

77. Gust. Komppa: Ueber die Bromtrimethylbernsteinsäure
und das β -Lacton der Trimethyläpfelsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. Januar 1902.)

Eine kurze Notiz in der »Chemiker-Zeitung« über die Sitzung der »Chemical Society« vom 5. December 1901, in welcher W. A. Bone und C. H. G. Sprankling über die »Bromirung der Trimethylbernsteinsäure etc.« berichtet haben, nöthigt mich zur folgenden, kurzen, vorläufigen Mittheilung, obgleich die diesbezüglichen Arbeiten noch nicht abgeschlossen sind.

Schon vor ca. 6 Jahren habe ich¹⁾ angegeben, dass ich die Bromirung der Trimethylbernsteinsäure ausgeführt habe. Sie wurde nach Hell-Volhard-Zelinsky bewirkt (mit Phosphortribromid und Brom). Das in Wasser gegossene und aus Aether-Ligroin umkrystallisierte Product bestand nicht aus reiner Säure, sondern höchst wahrscheinlich aus einem Gemisch von Anhydrid und Säure, dessen Schmelzpunkt bei etwa 187° lag.

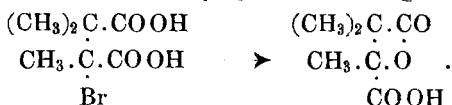
0.1438 g Sbst.: 0.1194 g AgBr.

$C_7H_{11}O_4Br$ (Säure). Ber. Br 33.47. Gef. Br 35.31.

$C_7H_9O_3Br$ (Anhydrid). Ber. Br 36.20.

Es wird später versucht werden, das Gemisch durch Destillation im Vacuum zu reinigen²⁾.

Diese unreine Bromtrimethylbernsteinsäure resp. deren Anhydrid wurde durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd in wässrig-alkoholischer Lösung in das entsprechende β -Lacton der Oxytrimethylbernsteinsäure (oder Trimethyläpfelsäure) übergeführt:



Die Reaction wurde ganz so ausgeführt, wie Baeyer und Villiger³⁾ bei der Darstellung des β -Lactons der Dimethyläpfelsäure angegeben haben.

Die aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisierte Lactonsäure bildet schöne, flache, concentrische Nadeln, die bei 118–120° schmelzen. Sie ist erst das zweite, bis jetzt bekannte β -Lacton der aliphatischen Reihe.

Nach dem Trocknen im Vacuum bei ca. 50° wurde sie analysirt.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1619 [1896].

²⁾ Vergl. Fichter und Hirsch, diese Berichte 33, 3270 [1900].

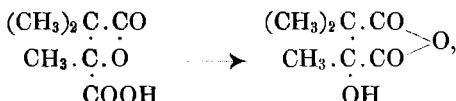
³⁾ Diese Berichte 30, 1954 [1897].

0.1023 g Sbst.: 0.1987 g CO₂, 0.0590 g H₂O.
 C₇H₁₀O₄. Ber. C 53.17, H 6.33.
 Gef. » 52.87, » 6.40.

Bei der Titirung in der Kälte verbrauchten 0.0804 g getrocknete Säure 5.07 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge, statt 5.09 ccm. Als diese Lösung dann mit einem Ueberschuss von Natronlauge gekocht und dann mit $\frac{1}{10}$ -n.-Salzsäure zurücktitriert wurde, zeigte sich, dass sie noch 5.05 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge verbraucht hatte. Die Lactonsäure ging natürlich hierbei vollständig in Oxytrimethylbernsteinsäure über.

Die letztgenannte Säure wurde durch Eindampfen, Versetzen mit Salzsäure und Extraction mit Aether aus der Lösung isolirt und durch die Ueberführung in ihr schon bekanntes¹⁾ *p*-Tolil (Schmp. 185°) und dessen Acetylproduct (Schmp. 131°) charakterisiert.

Um zu erfahren, ob diese β -Lactonsäure bei der Destillation dieselbe interessante Umlagerung in das Anhydrid der Oxytrimethylbernsteinsäure:



erfährt, wie sie Fichter und Hirsch (loc. cit.) für die entsprechende Dimethylverbindung nachgewiesen haben, habe ich sie im Vacuum destillirt. Ich erhielt auch dabei eine gut krystallisirende, etwa bei 66—67° schmelzende, neue Verbindung, deren Menge für weitere Untersuchungen jedoch zu klein war. Sie scheint mit einem Körper, den ich vor einigen Jahren bei der Destillation von Oxytrimethylbernsteinsäure erhalten habe, identisch zu sein.

Die genauere Untersuchung dieser Substanzen behalte ich mir vor.
 Helsingfors (Finland), im Januar, Laborat. des Polytechnicums.

78. L. Moeser und W. Eidmann: Zur Kenntniss des Borstickstoffs.

[Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 25. Januar 1902.)

Von den bis jetzt bekannten Darstellungsweisen des Borstickstoffs ist die schon von Woehler²⁾ angegebene durch Glühen von Borax mit Salmiak am meisten zu empfehlen. Ein Nachtheil besteht jedoch darin, dass der grösste Theil des Salmiaks, ohne einzuwirken, verdampft, und in Folge dessen nur geringe Mengen Borstick-

¹⁾ Gust. Komppa, diese Berichte 29, 1624 [1896].

²⁾ Ann. d. Chem. 74, 71 [1850].