

WILHELM TREIBS und GERHARD ZIMMERMANN

Synthesen mit Dicarbonsäuren, XXII¹⁾

ÜBER DIE CHLORIERUNG VON DICARBONSÄURE-DINITRILEN²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 5. März 1957)

Herrn Professor Dr. B. Helferich in Dankbarkeit zum 70. Geburtstag

Durch Chlorieren der ω, ω' -Alkandicarbonsäuren in Form ihrer Dinitrile wurden $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrachlor-dicarbonsäuren erhalten. Die Darstellungsbedingungen wurden untersucht und Konstitutionsermittlungen durchgeführt.

Kürzlich stellten W. TREIBS und W. GERHARDT³⁾ durch jodkatalysierte Druckbromierung im Einschlußrohr $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrabrom- ω, ω' -alkandicarbonsäuren her. Die Synthese einheitlicher Polychlordicarbonsäuren stieß dagegen stets auf Schwierigkeiten, weil sich Chlorierungsreaktionen bei weitem nicht so glatt wie Bromierungen unter ionischen Bedingungen durchführen lassen. Aus der Reihe der Tetrachlordicarbonsäuren bzw. ihrer Derivate wurde durch direkte Chlorierung bisher nur von W. TREIBS und H. WALTHER⁴⁾ der Dimethylester der $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -Tetrachlor-adipinsäure I vom Schmp. 186° dargestellt. Die Schwierigkeit, definierte Tetrachloralkandicarbonsäuren zu erhalten, wächst infolge zunehmender Weiterchlorierung und Isomerenbildung mit der Kettenlänge.

R. OTTO⁵⁾ fand bereits 1860 bei der Einwirkung von Chlor auf Propionitril die bevorzugte Bildung von α, α -Dichlor-propionitril. Für n-Butyronitril wurde, selbst beim Belichten mit UV-Licht, die vornehmliche Entstehung von α, α -Dichlor-buttersäurenitril festgestellt. Von ω, ω' -Alkandicarbonsäure-dinitrilen ausgehend, versuchten wir, analog zu $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrachlor-dicarbonsäuren zu gelangen.

Sowohl durch *drucklose Chlorierung* ohne und mit Jod als Katalysator wie bei der *Druckchlorierung im Einschlußrohr* wurden identische $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrachlor-dicarbonsäure-Derivate erhalten. Wegen seiner leichten Zugänglichkeit untersuchten wir zunächst eingehend die drucklose Chlorierung des Adipinsäure-dinitrils. Nach Aufnahme von etwa 4 Atomen Chlor je Mol. kam die Chloraufnahme fast völlig zum Stillstand. Ähnlich verhielten sich Kork- und Sebacinsäure-dinitril. Aus dem Reaktionsprodukt schied sich das *Dinitril der Tetrachloradipinsäure II* vom Schmp.

1) XXI. Mittel.: W. TREIBS, H. WALTHER, K. MICHAELIS, H. REINHECKEL und S. HAUPTMANN, Chem. Techn. 8, 187 [1956]; XX. Mittel.: R. MAYER, Chem. Ber. 89, 1443 [1956].

2) Auszug aus der Dissertat. G. ZIMMERMANN, Univ. Leipzig 1957.

3) W. GERHARDT, Diplomarb. Univ. Leipzig 1956; erscheint demnächst in den Chem. Ber.

4) Chem. Ber. 88, 396 [1955]. 5) Liebigs Ann. Chem. 116, 195 [1860].

64–65° aus⁶⁾. Durch saure Verseifung und fraktionierte Kristallisation wurde die Tetrachloradipinsäure II vom Schmp. 203–205° (Zers.) erhalten (Dimethylester Schmp. 57°, Diamid Schmp. 241–242°).

Die Methode von H. H. GUEST⁷⁾ zur Konstitutionsermittlung isomerer Monochlorfettsäuren wurde von W. TREIBS und H. WALTHER⁴⁾ auf den Dimethylester der Tetrachloradipinsäure I übertragen. Der Dimethylester unserer Säure II zeigte keine merkliche Umsetzung mit Natriumacetat in Eisessig. Mit Zinkstaub in Benzol wurde keine Chlorabspaltung festgestellt. Spaltungsversuche mittels Brucins verliefen erfolglos. Während der Dimethylester der Säure I bei der sauren Verseifung mit konz. Salzsäure eine α,α' -Dichlor- β,β' -dihydroxy-adipinsäure vom Schmp. 301° lieferte⁴⁾, war das Halogen im Dimethylester unserer Säure II relativ stabil, indem bei der gleichen Behandlung die freie Tetrachloradipinsäure II erhalten wurde.

