

# 421. A. Werner und M. Basyrin: Über die optisch-aktiven Dimethyl-bernsteinsäuren.

(Eingegangen am 13. Oktober 1913.)

Die Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen mit zwei gleichen asymmetrischen Kohlenstoffatomen weist eine empfindliche Lücke auf. Es ist nämlich bis jetzt nur in wenigen Fällen möglich gewesen, festzustellen, welche von den beiden synthetisch gewonnenen, inaktiven isomeren Formen dieser Verbindungen die Racemform und welche die Mesoform ist. Vikt. Meyer hat schon im Jahre 1890 in seinem bekannten Vortrag<sup>1)</sup> auf diese Lücke hingewiesen, und seither haben sich die Verhältnisse nur insofern geändert, als das Iso-hydrobenzoin, die Dibrom-bernsteinsäure<sup>2)</sup> und die  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-adipinsäure<sup>3)</sup> in die aktiven Komponenten zerlegt werden können. Bei den Dialkyl-bernsteinsäuren,  $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}) \cdot \text{CH}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}) \cdot \text{COOH}$ , dagegen waren bisher alle Spaltungsversuche erfolglos.

Wie sehr aber diese Lücke bei der Behandlung gewisser theoretischer Fragen störend empfunden werden kann, hat E. Fischer<sup>4)</sup> vor zwei Jahren in Bezug auf die Dimethyl-bernsteinsäure hervorgehoben.

Die Spaltung der Dialkyl-bernsteinsäuren in optische Antipoden bot aber noch von einem andren Gesichtspunkte aus Interesse. Da nämlich festgestellt worden ist, daß die Bromid-*d*-tartrate der beiden aktiven Triäthylendiamin-kobalti-Reihen große Eigenschaftsunterschiede aufweisen, so stellte sich die Frage, ob ähnliche Eigenschaftsunterschiede bei Triäthylendiamin-kobalti-Salzen andrer zweibasischer Säuren mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen vorhanden sind. Wenn dies der Fall war, so konnten sich die aktiven Triäthylendiamin-kobalti-Verbindungen zur Spaltung dieser Säuren in ihre aktiven Komponenten eignen, was eine interessante Verwendung dieser leicht zugänglichen aktiven Kobaltiakverbindungen ergeben würde.

Wir haben zunächst die Dialkyl-bernsteinsäuren daraufhin untersucht, und im Folgenden wird über die bis jetzt bei den Dimethyl-bernsteinsäuren gewonnenen Resultate berichtet.

Die beiden isomeren inaktiven Dimethyl-bernsteinsäuren sind nach der Methode von Zelinsky aus  $\alpha$ -Brom-propionsäureester dargestellt worden. Die eine schmolz bei 127°, die andre bei 195°.

<sup>1)</sup> V. Meyer, Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung, B. 23, 567 [1890].

<sup>2)</sup> Mc. Kenzie, P. Ch. S. 1911, 150; B. Holmberg, J. pr. [2] 84, 145 [1911].

<sup>3)</sup> W. A. Noyes u. L. P. Kyriakides, Am. 32, 1057 [1910].

<sup>4)</sup> E. Fischer, A. 386, 379 [1911].

Zur Darstellung der Bromid-dimethylsuccinate der Triäthylendiamin-kobalti-Reihen wurde aktives Triäthylendiamin-kobaltibromid,  $[\text{Co en}_3]\text{Br}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  mit der einem Molekül entsprechenden Menge der Silbersalze der Dimethyl-bernsteinsäuren umgesetzt. Bei den Versuchen mit der hochschmelzenden Dimethyl-bernsteinsäure wurden Krystalle erhalten, welche beim Aufarbeiten die unveränderte Säure ergaben. Bei den Versuchen mit der niedriger schmelzenden Säure wurde dagegen aus der weniger löslichen Krystallfraktion eine linksdrehende Säure, aus der leichtest löslichen Fraktion die dazu gehörige Rechtsäure erhalten.

