

WILHELM TREIBS und ROLF SCHÖLLNER

Über Autoxydation in Gegenwart von Alkoholen und Protonen, III^{1,*})Zur Autoxydation von Cyclenen, Hydroaromaten und
-heterocyclen²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 4. Mai 1961)

Cyclohexen und Tetralin führen bei der Autoxydation in Gegenwart von Alkoholen und Protonen zu den α -Ketonen sowie unter Sprengung der zum Sauerstoffangriff benachbarten C—C-Bindung zum Adipindialdehyd und γ -[*o*-Hydroxy-phenyl]-butyraldehyd, die als Acetale stabilisiert werden. Als Ergebnis einer Art Prileschajew-Reaktion wurde bei der Cyclohexen-Autoxydation *o*-Methoxy-cyclohexanol, 2-Methoxy-cyclohexandiol-(1.3) und 3-Methoxy-cyclohexen-(1) isoliert. Hexahydrodiphenylenoxyd führt zu den Ketalen 1.2.3.4.11.12-Hexahydro-12-methoxy-dibenzdioxan und 1.2.3.4.10.11-Hexahydro-10-methoxy-diphenylenoxyd.

A.

In Fortführung der Mitteilungen I³⁾ und II¹⁾ untersuchten wir die Autoxydation von Cyclohexen in absol. Methanol in Gegenwart von Protonen. Die saure Zersetzung von Cyclohexenhydroperoxyd wurde von H. HOCK⁴⁾, M. S. KHARASCH und J. G. BURT⁵⁾ sowie E. H. FARMER und A. SUNDRALINGAM⁶⁾ untersucht. Unser Einstufenverfahren führte milieubedingt beim Cyclohexen teilweise zu anderen Umsetzungsprodukten.

Während die partiell hydrierten mehrkernigen Aromaten bei der Sauerstoffbe-gasung in Gegenwart von Protonen und Alkoholen fast ausschließlich Ketale er-gaben, und Nebenprodukte nur durch teilweisen Sauerstoffangriff an der zum Phenyl-rest benachbarten CH₂-Gruppe auftraten³⁾, führt die Autoxydation beim Cyclohexen und Tetralin unter gleichen Bedingungen als Ergebnis zweier Zersetzungsreaktionen der primär entstandenen Hydroperoxyde zu jeweils zwei Hauptprodukten:

Aus Cyclohexenhydroperoxyd I entsteht mit absol. Methanol und anwesenden Protonen das Sauerstoffkation II, welches durch Protonabgabe in *Cyclohexenon III* — oder unter Umlagerung und Reaktion mit dem Lösungsmittel in das ungesättigte Ketal IV — übergeführt wird, das durch Umacetalisierung das *Adipindialdehyd-bis-dimethylacetal* (VII) ergibt.

*¹⁾ Vortrag auf der Chemiedozenten-Tagung der DDR in Jena 1960.

²⁾ II. Mitteil.: R. SCHÖLLNER und W. TREIBS, Chem. Ber. **94**, 2978 [1961], vorstehend.

³⁾ R. SCHÖLLNER, Teil der Dissertat., Univ. Leipzig 1960; W. TREIBS und R. SCHÖLLNER, Naturwissenschaften **47**, 61 [1960].

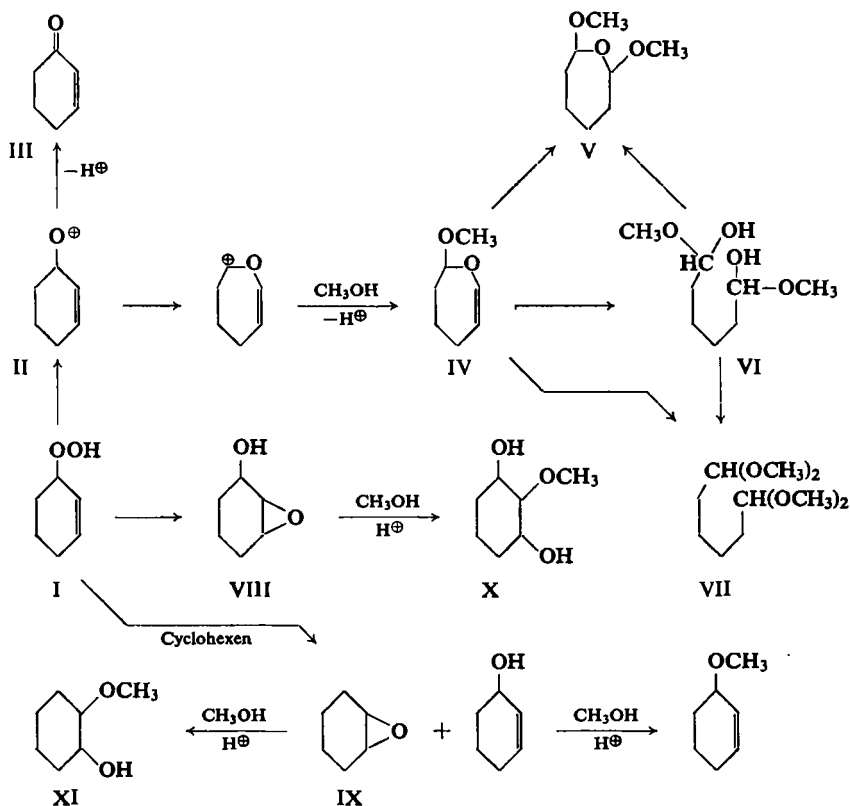
⁴⁾ W. TREIBS und R. SCHÖLLNER, Chem. Ber. **94**, 42 [1961].

