

Ioniumsalz VII charakteristischen Banden 475, 457 und 437 μ beobachten. (Dieses Salz dürfte in geringen Mengen aus dem primär gebildeten Tetramethyl-benzidin durch Wechselwirkung mit dem Farbstoff III entstanden sein, der dann entsprechend zu einem gewissen Teile zur Leukobase X reduziert worden sein mußte.)

Ganz analoge Beobachtungen macht man, wenn die Krystallviolett-Leukobase VI in gleicher Weise mit reinem Eisessig behandelt wird. Die farblose Lösung wird beim Erwärmen tief violett; sie zeigt dann die für das Michlersche Hydrolblau-Acetat charakteristische Bande von 609 μ , ebenfalls neben den Banden des Imoniumsalzes VII. Daß aus der Leukobase in diesem Falle nicht etwa Krystallviolett entsteht, ergibt sich daraus, daß das Krystallviolett-Acetat seine Absorptionsbanden bei 592 und 546 μ hat.

Hrn. Privatdoz. Dr. M. Boëtius danken wir bestens für die Unterstützung, die er uns durch Ausführung verschiedener Mikroanalysen erwiesen hat.

427. Otto Th. Schmidt und Hans Zeiser: Die Methylierung von Trioxy-glutarsäuren und Weinsäure mit Diazo-methan.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 19. November 1934.)

Die vollständige Methylierung einer Trioxy-glutarsäure ist bisher nur einmal beschrieben worden, und zwar von E. L. Hirst und G. J. Robertson¹⁾ am Beispiel der *l*-(Arabo-)Trioxy-glutarsäure. 7 g der Säure hatten bei den englischen Autoren nach 3-maliger Methylierung mit Jodmethyl und Silberoxyd etwa 1 g *l*-Trimethoxy-glutarsäure-dimethylester ergeben. Durch die aus der nachstehenden Abhandlung²⁾ ersichtlichen Umstände wurden wir veranlaßt die Methylierung solcher Säuren zu studieren und nach einer ergiebigeren Methylierungs-Methode zu suchen. Unsere Versuche führten wir zunächst mit *l*-(Arabo-)Trioxy-glutarsäure und mit (Xylo-)Trioxy-glutarsäure durch, dehnten sie aber später auch auf andere Zucker-dicarbon-säuren, besonders Weinsäure, aus.

In der Absicht, zuerst die Dimethylester herzustellen, ließen wir Diazo-methan auf die Trioxy-glutarsäuren einwirken. Dabei machten wir die Beobachtung, daß diese wesentlich mehr Methyl aufnehmen, als einem Dimethylester entspricht; wir kamen zu Präparaten mit 45–50 % Methoxylgehalt, während der Di-ester nur 29.8 % enthält. Die Methylierung führten wir ganz in der üblichen Weise durch; wir stellten das Diazo-methan aus Nitroso-methylurethan und methylalkohol. Kalilauge her, weshalb unsere Methylierungs-Gemische immer etwas Methylalkohol enthielten, und verwendeten als Lösungsmittel für das Urethan und für die zu methylierenden Verbindungen absol. Äther. Dieser Hinweis erscheint uns wichtig, weil aus der Abhandlung von H. Meerwein und G. Hinz „über die Methylierung von Alkoholen mittels Diazo-methan“³⁾ mit Deutlichkeit hervorgeht, daß die Anwesenheit von Äther die Methylierung auch in solchen Verbindungen

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **127**, 363 [1925].

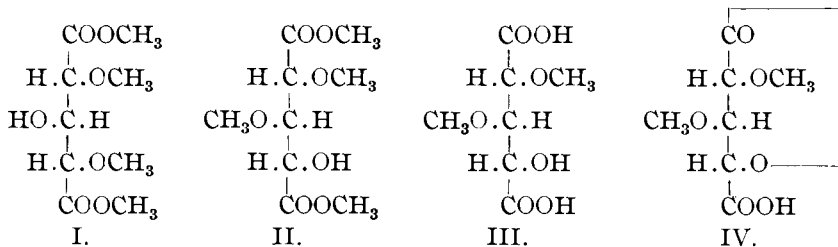
²⁾ „Zur Konfiguration der Digitalose“, B. **67**, 2127 [1934].

