

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.

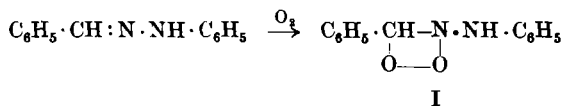
32. Rudolf Criegee und Gerhard Lohaus: Die Konstitution der Hydrazonperoxyde von Busch

[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. Busch¹⁾ 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 angenommen²⁾. Es hat sich aber im Verlauf der letzten 15 Jahre ergeben, daß diese Formulierungen in allen Fällen nicht zutreffen³⁾. 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

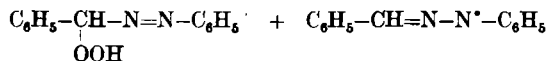
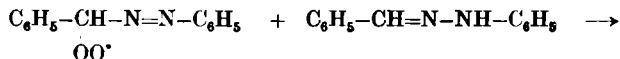
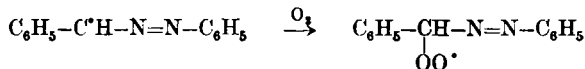
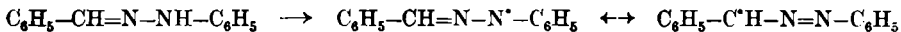
¹⁾ M. Busch u. W. Dietz, B. 47, 3277 [1914].

²⁾ 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].

³⁾ 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].

und der O—O-Bindung eine N—O-Bindung als drittes labiles Element hinzutritt. Außerdem steht die tiefgelbe Farbe der Peroxyde nicht im Einklang mit der Formel I, die keinerlei chromophore Gruppe erkennen läßt.

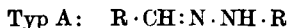
Viel wahrscheinlicher hielten wir demgegenüber einen Verlauf der Autoxydation, wie er durch folgendes Formelschema dargestellt ist:



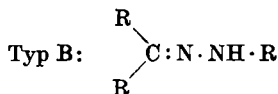
II

Danach beginnt die Reaktion mit der Dehydrierung eines beweglichen H-Atoms, das sich hier — im Gegensatz zu den Olefinen — am Stickstoff befindet. Das dabei entstehende Radikal mit einem einsamen Elektron am Stickstoff erleidet eine elektromere Verschiebung in ein Radikal mit einem einsamen Elektron am Kohlenstoff; dies vereinigt sich mit dem Sauerstoffmolekül zu einem Peroxyd-Radikal, das sich schließlich aus einem neuen Hydrazon-Molekül ein Wasserstoffatom verschafft und dabei in das Hydroperoxyd II übergeht. Das zuletzt erzeugte Radikal dient als Kettenträger für die weitere Umsetzung. Nach dieser Vorstellung ist der Verlauf der Autoxydation der gleiche wie bei den Olefinen, bei denen eine Wanderung der Doppelbindung bei der Peroxydbildung mehrfach beobachtet wurde⁴⁾.

Die neue Formulierung der Hydrazonperoxyde (II) erklärt ohne weiteres ihre gelbe Farbe. Sie setzt aber auf alle Fälle voraus, daß das verwendete Hydrazon am Stickstoff ein Wasserstoffatom trägt. Dem widersprach jedoch die Angabe von Busch, daß auch die Hydrazone des Phenyl-methyl- und des Phenyl-benzyl-hydrazins, bei denen ein solches H-Atom am Stickstoff fehlt, in gleicher Weise Peroxyde bilden sollen. Wir haben daher diese Angabe nachgeprüft und im ganzen 18 verschiedene Hydrazone auf ihr Verhalten gegen Sauerstoff untersucht. Es handelt sich dabei um Vertreter aller vier möglichen Klassen von Hydrazonen:

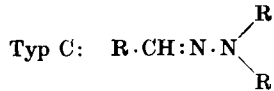


Untersuchte Vertreter: Phenylhydrazone von Benzaldehyd und Butyraldehyd, Benzaldehyd-*p*-brom-phenylhydrazon, Benzaldehyd-2.4-dibrom-phenylhydrazon.

