

*Hyoscyaminderivat*:  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-15.8^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 2.4$ , in Methanol).

*4,4'-Bis-brommethyl-biphenyl*: 10 g rohes *Biphenyl-methylbromid* werden aus Benzin und Aceton mehrfach umkristallisiert. Ausb. 4.8 g, Schmp. 169–172°.

$C_{14}H_{12}Br_2$  (340.1) Ber. C 49.44 H 3.56 Br 47.00

Gef. C 49.93 H 3.71 Br 46.48

Mol.-Gew. 346 (nach RAST)

Durch Kondensation mit Atropin erhält man II, Schmp. 238–239°.

*Papierchromatographie*: Papier: Schleicher & Schüll 2043 b der Größe 6 x 40 cm. Entwicklung: aufsteigend 12–18 Stdn. Lösungsmittelgemisch: s. Tab. 1. Sichtbarmachung: modifiziertes Dragendorff-Reagenz<sup>16)</sup>.

#### *Molekulargewichtsbestimmung*

Alkaloidtitration im nichtwäßrigen Medium<sup>17)</sup>: 0.05 g von I bzw. II, genau gewogen, werden in 15–20 ccm wasserfreier Essigsäure gelöst und nach Zugabe von 10 ccm 3-proz. Quecksilber(II)-acetat-Lösung und 1 Tropfen Kristallviolett-Indikatorlösung mit 0.05 n HClO<sub>4</sub> bis zum Umschlag nach Blau-Blaugrün titriert. Bei der Titration von II opalesziert die Lösung in der Nähe des Umschlagpunktes, was aber bei dem scharfen Farbumschlag nicht stört. 1 ccm 0.05 n HClO<sub>4</sub> entspricht 26.826 mg I bzw. 22.971 mg II.

<sup>16)</sup> R. MUNIER und M. MACHEBOEUF, Bull. Soc. chim. Biol. **31**, 1144 [1949]; **32**, 192, 904 [1950]; **33**, 846 [1951].

<sup>17)</sup> K.-H. RENNEBERG und G. L. SZENDEY, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **291/63**, 406 [1958].

## WILHELM TREIBS und ROLF SCHÖLLNER

Über Autoxydation in Gegenwart von Protonen und Alkoholen, I\*)

### Die Autoxydation mehrkerniger partiell hydrierter Aromaten<sup>1,2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 23. Juni 1960)

Bei der Einwirkung von Sauerstoff in Gegenwart von Protonen und Alkoholen liefern mehrkernige partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe durch Sprengung einer zum Angriffsort des Sauerstoffs benachbarten C—C-Bindung und unter Einbeziehung des Alkohols Ketale. Aus 1.2.3.4.10.11-Hexahydro-fluoren und Tetrahydroacenaphthen wurden die Ketale 12-Methoxy-1.2.3.4.11.12-hexahydro-xanthen und 2-Methoxy-2.8-trimethylen-chroman erhalten, während 1.2.3.4-Tetrahydro-fluoranthen den ungesättigten Äther 2.3-Dihydro-1.9-benzoxanthen bildete, und aus 9-Methyl-fluoren Fluorenon und das Dimere des 9-Methyl-fluorens entstanden.

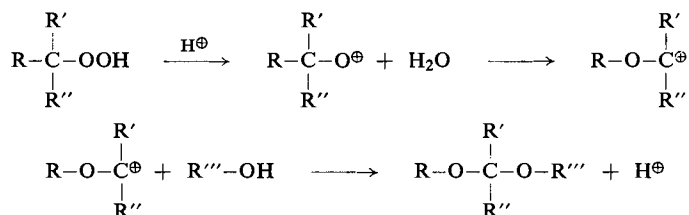
Die an sekundären und tertiären Hydroperoxyden unter dem Einfluß von Mineralsäuren leicht erfolgenden Sprengungen von C—C-Bindungen wurden in erster Linie

\*) Vortrag auf der Chemiedozenten-Tagung der DDR in Jena 1960.

1) R. SCHÖLLNER, Teil der Dissertation, Universität Leipzig 1960.

