

2 g Anthracen erhalten. Im Kolbenrückstand befand sich noch mehr Anthracen.

Das Ergebnis des zweiten Druckversuches war demnach bis auf geringfügige Mengenunterschiede bei den einzelnen Fraktionen — größere Ausbeute an Äthyl-benzol und Anthracen — fast das gleiche wie das des ersten.

295. Bror Holmberg und Emil Müller: Stereochemische Studien, VIII.: Optisch aktive α, α' -Dibrom-adipinsäuren.

(Eingegangen am 5. Juni 1925.)

Nachdem K. Auwers und R. Bernhardt¹⁾ durch Bromierung von Adipinsäurechlorid eine α, α' -Dibrom-adipinsäure vom Schmp. 191⁰ erhalten hatten, fand O. Aschan, daß dabei zwei stereoisomere Säuren entstehen, die E. Rosenlew²⁾ näher charakterisierte. Durch Behandlung mit Baryt erhielt Rosenlew aus der bei 191⁰ (oder gemäß späteren Autoren bei 193⁰) schmelzenden und in Wasser schwer löslichen Dibrom-adipinsäure eine Dioxy-säure vom Schmp. 173⁰ und aus der bei 138—139⁰ schmelzenden und in Wasser leichtlöslichen Dibrom-säure eine andere Dioxy-säure vom Schmp. 132—134⁰. Von diesen Dioxy-adipinsäuren nahm Rosenlew ihrer Löslichkeits- und Schmelzpunkts-Verhältnisse wegen an, daß die am höchsten schmelzende Säure die racemische und die andere die der *meso*-Weinsäure entsprechende, konfigurationsinaktive Säure war, während H. R. Le Sueur³⁾ u. a. durch Spaltung der leichtest löslichen, nach ihm bei 146⁰ schmelzenden Dioxy-säure in optisch-aktive Komponenten beweisen konnte, daß diese die Racem-Form und die nach ihm bei 174⁰ schmelzende Dioxy-adipinsäure die *Meso*-Form ist.

Aus der Entstehung der *meso*-Dioxy-adipinsäure aus der 193⁰-Dibrom-adipinsäure und der *racem.* Dioxy-säure aus der 139⁰-Dibrom-säure gemäß Rosenlew, sowie aus Umsetzungen der Dibrom-säuren mit alkohol. Kali usw. schlossen dann H. R. Le Sueur und P. Haas⁴⁾ und C. K. Ingold⁵⁾, daß auch bei diesen Säuren die niedrigst schmelzende die Racem- und die andere die *Meso*-Form darstellt. Andererseits glauben W. H. Perkin und E. Robinson⁶⁾ und A. W. Bernton, H. R. Ing und W. H. Perkin⁷⁾ aus den Ergebnissen ihrer Untersuchungen über die Umsetzungen stereoisomerer α, α' -Dibrom- und α, α' -Dijod-adipinsäuren mit Dinatrium-Malonsäureester und verwandten Verbindungen schließen zu dürfen, daß die Verhältnisse eben umgekehrt liegen, und daß somit die α, α' -Dibrom-adipinsäure vom Schmp. 193⁰ die racemische ist.

Nun enthalten aber alle die von den zitierten Autoren herangezogenen Reaktionen Eingriffe an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen und erlauben daher keine zwingenden Schlußfolgerungen, und da außerdem sowohl bei den Dibrom-⁸⁾ wie bei den Dichlor-bernsteinsäuren⁹⁾ die Racem-Formen

¹⁾ B. **24**, 2231 [1891]. ²⁾ B. **37**, 2090 [1904]. ³⁾ Soc. **93**, 716 [1908].

⁴⁾ Soc. **97**, 173 [1910]. ⁵⁾ Soc. **119**, 955 [1921]. ⁶⁾ Soc. **119**, 1392 [1921].

⁷⁾ Soc. **125**, 1492 [1924].

⁸⁾ A. McKenzie, P. Ch. S. **27**, 150 [1911]; Soc. **101**, 1196 [1912]; B. Holmberg, Sv. Kem. Tidskr. **23**, 128 [1911]; C. **1911**, II 1432.