⁵⁾ Öl und Kohle **13**, 697.

⁶⁾ J. org. Chemistry **16**, 150 [1951].

⁷⁾ J. chem. Soc. [London] **1942**, 121.

Das cyclische Adipindialdehyd-dimethylacetal V könnte sich aus IV durch Methanolanlagerung, aus Adipindialdehyd-bis-methylhalbacetal (VI) durch Wasserabspaltung gebildet haben. Nach dem IR-Spektrum waren die Fraktionen des Cyclohexenons und Adipindialdehyd-bis-dimethylacetals durch hydroxyhaltige Verbindungen verunreinigt. Ihre Trennung erfolgte durch Chromatographie. Das *o*-Methoxy-cyclohexanol (XI) entstand durch Umsetzung des Hydroperoxyds I mit Cyclohexen. Das sich dabei gleichzeitig bildende Cyclohexen-(1)-ol-(3) reagierte mit Methanol in Gegenwart von Protonen zum 3-Methoxy-cyclohexen-(1) weiter⁷⁾.



Cyclopentenyloxyformaldehyd kann sich bei unserem Verfahren nicht bilden, da das anwesende Methanol die Aldehydgruppe sofort acetalisiert. Anstelle des Hauptproduktes der sauren Zersetzung von Cyclohexenhydroperoxyd mit 10-proz. Schwefelsäure, des 1.2.3-Trihydroxy-cyclohexans, entsteht 2-Methoxy-cyclohexandiol-(1.3) (X), das neben *o*-Methoxy-cyclohexanol (XI) das Auftreten des Hydroperoxyds als Zwischenstufe unter unseren Bedingungen beweist.

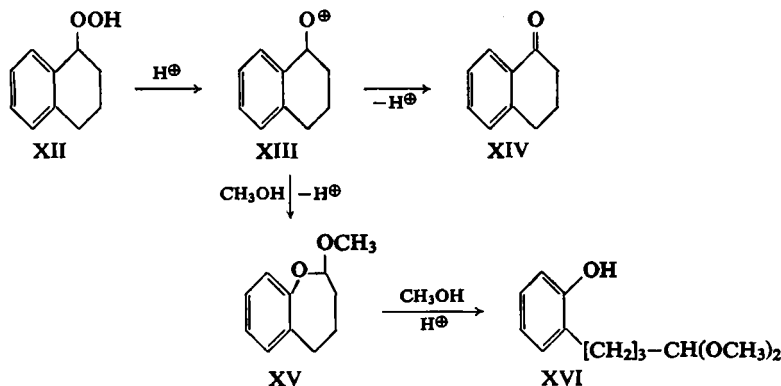
X dürfte nur in weit geringerer Menge als XI vorhanden sein, wenn es ausschließlich durch zwischenmolekulare Reaktion zweier Hydroperoxydmolekeln entstanden wäre,

⁷⁾ F. HOFMANN und P. DAMM, *Mitteil. aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinstitut d. Kaiser-Wilhelm-Ges. Breslau* 2, 129 [1926]; *ref. C.* 1926 I, 2343.

da die starke Verdünnung sowie die kurze Lebensdauer des Cyclohexenhydroperoxyds seine Bildung fast ausschließen müßten. Daß es 8% des umgesetzten Produktes ausmacht, kann nur dadurch erklärt werden, daß sich Cyclohexenhydroperoxyd in einer Art intramolekularer Prileschajew-Reaktion in Cyclohexenoloxyd umlagert, welches mit Methanol zu X weiterreagiert.

B.

Die säurekatalysierte Zersetzung von Tetralyl-(1)-hydroperoxyd nach H. HOCK und S. LANG⁸⁾ mit 10-proz. Schwefelsäure ergab neben viel Harz nur wenig γ -[*o*-Hydroxy-phenyl]-buttersäure, während KHARASCH⁵⁾ mit Eisessig/HClO₄ aus 82 g Hydroperoxyd XII 57.3 g des Aldols von γ -[*o*-Hydroxy-phenyl]-butyraldehyd und daneben ein Gemisch von α -Tetralon und dessen Umsetzungsprodukten mit Essigsäure in einer Gesamtmenge von 21 g isolierte.