2) W. TREIBS und R. SCHÖLLNER, Naturwissenschaften **47**, 61 [1960].

von H. HOCK<sup>3)</sup>, M. S. KHARASCH<sup>4)</sup> und R. CRIGEE<sup>5)</sup> untersucht. W. TREIBS und Mitarbeiter<sup>6,7)</sup> hatten aus tertiären Hydroperoxyden mehrkerniger partiell hydrierter Aromaten durch den Einfluß von Mineralsäure Ketophenole bzw. Halbacetale erhalten, die sich nachträglich in die Ketale überführen ließen. Wir überprüften, inwieweit sich diese Abwandlungen unter ausgewählten Versuchsbedingungen in *einem Reaktionsschritt* verwirklichen lassen. Als wir anstelle der wäßrigen Mineralsäure nach HOCK<sup>3)</sup> oder von Eisessig/HClO<sub>4</sub> nach KHARASCH<sup>4)</sup> einen absoluten Alkohol und katalytische Mengen wasserfreier Mineralsäure verwendeten, vollzog sich die Hocksche Umlagerung wie folgt:

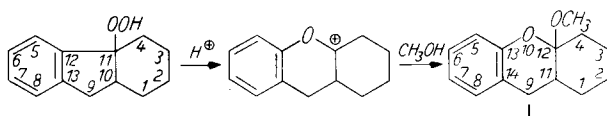


Als wir nunmehr die Autoxydation unter gleichen Bedingungen durchführten, erhielten wir in guter Ausbeute jene Reaktionsprodukte, die zuvor aus dem entsprechenden reinen Hydroperoxyd in absolutem Alkohol bei Gegenwart von Protonen erhalten worden waren. Protonen und Alkohol stören den radikalischen Mechanismus der Autoxydation nicht, sondern dienen lediglich der Stabilisierung und damit zur Festlegung des Sauerstoffangriffs.

Die Vielzahl der Nebenreaktionen im Autoxydationsprozeß, die mit der Dauer der Sauerstoffbegasung rasch zunehmen, entfallen, damit steigt die Ausbeute bei unserem Einstufenverfahren gegenüber dem bisherigen zeitraubenden Mehrstufenverfahren.

Als Alkoholkomponenten wurden vorzugsweise primäre Alkohole wie Methanol, Äthanol und n-Propanol verwendet. Die Benutzung höherer normaler Alkohole sowie sekundärer Alkohole wird von uns zur Zeit noch untersucht. Bei diesen Alkoholen darf die Reaktionstemperatur nicht zu hoch gewählt werden, um die Bildung von Äthern zu vermeiden.

Aus 1.2.3.4.10.11-Hexahydro-fluoren entstand in guter Ausbeute das gleiche 12-Methoxy-1.2.3.4.11.12-hexahydro-xanthen (I), welches von W. TREIBS und E. HEYNER<sup>6)</sup> über das Hydroperoxyd und Ketophenol dargestellt wurde. Das Ketal I ließ sich mit *n*/<sub>10</sub> HCl leicht in 12-Hydroxy-1.2.3.4.11.12-hexahydro-xanthen überführen,



3) H. HOCK und S. LANG, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 257 [1944].

4) M. S. KHARASCH, A. FONON und W. NUDENBERG, J. org. Chemistry 15, 748 [1950].

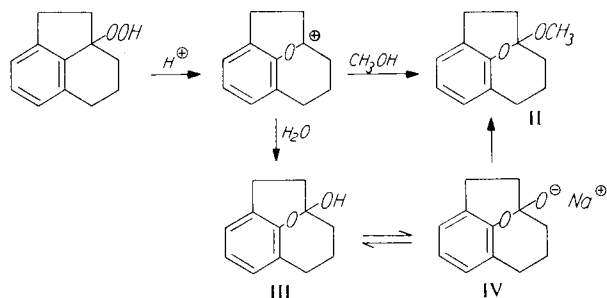
5) R. CRIGEE und W. SCHNORRENBERG, Liebigs Ann. Chem. 560, 146 [1948].

6) W. TREIBS und E. HEYNER, Chem. Ber. 90, 2285 [1957].

7) W. TREIBS und G. MANN, Chem. Ber. 91, 1910 [1958].

das lt. IR-Spektrum als Halbacetal vorliegt. Eine Ketobande konnte nicht nachgewiesen werden.

Bei der Autoxydation von *Tetrahydroacenaphthen* wurden zwei Produkte isoliert, und zwar 2-Methoxy-2.8-trimethylen-chroman (II) und das entspr. 2-Hydroxy-Derivat (III), wobei II überwog. Daneben trat in geringen Mengen *Tetrahydroacenaphthenon-(5)* auf.



Da das Halbacetal III in absol. Methanol bei Gegenwart von Protonen nicht in das Ketal II übergeführt werden konnte, und da II mit  $n/10$  HCl nicht verseift werden konnte, ist der in den Formeln dargestellte Reaktionsmechanismus damit bestätigt. Das Methanol ist an der Umsetzung beteiligt, das Ketal entsteht nicht erst sekundär aus dem gebildeten Halbacetal im Reaktionsmedium. Die Anwesenheit des Halbacetals zeigt, daß teilweise auch mit dem durch Abspaltung entstehenden Reaktionswasser die Umlagerung vollzogen wird.