⁹⁾ B. Holmberg, Sv. Kem. Tidskr. **24**, 105 [1912]; C. **1912**, II 1618; Arkiv för kemi usw. **8**, Nr. 2 [1920]; C. **1921**, I 830.

niedriger schmelzen und leichter löslich als die Meso-Formen sind, so schien es uns nicht überflüssig, zu versuchen, die Frage nach dem stereochemischen Charakter der beiden α, α' -Dibrom-adipinsäuren durch Spaltung der einen von ihnen in optisch-aktive Komponenten endgültig zu erledigen. Solche Versuche stellten freilich schon Perkin und Robinson mit der 193° -Säure und Morphin an, aber, da die Säure sehr leicht Bromwasserstoff abspaltet, konnten sie überhaupt kein Salz erhalten. Wie unten gezeigt wird, gelingt es aber leicht, wenn auch unter teilweiser Zersetzung oder möglicherweise auch sterischen Umlagerungen, saure Salze von den beiden Säuren mit den aktiven Formen des α -Phenäthylamins¹⁰⁾ darzustellen, und nur mit der 139° -Säure gelangt man dabei zu Salzen, aus denen optisch-aktive Säuren erhältlich sind, woraus sich ergibt, daß diese Säure die racemische ist und daß also die 193° -Säure als Meso-Form aufzufassen ist.

Obleich das zur Verfügung stehende Material den sicheren Nachweis, daß wirklich die Spaltung zu Ende geführt wurde, nicht erlaubte, so dürfte dies jedoch in Anbetracht der Eigenschaften der zum Schluß erhaltenen Präparate wenigstens annähernd der Fall sein, und da jedenfalls die Hauptfrage entschieden ist, so haben wir vorläufig anderer Beschäftigungen wegen die Untersuchung mit dem Nachweis abgebrochen, daß man auch rückwärts aus den aktiven Säuren die Racem-Säure bereiten kann. Das dabei erhaltene Präparat zeigte einen etwas höheren Schmelzpunkt, als von den älteren Autoren für die aus dem Bromierungs-Gemisch erhältliche angegeben wird, nämlich $143-144^{\circ}$ statt $138-139^{\circ}$, was vielleicht auf einen gewissen Gehalt dieses Produktes an Meso-Säure beruhen kann. Noch etwas höher, bei 151 bis 153° , schmolzen unsere aktiven Säuren, welche sich auch in Wasser merklich weniger löslich als die Racem-Säure zeigten, und was die Phenäthylamin-Salze dieser Säuren betrifft, so geht aus den Drehungsbestimmungen hervor, daß die sich aus Säure und Base derselben Drehungsrichtung ableitenden Salze die schwerer löslichen sind.

Zur Gewinnung der beiden α, α' -Dibrom-adipinsäuren wurde das bei der Bromierung des rohen, aus 18 g Adipinsäure hergestellten Adipinsäurechlorids resultierende Reaktionsprodukt in 300 ccm Wasser von 0° eingetragen und, unter dauernder Kühlung mit Eiswasser, so lange (8 Stdn.) damit verrührt, bis alles Öl zu einem Pulver zerfallen war¹¹⁾. Das aus 25 g annähernd reiner, hochschmelzender Dibrom-säure, Schmp. 188° , bestehende Pulver wurde dann abgesaugt und das Filtrat 4-mal mit Äther ausgeschüttelt, wonach die ätherische Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und der Äther bei einer 60° nicht überschreitenden Temperatur abdestilliert wurde. Als Rückstand wurde dabei ein Öl erhalten, das bald zu einer weißen Krystallmasse erstarrte, die 10 g wog und beim Umkrystallisieren aus Ameisensäure eine Dibrom-säure vom Schmp. $138-139^{\circ}$ ergab.

Die rohe Dibrom-säure vom Schmp. 188° wurde auch aus Ameisensäure umkrystallisiert, wonach sie bei $191-193^{\circ}$ nach Sinterung von etwa 185° ab schmolz. Von diesem Präparat wurden 2.0 g in 20 ccm Wasser gelöst bzw. aufgeschlämmt und mit 0.8 g *l*-Phenäthylamin versetzt, wobei sich, ehe noch alle Säure verschwunden war, ein weißes Salz auszuschcheiden begann.

