

WILHELM TREIBS und EKKEHARD HEYNER<sup>1)</sup>Zur Autoxydation mehrkerniger, partiell hydrierter Aromaten, IV<sup>2)</sup>**Die Autoxydation des Hexahydrophenalins und die Überführung seines tertiären Hydroperoxyds in 2.6-Heptamethylen-phenol**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 14. Dezember 1960)

Durch Sauerstoffbehandlung des tricyclischen Hexahydrophenalins bei Temperaturen unterhalb von 60° wird fast ausschließlich das kristallisierte tertiäre 3a-Hydroperoxyd neben wenig sekundärem Hydroperoxyd erhalten. Seine Hydrierung bzw. Reduktion führt zum tertiären Alkohol. Das 3a-Hydroperoxyd kondensiert mit letzterem in Eisessig zum Bis-[hexahydrophenalyl-(3a)]-peroxyd. Es gibt mit Dimethylsulfat, Xanthidol und 1-Methyl-6.8-dinitro-2-äthoxy-1.2-dihydro-chinolin die entsprechenden gemischten Peroxyde und bei Benzoylierung unter Criegee'scher Umlagerung den Ketalster. Durch Verseifung des letzteren oder durch Behandlung des Hydroperoxyds mit Säuren in Eisessig wird das Halbketal erhalten, welches sich in Laugen reversibel in das isomere bicyclische Ketophenol von *ansa*-Struktur umlagert. Letzteres wurde als Methyläther und Benzoessäureester charakterisiert und mittels Hydrazinhydrats zum 2.6-Heptamethylen-phenol reduziert.

W. TREIBS und G. MANN<sup>2)</sup> hatten aus dem tetracyclischen 1.2.3.4.5.8.9.10.11.16-Decahydro-pyren ein tert. Hydroperoxyd und hieraus durch Ringspaltung ein Phenol dargestellt, dessen Benzolkern in *meta*-Stellung eine Heptamethylenkette angegliedert ist. Wir untersuchten nunmehr die Autoxydation des tricyclischen 2.3.3a.4.5.6-Hexahydro-phenalins (I) unter den gleichen Gesichtspunkten und Bedingungen und die Möglichkeit seiner Überführung in das analoge *bicyclische Ketophenol*. Gleichartige Makrocyclen dieser Ringgröße dürften synthetisch durch Ringangliederung nicht zugänglich sein.

Aus Naphthalin wurde 1-Acetyl-naphthalin<sup>3)</sup>, durch dessen Kondensation mit Na und Äthylformiat das Natriumenolat des 1-[ $\beta$ -Oxo-propionyl]-naphthalins<sup>4)</sup> und hieraus durch Cyclisierung Phenalon gewonnen; dessen Hydrierung in zwei Stufen unter Anwendung von Adkins-Katalysator und Raney-Nickel sowie nachfolgende Feindestillation in einer hochbödigen Kolonne lieferte den Kohlenwasserstoff I<sup>5)</sup>.

Hierbei konnten als Neben- und Endprodukte die bisher unbekanntenen *cis*- und *trans*-Perhydrophenaline (II und III) erhalten werden. Ihre Konfigurationen gehen aus ihren physikalischen Eigenschaften und dem Intensitätsverhältnis der Banden der

<sup>1)</sup> E. HEYNER, Dissertat. Univ. Leipzig.

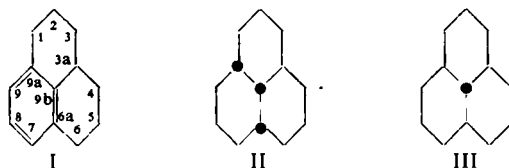
<sup>2)</sup> III. Mittel.: W. TREIBS und G. MANN, Chem. Ber. 91, 1910 [1958].

<sup>3)</sup> J. A. BASSKAKOW und N. N. MELNIKOW, J. angew. Chem. (russ.) 28, 1016 [1955]; zit. nach C. 1958, 1280.

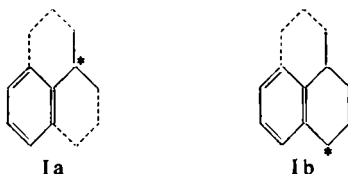
<sup>4)</sup> G. LOCK und G. GERGELY, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 463 [1944]; s. a. E. BENARY, H. MEYER und K. CHARISIUS, ebenda 59, 108 [1926]; A. LÜTTRINGHAUS und F. KAČER, Dtsch. Reichs-Pat. 489 571, IG-Farbenind.; C. 1930 II, 468.

<sup>5)</sup> J. v. BRAUN und J. REUTTER, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1922 [1926].

Kernspinresonanzspektren hervor und werden durch das Autoxydationsverhalten gegenüber Luft bei Raumtemperatur bewiesen. In ihren Eigenschaften entsprechen sie völlig den beiden Decalinen.



*Hexahydrophenalin* kann sowohl als Homologes des Cumols (Ia), wie auch des 1-Alkyl-tetralins (Ib) aufgefaßt werden. Neben dem stark bevorzugten tertiären Kohlenstoff kommen somit noch die dem Benzolkern benachbarten Methylengruppen für den Angriff des Sauerstoffs in Frage (aktive C-Atome mit Sternchen bezeichnet).



