

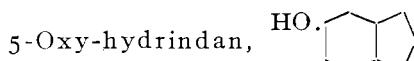
423. Walter Hückel und Erich Goth: Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme, X. Mitteil.: Die Stereoisomerie des Hydrindans und seiner Derivate, II.: Derivate des *cis*-Hydrindans mit Substituenten im Sechsring.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 19. November 1934.)

Die kürzlich erschienene Arbeit von Linstead und Cook¹⁾, in welcher im Sechsring substituierte Hydrindane beschrieben werden, ist die Veranlassung, die im folgenden mitgeteilten Versuchs-Ergebnisse in der unvollständigen Form, in der sie augenblicklich vorliegen, zu veröffentlichen. Die Arbeiten wurden mit dem gleichen Ziel, das inzwischen die englischen Forscher erreicht haben, in Angriff genommen; sie sollten nämlich das Ausgangsmaterial für die Darstellung zweier kondensierter Fünfringe liefern. Außerdem sollten die Hydrindanole, an deren Darstellung noch weiter gearbeitet wird, als Beispiele für die Ermittlung von Beziehungen zwischen Molekülbau und Reaktionsgeschwindigkeit dienen.

Beschreibung der Versuche²⁾.



Das 5-Oxy-hydrindan wurde durch katalytische Hydrierung des 5-Oxy-hydrindens gewonnen. Bei der Darstellung des letzteren durch Kalischmelze der entsprechenden Sulfonsäure ist darauf zu achten, daß die Temperatur der Schmelze auf 280—290° gehalten und Luft-Zutritt möglichst vermieden wird.

Die katalytische Hydrierung des 5-(β)-Oxy-hydrindens geht viel schneller als die des ar-β-Tetralols. Von den zahlreichen Versuchen, deren Ergebnisse im wesentlichen mit denen der englischen Forscher übereinstimmen, seien folgende mitgeteilt. 1) Hydrierung nach Willstätter mit Platinmohr: Rund 33 % Hydrindan, 67 % Hydrindanol. 28 g in 100 ccm Eisessig, 3 g aktiviertes Pt: Aufnahme 18 l in 18 Stdn. 2) Hydrierung nach Adams mit Platinoxyd: Rund 20 % Hydrindan, 80 % Hydrindanol. 5 g in 100 ccm Eisessig, 0,6 g Pt-Oxyd: Aufnahme 3,2 l in 8 $\frac{3}{4}$ Stdn. 3) Hydrierung nach Skita mit kolloidalem Platin: Rund 40 % Hydrindan, 60 % Hydrindanol. 50 g in 50 ccm Wasser, 1 g Pt-Kolloid in 120 ccm, 1 g Pt als H₂PtCl₆, 2,5—3 Atm., 20—30°. Aufnahme 27 l in 2 Stdn.

Konstanten des bei der Hydrierung nach Willstätter gebildeten *cis*-Hydrindans:

Sdp.₇₃₄ 166°, $d_4^{25\circ} = 0.8783$, $n_{\text{He}}^{24\circ} = 1.46897$, $M_D = 39.35$ (ber. 39.38).

In allen Fällen ist das gebildete 5-Oxy-hydrindan sterisch nicht einheitlich, und zwar ist überall ungefähr die gleiche Isomeren-Mischung entstanden. Das in weitaus überwiegender Menge gebildete Isomere gibt ein Phenylurethan vom Schmp. 125° (Linstead und Cook: 121°); in dessen Mutterlaugen findet sich in einer Menge von 5—10 % ein leichter lösliches vom

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **1934**, 946.

²⁾ In den Fällen, in denen die dargestellten Verbindungen von Linstead, Meade u. Cook beschrieben worden sind, sind im folgenden die analytischen Daten fortgelassen, auch wenn die Schmelzpunkte ein wenig differieren.

Schmp. $69-70^\circ$, das dem zweiten *cis*-Oxy-hydrindan zugehört und, auf andere Weise (s. w. u.) rein dargestellt, bei 74° schmilzt.

