

Diphenyl-benzyl-telluroniumbromid, $(C_6H_5)_2Te<^{CH_3.C_6H_5}_{Br}.$

5 g Diphenyltellurid werden in 10 g Benzylbromid gelöst und 5 Tage stehen gelassen. Es bildet sich eine krystallinische Ausscheidung, die sich auf Zusatz von Äther vermehrt. Nach dem Waschen mit Äther wird die Substanz fein pulverisiert und noch 24 Stunden mit Äther überdeckt stehen gelassen. Dieser Körper schmilzt beim ziemlich raschen Erhitzen zwischen 90° und 91° unter vorhergehendem Sintern von 83° ab. Die Substanz ist in Chloroform sehr leicht löslich, dagegen kaum in Wasser. Schüttelt man diese Substanz in wässriger Suspension mit Silberoxyd, so erhält man das betreffende Hydroxyd in Form eines gelblichen, in Wasser sehr leicht löslichen Öles. Dieses Öl gibt mit Pikrinsäure versetzt ein in Wasser und in Alkohol schwer lösliches Pikrat, das nicht weiter untersucht wurde.

0.1650 g Sbst.: 0.3070 g CO₂, 0.0570 g H₂O.

C₁₉H₁₇TeBr. Ber. C 50.38, H 3.75.

Gef. • 50.74, • 3.83.

Brüssel, den 11. Juli 1915.

171. Erwin Ott: Über das β -Lacton der asymmetrischen Dimethyl-äpfelsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 26. Juli 1915.)

Das β -Lacton der *asymm.* Dimethyl-äpfelsäure wurde als erstes β -Lacton der Fettreihe von Baeyer und Villiger dargestellt¹⁾. Wie bald darauf Fichter und Hirsch nachwiesen²⁾, entzieht sich diese β -Lactonsäure bei der Destillation durch die Umlagerung in das als γ -Lacton stabile *re* isomere Dimethyl-äpfelsäure-anhydrid der β -Lactonspaltung:



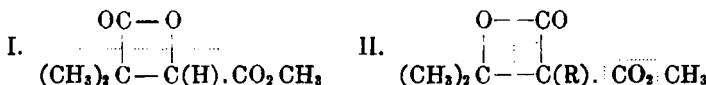
Im Hinblick auf die kürzlich aufgefundene Ketonspaltung³⁾ einer Klasse von β -Lactonsäuren, deren Grundkörper, die β -Oxy-isopropylmalonlactonsäure, dem β -Lacton der *asymm.* Dimethyl-äpfelsäure isomer ist, war es von Interesse, zum Vergleich auch die Spaltungsrichtung

¹⁾ B. 30, 1955 [1897].

²⁾ B. 33, 3273 [1900].

³⁾ A. 401, 159 [1913].

von Derivaten des β -Lactons der Dimethyl-äpfelsäure kennen zu lernen. Dieses Ziel kann durch die Veresterung der Carboxylgruppe erreicht werden, weil dadurch eine Umlagerung erschwert wird. Die Spaltung des Methylesters (I.), die schon bei seiner Destillation bei 18 mm Druck nachweisbar ist, liefert als ausschließliche Spaltungsprodukte β,β -Dimethyl-acrylsäureester und Kohlendioxyd; es ist also, im Gegensatz zur isomeren Reihe (II.), bei der ausschließliche Keton-Spaltung nachgewiesen wurde, hier ebenso ausschließlich Kohlen-säure-Spaltung eingetreten:



Die Stellung der Carbonylgruppe ist demnach bei den beiden isomeren β -Lactonsäuren von ausschlaggebender Bedeutung für die Spaltungsrichtung.

Auch die Reaktionsfähigkeit des α -Wasserstoffatoms beider Säuren wird durch die Stellung zur Carbonylgruppe in entscheidender Weise beeinflußt. Dies äußert sich sehr auffallend bei ihrer Veresterung durch Einwirkung von Methyljodid auf die Silbersalze. Bei der β -Oxy-isopropyl-malonlactonsäure wurde das normale Reaktionsprodukt überhaupt nicht erhalten, sondern es entstand ausschließlich der α -methylierte Ester unter gleichzeitiger Bildung von α -imethylierter und unveränderter β -Lactonsäure¹⁾. Beim β -Lacton der *asymm.* Dimethyl-äpfelsäure dagegen wird in ganz normaler Weise der zugehörige Methylester gebildet, ohne daß Substitution des α -Wasserstoffatoms stattfindet.

Zur Darstellung des Methylesters verfährt man unter nur geringer Abänderung des früher für die isomere Säure angegebenen Verfahrens folgendermaßen:

Das aus der ätherischen Lösung des entwässerten β -Lactons der *asymm.* Dimethyl-äpfelsäure durch trocknes Ammoniakgas gefällte Ammoniumsalz wird unter sehr gelindem Erwärmen in Methylalkohol gelöst. Unter kräftigem Rühren fügt man dazu die berechnete Menge Silbernitrat, gelöst in der eben nötigen Menge kochenden Wassers (an Stelle des früher verwendeten Amylalkohols). Das in einer Ausbeute von 85—90 % der Theorie ausfallende Silbersalz wird nach dem Abpressen auf Ton und Trocknen im Vakuum-exsiccator staubfein gepulvert, in trockenem Äther suspendiert und eine Stunde mit überschüssigem Methyljodid geschüttelt, anfangs kurze Zeit unter Kühlung mit fließendem Wasser. Beim Einengen der vom Silberschlamm filtrierten Lösung auf schwach siedendem Wasserbade hinterbleibt der ölige Ester und

¹⁾ A. 401, 168 [1913].

wird durch längeres Stehenlassen im Vakuum über Schwefelsäure von Äther befreit (Ausbeute an rohem Ester etwa 60 % der Theorie).