³⁾ A. **484**, 1 [1930].

verhindert, die, durch stark polaren Bau begünstigt, sonst ganz gut mit Diazo-methan reagieren.

Die vollständige Methylierung der Trioxy-glutarsäuren mit Diazo-methan zu den Dimethylestern der Trimethoxy-glutarsäuren, die 62 % Methoxyl enthalten, gelang uns nicht. Auch wenn wir als Lösungsmittel für die Säuren trocknen Methylalkohol verwendeten, oder wenn wir das rohe Methylierungsprodukt (von 45–50 % Methoxylgehalt) durch Destillation reinigten, um möglicherweise entstandene, hemmend wirkende Stoffe abzutrennen, konnten wir keine weitere Einwirkung von Diazo-methan mehr erreichen. Die Weitermethylierung gelang dagegen leicht mit Jodmethyl und Silberoxyd. Die Gesamt-ausbeute an reinem Dimethylester der Trimethoxy-glutarsäure, bezogen auf verwendete Trioxy-glutarsäure, betrug 60 % d. Th., wobei die Verluste vorwiegend auf Rechnung der Jodmethyl-Methylierung kommen, ist also, verglichen mit dem Ergebnis der englischen Autoren¹⁾, sehr befriedigend.

Um Einblick in den Verlauf der Reaktion zu gewinnen, und um möglicherweise zu erkennen, aus welchem Grunde die Einwirkung von Diazo-methan stets bei einer unvollständigen Methylierung dieser Säuren Halt macht, untersuchten wir am Beispiel der (Xylo-)Trioxy-glutarsäure das mit Diazo-methan erhaltene Methylierungsprodukt. Es ist ein Öl, das auch nach der Destillation im Hochvakuum nicht krystallisiert. Die Analysen zeigen eine 4-fach methylierte Trioxy-glutarsäure an, die mit Methyl-magnesiumjodid noch 1 Mol Methan entwickelt. Zunächst war daran zu denken, daß dem Methylierungsprodukt die Formel I zukäme. Es wäre am leichtesten verständlich gewesen, wenn die Methylierung in den



beiden α -Stellungen zu den Carboxyl- oder Estergruppen gelungen wäre, aber in der β -Stellung versagt hätte. Tatsächlich aber fanden wir, daß das Methylierungsprodukt im wesentlichen aus Substanz II besteht, möglicherweise vermischt mit Verbindung I und vielleicht noch geringen Beimengungen anderer Methylierungsgrade. Wir verseiften es und isolierten als Hauptanteil des Verseifungsproduktes das Lacton einer Oxy-dimethoxy-glutarsäure (IV) in reiner, krystallisierter Form (Schmp. 110°). Die Tatsache der leichten Lacton-Bildung zeigt, daß IV aus II über III entstanden ist, daß also die beiden Methoxylgruppen sich benachbart in einer α - und der β -Stellung befinden müssen, und daß sich die Hydroxylgruppe der anderen α -Stellung der Methylierung widersetzt hat.

Angeregt durch das überraschende Ergebnis der weitgehenden Methylierung der Hydroxylgruppen der Trioxy-glutarsäuren, untersuchten wir nun das Verhalten von Weinsäure gegenüber Diazo-methan. Dabei fanden

wir, daß freie Weinsäure leicht und vollständig zum *d*-Dimethoxy-bernsteinsäure-dimethylester durchmethyliert wird, und zwar mit einer Ausbeute von 95 % d. Th. Sogar Weinsäure-dimethylester reagiert lebhaft mit Diazo-methan; man kommt zu demselben Endprodukt, wenn auch nicht mit derselben guten Ausbeute.

Auch Schleimsäure und Zuckersäure unterwarfen wir der Einwirkung von Diazo-methan. Wohl infolge ihrer außerordentlichen Schwerlöslichkeit nimmt Schleimsäure nur wenig Methyl auf, sodaß wir nicht einmal zu einer völligen Veresterung der Carboxylgruppen gelangten. Lebhaft dagegen reagiert Zuckersäure mit Diazo-methan. Sie nimmt etwa 4 Methylgruppen auf, von denen zwei zur Veresterung verwendet werden. Aber anders als die Trioxy-glutarsäuren und Weinsäure scheint das Molekül der Zuckersäure unter der Einwirkung von Diazo-methan Veränderungen zu erleiden, mit deren Aufklärung wir zur Zeit beschäftigt sind.

