

500. Elob Møller: Über die Dimethyl-propenyl-tricarbonsäure. Spaltung dieser Säure sowie einer *s*-Dimethyl-glutarsäure in optisch-aktive Komponenten.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium zu Lund.]

(Eingegangen am 12. November 1910.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. J. M. Lovén wurde die folgende Untersuchung vorgenommen. Durch Umsetzung zwischen Natrium-Methyl-malonsäureester und α -Brom-isobuttersäureester wurde der Triäthylester $(C_2H_5OOC)_2C(CH_3).CH_2.CH(CH_3).COOC_2H_5$ vom Sdp. 156—158° (15 mm) in einer Ausbeute von 62—64 % der Theorie erhalten¹⁾. Der Ester wurde mit wäßrigem Natron verseift, die Säure mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Sie zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei der Titration das theoretische Äquivalentgewicht 68.0.

$C_8H_{12}O_6$. Ber. C 47.04, H 5.93.
Gef. » 46.83, 46.95, » 6.19, 6.22.

Feinkrystallinisches, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliches Pulver. Dissoziationskonstante bei 25.0°: $100k = 0.220$ ($\mu_\infty = 368$).

Kaliumsalze: $KC_8H_{11}O_6$, kleine, durchsichtige, ziemlich leicht lösliche Prismen. Dasselbe Salz krystallisiert aus einer Lösung von 1 Mol. Säure und 1 Mol. Pottasche; $K_2C_8H_{10}O_6$ ist nicht erhalten worden. Das neutrale Kaliumsalz bildet kleine durchsichtige, deliquescente Krystalle, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $K_2C_8H_9O_6 + H_2O$ ergaben.

Die Säure, die ja ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, wurde durch Überführung in das primäre Strychninsalz gespalten; zuerst krystallisiert das Salz der Rechtssäure in langen, weißen, spitzigen Nadeln, dann das Salz der Linkssäure in langen, durchsichtigen Prismen. Aus den durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigten Salzen wurden die aktiven Säuren durch verdünnte Schwefelsäure freigemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Dann wurden nach vollständigem Vertreiben des Äthers je 0.3600 g Säure zu 8.000 ccm in Wasser gelöst. Sie drehten bei 20° im 1-dm-Rohre Natriumlicht $+0^\circ 44'$ ($[\alpha]_D^{20} = +16.3^\circ$) und $-0^\circ 42'$ ($[\alpha]_D^{20} = -15.6^\circ$). Die *d*-Säure gab bei Erhitzen auf ca. 140° bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung ein Produkt, von welchem 0.2800 g, in Wasser zu 8.000 ccm gelöst, bei 20° im 1-dm-Rohre eine Drehung von $+0^\circ 34'$

¹⁾ Vergl. Bischoff und Mintz, diese Berichte **23**, 649 [1890]. Auwers und Thorpe, Ann. d. Chem. **285**, 310 und 315.

($[\alpha]_D^{20} = +16.2^\circ$) ergaben. Die *l*-Säure gab unter denselben Verhältnissen ein Produkt, das $-0^\circ 33'$ ($[\alpha]_D^{20} = -15.7^\circ$) drehte.

Die inaktive Säure gab schon bei 135° mit merkbarer Geschwindigkeit Kohlensäure ab, schneller bei erhöhter Temperatur. Die bei ca. 140° zersetzte Säure gab ein bei 102° schmelzendes Gemisch von den beiden *s*-Dimethyl-glutarsäuren, die durch Überführung in die sauren Calciumsalze getrennt wurden¹⁾. Die Dimethyl-glutarsäure, Schmp. $140-141^\circ$, ließ sich durch Überführung in das saure Strychninsalz in ihre optisch-aktiven Komponenten spalten: zuerst krystallisiert das Salz der Rechtssäure in schönen durchsichtigen Prismen, dann das Salz der Linkssäure in sehr kleinen, verfilzten Nadeln. Aus den zweimal aus Wasser umkrystallisierten Salzen wurden wie oben die Säuren freigemacht. Je 0.2800 g Säure wurden zu 8.000 ccm in Wasser gelöst. Sie drehten bei 20° im 1-dm-Rohre $+1^\circ 28'$ ($[\alpha]_D^{20} = +41.9^\circ$) und $-0^\circ 51'$ ($[\alpha]_D^{20} = -24.3^\circ$). Von den beiden *s*-Dimethyl-glutarsäuren ist also die vom Schmp. 141° als racemische, die vom Schmp. 125° als Meso-Säure zu bezeichnen.

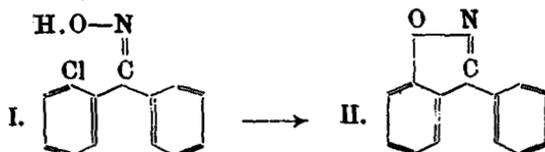
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

501. Martin Freund und Fritz Achenbach: Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf einige in Orthostellung substituierte Derivate des Anthrachinons.

[Mitteilung a. d. Chem. Inst. d. Phys. Vereins u. d. Akademie zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1910.)

Bei einer Untersuchung über die Ursachen der Raumisomerien bei den Oximen monosubstituierter Benzophenone machten V. Meyer und Cathcart²⁾ die Beobachtung, daß die Oxime von *o*-Chlor- resp. -Brom- resp. -Jod-benzophenon (I) durch Alkali in einen halogenfreien Körper, das Phenyl-benzisoxazol (II), übergehen.



Zu derselben Verbindung gelangten V. Meyer und List³⁾, ausgehend vom *o*-Nitro-benzophenon, bei welchem der Ringschluß unter

¹⁾ Auwers und Thorpe, Ann. d. Chem. 285, 336.

²⁾ Diese Berichte 25, 1498, 3293 [1892].

³⁾ Diese Berichte 26, 1250 [1893].