

265. Bror Holmberg: Synthese des 5-Pseudocumyl-acetons.

(Eingegangen am 25. Juli 1932.)

Vor zehn Jahren beschrieben K. Cederquist und der Verfasser¹⁾ eine aus rohem Holzgeist isolierte Verbindung, welche sich bei der fortgesetzten Untersuchung als aus 5-Pseudocumyl-aceton bestehend erwies²⁾. Die Synthese dieses Ketons aus dem Äthylester der 5-Pseudocumyl-essigsäure und Methyl-magnesiumjodid gelang damals nicht, sondern es wurde dabei nur der 5-Pseudocumyl-*tert.*-butylalkohol erhalten, der sich identisch erwies mit einem durch entsprechende Grignardierung der Holzgeist-Verbindung gewonnenen Präparate. Bei später in meinem Laboratorium mit Hilfe der Studierenden E. Lindefelt und B. Stille fortgesetzten Versuchen, das betreffende Keton zu synthetisieren, gelang dies zum Schluß durch Behandlung des 5-Pseudocumyl-*N*-dimethyl-acetamids mit Methyl-magnesiumjodid. Das so gewonnene Keton war mit dem aus Holzgeist isolierten identisch, und dies war auch der Fall bei den aus beiden Präparaten dargestellten Mercaptol-essigsäuren.

Beschreibung der Versuche.

Die durch Verseifung des in der früher beschriebenen Weise²⁾ dargestellten 5-Pseudocumyl-essigsäure-äthylesters gewonnene 5-Pseudocumyl-essigsäure wurde zuerst in das Chlorid übergeführt. Zu diesem Zweck wurden 23 g luft-trockne Säure vom Äquiv.-Gew. 180.1 (ber. 178.1) mit 27 g Phosphorpentachlorid versetzt und das Gemisch 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei eine homogene Flüssigkeit entstand. Von dieser wurde das Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe abdestilliert und dann die Destillation bei 0.8 mm fortgesetzt. Bei 100–102° ging dabei das Chlorid als farblose, bald zu einer weißen Krystallmasse erstarrende Flüssigkeit über. Ausbeute 17 g; Schmp. der Verbindung 40–42°.

Nach Zersetzung von 0.1884 g Chlorid mit Natronlauge verbrauchte die Lösung 9.30 ccm, ber. 9.57 ccm 0.1002-n. AgNO₃-Lösung.

16 g Chlorid wurden in Äther gelöst und mit einer Lösung von 27 g Dimethylamin-Hydrochlorid und 12 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser geschüttelt. Bei der freiwilligen Verdunstung des Äthers blieben dann 15 g rohes Dimethylamid als grobkrySTALLINISCHE Masse zurück. Diese wurde durch vorsichtige Fällung ihrer alkohol. Lösung mit Wasser gereinigt; dabei wurden farblose, prismatische Nadeln vom Schmp. 79.5–80.5° erhalten.

0.1417 g Sbst.: 0.3960 g CO₂, 0.1210 g H₂O. — 0.3320 g Sbst.: 20.2 ccm N (22°, 746 mm, über Wasser).

C₁₃H₁₉ON (205.15). Ber. C 76.04, H 9.33, N 6.83. Gef. C 76.22, H 9.55, N 6.91.

Von dem 5-Pseudocumyl-*N*-dimethyl-acetamid wurden 16 g zu einer aus 2.1 g Magnesium, 12 g Methyljodid und 100 ccm absol. Äther bereiteten Grignard-Lösung gesetzt, wobei unter schwacher Wärme-Entwicklung zuerst zwei Flüssigkeits-Schichten entstanden, von denen aber die untere allmählich zu einer gelblichen Masse erstarrte. Das Gemisch wurde unter mechanischer Bearbeitung ein paar Stunden gelinde erwärmt und dann nach dem Erkalten mit Eis und Salzsäure versetzt. Dabei bildeten

¹⁾ B. 56, 298 [1923].²⁾ Svensk kem. Tidskr. 40, 304 [1928].

