

a) 1 g der Base wurde mit einer gesättigten Lösung von Chromtrioxyd in Eisessig mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht, bis auf weiteres Hinzufügen von festem Chromtrioxyd auch nach längerer Zeit kein Farbumschlag mehr eintrat. Zur Aufarbeitung wurde das überschüss. Chromtrioxyd durch Ameisensäure zerstört, der nach Abdampfen des Eisessigs verbliebene Rückstand mit 2*n* HCl aufgenommen und die salzsaure Lösung im Extraktor mit Äther extrahiert. Als Eindampfrückstand des Ätherextraktes hinterblieb Isophthalsäure, die auf Grund ihres Schmp. (335°) und ihres Äquiv.-Gew. von 84.2 (ber. 83.1) bei der Titration mit n_{10} NaOH identifiziert werden konnte.

b) ω -Amino-*m*-xylol, dessen Darstellung durch Reduktion von *m*-Tolunitril mit Lithiumaluminiumhydrid wesentlich vereinfacht werden konnte, wurde zunächst mittels *p*-Toluolsulfochlorids in Pyridin in das *N*-Tosylderivat übergeführt, das nach Umkristallisieren aus Petroläther bei 71° schmolz:



Zur Methylierung wurde dieses *p*-Toluolsulfamid in 2*n* NaOH gelöst und mit überschüss. Dimethylsulfat mehrere Stunden geschüttelt, bis sich das in Natronlauge unlösliche Methylierungsprodukt als Bodenkörper abschied. Nach kurzem Erwärmen des Reaktionsgemisches zur Zerstörung evtl. noch nicht umgesetzten Dimethylsulfats und Umkristallisieren aus Petroläther schmolz die Substanz bei 81° und zeigte in Mischung mit dem in Versuch 12 beschriebenen Präparat keine Schmp.-Erniedrigung.

61. Wilhelm Treibs und Horst Walther: Synthesen mit Dicarbonsäuren, X. Mitteil.¹⁾: Über ionische und radikalische Chlorierung von Adipinsäure²⁾

[Aus dem Institut für organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig]

(Eingegangen am 3. Januar 1955)

Durch Chlorieren der Adipinsäure in Form ihres Dichlorids oder Diesters unter ionischen bzw. radikalischen Bedingungen wurden zwei α, α' -Dichlor-adipinsäuren, eine β, β' -Dichlor-adipinsäure, $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -Tetrachlor-adipinsäuren und eine Hexachlor-adipinsäure erhalten. Die Konstitution einiger Säuren und die günstigsten Bedingungen ihrer Darstellung wurden ermittelt.

W. Treibs und O. Holbe³⁾ hatten Adipinsäure durch jodkatalysierte Chlorierung unter gleichzeitiger Belichtung in ein α -Mono- und ein α, α' -Dichlor-Substitutionsprodukt übergeführt.

Substituierende Chlorierung organischer Carbonsäuren und ihrer Derivate kann nach zwei Reaktionsmechanismen erfolgen⁴⁾:

α) Infolge der induktiven Wirkung der Carboxygruppe auf die benachbarte CH_2 -Gruppe tritt elektrophile Substitution (S_E -Mechanismus) in α -Stellung ein. Polarisierende Katalysatoren begünstigen die Reaktion.

β) Bei Abwesenheit polarisierender Katalysatoren und Bestrahlung mit Licht (bes. UV-Licht) erfolgt radikalische Substitution (S_R -Mechanismus). Die Substitutionswahrscheinlichkeit ist statistisch über alle gleichartigen Bindungen verteilt⁵⁾. Radikalische Chlorierung ist nach M. S. Kharasch⁶⁾ auch mittels Sulfurylchlorids unter Zusatz von Benzoylperoxyd möglich.

¹⁾ IX. Mitteil.: C. Iwanoff, Chem. Ber. 87, 1600 [1954].

²⁾ Dissertat. H. Walther, Leipzig 1954.

³⁾ Chem. Ber. 85, 608 [1952].

⁴⁾ B. Eistert, Chemismus und Konstitution, Bd. 1, S. 321, Verlag F. Enke, Stuttgart (1948).

⁵⁾ A. Michael u. W. W. Garner, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 4046 [1901].