Über den sauren Bernsteinsäure-ester vom Schmp. 81.5° gereinigt, schmilzt das 5-Oxy-hydrindan bei 41° ³⁾.

Analyse des sauren Bernsteinsäure-esters, Schmp. 81.5° (aus Gasolin).

3.360 mg Sbst.: 8.005 mg CO₂, 2.530 mg H₂O. — 3.492 mg Sbst.: 8.330 mg CO₂, 2.640 mg H₂O.

C₁₄H₂₂O₄. Ber. C 64.96, H 8.35.
Gef. „, 64.97, 65.06, „, 8.42, 8.46.

Neutraler Bernsteinsäure-ester, Schmp. 90° (aus Petroläther Sdp. 30-40), der als Nebenprodukt entsteht.

3.502 mg Sbst.: 9.360 mg CO₂, 2.990 mg H₂O. — 3.300 mg Sbst.: 8.820 mg CO₂, 2.800 mg H₂O.

C₂₂H₃₄O₄. Ber. C 72.87, H 9.46.
Gef. „, 72.89, 72.89, „, 9.55, 9.49.

Phenyl-urethan des zweiten β -Oxy-hydrindans, Schmp. 74° .

4.817 mg Sbst.: 0.238 ccm N (21° , 746 mm). — Ber. N 5.41. Gef. N 5.63.

Oxydation des *cis*-5-Oxy-hydrindans.

Die in üblicher Weise mit Chromtrioxyd in Eisessig ausgeführte Oxydation des *cis*-5-Oxy-hydrindans, Schmp. 41° , verläuft sehr rasch. Das über das mit Oxalsäure zerlegte Semicarbazone, Schmp. 208° (Lininstead und Cook: 203°) gereinigte Keton hat folgende Konstanten:

Sdp.₁₇ 103° , $d_4^{24.7} = 1.0003$, $n_{\text{He}}^{24.3} = 1.48386$, M_D = 39.475 (ber. 39.372), EM_D = +0.10.

Semicarbazone, C₁₀H₁₇ON₃. 2.855 mg Sbst.: 0.569 ccm N (23° , 729 mm).
Ber. N 21.53. Gef. N 21.62.

Die bei der Chromsäure-Oxydation nach Abblasen des Ketons mit Wasserdampf hinterbliebenen Rückstände lieferten, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Äther extrahiert, eine Säure vom Schmp. $170-172^\circ$ (aus Wasser). Die gleiche Säure entsteht, freilich in äußerst geringer Menge, bei der Oxydation des Ketons mit Permanganat:

2 g Keton, mit 4.6 g Permanganat, 1.1 g KOH in 170 ccm Wasser. Das Permanganat ist innerhalb 1—2 Min. vollständig verbraucht, die Temperatur steigt bei der Oxydation auf 40° . Die neutralen Anteile enthalten neben unverändertem Keton einen Stoff, der mit Eisenchlorid Enol-Reaktion gibt; Schmp. der isolierten Säure (einige mg) 172 bis 173° .

Die Oxydation mit Salpetersäure (10 ccm HNO₃, 7 ccm H₂O, 8 mg (NH₄)VO₃, vorsichtig auf 70° erwärmt) gibt, wie auch Lininstead und Cook angeben, eine bei 101° schmelzende Säure (keine Oxalsäure). (Cyclopentan-1-propion-2-carbonsäure.)

Ein Gemisch der Säuren vom Schmp. 173° und Schmp. 101° wird erhalten, wenn aus dem *cis*-5-Oxy-hydrindan mit Bisulfat Wasser abgespalten und der entstandene ungesättigte Kohlenwasserstoff, Sdp.₇₃₀ $165-170^\circ$, mit Permanganat oxydiert wird: Rohprodukt (6 g Säure aus 10 g Kohlenwasserstoff) Schmp. $76-115^\circ$, zerlegbar in eine Säure vom Schmp. $171-173^\circ$ und eine nicht völlig gereinigte vom ungefähren Schmp. 100° .

