

WILHELM TREIBS UND EKKEHARD HEYNER

Zur Autoxydation mehrkerniger, partiell hydrierter Aromaten, II<sup>1)</sup>

DIE AUTOXYDATION DES HEXAHYDROFLUORENS<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 5. Juli 1957)

Hexahydrofluoren gab bei der Autoxydation das 11-Hydroperoxyd neben kristallisiertem Di-hexahydrofluorenyl-(11)-peroxyd analog dem Verhalten des Tetraphthens. Beide Peroxyde ließen sich zum tertiären Alkohol Hexahydrofluorenol-(11) reduzieren, der sich beim Erhitzen mit dem 11-Hydroperoxyd zum Di-hexahydrofluorenyl-(11)-peroxyd umsetzte. Letzteres ist also auch hier ein Sekundärprodukt der Autoxydation. Acylierung des 11-Hydroperoxyds führte über sehr unbeständige Perester unter Ringspaltung zu den beständigen Estern des isomeren Cyclohalbacetals, durch deren Verseifung das 2-[*o*-Hydroxy-benzyl]-cyclohexanon-(1) erhalten wurde. Dieses ließ sich auch durch katalytische Spaltung des Hydroperoxyds mit Überchlorsäure erhalten und mit Lithiumalanat zum 2-[*o*-Hydroxy-benzyl]-cyclohexanol-(1) reduzieren.

Mit der gleichen Zielsetzung wie beim Tetraphthen<sup>1)</sup> wurde die Autoxydation des 1.2.3.4.10.11-Hexahydrofluorens,  $C_{13}H_{16}$ , (I) untersucht, das aus Fluoren sowohl durch Reduktion mit naszierendem wie mit katalytisch erregtem Wasserstoff erhalten wurde<sup>3)</sup> und das als homologes Cumol (Formel Ia) aufgefaßt werden kann.

Bei der Begasung von I mit Glasfritte bei 45–50° wurde nach durchschnittlich 130 Stdn. zähes gelbes Hexahydrofluorenyl-(11)-hydroperoxyd,  $C_{13}H_{16}O_2$ , (II) von stechendem Geruch in guter Ausbeute erzeugt, das mit Bleitetraacetat nach CRIEGEE heftig Sauerstoff entwickelte, aus Kaliumjodid-Eisessig sofort Jod freimachte und sich unter schwacher Verharzung in Lauge löste.

Bei noch längerer Autoxydation schied sich aus dem mit Petroläther bei –75° versetzten Reaktionsprodukt das kristallisierte *Di-hexahydrofluorenyl-(11)-peroxyd*,  $C_{26}H_{30}O_2$ , (III) vom Schmp. 128.5° in 5- bis 20-proz. Ausbeute ab.

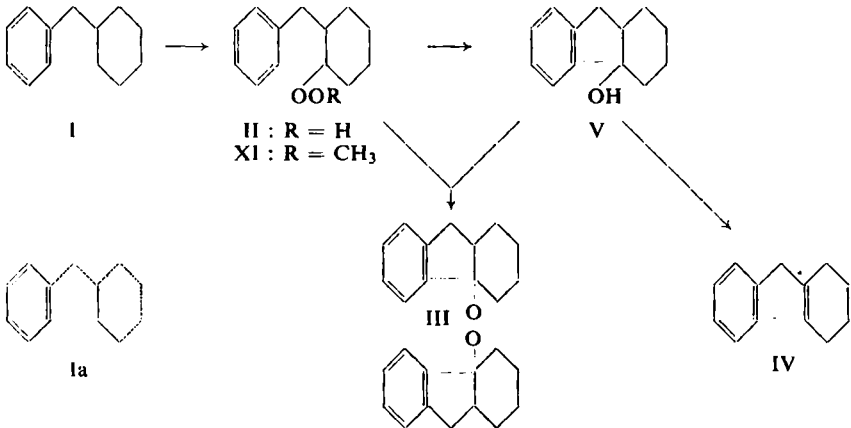
Die Reinigung des Hydroperoxyds II durch die üblichen Verfahren (Laugenextraktion, Umfällen, fraktionierte Destillation, chromatographische Adsorption, Verteilung zwischen Methanol und Petroläther) schlug fehl. Schließlich gelang die 93-proz. Anreicherung durch wiederholte Dünnschichtdestillation im Hochvakuum, kontrolliert durch UV-Spektrum und Halbstufenpotential. Beim Erhitzen zersetzten sich die Peroxyde II und III zu einem Öl, das in geringer Menge *1.2.3.4-Tetrahydrofluoren*,  $C_{13}H_{14}$ , (IV) in Schuppen vom Schmp. 56.5° ausschied. Letzterer Kohlenwasserstoff entstand in guter Ausbeute aus II durch Reduktion mit Natriumsulfid

