

Nach Titerstellung des Methanols und der Karl-Fischer-Lösung wurden Proben der zu untersuchenden Substanz in ein kleines Titrationskölbchen eingewogen, das vorher im Trockenschrank bei 120° getrocknet und im Exsikkator abkühlen gelassen wurde. Die Proben wurden mit wasserfreiem Methanol überschichtet und Karl-Fischer-Lösung zugefügt, bis der Umschlag von Gelb nach Braun eintrat.

	Einwaage mg	FISCHER-Lösg. ccm	H ₂ O mg	entspr. % H ₂ O
<i>K-Anilin-D-glucuronid:</i>	{ 155.45	1.83	6.94	4.47
	{ 78.00	0.89	3.51	4.54
<i>K-N-p-Tolyl-D-iso-glucosaminuronat</i>	{ 55.10	0.77	2.92	5.27
	{ 84.10	1.20	4.57	5.43
<i>K-N-Phenyl-D-iso-glucosaminuronat</i>	{ 152.0	1.07	4.06	2.67
	{ 72.8	0.49	1.82	2.51

HORST WALTHER und GERHARD ZIMMERMANN

Synthesen mit Dicarbonsäuren, XXV¹⁾

Weitere Reaktionsprodukte der Chlorierung von Adipinsäure

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 27. Dezember 1957)

Durch radikalische Chlorierung der freien Adipinsäure in Gegenwart von Benzoylperoxyd wurde die *meso*- β,β' -Dichlor-adipinsäure, durch Photochlorierung eine höher- und eine niedrigerschmelzende Hexachloradipinsäure erhalten, deren Konstitutionen aufgeklärt wurden, sowie je ein kristallisierter Penta- und Heptachloradipinsäure-dimethylester isoliert.

W. TREIBS und H. WALTHER²⁾ erhielten bei der radikalischen Chlorierung von Adipinsäure-dichlorid bzw. -dimethylester *racem.* β,β' -Dichlor-adipinsäure vom Schmp. 126°, die sich von den beiden α,α' -Dichlor-adipinsäuren durch ihre relativ gute Benzollöslichkeit unterscheidet. Die *meso*- β,β' -Dichlor-adipinsäure (I) (Schmp. 209° [Zers.]; Dimethylester Schmp. 78–79°) wurde nun von uns durch Chlorierung der freien Adipinsäure mittels Sulfurylchlorids in Gegenwart von Benzoylperoxyd hergestellt. Die radikalische Chlorierung der freien Adipinsäure gelang jedoch nur im Gemisch mit Glutarsäure, die die Löslichkeit der Adipinsäure in Sulfurylchlorid erhöht. I konnte so durch direkte Chlorierung in ~20-proz. Ausb. erhalten und auf Grund ihrer Ätherunlöslichkeit isoliert werden.

Die Konstitution von I wurde sowohl durch die schon wiederholt beschriebene²⁾ Umsetzung des Dimethylesters mit wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig nach

¹⁾ XXIV. Mitteil.: W. TREIBS und H. ORTMANN, Chem. Ber. **91**, 297 [1958].

²⁾ Chem. Ber. **88**, 396 [1955].

H. H. GUEST³⁾ ermittelt, wobei der *trans-trans*-Muconsäure-dimethylester vom Schmp. 163,5° entstand, wie auch durch Synthesen bewiesen, da die Cl₂-Anlagerung an Δ^{β} -Dihydromuconsäure nach S. RUHEMANN und E. H. FARMER⁴⁾ zur gleichen Säure führte.

Die höherschmelzende β,β' -Dichlor-adipinsäure (I) gehört der *meso*-Reihe an, da sie sich mit Brucin nicht spalten ließ, die niedrighschmelzende entsprechend der *racem*-Reihe⁵⁾. Die Löslichkeitsunterschiede beider β,β' -Dichlor-adipinsäuren sind beträchtlich. Da die *meso*-Form I in Wasser sehr schwer löslich ist, ermittelten wir die Dissoziationskonstanten aus der elektrometrischen Titrationskurve nach F. AUERBACH und E. SMOLCZYK⁶⁾ nur für die *racem*-Form ($K_1 = 4,4 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 3,9 \cdot 10^{-5}$).