³⁾ Der Schmelzpunkt ist noch nicht als endgültig anzusehen, weil erfahrungsgemäß eine Reinigung über ein Derivat häufig nicht zur völligen Reindarstellung genügt.

Die Säure vom Schmp. 173° gibt mit einer synthetisch bereiteten Cyclopentan-1,2-diessigsäure vom Schmp. 167—168°⁴⁾ keine Depression, ist also die reine *cis*-Cyclopentan-1,2-diessigsäure.

5-(β)-Amino-hydrindane.

Die Hydrierung des β-Acetylamino-hydrindens, Schmp. 108°, mit kolloidem Platin nach Skita verläuft im Vergleich zur Hydrierung der Acetyl-tetralylamine sehr rasch und braucht sehr viel weniger Katalysator. 65 g Acetylamino-hydrinden, 1 g Platin als Kolloid in 130 ccm Wasser, 0.3 g Platin als H₂PtCl₆, 80 ccm Eisessig, 2—3 Atm., 60°: Aufnahme 22,5 l H₂ (Theorie 25,2 l) während 3½ Stdn. Der ausgeflockte Katalysator wird abgenutscht, die Reaktionsflüssigkeit alkalisch gemacht, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Salzsäure durchgeschüttelt und getrocknet. Bei der Destillation erscheint ein geringer Vorlauf von Hydrindanylacetat. Die Hauptfraktion siedet unter 15 mm bei 185°. Das 5-Acetylamino-hydrindan krystallisiert nur sehr langsam und unvollständig; es wird daher im Bombenrohr mit konz. Salzsäure bei 140° während 4 Stdn. verseift. Sdp. des Amins 89° bei 12 mm.

Die Hydrierung nach Willstätter, 4 g Acetylamino-hydrinden, 2.5 g Pt-Mohr, 16 ccm Eisessig, 1450 ccm H₂ (ber. 1500) in 15 Stdn., liefert ein rascher und fast vollständig krystallisierendes Hydrierungsprodukt, aus dem die weiter unten beschriebene Acetylverbindung vom Schmp. 107 bis 108° isoliert werden kann.

Die Trennung des bei der Skita-Hydrierung erhaltenen Gemisches von stereoisomeren Aminen ist außerordentlich mühsam und zeitraubend. Sie gelingt durch abwechselndes Umkrystallisieren und Auskochen der Benzoylverbindungen mit Petroläther, Äther und Gemischen dieser Lösungsmittel, sowie durch die gleiche Behandlung mit Methylalkohol und Aceton, ferner durch Auslesen von Krystallen. Verhältnismäßig leicht rein sind die beiden in ganz überwiegender Menge entstandenen isomeren *cis*-5-Benzoylamino-hydrindane vom Schmp. 165° und 145° zu erhalten. Ferner sind aber auch zwei Verbindungen vom Schmp. 143° und 153°, letztere freilich nur in Spuren, entstanden, die mit keiner der beiden *cis*-5-Benzoylamino-hydrindane identisch und vermutlich die beiden theoretisch möglichen *trans*-5-Benzoylamino-hydrindane sind.

Analysen: C₁₆H₂₁ON. Ber. C 78.96, H 8.71.

	mg Sbst.	CO ₂	H ₂ O	Gef. C	H
Benzoylverb., Schmp. 165°	5.039	14.490	3.90	78.43	8.66
„ „ 145°	5.096	14.765	3.91	79.02	8.59
„ „ 143°	4.942	14.255	3.81	78.67	8.63

Aus der Benzoylverbindung vom Schmp. 165° durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Bombenrohr regeneriertes Amin siedet unter 12 mm bei 86° und gibt eine Acetylverbindung vom Schmp. 107—108° (aus Ligroin).

3.900 mg Sbst.: 0.263 ccm N (18°, 747 mm). — C₁₁H₁₉ON. Ber. N 7.77. Gef. N 7.55.

