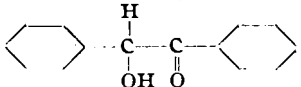
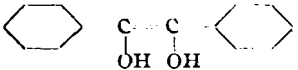


gleichen Typ aufweist wie das Spektrum der Additionsverbindung oder des Desoxybenzoin. Man erkennt die Gliederung in drei Banden, deren Wellenzahlen gut mit den ν' -Werten der Banden von Additionsverbindung und Desoxybenzoin übereinstimmen (vergl. Tafel), wobei allerdings die Carbonylvorbande nicht so deutlich ausgeprägt erscheint wie in den Spektren der beiden anderen Verbindungen. Hieraus darf man wohl schließen, daß das Benzoin in äthylalkohol. Lösung mindestens zum über-

wiegenden Teil als  und nicht in der Endiolform

 vorliegen dürfte, da ein derart gebautes chromo-

phores System einen wesentlich anderen Absorptionstyp aufweisen müßte.

Untersuchungen über die p_H -Abhängigkeit der Absorptionsbanden von Benzoin und Additionsverbindung sind in Aussicht genommen worden.

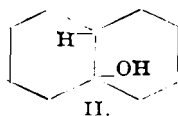
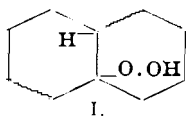
Zum Schluß möchte ich noch Hrn. Prof. Dr. W. Langenbeck für die liebenswürdige Überlassung von Benzoin und Additionsverbindung herzlichen Dank sagen.

6. R. Criegee: Über ein kristallisiertes Dekalinperoxyd.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 16. November 1943.)

Es ist durch zahlreiche Arbeiten der letzten Jahre, vor allem von H. Hock und Mitarbeitern, bekannt, daß Olefine und aromatische Kohlenwasserstoffe mit aliphatischen Seitenketten oder angegliederten alicyclischen Ringen bei der Autoxydation Hydroperoxyde liefern¹⁾. Diese kommen so zustande, daß sich eine durch Nachbarschaft einer Doppelbindung oder eines Benzolkerns aktivierte CH_2 - oder CH_3 -Gruppe als $R-H$ an das $O=O$ -Molekül anlagert. Es ist ebenfalls bekannt, daß auch gesättigte Kohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur von Sauerstoff angegriffen werden. Doch war es bisher nicht gelungen, die dabei primär entstehenden Peroxyde als solche zu fassen. Leitet man in Dekalin bei 110° Sauerstoff ein und entfernt den überschüssigen Kohlenwasserstoff durch Destillation im Vakuum, so kann man aus dem Rückstand entweder durch Hochvakuumdestillation oder einfacher durch Krystallisation aus Petroläther leicht einen prachtvoll kristallisierten Stoff gewinnen, der sich als ein Dekalinperoxyd erweist. Ihm kommt die Konstitution eines *trans*-Dekalyl-(9)-hydroperoxyds (I) zu, da er bei der katalytischen Hydrierung *trans*-Dekalol-(9) (II) liefert.



¹⁾ Z. B. H. Hock u. W. Susemihl, B. **66**, 61 [1933]; H. Hock u. K. Gänicke, B. **71**, 1430 [1938]; H. Hock u. A. Neuwirth, B. **72**, 1562 [1939]; H. Hock u. Shon Lang, B. **76**, 169, 1130 [1943]; R. Criegee, A. **522**, 75 [1936]; R. Criegee, H. Pilz u. H. Flygare, B. **72**, 1799 [1939]; H. Helberger, A. v. Rebay u. H. Fettback, B. **72**, 1643 [1939]; E. H. Farmer u. Sundralingam, Journ. chem. Soc. London **1942**, 121 (C. **1943** II, 819).

Das Peroxyd entsteht zweifellos aus dem *cis*-Dekalinanteil des techn. Dekalingemisches, da reines *trans*-Dekalin im Gegensatz zu seinem Isomeren erst bei 120° langsam angegriffen wird und dabei nur Spuren des kristallisierten Peroxyds liefert. Bei der Anlagerung des Dekalins an Sauerstoff tritt also an C₉ Waldensche Umkehrung ein.

