

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

(CH₃.CH₂.CH₂.CO)₂CH.COOC₂H₅ (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.COOC₂H₅ (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:

»Diphenylamin und Acylperoxyde«¹⁾, vorläufig in Kürze dasjenige faktische Material meiner Untersuchungen mit, welches, wie ich hoffe, ausreichend ist, um mir ein ungestörtes Weiterarbeiten auf dem Gebiet (Oxydation aliphatischer, ali- und heterocyclischer Verbindungen und Terpene mittels organischer Superoxyde) zu gestatten²⁾.

Meine Untersuchungen führte ich anfangs mit Benzoylsuperoxyd aus, doch wandte ich mich bald infolge unbefriedigender Resultate dessen Abkömmling, dem Benzoylhydroperoxyd, zu.

Die Reaktion wird unter folgenden Bedingungen ausgeführt: Man löst das Superoxyd in irgend einem neutralen Lösungsmittel (Äther, Chloroform usw.) auf, bestimmt die Menge des aktiven Sauerstoffs der Lösung durch die Titration mit Jodkalium- und Thiosulfatlösung und fügt zu der bis 0° abgekühlten Lösung des Superoxyds eine berechnete Menge des oxydierbaren Stoffs hinzu. Manchmal ist es vorteilhafter, die Reaktion bei Zimmertemperatur, aber niemals höher, auszuführen. Nachdem die Reaktion zum Stillstand gekommen ist, neutralisiert man die Benzoesäure mit Alkali, destilliert das Lösungsmittel ab und fraktioniert, wie gewöhnlich, das Reaktionsprodukt; nach einigen Destillationen bekommt man es vollkommen rein.

Der Reaktionsverlauf zwischen Benzoylhydroperoxyd und den ungesättigten Verbindungen läßt sich durch die Gleichung:



ausdrücken und führt stets zur Bildung von Benzoesäure und einem Oxyd der betreffenden ungesättigten Verbindung.

So wurden von mir folgende Oxyde erhalten und charakterisiert:

Octylen-oxyd aus Octylen (Caprylen), C_8H_{16} .

Sdp. 157–158° (740 mm). $D_0^0 = 0.8395$; $D_{15}^{15} = 0.8272$; $n_D^{15} = 1.4165$.

Mol.-Ref. Ber. 38.51. Gef. 38.90.

Bei der Hydratation wird ein Glykol erhalten, Sdp. 135–136° (20 mm).

Diisobutylene-oxyd aus Diisobutylene C_8H_{16} .

Sdp. 138–139° (765 mm). $D_0^0 = 0.8418$; $D_{16}^{16} = 0.8290$; $n_D^{16} = 1.4157$.

Mol.-Ref. Ber. 38.507. Gef. 38.77.

Bei der Hydratation werden zwei Glykole erhalten, von denen eines (Schmp. 60–61°) dem Methylisoamyläthylen, das andere (Schmp. 64.5–65°) dem Dimethyltertiärbutyläthylen entspricht.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1909 [4003].

²⁾ Die praktische Anwendung der von mir erforchten Reaktion habe ich durch Patentanmeldungen (in Deutschland am 26. Mai 1908) geschützt.

Decylen-oxyd aus Decylen, $C_{10}H_{20}$.

Sdp. 116—117° (50 mm). $D_0^0 = 0.8465$; $D_{16}^{16} = 0.8337$; $n_D^{16} = 1.4275$.

Mol.-Ref. Ber. 47.713. Gef. 48.09.

Ein bei der Hydratation erhaltenes Glykol siedet bei 151—152° (14 mm).

Allylalkohol-oxyd aus Allylalkohol, C_3H_6O .

Sdp. 162—163° (751 mm). $D_0^0 = 1.1270$; $D_{16}^{16} = 1.1136$; $n_D^{16} = 1.4350$.

Mol.-Ref. Ber. 17.013. Gef. 17.337.

Das Oxyd hydratisiert sich nicht zu Glycerin, gibt aber mit Chloracetyl ein Oxychloracetat, Sdp. 125—127 (17 mm).

Geraniol-monooxyd (aus 1 Mol. Geraniol, $C_{10}H_{18}O$ und 1 Mol. Benzoylhydroperoxyd).

