

Modellversuche zur Peroxygenierung¹⁾ von natürlichen ungesättigten Fetten und Ölen II³⁾)

Darstellung und Peroxygenierung von Heptadien-(3,6)-säuremethylester

Von A. RIECHE und H.-E. SEYFARTH

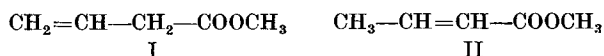
Inhaltsübersicht

Heptadien-(3,6)-säuremethylester ist eine einfache „Isolen-Säure“ und ist daher als Modellschubstanz geeignet für Studien zur Frage der Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf natürliche ungesättigte Öle.

Die Darstellung dieses Esters wird beschrieben. Durch Peroxygenierung dieser Verbindung entstand ein Gemisch von Hydroperoxyden. Diese wurden durch folgende Abbaureaktionen nachgewiesen und identifiziert: Hydrierung des peroxygenierten Produktes, Oxydation der gesättigten Hydroxy-önanthsäuremethylester zu den entsprechenden Carbonylverbindungen, SCHMIDT'scher Abbau der Carbonylverbindungen, Verseifung der gebildeten Amide und papierchromatographischer Nachweis der Amine und Aminosäuren.

Die Peroxygenierung verläuft nach dem „ α -Methylen-Mechanismus“ unter bevorzugter Bildung konjugierter Systeme. Die C=O-Gruppe der veresterten Carboxylgruppe zeigt hierbei den gleichen Einfluß auf die Verschiebung von Doppelbindungen wie eine olefinische Doppelbindung. Vier der fünf theoretisch möglichen Hydroperoxyde wurden nachgewiesen, die Bildung des fünften konnte ausgeschlossen werden.

Die Reaktion natürlicher Fette und Öle mit molekularem Sauerstoff wurde an kurzkettigen ungesättigten Modellschubstanzen untersucht. Als einfache Vertreter ungesättigter Carbonsäureester waren in früheren Arbeiten²⁾³⁾ Vinyllessigsäuremethylester (I) und Crotonsäuremethylester (II) peroxygeniert worden. Dabei entstanden identische Hydroperoxyde.



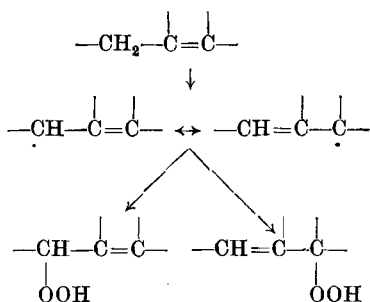
¹⁾ Zur Verwendung der Begriffe „Peroxygenierung“ und „Oxygenierung“ an Stelle von „Autoxydation“ vgl. Z. Chemie. **3**, 443 (1963) (Peroxygenierung: Reaktion mit molekularem Sauerstoff unter Bildung peroxydischer Verbindungen; Oxygenierung: Reaktion mit molekularem Sauerstoff unter Bildung sauerstoffhaltiger, nicht peroxydischer Reaktionsprodukte).

²⁾ A. RIECHE, M. SCHULZ, H.-E. SEYFARTH u. G. GOTTSCHALK, Fette, Seifen, Anstrichmittel **64**, 198 (1962).

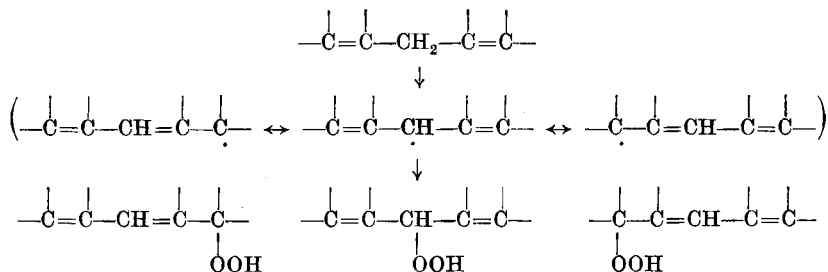
³⁾ I. Mitteilung: H.-E. SEYFARTH u. M. SCHULZ, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin **3**, 649 (1961).

Dadurch wurde für den Verlauf der Reaktion der α -Methylen-Mechanismus bewiesen.