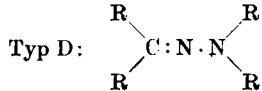


⁴⁾ E. H. Farmer, H. P. Koch u. D. A. Sutton, Journ. chem. Soc. London 1943, 541; E. H. Farmer u. D. A. Sutton, Journ. chem. Soc. London 1946, 10; G. O. Schenck, Naturwiss. 35, 28 [1948]; J. Ross, A. J. Gebhart u. J. F. Gerech, Journ. Amer. chem. Soc. 71, 282 [1949].

Untersuchte Vertreter: Phenylhydrazone des Acetons, Acetophenons, Benzophenons und Cyclohexanons.



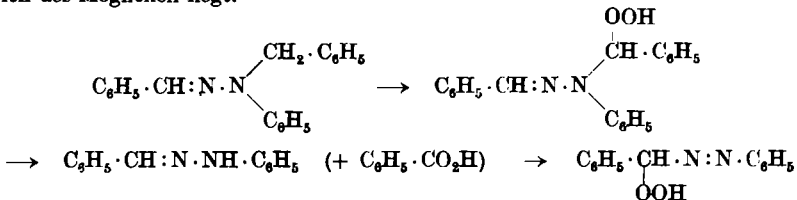
Untersuchte Vertreter: Methyl-phenyl-hydrazone des Benzaldehyds und Butyraldehyds, Diphenylhydrazon des Benzaldehyds und Phenyl-benzyl-hydrazon des Benzaldehyds und Butyraldehyds.



Untersuchte Vertreter: Methyl-phenyl-hydrazone des Acetons, Benzophenons und Cyclohexanons, Diphenylhydrazon des Acetophenons, Phenyl-benzyl-hydrazon des Benzophenons.

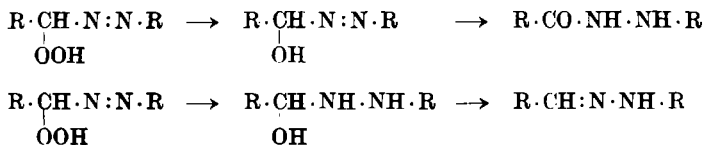
Das Ergebnis der Untersuchung dieser Stoffe entsprach völlig der Erwartung. Sämtliche Vertreter der Typen A und B, d.h. alle Hydrazone mit einem H-Atom am Stickstoff, nahmen bei Zimmertemperatur schnell Sauerstoff auf und lieferten dabei Peroxyde. Alle Vertreter der Typen C und D dagegen, denen ein solches H-Atom fehlt, erwiesen sich unter den angewandten Bedingungen als völlig widerstandsfähig und zeigten keinerlei Veränderung.

Die Angabe von Busch bezüglich der beiden Hydrazone vom Typ C ließ sich also nicht bestätigen. Vielleicht waren seine Bedingungen so drastisch (er spricht im Falle des Phenyl-benzyl-hydrazons des Benzaldehyds von Oxydation „unter Druck“, ohne aber nähere Angaben zu machen), daß der Sauerstoff die Benzylgruppe angegriffen und als Benzoesäure abgespalten hat; dadurch würde Benzaldehyd-phenylhydrazon (Typ A) entstehen, das nunmehr in normaler Weise oxydiert wird. Der für das „Peroxyd des Benzaldehyd-phenyl-benzyl-hydrazons“ angegebene Schmelzpunkt (es handelt sich bei diesen Peroxyden richtiger um Zersetzungspunkte) von 70–71° liegt sehr nahe bei dem des Benzaldehyd-phenyl-hydrazon-peroxyds (65–66°), so daß eine Identität durchaus im Bereich des Möglichen liegt.



