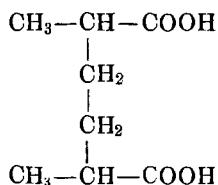


639. N. Zelinsky: Ueber die stereoisomeren Dimethyladipinsäuren und Dimethylpimelinsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Odessa.]

(Eingegangen am 16. Dezember.)

Bei der Untersuchung verschiedener Isomeriefälle in der Reihe der Kohlenstoffverbindungen, die durch die gegenwärtigen Structurformeln nicht ausgedrückt werden können, lenkte ich meine Aufmerksamkeit auch auf die symmetrische Dimethyladipinsäure. Ihre Structurformel ist ja die folgende:



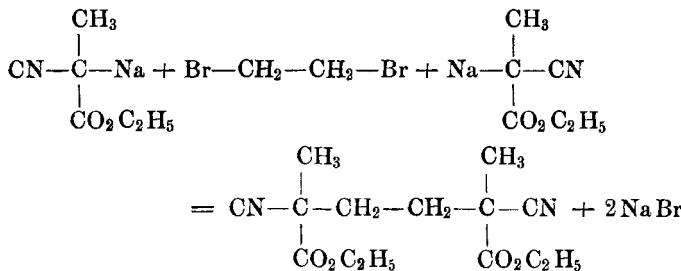
Die nahe Verwandtschaft der symmetrischen Dimethyladipinsäure — einerseits mit der Dimethylbernsteinsäure, andererseits — mit der Dimethylglutarsäure, liess mich die Voraussetzung machen, dass auch die Dimethyladipinsäure in zwei stereoisomeren Modificationen existiren muss. Die Dimethyladipinsäure kann ihrer Structur nach als eine Dimethylbernsteinsäure, deren asymmetrische Kohlenstoffatome nicht unmittelbar mit einander verbunden, sondern durch zwei Methylengruppen getrennt sind, betrachtet werden. Es war für mich von Interesse die Aenderungen der Stereoisomericerscheinungen zu beobachten, die die allmähliche Entfernung der Carboxyle von einander bewirken kann. Natürlich war es zu erwarten, dass gemäss der Entfernung der Carboxyle das Anhydrisirungsvermögen und ihre gegenseitige Auseinanderwirkung immer abnehmen müssen, denn es unterliegt keinem Zweifel, dass je näher die Carboxylgruppen zu einander gelagert sind ¹⁾, um so leichter die intramolekulare Reaction der Wasserabspaltung und Anhydridbildung stattfindet.

Vorausgesetzt, dass auf die Stereoisomericerscheinungen in der Reihe der zweibasischen Säuren ausser der Anwesenheit asymmetrischer Kohlenstoffatome auch die grössere oder geringere Entfernung der Carboxylgruppen von einander Einfluss haben kann, wollte ich untersuchen, inwiefern diese Voraussetzung richtig war. In diesem Sinne wurden auch die noch unbekannten Dimethyladipin- und Dimethylpimelinsäuren untersucht.

¹⁾ Ueberzeugend ist in dieser Hinsicht eine vergleichende Zusammenstellung der Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutar- und Adipinsäure ihrem immer abnehmenden Anhydrisirungsvermögen nach.

Die Dimethyladipinsäuren.

Zur Synthese dieser Säuren diente als Ausgangsproduct der α -Cyanpropionsäureester, auf dessen Natriumderivat ich Aethylenbromid nach folgender Gleichung:



reagiren liess.

Die Einwirkung fand unter denselben Bedingungen statt, die für die Darstellung der symmetrischen Dimethylglutarsäuren¹⁾ beschrieben wurden. Nach Isolirung des Reactionsproductes wurde das letztere behufs sorgfältiger Reinigung der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und auf diese Weise der Ueberschuss an α -Cyanpropionsäureester und Aethylenbromid entfernt. Die zurückbleibende ölige Substanz — der Dimethyldicyanadipinsäureester — wurde unter gewöhnlichem Druck destillirt, wobei die Hauptmenge ohne merkbare Zersetzung bei 300° — 310° C. überging. Ohne das Product wiederholt zu destilliren wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht.