Der α -Methylen-Mechanismus wurde ursprünglich für die Peroxygenierung von Verbindungen mit isolierten olefinischen Doppelbindungen aufgestellt: Nach A. RIECHE⁴⁾ entstehen bei der Peroxygenierung organischer Verbindungen mit aktivierten C—H-Bindungen über Radikale immer Hydroperoxyde. Die Spaltung von C—H-Bindungen neben olefinischen Doppelbindungen führt primär zu mesomeriefähigen Radikalen, die mit molekularem Sauerstoff zu einem Gemisch entsprechender isomerer Hydroperoxyde reagieren⁵⁾:



C—H-Bindungen an einem Kohlenstoffatom, das zwischen olefinischen Doppelbindungen steht, sind besonders stark aktiviert. Das entstehende mesomeriestabilisierte Radikal bildet bevorzugt Hydroperoxyde mit konjugierten Doppelbindungen⁶⁾:

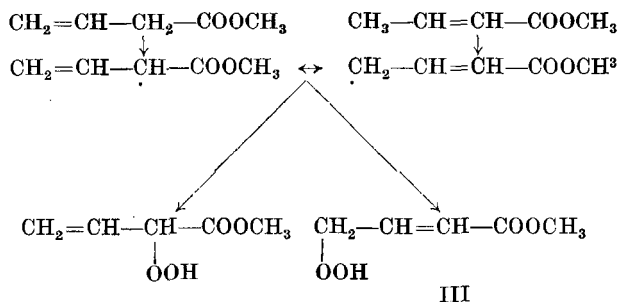


⁴⁾ A. RIECHE, *Angew. Chem.* **50**, 520 (1937); **51**, 707 (1938).

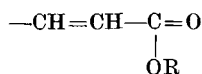
⁵⁾ E. A. FARMER, H. P. KOCH u. D. A. SUTTON, *J. chem. Soc. [London]* **1943**, 541; E. A. FARMER u. D. A. SUTTON, *J. chem. Soc. [London]* **1943**, 122; I. ROSS, A. J. GEBHART u. J. F. GERECHY, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 282 (1949).

⁶⁾ J. L. BOLLAND u. H. P. KOCH, *J. chem. Soc. [London]* **1945**, 445; S. BERGSTRÖM, *Ark.-Kem. Mineralog. Geol.* **21** A, 1 (1945); N. A. KHAN, W. O. LUNDBERG u. T. R. HOLMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1779 (1954).

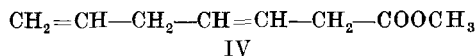
Als Hauptprodukt der Peroxygenierung von I und II entstand nach folgendem Reaktionsschema γ -Hydroperoxy-crotonsäuremethylester (III):



Die C=O-Gruppierung in der veresterten Carboxylgruppe von I zeigt also den gleichen Einfluß wie eine zweite olefinische Doppelbindung in Isolenen: Bevorzugte Bildung des Hydroperoxydes (III) mit dem konjugierten Doppelbindungssystem



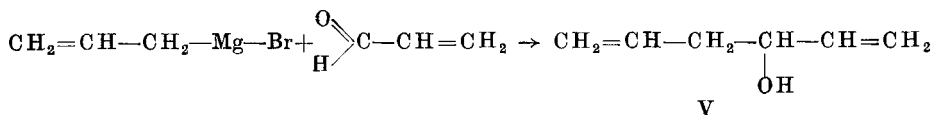
In Fortführung dieser Versuche wurde als Modell eines doppelt ungesättigten Isolenensäureesters der bisher noch nicht beschriebene Heptadien-(3,6)-säuremethylester (IV) hergestellt und auf sein Verhalten gegenüber molekularem Sauerstoff untersucht.



Die Peroxygenierung dieser Verbindung führt zu einem komplizierten Gemisch isomerer Hydroperoxyde.

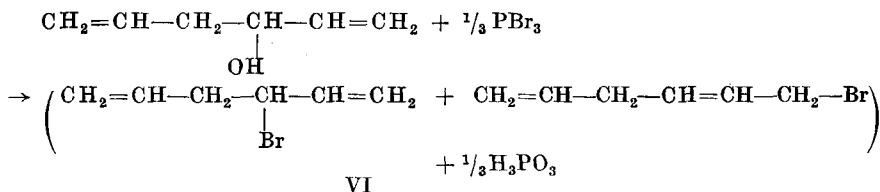
Darstellung und vergleichende Strukturuntersuchungen

Heptadien-(3,6)-säuremethylester (IV): In Abänderung einer Vorschrift von L. W. BUTZ u. Mitarb.⁷⁾ wurde Allyl-Magnesiumbromid mit Acrolein zum Hexadien-(1,5)-ol-(3) (V) umgesetzt:



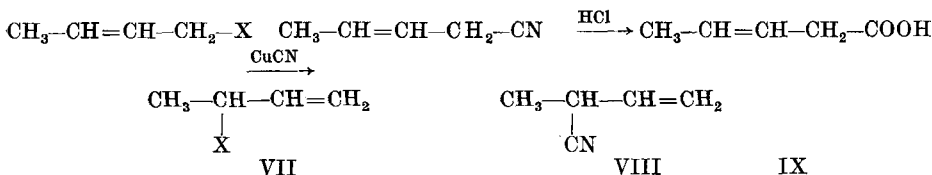
⁷⁾ L. W. BUTZ, E. W. J. BUTZ u. A. H. GADDIS, J. org. Chemistry 5, 178 (1940).

Die Reaktion von V mit Phosphortribromid führt unter teilweiser Allylumlagerung zum Gemisch der isomeren Bromide VI:

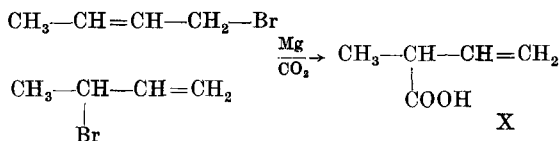


Für den weiteren Verlauf der Synthese von IV wurden folgende Analogiearbeiten herangezogen:

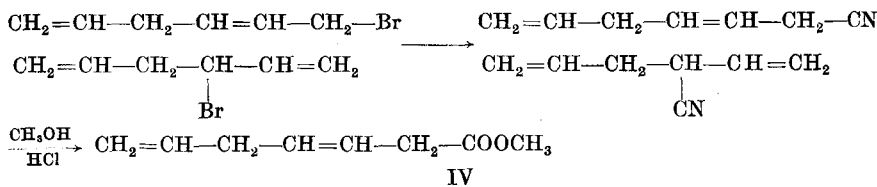
Nach J. F. LANE⁸⁾ setzen sich isomere Butenylbromide und -chloride (VII) mit Kupfer-(I)-cyanid zu einem Gemisch der entsprechenden Nitrile (VIII) um. Beim Verseifen mit konz. Salzsäure entsteht aus VIII nur die Buten-(2)-carbonsäure (IX):



Die isomere 2-Methyl-buten-(3)-säure (X) ist dagegen durch Grignardierung des isomeren Bromidgemisches und anschließende Umsetzung mit Kohlendioxyd zugänglich:

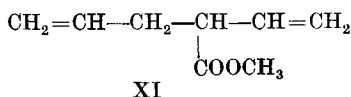


Zur Synthese des Heptadien-(3,6)-säuremethylesters (IV) wurde das isomere Bromidgemisch VI mit Kupfer-(I)-cyanid umgesetzt und das entstandene Nitrilgemisch in absolutem Methanol mit trockenem Salzsäuregas unter guter Kühlung direkt zum Ester verseift: Dabei war in Analogie zum Verhalten der isomeren Butenylbromide zu erwarten, daß nur der unverzweigte Ester entsteht.



⁸⁾ J. F. LANE, J. FENTRESS u. L. T. SHERWOOD, J. Amer. chem. Soc. **66**, 545 (1944).

Allyl-vinyl-essigsäuremethylester (XI): Die Synthese dieser Verbindung war zum Beweis der Struktur des unverzweigten Heptadien-(3,6)-säuremethylesters notwendig.



Die freie Säure wurde aus dem grignardierten Gemisch der isomeren Hexadienbromide VI und Kohlendioxyd dargestellt⁹⁾. Umsetzung mit Diazomethan führte zum Allyl-vinyl-essigsäuremethylester.

Folgende vergleichende Untersuchungen an den isomeren Estern bewiesen, daß bei der Verseifung des Nitrilgemisches tatsächlich der unverzweigte Heptadien-(3,6)-säuremethylester entstanden ist:

1. Beide Verbindungen unterscheiden sich eindeutig in Geruch und Siedepunkt.

2. Die UR-Spektren sind ähnlich, zeigen aber charakteristische Unterschiede.

3. Die Papierchromatogramme der Hydroxamsäuren beider Verbindungen ergeben unterschiedliche Rf-Werte.

Es blieb noch zu klären, ob der unverzweigte Ester geringe Mengen der isomeren Verbindung enthält. Durch Aufnahme der Gaschromatogramme beider Substanzen und eines Gemisches derselben wurde festgestellt, daß in der unverzweigten Verbindung etwa 5,3% des Allyl-vinyl-essigsäuremethylesters (XI) enthalten sind.

Peroxygenierung

Heptadien-(3,6)-säuremethylester (IV) reagiert leicht mit molekularem Sauerstoff. Nach fünftägigem Schütteln unter Sauerstoff bei 40° waren etwa 30% des Esters peroxygeniert. Die papierchromatographische Analyse ergab mit Sicherheit vier Peroxyde und Wasserstoffperoxyd; auf die Anwesenheit eines fünften Peroxydes deutet ein weiterer, allerdings unscharfer Fleck im Chromatogramm hin.