⁶⁾ M. S. Kharasch u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 62, 925 [1940].

Da W. Treibs und O. Holbe unter den obigen Bedingungen bei einer Rohausbeute von 97 % maximal nur 64 % an reiner α,α' -Dichlor-adipinsäure isolieren konnten, suchten wir nach weiteren definierten Chlorierungsprodukten. Sowohl beim Belichten mit einer 200-Wattlampe wie mit UV-Licht in Gegenwart von Jod wurden bis 2.5 Cl je Mol. aufgenommen. Wurde der Versuch bei 2.0 Cl je Mol. abgebrochen, so konnte nach Überführung des Reaktionsproduktes in die Methylester eine innerhalb 8–10° übergehende Hauptfraktion abgeschieden werden, die bis zu 30 % zu Kristallen vom Schmp. 50–57° erstarrte. Während sich dieses Estergemisch durch Umkristallisieren nicht weiter reinigen ließ, gelang die Trennung der freien Säuren auf Grund ihrer verschiedenen Wasserlöslichkeit leicht in die schwerlösliche α,α' -Dichlor-adipinsäure vom Schmp. 186° (I) (Dimethylester Schmp. 45°, Diamid Schmp. 211°) und in ein leicht lösliches Isomeres (II) vom Schmp. 145° (Dimethylester Schmp. 61.5°, Diamid Schmp. 218°). Zur Konstitutionsermittlung der Säuren I und II diente die von H. H. Guest⁷⁾ bei isomeren chlorierten Monocarbonsäuren erfolgreich benutzte Umsetzung mit Natriumacetat und Eisessig, wobei α -chlorierte Säuren ausschließlich in α -Acetoxy-Verbindungen, β -chlorierte unter Chlorwasserstoff-Abspaltung in α,β -ungesättigte Säuren übergeführt werden.

Die Dimethylester beider Dichloradipinsäuren I und II ergaben hierbei denselben Dimethylester der α,α' -Diacetoxy-adipinsäure vom Schmp. 128°. I muß also eine höher- und II eine niedrigerschmelzende α,α' -Dichloradipinsäure sein. Die gleiche Abwandlung hatten bereits H. Stephen und Ch. Weizmann⁸⁾ an α,α' -Dibrom-adipinsäure durchgeführt. Inzwischen konnten W. Treibs und H. Fiedler⁹⁾ durch optische Spaltungsversuche mittels Brucins nachweisen, daß die höherschmelzende Dichlorsäure I die unspaltbare *meso*-Form, die niedrigerschmelzende II die spaltbare *racem*-Form ist.

Während sich beide Säuren I und II des kristallisierten Methylesteranteils in Benzol kaum lösten, konnte aus dem Säuregemisch des flüssigen Methylesteranteils in stark wechselnder Ausbeute von 10–65 % eine benzollösliche dritte Dichloradipinsäure III vom Schmp. 126° herausgearbeitet werden (Diamid Schmp. 202°). Aus ihrem flüssigen Methylester wurde mit Natriumacetat in Eisessig *trans,trans*-Muconsäure-dimethylester vom Schmp. 164° erhalten. Die benzollösliche Säure III muß also β,β' -Dichlor-adipinsäure sein.

Wir untersuchten nun, inwieweit sich die beschriebenen Versuchsergebnisse durch Variation der Reaktionsbedingungen beeinflussen lassen. Bei Ausschluß von Licht und Zusatz von Eisen(III)-chlorid⁴⁾ (oder Jod) als polarisierender Katalysator wurde nach Aufnahme von 2 Cl je Mol. 50–55 (69) % Dichloresther isoliert, der zu 43–45 % aus festem α,α' -Dichlor-adipinsäureester bestand.

Dagegen war bei Ausschluß polarisierender Katalysatoren und Bestrahlung mit UV-Licht unter wesentlich stärkerer Reaktion die maximale Chlorauf-

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 69, 300 [1947].

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 103, 269 [1913].

⁹⁾ H. Fiedler, Diplomarb., Leipzig 1953.

nahme weit größer als bei allen vorangegangenen Versuchen und erreichte fast 5 Cl je Molekül. Wurde der Versuch nach Aufnahme von 2 Cl je Mol. abgebrochen, so erhielten wir bis zu 90 % β,β' -Dichlor-adipinsäure (III).

