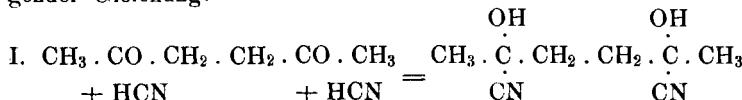


137. N. Zelinsky und W. Isajew: Ueber stereoisomere
Dimethyldioxyadipinsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Moskau.]
(Eingegangen am 21. März.)

Das Studium der Eigenschaften der Dimethyldioxyadipinsäuren hatte den Einen von uns schon längere Zeit im weiteren Verfolg seiner Arbeiten über Dioxyglutarsäuren beschäftigt, jedoch bot die Synthese der Dimethyldioxyadipinsäuren derartige Schwierigkeiten, dass irgendwie nennenswerthe Ausbeuten in der ersten Zeit nicht zu erhalten waren. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es uns nunmehr gelungen, sogar eine nahezu quantitative Ausbeute zu erzielen und zwar durch eine kleine Abänderung der gewöhnlichen Versuchsbedingungen. Dieselbe bestand in der Vermeidung jeglicher Erwärmung auf dem Wasserbade beim Verseifen des Nitrils der Säure mit Salzsäure; wird diese Bedingung nicht eingehalten, so entstehen nur harzige Producte.

Wir gingen aus vom Acetonylacetone, das wir nach der Vorschrift von Knorr¹⁾ in vorzüglicher Ausbeute erhielten. Durch Anlagerung von Cyanwasserstoffssäure erhielten wir das Nitril der gewünschten Säure. Die Ingredientien nahmen wir entsprechend folgender Gleichung:



30 g Acetonylacetone wurden zu dem zerriebenen reinen Cyankalium (34.2 g) zugefügt und zu dem Gemisch durch einen Tropftrichter tropfenweise, langsam unter guter Kühlung mit Eiswasser 52.3 g Salzsäure (spec. Gew. 1.18) zufliessen lassen. Die Reactionsmasse wurde drei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Alsdann setzten wir ungefähr das gleiche Volumen conc. Salzsäure zu und liessen das Gemisch wieder einige Tage stehen. Der Kolbeninhalt war zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Nach Zusatz von soviel Wasser, dass alles entstandene Chlorammonium und Chlorkalium sich löste, erwies sich nach dem Absaugen der ungelöst hinterbliebene Theil als eine organische Säure, welche schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser analysenrein war. Aus 30 g Acetonylacetone erhielten wir 28 g reiner Säure. Da hier das Vorhandensein von zwei stereoisomeren Säuren vorauszusehen war, so unterwarfen wir dieses Product einer fractionirten Krystallisation aus Wasser. Als Endresultat derselben erhielten wir die nachstehenden drei Fractionen:

¹⁾ Knorr, diese Berichte 22, 2100.

I. Schmp. 212° (grösste Menge), gut ausgebildete monokline Prismen, stark lichtbrechend.

II. Schmp. 200—207°, kugelförmige Krystallaggregate.

III. Schmp. 191—192° (geringe Menge), prismatische Nadeln.

Analysirt wurden die Fractionen I und III, während die Zusammensetzung der II. Fraction nur durch Titration festgestellt wurde:

Analyse: Ber. für C₈H₁₄O₆.

Procente: C 46.60, H 6.80.

Gef. I. » » 46.22, 46.96, » 7.02, 7.01.

» III. » » 46.85, » 6.90.

Titration: (1 : 77.76 L)

I. auf 0.0348 g verbraucht 13.2 ccm Aetzbaryt; Theorie = 13.1.

II. » 0.0801 » 30.3 » » » = 30.2.

III. » 0.0325 » 12.1 » » » = 12.2.

Somit war nachgewiesen, dass alle drei Fractionen zweibasische Säuren von gleicher Zusammensetzung vorstellten.

Die Säure Schmp. 212° ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich. Bei 17° lösten 100 g Wasser 2.2 g Säure. Sie ist sehr schwer löslich selbst in heissem Aether und Alkohol. Mit Resorcin und Schwefelsäure erhitzt giebt sie eine kirschrothe Färbung, — eine Reaction, welche bekanntlich auch der Weinsäure eigen ist. Im Gegensatz zu derselben ist aber das saure Kaliumsalz der als Dimethyldioxyadipinsäure aufzufassenden Säure Schmp. 212° in Wasser leicht löslich. Die Fraction III, Schmp. 191—192°, ist in Wasser bedeutend löslicher als Fraction I.

Nach dem bisherigen Stand unserer Untersuchung können wir nur die schwer lösliche, bei 212° schmelzende Säure als ein chemisches Individuum ansehen, während es nicht ausgeschlossen ist, dass die Fraction 191—192° noch ein Gemisch stereoisomerer Säuren vorstellt.

Die Bestimmung der Leitfähigkeitskonstante für die Säure Schmp. 212° ergab:

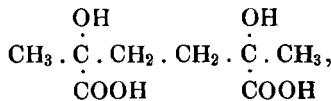
$$K = 0.0317.$$

Eine vorläufige Bestimmung der Leitfähigkeit der Fraction III, Schmp. 191—192°, ergab:

$$K = 0.0330.$$

Wie wir sehen, weichen die beiden Constanten nicht erheblich von einander ab und lassen daher auf die Zugehörigkeit beider Säuren zu einer und derselben Reihe schliessen.

Nach dem Gang der Synthese müssen die Säuren die folgende Structur besitzen:



somit die gewünschten Dimethyldioxyadipinsäuren vorstellen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.