Im Peroxygenat von IV liegt ein kompliziertes Gemisch von Peroxyden vor. Eine direkte Trennung der Verbindungen war nicht möglich, da es sich um zersetzliche Substanzen handelt, die sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften nur wenig unterscheiden. Theoretisch sind fünf Hydroperoxyde möglich (Reaktionsschema s. u.). Der Nachweis der einzelnen Hydroperoxyde mußte indirekt durch Abbaureaktionen und nachfolgende Analyse der Spaltprodukte geführt werden.

⁹⁾ L. BATEMAN, J. I. CUNNEEN, J. M. FABIAN u. H. P. KOCH, J. chem. Soc. [London] 1950, 936.

Eine Methode zur Bestimmung des Ortes des Sauerstoffangriffes bei einer Paraffinkette wurde von W. PRITZKOW und A. SCHUBERTH¹⁰⁾ entwickelt. Bei einer Reaktionstemperatur von 130° zerfallen die primär gebildeten Hydroperoxyde in Carbonyl- und Hydroxy-Verbindungen. Zur Erfassung der Hydroxy-Verbindungen wurde mit Chromsäure in Eisessig oxydiert. Durch SCHMIDTSchen Abbau der Carbonyl-Verbindungen, anschließende Verseifung der Amide und papierchromatographische Untersuchung der Amine bzw. Aminosäuren konnten die stellungsisomeren Carbonylverbindungen nebeneinander nachgewiesen werden. In der gleichen Weise wurde der Ort des Sauerstoffangriffes bei n-Caprinsäuremethylester bestimmt¹¹⁾.

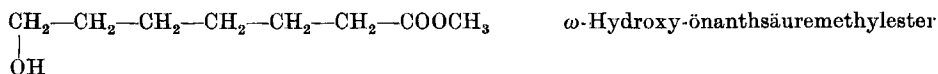
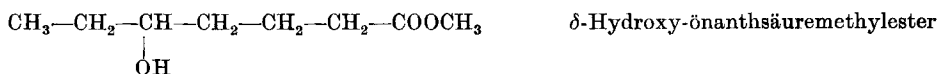
Für eine Anwendung der SCHMIDTSchen Reaktion auf die Untersuchung des Peroxygenats von Heptadien-(3,6)-säuremethylester mußten folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Quantitative Hydrierung der Doppelbindungen und Überführung der Hydroperoxyde in Hydroxy-Verbindungen.
2. Auswahl eines geeigneten Verfahrens zur Oxydation der gesättigten Hydroxy-Ester bei anschließender quantitativer Isolierung der Oxydationsprodukte.
3. Ausreichende Empfindlichkeit der Reaktion.

Für die Hydrierung des Peroxygenats erwies sich ein zweistufiges Verfahren als besonders geeignet:

Zunächst wurden die Peroxydgruppen am teilvergifteten Palladiumkontakt nach H. LINDLAR¹²⁾ in Hydroxy-Gruppen überführt und anschließend wurde am Palladiumkontakt zu Ende hydriert.

Zur Auswahl eines Oxydationsverfahrens und zur Bestimmung der Empfindlichkeit der Reaktion wurden zwei der fünf möglichen Hydroxy-Verbindungen als Modellsubstanzen synthetisiert:



Zur Oxydation wurde in natriumphosphatgepufferter wäßriger Lösung bei 0° unter gutem Rühren mit Kaliumpermanganat behandelt. Durch sorgfältiges Ausäthern ließen sich die Oxydationsprodukte quantitativ abtrennen. Der Rückstand der getrockneten ätherischen Lösung wurde der SCHMIDTSchen Reaktion unterworfen. Hierzu wurde in 1,9 n stickstoff-

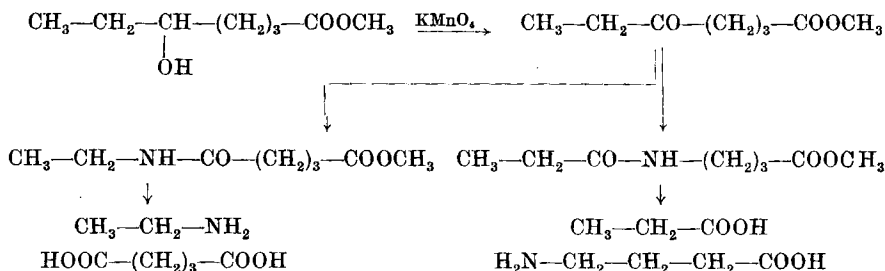
¹⁰⁾ W. PRITZKOW u. A. SCHUBERTH, Chem. Ber. **93**, 1725 (1960).

¹¹⁾ W. PRITZKOW u. K. DIETZSCH, Chem. Ber. **93**, 1733 (1960).

¹²⁾ H. LINDLAR, Helv. chim. Acta **35**, 446 (1952).

wasserstoffsäurehaltiger Chloroform-Lösung aufgenommen und bei -10 bis -20° zu konz. Schwefelsäure getropft. Zur Verseifung der entstandenen Amide wurde fünf Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wurden die entstandenen Amine aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf abdestilliert und in vorgelegtem Eisessig aufgefangen; im alkalischen Rückstand wurden die entsprechenden Aminosäuren nachgewiesen.

Für δ -Hydroxy-önanthsäuremethylester waren nach folgendem Reaktionsschema Äthylamin und γ -Aminobuttersäure zu erwarten:



Beide Stickstoffverbindungen wurden gefaßt und identifiziert. Der Nachweis der zugleich entstehenden Mono- und Dicarbonsäuren erübrigt sich.

Die Permanganatoxydation von ω -Hydroxy-önanthsäuremethylester führte zu Pimelinsäuremonomethylester. Nach SCHMIDTschem Abbau entstand ω -Aminocaprinsäure.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit der Methode wurde eine Versuchsreihe mit abnehmender Menge an δ -Hydroxy-önanthsäuremethylester durchgeführt. Im Bereich von 250–20 mg war kein Nachlassen der Nachweis-sicherheit festzustellen. Damit war eine ausreichende Empfindlichkeit der Methode für die Untersuchung des Peroxygenats von Heptadien-(3,6)-säuremethylester gewährleistet.

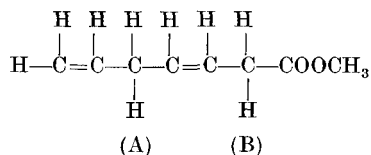
Zur Aufarbeitung des Peroxygenats von IV wurde — wie oben beschrieben — hydriert und oxydiert. Nach SCHMIDTschem Abbau wurden die entstandenen Amide verseift und die Amine aus der alkalischen Lösung mit Wasserdampf abdestilliert. Der alkalische Rückstand enthielt die Aminosäuren.

Durch papierchromatographische Trennung und Vergleich mit den Modellsubstanzen wurden folgende Amine nachgewiesen: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Hexylamin, nicht dagegen Amylamin. Hexylamin war in relativ hoher Konzentration enthalten. Die Amine der C_1 -, C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe lagen nach Abschätzung der Fleckengröße und Farbintensität in etwa gleicher Menge vor, Äthylamin trat dagegen zurück. Im alkalischen Rückstand der Wasserdampfdestillation konnten folgende

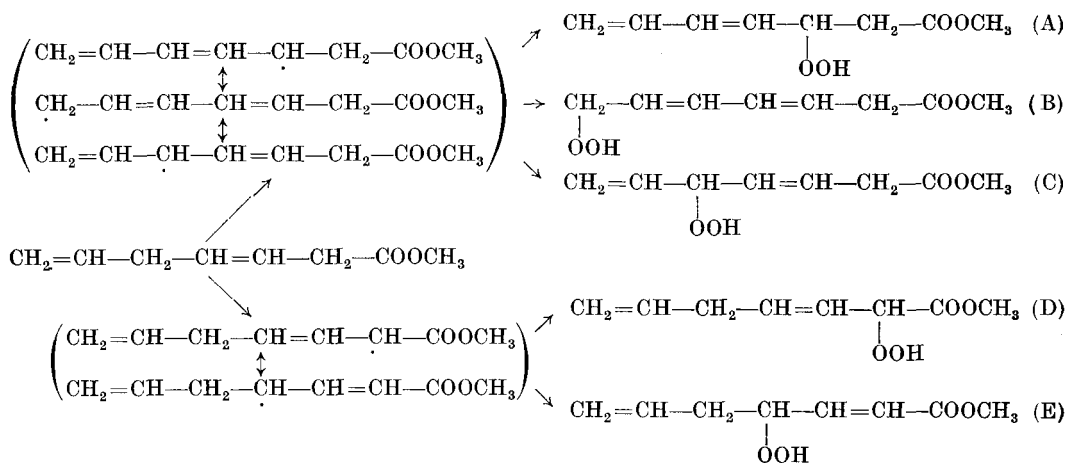
Aminosäuren identifiziert werden: Glykokoll, β -Alanin, γ -Aminobuttersäure, ω -Aminovaleriansäure und ω -Aminocaprinsäure. Die Ergebnisse waren einwandfrei reproduzierbar.

