

1. Rudolf Criegee und Gerhard Lohaus: Über das Ozonid des 1.2-Dimethyl-cyclopentens-(1) (II. Mitteil. über den Verlauf der Ozonspaltung*)

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

(Eingegangen am 13. Juni 1952)

1.2-Dimethyl-cyclopenten-(1) bildet ein außergewöhnlich stabiles Ozonid. Dieses kann nicht nur durch Ozonisierung des Kohlenwasserstoffs, sondern auch aus 2.6-Diketo-heptan mit Hilfe von Wasserstoffperoxyd gewonnen werden. 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1) gibt bei der Ozonisierung nur polymere Produkte.

Obwohl Ozonspaltungen von Olefinen unzählige Male ausgeführt worden sind, ist die Zahl der bekannten und wohldefinierten monomeren Ozonide äußerst gering. Vor allem kennt man nur sehr wenige monomere „Ketozone“, d. h. Ozonide, die als Derivate von Ketonen aufzufassen sind und aus einem vierfach substituierten Äthylen entstehen sollten¹⁾.

Daher scheint es uns berichtenswert, daß 1.2-Dimethyl-cyclopenten-(1) (I) bei der Ozonisierung in Petroläther oder in Kohlenstofftetrachlorid mit vorzüglicher Ausbeute ein sehr beständiges Ozonid II liefert. Es siedet ohne jede Zersetzung bei 58.6–59°/15 Torr und schmilzt scharf bei –13.2°. Elementaranalyse, aktiver Sauerstoff und gefundenes Molekulargewicht stehen mit der Formel II in Einklang, ebenso die quantitativ verlaufende Hydrierung zum 2.6-Diketo-heptan (III) vom Schmp. 33–34°. Aus dem Brechungsindex und der Dichte ergibt sich eine Molrefraktion von 35.25, während sich unter Zugrundelegung von drei Äthersauerstoffatomen eine solche von 35.05 errechnet.

Das Ozonid ist thermisch ungewöhnlich beständig. Es kann weder durch Erhitzen noch durch Stoß zur Explosion gebracht werden. In kleinen Mengen läßt es sich unter Normaldruck unzersetzt destillieren. Durch Wasser und Laugen wird es in der Kälte nicht angegriffen, während es beim Schütteln mit verd. Säuren allmählich unter Hydrolyse in Lösung geht. Das dabei abgespaltene Wasserstoffperoxyd kann mit Permanganat quantitativ erfaßt werden.

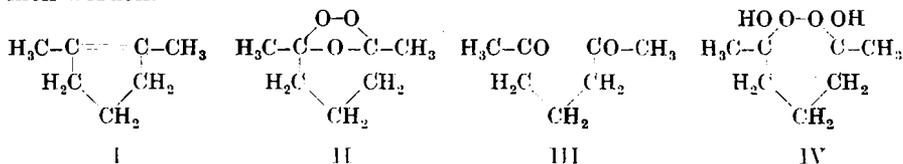
Behandelt man – entsprechend dem Vorgehen von A. Rieche bei der Synthese des Butylen-ozonids²⁾ – 2.6-Diketo-heptan (III) mit ätherischem Wasserstoffperoxyd und Diphosphorperoxyd, so kann man in 50-proz. Ausbeute eine Verbindung isolieren, die mit dem Ozonid in allen Eigenschaften

*) 1. Mitteil.: R. Criegee u. G. Wenner, Liebigs Ann. Chem. 564, 9 [1949].

¹⁾ Ozonide, die bei der Spaltung nur Aldehyde liefern, werden entsprechend „Aldozonide“ genannt. Zwischen beiden Gruppen stehen die „gemischten Ozonide“.