Eindeutig bewiesen wurde die α,α' -Stellung der 4 Chloratome durch den Abbau des Silbersalzes von II mittels Broms in Tetrachlorkohlenstoff zum 1.1.4.4-Tetrachlor-1.4-dibrom-butan⁸⁾, das durch alkalische Verseifung in Bernsteinsäure übergeführt wurde (Misch-Schmp.). Als Nebenprodukte entstehen bei der alkalischen Verseifung dieses halogenierten Butans u. a. Halogenbutene bzw. Chlorbutadiene. Aus Tetrachlorsebacinsäure (V) (siehe unten) konnte in analoger Reaktionsfolge Korksäure isoliert werden.

Bei dem Versuch des Säureabbaus nach SCHMIDT mittels freier Stickstoffwasserstoffsäure wurde II unverändert wiedergewonnen. Alkalibehandlung führte unter HCl-Abspaltung zur α,α' -Dichlor-muconsäure (VII). Analog erhielten W. TREIBS und W. GERHARDT³⁾ aus $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-adipinsäure α,α' -Dibrom-muconsäure.

Leitfähigkeitsmessungen und elektrometrische Titrationsen gestatteten keine eindeutigen Schlüsse auf die Konstitution. II ist eine stärkere Säure als I. Die Differenzen der Leitfähigkeitswerte bei gleichem Verdünnungsgrad nehmen mit der Verdünnung ab. Dabei ist der Dissoziationsgrad der Säure I verdünnungsabhängiger als der von II. Auch die Löslichkeitsunterschiede in Wasser von 90° (Säure I: 1.7 g/100 ccm Wasser, Säure II: 54 g/100 ccm Wasser) sprechen für die sehr unterschiedliche Konstitution beider Säuren.

Die IR-Spektren der beiden Säuren bzw. ihrer Ester sind im Bereich von 9–15 μ gänzlich verschieden, gestatten jedoch vorerst, da Vergleichsspektren fehlen, keine konstitutionellen Ausdeutungen.

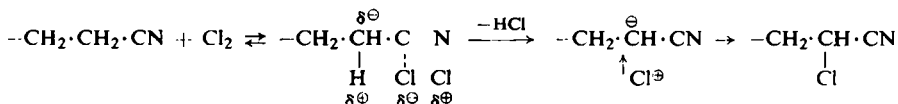
Andererseits sprach das Polarogramm von II eindeutig für die Geminalsubstitution der Chloratome in α,α' -Stellung. II ist leichter reduzierbar als I. Die Anzahl der Elektronen pro Reduktionsstufe beträgt 4. Während das erste Halbstufenpotential (HSP) der Säure I bei –1.55 V liegt, wurde für II das zweite HSP in der gleichen Größenordnung gefunden (–1.57 V). HSP der *meso*- α,α' -Dichlor-adipinsäure: –1.64 V; ähnliche Verhältnisse liegen bei den Dimethylestern vor. Damit ist ein weiterer Beweis für die $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Stellung der Chloratome von II erbracht.

⁶⁾ Das Tetrachloradipinsäure-dinitril wurde in unserem Arbeitskreis erstmalig von K. MICHAELIS hergestellt (unveröffentlicht).

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

⁸⁾ Vgl. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 4/2, S. 774, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

Die *Druckchlorierung* im Einschlußrohr bei 5–10° ohne Katalysator im Dunkeln schließt eine S_R -Reaktion weitgehend aus, so daß in β -Stellung chlorierte Säuren nur in untergeordnetem Maße zu erwarten sind. Die substituierende Chlorierung von organischen Cyaniden verläuft u. E. als intramolekulare Autokatalyse, indem sich das Chlormolekül primär an die Nitrilgruppe unter gleichzeitiger Kryptoionisation des Cl_2 anlagert:

