

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß bei gewöhnlicher Temperatur von den 5 aktiven Wasserstoffatomen des Violuratmoleküls nur 4 Atome reagieren; beim Erwärmen aber tritt auch das fünfte Wasserstoffatom mit CH_3MgJ in Reaktion. Ziehen wir davon 2 Wasserstoffatome, die den beiden Imidogruppen angehören, ab, so folgt hieraus, daß bei gewöhnlicher Temperatur nur zwei Wasserstoffatome der NH_3 -Gruppe reagieren, beim Erwärmen dagegen drei. Die Reaktion verläuft, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, immer quantitativ.

Die Di-Amin-Violurate reagieren bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 Wasserstoffatomen, beim Erwärmen mit 7 Wasserstoffatomen, so daß wir auch in diesem Falle zu denselben Resultaten kommen.

702. Andreas Luniak:

Über die Einwirkung von Bromessigsäure-äthylester und Zink auf die Anhydride der einbasischen Säuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. Dezember 1909.)

Vor einiger Zeit hat A. M. Saytzeff¹⁾ gezeigt, daß die Säureanhydride bei der Einwirkung von Zink und Allyljodid die diallylierten tertiären Alkohole bilden. Bei Anwendung von Bromessigester statt Allyljodid wurden von mir die den Säureanhydriden entsprechenden *C*-Diacyl-essigester erhalten. Die Reaktion geht ruhig vonstatten, und man erhält die beste Ausbeute, wenn man auf 1 Mol. Anhydrid 1 Mol. Bromessigester einwirken läßt; außer den *C*-Diacylverbindungen gelang es in einem Falle, bei Buttersäureanhydrid die *O*-Diacylverbindung zu isolieren.

Diacet-essigsäureester (*C*-Acetyl-acetessigsäureester).

In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben wurde zu 40 g mit einer dünnen Schicht wasserfreien Äthers bedecktem, zerriebenen Zink ein Gemisch von 51 g (1 Mol.) Essigsäureanhydrid, 83.5 g (1 Mol.) Bromessigsäureester und 150 ccm absolutem Äther tropfenweise zugegeben. Die Flüssigkeit geriet bald ins Sieden; bei zu heftigem Reaktionsverlauf wurde durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser gekühlt. Nach Zugabe der ganzen Menge des oben genannten Gemisches wurde der Kolbeninhalt eine Stunde lang im Sieden erhalten

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 76, 98 [1907].

und bis zum nächsten Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach Absaugen der beträchtlichen Menge abgeschiedenen Zinkacetats und unverbrauchten Zinks, wurde das ätherische Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und nach Abdampfen des Äthers zu dem in einer Kältemischung abgekühlten Rückstand 5-prozentige Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion unter kräftigem Schütteln zugegeben. Dabei schied sich ein in Alkali unlösliches Öl ab, das abgetrennt wurde. Die wässrige Lösung gab beim Ansäuern mit Essigsäure und Schütteln mit gesättigter Kupferacetatlösung einen himmelblauen, krystallinischen Niederschlag. Das aus Alkohol umkrystallisierte und bei 110° getrocknete Kupfersalz schmolz bei 149° und ist identisch mit dem von James²⁾ und Claisen³⁾ beschriebenen Kupfersalz des Diacetessigesters. Die Ausbeute betrug 21.2 g.

0.2075 g Sbst.: 0.0408 g CuO.

$[(\text{CH}_3\text{.CO})_2\text{C.COOC}_2\text{H}_5]_2\text{Cu}$ (405.74). Ber. Cu 15.66. Gef. Cu 15.70.

Das in Alkali unlösliche Öl wurde über Natriumsulfat getrocknet und bei 20 mm Druck destilliert, wobei zwischen 108° und 120° 2.3 g übergingen. Das Destillat roch nach Essigsäureanhydrid, gab Bromreaktion, wurde aber nicht näher untersucht.

Dipropionyl-essigsäureester (C-Propionyl-propionylessigsäureester).

Der Reaktionsverlauf zwischen Propionsäureanhydrid, Zink und Bromessigester war dem oben beschriebenen ganz ähnlich. Aus 50 g (1 Mol.) Anhydrid, 30 g Zink und 65 g (1 Mol.) Bromessigester erhielt ich 14.5 g Kupfersalz des Dipropionyl-essigsäureesters, welches sich sehr gut aus 50-prozentigem Alkohol umkrystallisieren ließ, wobei es in schönen, dunkelvioletten Krystallen ausfiel. Beim Erhitzen im Capillarrohr färbte sich das Salz bei 84° (korr.) graugrün und schmolz bei 98° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit. In Wasser löste sich die Substanz fast gar nicht, sehr leicht dagegen in absolutem Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol.

0.1050 g Sbst.: 0.0180 g CuO.

$[(\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CO})_2\text{C.COOC}_2\text{H}_5]_2\text{Cu}$ (461.81). Ber. Cu 13.76. Gef. Cu 13.69.

7 g des Kupfersalzes vom Dipropionylessigester wurden in 10 ccm Äther gelöst und mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure bis zur Entfärbung der ätherischen Schicht geschüttelt. Die ätherische Lösung wurde abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und nach Verdampfen des Äthers bei 20 mm Druck destilliert, wobei die Substanz bei 120.5–121.5° siedete.

²⁾ Ann. d. Chem. **226**, 214 [1884]. ³⁾ Ann. d. Chem. **277**, 172 [1893].

Dipropionyl-essigsäureester ist eine farblose Flüssigkeit mit eigentümlichem Geruch. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gibt er eine dunkelrote Färbung, $D_4^{20} = 1.0527$.

0.1404 g Sbst.: 0.3085 g CO_2 , 0.1022 g H_2O .

$(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO})_2 \text{CH} \cdot \text{COO} \text{C}_2\text{H}_5$ (200.12). Ber. C 59.96, H 8.05.

Gef. » 59.92, » 8.12.

Dibutyryl-essigsäureester (*C*-Butyryl-butyrylessigsäureester).

50 g Buttersäureanhydrid, 53 g Bromessigester und 100 ccm absoluten Äthers wurden zu 30 g Zink tropfenweise hinzugegeben, eine Stunde im Sieden erhalten, über Nacht stehen gelassen und vom abgetrennten Niederschlag (buttersaures Zink und überschüssiges Zink) abgetrennt. Nach vollständigem Abdestillieren des Äthers wurde zu dem Rückstand 5-prozentige Natronlauge unter Abkühlung bis zur alkalischen Reaktion zugegeben, wobei sich ein gelbes Öl abschied. Aus der wäßrigen Lösung wurde nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Kupferacetatlösung ein Kupfersalz gefällt. Seine Menge betrug 14 g. Aus dem ätherischen Destillate wurden nach wiederholtem Fraktionieren 5.1 g bei 75–78° unter 754 mm Druck siedenden Essigesters erhalten.

Das in Alkali unlösliche Öl wurde nach dem Trocknen über Natriumsulfat unter 14 mm Druck destilliert. Bei 115–145° gingen 5 g über.

Das so gewonnene Kupfersalz wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt, wobei es sich als sehr voluminöser, aus dünnen Prismen bestehender, hellvioletter Niederschlag abschied. Das Salz nahm beim Erhitzen auf 89° (korr.) eine graugrüne Farbe an, die indessen beim Erkalten wieder in das ursprüngliche Violett zurückging. Die Substanz schmolz bei 98° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit.

0.2876 g Sbst.: 0.0438 g CuO .

$[(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO})_2 \text{C} \cdot \text{COO} \text{C}_2\text{H}_5]_2 \text{Cu}$ (517.87).

Ber. Cu 12.27. Gef. Cu 12.16.

Der Dibutyryl-essigsäureester wurde aus seinem Kupfersalz genau wie der Dipropionylessigester erhalten. 10 g reines Kupfersalz gaben 7.7 g des Esters mit dem Sdp. 139–140° bei 24 mm Druck und 138–138.5° bei 21 mm. Der Ester ist eine farblose Flüssigkeit mit einem dem Dipropionylessigester ähnlichen Geruch. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gibt er eine dunkelrote Färbung. $D_4^{20} = 1.0168$.

0.1512 g Sbst.: 0.3509 g CO₂, 0.1200 g H₂O.

(CH₃.CH₂.CH₂.CO)₂CH.COO C₂H₅ (228.16). Ber. C 63.11, H 8.83.
Gef. » 63.29, » 8.85.

Bei einem anderen Versuche, bei welchem 50 g Buttersäureanhydrid, 53 g Bromessigester und 30 g Zink verwendet wurden, erhielt ich 11 g Kupfersalz und 8 g des in Alkali unlöslichen, bei 110—142° und 10 mm Druck siedenden Öls.

O-Butyryl-butyrylessigsäureester (*β*-Butyryloxy-*α*-hexensäureäthylester).

Die von beiden obigen Versuchen vereinigten Fraktionen (13 g) des in Alkali unlöslichen Öls wurden bei 14 mm Druck fraktioniert. Die Fraktion bis 120° (1.5 g) hatte den eigentümlichen, zu Tränen reizenden Geruch von Bromessigester und enthielt eine reichliche Menge Brom; die Fraktion 120—136° (6 g) roch nach Buttersäureanhydrid und siedete unter 763 mm Druck bei 187—193°. Die Fraktion 136—139° (4.7 g) gab mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine rote Färbung. Sie wurde noch einmal mit 4-prozentiger Natronlauge ausgeschüttelt, ausgeäthert und nach Verdampfen des Äthers destilliert, wobei sie bei 137—137.5° und 12 mm Druck fast ohne Rückstand überging. Ausbeute 2.4 g. Die Substanz gab mit Eisenchlorid keine Färbung, mit Kupferacetatlösung keinen Niederschlag und hatte einen eigentümlichen, fruchtartigen Geruch. $D_4^{20} = 0.9956$.

0.1600 g Sbst.: 0.3708 g CO₂, 0.1271 g H₂O.

CH₃.CH₃.CH₂.C(O.CO.CH₂.CH₂.CH₂.CH₃): CH.COO C₂H₅ (228.16).
Ber. C 63.11, H 8.83.
Gef. » 63.20, » 8.86.

703. Nikolaus Prileschajew: Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Superoxyde.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 29. November 1909.)

Vor ca. 2 Jahren habe ich das Studium der Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Superoxyde begonnen und teilte am 13. April 1909 einen Teil meiner Resultate in der Naturforscher-Gesellschaft an der Warschauer Universität mit. Da ich über meine Arbeit in kurzem eingehend zu berichten beabsichtige, teile ich momentan in Anbetracht der Publikation Stephan Gambarjans: