

### 154. M. Conrad: Ueber verschiedene Derivate des Monobromdimethylacetessigesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 7. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Im Anschluss an die letzte Abhandlung »Ueber halogensubstituirte Acetessigester«<sup>1)</sup> wird im Nachfolgenden über die Reactionsfähigkeit des Monobromdimethylacetessigesters berichtet.

Den  $\gamma$ -Bromdimethylacetessigsäuremethylester erhält man als eine schwach gelbgefärbte, schwere Flüssigkeit in hinreichend reinem Zustand, wenn man die berechnete Menge Brom unter Abkühlung zu Dimethylacetessigsäuremethylester tropfenweise hinzufliessen lässt, das erhaltene Product durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser von Bromwasserstoffsäure befreit und die letzten Spuren Wasser durch Schütteln mit Natriumsulfat oder Chlorcalcium entfernt. Da der Ester nicht ohne Zersetzung destillirbar ist, so wurde von der Analyse und der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften abgesehen.

Die Untersuchungen 1—3 stellte ich gemeinschaftlich mit meinem Assistenten Herrn Dr. Kreichgauer an, den Rest mit dessen Nachfolger Herrn Dr. Ruppert.

#### 1. Methoxacetyldimethylessigester (Methyläther des 2-Dimethyl-3-butanon-4-olsäuremethylesters)



Fügt man zu Bromdimethylacetessigester tropfenweise unter Kühlung die entsprechende Menge methylalkoholischer Natriummethylatlösung hinzu und lässt das Gemisch mehrere Stunden stehen, so ist die Reaction vollendet. Reagirt die Masse noch alkalisch, so neutralisirt man mit Salzsäure. Der entstandene Methoxacetyldimethylessigester scheidet sich nach der Verdunstung des Methylalkohols auf Wasserzusatz als schweres Oel ab. Dasselbe geht bei der Destillation grösstentheils zwischen 220—250° über und erstarrt bei Winterkälte nach kurzer Zeit krystallinisch. Die Krystalle können durch Waschen mit Petroläther, durch Pressen zwischen Papier und wiederholtes Lösen in Aether leicht gereinigt werden. Man erhält auf diese Weise den Ester in harten glasglänzenden Krytallen, die bei 70° schmelzen und zwischen 240—242° sieden.

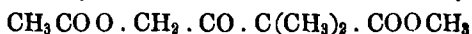
Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ .

Procente: C 55.17, H 8.05,

Gef. » » 54.92. 54.89, » 8.25, 8.13.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1042.

2. Acetat des Oxyacetyldimethylacetessigesters (Acetat des 2-Dimethyl-3-butanon-4-ölsäuremethylesters.)



Vermischt man Monobromdimethylacetessigester mit einem kleinen Ueberschuss von Kaliumacetat in methylalkoholischer Lösung, so scheidet sich bei gelindem Erwärmen Bromkalium aus, und die Umsetzung ist nach kurzer Zeit vollendet. Verdunstet man den Methylalkohol, so scheidet sich auf Wasserzusatz der neugebildete Ester als Oel ab, das grösstentheils zwischen 240—250°, genauer zw. 244—246° übergeht. Das spec. Gew. des Esters ist 1.135 bei 16° gegen Wasser von 15°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$ .

Procente: C 53.46, H 6.93,  
Gef. » » 53.43, 53.13, » 6.88, 7.12.

3. Lacton der Dioxyacetyldimethylelessigsäure (oder der 2-Dimethyl-3-butanon-4-diolsäure) und dessen Umwandlung in Glyoxylisobuttersäure (oder 2-Dimethyl-3-butanon-4-alsäure.)

Durch langsames Zutropfen der molekularen Menge Brom giebt der in Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff gelöste Methyläther des  $\gamma$ -Oxyacetyldimethylelessigesters ein öliges Monobromsubstitutionsproduct. Dasselbe wandelt sich nach der Verdunstung des Lösungsmittels auf Zusatz von Wasser nach mehreren Wochen in eine weisse krystallinische Substanz um. Diese kann durch Absaugen, nochmaliges mehrtägiges Zusammenstehen mit Wasser und schliesslich durch Ausschütteln mit Aether, in dem nur wenig von dem Hauptproduct in Lösung geht, gereinigt werden. Man erhält so prismatische Krystalle, die zwischen 168—169° unter Entwickelung von Kohlendioxyd und Bildung eines weissen Sublimates schmelzen. Nach der Analyse kommt dem Körper die Formel  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$  zu.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ .

Procente: C 50.00, H 5.55.  
Gef. » » 49.50, 49.63, » 5.89, 5.54.

Die nämliche Verbindung entsteht, wenn man das Acetat des Oxyacetyldimethylelessigesters in gleicher Weise bromirt und mit Wasser behandelt.

Gefunden: C 49.57, H 5.64.

Da das Acetat des Oxyacetyldimethylelessigesters leicht und in guter Ausbeute aus Monobromdimethylacetessigester zu gewinnen ist, benützten wir meist dieses Präparat als Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen, nachdem wir uns selbstverständlich mehrmals überzeugt hatten, dass die Derivate desselben mit denen des Methoxyacetyldimethylelessigesters völlig identisch sind.



Als wir das bei 168° schmelzende Lacton mehrmals in siedendem Methyl- oder Aethyl-Alkohol lösten und der Lösung nach dem Erkalten etwas Wasser zusetzten, erhielten wir niedriger schmelzende Producte, bis endlich Krystalle von dem Schmelzpunkt 138° sich ergaben. Schüttelt man das Lacton bei gewöhnlicher Temperatur mit Sodalösung, so wird es nach kurzer Zeit vollständig aufgenommen. Säuert man dann sofort mit Salzsäure an, so scheidet sich nach etwa 1—2 Tagen eine bei 138° schmelzende Säure aus.

Dieselbe wurde analysirt und als isomer mit dem Lacton erkannt.

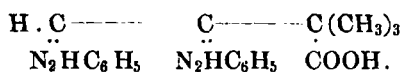
Analyse: Ber. Procente: C 50.00, H 5.55.  
 Gef. » » 49.55, 49.86, » 5.67, 5.65.

Hierauf wurde die Basicität der Säure durch Titriren ermittelt. 0.0744 g erforderten zur Neutralisation 25.89 cc.  $\frac{1}{50}$  norm. Natronlauge, berechnet sind 25.80 ccm.

Die Salze der Säure sind wenig beständig. Wir begnügten uns daher mit der Feststellung, dass die neutrale Natriumsalzlösung durch Silbernitrat, Bleiacetat und Kupfersulfat gefällt wird. Die freie Säure zerfällt schon vollständig in Wasser bei 60° unter Abspaltung von Kohlendioxyd; dagegen lässt sie sich aus siedendem Eisessig oder Essigäther unverändert umkrystallisiren. In Aether ist sie nur wenig löslich.

#### Bis-phenylhydrazon der Dimethylbutanonalsäure.

Schüttelt man eine wässrige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin mit der festen Säure im Verhältniss von 2 : 1 Molekül längere Zeit, so bildet sich ein hellgelbes, krystallinisches, in Aether lösliches Product, das nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol oder Benzol bei 190° schmilzt. Dieselbe Verbindung entsteht auch aus dem bei 168° schmelzenden Lacton bei gleicher Behandlung oder wenn man die alkoholische Lösung der einen oder der anderen Substanz (1 Molekül) mit 2 Molekülen Phenylhydrazin versetzt. Die Analyse der Präparate verschiedener Darstellungsweisen ergab die Formel eines Bis-phenylhydrazons.



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$ .

Procente: C 66.66, H 6.17, N 17.28.

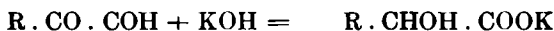
Gef. » » 66.43, 66.88, » 6.16, 6.25, » 17.31, 17.68.

Die Aldehydnatur der Dimethylbutanonalsäure zeigt sich weiter dadurch, dass sie aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber abscheidet, dass sie eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung wieder röthet und durch Kaliumpermanganat schon in der Kälte oxydirt wird.

4.  $\beta$ -Dimethyläpfelsäure oder 2-Dimethyl-3-butanoldisäure,  
 $\text{COOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$ ,

von M. Conrad und Ruppert.

Bekanntlich wandelt sich durch Einwirkung von Alkalien Glyoxal in Glycolsäure, Benzoylformaldehyd in Mandelsäure um. Daraus lässt sich die Gesetzmässigkeit ableiten, dass alle  $\alpha$ -Ketoaldehyde bei Gegenwart von Alkalien, Oxysäuren nach der Gleichung



liefern. Dementsprechend konnte man erwarten, dass auf diesem Wege aus der Dimethylbutanonalsäure bzw. aus dem in diese leicht überführbaren Lacton der Dimethylbutanondiolsäure die bisher noch unbekannte  $\beta$ -Dimethyläpfelsäure zu gewinnen sei. In der That geht diese Reaction glatt vor sich. Wir trugen eine auf  $0^\circ$  abgekühlte alkoholische Lösung von 5 g Säure oder Lacton in eine mit Eisstücken versetzte wässrige Lösung von 4 g Natronhydrat ein, liessen das Gemisch etwa 12 Stunden stehen und dampften hiernach auf dem Wasserbade ein. Aus der concentrirten, mit Salzsäure angesäuerten Lösung konnte durch Aether die Säure extrahirt werden. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, Aether oder am besten aus kochendem Essigäther erhält man dieselbe ganz rein.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ .

Procente: C 44.44, H 6.17.

Gef. » » 44.55, 44.38 » 5.93, 5.88.

0.8 g der Säure erforderten entsprechend der Theorie zur Neutralisation 10 ccm norm. Ammoniak.

Die  $\beta$ -Dimethyläpfelsäure bildet primatische Krystalle, die glatt bei  $129^\circ$  schmelzen. Eine 10-proc. wässrige Lösung ihres Ammonsalzes giebt mit Eisenchlorid eine flockige gelbe Ausscheidung, mit Silbernitrat einen weissen, amorphen, auch in heissem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag; Bleiacetat, Zinksulfat und Kupfersulfat erzeugen keine Fällungen.

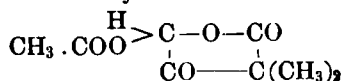
Das exsiccatorrockene Silbersalz wurde analysirt

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5\text{Ag}_2$ .

Procente: C 19.13, H 2.13, Ag 57.44.

Gef. » » 18.94, » 1.78, » 57.25.

5. Acetat des Dimethylbutanondiolsäurelactons,



(von Conrad und Ruppert.)

Als wir 6 g Dimethylbutanondiolsäurelacton mit einem Gemisch von 3 ccm Eisessig und 5 ccm Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf  $90-100^\circ$  erhitzen, konnten wir nach dem Er-

kalten beim Oeffnen der Röhre das Entweichen von Salzsäure neben einer sehr unbedeutenden Quantität Kohlensäure feststellen. Der Röhreninhalt wurde auf dem Wasserbade verdunstet und hierauf mit Wasser versetzt. Die hierdurch sich abscheidende, feste, krümlige Masse, der durch Schütteln mit Soda Spuren von einer darin löslichen Verunreinigung entzogen werden konnten, erwies sich als ein Gemisch zweier Substanzen, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aether sich leicht von einander trennen lassen. Der in Aether leicht lösliche Antheil, der durch Umkrystallisiren aus wenig siedendem Alkohol gereinigt wurde, schmilzt bei 114°.

Die von Aether nur wenig aufgenommene Substanz zeigt nach mehrmaligem Lösen in siedendem Alkohol oder Essigäther den Schmp. 154°. Beide Körper, die besonders aus Alkohol in schönen, farblosen Prismen sich ausscheiden, schmelzen ohne Zersetzung, lösen sich nicht in Soda und Natronlauge und sind wie die Analysen ergeben, isomer

Analyse der bei 114° schmelzenden Substanz: Ber. für  $C_8H_{10}O_5$ .

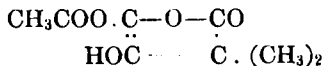
Procente: C 51.61, H 5.38.

Gef. » » 51.50, 51.29, » 5.77, 5.25.

Analyse des bei 154° schmelzenden Körpers.

Gef. Procente: C 51.18, 51.13, H 5.31, 5.45.

Ob die Isomerie von dem Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms oder aber durch Wanderung eines Wasserstoffatoms und Bildung eines hydroxylhaltigen Körpers von der Formel



bedingt ist, bleibt vorerst unentschieden und soll weiter untersucht werden.

Bemerkenswerth ist, dass dieselben beiden Isomeren auch aus Dimethylbutanonalsäure mittels Acetylchlorid in gleicher Weise erhalten werden.

Es ist zu vermuthen, dass in diesem Falle durch Acetylchlorür zunächst die Dimethylbutanonalsäure in das isomere Lacton zurückverwandelt wird.

Es wurden auch diese Körper analysirt.

Analyse der bei 114° schmelzenden Substanz.

Procente: C 51.62, H 5.28.

Analyse der bei 154° schmelzenden Substanz.

Procente: C 51.43, H 5.42.

### 6.3-Methyl-2-butananol oder Isobutyrylformaldehyd, ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub> · CH · CO · CHO.

Das Lacton der Dimethylbutanonalsäure sowie die damit isomere Dimethylbutanonalsäure liefern beim Schmelzen oder Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Kohlensäure Methylbutanal. Zur

Reindarstellung desselben übergiesst man das Lacton oder die Säure mit etwa 25 Theilen Wasser und erhitzt in einem mit dem Kühlapparat verbundenen Kolben. An das Ende des Kühlers setzt man eine U-förmige durch Eiswasser gekühlte Röhre, in der das Wasser und die damit übergehenden Krystalle aufgefangen werden. Schon unter dem Siedepunkte des Wassers beginnt eine stürmische Entwicklung von Kohlensäure. Um ein Ueberschäumen zu vermeiden, entfernt man die Flamme. Sobald die Reaction ruhiger geworden ist, kocht man so lange, als noch Krystalle im Kühlrohre sich ansammeln. Eine Verstopfung desselben lässt sich leicht dadurch vermeiden, dass man zeitweise das Kühlwasser ablaufen lässt.