Diskussion der Ergebnisse

Der Heptadien-(3,6)-säuremethylester (IV) besitzt zwei aktivierte Methylengruppen



von denen eine (A) zwischen zwei olefinischen Doppelbindungen und eine (B) zwischen einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und der veresterten Carboxylgruppe steht. Unter Anwendung des α -Methylen-Mechanismus sind theoretisch fünf Hydroperoxyde möglich:



Nach den bei der Peroxygenierung von Vinylessigsäure- und Crotonsäuremethylester gesammelten Erfahrungen¹⁾²⁾ und nach Arbeiten über die Peroxygenierung von Linol- und Linolensäureestern⁵⁾ müßte die Bildung der Hydroperoxyde A, B und E durch Ausbildung konjugierter Systeme stark bevorzugt sein.

In der folgenden Tabelle sind die nach Aufarbeitung der Hydroperoxyde zu erwartenden Amine und Aminosäuren den tatsächlich gefundenen gegenübergestellt.

Das Fehlen von Amylamin beweist, daß Hydroperoxyd D bei der Peroxygenierung nicht in nachweisbarer Menge gebildet wird. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit der Tatsache, daß bei der Peroxygenierung von Vinyl-

Hydroperoxyd	zu erwartendes Amin	gefundenes Amin	zu erwartende Aminosäure	gefundene Aminosäure
A	Butylamin	Butylamin	Glykokoll	Glykokoll
B	—	—	ω -Aminocaprinsäure	ω -Aminocaprinsäure
C	Äthylamin	Äthylamin (schwach)	γ -Aminobuttersäure	γ -Aminobuttersäure
D	Amylamin	—	—	—
E	Propylamin	Propylamin Methylamin Hexylamin	β -Alanin	β -Alanin ω -Aminovaleriansäure

essigsäuremethylester der entsprechende α -Hydroperoxy-vinylessigsäuremethylester ebenfalls nicht nachgewiesen werden konnte. Dieser Befund und die relativ geringe Konzentration des aus Hydroperoxyd C gebildeten Äthylamins zeigen, daß bei der Peroxygenierung mehrfach ungesättigter Systeme tatsächlich Hydroperoxyde mit konjugierten Doppelbindungen gegenüber solchen mit isolierten stark bevorzugt entstehen. Dabei ist es ohne Belang, ob an dem konjugierten System nur olefinische Doppelbindungen beteiligt sind oder auch die C=O-Gruppe einer veresterten Carboxylgruppe.

Eine Abschätzung der Intensität und Größe der durch die einzelnen Amine im Papierchromatogramm verursachten Flecken führte zu dem Schluß, daß die C—H-Bindungen der beiden Methylengruppen größenordnungsmäßig gleichstark aktiviert sind.

Hexylamin kann nicht durch den Abbau eines Peroxygenierungsproduktes entstanden sein, da die Kohlenwasserstoffkette des Heptadien-(3,6)-säuremethylesters im Hexylamin unverändert enthalten ist. Die Bildung von Hexylamin ist vielmehr auf teilweisen SCHMIDT'schen Abbau der im großen Überschuß vorliegenden Önanthsäure zurückzuführen. Für die Bildung von Methylamin und ω -Aminovaleriansäure konnte bisher keine Erklärung gefunden werden. Eine Reaktion von Stickstoffwasserstoffsäure mit Methanol unter Bildung von Methylamin wurde durch einen Testversuch ausgeschlossen. Unter Umständen sind Sekundärprodukte der Peroxygenierung für die Bildung verantwortlich zu machen.

Eine Störung der Ergebnisse durch die etwa 5,3proz. Beimengung an Allyl-vinyl-essigsäuremethylester im Heptadien-(3,6)-säuremethylester kann weitgehend ausgeschlossen werden. Diese Verbindung zeigt wesentlich geringere Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff.

Für die Bildung von Wasserstoffperoxyd bei der Peroxygenierung von Heptadien-(3,6)-säuremethylester kann eine Dimerisierungsreaktion von

Hydroperoxyden unter Bildung geringer Mengen Dialkylperoxyd diskutiert werden. Beispiele für eine Dimerisierung von Hydroperoxyden sind aus der Peroxydchemie bekannt¹³⁾.

Zusammenfassung

Als Modellsubstanz für einen ungesättigten Carbonsäureester mit zwei isolierten Doppelbindungen wurde der bisher noch nicht beschriebene Heptadien-(3, 6)-säuremethylester hergestellt. Der Ester reagiert leicht mit molekularem Sauerstoff. Im Papierchromatogramm des Peroxygenats waren eindeutig vier Peroxyde und Wasserstoffperoxyd nachweisbar, für ein fünftes Peroxyd liegen Hinweise vor.