0.1088 g Substanz gaben bei 21.5° C. und 759 mm Druck 9 ccm feuchten Stickstoff.

Versuch	Theorie für $\text{C}_{14}\text{N}_2\text{H}_{20}\text{O}_4$
N 9.4	10 pCt.

Der etwas zu geringe Stickstoffgehalt im Producte ist auf eine unerhebliche Zersetzung des Dimethyldicyanadipinsäureesters bei der Destillation zurückzuführen. In diesem Zustande wurde der Körper mit Schwefelsäure verseift.

Folgende Bedingungen haben sich für die Verseifung des Dimethyldicyanadipinsäureesters bewährt: concentrirte Schwefelsäure wurde in kleinen Mengen zum Ester so lange zugegeben bis der letztere sich vollständig gelöst hatte, wobei circa ein Volum Schwefelsäure auf ein Volum Ester verbraucht wurde, alsdann wurde so viel Wasser zugegeben, dass die anfänglich klare Lösung sich zu trüben begann. Nach 2—3 stündigem Kochen war die Verseifung und somit die Abspaltung der Kohlensäure zu Ende. Unter diesen Verhältnissen geht die Verseifung überhaupt sehr energisch und rasch vor sich.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2823.

Am anderen Tage schieden sich im Kolben ziemlich viel Krystalle in Form einer dicken Rinde aus. Nach Wasser- und Thierkohlezugabe wurde das Einwirkungsproduct gekocht, filtrirt und der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden gesammelt und zwischen Filtrirpapier getrocknet; sie wogen ca. 7 g und schmolzen bei 125° — 130° C.

Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei nach dem Erkalten die zweite Krystallisation ca. 2 g begann, die ebenso isolirt wurde; die Mutterlauge wurde tüchtig mit Aether geschüttelt. Nach Entfernung des letzteren verblieb eine organische Säure in Form einer ölichen Substanz, die sehr bald zu einer krystallinischen Masse erstarrte; nach Abpressen zwischen Papier blieb ca. 3 g Säure zurück, deren Schmelzpunkt zwischen 80° und 100° lag.

Auf diese Weise erhielt ich aus 50 g α -Cyanpropionsäureester, 9.2 g Natrium und 37.6 g Aethylenbromid, die gemäss der oben angeführten Gleichung angewandt wurden, 23 g Dimethylcyanadipinsäureester, die nach Erhitzung mit Schwefelsäure ca. 12 g krystallinischer Säure gaben, die hauptsächlich aus zwei Fractionen bestand: I. 125° — 130° C. und II. 80° — 100° C. Der erste Theil gab bei weiterer fractionirter Krystallisation aus heissem Wasser hauptsächlich eine Säure vom Schmelzpunkte 140° — 141° C. Der zweite Theil bestand nach der fractionirten Krystallisation hauptsächlich aus einer Säure vom Schmelzpunkte 74° — 76° C. Ausser diesen zwei Hauptfractionen wurde eine verhältnissmässig kleine Menge eines Zwischenproductes mit dem Schmelzpunkte 105 — 107° C. erhalten.

Die Analyse aller dieser Fractionen zeigte, dass sie sämmtlich die Zusammensetzung der Dimethyladipinsäure besitzen:

I. 0.1332 g Säure vom Schmelzpunkt 140 — 141° verbrannten zu 0.2772 g Kohlensäure und 0.0971 Wasser.

II. 0.1481 g Säure vom Schmelzpunkt 140 — 141° gaben 0.301 g Kohlensäure und 0.1118 g Wasser.

III. 0.1142 g Säure vom Schmelzpunkt 140 — 141° gaben 0.2300 g Kohlensäure und 0.0844 g Wasser.

IV. 0.1692 g Säure vom Schmelzpunkt 74 — 76° gaben 0.343 g Kohlensäure.

V. 0.1378 g Säure vom Schmelzpunkt 74 — 76° gaben 0.2776 g Kohlensäure und 0.1024 g Wasser.

VI. 0.1424 g Säure (Zwischenproduct vom Schmelzpunkt 105 — 107°) gaben 0.2903 g Kohlensäure und 0.1046 g Wasser.

	Versuch						Theorie für $C_8H_{14}O_4$
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	55.48	55.42	54.93	55.28	54.93	55.59	55.17 pCt.
H	8.09	8.38	8.21	—	8.25	8.16	8.05 →