Durch Nachchlorierung des bei der Umsetzung von Adipinsäure-dichlorid mittels Sulfurylchlorids in Gegenwart von Benzoylperoxyd erhältlichen Dichloradipinsäure-dichlorids erhielten wir ebenso bis zur Hexastufe chlorierte Produkte wie bei der Einwirkung von Chlor auf Adipinsäure-dichlorid bis zur Sättigung unter UV-Be-strahlung (HQuA 500 Osram). Nach mehrstündigem Aufbewahren in der Kälte wurden ca. 25 % eines festen *Hexachloradipinsäure-dichlorids* vom Schmp. 94–95° erhalten, das mit Methanol in den *Hexachloradipinsäure-dimethylester* vom Schmp. 151–152° übergeführt wurde. Es gelang zwar nicht, aus diesem sehr beständigen Ester, wohl aber aus dem Säurechlorid die freie *Hexachloradipinsäure* (II) vom Schmp. 219° zu erhalten, für welche die $\alpha,\alpha,\beta,\beta',\alpha',\alpha'$ - bzw. die $\alpha,\beta,\beta,\beta',\beta',\alpha'$ -Stellung der Chloratome in Betracht kommt. Die erstere Konstitution wurde durch Synthese und Abbau bewiesen.

Die Synthese des Dimethylesters von II (Schmp. 151–152°) gelang durch Weiterchlorierung der von W. TREIBS und G. ZIMMERMANN beschriebenen⁷⁾ $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrachlor-adipinsäure in Form ihres Dichlorids im UV-Licht und anschließende Um-setzung mit Methanol. Die dabei beobachtete geringe Ausbeute an Dimethylester von II dürfte darauf beruhen, daß die Weiterchlorierung dieser Tetrachloradipinsäure durch die in $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Stellung stehenden Substituenten wesentlich erschwert wird.

Zum Abbau der Säure II bedienen wir uns der Überführung in die entsprechende Bromverbindung durch Einwirkung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff auf das Silber-salz nach H. HUNSDIECKER^{7,8)}. Das nach obiger Reaktion zu erwartende 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-1.4-dibrom-butan wurde nicht erst isoliert, sondern einem Abbau unterworfen, wie ihn R. CH. FREJDLINA und E. J. VASILEVA⁹⁾ bei Trichlormethylgruppen enthaltenden Kohlenwasserstoffen angewandt haben. Die Hydrolyse im alkalischen Gebiet liefert relativ viel Nebenprodukte, so z. B. beim alkalischen Abbau des 1.1.4.4-Tetrachlor-1.4-dibrom-butans nach W. TREIBS und G. ZIMMERMANN⁷⁾. Mit starken Mineralsäuren werden dagegen die entsprechenden Carbonsäuren in besseren Aus-

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **69**, 300 [1947].

⁴⁾ S. RUHEMANN, J. chem. Soc. [London] **57**, 939 [1890]; E. H. FARMER, ebenda **123**, 2540 [1923].

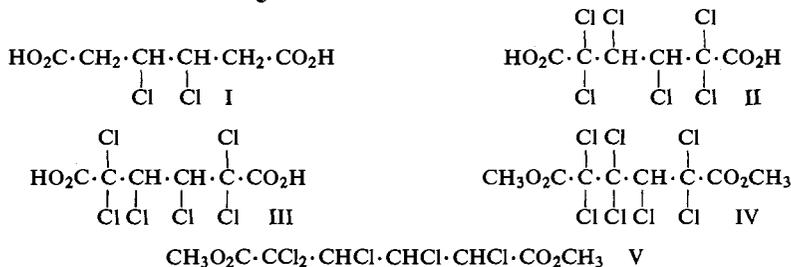
⁵⁾ Dissertat. G. ZIMMERMANN, Univ. Leipzig 1957.

