

Mittheilungen.

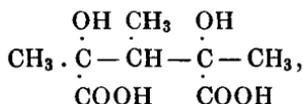
569. N. Zelinsky und L. Tschugaew: Ueber Trimethyldioxyglutarsäure.

(Eingegangen am 16. November.)

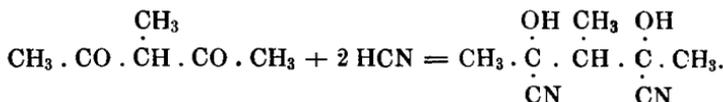
[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Moskau.]

Im weiteren Verfolg der Isomerieverhältnisse bei der Dimethyldioxyglutarsäure, welche der Eine von uns¹⁾ vor einigen Jahren beschrieben hat, haben wir in den Kreis unserer Untersuchung auch trisubstituirte Dioxyglutarsäuren gezogen. In Folgendem seien unsere Beobachtungen über Trimethyldioxyglutarsäure mitgetheilt.

Zur Synthese dieser Säure von der Constitution:



haben wir nachstehenden Weg eingeschlagen:



Die Verseifung dieses Nitrils sollte uns die gewünschte Säure obiger Constitution ergeben.

Nitril der Trimethyldioxyglutarsäure.

Das als Ausgangsproduct dienende Methylacetylaceton, Schmp. 168—171⁰, wurde nach Combes²⁾ durch Erhitzen von Jodmethyl mit dem Natriumsalz des Acetylacetons in zugeschmolzenen Röhren erhalten und die Einwirkung von Blausäure unter den bei der Darstellung des Nitrils der Dimethyldioxyglutarsäure (l. c.) angegebenen Bedingungen vorgenommen.

Cyankalium (2 Mol.) wurde in einer möglichst geringen Menge Wasser gelöst, hierzu Methylacetylaceton (1 Mol.) hinzugefügt und unter Kühlung zu dem Gemisch die theoretisch berechnete Menge Salzsäure, 1.19 spec. Gew. tropfenweise zugegeben. Hierbei fiel das Nitril in Form schneeweisser Krystalle aus, die in Wasser unlöslich waren. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen wurden die Krystalle aus Aether umkrystallisirt, wobei eine analysenreine Verbindung er-

¹⁾ Diese Berichte 24, 4006.

²⁾ Ann. Chim. Phys. 1887, 247; Dunstan und Dymond, Journ. of Chem. Soc. 1891, 428.

halten wurde. Das Nitril schmolz unter geringer Zersetzung bei 124—125°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_2O_2$.

Procente: N 16.66.

Gef. » » 16.67, 16.71.

Trimethyldioxyglutarsäure und das Monolacton.

Das so erhaltene Nitril wurde in der Kälte mit rauchender Salzsäure verseift. Nach mehrtägigem Stehenlassen wurde die Salzsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt und der Rückstand wiederholt mit Aether ausgezogen. Nach Abtreiben des Aethers verblieb eine schwach gefärbte, syrupförmige Säure, welche nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum zu einem krystallinischen Kuchen erstarrte. Aus diesem Rohproduct wurden durch fractionirte Krystallisation aus einem Gemisch von Essigäther mit Ligroin Krystalle zweierlei Art isolirt: Nadelförmige Krystalle vom Schmp. 83—84° und warzenförmige Aggregate vom Schmp. 119—120°.

Die ersteren (83—84°) erwiesen sich bei der Analyse als Trimethyldioxyglutarsäure.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}O_6$.

Procente: C 46.60, H 6.79.

Gef. » » 46.87, 46.65, » 6.45, 6.85.

Wird aus dieser Säure das Calciumsalz durch Kochen der wässrigen Lösung mit Calciumcarbonat dargestellt und die Lösung zur Trockne eingedampft, so resultirt das Calciumsalz der Lactonsäure.

Analyse: Ber. für $(C_8H_{11}O_5)_2Ca$.

Procente: Ca 9.67.

Gef. » » 9.55.

Somit stellt die aus dem Nitril durch Verseifung mit Salzsäure gewonnene Trimethyldioxyglutarsäure eine wenig beständige Modification vor und geht durch Abspaltung von 1 Molekül Wasser leicht in die entsprechende Lactonsäure über. Wir haben die Säure (Schmp. 83—84°) längere Zeit über Schwefelsäure im Vacuum stehen lassen und durch nach verschiedenen Perioden ausgeführte Analysen nachweisen können, dass dieselbe nach und nach Wasser abgibt und in die Lactonsäure übergeht, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Berechnet für $C_8H_{14}O_6$	Nach 2 Wochen	Nach 1 Monat	Nach 3 Monaten	Berechnet für $C_8H_{12}O_5$
C	46.60	49.65	49.90	50.91	51.06
H	6.79	6.26	6.30	6.17	6.38

Das nach 3 Monate langem Stehen erhaltene Product schmolz nicht mehr bei $83-84^{\circ}$, sondern genau bei $119-120^{\circ}$, also ebenso wie die oben erwähnten warzenförmigen Aggregate, die gleichzeitig mit den nadelförmigen Krystallen der Trimethyldioxyglutarsäure erhalten worden waren.

Unterwirft man die warzenförmigen Krystalle der Lactonsäure einer Krystallisation aus Essigäther und Ligroïn, so werden immer wieder neue Antheile der bei $83-84^{\circ}$ schmelzenden Trimethyldioxyglutarsäure erhalten. Somit erfolgt die Hydratation der Lactonsäure ausserordentlich leicht, selbst bei Abwesenheit freier Alkalien, und genügt schon die in dem Essigäther enthaltene geringe Wassermenge, um diesen Effect zu erzielen. Das Monolacton der Dimethyldioxyglutarsäure zeigt bekanntlich diesen Uebergang in die entsprechende Dioxyssäure nicht.

Somit stellt das Verseifungsproduct des Nitrils mit rauchender Salzsäure dem Anscheine nach ein Gemisch der Trimethyldioxyglutarsäure und ihres Lactons dar, welche beide, je nach den eingehaltenen Bedingungen, in einander überführbar sind.

Dilacton.

Wird die Trimethyldioxyglutarsäure der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen, so geht unter Wasserabspaltung ein Product über, das sofort erstarrt, neutrale Reaction zeigt und analysenrein ist. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, löst sich aber leicht in Aether.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_4$.

Procente: C 56.47, H 5.88.

Gef. » » 55.55, » 6.10.

Dieses Dilacton wurde auf dem Wasserbade mit 10procentiger Aetzkalilösung erwärmt und die Lösung alsdann nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Aether extrahirt. Hierbei wurde eine krystallinische Säure erhalten, welche trotz mehrfachen Umkrystallisirens in weiten Grenzen ($80-115^{\circ}$) schmolz. Aus diesem Gemisch gelang es uns jedoch bisher nur, die charakteristischen Nadeln der Trimethyldioxyglutarsäure ($83-84^{\circ}$) in geringer Menge zu isoliren; die Frage, ob noch eine zweite beständigere Modification der Trimethyldioxyglutarsäure existirt, muss daher einstweilen noch offen bleiben.