M. S. Kharasch hatte bei der über Radikale¹⁰⁾ verlaufenden Chlorierung mittels Sulfurylchlorids unter Zusatz von Benzoylperoxyd bei niederen Monocarbonsäuren⁶⁾, z. B. von *n*-Buttersäure, eine noch stärkere Substitution der carboxylfernen CH_2 -Gruppen als bei Lichteinwirkung festgestellt. Während Glutarsäure¹¹⁾ dieser Abwandlung glatt zugänglich war, reagierte Adipinsäure infolge Unlöslichkeit in Sulfurylchlorid nicht, wohl aber ihr Dichlorid. Bei Anwendung molarer Mengen beider Reaktionspartner konnten wir bisher ein definiertes Monochlorderivat nicht isolieren. Ein Sulfurylchlorid-Überschuß erzeugte ein Dichlorderivatgemisch, das durch Verestern, Fraktionieren und Verseifen bis zu 15 % an α,α' - und zu 85 % und mehr an β,β' -Dichlor-adipinsäure ergab.

α,α' -Dichlor-adipinsäure entsteht also vorzugsweise bei der ionischen, β,β' -Dichlor-adipinsäure bei der radikalischen Chlorierung.

Höherchlorierte Adipinsäuren konnten auf folgenden Wegen dargestellt werden:

1. durch Chlorierung von Adipinsäure-dimethylester mit Jod als Katalysator unter gleichzeitiger Bestrahlung. Während hierbei bei Adipinsäuredichlorid die maximale Chloraufnahme nur wenig über 2 Cl je Mol. hinausgeht, nimmt der Dimethylester über 4 Cl je Mol. auf. Bei sehr starker Chlorbelastung tritt Aufspaltung des Moleküls in Hexachloräthan ein;
2. durch Chlorierung von Adipinsäure-dichlorid unter starker UV-Bestrahlung (Osramlampe 500 H QA, 2 cm Entfernung);
3. durch Nachchlorierung des vorwiegend β -chlorierten Produktes unter Bestrahlung und Zusatz von Jod;
4. durch Nachchlorierung des vorwiegend α -chlorierten Produktes mit Sulfurylchlorid und Peroxyd.

Wurden die Versuche bei einer Chloraufnahme von 4 Cl je Mol. abgebrochen und die Reaktionsprodukte verestert, so schied sich aus der Fraktion 150–160°/0.9 Torr öfters der kristallisierte Methylester einer $\alpha,\alpha',\beta,\beta'$ -Tetrachlor-adipinsäure (IV) vom Schmp. 186° ab, aus dem durch Verseifung mit konz. Salzsäure eine α,α' -Dichlor- β,β' -dioxy-adipinsäure (V) vom Schmp. 301° erhalten wurde. Hier macht sich also die größere Reaktionsfähigkeit der β -ständigen Chloratome bemerkbar. Ob IV mit der in letzter Zeit verschiedentlich¹²⁾ beschriebenen sogen. $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetrachlor-adipinsäure aus Tetrachlorbenzol identisch ist, wurde noch nicht ermittelt.

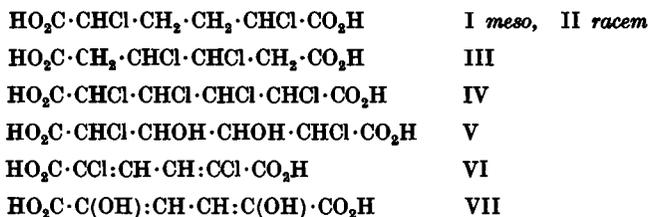
¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 67, 2192 [1939].

¹¹⁾ Vergl. die folgende XI. Mitteil.: W. Treibs u. K. Michaelis, Chem. Ber. 88, 402 [1955].

¹²⁾ Amer. Pat. 2578656 v. 31. 8. 1950; C. 1953, 1557; J. Klossa, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 23, 294 [1953].