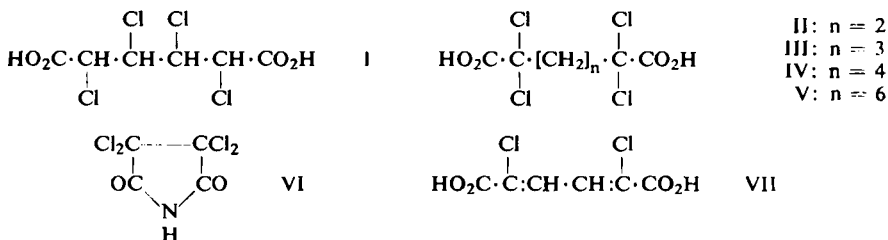


Die Chlorierung der 2. Stufe erfolgt nach dem gleichen Reaktionsschema. Für diesen Mechanismus spricht die Isolierung von Bromaddukten des Adipin- und Korksäure-dinitrils der Zusammensetzung: 1 Br_2 je Mol. Dinitril beim Eintropfen von Brom in das unverdünnte Dinitril⁹⁾.

Bei der *drucklosen Chlorierung des Bernsteinsäure-dinitrils* konnte nur die Dichlorstufe erreicht werden. Durch Kristallisation und Vakuumdestillation wurde ein *x, x'-Dichlor-bersteinsäure-dinitril* isoliert, das nach vorheriger Sublimation bei 58–59° schmolz, und das bei der verseifenden Veresterung in Methanol mit Chlorwasserstoff statt in den Ester in ein *x, x'-Dichlor-succinimid* vom Schmp. 183–185° überging. Seine Behandlung mit Natronlauge lieferte Chlormaleinsäure.

Bei *Chlorierung des Bernsteinsäure-dinitrils im Einschlußrohr* wurde wie stets bei Dicarbonsäuren eine *Tetrachlorverbindung* erhalten, bei deren Verseifung unter Cyclisierung *Tetrachlorsuccinimid* (VI) entstand.

$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrachlor-Derivate (Dimethylester und Diamide) wurden auf die gleiche Art von der *Pimelin-, Kork- und Sebacinsäure* hergestellt. Zunehmende Kettenlänge der Dinitrile erschwerte die Isolierung der *$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrachlor-Derivate*, weil sich S_R -Reaktionen nicht völlig unterdrücken lassen. Das gilt besonders für die drucklose Chlorierung im diffusen Tageslicht, bei der weniger einheitliche Chlorierungsprodukte als im Einschlußrohr erhalten wurden. Erschwerend wirkt die schlechte Verseifbarkeit der Ester und Nitrile mit wachsender C-Zahl (I-Effekt und Löslichkeitsverhältnisse).



Der eine von uns (G. ZIMMERMANN) ist dem LEUNA-WERK, in dessen wissenschaftlichem Laboratorium die Arbeit durchgeführt wurde, für die großzügige Bereitstellung der Mittel zu besonderem Dank verpflichtet.

⁹⁾ Vgl. C. ENGLER, Liebigs Ann. Chem. **133**, 137 [1860]; **142**, 65 [1867].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die *drucklosen Chlorierungen* der Dinitrile wurden bei ca. 70° unter Einleiten eines kräftigen Chlorstroms mit und ohne Katalysatoren in einer Glasapparatur durchgeführt (Temp.-Regulierung durch die Intensität des Chlorstroms und Außenbeheizung durch Dampf).

Bei *Druckchlorierungen* im Einschlußrohr wurde kein Katalysator verwendet. Dinitril und flüssiges Chlor wurden unter Tiefkühlung eingeschmolzen.

 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrachlor-adipinsäure-dinitril

a) *Drucklose Chlorierung des Adipinsäure-dinitrils mit Jod als Katalysator*: 106 g (1 Mol) *Adipinsäure-dinitril* (n_D^{20} : 1.4389) nahmen bei ca. 70° unter Zusatz von 0.5 g *Jod* in exothermer Reaktion innerhalb von 20 Stdn. 3.5 g-Atome *Chlor* je Mol (nach 6 Stdn. 64, nach 10 Stdn. 94, nach 14 Stdn. 113 und nach 20 Stdn. 125 g Chlor) auf (Chlorstrom ca. 15 l je Stde.). Nach Erkalten schied sich das feste *Tetrachloradipinsäure-dinitril* aus, das nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser und anschließend aus Normalbenzin bei 63–65° schmolz. Ausb. 30–48% d. Th.

