

311. E. Rosenlew: Darstellung der racemisch-inactiven,
sowie der configurations-inactiven 2.5-Dioxyadipinsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Mai 1904.)

Vor einigen Jahren unternahm Hr. O. Aschan im hiesigen Universitätslaboratorium Versuche, um die 2.5-Dibromadipinsäure aus der Adipinsäure, nach der von von Baeyer¹⁾ bei der Bromirung der Hexahydroterephthalsäure angewandten Methode, darzustellen. Aschan gelangte hierbei zu zwei stereomeren 2.5-Dibromadipinsäuren.

Auf Grund dieser Beobachtungen veranlasste mich Hr. Professor Aschan zu Versuchen, die den vier stereomeren Weinsäuren entsprechenden 2.5-Dioxyadipinsäuren darzustellen und dieselben näher zu untersuchen.

Die ersten Versuche über die Darstellung der beiden inactiven 2.5-Dioxyadipinsäuren, sowie über die Resultate derselben erlaube ich mir in den folgenden Zeilen mitzutheilen, indem ich zugleich die Bitte ausspreche, mir das Thema zur weiteren Bearbeitung zu überlassen.

Darstellung der inactiven 2.5-Dibrom-adipinsäuren.

Die als Ausgangsmaterial dienende Adipinsäure wurde nach Aschan's²⁾ Methode durch Oxydation der zwischen 78—82° siedenden Fraction des kaukasischen Petroleumäthers mit concentrirter Salpetersäure gewonnen.

In der Hauptsache folgte ich derselben Methode, welche Aschan anwandte, um zu den beiden Dibromsäuren zu gelangen.

10—15 g (4 Mol.) Brom wurden in einer zugeschmolzenen Glaskugel genau abgewogen. Die hieraus berechnete Menge Adipinsäure (1 Mol.) wurde durch Phosphorpentachlorid im offenen Einschmelzrohre auf dem Wasserbade in das Chlorid übergeführt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmasse wurde die das Brom enthaltende Kugel eingeführt und nach dem Zuschmelzen des Rohres an den Wänden desselben zertrümmert.

Die Reaction schien schon bei Zimmertemperatur zu verlaufen und wurde durch Erwärmen im Wasserbade beendet. Das Reactionsproduct wurde darauf mit Eiswasser behandelt und dann in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde durch Kupferchlorid getrocknet und darauf verdampft. Hierbei schied sich bereits ein Theil in krystallinischer Form ab. Der Rückstand erstarrte zu

¹⁾ Ann. d. Chem. 245, 175.

²⁾ Diese Berichte 32, 1771 [1899].

einer festen, schwach gelb gefärbten Masse. Diese Letztere wurde in 60° warmem Wasser gelöst. Beim Abkühlen dieser Lösung krystallisirte ein Körper (A) in kleinen, compacten Krystallen aus, welche bei 184° schmolzen. Die Krystalle wurden nach 24 Stunden abfiltrirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Ameisensäure war die Substanz vollkommen weiss und schmolz nach vorhergehendem Sintern bei 191°.

0.2928 g Stbst.: 0.2534 g CO₂, 0.0719 g H₂O. — 0.2820 g Stbst.: 0.2440 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1536 g Stbst.: 0.1892 g AgBr. — 0.1804 g Stbst.: 0.2228 g AgBr.

C₆H₈Br₂O₄. Ber. C 23.69, H 2.63, Br 52.63.
Gef. » 23.6, 23.72, » 2.72, 2.75, » 52.44, 52.58.

Diese Dibromadipinsäure ist mit der schon früher von Bernhardt und Auwers¹⁾ dargestellten identisch.

Die Mutterlauge von dem mit A bezeichneten Product, in welcher innerhalb der zwei nächsten Tage bei freiwilliger Verdunstung so gut wie keine Krystallbildung eintrat, wurde mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung schied sich eine Substanz aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Ameisensäure zwischen 138—139° schmolz.