Aus III wurde mit 25-proz. NaOH unerwarteterweise nicht das Natriumsalz des Ketophenols, sondern vielmehr das *Natriumsalz des Halbacetals IV* erhalten, da im IR-Spektrum keine Ketobande nachweisbar war. Die Umsetzung von wasserfreiem IV mit Dimethylsulfat ergab II.

Im Gegensatz zum 12-Hydroxy-hexahydroxanthen ließ sich III nicht mit  $\text{LiAlH}_4$  reduzieren und gab kein 2.4-Dinitrophenylhydrazon.

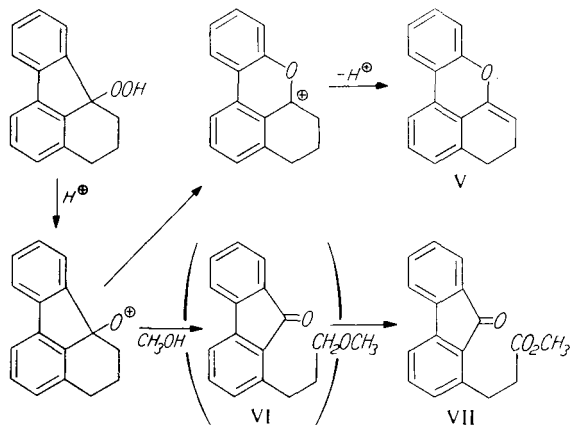
Beim Versuch, die Ketale I und II nach A. RIECHE<sup>8)</sup> mit Acetylchlorid, Acetanhydrid oder Natriumhydrogensulfit umzusetzen, reagierte lediglich I mit Acetylchlorid; das gebildete Chlorderivat setzte sich mit Methylmagnesiumjodid zum *12-Methyl-1.2.3.4.11.12-hexahydro-xanthen* um.

Aus *1.2.3.4-Tetrahydro-fluoranthen*, dessen Autoxydationsgeschwindigkeit bedeutend geringer war, konnten chromatographisch zwei Hauptprodukte isoliert werden. Der ungesättigte Äther *2.3-Dihydro-1.9-benzoxanthen* (V), der entweder aus dem Ketal durch Methanolabspaltung oder aus dem Carbeniumkation durch Abgabe eines Protons entstanden ist, besitzt ebene Konfiguration, was die Leichtigkeit seiner Bildung erklärt.

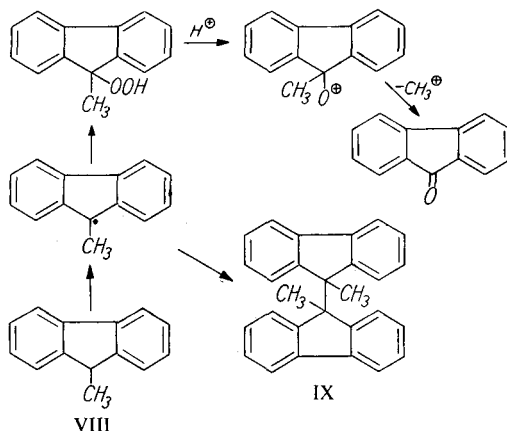
Daneben tritt Sprengung des Sechsrings ein unter Ausbildung der Ketogruppe. Der sich dabei mit Methanol bildende Äther VI wird im Autoxydationsmedium zum *Fluorenonyl-(4)-propionsäure-methylester VII* weiteroxydiert.

<sup>8)</sup> A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 89, 1254 [1956].

Das IR-Spektrum des 2,4-Dinitrophenylhydrazons von VII enthält eine deutliche Carbonylbande. Ein Vergleich der UV-Spektren von VII und Fluorenon zeigt Übereinstimmung in der Lage der Maxima.



Beim 9-Methyl-fluoren (VIII) ist die Autoxydationsgeschwindigkeit sehr gering. Als Reaktionsprodukte wurden, statt des erwarteten Ketals, Fluorenon und Bis-[9-methyl-fluorenyl-(9)] (IX) isoliert.



Die Entstehung von IX beweist den radikalischen Mechanismus auch unter unseren Bedingungen. Die geringe Autoxydationsgeschwindigkeit ist durch die *Bildung langlebiger Kohlenwasserstoffradikale*, die zur Weiterführung der Kettenreaktion wenig geeignet sind, zu erklären, so daß trotz großer Verdünnung Dimerisation zu IX eintritt.