$C_6H_4N_2Cl_4$ (245.9) Ber. C 29.30 H 1.64 N 11.39 Cl 57.67

Gef. C 29.32 H 1.57 N 11.48 Cl 57.80 Mol.-Gew. 242 (Cyclohexan)

b) *Drucklose Chlorierung des Adipinsäure-dinitrils ohne Katalysator*: 106 g (1 Mol) *Adipinsäure-dinitril* nahmen bei ca. 70° ohne Katalysator in 20 Stdn. in exothermer Reaktion zwischen 3.1 und 3.9 g-Atome *Chlor* je Mol auf. Zwecks Aufrechterhaltung der Temperatur wurde der Chlorstrom zwischen 15 und 20 l/Stde. variiert. Ausb. an reinem *Dinitril der Säure II* nach mehrfachem Umkristallisieren 30–46% d. Th.

c) Eine *drucklose Chlorierung* des *Adipinsäure-dinitrils* unter Zusatz von sublim. Eisen(III)-chlorid gelang selbst bei Temperaturen zwischen 135–148° nicht.

d) *Druckchlorierung von Adipinsäure-dinitril im Einschlußrohr*: 1.5 g *Dinitril* wurden in Gegenwart von 5 g (3.2 ccm) flüssigem *Chlor* (Überschuß!) bei ca. 5–10° im zugeschmolzenen Rohr 10 Stdn. belassen, wobei ein uneinheitliches Nitriliumsalz (Mono- und Disalz) erhalten wurde.

$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrachlor-adipinsäure (II): 50 g nach a) und b) gewonnenes *Tetrachlordinitril* wurden mit ca. 800 ccm konz. Salzsäure unter Einleiten von Chlorwasserstoff und kräftigem Rühren auf dem Ölbad 3 Tage verseift. Nach mehrfachem Umkristallisieren, nacheinander aus Äthylacetat, Xylol und Wasser, wurden insgesamt 19.2 g (33% d. Th.) *II* vom Schmp. 203–205° (Zers.) erhalten. Undurchsichtige Prismen, leicht löslich in Wasser, Äther, Essigester, Aceton und Methanol, wenig löslich in Chloroform, nahezu unlöslich in Normalbenzin und Petroläther.

$C_6H_6O_4Cl_4$ (283.9) Ber. C 25.15 H 2.13 Cl 49.95

Gef. C 25.55 H 2.07 Cl 50.30 Äquiv.-Gew. 143 (Tit.)

II wird auch durch saure Verseifung des Nitriliumsalzes erhalten.

Dimethylester von II: Durch Umsetzung des *Dinitrils der Säure II* in *Methanol* mit Chlorwasserstoff und anschließende Behandlung mit Wasser. Leicht löslich in Chloroform, Essigester, Äther, Benzol, löslich in Methanol, wenig löslich in Normalbenzin und Petroläther; unlöslich in Wasser. Schmp. 57° (aus Methanol/Wasser); n_D^{60} : 1.4710.

$C_8H_{10}O_4Cl_4$ (312.0) Ber. C 30.80 H 3.23 Cl 45.46

Gef. C 31.09 H 3.44 Cl 45.66 Mol.-Gew. 304 (Cyclohexan)

Diamid von II: a) durch partielle Hydrolyse des *Dinitrils von II*. b) durch Umsetzung des *Dichlorids von II* mit flüssigem Ammoniak. Nach Umkristallisieren aus heißem Wasser Blätt-

chen vom Schmp. 241–242°; löslich in Methanol, wenig löslich in Äthylacetat, unlöslich in Kohlenwasserstoffen und Chloroform.

$C_6H_8O_2N_2Cl_4$ (282.0) Ber. C 25.56 H 2.86 N 9.94 Cl 50.30
Gef. C 25.24 H 2.97 N 10.38 Cl 50.02

$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrachlor-pimelinsäure (III)

Die drucklose Chlorierung von *Pimelinsäure-dinitril* bis zur Tetrachlor-Stufe gelang nicht.