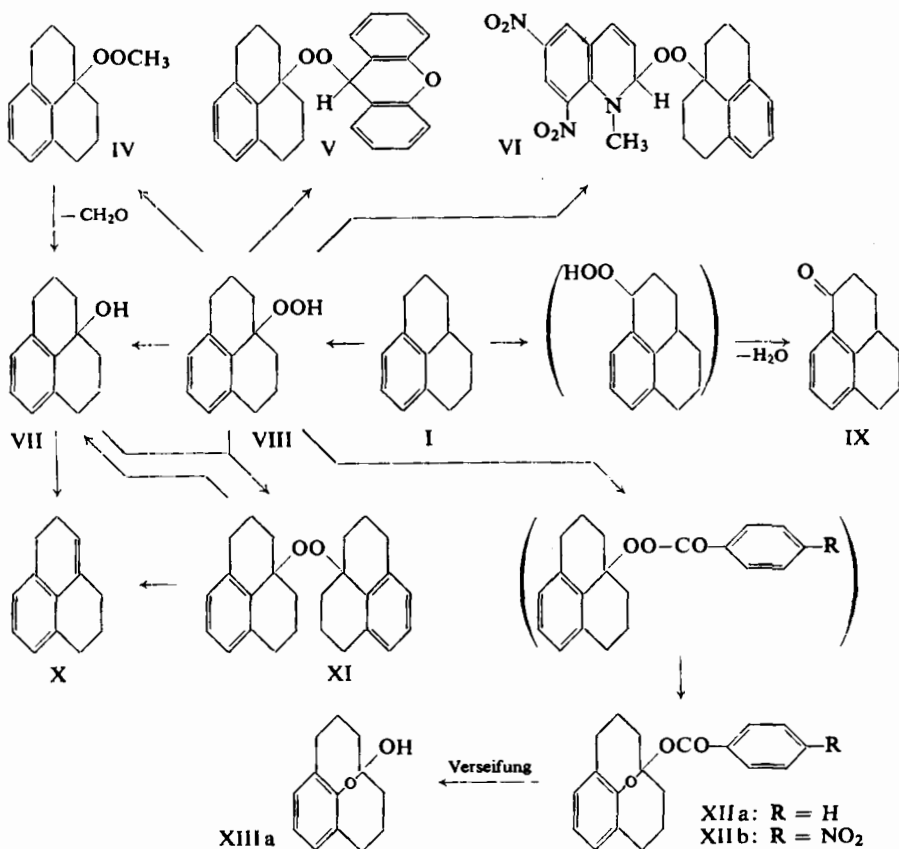
Im Vergleich zu den früher untersuchten Kohlenwasserstoffen erwies sich I in seinem Autoxydationsverhalten gegenüber Verunreinigungen als sehr empfindlich. Um alle inhibierenden Faktoren auszuschließen, wurde es daher mit Schwefelsäure gewaschen und über Natrium sorgfältig destilliert. Ein so gereinigtes Produkt absorbierte an der Luft erst nach mehreren Tagen Sauerstoff. Die Autoxydationsgefäße wurden mit Chromschwefelsäure, der Sauerstoff mit Lauge und Schwefelsäure gereinigt; die Schiffe an den Schüttelenten wurden mit I abgedichtet.

Das reine Hexahydrophenalin wurde in Mengen von 20–50 g durch Begasung mit Fritte oder durch Sauerstoff-Absorption in der Schüttelente aus Glas bei 40° (20–60°) innerhalb von 40–60 Stdn. zu ungefähr 25–30% (maximal 35%) autoxydiert. Die Bestimmung des Peroxydgehaltes erfolgte jodometrisch. Längere Autoxydationszeiten hatten Ausbeuteverschlechterungen an kristallisiertem Hydroperoxyd im Gefolge. Quarzgefäße brachten hier keine Vorteile.

Das *Hydroperoxyd VIII* wurde aus dem mit Petroläther verdünnten Autoxydat mittels 90-proz. Methanols extrahiert. Die rohen, nach Absaugen hieraus in ca. 40–68-proz. Ausbeute erhältlichen Kristalle (79–85% Roh-Hydroperoxydgehalt) schmolzen nach Umkristallisieren bei 108–108.5°. (Die jodometrische Bestimmung ergab 99-proz. Reinheit, nach ZEREWITINOFF wurden 1.01 Äquivalente akt. Wasserstoff ermittelt.)

Die Reduktion von VIII mit wäßriger Hydrogensulfidlösung und die katalytische Hydrierung mit Pt nach ADAMS lieferten in guter Ausbeute das bei 133–136° schmelzende 3a-Hydroxy-hexahydro-phenalin VII; der etwas unscharfe Schmelzpunkt dürfte auf der leichten, durch Säuren stark begünstigten Wasserabspaltung zum einheitlichen und sehr luftempfindlichen 2.4.5.6-Tetrahydro-phenalin (X) vom Schmp. 48° beruhen.

Das analog früheren Erfahrungen als Sekundärprodukt zu erwartende Bis-[hexahydro-phenyl-(3a)]-peroxyd XI, ließ sich weder im Autoxydat noch in frischer Hydroperoxyd-Mutterlauge nachweisen, konnte jedoch aus monatealten Mutterlauge isoliert werden. 14-tägiges Erhitzen äquivalenter Mengen von VII und VIII auf 70° erbrachte Ausbeuten von nicht mehr als 0.01%. Dagegen wurde dieses Gemisch in Eisessig mit oder ohne katalytisch wirkender Perchlorsäure in befriedigender Ausbeute in das Peroxyd XI vom Schmp. 154–154.5° übergeführt. Die zwecks Konstitutionsbestätigung durchgeführte katalytische Hydrierung mit Pt/H<sub>2</sub> und die Reduktion mit Natrium in Xylol lieferten in mittleren bis guten Ausbeuten den Alkohol VII. Dagegen zersetzte kochender Eisessig zum Olefin X.



Monate alte Hydroperoxydmutterlauge gaben das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des durch Wasserabspaltung aus sekundärem Hydroperoxyd gebildeten Ketons IX. Alkalische Zersetzung der Mutterlauge von VIII lieferte die farblose Carbonylverbindung IX in Substanz, deren Schmp. 71–72° mit dem von J. v. BRAUN<sup>5)</sup> gefundenen übereinstimmt. Ihr bei 248° schmelzendes rotes Dinitrophenylhydrazon erwies sich mit dem aus der Mutterlauge erhaltenen als identisch.