Beschreibung der Versuche.

Bei allen im nachstehenden beschriebenen Versuchen verwendeten wir zur Herstellung des Diazo-methans nach H. v. Pechmann⁴⁾ jeweils 10 ccm Nitroso-methylurethan, 50 ccm alkohol-freien und natrium-trockenen Äther, 20 ccm 20-proz. methylalkohol. Kalilauge und destillierten die Diazo-methan-Lösung in einer Glas-Apparatur, deren Verbindungen ausschließlich aus Schliffen bestanden, direkt zu der zu methylierenden, eis-gekühlten Substanz. Wenn wir für größere Ansätze mehrere Portionen Diazo-methan benötigten, verdampften wir im Methylierungsgefäß vor jeder neuen Diazo-methan-Menge den Äther, um eine möglichst hohe Konzentration während der Methylierung zu bewahren.

Weinsäure.

5 g *d*-Weinsäure wurden mit 10 ccm absol. Äther übergossen und bei Eis-Kühlung mit Diazo-methan aus 10 ccm Nitroso-methylurethan methyliert. Unter kräftiger Stickstoff-Entwicklung war das Diazo-methan in wenigen Stunden verbraucht; ein Teil der Weinsäure war dabei in Lösung gegangen. Nach einer weiteren Methylierung mit derselben Menge Diazo-methan war die Weinsäure vollständig gelöst. Zum Schlusse wurde nochmals dieselbe Menge Diazo-methan zugefügt, wobei die Gasentwicklung nur noch schwach war. Zur Vervollständigung der Reaktion blieb die Lösung 2 Tage bei 15–20° stehen und war dann noch diazo-methan-haltig. Die verwendeten 30 ccm Urethan liefern etwa 6 g Diazo-methan, während 5 g Weinsäure zur vollständigen Methylierung 5,6 g Diazo-methan erfordern.

Zur Aufarbeitung wurde die zuletzt noch vorhandene ätherische Diazo-methan-Lösung abdestilliert, der Rückstand in frischem Äther aufgenommen und von einer geringen Menge flockiger Substanz, die sich während der Methylierung gebildet hatte, durch Filtration befreit. Nach Entfernen des Äthers im Vakuum hinterblieben 6,9 g eines schwach gelben, viscosen Öls, welches durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt wurde. Bei 12 mm und 130–132° ging der *d*-Dimethoxy-bernsteinsäure-dimethylester als farblose Flüssigkeit über. Die Ausbeute betrug 6,5 g, das sind 95 % d. Th. Während der Siedepunkt unseres Esters mit den Angaben des Schrifttums⁵⁾ übereinstimmt, krystallisierte unser Präparat erst beim Abkühlen in einer

⁴⁾ B. 28, 856 [1895].

⁵⁾ Th. Purdie u. J. C. Irvine, Journ. chem. Soc. London 79, 957 [1901].

Kälte-Mischung, um bei 15—20° wieder flüssig zu werden. Da nun der Ester bei 51° schmelzen soll⁵⁾, ist unser Präparat offensichtlich durch analytisch nicht mehr nachweisbare Stoffe verunreinigt, deren Beseitigung uns nicht gelang. Daß die Substanz Dimethoxy-bernsteinsäure-dimethylester ist, steht aber außer Zweifel. Das beweisen sowohl die Analysen, als auch die Verseifung zur *d*-Dimethoxy-bernsteinsäure.

3.656, 4.706 mg Sbst.: 6.200, 8.920 mg CO₂, 2.225, 2.890 mg H₂O. — 3.529, 3.801 mg Sbst.: 16.995, 17.380 mg AgJ.

C₈H₁₄O₆ (206.1). Ber. C 46.58, H 6.84, OCH₃ 60.21.
Gef. „ 46.31, 46.48, „ 6.90, 6.87, „ 59.92, 60.41.