Druckchlorierung von Pimelinsäure-dinitril im Einschlußrohr ohne Katalysator: 1.7 g *Pimelinsäure-dinitril* wurden mit 6.3 g (4ccm) flüssigem *Chlor* (Überschuß) in ein Druckrohr eingeschmolzen und 20 Stdn. auf 60° erhitzt. Das Chlorierungsprodukt war von Kristallen durchsetzt und zähflüssig. Es wurde mit 15ccm konz. Salzsäure unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorwasserstoff 14 Stdn. bei einer Ölbadtemp. von 110–120° verseift. Die Rohsäure wurde in Äther gelöst und mit A-Kohle und Terrana-Bleicherde behandelt. Nach Umlösen aus Petroläther/Äther wurden 35–55% d.Th. *III* vom Schmp. 158–159° erhalten. Sehr leicht löslich in Methanol, Propanol, Äther, Aceton, Eisessig, leicht löslich in Wasser, löslich in Benzol und unlöslich in Petroläther und Normalbenzin.

$C_7H_8O_4Cl_4$ (298.0) Ber. Cl 47.60 Gef. Cl 47.55 Äquiv.-Gew. 151 (Tit.)

Dimethylester: Aus *III* mit *Diazomethan*; n_D^{20} : 1.4865.

Diamid: Aus dem *Dichlorid* von *III* mit flüssigem *Ammoniak*; aus Wasser Nadelchen vom Schmp. 146–147°.

$C_7H_{10}O_2N_2Cl_4$ (296.0) Ber. N 9.47 Gef. N 9.43

$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrachlor-korksäure (IV)

a) *Drucklose Chlorierung von Korksäure-dinitril ohne Katalysator:* 136 g (1 Mol) *Korksäure-dinitril* nahmen bei ca. 75° ohne Zusatz eines Katalysators insgesamt nach 4 Stdn. 40, nach 8 Stdn. 72, nach 14 Stdn. 107 und nach 36 Stdn. 143 g *Chlor* (4 g-Atome Cl je Mol) auf. Dann erfolgte keine nennenswerte Gewichtszunahme mehr. Trotz 6 Methylengruppen verhält sich das *Korksäure-dinitril* bei der drucklosen Chlorierung also analog dem *Adipinsäure-dinitril*.

Dimethylester von IV: Nach Verdrängung von gelöstem *Chlor* und *Chlorwasserstoff* durch *Stickstoff* wurde das zähflüssige Chlorierungsgemisch in *Methanol* mit *Chlorwasserstoff* verseifend verestert. Der fraktionierte Ester siedete bei 179–189° (3–4 Torr) (starke HCl-Abspaltung); Ausb. 41 g (12% d.Th.).

$C_{10}H_{14}O_4Cl_4$ (340.1) Ber. Cl 41.71 Gef. Cl 41.55

Der Reinheitsgrad des durch drucklose Chlorierung dargestellten flüssigen *Dimethylesters* von *IV* (n_D^{20} : 1.4893) war geringer als der des durch *Druckchlorierung* nach b) gewonnenen vom Schmp. 35–36°.

b) *Druckchlorierung im Einschlußrohr ohne Katalysator:* Umsetzung und Aufarbeitung analog der *Pimelinsäure*; 2.8 g *Korksäure-dinitril*, 8.8 g (5.6ccm) flüssiges *Chlor* (Überschuß): 25 Stdn. bei 70°.

Das Chlorierungsprodukt wurde durch 48stdg. *Verseifen* in *Eisessig*/konz. *Salzsäure*(4:1) unter Rühren und Einleiten von *Chlorwasserstoff* (Ölbadtemp. 110–120°) in die freie *$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrachlor-korksäure (IV)* übergeführt. Nach mehrfachem *Umkristallisieren* aus *Wasser* Schmp. 217–219° (*Zers.*); Ausb. ca. 18%. *IV* ist äußerst schwer *stickstofffrei* zu erhalten. Leicht löslich in Äther, *Methanol*, wenig löslich in kaltem, gut in heißem *Wasser*, unlöslich in *Normalbenzin* und *Petroläther*.

$C_8H_{10}O_4Cl_4$ (312.0) Ber. C 30.80 H 3.23 Cl 45.46 N —

Gef. C 31.33 H 2.99 Cl 45.27 N 0.40 Äquiv.-Gew. 158 (Tit.)