¹⁰⁾ nach J. M. Lovén, J. pr. [2] 72, 307 [1905], hergestellt.

¹¹⁾ Von Zeit zu Zeit wurde das Rührwerk abgestellt und entstandene Klumpen mit dem Glasstab zerdrückt.

Das Gemisch wurde daher gelinde erwärmt, bis eine klare Lösung entstanden war, und da diese Lösung beim Erkalten homogen blieb, wurde ein Tropfen davon mit dem Glasstab auf einem Uhrglas gerieben, bis sich ein krystallinisches Pulver abgeschieden hatte, wonach die Hauptportion damit geimpft wurde. Am folgenden Tag waren 0.5 g zu einer lockeren Kruste vereinigten Kryställchen ausgeschieden, welche bei 97–99° schmolzen und nach Zersetzung mit Salzsäure, Aufnehmen der freigemachten Säure in Äther und freiwilligem Verdunsten des Äthers ein Produkt ergaben, das bei 191–192° schmolz, und von welcher 0.25 g in 10 ccm absol. Alkohol kein wahrnehmbares Drehungsvermögen zeigten. Es wurde also die hochschmelzende Säure in unveränderter Form zurückgewonnen. Die Mutterlauge des Phenäthylamin-Salzes gab mit Silbernitrat eine kräftige Fällung von Bromsilber und wurde daher nicht weiter untersucht.

Andererseits wurden 8.5 g der Dibrom-säure vom Schmp. 138–139° mit 3.4 g *l*-Phenäthylamin und 80 ccm Wasser verrührt, wobei teils Lösung, teils eine teigige Masse entstand. Bei mechanischer Bearbeitung wurde die Masse allmählich krystallinisch, und gleichzeitig schied sich eine voluminöse Masse von mikroskopischen, zu Bündeln und Rosetten vereinigten Nadeln oder flachen Prismen aus. Nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Wasser wurden zusammen 5.1 g Salz erhalten, das bei 85–86° schmolz und bei Behandlung mit Salzsäure und Äther und freiwilliger Abdunstung des Äthers 3.3 g einer Säure ergab, die bei etwa 140° schmolz¹²⁾ und für welche $[\alpha]_D = -15.9^\circ$ in absol. Alkohol bei $c = 5$ gefunden wurde¹³⁾.

Das Filtrat des eben beschriebenen Salzes wurde mit Schwefelsäure versetzt und mit Äther extrahiert, wonach beim freiwilligen Abdunsten des Äthers 4.3 g einer Säure erhalten wurde, welche bei 134–139° schmolz und $[\alpha]_D = +11.2^\circ$ in Alkohol wie oben zeigte. Von dieser Säure wurden 4.1 g in 50 ccm gelinde erwärmtem Wasser gelöst und mit 1.6 g *d*-Phenäthylamin versetzt, wobei eine klare Lösung entstand, aus der wie bei der hochschmelzenden Säure oben nach dem Absaugen (Mutterlauge A) 2.0 g Salz als glasklare, flächenreiche Prismen oder Täfelchen gewonnen wurden. Dieses Salz schmolz nach langsamem Erhitzen bei 101–103°, beim schnellen bei 108–110° und gab bei der Analyse in lufttrockener Form:

0.2480 g Stbst.: 7.9 ccm N (17°, 754 mm). — $C_{14}H_{19}O_4NBr_2$. Ber. N 3.3. Gef. N 3.6.

Von diesem Salz wurden 1.3 g mit 10 ccm 2-*n*. Salzsäure behandelt, wobei neue Krystalle ausgeschieden wurden, ehe alles Salz in Lösung gegangen war. Das Gemisch wurde daher gelinde erwärmt, wobei klare Lösung entstand, aus welcher beim Erkalten 0.65 g *d*- α , α' -Dibrom-adipinsäure vom Schmp. 151–153° auskrystallisierten.

0.1563 g Stbst. verbrauchten zur Neutralisation 9.10 ccm 0.1131-*n*. Baryt und ergaben dann nach Erhitzen mit überschüssiger Lauge, Sauermachen mit Salpetersäure und Fälln mit Silbernitrat 0.1930 g Ag Br.

