

Natriumsalz des *N*-Glucosido-*d,l*-serins: *d,l*-Serin wird analog den übrigen Aminosäuren mit 1-Fluor-*d*-glucose umgesetzt und das *N*-Glucosid gewonnen. Auch mit einem größeren Überschuß von Fluorglucose entsteht kein *O*-Glucosid.

$C_9H_{15}O_8NNa$  (288.2) Ber. C 37.51 H 5.25 N 4.86 Na 7.98 Kohlenhydrat 62.5  
Gef. C 37.15 H 5.27 N 4.88 Na 7.51 Kohlenhydrat 60.0

Natriumsalz des  $\alpha$ -*N*-Glucosido-*l*-lysins: Dieser Stoff wurde in der gleichen Art wie oben aus 500 mg 1-Fluor-*d*-glucose und 285 mg *l*-Lysin carbonat dargestellt und gereinigt. Ausb. an Endprodukt 110 mg (24% d.Th.) eines amorphen, farblosen Pulvers.

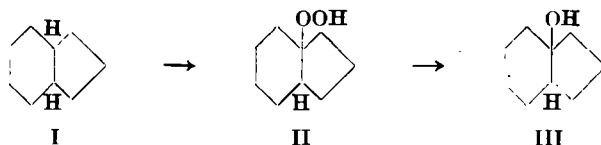
$C_{12}H_{23}O_7N_2Na$  (330.3) Ber. C 43.63 H 7.02 N 8.48 Na 6.96 Kohlenhydrat 54.5  
Gef. C 41.38 H 6.75 N 8.55 Na 5.61 Kohlenhydrat 55.9

### 31. Rudolf Criegee und Helene Zogel: Über ein Peroxyd des Hydrindans und seine Umwandlungen

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe]  
(Eingegangen am 17. Oktober 1950)

Hydrindan gibt ähnlich dem Dekalin bei der Autoxydation ein tertiäres Hydroperoxyd, das sich zu Hydrindanol-(8) hydrieren und zu einem Cyclononanolon isomerisieren läßt.

Vor einigen Jahren wurde die Autoxydation des Dekalins beschrieben<sup>1)</sup>. Das dabei entstehende Dekalinperoxyd ließ sich auf einem theoretisch interessanten Wege in ein Derivat des Cyclodecans umwandeln<sup>2)</sup>. Es lag nahe, die gleichen Reaktionen auf das Hydrindan (I) zu übertragen, um auf diesem Wege zu dem System des Cyclononans zu gelangen.



Hydrindan, das durch katalytische Hydrierung von Inden verhältnismäßig leicht zugänglich ist<sup>3)</sup>, nimmt bei 105° lebhaft Sauerstoff auf und liefert dabei ein Gemisch von verschiedenen Hydroperoxyden. Diese lassen sich durch Behandlung mit Natronlauge in nicht näher untersuchte saure und in neutrale Hydroperoxyde trennen. Diese letztgenannten konnten in 90% Reinheit gewonnen, aber nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Unterwirft man die neutralen Hydroperoxyde einer katalytischen Hydrierung, so erhält man als Hauptprodukt ein kristallisiertes Hydrindanol vom Schmp. 51–52°. Daß es sich bei diesem um ein (tertiäres) Hydrindanol-(8) (III) handelt, folgt aus der Bildung eines beständigen Chromsäureesters. Vermut-

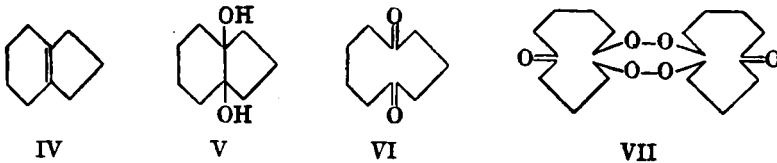
<sup>1)</sup> R. Criegee, B. 77, 22 [1944].

<sup>2)</sup> R. Criegee, B. 77, 722 [1944]; A. 560, 127 [1948].

<sup>3)</sup> Wir sind den Farbwerken Höchst, insbesondere Herrn. Dr. Horn, für die Durchführung dieser Hydrierung zu großem Dank verpflichtet.

lich handelt es sich um die *trans*-Verbindung. Jedenfalls liegt in dem neutralen Autoxydationsprodukt die 8-Hydroperoxy-Verbindung II oder ein Gemisch der beiden stereoisomeren Peroxyde vor.