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: W. TREIBS und J. THÖRMER, Chem. Ber. **90**, 94 [1957].

<sup>2)</sup> E. HEYNER, Diplomarb. Leipzig 1957.

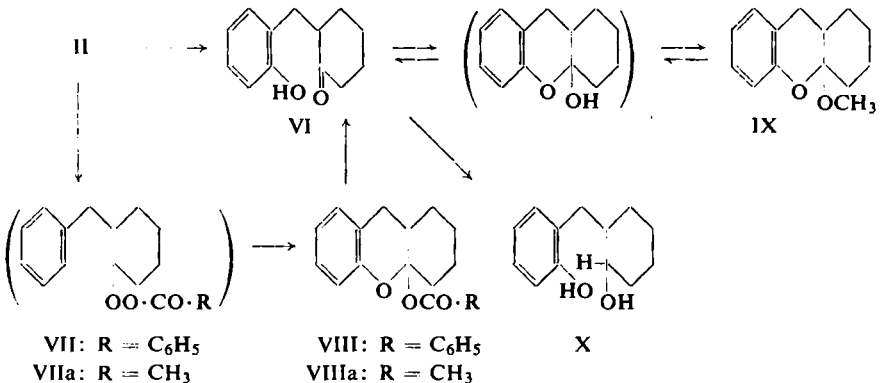
<sup>3)</sup> Vgl. K. NAKAMURA, C. **1930** I, 2249 bzw. Proc. Imp. Acad. [Tokyo] **5**, 469 [1929].

und aus III bei der Behandlung mit siedendem Eisessig oder alkoholischer Lauge. Der tertiäre, gegen Säuren äußerst unbeständige Alkohol *Tetrahydrofluorenenol*,  $C_{13}H_{16}O$ , (V) vom Schmp.  $74^\circ$  wurde sowohl durch Reduktion des Hydroperoxyds II mit katalytisch erregtem Wasserstoff wie durch Spaltung des Peroxyds III mit feinverteiltem Natrium in heißem Xylol erhalten. Da dieser Alkohol V im Gemisch mit dem Hydroperoxyd II beim Erhitzen das kristallisierte Peroxyd III abschied, muß letzteres ebenso wie das Di-tetraphthylenperoxyd<sup>1)</sup> als Sekundärprodukt der Autoxydation angesehen werden.



Methylierung des Hydroperoxyds II mit Dimethylsulfat oder besser mit Diazomethan führte zum peroxydischen *Methyläther XI*, der bei schnellem Erhitzen explosionsartig mit Formaldehydgeruch verpuffte.

Die Konstitution des Hydroperoxyds II und damit der Ort des Sauerstoffangriffs wurde durch katalytische Spaltung mittels Überchlorsäure in Eisessig zum *Ketophenol VI* vom Schmp.  $118^\circ$  ermittelt, das hierbei nur in geringer Menge, in viel



besserer Ausbeute jedoch entstand, als wir das Hydroperoxyd II nach CRIGEE mit Benzoylchlorid in Pyridin bei  $0^\circ$  veresterten. Der nichtisolierte, unbeständige *Per-*

