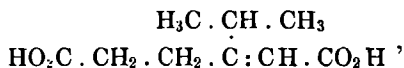


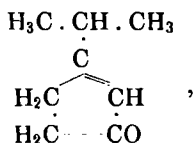
**394. Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler:**  
**Ueber  $\omega$ - bzw.  $\delta$ -Dimethylävlulinsäure (Methyl-2-hexanon-3-säure).**

(Eingegangen am 13. August.)

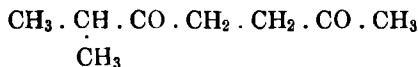
Vor etwa anderthalb Jahren<sup>1)</sup> haben wir nachgewiesen, dass bei vorsichtiger Oxydation von  $\beta$ -Tanacetogendicarbonsäure,



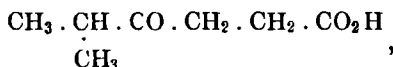
sowie von Tanacetophoron,



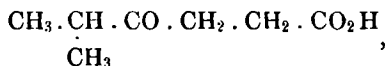
mit Kaliumpermanganat, sowie bei der Einwirkung alkalischer Bromlösung auf das Keton



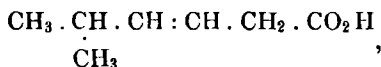
$\delta$ -Dimethylävlulinsäure (Methyl-2-hexanon-3-säure),



entsteht. Wir haben diese Säure in der soeben citirten Mittheilung  $\omega$ -Dimethylävlulinsäure genannt, vertauschen jedoch diese Bezeichnung jetzt gegen die soeben gebrauchte, weil diese schon vor uns von R. Fittig für die nämliche Substanz in die chemische Literatur eingeführt worden ist. Der genannte Forscher hat die  $\delta$ -Dimethylävlulinsäure (Methyl-2-hexanon-3-säure),



zuerst aus der  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure<sup>2)</sup> (Methyl-2-hexensäure),



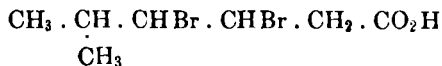
gewonnen und später in Gemeinschaft mit A. Wolff<sup>3)</sup> ein bequemes

<sup>1)</sup> Diese Berichte **30**, 429.

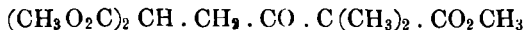
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **283**, 269.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **288**, 183.

Verfahren zur Darstellung der  $\delta$ -Dimethylävalinsäure direct aus der  $\beta\gamma$ -Dibromisoheptansäure (Methyl-2-dibrom-3.4-hexansäure),



angegeben. Nach uns hat M. Conrad<sup>1)</sup> gezeigt, dass der bei der Wechselwirkung zwischen  $\gamma$ -Bromdimethylacetessigmethylester und Natriummalonsäuremethylester entstehende Ester



bei dem Erhitzen mit Schwefelsäure unter Abspaltung von Kohlensäure ebenfalls  $\delta$ -Dimethylävalinsäure liefert.

Fittig und Wolff geben den Schmelzpunkt der  $\delta$ -Dimethylävalinsäure bei  $41^\circ$  an. M. Conrad bezeichnet  $40-41^\circ$  als die richtige Schmelztemperatur, und wir selbst haben die Säure früher bei  $32^\circ$  schmelzend und unter 200 mm Druck bei  $145-146^\circ$  siedend gefunden.

Da die  $\delta$ -Dimethylävalinsäure für die Ermittlung der Constitution des Tanacetons von besonderer Bedeutung geworden ist, haben wir die aus den Tanacetonabkömmlingen gewonnene Verbindung mit den nach den Verfahren von Fittig und Conrad bereiteten Säuren genau verglichen und die Eigenschaften der drei Säuren verschiedenen Ursprungs ebenso wie ihre Salze völlig identisch gefunden.

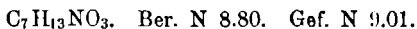
Die  $\delta$ -Dimethylävalinsäure schmilzt, wiederholt aus Ligroin umkrystallisirt, noch etwas höher, als Fittig und Conrad angeben, nämlich bei  $42-43^\circ$ .

Besonders charakteristisch für die  $\delta$ -Dimethylävalinsäure ist auch ihr Oxim:

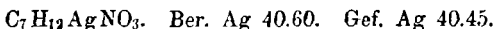
$$\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} \cdot \text{C}(\text{: N. OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$$

, welches, in bekannter

Weise hergestellt, zunächst als Oel gewonnen wird, welches allmählich erstarrt. Die aus heissem Benzol krystallisirte Verbindung bildet diamantglänzende, harte Krystalle vom Schmp.  $88-89^\circ$ .



Das Silbersalz der Ketoximsäure bildet einen weissen voluminösen Niederschlag, welcher allmählich von siedendem Wasser aufgenommen wird.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 864.