Zur Verseifung wurden 1.19 g des Esters unter Fernhaltung der Luft-Kohlensäure 1¹/₂ Stdn. mit 160 ccm *n*/₈-Baryt auf dem Wasserbade erhitzt. Darauf wurde das Barium mit der hinreichenden Menge Schwefelsäure quantitativ entfernt. Die Lösung ergab nach dem Eindampfen im Vakuum einen farblosen Sirup, der in der Wärme nach kurzer Zeit vollständig krystallisierte. Das trockne Roh-krystallinat wurde in möglichst wenig heißem Aceton gelöst. Diese Lösung wurde mit Benzol versetzt und eingedampft, bis sich die Krystalle wieder ausschieden, die aus der noch warmen Lösung — um die vorzeitige Abscheidung einer kleinen Menge sirupöser Substanz zu vermeiden — isoliert wurden. Es wurden so 0.69 g (67 % d. Th.) schön krystallisierter *d*-Dimethoxy-bernsteinsäure⁶⁾ vom Schmp. 153—154° erhalten.

5.620 mg Sbst.: 14.650 mg AgJ.

C₆H₁₀O₆ (178). Ber. OCH₃ 34.83. Gef. OCH₃ 34.44.

Aus der Mutterlauge wurden noch 0.1 g Säure vom Schmp. 149—150° (OCH₃ = 33.68 %) gewonnen.

Weinsäure-dimethylester: 3.7 g gepulverter *d*-Weinsäure-dimethylester⁶⁾ (Schmp. 50°) wurden in 10 ccm absol. Äther suspendiert und mit 2 g Diazo-methan methyliert. Nach anfangs lebhafter Reaktion blieb das Reaktionsgemisch 2 Tage bei 15—20° stehen; aller Ester war in Lösung gegangen, diese enthielt noch unverbrauchtes Diazo-methan (3.7 g Ester erfordern 1.72 g Diazo-methan zur Durchmethylierung). Die Lösung wurde von einer kleinen Menge flockiger Substanz durch Filtration gereinigt und hinterließ nach dem Einengen 4 g Rohprodukt. Obgleich nach unseren Erfahrungen die Durchmethylierung des Esters jetzt schon fast vollständig ist, wurde das rohe Methylierungsprodukt durch Destillation gereinigt und von neuem der Einwirkung von Diazo-methan ausgesetzt. 3.8 g farblose, viscose Flüssigkeit, die bei 132—138° (14 mm) überdestilliert war, wurde in 10 ccm absol. Äther gelöst und mit 1 g Diazo-methan behandelt. Die Stickstoff-Entwicklung war nur noch schwach, und nach 1-tägigem Stehen bei gewöhnl. Temperatur war noch reichlich unverbrauchtes Diazo-methan vorhanden. Es wurden so 3 g Methylierungsprodukt, Sdp.₁₄ 131—133°, erhalten, welche ein drittes Mal mit Diazo-methan (0.8 g) behandelt wurden. Schließlich resultierten 2.45 g (57 % d. Th.) *d*-Dimethoxy-bernsteinsäure-dimethylester vom Sdp.₁₄ 131—132°.

4.127 mg Sbst.: 7.10 mg CO₂, 2.61 mg H₂O. — 2.150 mg Sbst.: 9.690 mg AgJ.

C₈H₁₄O₆ (206.1). Ber. C 46.58, H 6.84, OCH₃ 60.21.
Gef. „ 46.92, „ 7.08, „ 59.54.

⁶⁾ R. Anschütz u. A. Pictet, B. **13**, 1176 [1880].

Die Drehung der Substanz bei 60° im 1-dm-Rohr betrug $[\alpha]_D^{60} = (+94.10^0) : (1.001 \times 1.132) = +83.04^{07}$.

Zur Verseifung wurden 1.27 g Ester mit 8 ccm 2-n. NaOH $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Darauf wurde die Lösung mit 16 ccm *n*-HCl versetzt und unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Benzol extrahiert. Der benzolische Extrakt hinterließ beim Eindunsten 0.6 g Sirup, der in der Wärme krystallinisch erstarrte. Die Substanz wurde in Aceton gelöst, die Lösung mit Benzol vermischt und eingeeengt. Es ergaben sich 0.4 g *d*-Dimethoxy-bernsteinsäure vom Schmp. 153—154°.