sich wieder zwei Schichten, von denen die obere beim Abdestillieren des Äthers ein rotes Öl zurückließ. Dieses Öl wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei 2.2 g eines bald freiwillig krystallisierenden Öls mit dem Wasser übergingen, während im Destillierkolben 10 g eines nichtflüchtigen Öls zurückblieben. Dieses Öl krystallisierte beim Erkalten ebenfalls und wurde als unverändertes Amid erkannt. Die mit dem Wasserdampf übergegangene Verbindung schmolz bei 67–69° und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 69–70°, also bei derselben Temperatur wie die Verbindung aus Holzgeist, und denselben Schmelzpunkt zeigte auch eine Mischprobe.

0.1550 g Sbst.: 0.4646 g CO₂, 0.1291 g H₂O.

C₁₂H₁₆O (176.1). Ber. C 81.76, H 9.16. Gef. C 81.75, H 9.37.

Von dem so künstlich dargestellten 5-Pseudocumyl-aceton wurde 1.0 g in 10 ccm Äther gelöst und mit 1.2 g Thio-glykolsäure und ein paar Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Eine beim freiwilligen Eindunsten des Gemisches zurückgebliebene, grobkrystallinische Masse ergab mit 5 g Soda in 50 ccm Wasser eine schwach trübe Lösung, welche beim Filtrieren klar wurde und mit Salzsäure zuerst eine Emulsion und dann 1.7 g einer weißen, krystallinischen Fällung lieferte. Die so gewonnene 5-Pseudocumyl-aceton-mercaptolessigsäure schmolz bei 144–146° und nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von 8 ccm Essigester mit 30 ccm Benzol bei 146–148° (bei langsamem Erhitzen etwas niedriger) und bestand dann aus kleinen, schrägen Täfelchen (Präp. 1). Dasselbe Aussehen usw. zeigte ein in derselben Weise aus der Holzgeist-Verbindung und Thio-glykolsäure dargestelltes Kondensationsprodukt (Präp. 2); der Schmp. eines Gemisches der beiden Präparate lag ebenfalls bei 146–148°.

0.1229 g Sbst. (Präp. 1): 0.2539 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.2766 g Sbst. (Präp. 2): 0.5712 g CO₂, 0.1607 g H₂O. — 0.2010 g Sbst. (Präp. 1): 0.2717 g BaSO₄. — 0.2384 g Sbst. (Präp. 2): 0.3271 g BaSO₄. — 0.3033 g Sbst. (Präp. 1): 14.96 ccm 0.1179-n. NaOH.

C₁₆H₂₂O₄S₂ (342.3). Ber. C 56.09, H 6.48, S 18.73, Äquiv.-Gew. 171.1.
Gef. „ 56.34, 56.32, „ 6.66, 6.50, „ 18.57, 18.84, „ 172.0.

Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Juli 1932.

266. Bror Holmberg: Kautschuk und Thio-glykolsäure.

(Eingegangen am 25. Juli 1932.)

Nach seinem Verhalten gegen Halogene, Halogenwasserstoffe, salpetrige Säure, Ozon¹⁾ und Wasserstoff²⁾ vermag der Kautschuk eine Doppelbindung pro C₅H₈-Komplex zu betätigen; man sollte daher erwarten, daß es möglich sei, von den betreffenden Additionsprodukten aus zu neuen und für die Konstitution des Kautschuks aufschlußreichen Verbindungen zu kommen. Mit Ausnahme des Ozonids ist dies aber nur in sehr beschränktem Maße der Fall gewesen, was u. a. auf dem fast vollständigen Mangel an für weitere

¹⁾ s. z. B. C. D. Harries, Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschuk-Arten, Berlin 1919.

²⁾ R. Pummerer u. P. A. Burkard, B. 55, 3458 [1922]; R. Pummerer u. A. Koch, A. 438, 294 [1924]; H. Staudinger u. J. Fritsch, Helv. chim. Acta 5, 785 [1922].