Dimethylester von IV: Aus IV mit *Diazomethan*; Schmp. 35–36°; n_D^{60} : 1.4718.

$C_{10}H_{14}O_4Cl_4$ (340.1) Ber. Cl 41.71 Gef. Cl 41.59 Mol.-Gew. 336 (Cyclohexan)

Diamid von IV: Nach Umkristallisieren aus heißem Wasser Nadelchen vom Schmp. 191 bis 192°.

$C_8H_{12}O_2N_2Cl_4$ (310.0) Ber. N 9.12 Cl 46.05 Gef. N 8.98 Cl 45.74

$\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Tetrachlor-sebacinsäure (V)

a) *Drucklose Chlorierung von Sebacinsäure-dinitril*: Nach 36 Stdn. betrug die Chloraufnahme insgesamt 142 g (ca. 4 g-Atome Cl je Mol). Die weitere Gewichtszunahme war selbst nach 100 Stdn. relativ unbedeutend.

b) *Druckchlorierung im Einschlußrohr ohne Katalysator*: Analog der Pimelinsäure: 4.5 g *Dinitril*, 8.8 g (5.6ccm) flüssiges Chlor. Reaktionszeit 28 Stdn., Temp. 70°. Das Chlorierungsprodukt wurde wie oben durch saure Verseifung in V übergeführt.

Nach Umkristallisieren aus reichlich Wasser 3 g V, kleine Nadelchen vom Schmp. 157 bis 158°. Die Löslichkeiten sind durchweg geringer als bei der Tetrachloradipinsäure bzw. -pimelinsäure.

$C_{10}H_{14}O_4Cl_4$ (340.1) Ber. Cl 41.71 Gef. Cl 41.27 Äquiv.-Gew. 172 (Tit.)

Diamid von V: Aus viel Wasser seidengänzende Blättchen vom Schmp. 169–171°; schwer löslich in Wasser.

$C_{10}H_{16}O_2N_2Cl_4$ (338.1) Ber. N 8.31 Gef. N 8.37

Dichlor-bernsteinsäure-dinitril

Drucklose Chlorierung von Bernsteinsäure-dinitril ohne Katalysator: 160 g (2 Mol) *Bernsteinsäure-dinitril* nahmen in 11 Stdn. bei 70–80° 2 g-Atome Chlor je Mol auf. Die Weiterchlorierung bis zur Tetrachlor-Stufe gelang nicht. Nach mehrstündigem Stehenlassen im Eisschrank schied sich α, α' -Dichlor-bernsteinsäure-dinitril aus. Es wurde abgesaugt und die Mutterlauge fraktioniert. Die Fraktion vom Sdp.₂₃ 66–75° (n_D^{20} : 1.5075; $C_4H_2N_2Cl_2$ (149.0) Ber. Cl 47.60 Gef. Cl 47.25), erstarrte teilweise. Die Gesamtmenge der festen Anteile wurde aus Normalbenzin umgelöst. Ausb. 38–45% d.Th., Schmp. (nach Sublimation) 58–59° (zugeschm. Röhrchen).

$C_4H_2N_2Cl_2$ (149.0) Ber. N 18.81 Cl 47.60

Gef. N 18.88 Cl 47.51 Mol.-Gew. 145.0 (Benzol)

Durch Umsetzung des Dinitrils in *Methanol* mit Chlorwasserstoff, Umkristallisieren aus Normalbenzin und anschließend Petroläther/Äther (2:1) wurde eine Substanz vom Schmp. 183 bis 185° (abgeschm. Röhrchen) erhalten. Analyse und sonstiges Verhalten lassen auf α, α' -Dichlor-succinimid schließen. Bromierung analog dem Succinimid gelang nicht. Durch Behandlung mit 15-proz. Natronlauge wurde Chlormaleinsäure erhalten (Misch-Schmp.); keine Chlorabspaltung mit Zink in Benzol.

$C_4H_3O_2NCl_2$ (168.0) Ber. N 8.34 Cl 42.21 Gef. N 8.49 Cl 41.68

Die gewünschte Dichlorbernsteinsäure bzw. ihr Dimethylester wurde nicht erhalten.