Die Feststellung von H. H. Guest⁷⁾ an chlorierten Monocarbonsäureestern (siehe oben), daß β -ständige Cl-Atome schneller als α -ständige abgespalten werden, bestätigte sich auch an den flüssigen Tetrachlorestergemischen der Chlorierungsarten 1 bis 4. Nach 5stdg. Einwirkung von Natriumacetat und Eisessig wurde der Dimethylester der α, α' -Dichlor-muconsäure (VI) isoliert, den schon H. Rupe¹³⁾ auf anderem Wege erhalten hatte, womit die Konstitution der Säuren als $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -Tetrachlor-adipinsäuren bewiesen ist. Längere Einwirkung von Natriumacetat und Eisessig (20 Stdn.) ergab daneben, statt des erwarteten Diacetoxy-muconsäureesters, den Dimethylester der α, α' -Dioxy-muconsäure (VII) vom Schmp. 72.5°, dessen Beziehung zu dem isomeren Ester von F. Wille¹⁴⁾ vom Schmp. 169–170° noch zu klären ist.

Unter den Bildungsbedingungen für höherchlorierte Adipinsäuren 2. und 3. wurde außerdem der Dimethylester einer noch nicht näher untersuchten Hexachloradipinsäure vom Schmp. 153–155° erhalten.



Für die großzügige Bereitstellung der Mittel, die diese Arbeit ermöglichten, ist der eine von uns (H. Walther) dem Leuna-Werk zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die Chlorierungen wurden in einer Quarzapparatur vorgenommen. Das Chlor wurde fein verteilt mittels einer Fritte am Gefäßboden eingeführt. Bei Belichtung wurde die Lichtquelle in 2 bis 5 cm Entfernung angebracht. Das Chlorierungsprodukt wurde durch Eingießen in das doppelte Volumen Methanol verestert, nach eintägigem Stehenlassen wie üblich aufgearbeitet und i. Vak. fraktioniert.

Dichloradipinsäuren

a) durch Chlorierung mit Katalysator und Belichtung: 2 Mol Adipinsäuredichlorid, nach T. Lieser¹⁵⁾ dargestellt, wurden undestilliert unter Zusatz von 1.5 g Jod je Mol und Bestrahlung mit einer Osram-Lampe von 500 HQA (ca. 95 W) oder einer normalen 200-W-Lampe bei 100° mit Chlor behandelt. Nach 12 bzw. 9 Stdn. betrug die Aufnahme 2 Cl je Mol., nach 24 bzw. 45 Stdn. war die Reaktion nach Aufnahme von 2.43 bzw. 2.93 Cl je Mol. beendet.

Aus einem nach Aufnahme von 2 Cl je Mol. abgebrochenen Ansatz aus 92 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Säuredichlorid wurden 84.2 g (70% d. Th.) Dichloradipinsäure-dimethylester vom Sdp.₈ 162–168° (n_D^{20} 1.4705) herausfraktioniert.



¹³⁾ Liebigs Ann. Chem. 256, 8 [1890].

¹⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 538, 237 [1939].

¹⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 548, 243 [1942].

Bei 0° schieden sich nach einigen Stunden 28 g (33%) krist. Ester vom Schmp. 58.5° ab, woraus durch 1stdg. Kochen mit konz. Salzsäure bis zur klaren Lösung nach Erkalten 25 g Säure erhalten und auf Ton abgestrichen wurden. Benzollösliche Säuren waren nicht nachweisbar.

Aus der verseiften Mutterlauge des krist. Esters (18 g) wurden nach dem Ansäuern die leicht in Wasser löslichen Säuren (16 g) ausgeäthert und in 13.2 g benzollösliche Anteile vom Schmp. 122° und 2.8 g benzolunlösliche vom Schmp. 167° getrennt.

Durch wiederholte fraktionierte Kristallisation wurden schließlich folgende drei Dichloradipinsäuren erhalten:

1. die hochschmelzende benzolunlösliche Säure I, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 186° schmolz.

$C_6H_8O_4Cl_2$ (215.0) Ber. C 33.51 H 3.75 Cl 32.97

Gef. C 34.02 H 3.65 Cl 32.73 Mol.-Gew. 215.0¹⁶⁾

2. die niedrighschmelzende benzolunlösliche Säure II, die nach mehrmaligem Ausfrieren der zuvor getrockneten Substanz aus Essigester-Methanol bei 145° schmolz.