2.240 mg Sbst.: 5.880 mg AgJ.

$C_6H_{10}O_6$ (178). Ber. OCH₃ 34.83. Gef. OCH₃ 34.38.

(Xylo-) Trioxy-glutarsäure.

6.85 g feingepulverte (Xylo-) Trioxy-glutarsäure⁸⁾ vom Schmp. 149—150° wurden mit 10 ccm absol. Äther übergossen und 5-mal mit Diazo-methan aus insgesamt 45 ccm Nitroso-methylurethan behandelt. Zur völligen Durchmethylierung sind 7.8 g Diazo-methan erforderlich, zur Einwirkung gelangten etwa 9 g. Bei anfangs sehr lebhafter N₂-Entwicklung ging die Säure allmählich in Lösung. Nach beendeter Methylierung und Aufarbeitung des Reaktionsgutes (wie bei der Weinsäure) wurde eine gelbe, zähe Flüssigkeit vom Methoxylgehalt 49.44 % (5.822 mg Sbst.: 21.799 mg AgJ) erhalten, die in ihrer Hauptmenge (5 g) bei 97—99°/0.003 mm destillierte, während 0.85 g von 99—108° übergingen und im Destillations-Kolben eine kleine Menge dunkelbrauner, harziger Rückstand blieb. Unsere Versuche, aus dem Hauptanteil, den wir im weiteren allein berücksichtigten, eine krystallisierte Substanz zu gewinnen, hatten keinen Erfolg.

4.320 mg Sbst.: 7.21 mg CO₂, 2.51 mg H₂O. — 4.144 mg Sbst.: 6.92 mg CO₂, 2.45 mg H₂O. — 2.608 mg Sbst.: 10.268 mg AgJ. — 2.171 mg Sbst.: 8.49 mg AgJ. — 17.44 mg Sbst.: 1.58 ccm Methan (nach Zerewitinoff-H. Roth⁹⁾ in Anisol).

Oxy-dimethoxy-glutarsäure-dimethylester:

$C_9H_{16}O_7$ (236.1). Ber. C 45.73, H 6.83, OCH₃ 52.55, OH 7.30.
Gef. „ 45.52, 45.54, „ 6.50, 6.61, „ 51.98, 51.76, „ 6.92.

Titration: 0.5120 g Sbst. wurden mit dest. Wasser auf 50 ccm aufgefüllt; je 10 ccm dieser Lösung wurden mit 2 ccm *n*-NaOH 20 Min. auf dem Dampfbade erhitzt (die Verseifung der Ester-Gruppen erfolgt sehr leicht) und darauf die nicht verbrauchte Lauge mit $n/_{10}$ -HCl (Phenol-phthalein) zurücktitriert. Je 10 ccm Ester-Lösung verbrauchten im Mittel 0.892 ccm *n*-NaOH gegenüber 0.868 ccm berechnetem Verbrauch.

Zur Verseifung wurden 0.91 g Ester mit 20 ccm Wasser und 10 ccm *n*-NaOH 30 Min. im Dampfbade erhitzt, darauf mit 10 ccm *n*-HCl versetzt. Das im Vakuum zur Trockne verdampfte Gemisch von Kochsalz und Verseifungsprodukt wurde im Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers hinterblieb ein gelber, zäher Sirup, der zur Vertreibung des restlichen Äthers in wenig Wasser gelöst und wiederum im Vakuum zur Trockne (bis zur Gewichtskonstanz) gebracht wurde. Es gelang zunächst

⁷⁾ Th. Purdie u. J. C. Irvine, Journ. chem. Soc. London **79**, 958 [1901], fanden $[\alpha]_D^{60} = +82.52^0$.

⁸⁾ E. Fischer, B. **24**, 1842 [1891].

⁹⁾ H. Roth, Mikro-chemie XI, 140 [1932].

nicht, die Substanz zur Krystallisation zu bringen. Die Analysen und das Verhalten bei der Titration lassen erkennen, daß ein Gemisch von Säure und Lacton vorlag.