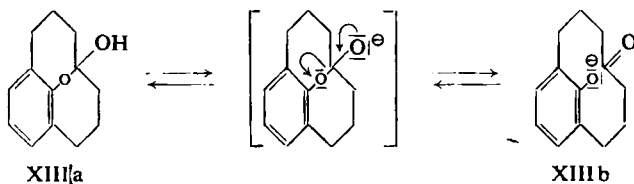
Die Methylierung von VIII mit Diazomethan in Cyclohexan führte zum sehr unbeständigen, leicht in den Alkohol VII und Formaldehyd zerfallenden Methylperoxyd IV, das bei  $78^{\circ}/4 \cdot 10^{-3}$  Torr farblos überdestillierte und bei schnellem Erhitzen um  $150^{\circ}$  explodierte. Der gefundene Refraktionswert  $MR_D$  von 4.90 für die OO-Gruppe liegt etwas hoch<sup>6)</sup>, deckt sich aber gut mit dem entsprechenden beim Hexahydrofluoren erhaltenen Wert.

Umsetzungen des Hydroperoxyds mit Xanthydrol in Eisessig nach A. G. DAVIES und Mitarbb.<sup>7)</sup> und mit 1-Methyl-6.8-dinitro-2-äthoxy-1.2-dihydro-chinolin in Äther/Eisessig nach A. RIECHE und Mitarbb.<sup>8)</sup> ergaben die gut kristallisierenden gemischten Peroxyde V und VI.

Der endgültige Konstitutionsbeweis für VIII konnte durch Veresterung und katalysierte Säurezersetzung in Eisessig erbracht werden, wobei in guter Ausbeute das Halbketal XIIIa gewonnen wurde.

Die Veresterung nach R. CRIEGEE<sup>9,10)</sup> bei  $0^{\circ}$  in Pyridin lieferte die gut kristallisierenden, nicht-peroxydischen Halbketalester der Benzoe- (XIIa) und *p*-Nitro-benzoesäure (XIIb). Die intermediär gebildeten Perester waren im Reaktionsgemisch wegen ihrer großen Unbeständigkeit nicht nachweisbar. Die leicht erfolgende Verseifung beider führte quantitativ zum Halbketal XIIIa (schneeweiße Kristalle vom Schmp.  $98.5$  bis  $99.5^{\circ}$ ; *n*. ZEREWITINOFF  $0.97$  Äquivv. akt. Wasserstoff).

Auf Grund seiner Laugelöslichkeit wurde XIIIa zunächst als das durch Umlagerung entstandene Ketophenol (XIIIb) angesehen, es lieferte aber kein Ketonderivat. Das Auftreten eines Halbstufenpotentials des in alkalischem Medium mit Glycin gebildeten Ketimins bei  $-1.24$  V bestätigte das Vorhandensein der Ketophenol-Form in wäßrigen Laugen. Im IR-Spektrum des Kaliumsalzes des Ketophenols ließ sich trotz der durch Salzstruktur bedingten Dämpfung des Gesamtspektrums bei  $1690/\text{cm}$  die Carbonylfrequenz als eine der stärksten Banden identifizieren; auch fehlte die für Aryläther charakteristische, bei  $1260/\text{cm}$  gelegene Frequenz gleichgroßer Intensität.



Dagegen zeigte die IR-Aufnahme von XIIIa im kristallisierten Zustand eine sehr ausgeprägte Ätherbande, während eine Ketobande überhaupt nicht vorlag. Demnach wird das frei als Halbketal XIIIa vorliegende Umlagerungsprodukt des Hydroperoxyds VIII in alkalischer Lösung reversibel unter Aufspaltung der Ätherbrücke und Elektronenwanderung zum Ketophenol XIIIb bzw. dem entspr. Phenolat isomerisiert.

<sup>6)</sup> H. HOCK und SH. LANG, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 300 [1942].

<sup>7)</sup> A. G. DAVIES, R. V. FOSTER und A. M. WHITE, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2200.

<sup>8)</sup> A. RIECHE, E. SCHMITZ und P. DIETRICH, Chem. Ber. **92**, 2239 [1959].

<sup>9)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 22 [1944].

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

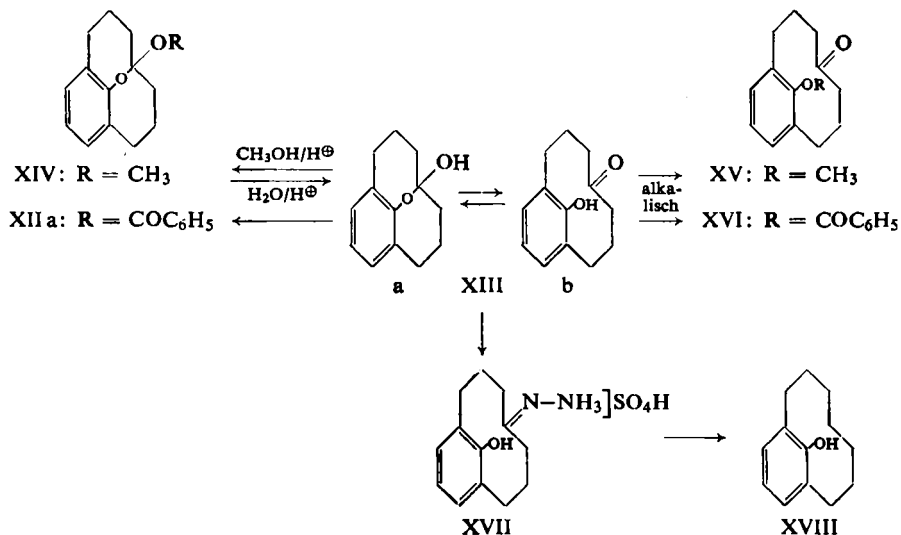
Das homologe Halbketal aus Tetraphthen<sup>11)</sup> verhielt sich infolge der geringeren Ringgröße und der daraus zu folgendernden größeren Spannung völlig verschieden, worüber noch berichtet werden wird.

