

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.

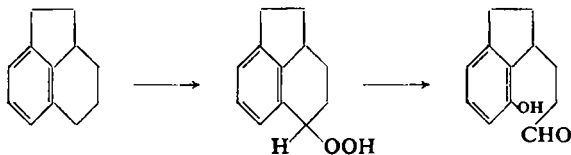
3) W. TREIBS und G. MANN, Chem. Ber. 91, 1910 [1958].

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

durch chemische Charakterisierungen auch durch die IR-Spektren reiner kristallisierter Reaktionsprodukte einwandfrei ermittelt wurde, bewiesen die Überführbarkeit der Lactole in die Ketophenole. Im zweiten Fall<sup>2)</sup> ist dieser Übergang umkehrbar. Um die Grenze dieser Reversibilität innerhalb der ringhomologen Reihen festzustellen und daraus bedeutungsvolle stereochemische Schlußfolgerungen ziehen zu können, erwies es sich zunächst als notwendig, die älteren Ergebnisse am erstuntersuchten, mehrkernigen, partiell hydrierten Kohlenwasserstoff, dem Tetraphthen<sup>5)</sup>, mit den neu erarbeiteten physikalischen und chemischen Methoden<sup>2,3)</sup> nachzuprüfen.

In Quarz-(früher Glas-)Gefäßen unter Begasung durch Quarzfrötte oder besser in der Quarz-Schüttelente bei Raumtemperatur (früher 80°) konnte reines Tetraphthen erstmalig zum *kristallisierten Tetraphthenyl-hydroperoxyd II*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, autoxydiert werden, wobei zum Anspringen und zur Beschleunigung der Kettenreaktion anfangs nach H. BREDERECK<sup>6)</sup> ein wenig Dibutylamin-hydrochlorid, später etwas kristallisiertes II, hinzugefügt wurde. In 150 bis 200 Std. wurde ein jodometrisch<sup>7)</sup> ermittelter Hydroperoxydgehalt von 18–20% erzielt. Die mehrtägige Aufnahmekurve verlief treppenförmig mit steilerem Anstieg bei Tageslicht. Wurde länger autoxydiert, so vermehrte sich die Menge der Sekundärprodukte und wurde die Aufarbeitung erschwert. Letzteres war in Glasgefäßen, in denen die Sauerstoffaufnahme schneller verlief, in noch stärkerem Maße der Fall.

Der bereits früher bei 80° in Glasgefäßen durch Isolierung des Tetraphthenons-(5) als Nebenreaktion festgestellte Sauerstoffangriff am C-Atom 5 ist vielleicht die Ursache des öfters beobachteten vorzeitigen Abbrechens der Autoxydation bei dieser Temperatur, indem teilweise Ringöffnung des Hydroperoxyds zum Phenol, etwa im Sinne folgender Formelreihe, stattfindet:



Das Tetraphthenyl-(11)-hydroperoxyd (II) ließ sich bereits durch methanol. Salzsäure zu 30% d. Th. in das Ditetraphthenyl-peroxyd V und mittels Xanthydrols in Eisessig nach A. G. DAVIES und Mitarbb.<sup>8)</sup> in das gut kristallisierte Tetraphthenyl-(11)-xanthyl-peroxyd VI überführen. Hydrierung mit Pd/Tierkohle oder besser Reduktion mit Triphenylphosphin ergab Tetraphthenol-(11) (I).

Mit *p*-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin wurde II unter Criegee-Hock-Umlagerung in das *p*-Nitro-benzoat VII des Lactols III übergeführt, durch dessen Verseifung das freie Halbketal III mit carbocyclischem Neunring, der durch die Sauerstoffbrücke in je einen heterocyclischen Sechs- und Siebenring geteilt ist, erhalten wurde (IR-Spektrum). III läßt sich nicht mit Diazomethan methylieren, was ebenfalls gegen eine phenolische und für eine alkoholische OH-Gruppe, also für Formel III spricht.

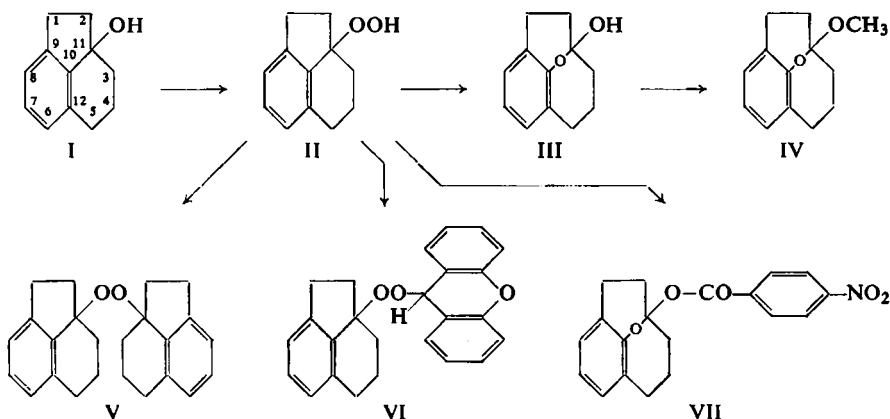
5) W. TREIBS und J. THÖRMER, Chem. Ber. 90, 94 [1957].

6) Angew. Chem. 70, 503 [1958]; 71, 340 [1959].

7) W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. 579, 167 [1955].

8) A. G. DAVIES, R. V. FORSTER und A. M. WHITE, J. chem. Soc. [London] 1954, 2209.

Aus der Löslichkeit des Halbketals in 18–28-proz. Lauge hatte W. TREIBS<sup>4)</sup> auf den Übergang in das isomere Ketophenol mit Neunring geschlossen. Das Natrium- und das Kaliumsalz konnten neuerdings kristallisiert, das Bariumsalz sogar fast analysenrein erhalten werden, jedoch zeigten ihre IR-Spektren keine Carbonylbande des Ketophenols, sondern die Ätherbande. Es lagen also keine Phenolate, sondern „Lactolate“ vor, in Analogie zum Verhalten der Monosaccharide. Aus den Salzen wurde das Halbketal III bereits durch Liegenlassen an der Luft und Lösen in Wasser sowie augenblicklich durch Säuren regeneriert (IR-Spektrum). Die Lösung von III in Laugen wird durch Dimethylsulfat in das Methylketal IV, nicht aber in den isomeren Ketophenol-methyläther übergeführt (IR-Spektrum).



Die Tabelle enthält nur die für diese Untersuchungen wichtigen, bereits erläuterten IR-Frequenzen der Verbindungen I bis V.

#### IR-Spektren (in KBr)

Verbindung	Zuordnung	cm <sup>-1</sup>
I	OH-Valenzschwingung, assoziiert	3450
	OH-Valenzschwingung, frei	3610
	OH-Deformationsschwingung	1070
II	OH-Valenzschwingung, assoziiert	3400
	OH-Valenzschwingung, frei	3550
	OH-Deformationsschwingung	1070
	OO-Banden	848, 878
III	OH-Valenzschwingung, assoziiert	3450
	OH-Valenzschwingung, frei	3580
	OH-Deformationsschwingung	1070
	Ätherbande (findet sich auch bei VII)	1260
Natriumsalz von III	Keine CO-Bande	
	Ätherbande	1260
IV	Keine CO-Bande	
	Ätherbande	1260
V	Keine OH-Schwingungen	
	OO-Banden	850, 895

Nach G. O. SCHENCK und K. H. SCHULTE-ELTE<sup>9)</sup> lassen sich Hydroperoxyde und die entsprechenden Alkohole *im nahen IR-Gebiet* in ihrer ersten Oberschwingung scharf unterscheiden: Bei tertiären Alkylhydroperoxyden aus tetrasubstituierten Äthylenen liegt sie bei 1.45  $\mu$ , bei den entsprechenden Alkoholen bei 1.425  $\mu$ . Ganz analog stellen wir im IR-Spektrum des Tetraphthenyl-(11)-hydroperoxyds (II) (gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, kompensiert gegen Tetrachlorkohlenstoff) ein Maximum bei 1.46  $\mu$ , beim Tetraphthenol-(11) (I) unter den gleichen Bedingungen ein Maximum bei 1.43  $\mu$  fest, das sich auch beim Halbketal III findet.

Vergleicht man das *UV-Spektrum* des Hydroperoxyds II mit Maxima bei 266  $m\mu$  ( $\log \epsilon$  2.45) und 224  $m\mu$  ( $\log \epsilon$  3.10) mit dem des isomeren Halbketals III mit Maxima bei 265  $m\mu$  ( $\log \epsilon$  2.55) und 224  $m\mu$  ( $\log \epsilon$  3.39), so zeigt sich einmal mehr<sup>9)</sup>, daß die UV-Absorption zur Ermittlung peroxydischer Verbindungen wenig geeignet ist.

Die Lactolringe der aus Hexahydrophenalin und Decahydroropyren über die tertiären Hydroperoxyde gewonnenen Lactole ließen sich in laugelöslliche *Ketophenole mit 10gliedrigem carbocyclischem Ring* aufspalten<sup>2,3)</sup>, wobei die Ketophenole durch Phenolderivate und IR-Spektren identifiziert wurden. Der Übergang vom Lactol zum Ketophenol ist im Falle des Umlagerungsproduktes des Hexahydrophenalylhydroperoxyds reversibel. Carbonyl und phenolisches Hydroxyl müssen demnach in einer zur Rückbildung des Lactols befähigten gegenseitigen Lage verbleiben. Dagegen gelang es bisher nicht, das Halbketal III aus Tetraphthenylhydroperoxyd zum entsprechenden bicyclischen Ketophenol mit 9gliedrigem carbocyclischem Ring aufzuspalten. Bei langer Behandlung mit heißen 25–30-proz. Laugen wurden zwar Produkte erhalten, die sehr schwache Carbonylfrequenzen im IR-Spektrum aufwiesen, deren chemischer Bau aber nicht geklärt werden konnte.

Wir versuchten daher, die *Modelle der drei Ketophenole* aus Stuart-Briegleb-Kalotten aufzubauen. Bei den beiden präparativ verwirklichten Fällen mit Zehnring ist dies ohne Schwierigkeit möglich, während sich beim nicht realisierten Ketophenol aus Tetraphthenylhydroperoxyd die 6gliedrige *meta*-Brücke an den Phenolrest nicht zum carbocyclischen Neunring schließen läßt. Demnach dürfte das Ketophenol aus Hexahydrophenalylhydroperoxyd mit Zehnring die untere Grenze für die Darstellung von Vertretern dieser neuen Verbindungsklasse darstellen.

Wir untersuchen z. Zt. die Autoxydation der zum Tetraphthen und Hexahydrophenalin ringhomologen tricyclischen Systeme mit zwei kondensierten, partiell hydrierten Fünfringen, Siebenringen, mit Fünf- und Siebenring sowie mit Sechs- und Siebenring, wobei außer der Überführbarkeit der aus den Hydroperoxyden erhaltenen Lactole in die Ketophenole die Möglichkeiten der Asymmetrie und Atropisomerie, also der Aufspaltung in optisch aktive Komponenten und deren Beständigkeit untersucht werden sollen.

Dem LEUNAWERK, insbesondere den Herren der Werksleitung Dr. MÜNZING, Dr. SPOHN und Dr. MEIER, danken wir für die Ermöglichung und Unterstützung dieser Arbeit. Die IR-Spektren wurden von FrI. Dr. FRUWERT, Leuna, angefertigt.

<sup>9)</sup> Liebigs Ann. Chem. 618, 185 [1956].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Tetraphthen*: Aus *Acenaphthen* durch Hydrierung im Autoklaven bei 250° und 240 at in Gegenwart von 50 ccm Raney-Nickel. Ausb. nach mehrmaliger Feinfraktionierung 95% d. Th. Sdp.<sub>12</sub> 115°;  $d_{20}^{20}$  1.0076;  $n_D^{20}$  1.559.

*Tetraphthenyl-(11)-hydroperoxyd (II)*

a) 500 ccm *Tetraphthen* wurden in einem 500-ccm-Langhalskolben aus Quarzglas durch eine am Boden eingelassene Quarzfritte unter Zusatz von 50 mg Dibutylamin-hydrochlorid oder von etwas reinem kristallisiertem II bei Raumtemperatur etwa 150 Stdn. mit staubfreiem, nicht getrocknetem *Sauerstoff* begast. Die Peroxydbildung wurde jodometrisch<sup>7)</sup> verfolgt und bei maximal 20% abgebrochen.

b) 290 g *Tetraphthen* wurden in einer Schüttelente aus Quarz unter den im allgemeinen Teil angegebenen Bedingungen unter Zusatz von etwas kristallisiertem Tetraphthenyl-peroxyd unter reinem getrocknetem *Sauerstoff* bei 25–30° 180–200 Stdn. geschüttelt, wonach ein Peroxydgehalt von 15–20% festgestellt werden konnte.

Nach Methode a) wurde ein Hydroperoxyd erhalten, das erst durch Verteilung zwischen Petroläther und 90-proz. Methanol angereichert wurde, ehe nach Verdünnen der Methanolphase mit Wasser und Aufnahme in Petroläther und Einengen i. Vak. etwa 7% II auskristallisierten. Im Falle b) schied sich nach Versetzen der dickflüssigen Reaktionslösung mit Pentan und Tiefkühlung durch Trockeneis/Methanol, evtl. nach Animpfen mit festem II, reichlich Kristalle des Hydroperoxyds II aus. Aus der schnell abgegossenen Mutterlauge wurde nach Einengen i. Vak. und Tiefkühlung eine weitere Kristallmenge erhalten. II (46–48% d. Th.) schmolz bei 75–76° (jodometrisch ermittelter Peroxydgehalt 98.5%). Es ist in den meisten organ. Lösungsmitteln leicht löslich, in Pentan und Wasser unlöslich.

*Di-tetraphthenyl-(11)-peroxyd (V)*

a) Wird das kristallisierte II in Eisessig gelöst, so fallen oft schon nach 10 Min. Kristalle von V mit Schmp. 187° aus.

b) Wird 1 g II in 80 ccm 80-proz. Methanol gelöst und mit einem Tropfen konz. Salzsäure versetzt, so scheiden sich 0.33 g (36.5% d. Th.) V ab.

*Tetraphthenyl-(11)-xanthyl-peroxyd (VI)*: Setzte man 0.19 g *Hydroperoxyd II* der Lösung von 0.2 g *Xanthidrol* in 10 ccm Eisessig zu, so schied sich VI nach kurzer Zeit aus. Aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 144–145°. Ausb. 100% d. Th.

$C_{25}H_{22}O_3$  (370.4) Ber. C 81.05 H 6.00 Gef. C 80.86 H 6.01 Mol.-Gew. (in Benzol) 358

*Tetraphthenol-(11) (I)*

a) *Durch Hydrierung*: 1.9 g (0.01 Mol) II wurden mit 30 ccm wasserfreiem Äther und einer Spatelspitze 10-proz. Palladium/Tierkohle in der Ente unter Wasserstoff geschüttelt. Nach Aufnahme von 240 ccm *Wasserstoff* wurde abgebrochen. Der Ätherrückstand erstarrte. Aus Benzin 40–60% d. Th. Nadeln vom Schmp. 123°. Bei stärkerer Hydrierung erhielt man *Tetraphthen*.

b) *Durch Reduktion mit Phosphin*: In einem 50-ccm-Kolben mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter ließ man zu 5 g II und 10 ccm wasserfreiem Äther unter Kühlung und Rühren die Lösung von 2.7 g *Triphenylphosphin* in 20 ccm wasserfreiem Äther tropfen. Nach beendeter Reaktion wurde filtriert, mit Wasser, 3-proz. Wasserstoffperoxyd und Wasser gewaschen. Der Ätherrückstand wurde zur Abtrennung von Phosphinoxid mehrere Male mit siedendem Benzin ausgezogen. Der Benzinrückstand wurde in wenig warmem Äther gelöst und bei

<sup>10)</sup> z. B. J. W. BREITENBACH und J. DERKOSCH, Mh. Chem. 81, 530 [1950].