Sdp. 157—158° (25 mm). $D_0^0 = 0.9716$; $D_{16}^{16} = 0.9610$; $n_D^{16} = 1.4681$.

$C_{10}H_{18}O_2$. Mol.-Ref. Ber. 48.842. Gef. 49.217.

Bei der Hydratation wurde ein Triol (Glycerin), Sdp. 205—207° (20 mm) erhalten.

Geraniol-dioxyd (aus 1 Mol. Geraniol und 2 Mol. Benzoylhydroperoxyd).

Sdp. 180—183° (25 mm). $D_0^0 = 1.0587$; $D_{16}^{16} = 1.0472$; $n_D^{16} = 1.4653$.

Mol.-Ref. Ber. 48.815. Gef. 49.15.

Das Geranioldioxyd liefert bei der Hydratation keinen fünfatomigen Alkohol, sondern ein Glycerinoxid (Trioloxid), Sdp. 220° (15 mm), Schmp. 137—138°.

Linolool-monooxyd (aus Linalool, $C_{10}H_{18}O$.)

Sdp. 95° (25 mm). $D_0^0 = 0.9660$; $D_{16}^{16} = 0.9507$ [α]_D = -4.98°; $n_D^{16} = 1.4554$.

$C_{10}H_{18}O_2$. Mol.-Ref. Ber. 48.842. Gef. 48.59.

Die Hydratation führt nicht zum entsprechenden Triol, sondern zu einem Isomerisationsprodukt desselben, einem zweifach ungesättigten Aldehyd.

Sdp. 120—122° (25 mm). $D_0^0 = 0.8706$; $D_{16}^{16} = 0.8573$; $n_D^{16} = 1.5038$.

Mol.-Ref. Ber. 48.36. Gef. 47.538.

Semicarbazon des Aldehyds: Schmp. 138.5°.

Linalo-oldioxyd entsteht bei der Einwirkung von 2 Mol. Benzoylhydroperoxyd auf 1 Mol. Linalool.

Sdp. 131—133° (25 mm). $D_0^0 = 1.0552$; $D_{16}^{16} = 1.0423$ [α]_D + 5.34°; $n_D^{16} = 1.4616$.

Mol.-Ref. Ber. 48.815. Gef. 49.02.

Das Dioxyd liefert bei der Hydratation ein Trioloxid, Sdp. 210—212° (25 mm).

Citral-oxyd (aus Citral, $C_{10}H_{18}O$ [-]).

Sdp. 146–148° (20 mm). $D_0^0 = 1.0091$; $D_{16}^{16} = 0.9740$; $n_D^{16} = 1.4604$.

$C_{10}H_{18}O_2$. Mol.-Ref. Ber. 47.506. Gef. 47.292.

Bei der Hydratation erhält man einen Diolaldehyd.

Sdp. 141–142° (24 mm). $D_0^0 = 1.0584$; $D_{16}^{16} = 1.0335$.

Citronellaloxyd (aus Citronellal, $C_{10}H_{18}O$ [-]).

Sdp. 130–131° (25 mm). $D_0^0 = 0.9437$; $D_{16}^{16} = 0.9344$; $n_D^{16} = 1.4421$.

Mol.-Ref. Ber. 47.898. Gef. 48.187.

Das Oxyd hydratisiert sich leicht zu einem Diolaldehyd, Sdp. 180–182 (18 mm).

Limonen-monoxyd (aus Limonen, $C_{10}H_{16}$ [-]).

Sdp. 113–114° (50 mm). $D_0^0 = 0.9435$; $D_{16}^{16} = 0.9303$ [α]_D = -6.76°; $n_D^{16} = 1.4693$.

$C_{10}H_{16}O$. Mol.-Ref. Ber. 45.213. Gef. 45.564.

Das Monoxyd liefert bei der Hydratation leicht ein Glykol, Schmp. 66.5–67.5°.

Limonen-dioxyd (aus 1 Mol. Limonen und 2 Mol. Benzoylhydroperoxyd).

Sdp. 146.5–147° (50 mm). $D_0^0 = 1.0471$; $D_{16}^{16} = 1.0338$; [α]_D = +52.23°; $n_D^{16} = 1.4702$.