Die Umsetzung dieses Amins mit salpetriger Säure gibt das zweite *cis*-5-Oxy-hydrindan, dessen Phenyl-urethan bei 74° schmilzt (s. oben).

⁴⁾ S. die voranstehende Arbeit von W. Hückel, E. Goth u. G. Demmler.

cis-4-Oxy-hydrindan.

Hydrierung von 4-Oxy-hydrinden, Schmp. 47—51⁰⁵⁾, nach Skita: 39.5 g, 1 g Platin als Kolloid in 170 ccm Wasser, 3.3 g Pt als H₂PtCl₆ in 30 ccm Wasser. 25⁰, 2—3 Atm., Aufnahme 22.81 (Theorie 20 l) in 1¹/₂ Stdn. 8 g Hydrindan, Sdp.₁₇ 80—82⁰, 25 g Hydrindanol, Sdp.₁₅ 107—109⁰. Phenyl-urethan, Schmp. 76⁰, ist auch durch vieles Umkristallisieren nicht vollständig einheitlich zu bekommen; das reine Phenyl-urethan, das auf anderem Wege⁶⁾ gewonnen werden kann, schmilzt bei 81⁰.

2.972 mg Sbst.: 0.162 ccm N (23⁰, 747 mm). — Ber. N 5.41. Gef. N 6.18.

cis-Hydrindanon-(4).

Durch Oxydation des 4-Oxy-hydrindans mit Chromsäure. Reinigung über das Semicarbazon, das mit Oxalsäure zerlegt wird. Krystallisiert in Äther-Kohlensäure nur unvollständig, ist also sterisch nicht ganz einheitlich. Die hohe Dichte spricht für ein starkes Überwiegen der *cis*-Form.

Sdp.₁₇ 100⁰, d₄^{25.0} = 1.0008, n_D^{24.9} = 1.48406, M_D = 39.48 (ber. 39.37), E_M_D = +0.11.

Semicarbazon, Schmp. 193⁰ (aus Alkohol).

3.305 mg Sbst.: 0.650 ccm N (20⁰, 728 mm).

C₁₀H₁₇ON₃. Ber. N 21.53. Gef. N 21.51.

Oxim ölig, gibt mit Benzoylchlorid in Pyridin zwei Benzoylverbindungen, in überwiegender Menge Würfel vom Schmp. 114⁰, daneben Nadeln vom Schmp. 92⁰ (aus Äther und Petroläther). Aus reinem *cis*-4-Oxy-hydrindan, das über das Phthalat gereinigt worden war, durch vorsichtige Oxydation gewonnenes *cis*-Hydrindanon-(4) gibt nur die bei 114⁰ schmelzende Benzoylverbindung des Oxims; die niedriger schmelzende Benzoylverbindung gehört daher aller Wahrscheinlichkeit nach in die *trans*-Reihe.

Die Oxydation des Ketons mit Salpetersäure lieferte nur Bernstein-säure.

424. Walter Hückel und Rudolf Schlüter: α -Hydrindenon-(4) aus δ -Keto-sebacinsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 19. November 1934.)

Bei einem Versuch, die δ -Keto-sebacinsäure (I) mit Essigsäure-anhydrid zu destillieren, war die Bildung eines ungesättigten Ketons beobachtet worden, dem nach der Analyse seines Semicarbazons die Formel C₉H₁₂O zukam. Es liegt nahe, für die Bildung dieses Ketons einen Reaktions-Verlauf anzunehmen, der durch einige Erfahrungen in der Gallensäure-Chemie nahe gelegt wird: Innermolekulare Aldol-Kondensation unter Bildung eines Fünfrings mit nachfolgender Wasser-Abspaltung, dann Blancsche Reaktion der nun in 1.7-(Pimelinsäure-)Stellung befindlichen Carboxyle zum Sechsring.

⁵⁾ E. Goth, B. 61, 1459 [1928].

⁶⁾ Aus *cis*-4-Amino-hydrindan mit salpetriger Säure: A. Groß, Dissertat., Freiburg i. Br., 1930.