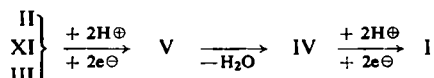
ester VII ging nach mehrtägigem Aufbewahren bei 0° in den beständigen *Benzoesäureester des isomeren Cyclohalbacetals (VIII)* vom Schmp. 109.5° über. Das gleiche war beim Essigsäureester der Fall (VIIa → VIIIa). Aus beiden Lactolestern wurde nunmehr das *Ketophenol VI* durch Verseifen in guter Ausbeute erhalten, durch sein Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 208° charakterisiert und analog der Arbeitsweise von CRIEGEE am Hydrindan- bzw. Dekalinhydroperoxyd mit absolut methanolischer Salzsäure in das *12-Methoxy-hexahydroxanthen (IX)* übergeführt; diese Reaktion verlief mit wäßriger Salzsäure reversibel. Das Ketophenol VI ließ sich mit Lithiumalanat zum *Hydroxyphenol X*, einer glasartig erstarrenden Flüssigkeit, reduzieren, die im Gegensatz zu VI eine rosarote Eisen(III)-chlorid-Reaktion gab.

Die *polarographische Untersuchung* ergab folgende, mit dem chemischen Verhalten übereinstimmenden Ergebnisse:

Tab. 1. Polarographische Halbstufenpotentiale (Volt)

	II	XI	III	IV	V
1. Stufe	-0.51	-0.77	-1.25	—	—
2. Stufe	-2.29	-2.31	-2.31	-2.30	-2.28

Bei den peroxydischen Verbindungen II, XI, III und auch V dürfte der zweiten negativeren Reduktionsstufe bei verschiedenen  $p_{\text{H}}$ -Werten eine Wasserabspaltung vorgehen, was die tertiäre Stellung der peroxydischen Gruppen bestätigt:



Die unterschiedlichen Halbstufenpotentiale der ersten Stufe bei II, XI und III sind auf wachsende Bindungsfestigkeit in der Reihenfolge II, XI, III zurückzuführen, was sich auf die polarographische Reduktion durch Verschiebung der Halbstufenpotentiale nach negativeren Werten auswirkt. Die Reduktionsstufen bei -2.28 bzw. -2.31 V führen zum Hexahydrofluoren I.

Die *UV-Spektren* der peroxydischen Verbindungen weisen geringe Verschiebungen der längstwelligsten Banden auf.

Tab. 2. UV-Spektren (alle Messungen in Äthanol)

	Bande in Å	Extinktion	Bande in Å	Extinktion
I	2650	3.00	—	—
II	2650	2.84	2950	1.80
III	2650	3.21	2770	2.63
XI	2650	2.98	2900	1.98

Die polarographischen Messungen wurden von RÖSSLER, die optischen von BORSDDORF ausgeführt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Hexahydrofluoren (I)*: Aus Fluoren durch Hydrierung im Autoklaven in Gegenwart von Raney-Nickel. Sdp.<sub>12</sub> 121.5°;  $d_4^{20}$  0.997;  $n_D^{20}$  1.5445.

Lit.<sup>4)</sup>: Sdp.<sub>15</sub> 137°;  $d_4^{20}$  0.9880.  $n_D^{20}$  1.5448. Lit.<sup>5)</sup>: Sdp.<sub>11</sub> 120–123°;  $n_D^{18.5}$  1.5547. Lit.<sup>6)</sup>: Sdp.<sub>15</sub> 127°;  $d_4^{20}$  1.019;  $n_D^{20}$  1.5572.

*Hexahydrofluorenyl-(11)-hydroperoxyd (II)*: Über Natrium dest. Hexahydrofluoren wurde im Glaskolben bei 45–50° durch eine Fritte mit reinem Sauerstoff begast. Nach durchschnittlich 120 bis 130 Stdn. waren 76 % Peroxyd entstanden (KJ in Eisessig). Das viscose, gelbliche Autoxydat wurde bei ca. 52 bis 54° und 10<sup>-4</sup> Torr in der Dünnschichtapparatur zunächst von Resten an Ausgangsprodukt befreit. Bei ca. 85 bis 95° Kerzentemperatur und 10<sup>-4</sup> bis 10<sup>-5</sup> Torr ging dann ein hellgelbes Destillat mit ungefähr 92 % Peroxydgehalt über. In einer Destillationsapparatur bei 0.001 Torr mit kleinen Substanzmengen siedete das Hydroperoxyd bei 103 bis 107°;  $d_4^{20}$  1.1350;  $n_D^{20}$  1.5614.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (204.3) Ber. C 76.41 H 7.89 Gef. C 76.73 H 7.79