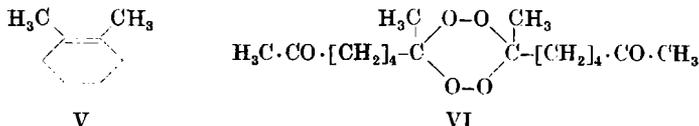
²⁾ A. Rieche, R. Meister u. H. Sauthoff, Liebigs Ann. Chem. 553, 246 [1942].

identisch ist. Die Reaktion stellt die zweite geglückte Synthese eines monomeren Ozonids dar. Das Dioxyperoxyd IV kann als Zwischenprodukt angenommen werden.



Während bei der Ozonisierung in Kohlenstofftetrachlorid die Anwesenheit von Wasser keinen Einfluß auf die Art des Reaktionsproduktes hat, entsteht in wasserhaltigem Aceton oder Methanol als Lösungsmittel kein Ozonid. Vielmehr bilden sich Peroxyde anderer Art, die zwar noch nicht in reiner Form gewonnen werden konnten, aber sicher in ähnlicher Weise unter Teilnahme des Lösungsmittels zu Stande kommen, wie dies bei $\Delta^{9,10}$ -Octalin*) der Fall ist.

In auffallendem Gegensatz zum Cyclopenten-Derivat bildet unter gleichen Bedingungen 1,2-Dimethyl-cyclohexen-(1) (V) kein monomeres Ozonid. Vielmehr entstehen nur polymere, nichtflüchtige Produkte, aus denen in etwa 6-proz. Ausbeute ein dimeres Ketoperoxyd vom Schmp. 88–89° isolierbar war. Auf Grund seines Molekulargewichts und seiner Fähigkeit zur Oxim-Bildung schreiben wir ihm die Konstitution VI zu³⁾.



Über die Gründe für dies unterschiedliche Verhalten der beiden so ähnlichen Kohlenwasserstoffe werden wir im Rahmen einer größeren Arbeit über den Chemismus der Ozonisierung berichten.

Beschreibung der Versuche

1,2-Dimethyl-cyclopenten-(1) (I) wurde entsprechend den Literaturangaben hergestellt⁴⁾. Die Reinigung geschah durch Fraktionierung an einer Drehbandkolonne. Zu den Ozonisierungen wurde die Hauptfraktion vom Sdp.₇₆₀ 104.0–104.1° benutzt.

Ozonisierung in Petroläther: 18.5 g des Kohlenwasserstoffs I in 120 cm absol. Petroläther (Sdp. 30–40°) wurden in vier Anteilen mit 5.5-proz. Ozon bei –70° bis zur Blaufärbung der Flüssigkeit ozonisiert. Das Ozonid schied sich während der Reaktion kristallisiert ab, ging aber bei Raumtemperatur wieder in Lösung. Nachdem das Lösungsmittel unter Benutzung einer Kolonne abdestilliert war, wurde das Ozonid im Wasserstrahlvakuum übergetrieben: Sdp.₁₀ 53–54°; Ausb. 22.0 g (79.3% d.Th.). Als auch i. Hochvak. nicht flüchtig hinterblieben 3.1 g (11.3% d.Th.).

Das gleiche Ergebnis lieferte die Ozonisierung in Kohlenstofftetrachlorid als Lösungsmittel bei –25°; selbst bei Anwesenheit von Wasser wurde mit über 80% Ausbeute das monomere Ozonid erhalten.

³⁾ Eine entsprechende Verbindung (Schmp. 98°) konnte übrigens in 0.4-proz. Ausbeute aus dem Destillationsrückstand des Dimethylcyclopenten-ozonids gewonnen werden.

⁴⁾ M. van Rysselberge, Bull. Soc. chim. Belgique **35**, 314 [1926]; G. Chiurdoglu, ebenda **47**, 363 [1938] (C. 1939 II, 73).

Ozonid des 1.2-Dimethyl-cyclopentens-(1) (II): Das Rohprodukt wurde in Äther gelöst und mit Natriumhydrogencarbonat von Spuren saurer Anteile befreit. Nach dem Trocknen und Vertreiben des Lösungsmittels wurde über eine 20 cm lange Kolonne fraktioniert:

Fraktion	I	II	III
Sdp. ₁₆	58.6—58.8°	58.8°	58.8—59.0°
n _D ^{18.5}	1.4369	1.4370	1.4370
Menge in g	2.4	11.9	3.6

Die Fraktion II zeigte den Schmp. —13.2°; d₄^{18.5} 1.0718.

C₇H₁₂O₃ (144.2) Ber. C 58.33 H 8.39 O 33.30 1 akt. O MR_D 35.05

Gef. C 58.06 H 8.16 O 33.8 0.98 akt. O MR_D 35.25

Mol.-Gew. 137.5 (kryoskop. in Dioxan)

Alle Fraktionen zeigen auch nach wiederholter Destillation im flüssigen Zustand eine ganz schwach gelbe Farbe. Die Kristalle erscheinen dagegen farblos. Die Flüssigkeit ist leicht beweglich und besitzt einen charakteristischen Peroxydgeruch.

Das Ozonid ist mit Wasser nicht mischbar und wird auch bei längerem Schütteln mit Wasser nicht verändert. Dagegen geht es beim Schütteln mit 2*n* H₂SO₄ im Verlauf einiger Minuten in Lösung. Das dabei entstehende Wasserstoffperoxyd kann mit *n*/₁₀ KMnO₄ titriert werden:

Ber. H₂O₂ 23.6 Gef. H₂O₂ 22.0

2.6-Diketo-heptan (III): 3 g Ozonid II wurden in 30 ccm Methanol b. Ggw. von 200 mg Palladium-Calciumcarbonat (mit 6% Palladium) hydriert, wobei in 30 Min. die ber. Menge Wasserstoff aufgenommen wurde. Das Diketon III zeigte den Sdp.₁₁ 95° und erstarrte sofort. Schmp. 33—34°; Ausb. 2.51 g.

Dimeres Peroxyd des 2.6-Diketo-heptans: Aus den nicht flüchtigen Ozonisierungsprodukten des Dimethylcyclopentens kristallisierte allmählich eine Verbindung aus; sie wurde nach 3 Wochen abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 98°; Ausbeute 105 mg.

C₁₄H₂₄O₆ (288.3) Ber. C 58.33 H 8.39 O 33.30 1 akt. O

Gef. C 58.36 H 8.52 O 33.3 0.91 akt. O

Die Verbindung reagiert nur sehr langsam mit Natriumjodid in Eisessig. Daher wurde der aktive Sauerstoff unter Erwärmen auf 70° in Kohlensäure-Atmosphäre bestimmt. Nach Titration des ausgeschiedenen Jods konnte 2.6-Diketo-heptan (III) vom Schmp. 31—32° isoliert werden.

Beim Erwärmen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Pyridin entstand ein noch peroxydisches Oxim. Zu einer Reinigung reichte jedoch die Menge nicht aus.

Synthese des 1.2-Dimethyl-cyclopenten-ozonids (II): 2.3 g 2.6-Diketo-heptan (III) wurden in 30 ccm absol. Äther, der etwa 1.7 Äquivv. Wasserstoffperoxyd enthielt, gelöst und nach Zugabe von etwas wasserfreiem Natriumsulfat 60 Stdn. im Eisschrank aufbewahrt. Nach dem Abfiltrieren wurde die Lösung im Laufe von 20 Stdn. mehrmals unter Eiskühlung mit einer Spatelspitze Diphosphorperoxyd versetzt. Nach dem Abgießen von der sirupösen Phosphorsäure wurde die Äther-Lösung mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat entsäuert und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand i.Vak. destilliert; Sdp.₁₀ 54—55°, Ausb. 1.31 g (51% d.Th.). Der Destillationsrückstand explodierte ziemlich heftig, als die Badtemperatur auf 130° gesteigert wurde.

