

An die HHrn. Fachgenossen dürfen wir wohl die Bitte richten, uns für einige Zeit die Bearbeitung dieses Gebietes zu überlassen. Auch das physiologische Verhalten dieser Aminoaldehyde soll geprüft werden. Wir wollen ferner versuchen, durch Änderung der Versuchsbedingungen (Variation des Lösungs- und Reduktionsmittels, sowie der Isolierungsmethoden, Anwendung von acylierten und alkylierten Aminosäuren und anderen Derivaten¹⁾) das Verfahren auch der präparativen Darstellung nutzbar zu machen.

175. B. Rasso und R. Bauer: Über die Einwirkung von Zink oder Magnesium auf Gemische von α -Bromfettsäureestern mit Oxalester. Neue Synthesen von *asym.*-Dialkyläpfelsäureestern und Dialkyl-oxalessigestern.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen 16. März 1907.)

Wir bedurften für synthetische Versuche, auf deren Beschreibung wir später zurückkommen werden, größerer Quantitäten der gegenwärtig schwer zugänglichen Dialkyloxalessigester. Bisher hat sich nur der Entdecker des Oxalessigesters, W. Wislicenus, mit der Herstellung dieser Verbindungen befaßt. Nachdem seine Versuche, Dimethyloxalessigester durch Vereinigung von Isobuttersäureester und Oxalester zu erhalten, vergeblich geblieben waren²⁾, gelangte er zu dieser Verbindung durch Einwirkung von Jodmethyl auf Methyloxalessigesternatrium.³⁾ Diese Reaktion ist aber für die Bereitung irgend größerer Mengen von Dialkyloxalessigestern unbrauchbar, da die beiden Stoffe fast unverändert zurückgewonnen werden und die Ausbeuten an Dialkyloxalessigestern ganz minimale sind. Wir versuchten sie daher auf anderem Wege herzustellen, und zwar zuerst durch Einwirkung von Oxalester auf Bromisobuttersäureester in Gegenwart von Zink. Statt des erwarteten Ketonsäureesters erhielten wir aber den entsprechenden Oxsäureester. Wir verfahren dabei so, daß wir das Gemisch der Ester mit den Zinkspänen bei 60–65° unter häufigem Umschütteln so lange stehen ließen, bis sich das Ende der Reaktion dadurch anzeigte, daß der Kolbeninhalt eine zähe dunkelbraune Masse bildete. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Wasser und etwas verdünnter

¹⁾ Nach den Erfahrungen mit Asparagin scheinen die Amide unter den bisher eingehaltenen Bedingungen nicht reduziert zu werden.

²⁾ Ann. d. Chem. **246**, 339 [1888]. ³⁾ Diese Berichte **31**, 197 [1898].

Schwefelsäure zersetzt, das sich abscheidende Öl in Äther aufgenommen, über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge ging bei 14 mm zwischen 120° und 130° über. Durch wiederholtes Destillieren isolierten wir eine Substanz vom Sdp. 123—124°, deren Analyse auf die Formel des Dimethyl-äpfelsäurediäthylesters stimmende Resultate ergab.

0.1977 g Sbst.: 0.3944 g CO₂, 0.1453 g H₂O. — 0.2088 g Sbst.: 0.4165 g CO₂, 0.1584 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 55.00, H 8.31.
Gef. » 54.41, 54.40, » 8.22, 8.49.

Durch Verseifen mit alkoholischem Kali erhielten wir die freie Dimethyl-äpfelsäure vom Schmp. 129°; sie stimmte in ihren Eigenschaften mit den von Conrad und Ruppert angegebenen überein¹⁾.

Die Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Oxaläther und Chloressigester haben schon früher R. Fittig und C. Daimler untersucht und dabei Ketipinsäureester erhalten neben einem Öl, das sie für identisch mit Oxallessigester halten²⁾; sie sind aber auf ihre Beobachtungen nicht wieder zurückgekommen, noch haben sie sie bestätigt.

