethylhydrooresocin erhalten. Dasselbe lässt sich nun aber nicht so leicht in die entsprechende Ketosäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, überführen, wie ich im Anfang gedacht hatte. Aus dieser letztgenannten Säure sollte dann durch Oxydation

¹⁾ Journ. d. Pharmacie 1, 97. ²⁾ Williamson, Ann. d. Chem. 81, 84.

³⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 29, 208.

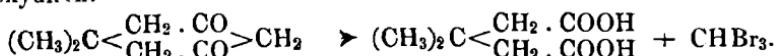
⁴⁾ Diese Berichte 29, 1619.

⁵⁾ Diese Berichte 28, 1130.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. 1896, 1474.

⁷⁾ Ann. d. Chem. 294, 314.

mit Natriumhypobromit die gewünschte Glutarsäure erhalten werden. Durch Kochen mit Kaliumhydrat, Baryumhydrat, Natriumcarbonat oder mit verdünnter Schwefelsäure ist es mir aber nicht gelungen, das erwähnte Hydroresorcin in die entsprechende Ketosäure einigermaassen glatt überzuführen. Ich habe daher versucht, ob es nicht möglich wäre, das Dimethylhydroresorcin direct nach kurzem Kochen in alkalischer Lösung mit Natriumhypobromit zu der Glutarsäure zu oxydiren:



Dieses ist nun wirklich der Fall, und die Ausbeute dabei ist beinahe quantitativ.

Bei der

Darstellung des Dimethylhydroresorcius

verfuhr ich, abweichend von Vorländer, auf folgende Weise: 8 g Natrium wurden in 88 g absolutem Alkohol gelöst. Die abgekühlte Lösung wurde unter Umschütteln erst mit 56 g Malonsäureester und gleich darauf mit 30 g Mesityloxid versetzt und die Mischung auf dem Wasserbade unter Rückfluss etwa 45 Minuten gekocht. Dabei scheidet sich das Natriumsalz des Dimethylhydroresorcylsäureesters ab.

Darnach wurde die noch warme Reactionsmischung in eine gleichfalls heiße Lösung von 300 g Baryumhydrat und 2400 g Wasser gegossen und damit ca. 20 Stunden gekocht. Das Kochgefäß muss gross gewählt werden, da die Masse beim Sieden ziemlich stark aufschwüllt; im Uebrigen geht das Sieden aber sehr rubig vor sich. Darauf wurde die Mischung mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, wobei Kohlendioxyd entweicht und Alles in Lösung geht. Letztere wird, falls nötig, filtrirt und über freier Flamme etwas eingedampft. Sie wird dann mit Salzsäure in grossem Ueberschuss versetzt und noch einige Minuten gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das gebildete Dimethylhydroresorcin in gelblichen, langen und dicken Nadeln ab, die zur weiteren Verarbeitung rein genug sind.

Die Ausbeute beträgt etwa 30 g.

Durch Umkristallisiren aus heissem Benzol erhält man es ganz rein, und es besitzt dann einen Schmelzpunkt von 144–144.5°; durch weiteres Umkristallisiren steigt er nicht mehr. Vorländer giebt den Schmp. 150° an.

0.1602 g Shst.: 0.3982 g CO₂, 0.1205 g H₂O.

C₆H₁₂O₂. Ber. C 68.56, H 8.57.

Gef. » 68.35, » 8.35.

Dass der Körper wirklich Dimethylhydroresorcin war, wurde auch durch sein charakteristisches Formaldehyd-Condensationsproduct vom Schmp. 180° gezeigt.

Oxydation des Dimethylhydroresorcins mit Natriumhypobromit.

21 g Hydroresorciu werden in 150 ccm Wasser und 13 g Kaliumhydrat gelöst und die Lösung etwa 5 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wird dieselbe einer auf folgende Weise zubereiteten Lösung von Natriumhypobromit allmählich zugefügt:

84 g Brom werden mit 2 L Wasser übergossen und zu der mit Schuee abgekühlten Mischung allmählich unter gutem Umschütteln so lange Natronlauge zugefügt, bis das Brom in Lösung gegangen und die Farbe desselben verschwunden ist. Beim Mischen dieser Lösungen scheidet sich sofort Tri- und Tetrabrommethan ab. Man lässt nun so lange stehen, bis eine Probe mit Salzsäure versetzt keine Fällung mehr giebt (etwa eine Stunde), fügt dann Natriumsulfit in Ueberschuss hinzu, filtrirt und macht mit Salzsäure sauer. Die Lösung wird dann bis zur Hälfte ihres Volums eingedampft und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels erhält man einen weissen, krystallinischen Rückstand, der sich — wenn die Oxydation gut gelungen war — klar in Wasser löst. Oft aber, wenn das Natriumhypobromit nicht lange genug eingewirkt hat, bleibt ein in kaltem Wasser unlöslicher Rückstand, der aus Bromdimethylhydroresorcin besteht, wie weiter unten gezeigt wird. Die filtrirte wässrige Lösung wird dann zur Krystallisation eingedampft und mit concentrirter Salzsäure versetzt. Nach dem Erkalten krystallisiert daraus die β - β -Dimethylglutarsäure in schönen, grossen Prismen. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

