

## Spaltung mit Phenylhydrazin.

Ein Gemisch von 0.65 g II (2 M. M.), 90 ccm Wasser und 0.65 g Phenylhydrazin (6 M. M.) wurden 5 Std. im  $H_2$ -Strom unter Rückfluß gekocht, wobei zunächst klare Lösung eintrat. Das dabei entwickelte Ammoniak neutralisierte 2.9 ccm der vorgelegten  $n/_{10}$ -HCl, doch war auch etwas Anilin mit übergegangen. Während des Kochens fiel ein gelber flockiger Niederschlag aus, der heiß abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen wurde. Aus dem Filtrat schieden sich in der Kälte noch große Mengen Ausgangsmaterial aus. Der gelbe Niederschlag lieferte nach Umkrystallisieren aus Alkohol 14 mg orangefarbene Nadeln vom Schmp.  $176^{\circ}$ , die sich auf Grund der Analyse als das Phenylhydrazon III erwiesen.

4.349 mg Sbst.: 12.355 mg  $CO_2$ , 1.940 mg  $H_2O$ . — 2.370 mg Sbst.: 0.361 ccm N (26.5°, 750 mm).

$C_{21}H_{16}N_4$  (324.2). Ber. C 77.73, H 4.98, N 17.29. Gef. C 77.50, H 4.99, N 17.13.

Die Substanz zeigte die charakteristische Farbreaktion der Chinoxalinaldehyd-phenylhydrazone; sie löste sich in konz.  $H_2SO_4$  mit leuchtend smaragdgrüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Mischfarben in violettstichiges Rot überging.

## 5. Julius v. Braun† und Ferdinand Meyer: Synthese der $\alpha$ -Brom-adipinsäure.

[Aus d. Laborat. v. J. v. Braun, Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. November 1940.)

So einfach die Dibromierung der Paraffindicarbonsäuren  $CO_2H \cdot (CH_2)_n \cdot CO_2H$  in den den beiden Carboxylgruppen benachbarten Stellungen ist, so ungemain schwierig erweist es sich, die Bromierung nur auf das eine Ende des Moleküls zu beschränken<sup>1)</sup>. Die Folge davon ist, daß die einfach gebromten Derivate der Dicarbonsäuren bis jetzt teils noch ganz unbekannt, teils<sup>2)</sup> nicht in einwandfrei reiner Form erhalten worden sind.

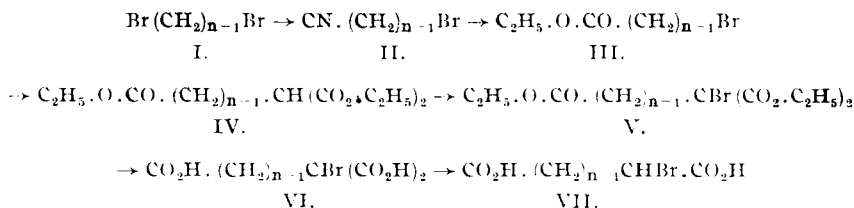
Der Wunsch, sie in verhältnismäßig einfacher Weise zu gewinnen, trat uns bei orientierenden Versuchen entgegen, aus denen ihre Verwendbarkeit für verschiedene synthetische Zwecke hervorging, und bei einiger Überlegung bot sich uns der folgende Weg dar, der voraussichtlich zum Ziele führen sollte. Wir sagten uns, daß, während eine einseitige Bromierung bei der Gleichheit der zwei Molekülenden einer Dicarbonsäure  $CO_2H \cdot (CH_2)_n \cdot CO_2H$  in glatter Weise kaum durchführbar erscheint, sie sich sicher glatt bei einer Tricarbonsäure  $CO_2H \cdot (CH_2)_{n-1} \cdot CH(CO_2H)_2$ , und zwar zu  $CO_2H \cdot (CH_2)_{n-1} \cdot CBr(CO_2H)_2$  würde durchführen lassen, und daß auch die nachträgliche Decarboxylierung zu  $CO_2H \cdot (CH_2)_{n-1} \cdot CHBr \cdot CO_2H$  kaum präparative Schwierigkeiten bieten dürfte.