In unserem Verfahren bildet das entstehende Tetralinhydroperoxyd nach dem gleichen Reaktionsmechanismus, wie beim Cyclohexenhydroperoxyd angegeben, außer α -Tetralon (XIV) das Ketal XV, welches durch Umacetalisierung γ -[*o*-Hydroxy-phenyl]-butyraldehyd-dimethylacetal (XVI) ergibt. Als Nebenprodukt der Tetralinautoxydation fanden wir γ -[*o*-Hydroxy-phenyl]-buttersäure-methylester, der durch Autoxydation von XVI sowie aus α -Tetralon durch eine Bayer-Villiger-Reaktion entstanden sein könnte.

C.

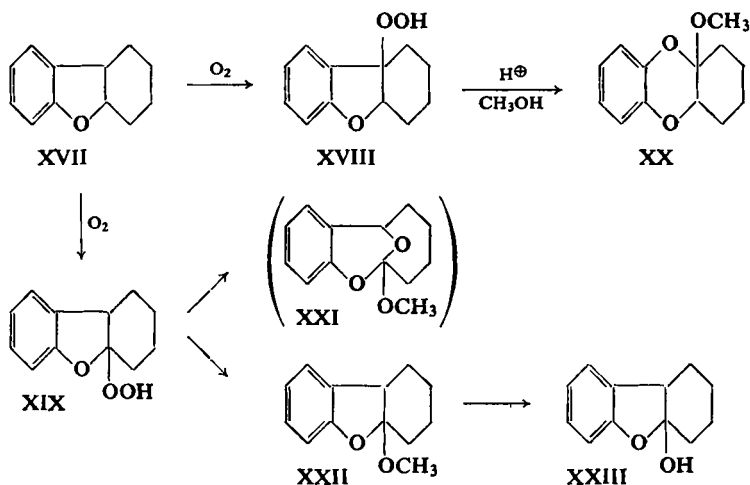
Bei Hexahydrodiphenylenoxyd (XVII) greift der Sauerstoff an den aktiven CH-Gruppen an unter Bildung der Hydroperoxyde XVIII und XIX, die durch Methanol und Protonen sofort in die Ketale XX und XXII umgelagert werden.

Das IR-Spektrum der destillierten Umsetzungsprodukte zeigte in keiner Fraktion eine Carbonylbande, sondern immer nur die Methoxy- und die aromatische Ätherbande.

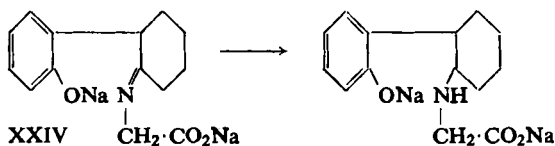
Nach Verseifen mit $n/_{10}$ HCl konnten beide Ketale durch Destillation und anschließende Chromatographie rein erhalten werden. XX konnte von einer gegen $n/_{10}$ HCl

⁸⁾ Ber. dtsh. chem Ges. 77, 257 [1944].

unbeständigen Komponente gleicher Summenformel abgetrennt werden, deren Identifizierung bisher nicht gelang. Wahrscheinlich handelt es sich um das Ketal XXI, dessen Sauerstoff sich zwischen die beiden tertiären CH-Gruppen unter Sprengung



der C—C-Bindung geschoben hatte. XXII wurde mit 2 *n* HCl verseift. Das entstehende *Halbacetal* XXIII konnte durch Chromatographie rein erhalten werden. Sein IR-Spektrum zeigte in Übereinstimmung mit der Formel eine OH-Bande bei 3426/cm und keine Ketonbande. In einer 50-proz. Äthanollösung von 1 *n* NaOH- und 2 *m* Glycinegehalt betrug sein Halbstufenpotential -1.21 Volt (XXIV).



D.

Cumol eignet sich wenig zur Autoxydation nach unserem Einstufenverfahren, da das sich bildende freie Phenol als Inhibitor wirkt. Bemerkenswert ist die höhere Ausbeute an Acetophenon (15%) gegenüber dem Hockschen Verfahren, die man auch durch tropfenweise Zugabe von Cumolhydroperoxyd zu absol. Methanol, dem wenige ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt wurden, erhält.

Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Den Herren R. BORS DORF, M. SCHOLZ und R. HERZSCHUH danken wir für die Ausführung der IR- und UV-spektroskopischen und der polarographischen Messungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A.

