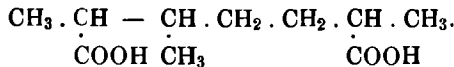


570. N. Zelinsky und A. Reformatzky: Ueber Trimethylpimelinsäure und einige ihrer Umwandlungsproducte.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Moskau.]

(Eingegangen am 16. November.)

Die von uns durch Synthese erhaltene Trimethylpimelinsäure hat die nachstehende Constitution:

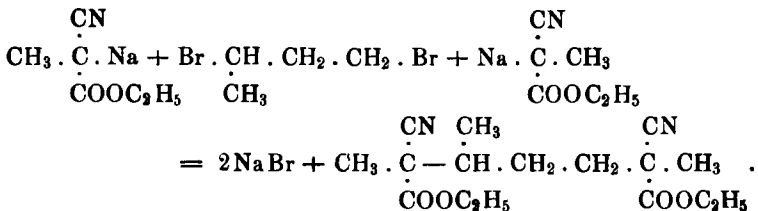


Die Verbindung bietet nach zweierlei Richtungen hin ein wissenschaftliches Interesse: 1) erscheint es wünschenswerth, die Isomerieverhältnisse einer Pimelinsäure mit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen zu studiren und 2) die Ueberführung derselben in das cyclische Keton und in den Alkohol der Hexamethylenreihe zu erreichen.

Die Trennung substituierter Pimelinsäuren in einheitliche stereoisomere Modificationen bietet grosse Schwierigkeiten wegen des hohen Molekulargewichtes und der geringen Schmelzpunktsdifferenz der Isomeren; auch erfordert die Durchführung dieser Aufgabe eine genügende Menge des kostspieligen Materials. Wir wollen daher in dieser Abhandlung für's Erste nur die Synthese der Trimethylpimelinsäure und einige Umwandlungsproducte anführen.

Trimethylpimelinsäure.

Wir erhielten diese Säure durch Verseifung von Trimethyldicyanpimelinsäureester, den wir gemäss nachstehender Gleichung durch Einwirkung von Methyltrimethylenbromid auf Natriumcyanpropionsäureester gewannen:



Das Methyltrimethylenbromid wurde nach den Angaben von Demjanow¹⁾ aus β -Butylglycol, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH})$ dargestellt. Aus 108 g Glycol wurden etwas über 100 g des reinen bei $173.5\text{--}174.5^\circ$ siedenden Bromids erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 28, 21. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 24, 346. Wir benutzen diese Gelegenheit, Hrn. N. Demjanow unseren Dank auszusprechen für die bereitwillige Mittheilung (noch vor dem Erscheinen seiner Arbeit) der günstigsten Bedingungen zur Reduction von Aldol zu β -Butylglycol.

11.2 g Natrium wurden in 150 g absoluten Alkohols gelöst und die kalte Alkoholatlösung in langsamem Strahl zu einem Gemisch von 63 g Cyanpropionsäureester und 54 g Methyltrimethylenbromid zugefügt. Die Reaction erfolgte unter Wärmeentwicklung und war nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade beendet. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde das Reactionsproduct mit Wasser versetzt und mit Aether wiederholt ausgezogen; der Aether wurde abdestillirt und das resultirende schwere ölige Product im Vacuum destillirt. Bei 20 mm Druck ging die Hauptfraction (35 g) bei 232—233° über. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{24}O_4N_2$.

Procente: N 9.09.

Gef. » » 9.30.

Aus 100 g des im Ganzen von uns in Arbeit genommenen Methyltrimethylenbromids haben wir 70 g Trimethyldicyanpimelinsäureester erhalten.