Zur näheren Charakterisirung der dargestellten Säuren (74—76° und 140—141°) wurden ihre Silbersalze durch doppelte Zersetzung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat dargestellt. Das Silbersalz der schwerlöslichen und höher schmelzenden Säure wird in Form eines krystallinischen Niederschlages, der gegen Licht wenig beständig ist, gefällt. Dieses Salz wurde in vacuo über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

- I. 0.2334 g Salz gaben beim Glühen 0.1292 g Silber.
- II. 0.2550 g Salz gaben bei der Verbrennung 0.233 g Kohlensäure, 0.0724 g Wasser und 0.1408 g Silber.

	Versuch		Theorie für C ₈ H ₁₂ O ₄ Ag ₂
	I.	II.	
C	—	24.92	24.74 pCt.
H	—	3.15	3.09 »
Ag	55.35	55.21	55.67 »

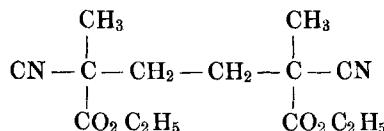
Das Silbersalz der Säure vom Schmelzpunkt 74—76° wird auch in Form eines krystallinischen Niederschlages gefällt und unterscheidet sich vom Silbersalze der schwerlöslichen Säure dadurch, dass es viel voluminöser, als das letztere, ist.

Die Analyse dieses Salzes gab folgendes Resultat:

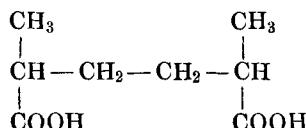
0.1896 g Salz verbrannten zu 0.1735 g Kohlensäure, 0.0556 g Wasser und 0.1046 g Silber.

	Versuch	Theorie für C ₈ H ₁₂ O ₄ Ag ₂
C	24.95	24.74 pCt.
H	3.25	3.09 »
Ag	55.17	55.67 »

Auf Grund der Reaction zwischen Aethylenbromid und Natrium-cyanopropionsäureester konnte man erwarten, dass das Reactionsproduct — der symmetrische Dimethyldicyanadipinsäureester — die Structur:



haben wird und in Folge dessen bei Verseifung und Kohlensäureabspaltung die symmetrische Dimethyladipinsäure von der Structur:



bilden wird.

Eine derartige Structur ist der symmetrischen Dimethyladipinsäure auf Grund ihrer Synthese aus Aethylenbromid und Natriumcyanpropionsäureester zuzuschreiben. Andererseits bewirkt auch hier, ebenso wie bei den disubstituierten Bernstein- und Glutarsäuren, die Anwesenheit im Moleküle zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome — die Stereoisomerieerscheinungen.

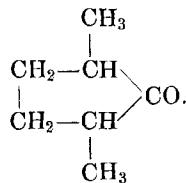
Es gelang also auch, die symmetrischen Dimethyladipinsäuren in zwei Modificationen, deren eine den Schmelzpunkt 140—141° C., die andere 74—76° besitzt, zu erhalten. Beide Modificationen unterscheiden sich, trotz der Identität der Structur und Ähnlichkeit einiger physikalischer Eigenschaften, doch ziemlich viel von einander. Bei der Untersuchung dieser Säuren habe ich vor Allem diejenigen Eigenschaften untersucht, die für beide gleich charakteristisch sind. Abgesehen von dem scharfen Unterschiede ihrer Schmelzpunkte unterscheiden sich die stereoisomeren Dimethyladipinsäuren, wie es auch zu erwarten war, durch ihre Löslichkeit in Wasser und anderen Lösungsmitteln. Die Bestimmungen der Löslichkeit in Wasser ergaben Folgendes: in 100 Theilen Wasser lösen sich bei 22° C. von der hochschmelzenden (140—141°) Dimethyladipinsäure 0.5664 g, von der anderen Modification (Schmp. 74—76°) löste sich bei 15° C. in demselben Quantum Wasser 6.7 g.