Das Methylbutanonal bildet weisse prismatische Krystalle; es schmilzt bei 95°, löst sich in Aether und Alkohol, besitzt einen süsslichen, später stark kratzenden Geschmack und einen eigenthümlichen Geruch, der gleichzeitig an den des Caramels und den eines glimmenden Papiers erinnert.

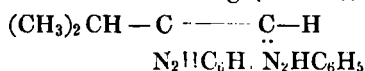
Analyse: Ber. für  $C_5H_8O_2$ .

Procente: C 60.00, H 8.00.

Gef. » » 59.63, 59.55, » 7.89, 7.96.

Das Methylbutanonal fällt aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber, reducirt schon in der Kälte Kaliumpermanganat, und färbt eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung wieder roth.

Die Phenylhydrazinverbindung (Osazon),

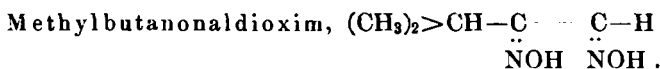


scheidet sich aus der alkoholischen Lösung des Ketoaldehyds auf Zusatz der entsprechenden Menge Phenylhydrazin in Eisessig aus. Sie bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 115° schmelzende, hellgefärbte Krystalle.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{20}N_4$ .

Procente: C 72.86, H 7.14, N 20.00.

Gef. » » 72.83, » 7.39, » 20.22.



Wird die alkoholische Lösung von Methylbutanonal mit den berechneten Mengen Natriumbicarbonat und Hydroxylaminchlorhydrat und etwas Wasser im zugeschmolzenen Rohre 15—20 Stunden auf 60—80° erhitzt und dann der Röhreninhalt durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Alkohol befreit, so scheidet sich das Dioxim als ein Oel ab, das aber alsbald erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether erhält man das Product in Form feiner, weisser Nadeln, die bei 110° schmelzen.

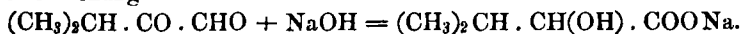
Analyse: Ber. für  $C_5H_{10}N_2O_2$ .

Procente: N 21.54.

Gef. » » 21.32.

Oxyisovaleriansäure,  $(CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot COOH$ .

Entsprechend der Entstehung der Dimethyläpfelsäure aus Dimethylbutanonalsäure musste das Methylbutanal mit Natronhydrat nach der Gleichung



in  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäure übergehen. Beim Vermischen von 2 Th. des Ketoaldehyds mit einer alkoholisch-wässrigen Lösung von einem Theil Natronhydrat erwärmte sich die Flüssigkeit und färbte sich zugleich etwas gelblich. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Reactionsmasse eingeeengt, und mit Aether extrahirt. Es resultirte in beinahe theoretischer Menge ein stark sauer reagirendes Oel, das im Exsiccator zu nadelförmigen Krystallen erstarrte; nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether wurden tafelförmige Krystalle vom Schmp.  $83^{\circ}$  erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{10}O_3$ .

Procente C 50.84, H 8.47.

Gef. » » 50.86, » 8.41.

Das Zinksalz scheidet sich beim Einengen des durch Kochen mit Zinkcarbonat neutralisirten Lösung der Säure als voluminöse, aus nadelförmigen Aggregaten bestehende Masse aus.

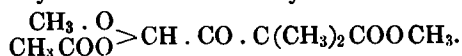
Analyse des lufttrockenen Salzes: Ber. für  $Zn(C_5H_9O_3)_2$ .

Procente: Zn 21.75.

Gef. » » 21.69.

Die vorliegende Säure ist demnach identisch mit der schon von verschiedenen Forschern beschriebenen  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäure.

#### 7. Acetatmethyläther des Dimethylbutanon-diolsäureesters



Versetzt man das frisch bereitete, sorgfältig ausgewaschene und getrocknete Monobromsubstitutionsproduct des Acetats des 2-Dimethyl-3.4-butanonolsäuremethylesters langsam und unter Kühlung mit der berechneten Menge einer methylalkoholischen Natriummethylatlösung, so bildet sich unter Abscheidung von Bromnatrium der obengenannte Ester. Derselbe siedet zwischen  $220-240^{\circ}$  unter theilweiser Zersetzung; nach einiger Zeit erstarrt er und kann durch Umkrystallisiren aus Holzgeist oder Aether leicht rein erhalten werden. Der Schmelzpunkt des Esters liegt bei  $54^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}O_6$ .

Procente: C 51.72, H 6.89.

Gef. » » 51.57, 51.60, » 6.53, 6.64.