Der Schmelzpunkt der aktiven Säuren liegt bei  $134\text{--}135^\circ$ , somit etwa  $8^\circ$  höher als derjenige der racemischen Säure.

Das spezifische Drehungsvermögen für D-Licht wurde zu  $[\alpha]_D = -8^\circ$  und  $[\alpha]_D = +7.8^\circ$  beobachtet. Das etwas geringere Drehungsvermögen der *d*-Säure ist wohl darauf zurückzuführen, daß sie bis jetzt noch nicht in vollkommen reinem Zustande erhalten worden ist.

### Experimentelles.

#### 1. Darstellung der Dimethyl-bernsteinsäuren.

Die Säuren wurden nach der Methode von Zelinsky<sup>1)</sup> aus  $\alpha$ -brom-propionsaurem Äthyl dargestellt. Die eine Säure zeigte den Schmp.  $127^\circ$ , die andre den Schmp.  $195^\circ$ .

#### 2. Darstellung der optisch-aktiven Triäthylendiamin-kobaltibromide.

Das racemische Triäthylendiamin-kobaltibromid wurde aus *trans*-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltisalzen dargestellt. Nach der von A. Werner<sup>2)</sup> beschriebenen Methode wurde Praseochlorid und aus den Mutterlaugen Praseonitrat dargestellt. Jedes dieser Salze wurde mit der berechneten Menge (1 Mol.) 10-prozentiger Äthylendiaminlösung übergossen und ca. eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Hierauf wurde das Triäthylendiamin-kobaltibromid durch Bromnatrium ausgesalzen und das ausgeschiedene Salz umkrystallisiert. Die Spaltung der Triäthylendiamin-kobalti-Reihe erfolgte nach der schon beschriebenen Methode<sup>3)</sup> mit Hilfe des Bromid-tartrats.

#### 3. Spaltungsversuche mit den Dimethyl-bernsteinsäuren.

Da in der Weinsäuregruppe von den beiden inaktiven Säuren (Traubensäure und Mesoweinsäure), die höher schmelzende spaltbar ist, wurde zunächst versucht, die höher schmelzende Dimethyl-bern-

<sup>1)</sup> B. 21, 3166 [1888].    <sup>2)</sup> B. 34, 1733 [1901].    <sup>3)</sup> B. 45, 121 [1912].

steinsäure zu zerlegen. Sowohl von *d*- als auch *l*-Triäthylendiaminkobalt wurde das Dimethylsuccinat-bromid dargestellt, welche gut krystallisieren. Bei der Isolierung der Dimethyl-bernsteinsäure aus diesen Verbindungen konnte jedoch nur die inaktive Säure zurückgewonnen werden. Dieselben Versuche wurden deshalb mit der niedrigschmelzenden Säure durchgeführt, wobei sich zeigte, daß in diesem Falle eine Spaltung in aktive Formen eintritt. Die Spaltung wurde deshalb in größerem Maßstabe durchgeführt.

a) Darstellung des Silbersalzes. 56 g Dimethyl-bernsteinsäure vom Schmp. 127° (bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser zeigte die Säure den richtigen Schmp. 128—129°) wurden in ca. 150 ccm heißem Wasser aufgelöst, mit Ammoniak neutralisiert und mit der berechneten Menge einer konzentrierten heißen Silbernitratlösung versetzt. Nach Abkühlen wurde das Silbersalz abfiltriert und mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

b) Darstellung der Triäthylendiamin-kobaltibromid-dimethylsuccinate. 200 g aktives  $[\text{Co on}_3]\text{Br}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  wurden pulverisiert, getrocknet und dann mit dem trocknen Silbersalz der Dimethyl-bernsteinsäure innig gemischt. Das Gemisch, mit heißem Wasser übergossen und auf dem Wasserbade einige Zeit verrieben, ergab eine gelbe Lösung, welche vom Niederschlag abfiltriert wurde. Der feste Rückstand wurde so lange mit heißem Wasser ausgezogen, bis das Waschwasser nur noch schwach gelb war. Sämtliche Lösungen wurden vereinigt und dann soweit eingedampft, bis sich eine reichliche Menge von Krystallen ausgeschieden hatte. Das Eindampfen muß soweit erfolgen, weil der Löslichkeitsunterschied dieses Salzes in heißem und in kaltem Wasser nicht groß ist.