Die beschriebene Autoxydationsmethode wurde erfolgreich auf Olefine, cyclische Olefine, cyclische Ketone, Äther, Amine und cyclische Kohlenwasserstoffe ausgedehnt. Über die erzielten Ergebnisse werden wir an gleicher Stelle berichten.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*1.2.3.4.10.11-Hexahydro-fluoren*: Fluoren wurde nach W. TREIBS und E. HEYNER<sup>6)</sup> mit Raney-Nickel bei Gegenwart von Äthanol im Autoklaven bei 120° und 110 at hydriert. Sdp.<sub>12</sub> 122°;  $n_D^{20}$  1.539;  $n_D^{25}$  1.5360 (Lit.: Sdp.<sub>12</sub> 121.5°;  $n_D^{25}$  1.5445<sup>6)</sup>).

*12-Methoxy-1.2.3.4.11.12-hexahydro-xanthen (I)*: 250 g *Hexahydrofluoren* und 1500 ccm absol. *Methanol* und 3 ccm konz. Schwefelsäure wurden unter UV-Bestrahlung bei 60° 50 Stdn. mit Sauerstoff begast, anschließend wurde die Lösung mit NH<sub>3</sub> neutralisiert und das Methanol abdestilliert. Nach dem Erkalten wurde vom abgesetzten Ammoniumsulfat getrennt und das Gemisch i. Hochvak. destilliert. Nach Abtrennung nicht umgesetzten Materials gingen 50 g *Ketal I* über. Der Rückstand betrug 20–25 g. Ausb. 70% d. Th., bez. auf umgesetztes Hexahydrofluoren. I wurde mehrmals über eine Vigreux-Kolonnen destilliert: Sdp.<sub>0.08</sub> 82–83°;  $n_D^{25}$  1.5452 (Lit.: Sdp.<sub>0.6</sub> 99–100°;  $n_D^{25}$  1.5406<sup>6)</sup>).

*12-Hydroxy-1.2.3.4.11.12-hexahydro-xanthen* wurde nach W. TREIBS und E. HEYNER<sup>6)</sup> aus I dargestellt. Gibt mit Chromsäureanhydrid in Benzol keinen Chromsäureester. Im IR-Spektrum ist die charakteristische Bande der Ketogruppe bei 1670/cm nicht feststellbar. Die halb-acetalische OH-Bande liegt bei 3430/cm und die Bande des aromatischen Äthers bei 1230/cm.

*12-Methyl-1.2.3.4.11.12-hexahydro-xanthen*: 6 g I wurden mit 20 g *Acetylchlorid* unter Kühlung vermischt und 2 Stdn. bei 60° unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß gehalten. Anschließend wurde das überschüssige Acetylchlorid und gebildeter Essigester abdestilliert, der Rückstand zu einer äther. Lösung von *Methylmagnesiumjodid* gegeben und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Produkt noch chromatographiert. Ausb. 3–4 g.  $n_D^{25}$  1.5630.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O (202.3) Ber. C 83.10 H 8.98 Gef. C 82.81 H 9.04

*Tetrahydroacenaphthen*: *Acenaphthen* wurde nach W. TREIBS und J. THÖRMER<sup>9)</sup> mit Raney-Nickel bei Gegenwart von Äthanol im Autoklaven bei 120° und 110 at hydriert.

*2-Methoxy-2.8-trimethylen-chroman (II)*

a) *aus dem Autoxydationsgemisch*: Die Autoxydation des *Tetrahydroacenaphthens* erfolgte wie beim Hexahydro-fluoren. Die Sauerstoffeinwirkung dauerte 80 Stdn. Aus der Fraktion vom Sdp.<sub>0.04</sub> 80–84° wurden durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Aktivitätsstufe I geringe Mengen von Acenaphthen abgetrennt und alsdann 40 g II (70% d. Th., bez. auf umgesetztes Produkt) erhalten. Sdp.<sub>0.2</sub> 91°; Sdp.<sub>0.04</sub> 72°;  $n_D^{25}$  1.5508;  $d^{30}$  1.120.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (204.3) Ber. C 76.43 H 7.90 Gef. C 76.76 H 8.30

b) *durch Umsetzung von IV mit Dimethylsulfat*: 0.5 g wasserfreies IV wurde mit 3 g *Dimethylsulfat* unter Ausschaltung von Feuchtigkeit 20 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, anschließend durch Zugabe von Natronlauge das unumgesetzte Dimethylsulfat zerstört, die Mischung ausgeäthert, nach dem Trocknen des Lösungsmittels dieses abgedampft und der Rückstand chromatographiert.  $n_D^{25}$  1.550. Die IR-Spektren der nach a) und b) hergestellten Verbindung II waren identisch.