Das Methyl-phenyl-hydrazon des Benzaldehyds andererseits nimmt auch nach den Befunden von Busch nur „sehr langsam“ Sauerstoff auf. Ein Peroxyd wurde von ihm nicht beschrieben.

Die neue Formel (II) für die Hydrazonperoxyde vermag deren Umsetzungen ebenso gut zu erklären wie die Formel mit dem peroxydischen Vierring. Es handelt sich hierbei vor allem um die Umwandlung mit Jodwasserstoff in Benzoyl-phenylhydrazin und um die katalytische Hydrierung zum Ausgangshydrazon:



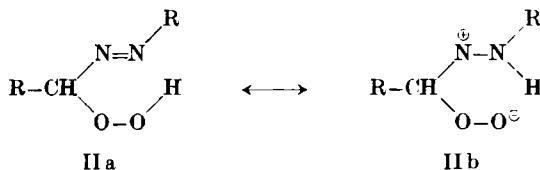
Tafel. Verhalten von am Stickstoff ein- und zweifach substituierten Hydrazonen gegen Sauerstoff

Nr.	Verbindung	Schmp.	Sdp.	Torr	Literatur zur Darstellung	Reaktion mit Sauerstoff Reakt.-Dauer O ₂ -Aufnahme in % d. Fh. in Stdn.
1	Benzaldehyd-phenylhydrazon	158°			A. 190, 134 [1878]	4
2	Benzaldehyd- <i>p</i> -brom-phenylhydrazon ..	128°			A. 272, 218 [1893]	6
3	Benzaldehyd- <i>o</i> , <i>p</i> -dibrom-phenylhydrazon ..	102°			Gazz. chim. Ital. 48, 243 [1916]	24
4	Butyraldehyd-phenylhydrazon		167°	24	Atti R. Acad. Lincei (Roma), Rend. [5] 14, 33 [1905]	4
5	Cyclohexanon-phenylhydrazon	76°			A. 278, 105 [1894]	0.25
6	Aceton-phenylhydrazon	105°	135°	15	A. 286, 126 [1886]	1
7	Acetophenon-phenylhydrazon	137°			B. 16, 662 [1883]	2.5
8	Benzophenon-phenylhydrazon				B. 17, 576 [1884]	6
9	Benzaldehyd-methyl-phenylhydrazon	104°			A. 227, 352 [1885]	43
10	Butyraldehyd-methyl-phenylhydrazon	123°	143°	14	Erstmalig dargestellt. a)	32
11	Benzaldehyd-diphenylhydrazon	111°			A. 190, 179 [1878]	24
12	Benzaldehyd-phenyl-benzylhydrazon		135°	0.01	A. 252, 289 [1889]	16
13	Butyraldehyd-phenyl-benzylhydrazon				Erstmalig dargestellt. b)	24
14	Aceton-methyl-phenylhydrazon		116°	18	B. 16, 662 [1883]	16
15	Cyclohexanon-methyl-phenylhydrazon		112°	0.02	Erstmalig dargestellt. c)	24
16	Benzophenon-methyl-phenylhydrazon	81°			Atti R. Acad. Lincei (Roma), Rend. [5] 22, 465 [1913]	16
17	Acetophenon-diphenylhydrazon	98°			A. 289, 222 [1887]	24
18	Benzophenon-phenyl-benzylhydrazon	108°			Atti R. Acad. Lincei (Roma), Rend. [5] 22, 465 [1913]	20

a) C₁₁H₁₆N₂ (176.3) Ber. C 74.92 H 9.15 N 15.90 Gef. C 74.70 H 8.97 N 16.05 Farbloses Ölb) C₁₇H₂₀N₂ (252.4) Ber. C 80.90 H 7.99 N 11.10 Gef. C 80.89 H 7.81 N 11.44 Bläugelbes Ölc) C₁₃H₁₆N₂ (203.3) Ber. C 77.18 H 8.97 N 13.86 Gef. C 77.31 H 9.19 N 13.88 Bläugelbes, sehr viscoses Öl.

Nach der neuen Formel sollte es möglich sein, die OOH-Gruppe zu alkylieren oder zu verestern. Versuche in dieser Richtung blieben infolge der außerordentlichen Empfindlichkeit der Peroxyde erfolglos. Dagegen trat wie bei andern Hydroperoxyden die für diese charakteristische Umsetzung mit Bleitetraacetat ein⁵⁾; nur bestand das entwickelte Gas nicht wie sonst aus reinem Sauerstoff, sondern aus einem Teil Sauerstoff und zwei Teilen Stickstoff. Offenbar bildet sich bei der Reaktion zuerst eine Diazoverbindung oder ein Diazoradikal, das sofort ein Mol. Stickstoff abspaltet. Die aromatischen Reste fanden sich im Falle des Benzaldehyd-*p*-brom-phenyl-hydrazonperoxyds wenigstens z.Tl. als Benzaldehyd und Brombenzol wieder.

Wenn wir somit auf Grund aller Tatsachen für die Hydroperoxyd-Struktur der Hydrazonperoxyde eintreten, so möchten wir doch darauf hinweisen, daß deren Unterschied gegenüber der Formel von Busch nicht so groß ist, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte. Macht man nämlich die nicht unwahrscheinliche Annahme, daß in der Formel II eine Wasserstoffbrücke von der OOH-Gruppe zu einem Azo-Stickstoffatom besteht, so hat man für das Peroxyd folgende Grenzformen in Betracht zu ziehen:



Die Grenzformel II b würde der Formel von Busch mit der Abweichung entsprechen, daß statt der N-O-„Bindung“ zwischen diesen beiden Atomen eine Ionenbeziehung bestünde. Allerdings ist für eine solche Mesomerie unbedingt das am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom erforderlich; außerdem dürfte II b wohl nur einen recht geringen Beitrag zum Gesamtzustand des Peroxydmoleküls liefern.

Beschreibung der Versuche

Die 18 verwendeten Hydrazone wurden nach bekannten Verfahren hergestellt. Die in der Tafel aufgeführten Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Drei der Hydrazone wurden erstmalig gewonnen; die Analysen finden sich am Schluß der Tafel.

Die Oxydation wurde in der von Busch angegebenen Anordnung in einer Schüttelente mit einem Sauerstoffdruck von etwa 20 cm Wassersäule durchgeführt. Als Lösungsmittel diente fast ausschließlich Benzol; nur in einigen Fällen wurde auch Ligroin, Cyclohexan, Dioxan und Pyridin verwendet, ohne daß dadurch eine wesentliche Änderung der Reaktion eintrat. Belichtung mit Sonnenlicht oder mit diffusum Tageslicht hatte ebenfalls keinen sichtbaren Einfluß. Die erzielte Sauerstoffaufnahme findet sich in der letzten Spalte der Tafel. Daß in einigen Fällen nur etwa die Hälfte der theoret. zu erwartenden Gasmenge aufgenommen wurde, stimmt mit Beobachtungen von Busch überein. Wahrscheinlich ist eine beginnende Zersetzung der betreffenden Peroxyde daran schuld.

Die präparativen Versuche wurden bei dem verhältnismäßig beständigen Peroxyd des Benzaldehyd-*p*-brom-phenyl-hydrazons durchgeführt. Die Reinheit des nach Busch hergestellten Präparats wurde jodometrisch geprüft. Es wurden 2.55% aktiver Sauerstoff gefunden, während der berechnete Wert 2.60% beträgt.

Versuche zur Acylierung mit Essigsäureanhydrid oder mit Benzoylchlorid in Pyridin schlugen fehl. Trotz schonender Bedingungen ließ sich schon nach kurzer Zeit kein

⁵⁾ R. Criegee, H. Pilz u. H. Flygare, B. 72, 1799 [1939].

aktiver Sauerstoff mehr nachweisen, so daß tiefgreifende Zersetzung eingetreten sein muß. Auch die Methylierung bei p_H 7–8 nach Hock⁶⁾ mit Dimethylsulfat führte lediglich zu komplizierten Zersetzungsprodukten.