Die ausgeschiedenen Krystalle bestehen aus *d*-Triäthylendiamin-kobaltibromid-*l*-dimethylsuccinat. Zur vollständigen Reinigung werden sie noch drei- bis viermal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge gewinnt man noch mehr Krystalle, die aber erst nach öfterem Umkrystallisieren rein erhalten werden. Zum Schluß bildet die Mutterlauge einen dicken Sirup, der bei sehr langem Stehen manchmal Krystalle ausscheidet. Dieser Sirup enthält das Salz der Rechtssäure.

#### c) Gewinnung der aktiven Säuren.

Zur Darstellung der *d*-Säure wird die Mutterlauge mit dem vierfachen Volumen heißem Wasser verdünnt und mit einer heißen konzentrierten Silbernitratlösung vermischt. Der gebildete Niederschlag, aus dem Silbersalz der *d*-Dimethyl-bernsteinsäure und Bromsilber bestehend, wird abgesaugt und mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser vollständig farblos ist. Dann wäscht man mit Alkohol und Äther nach und trocknet das Salzgemisch (1 Mol. Silberdimethyl-

succinat + 1 Mol. Silberbromid). Hierauf wird es mit der zur Zerlegung des Silber-dimethylsuccinats nötigen Menge Salzsäure (1:10) während einer Viertelstunde auf dem Wasserbad erwärmt und die entstandene Lösung der aktiven Dimethyl-bernsteinsäure vom Halogensilber abfiltriert. Beim Eindampfen der Lösung, bis sie dickflüssig geworden ist, scheidet sich die aktive Säure in schönen Krystallen aus. Die Darstellung der *l*-Säure aus dem krystallisierten Bromid-dimethylsuccinat erfolgte in ganz gleicher Weise.

d) Eigenschaften der aktiven Dimethyl-bernsteinsäuren.

Die nach dem soeben beschriebenen Verfahren aus der Mutterlauge gewonnene Säure zeigte in 5-prozentiger Lösung ein spezifisches Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D = +6^\circ$ . Beim mehrmaligen Umkrystallisieren aus Wasser und dann aus Alkohol erhöhte sich die Drehung auf  $[\alpha]_D = 7.8^\circ$ . Der Schmelzpunkt der Säure stieg dabei von  $132^\circ$  auf  $135^\circ$ . Bei der Schmelzpunktbestimmung darf man nicht langsam erhitzen, sondern man muß ein vorgewärmtes Heizbad anwenden, weil sonst der Schmelzpunkt zu tief gefunden wird. Eine Säure, welche während einer Stunde auf  $125^\circ$  erhitzt worden war, sinterte und schmolz dann bei dieser Temperatur zusammen. Beim Trocknen der Säure darf man nicht über  $80^\circ$  gehen, weil auch dadurch Schmelzpunktserniedering eintritt.

Die in gleicher Weise aus den Krystallen gewonnene *l*-Säure zeigte den Schmp.  $135^\circ$  und ein spezifisches Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D = -8^\circ$ .

- I. Racemische Säure: 0.1586 g Sbst.: 0.2857 g  $\text{CO}_2$ , 0.0979 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. *d*-Säure: 0.1463 g Sbst.: 0.2650 g  $\text{CO}_2$ , 0.0910 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 III. *l*-Säure: 0.1371 g Sbst.: 0.2474 g  $\text{CO}_2$ , 0.0848 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Ber. C 49.32, H 6.85.

Gef. I. » 49.13, » 6.91.

» II. » 49.40, » 6.96.

» III. » 49.21, » 6.92.

Zürich, Universitätslaboratorium, Oktober 1913.