*2-Hydroxy-2.8-trimethylen-chroman (III)* wurde bei der Destillation des Autoxydationsproduktes von Tetrahydroacenaphthen als zweite Fraktion erhalten (Sdp.<sub>0.15</sub> 115–120°) und durch Chromatographie gereinigt; Schmp. 75°. Die Probe auf Chromsäureester war negativ.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (190.2) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 75.35 H 7.62

Die Bande der halbacetalischen OH-Gruppe liegt im IR-Spektrum bei 3350/cm und die Bande für aromatische Äther bei 1260/cm.

<sup>9)</sup> Chem. Ber. 90, 94 [1957].

*Natriumsalz des 2-Hydroxy-2.8-trimethylen-chromans (IV)*: 0.5 g *III* wurden mit 10 ccm 25-proz. Natronlauge bis zum Lösen erwärmt. Beim Erkalten schieden sich die Kristalle des Natriumsalzes *IV* ab.

*Tetrahydroacenaphthenon-(5)* wurde als Verunreinigung in Fraktion *I* und *II* gefunden und durch sein 2.4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 256° identifiziert.

*1.2.3.4-Tetrahydro-fluoranthen*: Die Darstellung erfolgte nach W. TREIBS<sup>10)</sup> aus Fluoranthen durch Hydrierung mit Raney-Nickel bei Gegenwart von Methanol im Autoklaven bei 120 bis 130° und 110 at, oder durch Reduktion mit 10-proz. Natriumamalgam<sup>11)</sup>. Letztere Methode gibt ein sehr reines Produkt vom Schmp. 74°. Die Autoxydation und Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben. 140 g Tetrahydrofluoranthen wurden 200 Stdn. mit Sauerstoff begast; das Rohdestillat ergab 30 g Autoxydationsprodukt und 10 g Rückstand.

*2.3-Dihydro-1.9-benzoxanthen (V)* lag dabei als Hauptprodukt vor und konnte durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der Aktivitätsstufe *I* mit Benzol von der zweiten Komponente getrennt werden. Die Reinigung von noch beigemengtem Tetrahydrofluoranthen erfolgte an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der Aktivitätsstufe *III* mit Benzol. Die einzelnen Zonen sind bei UV-Bestrahlung infolge Fluoreszenz sichtbar. Ausb. 16 g (40% d. Th., bezogen auf umgesetztes Produkt). Schwach gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 110°, leichtlöslich in Benzol, schwerer löslich in Methanol.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}$  (220.3) Ber. C 87.25 H 5.49 Gef. C 87.85 H 5.96

*Fluorenyl-(4)-propionsäure-methylester (VII)* wurde durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der Aktivitätsstufe *I* mit Benzol und Eluierung mit Äther gereinigt. Gelbes Öl, welches nach längerem Aufbewahren kristallisierte;  $n_D^{20}$  1.601; Schmp. 69°, Esterzahl 93%, Schmp. des 2.4-Dinitrophenylhydrazons 244°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (266.3) Ber. C 76.68 H 5.30 Gef. C 77.36 H 5.62

*9-Methyl-fluoren (VIII)* wurde aus Fluoren<sup>12)</sup> hergestellt. Die Autoxydationsdauer von 100 g *VIII* betrug 250 Stdn. bei 60° unter UV-Bestrahlung. Bei der üblichen Aufarbeitung konnten neben unverändertem Ausgangsprodukt bei der Destillation nur 10 g Autoxydationsprodukt erhalten werden.

Das *Bis-[9-methyl-fluorenyl-(9)] (IX)* erwies sich als die in Benzol minimal lösliche Komponente, welche bei 320–340° destillierte ohne vorher zu schmelzen (Ausb. 4 g), und aus Benzol umkristallisiert wurde. Wegen der geringen Löslichkeit in Benzol und Campher war eine Molekulargewichtsbestimmung nicht möglich.

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}$  (358.5) Ber. C 93.81 H 6.19 Gef. C 94.02 H 5.85

Die in Benzol lösliche Komponente wurde chromatographiert und als *Fluorenon* identifiziert, Schmp. 81–83°; Schmp. des 2.4-Dinitrophenylhydrazons 306°.

<sup>10)</sup> Liebig's Ann. Chem. 574, 64 [1951].

<sup>11)</sup> E. STEINBERG, G. A. CONRAD und A. W. RUDDY, J. Amer. chem. Soc. 76, 5445 [1954].

<sup>12)</sup> E. J. GREENHOW, E. N. WHITE und D. McNEIL, J. chem. Soc. [London] 1951, 2848.