Die krystallographischen Constanten dieser Säuren sind auch verschieden. Die Säure 140—141° gehört dem monoklinen System an und ist aus einem Prisma (∞P), einer Pyramide ($-P$) und einem Orthopinakoïd ($\infty P \infty$) combiniert. Die Säure 74—76° gehört dem rhombischen System an und ihre Formen sind: ein Basopinakoïd ($0 P$) und eine Pyramide (P).

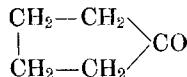
Was diejenigen physikalischen Eigenschaften betrifft, die für beide stereoisomeren Säuren dieselben sind, so sind es der Siedepunkt und das elektrische Leitungsvermögen der wässerigen Lösungen dieser Säuren.

Die symmetrische Dimethyladipinsäure (140—141°) destillirt ohne Zersetzung bei 320—322° C. Der Schmelzpunkt des Destillates bleibt ganz unverändert, obwohl das Destillat einen angenehmen, erfrischenden Geruch annimmt, der sehr dem Geruche des Mentols ähnelt und besonders dann zu spüren ist, wenn man einen Theil des Destillates in Wasser löst und erwärmt. Bei derselben Temperatur 320—322° C. siedet auch die andere bei 74—76° C. schmelzende stereoisomere Dimethyladipinsäure. Bei wiederholter Destillation der beiden Dimethyladipinsäuren wird die Bildung kleiner Mengen einer ölichen Substanz mit dem oben erwähnten Geruche bemerkbar.

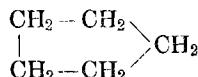
Höchst wahrscheinlich ist diese ölige Substanz nichts anderes als das Dimethylpentamethylenketon von der Structur:



Wislicenus¹⁾ bewies ja neuerdings, dass bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes der Adipinsäure sehr leicht das Ketonpenten,



sich bildet, mittelst dessen Reduction durch den entsprechenden Alkohol zum Penten oder Pentamethylen



vom Siedepunkte 30° C. übergeben kann.

Gustavson und Demjanoff²⁾ geben für das Pentamethylen, das durch Einwirkung von Zinkstaub auf Pentamethylenbromid erhalten wurde, einen Siedepunkt von 35° C. an.

In Anbetracht dessen, dass die von mir untersuchten Säuren die echten substituirten Adipinsäuren sind, war natürlich zu erwarten, dass sie bei der Destillation ihrer Calciumsalze mit grosser Leichtigkeit Pentamethylenderivate bilden würden. Wegen des grossen Interesses, das das Studium der Kohlenwasserstoffe mit einer geschlossenen Kette von fünf Kohlenstoffatomen darbietet, gedenke ich in nächster Zukunft das Verhalten des Calciumsalzes der Dimethyladipinsäure gegen hohe Temperatur näher zu untersuchen.

Ihrem elektrischen Leitungsvermögen, wie auch ihrem schon angegebenen Siedepunkte nach ist zwischen den stereoisomeren Dimethyl-adipinsäuren kein Unterschied:

$$\text{Die Dimethyladipinsäure } 140-141^\circ -K = 0.0042 \quad \left. \begin{array}{l} \text{»} \quad \text{»} \quad 74-76^\circ -K = 0.0042 \\ \end{array} \right\} \mu_\infty = 351.$$

¹⁾ Wislicenus: Ueber Affinitätswirkungen zwischen den Orten 1 und 5 in gesättigten Kohlenstoffverbindungen. Tageblatt der 62. Versammlung der Deutschen Naturforscher und Aerzte in Heidelberg. 1889.