⁶⁾ Z. physik. Chem. **110**, 65 [1924]. ⁷⁾ Chem. Ber. **90**, 1149 [1957].

⁸⁾ H. HUNSDIECKER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 291 [1942].

⁹⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR **100**, 85 [1955].

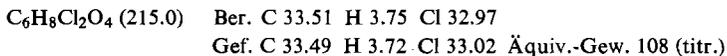
In den alkalischen Reaktionsrückständen konnte als einzige Verbindung die *trans-trans*-Muconsäure (Dimethylester Schmp. 163–164.5°; mit Diazomethan) neben dunkelbraunen Harzen nachgewiesen werden.



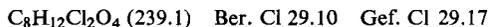
Dem LEUNA-WERK, in dessen Versuchsabteilung die Untersuchungen ausgeführt wurden, sei an dieser Stelle für die materielle Unterstützung gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

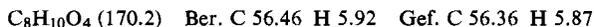
meso- β,β' -Dichlor-adipinsäure (I): 35 g Adipinsäure, 100 g Glutarsäure (Schmp. 94–96°) als Lösungsmittel und 1500 ccm Sulfurylchlorid wurden unter Zusatz von 5–0.6 g Benzoylperoxyd 24 Stdn. im Dunkeln unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des überschüssigen Sulfurylchlorids i. Vak. der Wasserstrahlpumpe wurde der Rückstand 3mal mit Chloroform digeriert, abgesaugt, der Rückstand auf Ton abgepreßt und getrocknet. Die Kristallmasse wurde in ca. 200 ccm Äther 1.5 Stdn. kalt gerührt. Glutarsäure, Adipinsäure und die chlorierten Verbindungen außer I lösten sich im Äther, während I als ätherunlöslich zurückblieb. Es wurden nach 2maligem Umkrist. aus Äthylacetat unter A-Kohle-Zusatz und 3stdg. Auskochen mit Äther 10 g (20% d. Th.) I vom Schmp. 209° (Zers.) erhalten. I ist unlöslich bis schwer löslich in Wasser und Äther, Isopropylalkohol und Chloroform, löslich in Essigester und leicht löslich in Methanol.



Dimethylester, von I: Durch Umsetzung von I mit Diazomethan in Methanol. Feine wattige Nadelchen vom Schmp. 78–79°, leicht löslich in Äther, löslich in Methanol, Äthanol, in der Hitze löslich in n-Benzin.



trans-trans-Muconsäure-dimethylester: Die Umsetzung von 1.2 g des *Dimethylesters* von I mit Natriumacetat in Eisessig lieferte 0.5 g *trans-trans*-Muconsäure-dimethylester, der nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 163.5° schmolz.



Elektrometrische Titration der racem. β,β' -Dichlor-adipinsäure: Die elektrometrische Säuretitration wurde mit einer mittelohmigen Kölbchen-Elektrode (Durchmesser 20 mm) Nr. 9310 vom Jenaer Glaswerk SCHOTT & GEN. bei 20° durchgeführt.

Laugeverbrauch in ccm $n/10$ NaOH	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	4.50	5.00	5.50
p_{H}	2.50	2.90	3.25	3.57	3.85	4.05	4.15	4.30
Laugeverbrauch in ccm $n/10$ NaOH	6.00	6.50	7.00	7.50	7.75	8.00	8.15	8.40
p_{H}	4.45	4.65	4.90	5.45	6.00	7.50	8.50	9.50

Aus der Titrationskurve errechnen sich die Dissoziationskonstanten nach der Theorie von F. AUERBACH und E. SMOLCZYK⁶⁾ zu $K_1 = 4.4 \cdot 10^{-4}$ und $K_2 = 3.9 \cdot 10^{-5}$.

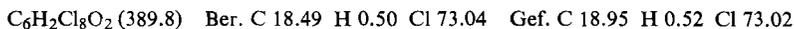
β -Chlor-glutarsäure: Als einzige chlorierte Komponente konnte aus den ätherlöslichen Anteilen 30 g der *β -Chlor-glutarsäure* vom Schmp. 128.5–130° isoliert werden¹²⁾.