$C_6H_8O_4Cl_2$ (215.0) Ber. C 33.51 H 3.75 Cl 32.95

Gef. C 33.94 H 3.82 Cl 33.09 Mol.-Gew. 215.1¹⁶⁾

3. die benzollösliche Säure III, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol und anschließendem Ausfrieren aus Essigester-Methanol bei 125° schmolz.

$C_6H_8O_4Cl_2$ (215.0) Ber. C 33.51 H 3.75 Cl 32.97

Gef. C 33.15 H 3.67 Cl 33.02 Mol.-Gew. 214.98¹⁶⁾

Die krist. Dimethylester von I und II wurden aus Cyclohexan oder Dioxan, die Diamide von I, II und III aus heißem Wasser umkristallisiert:

	I	II	III
Dimethylester Schmp.	45°	61.5°	Sdp. ₇₆₀ 291°
n_D^{20}	1.4492	1.4487	1.4522 (n_D^{20} 1.4727)
Diamid Schmp.	211°	218°	202°

Umsetzung der 3 Ester der Dichlorsäuren I, II und III mit Natriumacetat und Eisessig⁷⁾

Das Gemisch von 7 g Dimethylester der benzollöslichen Säure III, 15 g wasserfreiem Natriumacetat und 75 ccm Eisessig wurde 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Eisessigs i. Vak. wurde das fast trockene Produkt mit Wasser versetzt und mehrmals ausgeäthert. Aus dem teilweise krist. Ätherrückstand und durch fraktionierte Destillation der Mutterlauge wurden 3.3 g *trans,trans*-Muconsäure-dimethylester gewonnen, der nach 2maligem Umkristallisieren aus Methanol bei 164° schmolz.

$C_8H_{10}O_4$ (170.2) Ber. C 56.46 H 5.92 Gef. C 56.41 H 6.15

Die Dimethylester der beiden Säuren I und II reagierten bedeutend langsamer. Auch nach 20stdg. Erhitzen war nur ein geringer Teil zum gleichen krist. Dimethylester der Diacetoxiadipinsäure vom Schmp. 128° (aus Methanol) umgesetzt.

$C_{12}H_{18}O_8$ (290.3) Ber. C 49.65 H 6.25 Gef. C 49.72 H 6.25

b) durch Chlorierung unter Zusatz von Eisen(III)-chlorid oder Jod

92 g ($1/2$ Mol) Adipinsäure-dichlorid nahmen im Dunkeln unter Zusatz von 2.5 g Eisen(III)-chlorid, subl. (oder 1 g Jod), bei 80° in anfangs exothermer Reaktion in 17 Stdn. 2 Cl je Mol. auf. Durch Verestern und fraktionierte Destillation wurden 55 (69%) Dichloradipinsäure-ester vom Sdp._{0.6} 122–128° (n_D^{20} 1.4747) erhalten, aus denen sich beim Abkühlen und Animpfen 43% fester α, α' -Dichlorester abschied.

c) durch Chlorierung des Dichlorids unter Belichtung

Wurden 92 g ($1/2$ Mol) Adipinsäure-dichlorid unter Bestrahlung mit einer Osram-500-HQA-Lampe in 2 cm Entfernung 10 Stdn. bis zur Aufnahme von 2 Cl mit Chlor behandelt, so siedete die Hauptfraktion an Dichloradipinsäure-dimethylester von 108 bis 112°/0.6 Torr; n_D^{20} 1.4723 (Ausb. 61% d.Th.). Die daraus gewonnene Säure war zu 94% benzollöslich, also β, β -Dichlor-adipinsäure (III).

¹⁶⁾ Titration mit n_{10} NaOH (Indikator Phenolphthalein).

d) durch Chlorierung mittels Sulfurylchlorids

Die Mischung von 183 g (1 Mol) Adipinsäure-dichlorid und 600 ccm dest. Sulfurylchlorid wurde unter Zusatz von 4 mal 1 g Benzoylperoxyd im Dunkeln 36 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des überschüss. Sulfurylchlorids bei 100° i. Vak. der Wasserstrahlpumpe wurde das Reaktionsprodukt in Methanol gegossen. Aus 212 g rohem Ester wurden durch Fraktionieren 187 g (77% d. Th.) einer Dichloradipinsäure-ester-Fraktion vom Sdp._{1,2} 123–128° (n_D^{20} 1.4739) erhalten, aus der sich 11.5 g fester α, α' -Dichlorester abschied. Aus der Mutterlauge der Kristalle wurden durch Verseifung wie oben 60 bis 90% benzollösliche β, β' -Dichlor-adipinsäure herausgearbeitet.