²⁾ Journal der russischen physik.-chem. Gesellschaft XXI, 344.

Um mich zu vergewissern, dass beide stereoisomeren Dimethyladipinsäuren dasselbe Moleculargewicht besitzen, habe ich zwei Bestimmungen nach der Methode von Raoult ausgeführt:

1. Gewicht der Säure (74—76°)	0.2168 g
Gewicht des Lösungsmittels (Essigsäure)	26.05 »
Procent-Gehalt der Substanz in 100 Theilen der Essigsäure	0.832 »
Die Erniedrigung des Gefrierpunktes	0.19° C.

Versuch	Theorie für $C_8H_{14}O_4$
M 171	174

2. Gewicht der Säure (140—141° C.)	0.252 g
Gewicht der Essigsäure	25.556 »
Procent-Gehalt der Substanz in 100 Th. Essigsäure	0.986 »
Erniedrigung des Gefrierpunktes	0.23° C.

Versuch	Theorie
M 167	174

Die schwer lösliche und höher schmelzende symmetrische Dimethyladipinsäure ist ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel (in Chloroform schwer, in Aether ebenso und sehr schwer in kaltem Wasser löslich) und besonders der Identität der Schmelzpunkte nach der Korksäure sehr ähnlich. Beim Beginne der Untersuchung war ich von der Identität der symmetrischen Dimethyladipinsäure mit der Korksäure beinahe überzeugt. Aber wie mein Versuch, die Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens, das, wie oben erwähnt, für $K = 0.0042$ gefunden war, während bei der Korksäure nach Ostwald's Bestimmungen $K = 0.00258^1)$ ist, so auch die sehr gelungene Synthese der letzteren durch Elektrolyse des sauren Glutarsäureesters von Brown und Walker²⁾ bewiesen unzweifelhaft, wie es auch früher vorausgesetzt wurde, dass die Korksäure eine normale Structur besitzt. Wir haben in diesem Falle mit einem ziemlich seltenen Beispiel zu thun, wobei zwei structurisomere Säuren (die Dimethyladipin- und Korksäure) denselben Schmelzpunkt (140—141°) besitzen; und fast identisch sich gegen Lösungsmittel verhalten.

Was die stereoisomere Dimethyladipinsäure vom Schmelzpunkt 74—76° betrifft, so ist sie in Wasser, Alkohol, Aether, wie auch in Chloroform leicht löslich.

Die stereoisomeren Dimethyladipinsäuren besitzen eine höchst charakteristische Eigenschaft, die zwischen ihnen und den stereiso-

¹⁾ Ostwald: Ueber die Affinitätsgrössen organischer Säuren. Leipzig 1889, 177.

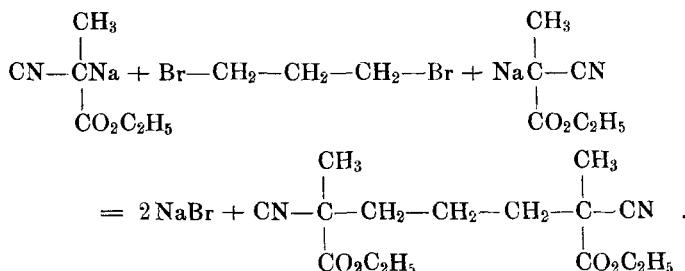
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 261, 119.

meren disubstituirten Bernsteinsäuren eine vollständige Analogie anzustellen gestattet, nämlich die leicht lösliche und niedrig schmelzende Dimethyladipinsäure (74—76°) geht beim Erhitzen mit Wasser und Salzsäure bei 200° in zugeschmolzenen Röhren in die schwerlösliche und hochschmelzende Dimethyladipinsäure über. Trotzdem also, dass diesen Säuren das Anhydrisirungsvermögen bei höheren Temperaturen vollständig abgeht, sind sie in ihrem gegenseitigen Verhalten den stereoisomeren Bernsteinsäuren, bei denen bekanntlich das Anhydrisirungsvermögen scharf ausgesprochen ist, vollkommen ähnlich.