4.140 mg Sbst.: 6.665 mg CO₂, 2.085 mg H₂O. — 1.898 mg Sbst.: 4.800 mg AgJ. — 2.221 mg Sbst.: 5.646 mg AgJ. — 10 mg Sbst. verbraucht. 9.31 ccm n_{100} -NaOH, davon 5.9 ccm in der Kälte.

Oxy-dimethoxy-glutarsäure: C₇H₁₂O₇ (208.1).

Ber. C 40.36, H 5.80, OCH₃ 29.81, 10 mg Sbst. entspr. 9.61 ccm n_{100} -NaOH.

Oxy-dimethoxy-glutarsäure-lacton: C₇H₁₀O₆ (190.1).

Ber. C 44.19, H 5.30, OCH₃ 32.63, 10 mg Sbst. entspr. 10.52 ccm n_{100} -NaOH.

Gef. „ 43.90, „ 5.63, „ 33.40, 33.59, NaOH 9.31 (kalt: 5.9) ccm.

Die Isolierung eines krystallisierenden Anteils gelang durch Destillation im Hochvakuum. Von 0.70 g Verseifungs-Gemisch gingen im Säbel-Kölbchen bei 0.003 mm Druck und 150° Badtemperatur 0.46 g eines farblosen, zähen Öls über, das nach kurzer Zeit krystallisierte. Nach 2-maligem Umlösen aus Essigester-Petroläther (tiefsiedend) hatte die Substanz, das Monolacton der α -Oxy- α' , β -dimethoxy-glutarsäure, den konstanten Schmp. 109.5 bis 110.5°. Die Lacton-säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester und Aceton, weniger leicht in Äther und schwerlöslich in Petroläther.

4.100 mg Sbst.: 6.670 mg CO₂, 2.060 mg H₂O. — 1.770 mg Sbst.: 4.420 mg AgJ.

C₇H₁₀O₆ (190.1). Ber. C 44.19, H 5.30, OCH₃ 32.63.

Gef. „ 44.37, „ 5.62, „ 32.99.

Der Lacton-Charakter der Substanz zeigte sich deutlich bei der Titration. Zu Anfang wurde die Lauge in der Kälte augenblicklich verbraucht; bei einer genau zu erkennenden Grenze erfolgte der Verbrauch langsamer, von hier an wurde heiß weiter-titriert. Insgesamt verbrauchten 10 mg Sbst. 10.38 ccm n_{100} -NaOH (ber. 10.52 ccm), davon 4.95 in der Kälte.

l-(Arabo)-Trioxy-glutarsäure.

1.3 g feingepulverte *l*-(Arabo)-Trioxy-glutarsäure¹⁰⁾ (Schmp. 127°, $[\alpha]_D^{18} = -23.3^\circ$) wurden mit 10 ccm absol. Äther übergossen und mit etwa 2 g Diazo-methan (zur vollständigen Methylierung sind 1.2 g erforderlich) versetzt. Die Stickstoff-Entwicklung war mäßig stark, die Säure ging allmählich in Lösung. Zur Vervollständigung der Reaktion blieb die Lösung noch 2 Tage bei gewöhnl. Temp. stehen und enthielt dann noch unverbrauchtes Diazo-methan. Die Aufarbeitung geschah wie bei Weinsäure und (Xylo)-Trioxy-glutarsäure und ergab 1.6 g eines gelben Sirups von 45.4 % Methoxylgehalt (5.025 mg Sbst.: 17.238 mg AgJ). Dieses Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung durch Destillation in 3 g Methyljodid gelöst und mit 2.3 g frisch bereitetem Silberoxyd versetzt. Nach kurzer Zeit erwärmte sich das Reaktionsgemisch spontan; es wurde nach Zusatz von weiteren 3.5 g Methyl-jodid 1 Stde. sich selbst überlassen, darauf 2 Stdn. unter Rückfluß-Kühlung auf dem Wasserbade erhitzt. In der gleichen Weise wurde noch einmal mit 6.1 g Methyljodid und 5 g Silberoxyd nachmethyliert. Darauf wurde das Methylierungsprodukt mit Äther extrahiert und nach Abdampfen des Äthers und des überschüssigen Methyljodids als gelbe, zähe Flüssigkeit (1.50 g) isoliert. Der Methoxylgehalt betrug 59.39 % (3.459 g Sbst.: 15.556 mg AgJ). Dieses Rohprodukt wurde im Hochvakuum destilliert und ergab 1.08 g

¹⁰⁾ H. Kiliani, B. **21**, 3007 [1888].

l-(Arabo-)Trimethoxy-glutarsäure-dimethylester als farbloses Öl vom Sdp._{0.005} 74–76°.