Das flüchtige Ozonid wurde nochmals destilliert und dabei in 2 Fraktionen zerlegt:

Fraktion	I	II
Sdp. ₁₁	54—55°	55.0—55.3
n _D ^{18.5}	1.4355	1.4357
akt. O (ber. 1)	1.01	0.99

Trotz einer geringen Abweichung in der Refraktion kann an der Identität mit dem Ozonid II nicht gezweifelt werden.

Ozonisierung von 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1) (V)⁵: 1.5 g des Kohlenwasserstoffs V⁶, der durch Destillation an einer Drehbandkolonne sorgfältig gereinigt war (Sdp.₇₆₀ 135.7–136.5°), wurden in 12 ccm Kohlenstofftetrachlorid bei –20° ozonisiert. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels wurde 2 Stdn. i. Hochvak. auf 80° erwärmt. Dabei entwich außer Spuren von Diketoctan keinerlei Substanz (ein etwa gebildetes monomeres Ozonid müßte unter diesen Bedingungen leicht flüchtig sein); es hinterblieben 2.04 g (ber. für ein polymeres Ozonid 2.02 g) einer hochviscosen Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen 120 mg Kristalle abschieden.

Dimeres Peroxyd des 2.7-Diketo-octans (VI): Die bei der Ozonisierung erhaltenen Kristalle ergaben nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol Blättchen vom Schmp. 88–89°.

$C_{16}H_{28}O_6$ (316.4) Ber. C 60.73 H 8.92 O 30.35 Gef. C 61.29 H 8.66 O 30.2
Mol.-Gew. (kryoskop. i. Dioxan) 305

Die Substanz verpufft, wenn sie im Capillarröhrchen erhitzt wird, und scheidet bei Erwärmen mit Natriumjodid in Eisessig Jod aus.

Oxim: Aus dem Peroxyd beim Erwärmen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Pyridin; Kristalle (aus Methanol) vom Schmp. 150–152°.

$C_{16}H_{30}O_6N_2$ (346.4) Ber. C 55.48 H 8.73 Gef. C 55.98 H 8.43

2. Karl Freudenberg und Heinz Dietrich: Über das Syringaresinol, ein Dehydrierungsprodukt des Sinapinalkohols

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und dem Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg]

(Eingegangen am 13. Juni 1952)

Sinapinalkohol (II) wird durch eine Dehydrogenase der Mandeln in das Syringaresinol verwandelt, dessen Konstitution ermittelt wurde (V). Pinoresinol (IV) gibt mit Pilzredoxase ein Dehydrierungspolymerisat.

Vor kurzem wurde berichtet¹), daß das Glucosid Syringin (III) bei der Behandlung mit rohem Emulsin statt des Sinapinalkohols (II) ein dimeres Dehydrierungsprodukt liefert, das gut kristallisiert. Unter denselben Umständen wird auch der freie Sinapinalkohol in das Dimere verwandelt. Die Reaktion wird begünstigt durch Belüftung und Zusatz von Blausäure. Mit gereinigtem Emulsin unterbleibt die Reaktion, besonders wenn Sauerstoff streng ausgeschlossen wird; unter diesen Bedingungen entsteht aus Syringin Sinapinalkohol und Glucose.

Die neue Verbindung entsteht aus 2 Molekülen Sinapinalkohol durch Verlust von 2 Wasserstoffatomen. Sie enthält 2 phenolische Oxygruppen, die mit Dimethylsulfat methyliert werden können. An Stelle der primären Oxy-

⁵) Mitbearb. v. G. Wenner; vergl. G. Wenner, Dissertat. Karlsruhe, 1950.

⁶) K. v. Auwers, Liebigs Ann. Chem. 420, 96 [1920]; N. Zelinsky u. A. Gorsky, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 2634 [1908].

¹) K. Freudenberg, R. Kraft u. W. Heimberger, Chem. Ber. 84, 472 [1951].