

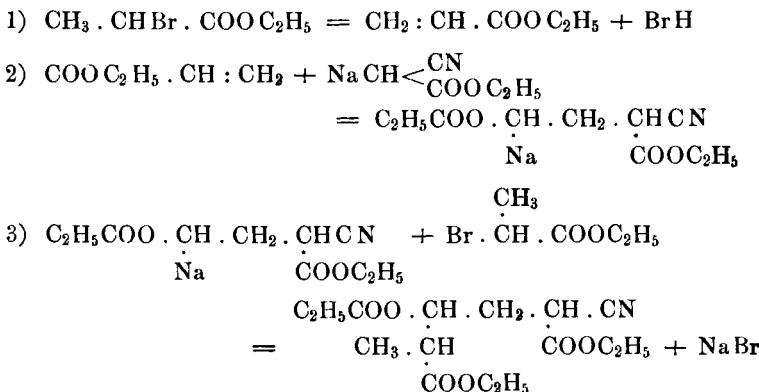
106. N. Zelinsky: Zur Kenntniss der stereoisomeren
Dimethyltricarboxylsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Moskau.]

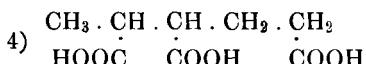
(Eingegangen am 9. März.)

In meiner letzten Abhandlung¹⁾ über stereoisomere Dimethyltricarballylsäuren war mit Bestimmtheit der Ansicht Ausdruck verliehen, dass von den bei der Reaction erhaltenen drei Säuren nur zwei ihre stereoisomere Erklärung finden können, da die völlige Zugehörigkeit aller drei Säuren zu derselben Reihe nicht als unzweifelhaft nachgewiesen worden war.

Die Reaction zwischen α -Brompropionsäureester und Natrium-cyanessigester hätte auch anormal verlaufen können, wie solches von Auwers und Bischoff für Bromisobuttersäureester mit Natrium-methylmalonsäureester festgestellt worden ist, wenngleich für α -Brom-propionsäureester eine Abspaltung von Bromwasserstoff unter den gegebenen Reactionsbedingungen schwer zu erwarten ist. In letzterem Falle würde sich der Vorgang gemäss folgenden Gleichungen abspielen:



und nach Verseifung und Kohlensäureabspaltung:



Eine solche, als α -Methyl- β -carboxyladipinsäure zu betrachtende Verbindung würde gleichfalls 2 asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten und wäre daher in ähnlichen stereoisomeren Formen zu erwarten, wie die Dimethyltricarballylsäure. Die Synthese der oben erwähnten Säure zum Vergleich mit Dimethyltricarballylsäure ist da-

¹⁾ Zelinsky und Tschernoswitow, diese Berichte **29**, 333.

her für die Lösung der Frage über die Zusammengehörigkeit der drei beschriebenen Säuren zu derselben Reihe von grossem Werth.

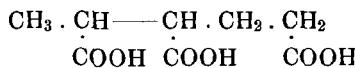
Ein anderes Mittel zur Feststellung, in wie weit die von uns erhaltenen drei Säuren mit einander chemisch verwandt sind, d. h. ob sie wirklich alle β -carboxylierte Dimethylglutarsäuren sind, bietet die Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit. Die Resultate der von mir nach dieser Richtung angestellten Versuche ergaben für die drei Säuren $C_8H_{12}O_6$ ¹⁾:

	K
Säure 148—149°	0.051
» 175—176°	0.054
» 203—204°	0.042

Somit sind die Differenzen der Leitfähigkeitsconstanten nicht gross und weist dieses eher darauf hin, dass die drei Säuren alle substituirte Tricarballylsäuren vorstellen. Für Tricarballylsäure und Methyltricarballylsäure hat Walden²⁾ gefunden: $K = 0.022$ resp. 0.032. Durch Einführung von zwei Methylgruppen ist somit die Tricarballylsäure um das Zweifache stärker geworden. Das stetige regelmässige Anwachsen der Leitfähigkeitsconstante der Tricarballylsäuren erhellt aus folgender Zusammenstellung:

	K
Tricarballylsäure	0.022
Methyltricarballylsäure ³⁾	0.032
Dimethyltricarballylsäuren	{
148—149°	0.051
175—176°	0.054
203—204°	0.042

Es ist schwer anzunehmen, dass eine Säure von der oben angeführten Formel:



d. h. α -Methyl- β -carboxyldipinsäure einen in die Tricarballylsäurereihe hineinfallenden Werth für K (Leitfähigkeitsconstante) haben könnte, vielmehr lässt sich voraussehen, dass sie schwächer sein müsste.

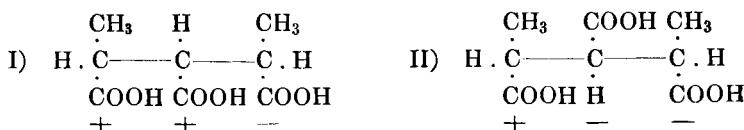
In Folge dessen bin ich geneigt zu folgern, dass sym. Dimethyltricarballylsäure in drei inaktiven stereoisomeren Formen auftritt, obgleich sie nur zwei ausgesprochene asym. Kohlenstoffatome enthält; das dritte Kohlenstoffatom wird nur bedingt asymmetrisch auftreten, je nachdem, welches optische Vorzeichen den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen zuertheilt wird. Die Stereostructur dieser Säuren lässt sich dann in folgender Weise versinnbildlichen.

¹⁾ Diese Berichte 29, 333.

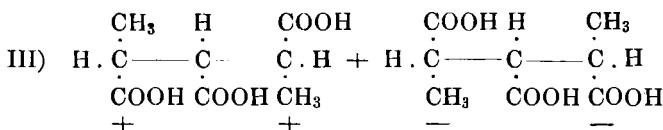
²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 1892, 564.

³⁾ von Auwers dargestellt.

»Maleinoïde« Formen: 148—149° und 175—176°.

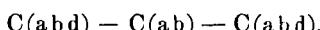


»Fumaroïde« Form: 203—204°.



Die von uns dargestellten Dimethyltricarballylsäuren bieten hierin eine Analogie mit den von Fischer¹⁾ durch Oxydation von Xylose und Ribonsäurelacton erhaltenen optisch inaktiven Trioxylglutarsäuren.

Soviel mir bekannt, bilden die stereoisomeren Dimethyltricarballylsäuren den ersten Fall der directen Synthese einer Verbindung von der allgemeinen Formel:



welche in drei stereoisomeren, optisch inaktiven Formen existirt.

107. L. Darmstaedter und J. Lifschütz: Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung des Wollfetts.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. März.)

In unserer ersten Mittheilung²⁾ haben wir erwähnt, dass bei der fractionirten Neutralisation der von den Alkoholen, die wir für die Folge Lanestole nennen werden, abfiltrirten Laugen drei verschiedene Fällungen B, C und D resultirten.

Die nähere Untersuchung dieser Körper ergab das Resultat, dass die Fraction B zum grössten Theil aus carnaubasaurem Kali besteht, während Fraction C im Wesentlichen myristinsaures Kali enthält. Der Rückstand D besteht, wie wir schon in der vorerwähnten Mittheilung bemerkten, vorzugsweise aus den Säuren, die aus den zum Waschen der Wolle verwendeten Seifen stammen, gemischt mit geringen Mengen von Myristinsäure.

Die Reindarstellung der Säuren machte anfangs viele Umstände: sie wurde zuerst in der Weise bewirkt, dass die Kalisalze mehrfach

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 24, 1842 und 4222.

²⁾ Diese Berichte 28, 3133.