--70° ausgefällt. Schmp. 123° (Misch-Schmp. mit Tetraphthenol-(11)<sup>2</sup>) und Tetraphthenol aus Ditetraphthenyl-peroxyd (V) durch Natriumreduktion vom Schmp. 129°; der niedrigere Schmp. dürfte auf geringe Verunreinigung durch bei der Hydrierung und Reduktion entstandenes V zurückzuführen sein).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O (174.2) Ber. C 82.72 H 8.10 Gef. C 82.66 H 7.94 Mol.-Gew. (in Benzol) 170.5

Aus I wurde ein flüssiger beständiger goldgelber Chromsäureester erhalten.

*p*-Nitro-benzoat des Halbketals III (VII): 27 g 85-proz. II, in 80 ccm trockenem Pyridin gelöst, ließ man bei 5° langsam unter gutem Rühren der Suspension von 28 g *p*-Nitro-benzoylchlorid in 80 ccm Pyridin zutropfen. Nach weiterem 1stdg. Rühren bei Raumtemperatur setzte man tropfenweise eiskalte 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zur deutlich sauren Reaktion zu. Die abgetrennten Kristalle wurden in Äther aufgenommen, die saure Lösung wurde ausgeäthert. Die vereinigten Ätherextrakte wurden gut mit Wasser, Hydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Der Ätherrückstand, erst aus Eisessig, dann aus Äthanol umkristallisiert, bildete 18 g (38% d. Th.) filzige, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 108—109°.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub> (339.3) Ber. C 67.25 H 5.05 Gef. C 67.47 H 5.05 Mol.-Gew. (in Benzol) 332

Halbketal III: 18 g des Esters VII wurden, in 40 ccm Methanol suspendiert, mit einer Lösung von 6 g KOH, 15 ccm Wasser und 20 ccm Methanol bis zur völligen Lösung 20 Min. lang gerührt, wobei die Temperatur nicht über 30° ansteigen durfte. Nach 1stdg. Rühren wurde mit der 3fachen Menge Wasser versetzt und ausgeäthert. Der Ätherrückstand erstarrte. Aus Benzin faserige Prismen vom Schmp. 76.5—77.5° (Ausb. fast quantit.). III ist beim Erwärmen in 18—28-proz. Lauge löslich und laugebeständig.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (190.2) Ber. C 75.76 H 7.42 akt. H 0.52

Gef. C 75.86 H 7.50 akt. H 0.51 Mol.-Gew. (in Benzol) 192.1

*p*-Nitro-benzoat VII: Aus III und *p*-Nitro-benzoylchlorid in absol. Pyridin; aus Benzin Nadelchen vom Schmp. 107—108° (Mischprobe mit dem aus II gewonnenen VII).

Bariumsals von III: 1 g III wurde mit 20 ccm gesätt. Bariumhydroxydlösung gekocht. Beim Abkühlen voluminöse Ausscheidung, die unter Stickstoff abgefrittet, abgesaugt und in der Trockenpistole getrocknet, sehr hygroskopische Schuppen ergab.

Ba C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> (515.8) Ber. C 55.88 H 5.08 Gef. C 54.6 H 6.51

## BERICHTIGUNG

Jahrg. 94 [1961], S. 1741, 2. Zeile von oben, lies:

„Selendioxyd“ statt „Permanganat“.

W. Treibs, R. Vogt

© Verlag Chemie, GmbH, 1961 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3. Fernsprecher Sammelnummer 36 35; Fernschreiber 04—65 516 chemieverl wnh.

Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. — Preis jährlich DM 190.— zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16.—. Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Frankfurt/M., Haus der Chemie, Karlstraße 21, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. — Postscheckkonten: Frankfurt a. M. Nr. 1453 14, Berlin-West Nr. 7430, Wien 1087 50, Zürich VIII 470 55, Stockholm 741 37. — Banken: Dresdner Bank AG., Mannheim, P 2, 10/13, Volksbank eGmbH., Deutsche Bank AG., Weinheim/Bergstr., Hardy & Co. GmbH., Berlin W 30, Konto Nr. 82026 — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. —

Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.