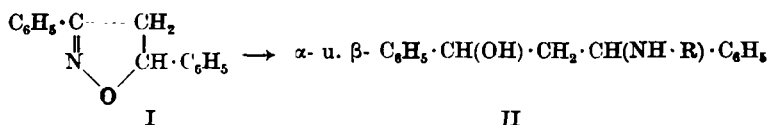
Bei der Reaktion mit Bleitetraacetat in Benzollösung trat stürmische Gasentwicklung ein. Das Gas wurde mit Kohlendioxyd in ein Azotometer gespült und analysiert. Es bestand aus 34.4% Sauerstoff und 65.6% Stickstoff. Allerdings betrug die gesamte Gasmenge nur 61% derjenigen, die zu erwarten gewesen wäre, wenn sich $\frac{1}{2}$ Mol. Sauerstoff und 1 Mol. Stickstoff entwickelt hätte. Offenbar finden auch hier noch andere Zersetzungsreaktionen nebenher statt.

33. Werner Stühmer und Werner Heinrich: Diastereomere 3-Amino-1.3-diphenyl-propanole-(1) und ihre *N*-Monoalkyl-Derivate

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover]
(Eingegangen am 9. Oktober 1950)

Es wird die Darstellung der diastereomeren 3-Amino-1.3-diphenyl-propanole-(1) und ihrer *N*-Monoalkyl-Derivate sowie die Umwandlung der *N*-Monosubstitutionsprodukte des α -3-Amino-1.3-diphenyl-propanols-(1) in die der β -Verbindung beschrieben.

Nach F. Henrich¹⁾ erhält man bei der Reduktion des 3.5-Diphenyl-isoxazolins (I)²⁾ mit Natrium das 1.3-Diphenyl-propylamin-(1). Es wurde nun beobachtet, daß bei Abänderung der Reaktionsbedingungen die reduktive Aufspaltung des 3.5-Diphenyl-isoxazolins (I) zu einem Gemisch der beiden diastereomeren 3-Amino-1.3-diphenyl-propanole-(1) (II, R=H) vom Schmp. 105–108° führt, wobei die Reduktion mit Natriumamalgam wesentlich bessere Ausbeuten als die katalytische Hydrierung liefert. Das höher schmelzende 3-Amino-1.3-diphenyl-propanol-(1)³⁾ vom Schmp. 124–125°, welches als α -Verbindung bezeichnet werden soll, wurde hierbei in größerer Menge als das β -3-Amino-1.3-diphenyl-propanol-(1) vom Schmp. 118–119° isoliert.



Die Trennung der Diastereomeren gelang durch Umsetzung mit Benzaldehyd, wobei nur die α -Verbindung eine schwerlösliche Schiffsche Base bildet, und mit Acetessigester, der mit der β -Verbindung ein schwerlösliches Kondensationsprodukt liefert.

Bei der katalytischen Hydrierung des α -3-Amino-1.3-diphenyl-propanols-(1) (II, R=H) in Gegenwart von Carbonylverbindungen nach A. Skita⁴⁾ wurde eine Reihe von *N*-Substitutionsprodukten (II, R=Alkyl) erhalten.

⁶⁾ H. Hock u. S. Lang, B. 75, 311 [1942].

¹⁾ A. 351, 179 [1907].

²⁾ A. Claus, Journ. prakt. Chem. [2] 54, 408 [1896]; H. Rupe u. F. Schneider, B. 28, 965 [1895].

³⁾ G. H. Colemann u. D. Craig, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2593 [1927].

⁴⁾ B. 62, 1142 [1929], 63, 34 [1930].