Zur Bestimmung der Kohlenstoffatome, an denen ein Sauerstoffangriff stattgefunden hat, wurde das Peroxygenat hydriert, die dabei entstandenen isomeren Hydroxy-önanthensäuremethylester mit Kaliumpermanganat oxydiert und das Oxydat einem SCHMIDTSchen Abbau unterworfen. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurden die entstandenen Amine und Aminosäuren papierchromatographisch nachgewiesen.

Vier der fünf theoretisch möglichen Hydroperoxyde wurden auf diesem Wege identifiziert, die Bildung des fünften konnte einwandfrei ausgeschlossen werden. Die C—H-Bindungen der beiden Methylengruppen in Heptadien-(3, 6)-säuremethylester sind größenordnungsmäßig gleichstark aktiviert. Es wurde nachgewiesen, daß die Tendenz zur Bildung des konjugierten

Systems $\begin{array}{c} | \quad | \\ -C=C-C=O \\ | \\ OR \end{array}$ mindestens ebenso groß ist, wie die zur Bildung der $\begin{array}{c} | \quad | \quad | \quad | \\ -C=C-C=C- \end{array}$ Gruppierung.

Beschreibung der Versuche

Herstellung von Heptadien-(3, 6)-säuremethylester

Hexadien-(1, 5)-ol-(3): (Darst. in Abänderung der Methode von L. W. BUTZ, E. W. J. BUTZ und A. M. GADDIS⁷⁾) 33 g Magnesium werden mit 150 ml Äther überschieftet; eine Lösung von 125 g Allylbromid in 330 ml Äther wird im Laufe von 8 Stunden unter Rühren zutropft. Nach weiteren einstündigem Rühren läßt man 35 g Acrolein in 100 ml Äther unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung langsam zutropfen. Die ätherische Lösung wird nach 1 Stunde auf kalte gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegossen und mit Salzsäure angesäuert. Nach Abtrennung der ätherischen Schicht wird dreimal ausgeäthert, die vereinigten ätherischen Lösungen mit Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert.

Kp._{12mm}: 40–50°.

Ausbeute: 42% d. Th. (bezogen auf Allylbromid).

¹³⁾ A. RIECHE u. E. SCHMITZ, Chem. Ber. 90, 1082 (1957).

Gemisch der isomeren Hexadienylnitrile: 30 g des isomeren Bromidgemisches (aus Hexadien-(1,5)-d-(3) und PBr_3 ⁹⁾) werden mit 20 g getrocknetem Kupfer-[I]-cyanid unter gutem Rühren auf dem Wasserbad am Rückflußkühler allmählich erhitzt. Bei einer Badtemperatur zwischen 80 und 100° tritt unter Schwarzfärbung und heftigem Aufsieden spontane Reaktion ein. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem weiteren Erhitzen wird das Nitrilgemisch im Vakuum abdestilliert und fraktioniert.

Kp_{12mm}: 70—76°.

Ausbeute: 64—68% d. Th.

Heptadien-(3,6)-säuremethylester: 15 g des isomeren Nitrilgemisches und 7 g absolutes Methanol werden bei -15 bis -20° mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Beim Verseifen mit etwa gleichem Volumen Eiswasser unter Kühlung tritt Ammoniumchlorid-Abscheidung ein. Die wäßrige Lösung wird mehrmals ausgeäthert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung wird sorgfältig fraktioniert. Das Produkt enthält etwa 5,3% Allyl-vinyl-essigsäuremethylester.

Kp_{12mm}: 67—68°. n_D^{20} : 1,4458.

Ausbeute: etwa 60% d. Th.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ ber.: C 68,57%; H 8,57%;
gef.: C 68,17%; H 8,78%

Allyl-vinyl-essigsäure⁹⁾: Die GRIGNARD-Verbindungen des isomeren Bromidgemisches: Hexadien(1,5)-bromid-(3) und Hexadien-(2,5)-bromid-(1) werden mit überschüssigem festen Kohlendioxyd karboniert.

Kp_{12-13mm}: 105—106°.

Ausbeute: 43% d. Th.

Allyl-vinyl-essigsäuremethylester: Allyl-vinyl-essigsäure wird langsam bis zur bleibenden Gelbfärbung mit einer ätherischen Diazomethan-Lösung versetzt. Fraktionierte Destillation führt zum reinen Methylester.

Kp_{13mm}: 51—52°.