Hydrindanol-(8) (III) verliert bei der Behandlung mit Oxalsäure leicht Wasser und gibt dabei ein Hexahydroinden vom Sdp. 168–169°. Dieses muß entsprechend Formel IV die Doppelbindung in der 8.9-Stellung enthalten, da es ein blaues Nitroschlorid bildet. Durch Addition von zwei OH-Gruppen mit Osmiumtetroxyd bzw. mit Perphthalsäure kommt man zu den beiden di-tertiären Diolen V mit den Schmelzpunkten 67° und 74°, von denen nach der Darstellung das erstere die *cis*-, das letztere die *trans*-Verbindung sein muß.



Beide Diole reagieren quantitativ mit Bleitetraacetat. Die Geschwindigkeitskonstanten der Oxydation in Eisessig bei 20° betragen 5400 und 1.5. Dabei ist weniger bemerkenswert der große Geschwindigkeitsunterschied, der sich nach Größe und Richtung denen anderer Paare von Fünfring-Glykolen anpaßt, als vielmehr die Tatsache, daß die *trans*-Verbindung überhaupt oxydativ gespalten wird. Es ist hier nämlich ebensowenig eine cyclische Bleiverbindung als Zwischenprodukt möglich, wie beim *trans*-Dekalin-diol-(9.10)<sup>4)</sup>. Daß es also noch einen zweiten Mechanismus zur Glykolspaltung mit Bleitetraacetat geben muß, bei dem keine cyclischen Zwischenprodukte auftreten, wird durch die neuen Befunde bestätigt.

Als Oxydationsprodukt der beiden Glykole sollte das Cyclononandion-(1.5) (VI) entstehen. Es gelang aber bisher nicht, dies Diketon in reiner Form zu fassen. Auch die Ozonisierung von IV in 50-proz. Essigsäure nach W. Hücker<sup>5)</sup> führte nicht zum Ziel. Ozonisiert man statt dessen bei 0° in Petroläther, so erhält man in geringer Ausbeute ein „Ozonid“ vom Schmp. 180–181°. Es erwies sich als bimolekular und dürfte die dem Oktalin-„ozonid“ entsprechende Struktur VII eines dimeren Ketonperoxyds besitzen<sup>6)</sup>. Für den Versuch einer Hydrierung zu VI reichte die Menge nicht aus.

Behandelt man das tertiäre Hydrindanperoxyd II mit *p*-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin, so erhält man einen *p*-Nitro-benzoesäureester vom Schmp. 125°. Dieser leitet sich aber nicht mehr vom Peroxyd ab, sondern hat bereits die beim Dekalinperoxyd beschriebene Peroxyd-Umlagerung zu VIII erlitten. Bei der Verseifung entsteht nämlich ein Oxyketon vom Schmp. 51°, dem nur die Konstitution IX eines Cyclononanol-(1)-ons-(5) zukommen kann. Die Umlagerung, die mit einer Aufspaltung des bicyclischen Hydrindan- in das Cyclononan-System verknüpft ist, tritt mindestens ebenso leicht, wahrscheinlich sogar erheblich leichter ein als beim entsprechenden Dekalin-Derivat. Es

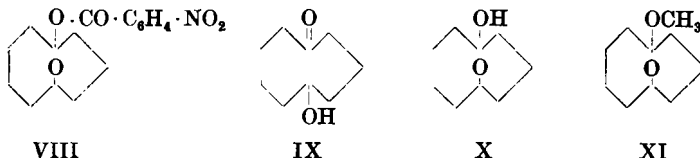
<sup>4)</sup> R. Criegee, E. Büchner u. W. Walther, B. 78, 571 [1940].

<sup>5)</sup> A. 474, 121 [1929].

<sup>6)</sup> R. Criegee u. G. Wenner, A. 564, 9 [1949].

ist uns wenigstens nicht gelungen, auch nicht unter Verwendung anderer Säurechloride, zu wahren Peroxydestern zu kommen, was beim Dekalinperoxyd ohne große Schwierigkeiten gelingt.

Cyclononanolon (IX) zeigt in gleicher Weise Ring-Ketten-Tautomerie wie die entsprechende Zehnring-Verbindung. Von der Oxyketon-Form IX leitet sich ein Semicarbazon, von der cyclischen Form X das Methyl-Derivat XI ab, das bei der Behandlung der Verbindung mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht. Eine Umlagerung des Methyl-lactolids XI in einen Methyläther, wie sie in der Cyclodecan-Reihe auftritt<sup>7)</sup>, ließ sich dagegen nicht durchführen.

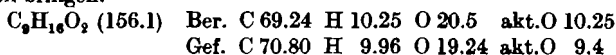


### Beschreibung der Versuche

**Hydrindan (I):** Das zur Verfügung stehende Rohprodukt wurde 20 Stdn. mit konz. Schwefelsäure geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Es ergab mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung mehr. Sdp.<sub>760</sub> 165–166°;  $d_4^{20}$  0.8804. Die Daten sprechen für das Vorliegen von reinem *cis*-Hydrindan.

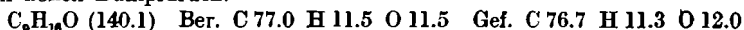
**8-Hydroperoxy-hydrindan (II):** Durch 500 ccm Hydrindan wurde bei 105° 30 Stdn. langsam Sauerstoff geleitet. Nach dem Erkalten wurde wiederholt mit 2*n* NaOH gewaschen, bis diese farblos blieb. Die Kohlenwasserstoffschicht wurde mit Calciumchlorid getrocknet und im Hochvak. destilliert. Unter 0.1 Torr ging das unverbrauchte Hydrindan bei 25° über. Bei 73–75°/0.2 Torr siedete die Hauptfraktion (7 g), bei 78–88° ein Nachlauf (2 g). Im Rückstand blieben 5 g einer harzigen, nur noch schwach peroxydischen Masse.

Die Hauptfraktion stellte ein farbloses, dickes Öl dar, das einen dem Dekalinperoxyd ähnlichen Geruch aufwies. Es ließ sich, auch nach wiederholter Destillation, nicht zur Kristallisation bringen.



Nach dem Gehalt an aktivem Sauerstoff ist das Peroxyd 92-prozentig. Der Nachlauf zeigte einen Peroxydgehalt von 85%.

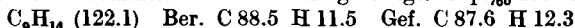
**Hydrindanol-(8) (III):** Das obige Peroxyd (II) wurde mit dem doppelten Volumen reinen Alkohols verdünnt und b. Ggw. von Platinoxid katalytisch hydriert. In 30 Min. wurde bei Zimmertemperatur die ber. Menge Wasserstoff aufgenommen. Das Reaktionsprodukt wurde über einer kleinen Kolonne i. Hochvak. fraktioniert. Die Hauptmenge (80% d.Th.) ging bei 55–56°/0.1 Torr über und erstarrte in der Vorlage; Schmp. des Rohprodukts 45–50°. Durch Absaugen der eutektischen Schmelze konnte der Schmelzpunkt auf 51–52° erhöht werden. Das Hydrindanol bildet watteähnliche, verfilzte Nadelchen. Es ist in allen Lösungsmitteln außer Wasser spielend löslich und läßt sich nicht umkristallisieren. Dagegen ist es leicht sublimierbar. Auch bei Zimmertemperatur besitzt es einen hohen Dampfdruck.



Löst man Hydrindanol-(8) in Petroläther und fügt ein Körnchen Chromtrioxyd hinzu, so nimmt das Lösungsmittel die gelbe Farbe der Chromsäureester an. Die Beständigkeit der gelben Farbe läßt den Schluß auf eine tertiär gebundene OH-Gruppe zu. Das gleiche folgt aus dem Verhalten gegen *p*-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin: Nach 8 tägig. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird der Alkohol unverändert zurückgewonnen.

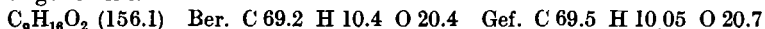
<sup>7)</sup> R. Criegee u. W. Schnorrenberg, A. 560, 141 [1948].

$\Delta^{8,9}$ -Hexahydroinden (IV): 14 g Hydrindanol-(8) wurden mit 27 g wasserfreier Oxalsäure 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Wasserdampfdestillation und Destillation über Natrium gereinigt. Sdp.<sub>760</sub> 168–169°;  $d_4^{20}$  0.9032.



Der Kohlenwasserstoff stellt ein farbloses, leicht bewegliches Öl von typischem Olefingeruch dar. Mit Brom in Äthylchlorid entsteht bei  $-20^\circ$  ein Dibromid vom Schmp. 59 bis  $60^\circ$ , das sich aber schon beim Aufbewahren bei Raumtemperatur schnell zersetzt. Mit Nitrosylchlorid erhält man ein blaues Nitrosochlorid vom Schmp. 41–43°. Beim Versuch, es aus Aceton umzukristallisieren, tritt Zersetzung ein. Dabei bleibt eine kleine Menge eines farblosen, bei 88–90° schmelzenden Nitrosochlorids zurück. Wahrscheinlich ist daher das Hexahydroinden nicht ganz einheitlich.

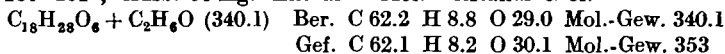
*cis*-Hydrindandiol-(8.9) (V): Hexahydroinden (IV) vereinigt sich mit Osmiumtetroxyd in Ätherlösung schnell zu einem Addukt, das in dunklen, tannenzweigähnlichen Kristallen von schwarzvioletttem Oberflächenschimmer herauskommt. Durch Kochen mit wäBr.-alkohol. Natriumsulfit-Lösung wird die Hydrolyse zum *cis*-Diol bewirkt. Durch Vakuumsublimation wird es in farblosen, etwas hygroskopischen Kristallen vom Schmp. 67–67.5° gewonnen.



*trans*-Hydrindandiol-(8.9) (V): 500 mg Hexahydroinden (IV) wurden bei  $0^\circ$  mit 16 ccm einer 0.125 *n* äther. Perphthalsäure-Lösung versetzt. Nach 2 Stdn. war die theoret. Menge Sauerstoff aufgenommen. Nun wurde mit Natriumcarbonat ausgeschüttelt und die Ätherschicht vom Lösungsmittel befreit. Das 8.9-Oxido-hydrindan wurde nicht isoliert, sondern sofort mit 33 ccm einer 0.02 *n* wäBr. Perchlorsäure geschüttelt. Die Hydratation war nach  $\frac{1}{4}$  Stde. beendet. Das Diol wurde durch Ausäthern isoliert. Es bildet farblose, hygroskopische Kristalle, die selbst nach dem Trocknen i. Vak. bei  $40^\circ$  noch  $\frac{1}{2}$  Mol. Kristallwasser enthalten und in dieser Hinsicht ganz dem *trans*-9.10-Dioxydekalin entsprechen; Schmp. 73–74°.

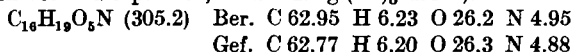


Dimeres Peroxyd des Cyclononandions-(1.5) (VII): 500 mg Hexahydroinden (IV) wurden in 2.5 ccm Petroläther vom Sdp. 60–80° gelöst und bei  $0^\circ$  1 Stde. ozonisiert. Aus der Lösung schieden sich farblose Kristalle ab, die sich aus Alkohol umlösen ließen. Schmp. 180–181°; Ausb. 50 mg. Enthält 1 Mol. Kristallalkohol.

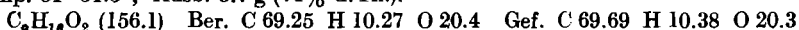


Ozonisiert man in 50-proz. Eisessig als Lösungsmittel, so erhält man als Reaktionsprodukt einen stark oxydierenden Sirup, aus dem weder beim Stehen noch nach der katalytischen Hydrierung etwas Kristallisiertes gewonnen werden kann. Auch Versuche, das Diketon als Oxim zu fassen, blieben erfolglos.

*p*-Nitro-benzoat des 1-Oxy-1.5-oxido-cyclononans (VIII): 1.6 g eines 90-proz. Hydrindanperoxyds (II) in 10 ccm absol. Pyridin wurden bei  $0^\circ$  langsam zu einer Suspension von 2 g *p*-Nitro-benzoylchlorid in ebenfalls 10 ccm Pyridin gegeben. Nach 24-stdg. Stehen bei  $0^\circ$  wurde in verd. Schwefelsäure gegossen. Man nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf und entsäuerte mit Hydrogencarbonat. Der zunächst sirupöse Verdampfungsrückstand kristallisierte beim Verreiben mit Methanol. Beim Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel bildeten sich blaßgelbe, strahlenförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 125°; Ausb. 1.7 g (58% d.Th.).