Behufs Verseifung und Kohlensäureabspaltung wurde der Ester mit dem gleichen Volumen conc. Schwefelsäure versetzt und zu der Lösung langsam Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt, alsdann 1½—2 Stunden am Steigrohr über freiem Feuer erhitzt. Im Verlauf der Reaction schied sich die gebildete Säure als dickes Oel an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Das Erhitzen wurde unterbrochen, nachdem keine Alkoholabspaltung mehr nachweisbar war. Die gebildete Säure wurde durch mehrmaliges Schütteln mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb ein zähes, schwach gelblich gefärbtes Oel, das im Vacuum bei 15 mm der Hauptmenge nach zwischen 213—215° übergang.

Die Analyse ergab Zahlen, die für Trimethylpimelinsäure sprachen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O_4$.

Procente: C 59.40, H 8.91.

Gef. » » 59.73, » 9.32.

Der gefundene Mehrgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ist auf geringe Zersetzung der Säure bei der Destillation zurückzuführen. Die Trimethylpimelinsäure giebt überhaupt die Elemente des Wassers und Kohlensäure unter Uebergang in das entsprechende Keton weit leichter ab, als Dimethylpimelinsäure oder Pimelinsäure. Aus 70 g Trimethyldicyanpimelinsäureester haben wir 20 g der in dem oben bezeichneten Intervall siedenden Trimethylpimelinsäure erhalten.

Trimethylhexamethylenketon.

16 g der Säure wurden in ätherischer Lösung mit 40 g Calciumhydroxyd vermischt, der Aether zunächst auf dem Wasserbade und dann durch Erhitzen über freiem Feuer verjagt. Der hinterbliebene

trockene Rückstand wurde gepulvert und in zwei Portionen der trockenen Destillation unterworfen.

Wir erhielten 13 g des rohen Ketons in Form eines gelben, mit Wasser nicht mischbaren Oeles. Bei wiederholter Fractionirung wurden nachstehende Antheile gewonnen:

I) 180—190° = 3 g; II) 190—191° = 4 g; III) 191—200° = 2 g.

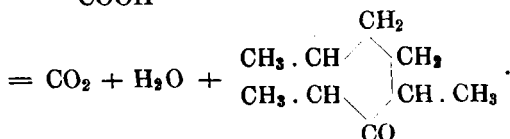
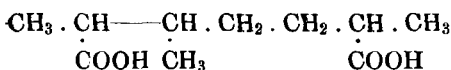
Die Fraction 190—191° wurde analysirt.

Analyse: Ber. für C₉H₁₆O.

Procente: C 77.14, H 11.43.

Gef. » » 76.80, » 11.31.

Die Bildung dieses Ketons aus Trimethylpimelinsäure deutet auf nachstehende Constitution der Verbindung hin:



Das Trimethylhexamethylenketon stellt eine farblose Flüssigkeit von erfrischendem pfefferminzartigen Geruch dar. Mit saurem schwefligsauren Natron giebt es, gleich dem Dimethylpenta- und Dimethylhexamethylenketon, keine Verbindung; mit Hydroxylamin resultirt ein sehr zähes, bisher aber noch nicht in krystallisirtem Zustande erhaltenes Product von widerlichem Geruch.

Das spec. Gew. des Ketons beträgt $d_{40}^{180} = 0.9129$.

Die Reduction des Ketons zu dem zugehörigen Alkohol erfolgte in der üblichen Weise durch Einwirkung von Natrium auf eine mit Wasser versetzte ätherische Lösung der Verbindung und ergab eine quantitative Ausbeute. Aus 3.5 g Keton wurden 3 g des Alkohols erhalten, der bei 193—195° und 747 mm Druck siedete.

Analyse: Ber. für C₉H₁₈O.

Procente: C 76.05, H 12.67.

Gef. » » 76.02, » 12.63.

Der Trimethylhexamethylenalkohol stellt eine wasserklare ölige, nach Menthol riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. $d_{40}^{170} = 0.9119$ dar.

Die Untersuchung über Trimethylpimelinsäure wird fortgesetzt und sind auch Versuche zur Synthese der Tetramethylpimelinsäure im Gange.