

Der wäßrige Teil, der die Natriumsalze enthielt, wurde angesäuert und mit Äther extrahiert. Der zurückgebliebene wäßrige Teil wurde nach Behandlung mit Tierkohle filtriert und zur Trockne gedampft. Der Rückstand (in der Hauptsache Natriumchlorid) wurde mehrmals mit absol. Alkohol extrahiert. Die Äther- und Alkohol-Extrakte wurden getrennt abgedunstet und die geringen Mengen an festem Rückstand aus Wasser umkrystallisiert; sie schmolzen beide bei 201—203°, zeigten beim Mischen keine Schmelzpunktsdepression und waren, da sie mit Natriumbicarbonat kein Kohlendioxyd entwickelten, nicht saurer Natur. Da nur 0.25 g feste Körper zur Verfügung standen, wurde er direkt in sein Semicarbazon übergeführt, das ebenso wie das Semicarbazon des neutralen Diketons XI bei 244—245° schmolz. Der Stickstoffgehalt des Semicarbazons betrug 32.72%, der des Semicarbazon des neutralen Diketons 32.81%. Die beiden Semicarbazone sind deshalb identisch, daher ist die Verbindung vom Schmp. 201—203° identisch mit dem Diketon vom Schmp. 205—206° und die Differenz in den Schmelzpunkten kommt daher, daß erstere ziemlich unrein ist.

227. P. C. Guha und S. K. Ranganathan: Para-Brückenbildung beim Succinylo-bernsteinsäure-äthylester, III. Mitteil.: Zerlegung der Bicyclo-[2.2.2]-octan-dion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4) in die optischen Antipoden*).

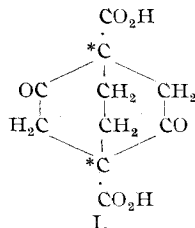
[Aus d. Abteil. für Organ. Chemie d. Indian Institute of Science, Bangalore.]
(Eingegangen am 22. Mai 1939.)

In der I. Mitteilung wurde die Synthese von Bicyclo-[2.2.2]-octan-dion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4) (I) aus Succinylo-bernsteinsäure-ester durchgeführt und seine Struktur bewiesen. Aus der Formel I ersieht man, daß 2 asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind, so daß es möglich sein sollte, die Verbindung in optische Antipoden zu zerlegen. Es ist klar, daß eine Trennung, abgesehen von ihrem Interesse an und für sich, ein zusätzlicher Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Konstitution wäre.

Im folgenden wird über die erfolgreiche Spaltung der Säure mit Hilfe von Brucin (Neutralsalz) berichtet; wie zu erwarten war, wurden die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen optisch aktiven Formen als verschieden von denen der inaktiven Form befunden.

Beschreibung der Versuche.

Das Brucinsalz: 8 g reine Brückensäure vom Schmp. 268° (1 Mol.) wurden mit 28 g wasserfreiem Brucin (2 Mol.) gemischt und in 1800 ccm siedendem Wasser gelöst. Aus der heiß filtrierten Lösung schieden sich sofort Krystalle ab. Nach etwa 30-stdg. Stehenlassen wurde filtriert. Die Ausbeute an lufttrocknem Salz betrug 20.2 g. Das Salz wurde aus siedenden



*) Eine vorläufige Mitteilung erschien in Current Science 5, 357 [1937].

dem Wasser 5-mal umkrystallisiert. Folgende Tafel zeigt die Wassermenge und die entsprechende Menge Salz, die bei den Krystallisationen benutzt wurden.

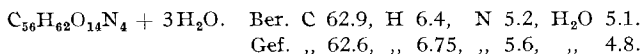
Wassergehalt in ccm	1500	1250	1000	750	650	—
Salzgewicht in g.....	20.2	25.7	12.6	10.3	8	6.3

Da das Brucinsalz in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich war, wurde Pyridin für die Bestimmung der Drehung benutzt.

Für das 3-mal umkrystallisierte Salz ergab sich: $[\alpha]_D^{26.5}$: — 70.66° ($c = 2.25$, $l = 1$),

für das 5-mal umkrystallisierte: $[\alpha]_D^{26.5}$: — 70.87° ($c = 2.354$, $l = 1$).

Das Brucinsalz krystallisierte aus Wasser in langen derben Prismen.



Herstellung der aktiven Säure: *d*-Bicyclo-[2.2.2]-octan-dion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4): 5 g Brucinsalz wurden in siedendem Wasser gelöst und mit überschüss. Ammoniak behandelt. Nach dem Abkühlen wurde der voluminöse Niederschlag von Brucin abfiltriert, die klare Lösung 2-mal mit Chloroform extrahiert, um Brucin, das in Lösung geblieben war, zu entfernen, dann wurde die Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mehrmals mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Äther dann entfernt, wobei der Rückstand fest wurde. Er krystallisierte aus Alkohol in Tafeln, die in Wasser die Drehung $[\alpha]_D^{25}$: + 23.85° ($c = 2.138$, $l = 1$) zeigten. Die aktive Säure war leicht löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Äther, Alkohol, Petroläther und Äthylacetat. Schmp. 271°.

Behandlung der Mutterlauge zur Erlangung der linksdrehenden Form: Die Mutterlauge vom Brucinsalz der *d*-Säure wurden auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft; das Salz, das sich nach dem Stehenlassen ausgeschieden hatte, wurde filtriert und dieser Prozeß 3-mal wiederholt. Die restliche Lösung des Salzes der *l*-Säure wurde, wie beim Salz der *d*-Säure beschrieben, mit Ammoniak versetzt, um die *l*-Säure freizumachen. Die so erhaltene rohe aktive Säure krystallisierte aus Alkohol in Tafeln und zeigte in wäßriger Lösung die Drehung $[\alpha]_D^{28.5}$: — 23.24° ($c = 0.9$, $l = 1$). Sie hatte denselben Schmelzpunkt wie die *d*-Säure und glich dieser in ihrer Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln.