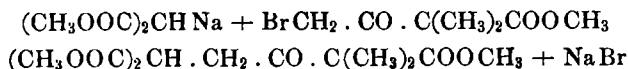


155. M. Conrad: Synthese der  $\delta$ -Dimethylävlinsäure.

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

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

Die überaus grosse Mannichfaltigkeit der Acetessigestersynthesen beruht fast ausschliesslich darauf, dass man auf irgend welche Weise die zwei beweglichen Wasserstoffatome der Methingruppe durch beliebige Radicale zu ersetzen vermag. Dagegen liegen nur wenige Versuche vor, die Wasserstoffatome der Acetylgruppe des Acetessigesters durch andere organische Reste zu substituieren. Hierher gehört die Darstellung des Benzaläthylacetessigesters und des Benzaldiäthylacetessigesters<sup>1)</sup>, sowie die Synthese des Succinylornsteinsäureesters. Die vorliegende Abhandlung hat den Zweck, darauf hinzuweisen, dass  $\gamma$ -Bromdialkylacetessigester erfolgreich synthetisch verwerthet werden können und dass man hierdurch zu Körpern gelangt, die bisher gar nicht oder nur auf Umwegen zugänglich waren. Zu diesem Behufe wurde die Einwirkung des Monobromdimethylacetessigsäuremethylesters auf Natriummalonsäuremethylester studirt. Die Reaction musste nach der Gleichung:



zu dem Methylester der 1-Dimethyl-2-keto-4-carboxyladipinsäure bzw. der 3-Hexanon-2-dimethyldisäure-5-methylsäure führen.

Bringt man in eine ätherische Lösung des Malonsäureesters drahtförmiges Natrium und fügt, nachdem dasselbe verschwunden ist, die molekulare Menge Monobromdimethylacetessigester hinzu, so ist die erwartete Umsetzung nach etwa 12 Stunden vollendet. Der in üblicher Weise abgeschiedene ölförmige Ester ist noch nicht vollständig rein und scheidet beim längeren Stehen in der Kälte eine kleine Quantität krystallinischer Substanz ab. Dieselbe schmilzt bei 138° und wurde durch die Analyse als Aethantetracarbonsäuremethylester erkannt. Die Reaction verläuft also nicht glatt; immerhin bildet aber der erwartete Ester die Hauptmasse. Bei gewöhnlichem Luftdruck siedet derselbe unter theilweiser Zersetzung zwischen 300—320°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7$ .

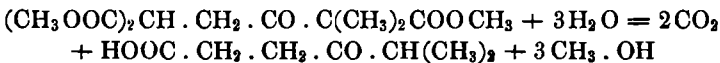
Procente: C 52.55, H 6.57.

Gef. » » 52.62, 52.16, » 6.36, 6.31.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 218, 182.

Erhitzt man den Ester einige Tage lang am Rückflusskühler mit verdünnter Schwefelsäure, so löst er sich unter Abspaltung von Kohlensäure grösstentheils auf. Man entfernt dann nach dem Neutralisiren mit Natronlauge durch Schütteln mit Aether das noch vorhandene Oel, welches ein Gemisch von unverändertem und theilweise verseiftem Ester darstellt. Schüttelt man die eingeengte und neuerdings wieder angesäuerte, wässrige Lösung mit Aether aus, so erhält man daraus einen Syrup, der zwischen 250—255° unverändert destillirt und im Exsiccator alsbald krystallinisch erstarrt.

Die Analyse dieses Präparates ergab, dass der Ester nach der Gleichung:



zu  $\delta$ -Dimethylävvulinsäure verseift wurde.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ .

Procente: C 58.33, H 8.33.

Gef. » » 58.16, » 8.16.

Diese Säure krystallisirt aus warmer Ligroönlösung in langen farblosen Nadeln, die zwischen 40—41° schmelzen; sie löst sich leicht in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Dass sie mit der von Fittig<sup>1)</sup> aus Isoheptensäure gewonnenen Säure identisch ist, war durch das Studium einiger Salze leicht zu beweisen.

Dimethylävvulinsäures Silber fällt aus der Calciumsalzlösung als weisser voluminöser Niederschlag aus. Es löst sich leicht in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden Schuppen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Ag}$ .

Procente: C 33.46, H 4.38, Ag 43.05.

Gef. » » 33.27, » 4.37, » 43.08.

Dimethylävvulinsäures Zink aus freier Säure und Zinkcarbonat erhalten, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in rosettenförmig gruppirtten Nadeln.

Analyse: Ber. für  $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3)_2$ .

Procente: C 47.80, H 6.26, Zn 18.63.

Gef. » » 47.33, » 6.32, » 18.59.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 288, 182.