Dekalinperoxyd ist das erste durch Autoxydation gewonnene gesättigte, und gleichzeitig das erste auf diesem Wege hergestellte tertiäre Hydroperoxyd³⁾. Es ist außerordentlich beständig, da es nicht nur im Hochvakuum destilliert werden kann, sondern auch in kleinen Mengen bei Atmosphärendruck sublimierbar ist. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und besitzt einen kräftigen charakteristischen Peroxydgeruch. Der Stoff besitzt keinen sauren Charakter und kann mit methylalkoholischer Kalilauge längere Zeit ohne Veränderung gekocht werden. Aus einer Natriumjodid-Eisessiglösung wird die berechnete Menge Jod ausgeschieden, Titanschwefelsäure wird beim Kochen gelb gefärbt, Hydrochinon, ebenfalls in Eisessig-, nicht dagegen in Benzollösung, zu Chinhydron oxydiert. Mit Bleitetraacetat tritt wie bei allen anderen Hydroperoxyden³⁾ unter Sauerstoffentwicklung und starker Erwärmung Reaktion ein.

Unter milden Bedingungen (mit Benzoylchlorid in Pyridin bei 0°) läßt sich das Peroxyd verestern. Der Benzoesäureester wird durch katalytische Hydrierung in *trans*-Dekalol-(9) und Benzoesäure gespalten, wodurch seine Konstitution festgelegt ist. Mit Säuren tritt leicht eine merkwürdige Umlagerung ein, die z. Zt. noch Gegenstand weiterer Untersuchungen ist. Darüber, sowie über die Autoxydation anderer gesättigter Kohlenwasserstoffe, wird später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Dekalinperoxyd: In 1.5 l techn., tetralinhaltigen Dekalins (D₄²⁰ 0.880) wird bei 110° durch eine Filterkerze 24 Stdn. ein langsamer Sauerstoffstrom geleitet. Die Dichte steigt in dieser Zeit auf 0.895. Zur Entfernung von etwa mitgebildetem Tetralinperoxyd wird nach dem Erkalten 2-mal mit verd. Natroulauge ausgeschüttelt. Die getrocknete und u. U. filtrierte Lösung wird im Hochvak. vom Dekalin befreit, wobei man bei 0.4 mm mit der Badtemp. gegen Schluß bis auf 80° heraufgeht. Der ölige Rückstand wird mit dem doppelten Vol. Petroläther (Sdp. 30—50°) versetzt und in den Eisschrank gestellt. Am anderen Tag haben sich etwa 20 g des schon ziemlich reinen Peroxyds in schönen Nadeln abgeschieden. Zur Reinigung wird in wenig lauwarmem Eisessig gelöst, filtriert und durch vorsichtigen Wasserzusatz die Krystallisation herbeigeführt. Schnip. 95—96°. Aus der Petroläthermutterlauge können weitere Anteile des Peroxyds durch Destillation gewonnen werden. Die Fraktion Sdp._{0.01} 70—80° scheidet beim Stehen in Eis noch etwa 4 g davon ab. Neben diesem *trans*-Dekalyl-(9)-peroxyd scheinen sich noch isomere Peroxyde gebildet zu haben, die aber offenbar keine Krystallisationsneigung besitzen.

C₁₀H₁₈O₂ (170.26). Ber. C 70.54, H 10.66. Gef. C 70.29, H 10.80.

³⁾ Aus H₂O₂ wurde von H. Wieland u. J. Maier, (B. 64, 1205 [1931]) das tertiäre Triphenylmethylhydroperoxyd und von N. A. Milas u. S. A. Harris (Journ. Amer. chem. Soc. 60, 2434 [1938]) *tert.* Butylhydroperoxyd gewonnen.