Die Dimethylpimelinsäure.

Diese Säure wurde, wie die soeben beschriebene, aus α -Cyan-propionsäureester als Ausgangsproduct synthetisch dargestellt.

Auf das Natriumderivat dieses Esters liess ich in der oben beschriebenen Weise Trimethylenbromid einwirken. Die Reaction verläuft ganz normal nach der folgenden Gleichung:



Das bei Endreaction erhaltene Product ist ein schweres Oel, das mit Wasserdämpfen nicht destillirt, und unter 40—50 mm Druck bei 220—240° C. siedet. Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat (behufs Vermeidung eines Substanzverlustes wurde das Product nur einmal destillirt):

0.2069 g Substanz gaben bei 757 mm Druck und 21.2° C. 18.7 ccm feuchten Stickstoffs.

	Versuch	Theorie für $\text{C}_{15}\text{N}_2\text{H}_{22}\text{O}_4$
N	10.14	9.52 pCt.

Die Verseifung dieses Dimethyldicyanpimelinsäureesters wurde durch eine concentrirte Lösung von Aetzkali bei Erwärmung bewirkt. Nach Beendigung der Verseifung neutralisierte ich die Lösung bis zur schwach alkalischen Reaction und schüttelte mit Aether aus, um die möglicherweise entstandenen neutralen Producte zu entfernen. Als dann wurde das Salz durch überschüssige Salzsäure zersetzt und die organische Säure mit Aether extrahirt. Nach Entfernung des letzteren

blieb eine flüssige Säure zurück, die behufs ihrer Zersetzung bis zu einer zweibasischen Säure eine Zeit lang mit conc. Schwefelsäure erwärmt wurde; nach dem Erkalten schied sich über der Schwefelsäure eine ölartige Säure aus, die erst nach vielmonatlichem Stehen zu Krystallen erstarre; die Krystalle wurden aus heissem Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der vollständig gereinigten Krystalle lag bei 71—73° C. Die Analyse gab folgendes Resultat:

0.1438 g Substanz verbrannten zu 0.3020 g Kohlensäure und 0.1094 g Wasser.

	Versuch	Theorie für C ₉ H ₁₆ O ₄
C	57.27	57.44 pCt.
H	8.45	8.51 » .

Das Filtrat von diesen Krystallen wurde mit Aether geschüttelt; nach Verdampfung des letzteren blieb eine flüssige Säure zurück, die, nachdem sie noch einige Krystalle ausgeschieden hatte, weiter nicht mehr krystallisierte. Diese flüssige Säure wurde isolirt und analysirt, wobei folgende Zahlen erhalten wurden:

0.2204 g Substanz gaben 0.1663 g Wasser und 0.4674 g Kohlensäure.

	Versuch	Theorie für C ₉ H ₁₆ O ₄
C	57.74	57.44 pCt.
H	8.38	8.51 » .

Ob die flüssige Dimethylpimelinsäure wirklich stereoisomer mit der krystallinischen (Schmp. 71—73° C.) ist, kann man mit Bestimmtheit nicht behaupten, denn wegen des mangelhaften Materials wurde die Untersuchung nicht weiter verfolgt. Es ist aber die Annahme zulässig, dass die flüssige Dimethylpimelinsäure bei Erwärmung mit Mineralsäuren in die krystallinische übergehen kann. Von Säuren, denen die empirische Formel C₉H₁₆O₄ gehört, sind nur zwei bekannt: die normale Azelaïnsäure¹⁾ COOH(CH₂)₇COOH mit dem Schmp. 117—118° C. und die Lepargilsäure²⁾, auch Azelaïnsäure genannt, die bei 106° C. schmilzt. Also ist die symmetrische Dimethylpimelinsäure weder mit der einen, noch mit der anderen dieser zwei Säuren identisch.

Odessa, Organisches Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Tonnies, diese Berichte XII, 1202.

²⁾ Arppe, Ann. Chem. Pharm. 124, 86.