MR<sub>D</sub> Gef. 58.32; MR<sub>D</sub> von I Gef. 54.25; MR<sub>D</sub> (–OO–) Gef. 4.07.

Akt. Wasserstoff (ZEREWITINOFF) 97 %.

Das reine Hydroperoxyd ist in allen organischen Lösungsmitteln löslich und einigermaßen beständig; auch nach wochenlangem Aufbewahren nimmt der Peroxydgehalt nur wenig ab; es tritt keine Peroxydausscheidung ein.

*Di-hexahydrofluorenyl-(11)-peroxyd (III)*: Extrahierte man das Roh-Autoxydat mit der dreifachen Menge niedrigsiedendem Petroläther und fror anschließend bei –75° aus, so schieden sich nach Abdestillieren des Lösungsmittels aus dem Rückstand nach einigen Tagen Kristalle aus. Verwendete man überautoxydierte Gemische, so kristallisierten schon aus dem Roh-Autoxydat bis 20 % Peroxyd aus. Aus Petroläther Schmp. 128.5°.

C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (374.5) Ber. C 83.38 H 8.08 Gef. C 83.03 H 8.19 Mol.-Gew. 362 (Benzol)

In Methanol, Äthanol, kaltem Eisessig, Aceton, Äther, Benzol und Petroläther schwer löslich.

*Hexahydrofluorenyl-(11) (V)*

a) durch katalytische Reduktion aus dem Hydroperoxyd II: 5.4 g 75-proz. II in 50 ccm Äther wurden mit 50 mg PtO<sub>2</sub> in der Schüttelente bei Zimmertemperatur bis zur Aufnahme von 450 ccm Wasserstoff hydriert. Nach Filtrieren der Lösung wurde der Äther abdestilliert. Beim Fraktionieren ging das Carbinol als farbloses, viscoses Öl bei 91°/0.25 Torr über und erstarrte nach kurzer Zeit. Aus heißem Petroläther (kalt schwer löslich) Schmp. 74°.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O (188.3) Ber. C 82.93 H 8.57 akt. H 1.00

Gef. C 83.10 H 8.37 akt. H 1.08 (ZEREWITINOFF)

Mit Chromsäureanhydrid gab das Carbinol in Petroläther einen beständigen, orangegelben Chromsäureester.

b) durch reduktive Spaltung des Peroxydes III mit Natrium: Analog dem Tetraphthenperoxyd<sup>7)</sup> wurde das Di-hexahydrofluorenyl-(11)-peroxyd mit Natrium in Xylol gespalten.

<sup>4)</sup> J. W. COOK und C. L. HEWETT, J. chem. Soc. [London] 1933, 1098.

<sup>5)</sup> J. W. COOK und C. L. HEWETT, J. chem. Soc. [London] 1936, 62.

<sup>6)</sup> C. BUCHANAN und A. C. RITCHIE, J. chem. Soc. [London] 1954, 4523.

<sup>7)</sup> W. TREIBS und J. THÖRMER, Chem. Ber. 90, 98 [1957].

Ausb. an *Carbinol V* vom Schmp. 73° 56%. Aus der Mutterlauge geringe Mengen des durch Wasserabspaltung gebildeten Olefins (IV).

#### 1.2.3.4-Tetrahydro-fluoren (IV)

a) durch Reduktion des Hydroperoxydes II mit KJ in Eisessig: 2 g 80-proz. II in 40 ccm Eisessig verblieben mit 5 g KJ 1 Stde. unter Kohlendioxyd. Nach Entfärben der Jodlösung mit wäbr. Thiosulfatlösung wurde das abgeschiedene *Tetrahydrofluoren* abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet (77%). Aus Eisessig oder Petroläther farblose Blättchen vom Schmp. 56.5°, die stark autoxydabel sind. Lit.<sup>8)</sup>: Schmp. 58°.