Polychlorierung

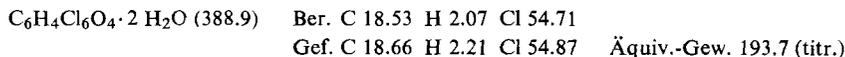
In einer Quarzapparatur wurde das Chlor fein verteilt mittels einer Fritte am Gefäßboden eingeleitet. Da die Chlorsubstitution exotherm verläuft, wurde die Reaktionstemperatur nach dem Anheizen auf 100° durch Regulation der Chlorzufuhr aufrechterhalten. Die Lichtquelle befand sich ca. 5 cm vom Reaktionsgefäß entfernt. Andere Katalysatoren wurden nicht angewendet.

Hexachloradipinsäuren

A. *Durch Chlorierung von Adipinsäure-dichlorid unter UV-Bestrahlung*: 2 Mol (365 g) undestilliertes Dichlorid nahmen unter UV-Bestrahlung in 200 Stdn. 380 g Chlor auf. Die Chlorierung wurde abgebrochen, nachdem die Gewichtszunahme über mehrere Stdn. geringer war als 0.3 g/Stde. Nach Durchblasen von Stickstoff wurde das Chlorierungsprodukt über Nacht im Eisbad stehengelassen. Auf diese Weise konnten 185 g festes *$\alpha,\alpha,\beta,\beta',\alpha',\alpha'$ -Hexachlor-adipinsäure-dichlorid* abgetrennt werden. Schmp. 94–95° (aus *n*-Benzin).

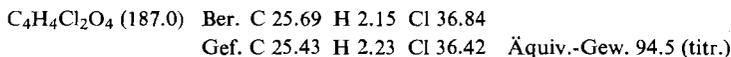


$\alpha,\alpha,\beta,\beta',\alpha',\alpha'$ -Hexachlor-adipinsäure (II): Das feste *Hexachloradipinsäure-dichlorid* wurde durch Kochen mit konz. Salzsäure in II übergeführt. Beim Erkalten kristallisierte II aus. Schmp. 219° nach 2 maligem Umkrist. aus Wasser.



Dimethylester von II: Durch Umsetzen des festen *Hexachloradipinsäure-dichlorids* mit überschüss. *Methanol* wurde der schon bekannte²⁾ *Hexachloradipinsäure-dimethylester* vom Schmp. 151–152° erhalten.

Zur *Konstitutionsaufklärung* wurde die *Säure II* aus ihrer methanolischen Lösung (30 g in 150 ccm) mit 250 ccm wäbr. *n* AgNO₃ als Silbersalz gefällt. Nach dem Trocknen bei 100° wurde das *Silbersalz von II* in getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff mit *Brom* behandelt. Da die Reaktion nur langsam verlief, wurde nach Zugabe der gesamten Brommenge 5 Stdn. bei 50° gehalten, nach dem Erkalten filtriert und der Tetrachlorkohlenstoff abgezogen. 56 g (0.1 Mol) Silbersalz gaben mit 47 g Brom 26 g der Bromverbindung, die unmittelbar mit 35 ccm rauchender Salpetersäure (*d* 1.52) umgesetzt wurde. Nach 3stdg. Erhitzen bei 70° ließ man erkalten. Dabei fiel der größere Teil der erwarteten Dichlorbernsteinsäure aus. Insgesamt wurden 10.5 g (55% d. Th., bez. auf II) racemische *α,α' -Dichlor-bernsteinsäure* vom Schmp. 173 bis 174° (aus Äther/Petroläther) erhalten.



$\alpha,\alpha,\beta,\beta',\alpha',\alpha'$ -Hexachlor-adipinsäure (III): Bei der Veresterung des vom festen Säuredichlorid befreiten flüssigen Chlorierungsgemisches erhält man einen festen Dimethylesteranteil mit einem Schmelzintervall von 120–135°. Durch fraktionierte Kristallisation ließen sich daraus noch 30–40% Dimethylester von II (Schmp. 151–152°) isolieren. Nach dessen

¹²⁾ W. TREIBS und K. MICHAELIS, Chem. Ber. 88, 402 [1955].