Cyclononanol-(1)-on-(5) (IX): 10 g des obigen *p*-Nitro-benzoats wurden in 200 ccm Methanol gelöst und mit einer Lösung von 1.7 g Natronlauge in 7 ccm Wasser 75 Min. auf  $50^\circ$  erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Methanols wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und mit Methylchlorid ausgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand dieser Lösung gab nach dem Umkristallisieren aus wenig Methanol farblose Platten vom Schmp. 51–51.5°; Ausb. 3.7 g (74% d.Th.).



Semicarbazon: Nadeln aus Methanol vom Schmp. 168°.

$C_{10}H_{19}O_2N_2$  (213.1) Ber. C 56.30 H 8.92 O 15.0 N 19.9

Gef. C 56.51 H 9.20 O 15.0 N 19.7

Methyl-lactolid des Cyclononanol-(1)-ons-(5) (XI): 4.5 g Cyclononanolon wurden mit 27 cem 0.1 n absol. methanol. HCl 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Neutralisieren mit Silbercarbonat wurde der Methylalkohol über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand siedete bei 106–108°/16 Torr; Ausb. 2.5 g.

$C_{10}H_{18}O_2$  (170.1) Ber. C 70.5 H 10.6 O 18.8  $CH_3O$  18.25

Gef. C 70.0 H 10.7 O 19.0  $CH_3O$  16.75

Die Verbindung reagiert weder mit Hydroxylamin noch mit Semicarbazid, besitzt also keine freie Ketogruppe.

Durch 4 stdg. Kochen des Lactolids mit 0.1 n wäßr. HCl wurde Cyclononanolon vom Schmp. 51° fast quantitativ zurückgewonnen.

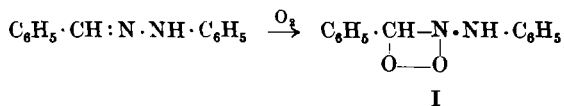
## 32. Rudolf Criegee und Gerhard Lohaus: Die Konstitution der Hydrazonperoxyde von Busch

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe]

(Eingegangen am 17. Oktober 1950)

Für die Hydrazonperoxyde von Busch wird eine neue Formulierung begründet.

Im Jahre 1914 veröffentlichte M. Busch<sup>1)</sup> eine Untersuchung über die Autoxydation der Hydrazone. Er konnte zeigen, daß Verbindungen von der Art des Benzaldehyd-phenylhydrazons bei Raumtemperatur ein Mol. Sauerstoff aufnehmen und dabei in isolierbare, wenn auch sehr unbeständige kristallisierte Peroxyde übergehen. Busch stellte sich die Bildung dieser Peroxyde als eine Anlagerung eines Sauerstoffmoleküls an die C:N-Doppelbindung des Hydrazons unter Bildung eines peroxydischen Vierrings vor, so daß den entstehenden Verbindungen die Konstitution I zukäme:



Solche Formeln mit peroxydischem Vierring hat man früher auch für die Olefinperoxyde angenommen<sup>2)</sup>. Es hat sich aber im Verlauf der letzten 15 Jahre ergeben, daß diese Formulierungen in allen Fällen nicht zutreffen<sup>3)</sup>. Bei Monoolefinen handelt es sich durchweg um Hydroperoxyde, bei Diolefinen mit konjugierten Doppelbindungen (z. B. bei Ergosterin) um peroxydische Sechs-Ringe. Wir glaubten daher, Zweifel an der Formulierung von Busch hegen zu müssen, und zwar um so mehr, als hier zu dem Vierring

<sup>1)</sup> M. Busch u. W. Dietz, B. 47, 3277 [1914].

<sup>2)</sup> Z. B. N. D. Zelinsky, B. 63, 2362 [1930]; M. Müller, Ztschr. physiol. Chem. 231, 75 [1935]; E. P. Kohler u. R. B. Thompson, Journ. Amer. chem. Soc. 59, 887 [1937].

<sup>3)</sup> R. Criegee, A. 522, 75 [1936]; W. Bergmann, F. Hirschmann u. E. L. Skau, Journ. org. Chem. 4, 29 [1939] (C. 1940 I, 218); J. Rigaudy, Compt. rend. Acad. Sciences 226, 1993 [1948].