

## ACETON-*d*-WEINSÄUREDIÄTHYLESTER UND SEINE OPTISCHE AKTIVITÄT.

Von Yojiro TSUZUKI.

Eingegangen am 6. Juni, 1935. Ausgegeben am 28. Juni, 1935.

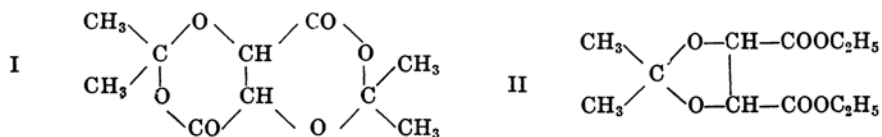
Über die Acetonverbindung der *d*-Weinsäure ist bisher nur eine Diacetonverbindung (I) bekannt,<sup>(1)</sup> und die Verbindung, welche den gleichen Acetonrest an den beiden alkoholischen Hydroxylen trägt, ist noch nicht erhalten. In der Absicht eine solche Verbindung zu gewinnen, habe ich versucht, *d*-Weinsäureester zu acetonieren. Fischer und Appel<sup>(2)</sup>

---

(1) H. O. L. Fischer und C. Traube, *Ber.*, **60** (1927), 485.

(2) H. O. L. Fischer und H. Appel, *Helvetica Chim. Acta*, **17** (1934), 1574.

haben vor einiger Zeit ausgesprochen, dass ihnen die Acetonierung von Weinsäuredimethylester bisher nach keiner der bekannten Methoden gelungen war; ich konnte aber ziemlich leicht die erzielte Acetonverbindung (II) synthetisieren, indem ich als Kondensationsmittel wasserfreies Kupfersulfat benutzte.



Diese Verbindung ist, wie erwartet, stark linksdrehend.<sup>(3)</sup> Die spezifische Drehung ist konzentrations-unabhängig und die Rotationsdispersion ist einfach.<sup>(4)</sup> Über diese optische Versuche soll später ausführlich mitgeteilt werden.

Zur Darstellung wurden 30 g. Weinsäurediäthylester mit 50 g. wasserfreiem Kupfersulfat und 200 g. Aceton auf dem Wasserbad 36 Stunden gekocht. Nach Abfiltrieren von Kupfersulfat und Abdestillieren von Aceton wurde der dickflüssige Rückstand in Äther aufgenommen, und zur Entfernung unverändertes Esters mit gesättigter Borax-lösung zweimal geschüttelt. Die Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, Äther verdampft, und der Rückstand in Vakuum destilliert. Farblose dicke Flüssigkeit. Ausbeute an reiner Substanz 20 g. Leicht löslich in meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Siedep. 150° (korr., 19 mm.),  $d_4^{15}$  1.1213,  $n_D^{20}$  1.4334,  $[\alpha]_D^{15}$  -51.19°. Gefunden: C, 53.17; H, 7.38; Aceton (nach Ripper),<sup>(5)</sup> 23.43. Berechnet für  $C_{11}H_{18}O_6$  (246.14): C, 53.63; H, 7.37; Aceton, 23.58%.

Musashi Hochschule,  
Tokio-Nakaarai.

(3) Analog gebaute Brückenderivate der *d*-Weinsäure sind alle stark linksdrehbar, wie z.B. Methylen-Weinsäure (Austin und Carpenter, *J. Chem. Soc.*, **125** (1924), 1943), Benzal-Weinsäuredimethylester (Fischer und Appel, *loc. cit.*).

(4) Über die Beziehung zwischen Konstitution und optischer Aktivität der Weinsäure und ihrer Derivate siehe z.B. T. M. Lowry, *Nature*, **117** (1926), 271, Austin und Carpenter, *loc. cit.*

(5) *Monatsh.* **21** (1900), 740, Vgl. H. Meyer, "Nachweis und Bestimmung org. Verbindungen", (1933), S. 60.