Abtrennung blieb der Schmp. bei 112°. Durch weiteres Umkristallisieren aus Methanol und 80-proz. wäßrigem Methanol wurde als nunmehr am schwersten lösl. Anteil der unten beschriebene Heptachloradipinsäure-dimethylester (IV) isoliert und aus den Mutterlaugen der niedrigerschmelzende *Dimethylester von III* (Schmp. 120–122°) erhalten.

$C_8H_8Cl_6O_4$ (380.8) Ber. C 25.04 H 2.62 Cl 55.41 Gef. C 25.42 H 2.28 Cl 55.90

Durch Verseifung des Dimethylesters mit 50-proz. Schwefelsäure wurde *III* vom Schmp. 274° erhalten.

B. *Durch Weiterchlorierung von Dichloradipinsäure-dichlorid*, das mittels Sulfurylchlorids in Gegenwart von Benzoylperoxyd dargestellt wurde: 2 Mol *Adipinsäure-dichlorid* wurden 35 Stdn. mit 900 ccm *Sulfurylchlorid* unter Zusatz von 5·1 g Benzoylperoxyd im Dunkeln unter Rückfluß gekocht. Nach Abtreiben des überschüss. Sulfurylchlorids hinterblieben 2 Mol *Dichloradipinsäure-dichlorid*. Diese wurden, wie unter A. beschrieben, weiterchloriert. Die *Chlor*-Aufnahme betrug in 200 Stdn. 260 g. Das erhaltene Chlorierungsprodukt entsprach völlig dem unter A. beschriebenen.

C. 86 g $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -*Tetrachlor-adipinsäure*⁷⁾ wurden mittels *Thionylchlorids* durch 48stdg. Kochen in das entsprechende Säuredichlorid übergeführt. Nach Abziehen des überschüss. Thionylchlorids wurde der ungereinigte Rückstand bei 100° in Gegenwart von UV-Licht chloriert (Chlorstrom ca. 15 l/Std.). Nach 80 Stdn. betrug die Gewichtszunahme nur 12 g. Die Reaktion wurde abgebrochen und das Reaktionsgemisch mit absol. Methanol umgesetzt. Nach Einengen dieser Lösung schieden sich ca. 15 g eines Estergemisches ab, aus dem 4.5 g eines Hexachloresters durch fraktionierte Kristallisation (Methanol) isoliert werden konnten. Nach aufeinanderfolgendem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther und n-Benzin besaß der Hexachlordimethylester einen Schmp. von 151–152° und wurde als *Dimethylester von II* erkannt.

$C_8H_8Cl_6O_4$ (380.8) Ber. C 25.04 H 2.62 Cl 55.41
Gef. C 25.37 H 2.37 Cl 55.00 Mol.-Gew. 372 (Dioxan)

$\alpha,\alpha,\beta,\beta',\alpha',\alpha'$ -*Heptachlor-adipinsäure-dimethylester (IV)*: Aus dem Estergemisch, das bei der Veresterung des flüssigen Anteils des Chlorierungsproduktes entsteht, wurde nach Abtrennung des schwerlöslichen Esters von II eine Fraktion mit dem Schmp. um 112° erhalten. Aus dieser Fraktion konnte als nunmehr in Methanol schwerlöslicher Anteil ein Dimethylester herausgeholt werden, dessen Schmp. sich nach mehrmaliger Kristallisation aus reinem und 80-proz. wäßrigem Methanol nicht mehr veränderte und bei 105–108° lag. Weitere Derivate konnten nicht erhalten werden. Verseifung und Umsetzung mit Ammoniak führten zu keinem Ergebnis.