Die in wäßrigen Laugen vorgenommene Benzoylierung und Methylierung der Ketophenol-Form in alkalischer Lösung führten zu beständigen Phenolderivaten, nämlich zum Benzoat XVI vom Schmp. 162.5–163.5° und zum Methyläther XV vom Schmp. 99.5–100.5°, deren Carbonylgruppe im IR-Spektrum nachgewiesen wurde.

Als letzter chemischer Beweis gelang schließlich mit Hydrazin in alkalischer Di-äthylenglykol-Lösung nach der von HUANG-MINLON<sup>12)</sup> modifizierten Wolff-Kishner-Methode die Reduktion der Ketogruppe zu dem nicht völlig rein erhaltenen 2.6-Heptamethylen-phenol (XVIII) (nach ZEREWITINOFF 0.83 akt. H). Analog den von V. PRELOG und Mitarbb.<sup>13)</sup> gewonnenen Verbindungen mit 8, 9 und 13 Ringgliedern zeichnete es sich durch Unlöslichkeit in wäßriger Lauge und Ausbleiben der Fe<sup>III</sup>-Reaktion aus.

Diese Reduktion ermöglichte zugleich die Isolierung des einzigen Ketonderivates der Ketophenol-Form XIII b als Hydrazoniumsulfat (XVII).

Das freie Halbketal ließ sich mit absol. methanolischer Salzsäure nach der Criegee'schen Methodik zum reversibel spaltbaren Methylketal XIV methylieren.



Veresterung mit Benzoylchlorid in Pyridin führte neben dem erwarteten Ketalester XII a in geringerer Menge zum Benzoat des Ketophenols (XVI). Unter dem Einfluß des basischen Pyridins dürfte sich das Halbketal/Ketophenol-Gleichgewicht zugunsten der Ketophenol-Form verschoben haben.

<sup>11)</sup> V. Mittel.: W. TREIBS und J. THÖRMER, Chem. Ber. 94, 1925 [1961], nachstehend; J. THÖRMER, Dissertat. Univ. Leipzig 1960.

<sup>12)</sup> HUANG-MINLON, J. Amer. chem. Soc. 68, 2487 [1946].

<sup>13)</sup> V. PRELOG, P. BARMANN und M. ZIMMERMANN, Helv. chim. Acta 33, 356 [1950].

Die Ergebnisse der *polarographischen Messungen* stimmten im wesentlichen mit dem chemischen Verhalten überein.

Tab. 1. Polarographische Halbstenpotentiale (in Volt)

	VIII	IV	V	XI	VII	X
1. Stufe	-0.52	-0.89	-0.39	-0.82	—	—
2. Stufe	-2.04	?	?	?	-2.03	-1.87

Trotz Abwesenheit der zweiten Reduktionsstufe an den Peroxyden dürfte die zum Ausgangskohlenwasserstoff I führende Weiterreduktion des gebildeten Alkohols VII bzw. Olefins X eintreten, die nicht vermieden werden kann.

Die UV-Spektren wiesen zwei gegeneinander um etwa 5  $\mu$  verschobene Absorptionsmaxima auf: Bei 263.6  $\mu$  für nicht-peroxydische (beim Halbketal 263  $\mu$ ) und bei 270  $\mu$  für die Peroxy-Gruppen enthaltenden Verbindungen. Rückschlüsse vom Kurvenverlauf auf bestimmte funktionelle Gruppen ( $-\text{OO}-$ ) ließen sich bisher noch nicht ziehen.

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

	$\lambda_{\text{max}}$ in $\mu$	$\log \epsilon$		$\lambda_{\text{max}}$ in $\mu$	$\log \epsilon$
XIII	263, 284	2.60, 2.06	VIII	270	3.60
VII	264	2.35	IV	270	2.76
I	265	3.48	XI	270	3.15
X	268	3.96	XIIa	272	4.05

Für großzügige Unterstützung und Förderung dieser Untersuchung danken wir der WERKLEITUNG DES VEB LEUNA-WERKE, insbesondere Herrn DR. SMEYKAL, dem Leiter des Zentralen Versuchslaboratoriums. Die polarographischen Untersuchungen wurden von Herrn Dipl.-Chem. HERZSCHUH, die Aufnahmen der UV-Spektren von Herrn Dipl.-Chem. BORS DORF, beide aus unserem Institut, die Elementaranalysen von Fräulein DR. KURPJUN und die IR-Spektren von Fräulein DR. FRUWERT, beide von den LEUNA-WERKEN, ausgeführt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.3.3a.4.5.6-Hexahydro-phenalin (I): Ausgehend vom 1-Acetyl-naphthalin (dargestellt nach der Vorschrift von J. A. BASSKAKOW und N. N. MELNIKOW<sup>3)</sup> mit 75.6% Ausb.), gelangte man durch Kondensation mit Na und Ameisensäure-äthylester zum Natriumenolat des 1-[ $\beta$ -Oxo-propionyl]-naphthalins und dessen Cyclisierung mit Schwefelsäure zum Phenalon (ca. 82% Ausbeute)<sup>4)</sup>; anschließende zweistufige Hydrierung im Autoklaven bei 200 at (mit Adkins-Katalysator bei 255° und mit Raney-Nickel bei 70°) ergab nach Feindestillation 43.5% I. Sdp.<sub>10</sub> 130°, Sdp.<sub>0.1</sub> 71°,  $d_{20}^{20}$  1.0268,  $n_D^{20}$  1.5637 (Lit.<sup>5)</sup>: Sdp.<sub>14</sub> 132–135°,  $d_4^{20}$  1.027,  $n_D^{20}$  1.5636).

	Sdp./Torr	$n_{20}^{20}$	$d_{20}^{20}$	C	H	MR <sub>D</sub>
cis-Verb. (II):	60°/0.16 119°/10	1.5176	0.965 <sub>0</sub>	88.02	11.95	55.93
trans-Verb. (III):	51–52°/0.16 107°/10	1.4976	0.929 <sub>6</sub>	87.54	12.18	56.14
berechnet	—	—	—	87.56	12.44	55.63

*cis-* und *trans*-Perhydro-phenalin (*II* und *III*) fielen während der Feindestillation von *I* als wasserklare Flüssigkeiten von terpen- (*cis*) und naphthalinähnlichem (*trans*) Geruch an.

*3a-Hydroperoxy-2.3.3a.4.5.6-hexahydro-phenalin (VIII)*: Reinstes, mit 75-proz. Schwefelsäure gewaschenes und über Na dest. *I* sowie mit Lauge und konz. Schwefelsäure gewaschener Sauerstoff wurden benutzt.

Die Autoxydation von *I* in Mengen von 40–60 g erfolgte durch Begasung mit Fritte oder durch Absorption in der Schüttelente bei 40°. Nach 40–60 Stdn. enthielt das hellgelbgrünliche Autoxydat etwa 30% Hydroperoxyd (KJ in Eisessig), welches beim Abkühlen zu einem farblosen Brei erstarrte. Die Abtrennung von *I* gelang mittels 90-proz. Methanols durch mehrmalige Extraktion des auf das Doppelte mit Petroläther verdünnten Autoxydats. Die vereinigten Extrakte wurden i. Vak. weitgehend eingengt und mit Benzol versetzt. Die Lösung wurde mit Hydrogencarbonat und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hellgelber, sogleich erstarrender Rückstand, der, mit wenig Toluol verrührt und abgesaugt, 79–85-proz. Roh-Hydroperoxyd vom Schmp. ca. 105° lieferte. Ausb. 40–68% des titr. Gesamt-Hydroperoxyd-Gehaltes; aus Toluol farblose Nadeln vom Schmp. 108–108.5°.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (204.4) Ber. C 76.14 H 7.89 akt. H 1.00 akt. O 100  
Gef. C 76.63 H 7.71 akt. H\*) 0.99 akt. O\*\*) 101

\*) Nach ZEREWITINOFF    \*\*) Mit KJ/Eis bestimmt

Im Kühlschrank ist *VIII* monatelang unzersetzt haltbar; in wäbr. Laugen löst es sich unter Zersetzung; in Petroläther, Cyclohexan und Benzin ist es sehr wenig, in allen anderen Lösungsmitteln leicht löslich.

#### *3a-Hydroxy-2.3.3a.4.5.6-hexahydro-phenalin (VII)*

a) *Durch katalytische Hydrierung von VIII*: 3.38 g 90-proz. *VIII* wurden in 50 ccm Äther gelöst und mit 0.4 g PtO<sub>2</sub> in der Schüttelente hydriert. Nach 30 Min. war die Wasserstoff-Aufnahme beendet. Nach dem Filtrieren, Waschen und Eindampfen der äther. Lösung blieben 2.29 g (81.3% d. Th.) kristalliner Rückstand. Nach mehrfacher Umkristallisation aus Cyclohexan/Toluol Schmp. 133–136°. Der etwas unscharfe Schmp. wurde sicherlich durch geringfügige Dehydratation verursacht.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O (188.3) Ber. C 82.93 H 8.57 akt. H 1.00 Gef. C 83.21 H 8.44 akt. H\*) 0.98

\*) Nach ZEREWITINOFF

*VII* ist in allen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther und Cyclohexan, löslich; in Eisessig zerfällt es sehr leicht zu *X*.

Hydrierungsversuche mit 5-proz. Pd/C-Katalysator zeigten erst nach 4 Stdn. die ber. Wasserstoffaufnahme. Neben wenig Alkohol *VII* wurde vorwiegend Kohlenwasserstoff *I* vorgefunden.

b) *Durch Reduktion von VIII mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>*: 1.08 g 90-proz. *VIII* wurden, in 15 ccm Methanol gelöst, 20 Stdn. mit 2.5 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O in 20 ccm Wasser geschüttelt. Nach dem üblichen Aufarbeiten hinterblieb ein kristalliner Rückstand, der aus KJ/Eisessig kein Jod freimachte. Nach Waschen mit wenig Cyclohexan 0.80 g (82% d. Th.) Kristalle vom Schmp. 129–133°. Misch-Schmp. mit dem nach a) gewonnenen *VII* 132–134°.

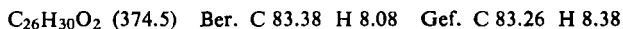
*2.4.5.6-Tetrahydro-phenalin (X)*: Nach 10 Min. langem Erhitzen von 1 g reinem *VII* in 10 ccm Eisessig schieden sich beim Erkalten farblose Blättchen ab; nach Absaugen und Waschen mit Äthanol. Schmp. 48° (Ausb. nahezu quantitativ.). Nach Umkristallisation Schmp. 48–48.5°, typisch olefinischer Geruch.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub> (170.2) Ber. C 91.71 H 8.29 Gef. C 91.49 H 8.18

Das Olefin ist sehr autoxydabel; derartige öliggewordene, gelbbraune Produkte ließen sich in Petroläther über Silicagel einfach reinigen.

*Bis-[2.3.3a.4.5.6-hexahydro-phenalyl-(3a)]-peroxyd (XI)*

a) Aus Hydroperoxyd VIII und Alkohol VII: Nach M. S. KHARASCH und Mitarbb.<sup>14)</sup> wurden 0.90 g 90-proz. VIII und 0.75 g VII in je 1 ccm Eisessig suspendiert, zusammengegeben und mit einem Glasstab verrührt. Innerhalb weniger Minuten bildete sich ein feiner Niederschlag, der jedoch bei gleichzeitiger Zugabe von 1 Tropfen 0.5-proz. essigsaurer Perchlorsäure sofort entstand. Nach kurzem Stehenlassen wurde abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausb. 1.13 g (79.5% d. Th., bez. auf Alkohol VII). Aus Essigester schneeweiße Kristalle vom Schmp. 154—154.5°.



Das Peroxyd macht nur in der Hitze Jod aus KJ/Eisessig frei. In kaltem Essigester, Petroläther, Cyclohexan und Äthanol ist es sehr schwer, in Aceton und Chloroform etwas leichter löslich.

b) Aus monatealten öligen Hydroperoxyd-Rückständen: Nach Versetzen mit Methanol kristallines Pulver (Misch-Schmp. mit Peroxyd nach a) ohne Depression).

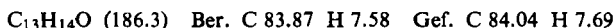
*Tertiärer Alkohol VII aus Peroxyd XI*

a) Durch hydrierende Spaltung: Die Hydrierung von 47.0 mg XI mit PtO<sub>2</sub> nach ADAMS lieferte innerhalb 1/2 Stde. den Alkohol VII (Ausb. 56%) vom Schmp. 126—133°; mit reinem VII vermischt, Schmp. 128—134°.

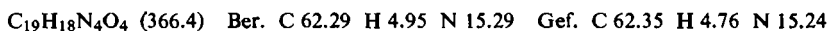
Mit einem 5-proz. Pd/C-Katalysator blieb XI auch nach 10stdg. Hydrierdauer unverändert.

b) Durch reduktive Spaltung: In Anlehnung an die Vorschrift von W. TREIBS und J. THÖRMER<sup>15)</sup> wurden 94.0 mg XI mit Na in heißem Xylol reduziert. Ausb. 77.5% Alkohol VII vom Schmp. 135° (mit reinem VII keine Schmp.-Erniedrigung).

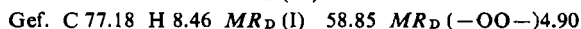
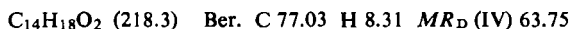
1-Oxo-2.3.3a.4.5.6-hexahydro-phenalin (IX): Die wäßrige alkalische Lösung eines verseiften Estergemisches von benzoilylierter VIII-Mutterlauge wurde mit Benzol extrahiert. Die Destillation des öligen Rückstandes lieferte neben wenig Vorlauf an I und X eine bei 114°/0.03 Torr siedende Fraktion, aus der nach Umkristallisation aus Cyclohexan farblose Kristalle vom Schmp. 71—72° erhalten wurden (Lit.<sup>5)</sup>: Schmp. 72°). Die Rohausbeute entsprach einem im VIII-Rückstand zu 12.8% vorhandenen sekundären Hydroperoxyd, entsprechend 4—9% im Gesamtautoxydat.



Das Keton IX ist in organ. Lösungsmitteln außer in Petroläther und Cyclohexan leicht löslich, es bildet ein ziegelrotes 2.4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 248—248.5° (aus Benzol/Essigester/Äthanol 1:1:5).



3a-Methylperoxy-2.3.3a.4.5.6-hexahydro-phenalin (IV): Die Methylierung von 4.08 g 96-proz. VIII erfolgte analog der Vorschrift von W. TREIBS und E. HEYNER<sup>16)</sup>. Rohausb. 4.1 g (94.5%), Reinausb. 3.5 g (83% d. Th.). Sdp. 78°/4·10<sup>-3</sup> Torr, 89°/0.01 Torr;  $d_4^{20}$  1.1039;  $n_D^{20}$  1.5577.



Bei Raumtemperatur zerfiel das farblose ölige Methylperoxyd innerhalb weniger Stunden in Alkohol VII und Formaldehyd, nach Wochen Abscheidung von kristallisiertem VII

<sup>14)</sup> M. S. KHARASCH, A. POSHKUS, A. FONO und W. NUDENBERG, J. org. Chemistry 16, 1458 [1951].

<sup>15)</sup> Chem. Ber. 90, 94 [1957].

<sup>16)</sup> Chem. Ber. 90, 2285 [1957].



(Misch-Schmp. mit reinem VII ergab keine Depression); das Produkt wurde deshalb bei  $-70^{\circ}$  aufbewahrt. Beim Erhitzen über  $150^{\circ}$  explodierte es heftig.

*Xanthy-[2.3.3a.4.5.6-hexahydro-phenyl-(3a)]-peroxyd (V)*: Nach A. G. DAVIES<sup>7)</sup> aus äquivalenten Mengen VIII (0.33 g 80-proz.) und *Xanthrol* in wenig Eisessig (je 5 ccm) innerhalb einiger Min. Ausb. 72%. Aus viel Äthanol farblose Nadeln vom Schmp.  $136.5-137^{\circ}$ .  $C_{26}H_{24}O_3$  (384.5) Ber. C 81.22 H 6.29 O 12.49

Gef. C 81.16 H 6.28 O \*) 13.10

\*) Einzelbestimmung Mol.-Gew. (kryoskop. nach BECKMANN in Cyclohexan) 395

Das Peroxyd schied aus KJ in Eisessig erst in der Wärme Jod aus. In Petroläther, Cyclohexan und Äthanol ist es praktisch unlöslich.

*[1-Methyl-6.8-dinitro-1.2-dihydro-chinoly-(2)]-[2.3.3a.4.5.6-hexahydro-phenyl-(3a)]-peroxyd (VI)*: Das nach der Vorschrift von A. RIECHE und Mitarbb.<sup>8)</sup> gewonnene Reaktionsgemisch mußte bis zur Kristallabscheidung (etwa 10 Min.) geschüttelt werden. Ausb. 97.5% d. Th. Aus Essigester zitronengelbe, zersetzliche Kristalle vom Schmp.  $133.5-134^{\circ}$  (Zers.).

$C_{23}H_{23}N_3O_6$  (437.4) Ber. C 63.16 H 5.30 N 9.60 Gef. C 63.20 H 5.40 N 9.44

*3a-Hydroxy-3a.9b-oxido-2.3.3a.4.5.6-hexahydro-phenalin (XIIIa)*: Durch katalysierte Säurespaltung von VIII: 3.42 g 90-proz. VIII wurden in 25 ccm Eisessig gelöst, bei  $20^{\circ}$  mit 1 ccm 5-proz. essigsaurer Perchlorsäure versetzt, einige Min. geschüttelt und 8 Stdn. stehen gelassen. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert, die äther. Lösung mit Hydrogencarbonat neutralisiert, zwecks Verseifung gebildeter Ester mit 40 ccm 2 n methanol. KOH  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht, kalt angesäuert, mit Natriumcarbonat im Überschuß versetzt und mit Benzol zweimal extrahiert. Nach Eindunsten dunkler, sofort erstarrender Rückstand, nach Digerieren mit wenig Cyclohexan braungelbe Kristalle vom Schmp.  $93-95^{\circ}$ . Mehrmaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan ergab schneeweiße harte Kristalle vom Schmp.  $98-99^{\circ}$ , die sich sublimieren ließen und bei  $115^{\circ}/0.04$  Torr destillierten.

$C_{13}H_{16}O_2$  (204.4) Ber. C 76.47 H 7.89 akt. H 1.00

Gef. C 76.68 H 7.91 akt. H \*) 0.97

\*) Nach ZEREWITINOFF

Mol.-Gew. (kryoskop. nach BECKMANN in Phenol) 190

Das Halbketal XIIIa ist nicht wasserdampflich, unlöslich in Wasser, wäßrigen Säuren sowie in Petroläther und Cyclohexan, dagegen löslich in wäßrigen Alkalien (einschl. Barytwasser).

In 1.5 n NaOH, 2 m wäbr. Glycin und 50-proz. Äthanol konnte ein Halbstufenpotential von  $-1.24$  V gemessen werden.

Für IR-spektroskopische Untersuchungen wurde reines XIIIa in 2 n KOH mit 20% Überschuß unter Erwärmen gelöst, vom nicht Gelösten befreit und vorsichtig auf einem  $50^{\circ}$  warmen Bad i. Vak. eingedampft. Die schneeweißen Kristalle des K-Phenolats wurden unter Vak. aufbewahrt.

Das Halbketal XIIIa ließ sich auch durch Verseifung der Ester XIIa bzw. b gewinnen (s. unten).

#### Benzoat des Halbketals XIIIa (XIIa)

a) Nach der Vorschrift von R. CRIEGEE<sup>9)</sup> wurden 8.9 g 80-proz. VIII in Pyridin bei  $0^{\circ}$  benzoiliert. Der erhaltene Rückstand erstarrte sofort und war peroxydfrei (KJ/Eisessig-Probe negativ). Nach Verrühren mit wenig Cyclohexan schneeweiße Kristalle vom Schmp.  $78-79^{\circ}$  (43.3% d. Th.); aus Äthanol Schmp.  $78.5-79.5^{\circ}$ . Aus Mutterlaugen ließen sich noch weitere 10-20% XIIa isolieren.

$C_{20}H_{20}O_3$  (308.4) Ber. C 77.90 H 6.54 Gef. C 77.70 H 6.45

In Cyclohexan und Petroläther ist der Ester *XIIa* nicht, in kaltem Methanol und Äthanol wenig löslich.

b) Aus dem Halbketal *XIIIa* mit Benzoylchlorid in Pyridin: Nach Vorschrift a) entstand ein nicht kristallisierendes Öl, in welchem der Ketalster *XIIa* in mehreren Ansätzen spektroskopisch zu 50–70% nachgewiesen werden konnte. Einmal schieden sich Kristalle des Benzoes *XVI* des Ketophenols *XIIIb* vom Schmp. 160–162° ab (Misch-Schmp. mit *XVI* zeigte keine Erniedrigung).

*p*-Nitro-benzoat des Halbketals *XIIIa* (*XIIb*): Darstellung wie *XIIa* aus VIII; Ausb. 70.3% d. Th. Aus Cyclohexan und Methanol blaßgelbe, derbe Kristalle vom Schmp. 108 bis 108.5°. In Äther, Cyclohexan und Methanol schwer löslich.

$C_{20}H_{19}NO_5$  (343.4) Ber. C 67.98 H 5.42 N 3.96 Gef. C 67.72 H 5.31 N 4.14

Beide Ester (*XIIa* und b) ließen sich in verd. methanolischer Lauge fast quantitativ in das Halbketal *XIIIa* vom Schmp. 96–98° überführen. Mit reinem *XIIIa* keine Depression des Misch-Schmp.

Benzoat des Ketophenols *XIIIb* (*XVI*): 1.02 g *XIIIa* wurden in 5 ccm 4 n NaOH warm gelöst, vom Unlöslichen abfiltriert, mit 1.7 ccm Benzoylchlorid 15 Min. geschüttelt und das erstarrte Öl mit Äther aufgenommen. Die äther. Lösung wurde mit Natriumcarbonatlösung gewaschen und nach dem Trocknen über  $Na_2SO_4$  eingedunstet. Nach Digerieren des erstarrten Rückstandes mit Petroläther 0.72 g (46.7% d. Th.) farbloses Pulver. Aus Isoamylalkohol Schmp. 162.5–163.5°.

Die mäßige Ausbeute möchten wir auf eine Rückbildung von Halbketal im Benzoylchlorid zurückführen.

$C_{20}H_{20}O_3$  (308.4) Ber. C 77.90 H 6.54 Gef. C 77.78 H 6.56

Der Ester *XVI* ist in Cyclohexan, Propanol und Isoamylalkohol wenig und in Petroläther schwer löslich.

Die leicht erfolgende Verseifung führte zum Halbketal *XIIIa*. Mit Ketonreagenzien bildeten sich keine Derivate.

Methyläther des Ketophenols *XIIIb* (*XV*): 4.08 g *XIIIa*, wie vorstehend in 20 ccm 4 n NaOH gelöst, versetzte man mit 15 ccm Methanol und ließ innerhalb von 30 Min. unter intensivem Rühren 10 ccm Dimethylsulfat zutropfen. Nach 2stdg. Kochen wurden noch 40 ccm 4 n NaOH zugesetzt und 10 Min. gerührt. Die erkaltete Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Benzol extrahiert. Nach dem Ansäuern der wäßrig-alkalischen Phase fiel nicht umgesetztes *XIIIa* wieder aus. Der benzolische Rückstand wurde mit 5 ccm 30-proz. Lauge bei 90° etwa 1/2 Stde. gerührt und mit Benzol wieder extrahiert. 3.04 g (85.5% d. Th.) öliges Kristallbrei. Nach Destillation (Sdp.<sub>0.4</sub> 95–103°) und Umkristallisation aus Methanol bei –70° farblose Kristalle vom Schmp. 99.5–100.5°.

$C_{14}H_{18}O_2$  (218.3) Ber. C 77.03 H 8.31 Gef. C 77.04 H 8.33

Das Produkt ist in allen organischen Lösungsmitteln löslich, lauge- und säurebeständig und gibt mit Ketonreagenzien kein Derivat.

2,6-Heptamethylen-phenol (*XVIII*): Nach der Vorschrift von HUANG-MINLON<sup>12)</sup> wurden 2.30 g *XIIIb* als pulveriges Natriumphenolat bei 200–210° zu 73% umgesetzt. Trotz zweimaliger Destillation (Sdp.<sub>1.2</sub> 122°) konnte das farblose viskose Öl von kohlenwasserstoffartigem Geruch ( $n_D^{20}$  1.5690) nicht völlig rein erhalten werden.

$C_{13}H_{18}O$  (190.3) Ber. C 82.05 H 9.54 akt. H 1.00

<sup>\*)</sup> Nach ZEREWITINOFF

Gef. C 80.88 H 8.72 akt. H <sup>\*)</sup> 0.83

*XVIII* ist in allen organ. Lösungsmitteln außer in Petroläther leicht löslich, wäßr. Laugen lösen es auch in der Hitze nicht; die  $Fe^{III}$ -Reaktion gab nur eine eigelbe Färbung. Als Zwi-

schenprodukt der Reduktion konnte ein bei 192–193° schmelzendes, teilweise hydrolysiertes Hydrazoniumsulfat XVII, das einzige erhaltene Ketonderivat das Ketophenols XIII b, isoliert werden.

*Methylketal XIV*: Nach der Vorschrift von R. CRIEGEE<sup>10)</sup> durch 4stdg. Kochen von XIII a mit 0.75 *n* absol. methanolischer Salzsäure. Ausb. 74.5% d. Th. Nach zweimaliger Destillation (90°/0.2 Torr) erstarrte das farblose Öl ( $n_D^{20}$  1.5482). Aus Methanol farblose harte Kristalle vom Schmp. 42–43°, die in allen organischen Lösungsmitteln löslich waren.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (218.3) Ber. C 77.02 H 8.32 Gef. C 76.95 H 8.46

In Laugen und sehr verdünnten Säuren (< 1 *n*) ist es beständig, zerfällt aber unter dem Einfluß stärkerer Säuren, z. B. 3stdg. Kochen mit 3 *n* wäßrig-methanol. Salzsäure, quantitativ in das Halbketal XIII a.

## WILHELM TREIBS und JOACHIM THÖRMER<sup>1)</sup>

Zur Autoxydation mehrkerniger, partiell hydrierter Aromaten, V<sup>2)</sup>

### Über Halbacetale und Ketophenole mittlerer Ringgröße aus Hydroperoxyden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 14. Dezember 1960)

Aus Tetraphthen wurde das Tetraphthenyl-(11)-hydroperoxyd durch Autoxydation erstmalig kristallisiert erhalten und mittels *p*-Nitro-benzoylchlorids unter Umlagerung in den Lactolester übergeführt, aus dem durch Verseifung das freie salzbildende Lactol (Halbketal) erhalten wurde. Unter verschiedenen Bedingungen ließ sich letzteres Lactol, chemisch oder IR-spektroskopisch mit Bestimmtheit nachweisbar, nicht in das isomere Ketophenol umlagern. — Während sich also die Lactole aus den tertiären Hydroperoxyden des Decahydropyrens und des Hexahydrophenalins<sup>2,3)</sup> zu den entsprechenden Ketophenolen mit Zehnring und 7gliedriger *meta*-Brücke am Benzolring isomerisieren lassen, findet die Ringöffnung des Lactols aus Tetraphthenyl-hydroperoxyd zum analogen Ketophenol mit Neunring und 6gliedriger *meta*-Brücke nicht statt. Modellversuche mit Stuart-Briegleb-Kalotten erklären den experimentellen Befund.

In einem Vortrag vor der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel 1956 hatte W. TREIBS<sup>4)</sup> die Überführung des Tetraphthenyl-hydroperoxyds über das durch Criegee-Hock-Umlagerung entstehende Lactol (Halbketal) in das laugelösliche isomere Ketophenol von *ansa*-Struktur und damit zugleich eine neue Darstellungsweise für mittlere Ringe mitgeteilt. Neuere analoge Abwandlungen an den Hydroperoxyden des Decahydropyrens<sup>3)</sup> und des Hexahydrophenalins<sup>2)</sup>, deren Verlauf außer

1) J. THÖRMER, Dissertat. Univ. Leipzig 1960.

2) IV. Mittel.: W. TREIBS und E. HEYNER, Chem. Ber. 94, 1915 [1961], vorstehend.

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

4) W. TREIBS, Vorläuf. Mitteil., Sommersammlung der Schweizerischen Chem. Ges. in Basel; Chimia [Zürich] 10, 263 [1956].