4.320 mg Sbst.: 7.605 mg CO₂, 2.825 mg H₂O. — 4.481 mg Sbst.: 7.915 mg CO₂, 2.840 mg H₂O. — 2.494 mg Sbst.: 11.45 AgJ. — 2.639 mg Sbst.: 12.20 mg AgJ.

C₁₀H₁₈O₇ (250.14). Ber. C 47.97, H 7.25, OCH₃ 62.01.

Gef. „ 48.01, 48.14, „ 7.32, 7.08, „ 61.18, 61.08.

$[\alpha]_D^{18} = (+0.41^0 \times 5) : (1 \times 0.0636) = +32.2^0$ (CH₃.OH)¹¹).

Die Ausbeute an reinem *l*-Trimethoxy-glutarsäure-dimethylester betrug 60 % d. Th., berechnet auf angewandte *l*-Trioxy-glutarsäure. Zur Darstellung des Di-methylamids nach W. N. Haworth und D. J. Jones¹¹⁾ wurden 0.45 g Ester verwendet. Sie ergaben 0.21 g Methylamid vom Schmp. 173–174° und 0.10 g vom Schmp. 171–172°, ferner eine kleine Menge niedriger schmelzender Substanz.

Methylamid vom Schmp. 173–174°:

$[\alpha]_D^{18} = (+0.65^0 \times 5) : (0.0547 \times 1) = +59.4^0 \pm 0.9^0$ (Wasser).

Schleimsäure.

3 g fein gepulverte Schleimsäure (Schmp. 213–216°) wurden mit 25 ccm absol. Äther übergossen und unter mechanischem Rühren mit Diazo-methan aus 10 ccm Urethan versetzt. Es trat nur sehr geringe Stickstoff-Entwicklung ein. Die Äther-Lösung war nach 30 Stdn. noch intensiv gelb und enthielt keinen nennenswerten Betrag an gelöstem Methylierungsprodukt, dagegen noch etwa 3 g ungelöste Substanz, welche abgetrennt und untersucht wurde. 1 g davon wurde im Extraktionsapparat aus Alkohol umkrystallisiert. Dabei wurden 4 Fraktionen erhalten:

- 1) 0.43 g Schmp. 193°, OCH₃ = 23.94 % (4.985 mg Sbst.: 9.033 mg AgJ).
- 2) 0.05 g Schmp. 180°, OCH₃ = 23.83 % (6.696 mg Sbst.: 12.080 mg AgJ),
- 3) 0.02 g Schmp. 195–200° (OCH₃ nicht bestimmt),
- 4) 0.37 g Sirup, OCH₃ = 19.64 % (5.430 mg Sbst.: 8.070 mg AgJ) und
- 5) 0.16 g ungelöster Rückstand in der Extraktions-Hülse, Schmp. 217°; diese Fraktion bestand aus unveränderter Schleimsäure (Misch-Schmp. ergab keine Depression).

Aus keiner der Fraktionen konnten wir Schleimsäure-dimethylester, dessen Methoxylgehalt 26.05 % beträgt, in reiner Form gewinnen.

Zuckersäure.