Für die Analyse wird die Säure einmal aus Benzol umkrystallisiert und ist dann ganz rein. Sie besitzt den Schmp. 100—101° und bildet schön glänzende, flache Nadeln.

0.1276 g Sbst.: 0.2448 g CO₂, 0.0850 g H₂O.

0.1674 g Sbst.: 0.1120 g H₂O.

C₇H₁₂O₄. Ber. C 52.50, H 7.50.

Gef. » 52.31, » 7.40, 7.41.

Auch das daraus dargestellte Anhydrid zeigte, dass die Säure identisch mit der von Auwers und Perkin erhaltenen war.

Den Dimethylester, (CH₃)₂C<CH₂.COOCH₃,
CH₂.COOCH₃,

welcher bis jetzt noch nicht dargestellt war, habe ich mit sehr guter Ausbeute durch Sättigung einer methylalkoholischen Lösung der Säure (auf 1 Theil Säure, 4 Theile Alkohol) mit Chlorwasserstoff und weitere Bearbeitung auf gewöhnliche Weise erhalten.

Er bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem Geruch, die unter einem Druck von 15 mm bei 103—104° siedet. Das spec. Gewicht ist D₂₀²⁰ = 1.0385.

0.1483 g Sbst.: 0.3101 g CO₂, 0.1137 g H₂O:
 C₉H₁₆O₄. Ber. C 57.45, H 8.51.
 Gef. » 57.09, » 8.50.

Der entsprechende Aethylester, schon von Perkin jun. dargestellt, siedete unter 15 mm Druck bei 127—128° (i. D.) und besaß ein spec. Gewicht von D₂₀²⁰ = 0.9929.

Bromdimethylhydroresorcin, (CH₃)₂C<^{CH₂ · CO}>CHBr.

Lässt man bei der Oxydation des Dimethylresorcins, mit Natriumhypobromit die Oxydationsmischung nur kürzere Zeit stehen (s. oben), so bekommt man beim Versetzen mit Salzsäure einen in kaltem Wasser unlöslichen Körper, der aus kochendem Wasser oder Benzol in schönen, glänzenden, weissen Blättchen krystallisiert. Die neue Substanz ist bromhaltig und schmilzt bei 173—174°, sintert aber schon ein wenig früher zusammen. Dass sie die oben angegebene Constitution besitzt, beweisen die Analysen und der Umstand, dass sie bei weiterer Behandlung mit Natriumbromit glatt in β-β-Dimethylglutarsäure übergeht, wie besondere zu diesem Zwecke ausgeführte Versuche zeigten.

0.1212 g Sbst.: 0.1043 g AgBr.
 0.1270 g Sbst.: 0.2050 g CO₂, 0.0622 g H₂O.

C₈H₁₁O₂Br. Ber. Br 36.53, C 43.83, H 5.02.
 Gef. » 36.62, » 44.01, » 5.36.

Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Oxalsäure- und Dimethylglutarsäure-Ester habe ich schon vor einem Jahre einen kry stallinischen Ester erhalten, dessen genauere Untersuchung in Folge der schlechten Ausbeute und anderer Umstände noch nicht abgeschlossen ist.

Bei der trocknen Destillation der Säure mit Calciumhydroxyd habe ich in verhältnismässig guter Ausbeute ein flüssiges Keton (Sdp. ca. 215—220°) erhalten, dessen Semicarbazone (Schmp. 195—197°) und Oxim schon dargestellt und analysirt sind.

Ueber diese interessanten Producte hoffe ich in Bälde Weiteres mittheilen zu können.

Als die hier beschriebenen Arbeiten schon vor längerer Zeit fertig lagen, erschien von Perkin jun. eine Abhandlung (Journ. chem. Soc. 75, 48), in welcher er mittheilt, dass man eine viel bessere Ausbeute an Dimethylglutarsäure erhält, wenn man statt Natriummalonsäureester Natriumcyanessigester auf Dimethylacrylsäureester einwirken lässt. Für die Darstellung der Dimethylglutarsäure in grösseren Quantitäten erachte ich jedoch die von mir hier beschriebene Methode für einfacher und zweckmässiger.

Helsingfors (Finland), Laboratorium des Polytechnicums.