Tetrachlorsuccinimid (VI)

Druckchlorierung von Bernsteinsäure im Einschlußrohr ohne Katalysator: 2.4 g *Bernsteinsäure-dinitril* und 10.7 g flüss. Chlor wurden bei 40° während 15 Stdn. im Einschlußrohr umgesetzt. Nach 15stdg. saurer Verseifung (konz. Salzsäure, Ölbadtemp. 115–120°) wurde lediglich eine in Wasser, Alkoholen und Aceton sehr leicht lösliche Verbindung vom Schmp. 195–196° (umgelöst aus Aceton/Benzin) erhalten (Ausb. ca. 10% d.Th.). Nach Verhalten und Analyse *Tetrachlorsuccinimid (VI)*.

$C_4HO_2NCl_4$ (236.9) Ber. N 5.91 Cl 59.87

Gef. N 5.74 Cl 59.54 Äquiv.-Gew. 246 (Tit.)

Mit *Glutarsäure-dinitril* konnten aus Substanzmangel bisher nur orientierende Versuche durchgeführt werden, die für eine Tetrachlorierung sprechen.

α,α' -Dichlor-muconsäure (VII): 3 g II wurden mit 15 ccm 15-proz. Natronlauge versetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt. Das ausgeschiedene Salz wurde abgesaugt, aus Wasser umkristallisiert und mit Salzsäure zersetzt. VII schied sich sofort aus. Äquiv.-Gew. 112 (Tit.). Dimethylester (Diazomethan) Schmp. 156°.

Säureabbau

a) *Abbau der Säure II zu Bernsteinsäure über das Silbersalz mittels Broms in Tetrachlorkohlenstoff*: Einer Aufschlämmung von 7 g Silbersalz von II in 15 ccm über P_2O_5 getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff ließ man innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. 1.7 ccm Brom zutropfen und erhitzte 5 Stdn. unter Rückfluß; es konnte nur schwache Entfärbung festgestellt werden. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Das Filtrat wurde eingeeengt und das zurückbleibende Öl mit verd. Natronlauge 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Ansäuern und Einengen wurde in Aceton aufgenommen, das Natriumchlorid bzw. -bromid abfiltriert, das Aceton abgezogen und der Rückstand zwischen Fließpapier abgepreßt. Durch Sublimation wurde *Bernsteinsäure* vom Schmp. 183–185° erhalten (Misch-Schmp. 182–185°; Schmp. Bernsteinsäure 183–185°).

Der Hofmannsche und der Schmidtsche Abbau führten nicht zum Erfolg.

Abbau von V zu Korksäure: 7 g Silbersalz der Säure V wurden analog der Säure II in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff mittels 1.5 ccm Broms abgebaut. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand alkalisch verseift, angesäuert, eingeeengt, die anorganischen Bestandteile mit Wasser herausgelöst und der teilweise verharzte, zähflüssige Rückstand (Bromzahl 34.7; Säurezahl 146.5) teilweise mit Äther extrahiert. Nach 12stdg. Stehenlassen schieden sich Kristalle ab, die, aus Wasser umkristallisiert, bei 136–139° schmolzen. Misch-Schmp. mit Korksäure 137.5–140.5°; Schmp. Korksäure 140–140.5°.

Tab. 1. Leitfähigkeitsmessungen
 Glasmeßzelle, V2A-Elektroden; Zellkonstante $C = 12.5 \text{ cm}^{-1}$. Meßgerätbrücke: 3000 Hz;
 Temp. + 25°

Verdünnung v in //Äquiv.-Gew.	spezif. Leitfähigkeit in $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$		
	Säure I	Säure II	Differenz
16	—	14900	—
32	5990	8630	2640
64	3560	4750	1190
128	—	2520	—
256	1210	1350	140
512	670	710	40

Tab. 2. Polarographische Untersuchungen chlorierter Adipinsäuren

Substanz	1. HSP	2. HSP
I (Dimethylester)	–1.11 V	(negativer als –2.0 V)
II (Dimethylester)	–0.89 V	–1.79 V
I	–1.55 V	(negativer als –2.0 V)
II	–0.96 V	–1.57 V
<i>meso</i> - α,α' -Dichlor-adipinsäure	–1.64 V	
<i>meso</i> - β,β' -Dichlor-adipinsäure-dimethylester	–2.27 V	