³⁾ R. Crieger, H. Pilz u. H. Flygare, Publ. I.

Das Peroxyd ist in allen organ. Lösungsmitteln außer Petroläther leicht löslich, in Wasser so gut wie unlöslich, ebenfalls in verd. Lauge. Es kann auch durch Sublimation bei 0.01 mm und 50° Badtemp. gereinigt werden. Das Peroxyd verträgt längeres Erhitzen auf 70°. Nach 1-stdg. Kochen mit 2-n. methylalkohol. Kalilauge kann ein großer Teil unverändert zurückgewonnen werden. Mit verd. Säuren tritt in der Kälte keine Reaktion ein, in der Hitze erfolgt langsame Zersetzung,

0.02898, 0.02678 g wurden in einer unter CO₂ hergestellten NaJ-Eisessiglösung $\frac{1}{2}$ bzw. 2 Stdn. stengelassen. Der geringe Blindwert der Lösung wurde in Abzug gebracht. Verbr. an n_{10}^D -Thiosulfat 3.53, 3.26 ccm, ber. 3.41, 3.14 ccm.

Katalytische Hydrierung von Dekalinperoxyd: 340 mg Peroxyd wurden in 20 ccm Alkohol bei Gegenwart von 0.2 g Platinschwarz mit Wasserstoff geschüttelt. Unter merklicher Wärmeentwicklung wurde in 5 Min. die ber. Menge aufgenommen. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene *trans*-Dekalol-(9) durch Vakuumsublimation gereinigt. Blättchen, Schmp. 52—53°. Die Identifizierung erfolgte durch Bildung eines krystallisierten Chromsäureesters⁴⁾.

Die Reduktion kann auch durch Kochen mit Natriumsulfit in 50-proz. Alkohol erreicht werden.

Benzoylierung von Dekalinperoxyd: Zu einer Lösung von 1.7 g Dekalinperoxyd in 10 ccm absol. Pyridin wird unter Eiskühlung eine Lösung von 1.2 ccm Benzoylchlorid in ebenfalls 10 ccm Pyridin im Laufe $\frac{1}{2}$ Stde. zugetropft. Man läßt die Mischung am besten noch 24 Stdn. im Eisschrank stehen. Dann wird in überschüss. eisgekühlte verd. Schwefelsäure gegossen. Das abgeschiedene Benzoat wird nach dem Erstarren abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und aus 10 ccm Methanol umkrystallisiert. Dünne farblose Blättchen, Schmp. 67—68°.

C₁₇H₂₄O₃ (274.35). Ber. C 74.42, H 8.08. Gef. C 74.67, H 7.95.

Bei der unter gleichen Bedingungen wie oben ausgeführten katalytischen Hydrierung (Dauer 40 Min.) entstanden fast quantitativ *trans*-Dekalol-(9) und Benzoesäure.

7. Kurt Rehorst und Annerose Naumann: Zur Kenntnis der *d*-Gulonsäure und *d*-Idonsäure.

[Aus d. Institut f. Biochemie u. Landwirtschaftl. Technologie d. Universität Breslau.]
(Eingegangen am 10. November 1943.)

Bei der in anderem Zusammenhang zu beschreibenden Erstdarstellung der krystallisierten *d*-Idozuckersäure, die im Rahmen der Untersuchungen über die Doppellactone der Tetraoxyadipinsäuren¹⁾ durchgeführt worden ist, fielen als Zwischenprodukte *d*-Gulonsäure (I) und *d*-Idonsäure (III) reichlich an²⁾. Da diese Verbindungen verhältnismäßig wenig untersucht sind, wurden einige krystallisierte Abkömmlinge neu hergestellt; über Beobachtungen und Folgerungen soll berichtet werden.

⁴⁾ W. Hüchel u. M. Blohm, A. 502, 114 [1933].

¹⁾ K. Rehorst, B. 75, 1644 [1942] und früher.

²⁾ E. Fischer u. F. W. Fay, B. 28, 1975 [1895].