3 g feingepulverte *d*-Zuckersäure¹²⁾ (Schmp. 125°) wurden mit 15 ccm absol. Äther übergossen und bei Eis-Kühlung mit Diazo-methan aus 10 ccm Urethan versetzt. Bei sehr lebhafter Reaktion ging die Substanz innerhalb 2¼ Stdn. in Lösung. Tags darauf wurde die inzwischen farblos gewordene Lösung von einer geringen Menge ausgeschiedener Flocken abfiltriert, auf ein Volumen von 10 ccm eingeengt und noch einmal mit derselben Menge Diazo-methan versetzt. Die Reaktion war wiederum lebhaft, nahm aber allmählich ab, ohne alles Diazo-methan zu verbrauchen. Am nächsten Tag wurde die Lösung zum Sirup eingedampft und dieser zur Entfernung von Äther- und Methylalkohol-Resten mehrmals in Aceton aufgenommen und

¹¹⁾ W. N. Haworth u. D. J. Jones, Journ. chem. Soc. London 1927, 2353, fanden die Drehung ihres aus *l*-Trimethyl-arabonsäure- δ -lacton durch Oxydation erhaltenen *l*-Trimethoxy-glutarsäure-dimethylesters zu +41.2°.

¹²⁾ K. Rehorst, B. 61, 166 [1928].

im Vakuum eingedampft. Es hinterblieben 3.6 g eines gelben, klaren Sirups. 51.00 mg dieses Sirups verloren, bei 55° und 12 mm bis zu konstantem Gewicht getrocknet, 1.40 mg an Gewicht. — 3.472 mg getr. Sbst.: 12.080 mg AgJ. Für eine vierfach methylierte Zuckersäure, $C_{10}H_{18}O_8$ (266.1) ber. OCH_3 46.63; gef. OCH_3 45.97.

Zur Verseifung wurden 2.298 g des Methylierungsproduktes mit 380 ccm n_{10} -NaOH 25 Min. (Vorversuche hatten ergeben, daß unter diesen Bedingungen die Hydrolyse vollständig ist) auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung wurde darauf mit 380 ccm n_{10} -HCl versetzt, im Vakuum zur Trockne verdampft und mit Aceton extrahiert. Die Aceton-Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in 40 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 80 ccm absol. Äther versetzt. Es entstand eine geringe flockige Abscheidung, von der abfiltriert wurde. Sodann wurde die Lösung im Vakuum, zuletzt nach mehrmaligem Zusatz von Wasser, eingedampft; sie hinterließ 1.86 g eines zähen, braunen Sirups.

2.950 mg (zur Gew.-Konst. getr.) Sbst.: 6.810 mg AgJ. — 2.860 mg (zur Gew.-Konst. getr.) Sbst.: 6.700 mg AgJ. — 11.425 mg Sbst. verbraucht. 9.05 ccm n_{100} -NaOH, davon 6 ccm sofort in der Kälte.

Monolacton einer Dioxy-dimethoxy-adipinsäure (220.1).

Ber. OCH_3 28.18, NaOH 10.38.

Dilacton einer Dioxy-dimethoxy-adipinsäure (202).

Ber. OCH_3 30.7, NaOH 11.31.

Gef. „ 30.50, 30.95, „ 9.05.

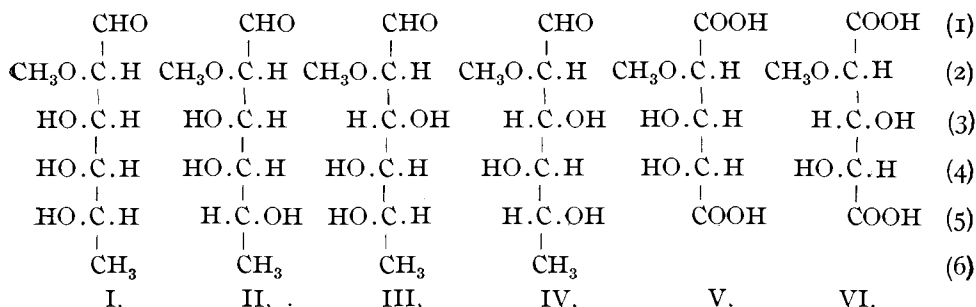
Dem Vorliegen eines Dilactons widerspricht der Kalt-Verbrauch von Natronlauge bei der Titration.

428. Otto Th. Schmidt und Hans Zeiser: Zur Konfiguration der Digitalose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 19. November 1934.)

H. Kiliani¹⁾ hat für die Konfiguration der Digitalonsäure und damit auch der Digitalose die Formeln I—IV in Betracht gezogen.



¹⁾ B. 55, 92 [1922], 64, 2027 [1931].