Das Peroxyd erschien im Destillationsvorlauf als Benzoesäure-methylester. Es ist also Zerfall in Perbenzoyl-Radikale $C_6H_5\text{-COO}\cdot$ anzunehmen^{10,17}).

Tetrachloradipinsäuren

a) durch Chlorierung von Adipinsäure-dichlorid unter UV-Bestrahlung

92 g ($1/2$ Mol) Adipinsäure-dichlorid nahmen bei Bestrahlung mit einer Osram-500-HQA-Lampe in 2 cm Entfernung in stark exothermer Reaktion, wobei die Temperatur durch Regulieren der Chlorzufuhr auf 100° gehalten wurde, insgesamt nach 24 Stdn. 66.5, nach 46 Stdn. 79.8 und nach 52 Stdn. 81.9 g Chlor (4.62 Cl je Mol.) auf. Nach dem Verestern schieden sich bis zu 20% Kristalle des Hexachloresters (siehe unten) ab.

b) durch Chlorierung von Adipinsäureester unter Belichtung und Jodzusatz

174 g (1 Mol) Adipinsäure-dimethylester nahmen bei Bestrahlung mit der UV-Lampe bei 100° unter Zusatz von 1.5 g Jod in 41 Stdn. 4.37 Cl je Mol. auf, worauf starke Abscheidung von Hexachloräthan in orangegelben Schuppen stattfand.

c) durch Nachchlorierung des vorwiegend β -chlorierten Adipinsäure-dichlorids

Das durch 39stdg. Kochen von $1/2$ Mol Dichlorid, 300 ccm Sulfurylchlorid und 3 mal 1 g Benzoylperoxyd im Dunkeln erhaltene Chlorierungsprodukt nahm nach Abdestillieren des Sulfurylchlorid-Überschusses unter UV-Belichtung in 48 Stdn. 32.3 g Chlor auf. Nach dem Verestern schieden sich Hexachlorester (siehe unten) aus.

d) durch Nachchlorierung des vorwiegend α -chlorierten Dichlorids mit Sulfurylchlorid

Adipinsäure-dichlorid wurde nach Aufnahme von 2 Cl in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid oder Jod mittels eines Sulfurylchlorid-Überschusses und Peroxyds weiterchloriert. Jedoch ist präparativ der umgekehrte Weg c) vorteilhafter, da das Reaktionsprodukt dann in engeren Grenzen siedet.

Nach Absaugen des Hexachloresters (a und c) wurde die Tetrachlorester-Fraktion aus den flüssigen Anteilen herausfraktioniert (46 bis 65% d. Th.); Sdp._{1,2} 155–166°; n_D^{20} 1.5122. $C_8H_{10}O_4Cl_4$ (312.0) Ber. Cl 45.56 Gef. Cl 45.47, 45.07

Die Fraktion erstarrte, besonders bei Chlorierungsmethode c), teilweise. Die abgelaugten, aus Methanol umgelösten Kristalle des Dimethylesters der $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -Tetrachlor-adipinsäure (IV) schmolzen bei 186°.

$C_8H_{10}O_4Cl_4$ (312.0) Ber. C 30.80 H 3.23 Cl 45.56 Gef. C 31.09 H 3.68 Cl 45.30

Durch 10–12stdg. Kochen von IV mit konz. Salzsäure, evtl. unter Erneuerung der Salzsäure, wurde α, α' -Dichlor- β, β' -dioxy-adipinsäure (V) vom Schmp. 301° erhalten.

Die flüssige Tetrachlorester-Fraktion (75 g) ergab bei 20stdg. Sieden mit wasserfreiem Natriumacetat (125 g) und Eisessig (750 ccm) ein Reaktionsprodukt, aus dem der Dimethylester der α, α' -Dichlor-muconsäure (VI) vom Schmp. 155° größtenteils schon vor der Destillation auskristallisierte.