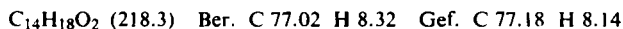
b) durch Reduktion des Hydroperoxydes II mit Natriumsulfit: 13.6 g 75-proz. II in 50 ccm Methanol wurden mit einer Lösung von 25 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in 80 ccm Wasser versetzt. Nach 10stdg. Rühren bei Zimmertemperatur und 3stdg. Rühren bei 45–50° wurde mit Essigester extrahiert, mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels verblieb *Tetrahydrofluoren* als hellgelbes Öl, das bei 96–98°/0.23 Torr übergang, in der Vorlage erstarrte und bei 55.5° schmolz. Ausb. 4.0 g (45% d. Th.).

c) durch Spaltung des Peroxydes III: 1. Mit Eisessig: 1 g III in 8 ccm Eisessig wurde 15 Min. auf 95° erhitzt. Nach Absaugen kristallisierte *Tetrahydrofluoren* in schönen Blättchen vom Schmp. 55.5° aus. Ausb. 0.7 g (76% d. Th.).

2. Mit 15-proz. methanol. Kalilauge durch  $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen. Blättchen vom Schmp. 55° (60% d. Th.).

*Di-hexahydrofluorenyl-(11)-peroxyd (III) aus II und V*: Eine Mischung gleicher Teile *Hydroperoxyd II* und *Carbinol V* wurde 6 Tage auf 70° erwärmt und mit 20 ccm heißem Petroläther (50–70°) versetzt. Nach Abkühlen schieden sich zuerst Zersetzungsprodukte und nach Abdekantieren und Eindunsten Kristalle vom Schmp. 127° ab, die, umkristallisiert, mit reinem III keine Depression zeigten. Ausb. 31% d. Th.

*Hexahydrofluorenyl-(11)-methylperoxyd (XI)*: In einem Rundkolben wurden 37 g 75-proz. *Hydroperoxyd II*, in 50 ccm reinem Cyclohexan auf 0° gekühlt, mit 600 ccm einer auf 5° abgekühlten *Diazomethan*-Lösung in Cyclohexan aus 18 g Nitrosomethylharnstoff<sup>9)</sup> versetzt. Nach 2tägigem Aufbewahren mit Calciumchlorid-Aufsatz im Eisschrank destillierte man das Lösungsmittel ab und methylierte vorteilhaft noch einmal mit dem halben Ansatz an *Diazomethan* aus Nitrosomethylharnstoff. Der schwach gelbliche Rückstand wurde bei 58–61° und  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr siebenmal der Dünnschichtapparatur zugeführt, wobei das Kondensat der ersten Destillation verworfen wurde (Hexahydrofluoren). Ausb. 17.8 g Methyläther (65.2% d. Th.). Bei Fraktionierung in einer Mikrodestillationsapparatur siedete der Methyläther bei 68°/10<sup>-4</sup> Torr.  $d_4^{20}$  1.0722;  $n_D^{20}$  1.5397.



$MR_D$  Gef. 63.84;  $MR_D$  Ber. 58.85;  $MR_D$  (–OOCH<sub>3</sub>) Gef. 4.99.

Der reine, farblose und ölige Methyläther verfärbte sich schon innerhalb weniger Tage, nach einigen Wochen schieden sich Kristalle des *Carbinols V* ab (mit reinem V gemischt keine Schmp.-Depression).

<sup>8)</sup> E. D. BERGMANN, J. Amer. chem. Soc. 78, 2824 [1956].

<sup>9)</sup> B. EISTERT in Foerst, Neuere Methoden der präparativen organ. Chemie, I, S. 395, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1949.

<sup>10)</sup> R. CRIEGEE, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 722 [1944].

*12-Benzoyloxy-hexahydroxanthen (VIII)*: Analog der CRIEGEESchen Vorschrift<sup>10)</sup> wurde das *Hydroperoxyd II* in Pyridin bei 0° benzyliert. Nach mehrtägigem Aufbewahren im Eisschrank schied sich allmählich ein Kristallbrei ab, der nach 8 Tagen abgesaugt wurde und Jod aus KJ-Eisessig freimachte (Gehalt an Perester VII). Ausb. 47.4 % d. Th. Aus Petroläther oder Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 109.5°, Esterzahl 97%. In kaltem Methanol, Äthanol und Petroläther schwer, in anderen Lösungsmitteln leicht löslich.

$C_{20}H_{20}O_3$  (308.4) Ber. C 77.88 H 6.54 Gef. C 77.60 H 6.87 Mol.-Gew. 297 (Benzol)

*12-Acetoxy-hexahydroxanthen (VIIIa)*: Darst. analog VIII durch Eintropfenlassen von *Acetylchlorid* in eine Lösung von II in Pyridin bei 0°. Nach der Reinigung siedete VIIIa bei 105–107°/0.01 Torr.  $n_D^{20}$  1.5537.

Da bei der Destillation geringfügig Essigsäure abgespalten wurde, betrug der analytisch bestimmte Estergehalt nur 92%.

*2-[o-Hydroxy-benzyl]-cyclohexanon-(1) (VI)*: Die 2stdg. Verseifung der Ester VIII und VIIIa mit methanol. Kalilauge bei 75° führte zum *Ketophenol VI*. Ausb. etwa 93%. Aus heißem Petroläther (kalt sehr schwer löslich) wasserklare Kristalle vom Schmp. 118°.

$C_{13}H_{16}O_2$  (204.3) Ber. C 76.41 H 7.89 akt. H 1.00

Gef. C 76.37 H 8.26 akt. H 1.05 (ZEREWITINOFF)

Mol.-Gew. 211 (Benzol)

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Aus Toluol orangefarbene, filzige Nadeln vom Schmp. 208°.

*12-Methoxy-hexahydroxanthen (IX)*: Aus dem *Ketophenol VI* nach CRIEGEE<sup>11)</sup>. Das Öl siedete nach Reinigung bei 99–100°/0.6 Torr. Ausb. 95% d. Th.,  $n_D^{20}$  1.5406.

$C_{14}H_{18}O_2$  (218.3) Ber. C 77.02 H 8.32 Gef. C 76.90 H 8.35

Mit Phenylhydrazin ist kein Carbonyl, nach ZEREWITINOFF kein aktiver Wasserstoff nachweisbar.

Durch 5stdg. Erhitzen mit 0.1*n* HCl auf dem Wasserbade wurde IX fast quantitativ in das *Ketophenol VI* zurückgeführt.

*2-[o-Hydroxy-benzyl]-cyclohexanol-(1) (X)*: 0.7 g *Ketophenol VI* in 20 ccm absol. Äther ließ man innerhalb von 10 Min. zu einer Lösung von 0.1 g Lithiumalanat in 15 ccm absol. Äther unter Rückfluß bei aufgesetztem Calciumchlorid-Rohr zutropfen. Nach Gießen auf Eis und Zusatz von 30 ccm eiskalter verd. Schwefelsäure wurde im Scheidetrichter abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels farbloses, zähes Öl, das bei 137°/0.01 Torr destillierte. Ausb. 0.5 g (71% d. Th.).  $n_D^{20}$  1.5441.

$C_{13}H_{18}O_2$  (206.3) Ber. C 75.68 H 8.79 akt. H 2.00 Gef. C 75.14 H 9.09 akt. H 2.08

Das Hydroxyphenol X gab mit Eisen(III)-chlorid eine beständige, schöne rosarote Färbung. Im Gegensatz zum *Ketophenol VI* ist es in heißem Wasser und leicht in kalter wäßr. Lauge löslich.

<sup>11)</sup> R. CRIEGEE und W. SCHNORRENBERG, Liebigs Ann. Chem. **560**, 146 [1948].