$C_8H_8O_4Br_2$. Ber. Äquiv.-Gew. 152.0, Br 52.61. Gef. Äquiv.-Gew. 151.0, Br 52.55.

0.5100 g Stbst. in absol. Alkohol zu 10.04 ccm: $\alpha_D = +3.37^\circ$; $[\alpha]_D +66.3^\circ$ und $[M]_D +202^\circ$.

¹²⁾ Wo nichts anderes gesagt wird, beziehen sich die Schmelzpunkts-Angaben auf bei schnellem Erhitzen gemachte Beobachtungen. Bei langsamem Erhitzen traten oft verschiedene Komplikationen ein.

¹³⁾ Alle Drehungs-Bestimmungen wurden bei Zimmertemperatur, etwa 18°, ausgeführt.

Aus der Mutterlauge dieser Säure wurden mit Äther 0.35 g einer Säure gewonnen, welche den Schmp. 149–151° und $[\alpha]_D = +52.0^0$ für 0.32 g in 10 ccm absol. Alkohol zeigte.

Die Mutterlauge A des *d*-Phenäthylamin-Salzes oben gab bei der Behandlung mit Salzsäure und Äther 2.0 g einer Säure vom Schmp. 125–130° und $[\alpha]_D = 18.4^0$.

Von der Säure mit $[\alpha]_D = -15.9^0$ wurden 3.15 g mit 30 ccm Wasser und 1.3 g *l*-Phenäthylamin wie oben behandelt, wobei kleine, körnige Aggregate und einige größere, dem *d, d*-Salz ähnelnden Krystalle abgeschieden wurden. Ein Paar dieser Krystalle wurden mechanisch herausgelesen und zeigten den Schmp. 104–105°, während die Hauptportion des ausgeschiedenen Salzes, die 1.3 g wog, bei 95–96° schmolz. Daraus wurden in gewöhnlicher Weise 0.8 g einer Säure isoliert, welche bei 144–145° schmolz und $[\alpha]_D = -31.2^0$ zeigte. Aus der Mutterlauge dieses Salzes endlich wurde ein stark klebriges Säure-Gemisch gewonnen, das nicht weiter verarbeitet wurde.

Von der Säure mit $[\alpha]_D = -18.4^0$ wurden 1.75 g genommen und zusammen mit 0.75 g von der anderen mit $[\alpha]_D = -31.2^0$ in 25 ccm Wasser mit 1.0 g *l*-Phenäthylamin in Salz übergeführt, wobei 1.2 g Prismen oder Täfelchen vom Schmp. 108–109° erhalten wurden. Wie bei dem *d, d*-Salz oben wurden daraus direkt 0.5 g *l*- α, α' -Dibrom-adipinsäure vom Schmp. 151–153° und Äquiv.-Gew. 152.5 gewonnen.

0.4440 g Subst. in absol. Alkohol zu 10.04 ccm: $\alpha_D = -2.88^0$; $[\alpha]_D = -65.1^0$ und $[M]_D = -198^0$.

Die Mutterlauge der *l*-Säure gab bei der Extraktion mit Äther 0.25 g einer Säure vom Schmp. 147–149° und $[\alpha]_D = -55.7^0$ für 0.24 g in 10 ccm absol. Alkohol, und aus der Mutterlauge des letzten *l, l*-Salzes wurde eine klebrige Masse von freien Säuren erhalten, welche nach dem Trocknen auf unglaciertem Porzellan bei etwa 135° schmolz, das Äquiv.-Gew. 140 ergab und $[\alpha]_D = +5.2^0$ zeigte.

Von der Dibrom-adipinsäure mit $[\alpha]_D = -65.1^0$ wurden 0.1818 g zusammen mit 0.1785 g der Säure mit $[\alpha]_D = +66.3^0$ in wenig Äther aufgelöst, wonach bei freiwilliger Abdunstung des Äthers eine *racem* α, α' -Dibrom-adipinsäure als weiße, grobkrystallinische Masse vom Schmp. 143–144° erhalten wurde.

0.1707 g Subst. bei der Klason-Verbrennung: 0.2106 g AgBr.

$C_6H_8O_4Br_2$. Ber. Br 52.61. Gef. Br 52.50.

Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, im Juni 1925.