$C_8H_7Cl_7O_4$ (415.1) Ber. C 23.12 H 1.67 Cl 59.75 Gef. C 23.21 H 1.84 Cl 59.54

$\alpha,\alpha,\beta,\beta',\alpha',\alpha'$ -*Pentachlor-adipinsäure*: Bei der destillativen Aufarbeitung von Tetrachloradipinsäure-dimethylester, der durch Unterbrechen der Chlorierung von Adipinsäure-dichlorid nach Aufnahme von etwa 4 Cl/Mol. dargestellt wurde, wurden höhersiedende Fraktionen erhalten, die nach einiger Zeit Kristalle abschieden. Sdp._{0.8} 125–135°; n_D^{20} 1.4988 (vor der Kristallausscheidung). Die Analyse ergab einen *Pentachloradipinsäure-dimethylester (V)* vom Schmp. 60° (2mal aus Methanol).

$C_8H_9Cl_5O_4$ (346.1) Ber. C 27.73 H 2.61 Cl 51.17 Gef. C 27.80 H 2.70 Cl 51.27

Die Verseifung mit konz. Salzsäure lieferte, obgleich sie leichter als beim Hexa- und Heptachlorester vonstatten ging, nur eine geringe Ausbeute. Schmp. der Pentachloradipinsäure 168°.

$C_6H_5Cl_5O_4$ (319.3) Äquiv.-Gew. 158.7 (titr.)

Polychlorierung von Adipinsäure-dimethylester

Es sei als Beispiel die Zusammensetzung einer Gasprobe, die bei der alkalischen Zersetzung eines zähflüssigen Polychloradipinsäure-dimethylester-Gemisches (Chlorgehalt 59.9%) erhalten wurde, genannt:

$$\text{CO}_2 \text{ 17.7\%, CO 82.3\%}$$

(Die Methode erhebt keinen Anspruch auf quantitative Anwendung, da beträchtliche Mengen CO_2 von der Lauge absorbiert werden.)

HORST ENDRES

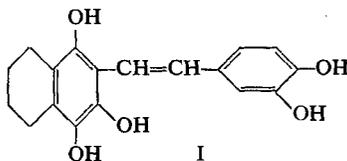
Über die Gerbstoffe der Fichtenrinde, VIII^{1,2)}**Die Konstitution des Piceatannol-glucosids**

Aus dem Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München

(Eingegangen am 30. Dezember 1957)

In dem aus Fichtenrindenbast isolierten Glucosid E konnte die Lage des zweiten Glucosemoleküls festgelegt werden. Das Glucosid ist als ein 2.6.4'-Trihydroxy-3.4-tetramethylen-stilben-5.3'-diglucosid anzusprechen.

In der VI. Mitteil.¹⁾ haben wir das Aglucon des aus Fichtenrindenbast isolierten „Glucosides E“ als 2.5.6.3'.4'-Pentahydroxy-3.4-tetramethylen-stilben (I) aufgeklärt und für diese Verbindung den Namen *Piceatannol* vorgeschlagen.



Das „Glucosid E“ enthält zwei Moll. Glucose³⁾, von denen je ein Mol., wie wir inzwischen gefunden haben⁴⁾, den beiden durch die Stilbendoppelbindung getrennten aromatischen Ringen angehört. Um die glucosidisch verknüpften Hydroxylgruppen festzulegen, wurde das Glucosid zunächst entweder dinitrophenyliert oder methyliert, dann die Glucose abgespalten und die dadurch frei gewordenen Hydroxylgruppen an der Dinitrophenyl*)-Verbindung methyliert und an der Methyl-Verbindung dinitro-

*) Im folgenden als DNP- abgekürzt.

1) VI. Mitteil.: W. GRASSMANN, H. ENDRES und W. PAUCKNER, Chem. Ber. **91**, 134 [1958].

2) VII. Mitteil.: H. ENDRES, W. GRASSMANN und H. MATHES, Chem. Ber. **91**, 141 [1958].

3) W. GRASSMANN, G. DEFFNER, E. SCHUSTER und W. PAUCKNER, Chem. Ber. **89**, 2523 [1956].

4) W. GRASSMANN, H. ENDRES, R. BROCKHAUS und K. MERKLE, Chem. Ber. **90**, 2416 [1957].