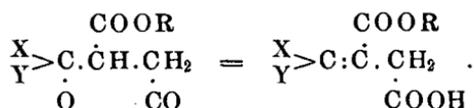


302. M. Conrad: Ueber eine neue Synthese der $\alpha\alpha$ -Dimethylglutaconsäure.

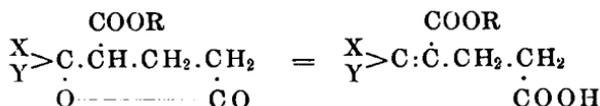
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der forstlichen Hochschule Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

Die Lactone der zweibasischen dreiatomigen Säuren, welche R. Fittig als Paraconsäuren bezeichnete, können durch kurzes Erwärmen ihrer Ester mit Natrium oder Natriumäthylat bequem in die $\beta\gamma$ -ungesättigten isomeren Säuren umgewandelt werden. So erhielt zuerst W. Roser ²⁾ aus dem Terebinsäureester das Natriumsalz des sauren Teraconsäureesters. Die im Laufe der Jahre von Fittig und seinen Schülern ³⁾ ausgeführten Synthesen verschiedener Homologen der Itaconsäure beweisen die allgemeine Gültigkeit der Gleichung:



Später fand Fr. Fichter ⁴⁾, dass man in analoger Weise aus der δ -Caprolacton- γ -carbonsäure die Aethylidenglutarsäure bekommen kann, und zeigte dadurch ganz allgemein den Weg, der nach dem Schema



von δ -Lacton- γ -carbonsäureestern zu den $\gamma\delta$ -ungesättigten isomeren Säuren führt. Diese Synthesen zweibasischer $\beta\gamma$ - oder $\gamma\delta$ -ungesättigter Säuren waren bisher erfolgreich nur dann zu vollführen, wenn die mittelständige Carboxylgruppe zu der zur Bildung des Lactonringes verwendeten Hydroxylgruppe in β -Stellung sich befand. Vor Kurzem sprach Fr. Fichter ⁵⁾ seine Ansicht dahin aus, dass bei anders gelagerter Carboxylgruppe die Reaction auch in einem anderen Sinne verlaufe. Da ich bei meinen Arbeiten über Cyandimethylacetessigester und dessen Derivate ⁶⁾ eine γ -Oxy- $\alpha\alpha$ -dimethylglutarsäure kennen lernte, so kam ich zu der Erwägung, ob sich nicht die vorher erwähnte Reaction auch auf anders constituirte Lactonsäuren, also in diesem Falle auf eine γ -Lactonsäure, ausdehnen lässt, in der die eine Carboxylgruppe sich zur Hydroxylgruppe in der α -Stellung befindet.

¹⁾ Ann. d. Chem. 255, 5.

²⁾ Ann. d. Chem. 220, 254.

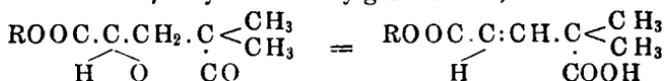
³⁾ Ann. d. Chem. 256, 50; 304, 117.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 2367; 31, 1998.

⁵⁾ Diese Berichte 33, 1455.

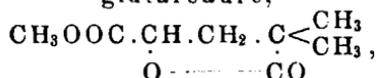
⁶⁾ Diese Berichte 32, 137.

Im Folgenden glaube ich den Nachweis erbracht zu haben, dass sich aus dem Lacton der γ -Oxy- $\alpha\alpha$ -dimethylglutarsäure¹⁾ nach der Gleichung



die $\alpha\alpha$ -Dimethylglutaconsäure gewinnen lässt, die neuerdings dadurch beachtenswerth geworden ist, dass es F. Heinrich²⁾ gelungen ist, sie synthetisch aus Glutaconsäureester, Natriumäthylat und Jodmethyl darzustellen³⁾.

Der Methylester des Lactons der γ -Oxy- $\alpha\alpha$ -dimethylglutarsäure,



wurde durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die Lösung von 1 Th. Lactonsäure in 2 Th. Methylalkohol erhalten. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt er krystallinisch zurück und kann durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung und Umkrystallisiren aus siedendem Benzol oder Methylalkohol leicht rein erhalten werden. Er krystallisirt in centimeterlangen Prismen und schmilzt glatt bei 68°.

0.1070 g Subst.: 0.2179 g CO₂, 0.0679 g H₂O.

C₈H₁₂O₄. Ber. C 55.80, H 7.03.

Gef. • 55.55, » 7.10.