Beim Versuch, eine Probe bei 18 mm zu destillieren, wobei etwas mehr als die Hälfte bei 118—123° überging, wurde in vorgelegtem Barytwasser eine deutliche, wenn auch schwache Trübung beobachtet. Dementsprechend macht die Analyse (I.) des Destillates eine Verunreinigung durch β,β -Dimethyl-acrylsäureester (C 63.11, H 8.84) wahrscheinlich. Zur möglichsten Schonung des Esters empfiehlt es sich daher, ihn im absoluten Vakuum zu destillieren. Bis auf einen etwa 30 % betragenden dickflüssigen Rückstand ging der Ester unter 0.04—0.05 mm bei 63—73° über. Die Analyse (II.) bestätigt, daß dieses Destillat erheblich reiner ist, als im ersten Fall. Zur weiteren Reinigung wurde von dem im absoluten Vakuum überdestillierten Ester ein bei 0.09 mm bis 65° übergehender, etwa 18 % betragender Vorlauf abgetrennt, der (nach Analyse III.) die Hauptmenge der Verunreinigung enthält. Der nicht nochmals überdestillierte Rückstand ist nach Analyse IV. als genügend reiner Methylester der β -Lactonsäure zu betrachten.

I. 0.1268 g Sbst.: 0.2508 g CO₂, 0.0800 g H₂O. — II. 0.1169 g Sbst.: 0.2293 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — III. 0.1368 g Sbst.: 0.2697 g CO₂, 0.0857 g H₂O. — IV. 0.1281 g Sbst.: 0.2502 g CO₂, 0.0758 g H₂O.

C₇H₁₀O₄. Gef. C (53.14) I. + 0.80, II. + 0.36, III. + 0.63, IV. + 0.13 %.
» H (6.88) I. + 0.68, II. + 0.27, III. + 0.63, IV. + 0.24 ».

Durch Abkühlen auf — 15° konnte der Ester nicht zur Krystallisation gebracht werden, bei nochmaliger Destillation ging, nach einem geringen Vorlauf vom Sdp. 0.04 65—70°, die Hauptmenge beim Sdp. 0.04 70—72° über.

Auch bei langem Stehen mit Wasser bleibt der Ester ungelöst, obwohl das Wasser sofort saure Reaktion annimmt. Erhitzt man mit Wasser auf dem Wasserbad, so tritt allmäßliche Verseifung ein, es wurde aber dabei nicht die erwartete β -Lactonsäure zurückhalten, sondern nur Dimethyl-äpfelsäure, obwohl die β -Lactonsäure selbst durch Eindampfen der wäßrigen Lösung auf dem Wasserbad nicht aufgespalten wird¹⁾.

Die Spaltung des Esters kann schon bei längerem Erwärmen im Wasserbad durch vorgelegtes Barytwasser erkannt werden. Am vollständigsten tritt sie beim Destillieren im Vakuum über eine schwach rotglühende Platinspirale ein. Aus dem Destillat kann als Hauptprodukt Dimethyl-acrylsäure-methylester vom Sdp. 135—138°²⁾ herausfraktioniert werden, der einen charakteristischen, dem Äthylester ähnlichen Geruch besitzt und durch Elementaranalyse identi-

¹⁾ Baeyer und Villiger, B. 30, 1957 [1897].

²⁾ Merling und Welde, A. 366, 138 [1909].

fizierte wurde. Der Rückstand von dem abfraktionierten Dimethylacrylsäure-ester ist ein dickflüssiges, bedeutend höher siedendes Öl. Dieses entsteht in erheblich größerer Menge, wenn die Spaltung durch allmähliches Erhitzen von 150—280° durchgeführt wird. Die Messung der den Umfang der Spaltung kennzeichnenden Kohlendioxyd-Entwicklung ergab, daß in diesem Fall 44 % des angewandten Esters gespalten wurden.

Bei beiden Spaltungsversuchen wurde mit negativem Erfolg durch vorgelegte Anilinlösung auf Dimethylketen geprüft. Daraus geht hervor, daß eine Spaltung des Vierringes in der anderen noch möglichen Richtung auch nicht als Nebenreaktion stattfindet.

Die Durcharbeitung der Darstellungsmethoden für die β,β -Dimethyl-bernsteinsäure und die Darstellung des β -Lactons der *asymm.* Dimethyl-äpfelsäure wurde von Hrn. Dr. P. Schetelig ausgeführt, dem ich für seine Mitarbeit bestens danke.

Wir konnten bei der Darstellung der β,β -Dimethylbernsteinsäure nach dem neueren Verfahren von Thorpe und Higson¹⁾ die dort angegebene Ausbeute von 65—70 % der Theorie nicht erzielen, sondern erhielten bei mehreren Versuchen unter verschiedenen Bedingungen im besten Fall 41 % der Theorie, meist aber weniger. Dagegen führte die Vereinigung von Natriummalonester mit Bromisobuttersäureester in siedender Xylollösung²⁾ zu Ausbeuten von etwa 70 % der Theorie an reinem Kondensationsprodukt. Die Bromierung der *asymm.* Dimethylbernsteinsäure wird am glattesten und mit sehr guten Ausbeuten durch zweitägiges Erhitzen des Anhydrids (aus der Säure durch ein- bis zweimalige Vakuumdestillation)³⁾ mit der berechneten Brommenge im Einschlußrohr (je 10—13 g Anhydrid pro Rohr) auf 140° bewirkt^{3).}

¹⁾ Soc. 89, 1465 [1906]. ²⁾ Auwers, A. 292, 185 [1896].

³⁾ Vergl. dazu Bone und Henstock, Soc. 88, 1383 [1908].