Aus der Analyse ergab sich, dass diese Substanz eine mit der ersten stereomere Dibromadipinsäure ist.

0.1802 g Stbst.: 0.1593 g CO₂, 0.0430 g H₂O. — 0.1648 g Stbst.: 0.1414 g CO₂, 0.0418 g H₂O. — 0.1680 g Stbst.: 0.2076 g AgBr. — 0.1582 g Stbst.: 0.1956 g AgBr.

C₆H₈Br₂O₄. Ber. C 23.69, H 2.63, Br 52.63.
Gef. » 23.56, 23.4, » 2.67, 2.84, » 52.58, 52.64.

Der Einfachheit wegen möchte ich die erstere Säure A-2.5-Dibromadipinsäure und die letztere B-2.5-Dibromadipinsäure benennen. Dieselbe Nomenclatur soll auch später bei den entsprechenden Dioxysäuren benutzt werden.

A-2.5-Dibromadipinsäure ist unlöslich in kaltem Wasser und kochendem Benzol, leicht löslich dagegen in Aether und Essigester. Sie krystallisirt aus Ameisensäure in deutlichen Rosetten compacter Blättchen.

B-2.5-Dibromadipinsäure löst sich leicht in Wasser, Aether sowie Essigester, ist aber unlöslich in Benzol und Ligroin. Sie scheidet sich aus Ameisensäure in kleinen Krystallen ab, welche unter dem Mikroskope wie abgebrochene Lanzenspitzen aussehen.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2237 [1891].

Ueberführung der A-2.5- und B-2.5-Dibrom-adipinsäuren
in die entsprechenden Oxysäuren.

Die Ueberführung in die entsprechenden Oxysäuren geschah in folgender Weise: Die Säuren wurden in Barytwasser gelöst und die Lösungen gekocht, wobei beim Eintritt einer sauren Reaction neue Mengen Barytwasser so oft zugegeben wurden, bis die Flüssigkeiten auch nach längerem Kochen alkalisch verblieben.

Aus den heissen Lösungen wurde das Baryum durch genau die erforderliche Menge verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Aus den beiden Dibromsäuren entstanden hierbei ölige, rothbraune Krystallmassen. Diese wurden auf porösen Thonplatten getrocknet und mit Aether gewaschen, worin beide Oxysäuren so gut wie unlöslich sind. Die Reactionsproducte wurden hierdurch vollkommen weiss.

Durch Umkrystallisation aus Wasser wurde die A-2.5-Dioxyadipinsäure in compacten, gut ausgebildeten, klaren Krystallen, die B-2.5-Dioxyadipinsäure dagegen in kleinen, undeutlichen Krystallen erhalten. Die Erstere schmilzt bei 173°, die Letztere zwischen 132—134°.

I. A-2.5-Dioxyadipinsäure: 0.1728 g Sbst.: 0.2568 g CO₂, 0.0864 g H₂O.
— II. B-2.5-Dioxyadipinsäure: 0.1661 g Sbst.: 0.2456 g CO₂, 0.0844 g H₂O.

C₈H₁₀O₆. Ber. C 40.45, H 5.62,
Gef. » 40.53, 40.33, » 5.61, 5.7.

In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, Aether, Ligroin, Benzol und Toluol, sind beide Oxysäuren unlöslich. In Wasser löst sich die A-2.5-Dioxyadipinsäure viel leichter als die B-2.5-Dioxyadipinsäure.

Auf Grund der verschiedenartigen Löslichkeit dieser Isomeren in Wasser und wegen der ungleichen Schmelzpunkte darf man mit der grössten Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die A-2.5-Dioxyadipinsäure die racemisch-inactive, die B-2.5-Dioxyadipinsäure dagegen die configurations-inactive Säure ist.

Auch die nähere Untersuchung der beiden Dibromadipinsäuren in anderer Richtung bleibt vorbehalten.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, den 7. Mai 1904.