Ausbeute: 90—100% d. Th.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ ber.: C 68,57%; H 8,57%;
gef.: C 68,24%; H 8,38%

Peroxygenierung und papierchromatographische Untersuchung des Peroxygenats

Die Apparatur entsprach der für drucklose Hydrierungen gebräuchlichen Anordnung. Zwischen Gasometer und Reaktionsgefäß wurde der Sauerstoff über Calciumchlorid und Phosphorpenoxyd getrocknet. Als Reaktionsgefäße wurden mit Heizmantel versehene Ampullen verwendet, die auf einer Schüttelmaschine befestigt waren und über Schlauchverbindungen mit einem Thermostaten beheizt wurden. Die Reaktionstemperatur betrug 40°C. Die Versuche wurden im diffusen Tageslicht ausgeführt. Nach fünftägigem Schütteln waren etwa 30% des Esters peroxygeniert.

Die papierchromatographische Untersuchung der Peroxyde erfolgte nach der von A. RICHEHE und M. SCHULZ¹⁴⁾ beschriebenen aufsteigenden Methode an teilacetyliertem Papier mit einem Lösungsmittel-Gemisch aus Dioxan, Essigester und Wasser (45:20:46). Zum Nachweis der Peroxyde wurden die getrockneten Chromatogramme mit einer essigsauren wäßrig-methanolischen Lösung von p-Amino-dimethylanilinhydrochlorid besprüht.

¹⁴⁾ A. RICHEHE u. M. SCHULZ, Angew. Chem. **70**, 694 (1958).

Aufarbeitung des Peroxygenats

Hydrierung: 2,5 g Peroxygenat wurden in 20 ml Äther mit drei Spatelspitzen LINDLAR-Katalysator¹²⁾ 1 Stunde unter Wasserstoff geschüttelt. Der Katalysator wurde abfiltriert und die peroxydfreie Lösung mit 200mg Palladiumoxyd zu Ende hydriert. Um eine quantitative Hydrierung der Doppelbindungen zu gewährleisten, wurde mit wenig frischem Palladiumoxyd weitere 12 Stunden unter Wasserstoff geschüttelt.

Oxydation des hydrierten Peroxygenats: Das vom Äther befreite Hydrierungsprodukt wurde in einem 100 ml-Dreihalskolben mit 10 ml gesättigter Magnesiumsulfat-Lösung und 1 g primärem Natriumphosphat auf 0 bis +5° gekühlt. Unter Rühren wurde eine konz. Kaliumpermanganat-Lösung im Laufe von etwa 6 Stunden tropfenweise zugegeben bis die Permanganat-Färbung nicht mehr verschwand. Nach Reduktion von überschüssigem Kaliumpermanganat mit gesättigter Eisen-(II)-sulfat-Lösung wurde sorgfältig ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum abdestilliert.

SCHMIDTScher Abbau: Der Rückstand der Vakuumdestillation wurde mit 2 ml 1,9 n Stickstoffwasserstoffsäure-Lösung in Chloroform (Darstellung aus Natriumazid und Schwefelsäure in Gegenwart von Chloroform) aufgenommen und langsam zu 2 ml konz. Schwefelsäure zugetropft. Die Schwefelsäure war zuvor mit Eis-Kochsalz-Mischung auf -15 bis -20° gekühlt worden. Das Reaktionsgemisch wurde wiederholt geschüttelt und blieb über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Nach Zusatz von 10 ml Wasser und gutem Durchschütteln wurde die Chloroformschicht abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum abgesaugt.

Aufarbeitung der Abbauprodukte: Der mit der wäßrigen Phase vereinigte Rückstand der Chloroform-Lösung wurde zur Verseifung der Amide 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die neutralen und sauren flüchtigen Bestandteile wurden mit Wasserdampf abdestilliert, die saure Lösung mit konz. wäßriger Kalilauge alkalisch gestellt und die Amine mit Wasserdampf in vorgelegten Eisessig überdestilliert. Der alkalische Rückstand enthielt die Salze der Aminosäuren.

Papierchromatographischer Nachweis der Amine und Aminosäuren: Die papierchromatographische Trennung der Amine erfolgte absteigend¹⁰⁾ an Papier 2043 b der Firma Schleicher und Schüll mit einem Lösungsmittelsystem aus n-Butanol, Eisessig und Wasser (4:1,5:5). Zum Nachweis der Aminosäuren wurde aufsteigend bei einem Mischungsverhältnis der drei Komponenten von 4:1:1 gearbeitet. Die Flecken wurden durch Besprühen mit alkoholischer Ninhydrin-Lösung und anschließendem Erhitzen im Trockenschrank auf 100° sichtbar gemacht.

Jena, Institut für technische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Dezember 1963.