$C_{10}H_{16}O_2$. Mol.-Ref. Ber. 45.192. Gef. 45.387.

Das Dioxyd liefert bei der Hydratation einen amorphen Erythrit, Sdp. über 220° (23 mm).

Pinen-oxyd (aus Pinen, $C_{10}H_{16}$ [-]).

Sdp. 102–103° (50 mm). $D_0^0 = 0.9812$; $D_{16}^{16} = 0.9689$ [α]_D = -92°; $n_D^{16} = 1.4708$.

Mol.-Ref. Ber. 43.509. Gef. 43.814.

Die Hydratation des Pinenoxyds verläuft sehr leicht, doch erhält man dabei statt des erwarteten Glykols bis an 90% Sobrerol, Schmp. 150°.

Obiges Tatsachenmaterial beweist zur Genüge, daß das Benzoylhydroperoxyd, und möglicherweise auch andere Peroxyde, die ich in dieser Hinsicht untersuchte, dank der Bildung von Oxyden, sich als Reagens auf Doppelbindungen in ungesättigten Verbindungen eignen und in Anwendung kommen dürften. Diese Regel findet aber vorderhand keine Anwendung bei Verbindungen mit »konjugierten Doppelbindungen«; in diesen Fällen verläuft die Reaktion, deren Studium ich in Angriff nahm, anders.

Aus der Reihe der stickstoffhaltigen Verbindungen habe ich bisher Anilin, *o*-Toluidin, Azoxybenzol und Methyl-anilin der

Oxydation mit Benzoylhydroperoxyd unterworfen. Die aus den zwei letztgenannten Verbindungen erhaltenen Oxydationsprodukte sind noch nicht untersucht, dagegen liefert Anilin bei dieser Reaktion je nach den Mengenverhältnissen des wirkenden Agens entweder Azobenzol (Sdp. 293°; Schmp. 68°), und zwar bei der Wirkung von 1 Mol. Benzoylhydroperoxyd auf 1 Mol. Anilin, oder Nitroso-benzol, wenn 2 Mol. Benzoylhydroperoxyd auf 1 Mol. Anilin wirken. Stets bildet sich dabei ein wenig Nitro-benzol.

o-Toluidin liefert *o*-Nitro-toluol.

Im allgemeinen wird bei der Oxydation nicht vollständig substituierter Amine zuerst der Wasserstoff der Amidogruppe wegoxydiert, doch ist dabei die Möglichkeit der Oxydation der Kernwasserstoffe, wie ich mich zu überzeugen bereits Gelegenheit hatte, keineswegs ausgeschlossen.

Organisches Laboratorium des Warschauer Polytechnischen Instituts.

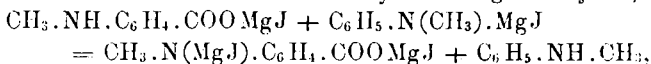
704. J. Houben und R. Freund: Synthese aromatischer Amidosäuren. IV. Direkte Kern-Carboxylierung des Dimethylanilins. Umlagerung von Alkylphenyl-carbaminaten in *p*- und *o*-Alkylamino-benzoate.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. Dezember 1909.)

Der Versuch, Methylanilin mittels Alkyljodid, Magnesium und Kohlensäure bei ca. 200° in Methylamidobenzoessäure zu verwandeln, zeigte, daß ein Zusatz von Dimethylanilin methylierend wirkt und zur Bildung von Dimethylamidobenzoessäure führt¹⁾. Da Methylanilin — wie aus dem Verhalten des Anilins unter gleichen Bedingungen zu schließen ist — sich beim Erhitzen mit Dimethylanilin nicht verändert, schien die Einführung der COOMgJ-Gruppe in den Kern des Methylanilins die Methylierung der Methylaminogruppe zu erleichtern.

Ein längeres Erhitzen von amidobenzoesaurem Magnesium mit Dimethylanilin ergab indessen keine Spur eines Methylamidobenzoats. Es wurde daher weiterhin die Annahme in Betracht gezogen, die Methylierung werde durch eine Umsetzung entstandenen Methylamidobenzoats mit noch unverändertem Methylanilinmagnesiumjodid,



¹⁾ J. Houben und A. Schottmüller, diese Berichte **42**, 2738 [1909].