Für Tricarbonsäuren der oben erwähnten Formel steht aber ein bequemer Zugang auf einem Wege offen, der die am Ende der Kette gebromten Fett-

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. die Versuche von Hell u. Rempel, B. 18, 813 [1885], über die  $\alpha$ -Bromkorsäure.

<sup>2)</sup> Z. B. soweit es sich um die unten beschriebene  $\alpha$ -Brom-adipinsäure handelt.

säuren berührt, und deren Synthese wiederum läßt sich ja in verschiedener Weise, z. B. aus Oxysäuren, Lactonen oder mit Hilfe der heute in großer Mannigfaltigkeit zugänglichen  $\omega, \omega'$ -Dibrom-paraffine bewerkstelligen.



Zur Prüfung der Verhältnisse wählten wir die Synthese der  $\alpha$ -Brom-adipinsäure und stellten fest, daß sie noch einfacher durchführbar ist, als wir gedacht hatten: denn schon im Tricarbonsäureester IV ( $n-1=3$ ) ist der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der Gruppen  $-\text{CH}<$  und  $-\text{CH}_2-$  gegen Brom so groß, daß unter richtig gewählten Bedingungen nur die erstere davon angegriffen wird, und die weiteren Etappen führten uns leicht zur einwandfrei reinen  $\alpha$ -Brom-adipinsäure. Ihre Reindarstellung aus Adipinsäure und Brom konnten wir im Gegensatz hierzu nicht durchführen, und wir neigen zu der Ansicht, daß die auf diesem Wege schon vor längerer Zeit von Gay-Lussac und Gal<sup>3)</sup> und später von Ince<sup>4)</sup> erhaltenenen Präparate gar keine einheitliche Brom-adipinsäure waren.

Wir zweifeln nicht daran, daß es mit Hilfe von Tetra-, Penta-, Hexa- usw. methylen-dibromid als Komponente I (alle diese Dibromide sind ja heute bis zu den recht hochmolekularen hinauf leicht zugänglich) unschwer gelingen wird, auch die Homologen der  $\alpha$ -Brom-adipinsäure in reiner Form zugänglich zu machen.

### Beschreibung der Versuche.

Den  $\gamma$ -Brombuttersäureester stellten wir teils aus  $\gamma$ -Butyrolacton, teils aus Trimethylenbromid über das Nitril  $\text{Br}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CN}$  und die  $\gamma$ -Brombuttersäure her. Setzt man ihn in ätherischer Lösung mit Na-Malonester um, so erhält man beim Fraktionieren des Reaktionsproduktes nach einem kleinen Vorlauf bei 172—174° (13 mm) in 61% Ausbeute den bereits bekannten Äthylester der Butan- $\alpha, \alpha, \delta$ -tricarbonsäure IV ( $n-1=3$ ) und als kleinen Nachlauf ein farbloses Öl vom Sdp.<sub>13</sub> 200—204°, in dem der Tetracarbonsäureester  $(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}[(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$  vorzuliegen scheint.

Beim Zutropfen von Brom (1 Mol.) setzt sich der Triester damit schnell um unter Erwärmung, so daß bei Verarbeitung größerer Mengen etwas gekühlt werden muß. Das Reaktionsprodukt siedet ohne nennenswerten Vorlauf und Rückstand farblos unter 12 mm bei 186°.

34.4 mg Sbst.: 18.5 mg AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Br}$ . Ber. Br 22.64. Gef. Br 22.90.

In rauchendem Bromwasserstoff (etwa 4-faches Volumen) löst sich der gebromte Ester klar auf. Erwärmt man im Rohr auf 75—80°, so trübt sich die Flüssigkeit und scheidet allmählich ein oben aufschwimmendes Öl ab. Man

<sup>3)</sup> A. 155, 250 [1870].

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 67, 159 [1895].

unterbricht das Erwärmen nach 1 Stde. (bei längerem Erwärmen machen sich neben der Verseifung sekundäre Zersetzungserscheinungen bemerkbar), gießt in kaltes Wasser, äthert das in kleiner Menge ungelöst gebliebene hellgelbe Öl aus und dampft die saure Flüssigkeit im Vak. bei 50—60° ein. Der feste, farblose Rückstand stellt im wesentlichen die gebromte Tricarbonsäure VI dar, enthält aber kleine Mengen der durch Hydrolyse entstandenen Oxysäure und weist daher in der Regel einen etwas zu geringen Bromgehalt auf (26% bis 28% Br statt 29.74% Br). Sie schmilzt je nach den Umständen etwas verschieden (135—148°). Die Decarboxylierung zur Brom-adipinsäure muß vorsichtig vorgenommen werden. Beim Destillieren, auch im Hochvakuum, geht nach vorangegangener Gasentwicklung bei 190—200° unter 0.3 mm ein hellgelber alsbald erstarrender Stoff über, der relativ einheitlich (108—111°) schmilzt, sich aber als Gemisch von nur wenig Brom-adipinsäure mit Teilen der aus ihr durch HBr-Austritt gebildeten ungesättigten Säure erweist. Zum Ziel kommt man, wenn man die Brom-malonsäure im Metallbad nur kurz bis fast zur Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung auf 145° (nicht höher) erhitzt und schnell abkühlt. Die feste Masse stellt ein Gemisch der gebromten Adipinsäure mit kleinen Mengen der unzersetzten Malonsäure dar und kann von ihr leicht dank der geringeren Löslichkeit in Wasser abgetrennt werden, so daß es zweckmäßig erscheint, die Decarboxylierung nicht ganz bis zu Ende zu führen. Man zerreibt mit wenig kaltem Wasser und saugt scharf ab, wobei die Brom-adipinsäure farblos und analysenrein vom Schmp. 126° gewonnen wird. Ausb. 70%.

35.0 mg Sbst.: 39.2 mg CO<sub>2</sub>, 12.5 mg H<sub>2</sub>O. — 33.7 mg Sbst.: 27.9 mg AgBr.  
C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. C 32.00, H 4.00, Br 35.56. Gef. C 32.40, H 4.23, Br 35.22.

Durch Erwärmen mit Wasser wird das Brom leicht hydrolytisch entfernt. Mit Äthylalkohol und HBr-Gas findet quantitative Veresterung zum Äthylester statt, der unter 0.6 mm bei 138° vom ersten bis zum letzten Tropfen farblos übergeht, so gut wie geruchlos ist, jedoch in der erwarteten Weise etwas die Schleimhäute der Augen reizt. Er läßt sich, wie wir an einem orientierenden Versuch fanden, ähnlich dem Bromessigester und seinen Homologen mit Zink umsetzen.

33.8 mg Sbst.: 22.5 mg AgBr.  
C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. Br 28.47. Gef. Br 28.37.

Die von Gay-Lussac und Gal bzw. von Ince durchgeführte Bromierung der Adipinsäure (mit 1 Mol. bzw. 2 Mol. Brom) wurde bei 160° im Rohr durchgeführt, dann wurde die unveränderte Adipinsäure mit Äther abgeschieden und aus der Ätherlösung die Brom-adipinsäure durch Krystallisation gewonnen. Schmp. 131°. Bei der Nachprüfung dieser Arbeitsweise stellten wir fest, daß man bei der Behandlung mit Äther bei Anwendung von 1 Mol. Brom bis zu 30%, von 2 Mol. Brom bis zu 20% Adipinsäure zurückhalten kann. Verestert man die im Äther enthaltenen Säuren, so destilliert das Gemisch der Ester in beiden Fällen kontinuierlich von etwa 140° bis über 190° (15 mm), wobei natürlich bei Anwendung von 2 Mol. Brom der höchst-siedende Teil ( $\alpha$ . $\alpha'$ -Dibrom-adipinsäureester) umfangreicher ist. Es gelang uns weder aus dem ätherlöslichen Säuregemisch durch Krystallisation die reine Brom-adipinsäure noch aus dem Estergemisch durch fraktionierte Destillation ihren reinen Ester zu fassen.