$C_8H_8O_4Cl_2$ (239.0) Ber. C 40.19 H 3.37 Cl 29.66 Gef. C 40.53 H 3.80 Cl 29.78

¹⁷⁾ J. Böeseken u. H. Gelissen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 48, 869 [1924].

Die Destillation der Mutterlauge von VI ergab neben nicht umgesetztem Tetrachloradipinsäureester und weiterem krist. Ester von VI (insges. 15.8 g) vom Sdp._{1.3} 158° als erstarrende Fraktion vom Sdp._{0.9} 110–115° den Dimethylester der α, α' -Dioxy-muconsäure (VII) (4.8 g), der nach 2maligem Umkristallisieren aus Methanol bei 72.5° schmolz.

$C_8H_{10}O_6$ (170.2) Ber. C 47.53 H 4.98 Gef. C 47.03 H 4.51

Durch Verseifung dieses Esters mit heißer verd. Schwefelsäure wurde die α, α' -Dioxy-muconsäure (VII) erhalten, die nach Umkristallisieren aus Essigester bei 271° schmolz.

$C_8H_6O_6$ (174.1) Ber. C 41.39 H 3.47 Gef. C 41.16 H 3.38

Hexachloradipinsäure

Bei den Darstellungsmethoden a) und c) der Tetrachloradipinsäuren schieden sich aus dem rohen Estergemisch bis zu 20% an weißen Kristallen ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 153–155° schmolzen.

$C_8H_2O_4Cl_6$ (380.8) Ber. C 25.04 H 2.62 Cl 55.41

Gef. C 25.39 H 2.20 Cl 56.11 Mol.-Gew. 364 (Dioxan)

Der gleiche Ester kristallisierte auch oftmals aus den hochsiedenden Fraktionen der Chlorierungen a) bis d) aus.

62. Wilhelm Treibs und Karl Michaelis: Synthesen mit Dicarbonsäuren, XI. Mitteil.¹⁾: Über die Chlorierung der Glutarsäure²⁾

[Aus dem Institut für organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig]

(Eingegangen am 3. Januar 1955)

Die aus dem technischen Restsäuregemisch der Cyclohexanol-Oxydation leicht zugängliche Glutarsäure wurde durch Chlorierung unter ionischen bzw. radikalischen Bedingungen in α, α' -Dichlor- bzw. β -Chlor-glutarsäure übergeführt. Die zweckmäßigsten Darstellungsbedingungen beider Säuren wurden ermittelt.

Glutarsäure wurde von uns bequem aus dem reichlich anfallenden Restdicarbonsäure-Gemisch der technischen Adipinsäure-Herstellung (Salpetersäure-Oxydation von Cyclohexanol und verwandter cyclischer Verbindungen) gewonnen, das außer aus Oxalsäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure zu 40–50% aus Glutarsäure besteht. Ihre einfache und wirtschaftliche Herausarbeitung bereitete zunächst große Schwierigkeiten, da sich die hierfür bisher mitgeteilten Verfahren^{3,4,5)} als wenig geeignet erwiesen. Ältere Methoden^{6,7,8)} hatten zur Zerlegung von Alkandicarbonsäure-Gemischen meist Löslichkeits-

¹⁾ X. Mitteil.: W. Treibs u. H. Walther, Chem. Ber. 88, 396 [1955], vorstehend.

²⁾ Aus der Dissertat. K. Michaelis, Leipzig 1954.

³⁾ Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. B 6782 (1943 u. 1951), Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen/Rh. (Erfinder: F. Kögler).

⁴⁾ Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. B 6415 IVd (1943 u. 1952) u. Dtsch. Bundes-Pat. 863 193 (1943), Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen/Rh. (Erfinder: F. Kögler); C. 1953, 3637.

⁵⁾ Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. B 16591 (1952), Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen/Rh.

⁶⁾ E. Böttker, Inauguraldissertat., Leipzig 1891.

⁷⁾ H. Carette, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 101, 1499 [1885].

⁸⁾ L. Bouveault, Bull. Soc. chim. France, Mém. [3] 19, 562 [1898].