Sodann hat S. Reformatzky die Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Halogenfettsäureestern mit Aldehyden oder Ketonen als Methode zur Herstellung von β-Oxysäuren angewandt³⁾. N. Zelinsky und J. Gutt haben bei diesen Synthesen durch Ersatz des Zinks durch Magnesium ebenfalls nur Oxysäureester erhalten⁴⁾. In unserem Falle gelangten wir durch den gleichen Austausch zu den Carbonylverbindungen. Unsere Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß z. B. 100 g Bromisobuttersäureester und 75 g Oxalester gemischt mit ca. 40 g absolutem, über Natrium getrocknetem Äther und 13 g Magnesiumpulver auf dem Wasserbade langsam erwärmt wurden. Zur Einleitung der Reaktion wurde etwas Magnesium, das mit Äthylbromid oder in diesem Falle besser mit Bromisobuttersäureester aktiviert war, hinzugefügt. Die Reaktion begann unter Trübung und Gelbfärbung der Lösung und war in einigen Stunden beendet. Bei Anwendung größerer Quantitäten verlief sie zeitweise sehr stürmisch. Das Reaktionsprodukt, eine in Äther unlösliche, gelbbraune, harzige Masse, zersetzten wir mit verdünnter Essigsäure oder Schwefelsäure. Das dabei sich abscheidende Öl wurde in Äther aufgenommen, ge-

¹⁾ Diese Berichte **30**, 860 [1897]. ²⁾ Diese Berichte **20**, 202 [1887].

³⁾ Diese Berichte **20**, 1210 [1887]; **28**, 2842 [1895]; **35**, 3633 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte **35**, 2140 [1902].

trocknet und im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge destillierte bei 12 mm Druck zwischen 115° und 125°.

Die Analyse des zwischen 116° und 118° bei 11 mm Druck übergehenden Anteils ergab auf die Formel des Dimethyl-oxalessigesters stimmende Resultate:

0.2097 g Sbst.: 0.4264 g CO₂, 0.1444 g H₂O. — 0.2283 g Sbst.: 0.4660 g CO₂, 0.1608 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₅. Ber. C 55.55, H 7.41.
Gef. » 55.46, 55.67, » 7.70, 7.88.

In Übereinstimmung mit W. Wislicenus und Kieseewetter fanden wir, daß die Verbindung bei ca. 230° unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliert und ein Phenylhydrazon vom Schmp. 89° gibt. Wir stellten außerdem ein Semicarbazon her, das bei 96° schmilzt. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.1942 g Sbst.: 26,1 ccm N (18°, 763 mm).

C₁₁H₁₉O₅N₃. Ber. N 15.4. Gef. N 15.59.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin bei höherer Temperatur gelangten wir zu Verbindungen der Pyrazoloureihe.

Um die allgemeine Verwendbarkeit der Reaktion zur Herstellung von Dialkyloxalessigestern zu prüfen, ließen wir auch Bromdiäthyl-essigsäureester auf Oxalester in Gegenwart von Magnesium einwirken. Wir erhielten bei der fraktionierten Destillation des in gleicher Weise wie oben isolierten Rohproduktes ein Öl, das zur Hauptmenge zwischen 135° und 145° bei 12 mm Druck destillierte. Nach sehr sorgfältigem Ausfraktionieren wurde eine Substanz vom Sdp. 135—136° bei 12 mm Druck abgeschieden und mit folgendem Resultat analysiert:

0.4439 g Sbst.: 0.9566 g CO₂, 0.3439 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₅. Ber. C 58.98, H 8.25.
Gef. » 58.77, » 8.67.

Wir gedenken, die eben beschriebene Reaktion auf eine Anzahl ähnlicher Verbindungen auszudehnen, da sie die Möglichkeit zur Herstellung von sonst schwierig zugänglichen Körpern gewährt.