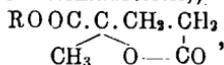
Die Darstellung der $\alpha\alpha$ -Dimethylglutaconsäure

ist leicht zu bewerkstelligen, wenn man den Methylester des Lactons der Oxydimethylglutarsäure (1 Mol.) mit einer Lösung von Natrium (2 Atome) in Isamylalkohol 2 — 3 Stunden nahe zum Sieden erhitzt und das hierbei entstandene Natriumsalz des sauren Methylesters der Dimethylglutaconsäure durch Zusatz von Wasser und weiteres Erwärmen verseift. Die wässrige, vom Amylalkohol getrennte Schicht scheidet beim Ansäuern mit Salzsäure kleine Mengen eines nicht weiter untersuchten öligen Nebenproductes aus. Wird das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt, so entsteht auf Zusatz von Chlorbaryum beim Erhitzen ein Niederschlag. Aus dem gefällten, ausgewaschenen und mit Salzsäure wieder zerlegten Baryumsalz lässt sich durch Aether die

¹⁾ Diese Berichte 32, 145.

²⁾ Wiener Monatsh. 20, 539.

³⁾ Die Ueberführung der Glutolactonsäuren in Glutaconsäuren scheint nur dann zu gelingen, wenn die Wasserstoffatome in der α -Stellung durch organische Reste substituirt sind. So ist es nicht möglich, den Methylglutolactonsäureester (γ -Carbovalerolactonsäureester),



in Methylglutaconsäure umzuwandeln.

Dimethylglutaconsäure ausschütteln. Sie bildet nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine weisse, krystallinische Masse, die in heissem Wasser, Essigester, Benzol und Weingeist leicht löslich ist. Das mehrmals umkrystallisirte Präparat schmilzt glatt bei 150°.

0.1150 g Sbst.: 0.2232 g CO₂, 0.0658 g H₂O.

C₇H₁₀O₂. Ber. C 53.15, H 6.38.

Gef. » 52.93, » 6.40.

Der Schmelzpunkt der Dimethylglutaconsäure differirt nur wenig von dem des Ausgangsmateriales, des isomeren Lactons der Oxydimethylglutarsäure, das nach dem beschriebenen Verfahren leicht zurückgebildet werden konnte. Die Löslichkeitsverhältnisse der Baryumsalze zeigen jedoch schon wesentliche Unterschiede. Einen genügenden Aufschluss über die Verschiedenheit der beiden isomeren Säuren ergibt die Untersuchung ihrer Silbersalze.

Die mit Ammoniak vorsichtig neutralisirte, wässrige Lösung des Lactons der Oxydimethylglutarsäure wird auf Zusatz von Silbernitrat nicht gefällt, die der Dimethylglutaconsäure dagegen giebt ein schwer lösliches Silbersalz. Aus dem Lacton kann nur durch Neutralisation seiner wässrigen Lösung mit Silbercarbonat das Silbersalz beim Einengen erhalten werden.

Die von meinem Assistenten, Hrn. Dr. Wagner, ausgeführte Analyse der verschiedenen Salze ergab die erwarteten Resultate.

Silbersalz der Dimethylglutaconsäure.

0.4072 g Sbst.: 0.3394 g CO₂, 0.0824 g H₂O, 0.2358 g Ag.

Ag₂C₇H₈O₄. Ber. C 22.59, H 2.17, Ag 58.02.

Gef. » 22.74, » 2.27, » 57.91.

Silbersalz des Lactons der Oxydimethylglutarsäure.

0.4044 g Sbst.: 0.4668 g CO₂, 0.1212 g H₂O, 0.1656 g Ag.

AgC₇H₉O₄. Ber. C 31.70, H 3.42, Ag 40.70.

Gef. » 31.49, » 3.36, » 40.95.

Ferner ist noch zu bemerken, dass ein Tropfen verdünnter Kaliumpermanganatlösung durch eine verdünnte wässrige Lösung der Dimethylglutaconsäure schon in der Kälte entfärbt wird, während er sich in der Lactonlösung unverändert erhält.

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die hier beschriebene Dimethylglutaconsäure identisch mit der von F. Henrich durch directe Methylierung des Natriumglutaconsäureesters dargestellten Säure, wenn auch die Angaben über den Schmelzpunkt derselben noch erheblich abweichen. Nach Henrich sintert die Säure bei 123°, sie beginnt zu schmelzen bei 126° und verflüssigt sich vollkommen bei 133°. Vielleicht bringt eine weitere Untersuchung Aufklärung über das eigenthümliche Verhalten dieser Substanz.