200 g Cyclohexen, 1500 ccm absol. Methanol und 3 ccm konz. Schwefelsäure wurden unter UV-Bestrahlung bei 60° mit Sauerstoff begast. Nach 120 Stdn. wurde die Autoxydation abgebrochen, das abgekühlte Reaktionsgemisch mit Natriumhydrogencarbonat genau neutralisiert, dekantiert, Methanol und nichtumgesetztes Cyclohexen abdestilliert. Der Rückstand von 70 g (35-proz. Umsatz) wurde fraktioniert destilliert.

3-Methoxy-cyclohexen ging als 1. Frakt. über (7–8 g), Sdp. 135–136°, n_D^{20} 1.463 (Lit.⁹⁾: 134–137°, n_D^{25} 1.463), schwer in Wasser löslich, gibt mit gleichen Teilen Äthanol und konz. Schwefelsäure eine blaurote Färbung. Die Hauptmaxima des IR-Spektrums stimmen mit den von D. S. NOYCE und D. B. DENNEY⁹⁾ angegebenen überein.

Die 2. Frakt., Sdp.₁₆ 67–69°, n_D^{20} 1.4700, war uneinheitlich. Durch Chromatographie mit Benzol an Al₂O₃ der Aktivitätsstufe IV konnten zwei Hauptbestandteile isoliert werden (Gesamtmenge 14 g).

Cyclohexen-(1)-on-(3) (III): n_D^{20} 1.4798 (Lit.¹⁰⁾: n_D^{18} 1.4796.

2.4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 164–166° (Lit.¹¹⁾: 170–171°).

o-Methoxy-cyclohexanol (XI): n_D^{20} 1.4612 (Lit.¹²⁾: 1.4605). Das IR-Spektrum stimmte mit dem eines aus Cyclohexenepoxyd hergestellten *o*-Methoxy-cyclohexanols überein.

Bestimmung nach ZEREWITNOFF: 99.1 % aktiver Wasserstoff. Die quantitative Bestimmung von Cyclohexenon (Oximzahl) ergab 55 %.

Aus der 3. Frakt., Sdp.₁₅ 82–84° (3–4 g), konnte mittels Chromatographie an Al₂O₃ das cyclische Acetal des Adipindialdehyds (V) isoliert werden; n_D^{20} 1.432.

C₈H₁₆O₃ (160.2) Ber. C 59.98 H 10.07 Gef. C 60.48 H 10.09

Das IR-Spektrum zeigte keine Carbonylbande.

Adipindialdehyd-bis-2.4-dinitrophenylhydrazon: Schmp. 216–217° (Lit.¹³⁾: 222–223°) wurde durch saure Verseifung bei Anwesenheit von 2.4-Dinitrophenylhydrazin erhalten.

Die 4. Frakt., Sdp.₁₅ 98–118° (29 g), war durch Destillation nicht völlig zu trennen. Durch Chromatographie mit Benzol an Al₂O₃ der Aktivitätsstufen I–III konnten folgende Verbindungen isoliert werden:

Adipindialdehyd-bis-dimethylacetal (VII): Sdp.₁₂ 103–108°, n_D^{20} 1.4318.

Adipindialdehyd-bis-2.4-dinitrophenylhydrazon: Schmp. 216–217°.

Adipinaldehydsäure-methylester-dimethylacetal: n_D^{20} 1.429 (Lit.¹⁴⁾: 1.4274).

Adipinaldehydsäure-methylester-2.4-dinitrophenylhydrazon: Schmp. 101°.

2-Methoxy-cyclohexandiol-(1.3) (X): n_D^{20} 1.468.

C₇H₁₄O₃ (146.2) Ber. C 57.51 H 9.65 Gef. C 57.24 H 10.03

Aktiver Wasserstoff nach ZEREWITNOFF: 95.8 %.

Glykolspaltung: Weder mit Bleitetraacetat nach R. CRIEGEE¹⁵⁾ noch mit Natriumperjodat¹⁶⁾ konnten Aldehyde nachgewiesen werden. Eine quantitative Spaltung ergab für 150 mg

9) J. Amer. chem. Soc. **76**, 768 [1954].

10) A. KÖTZ und Th. GRETHE, J. prakt. Chem. [2] **80**, 489 [1909].

11) H. J. SHINE und R. H. SNYDER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3064 [1958].

12) F. WINTERNITZ, M. MOUSSERON und M. CANET, Bull. Soc. chim. France **1951**, 452.

13) W. TREIBS und R. HELBIG, Chem. Ber. **92**, 1563 [1959].

14) R. LUKEŠ und J. KOVAŘ, Chem. Listy **50**, 272 [1956]; C. A. **50**, 7796a [1956].

15) Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 264 [1931].

16) E. JACKSON und C. S. HUDSON, J. Amer. chem. Soc. **59**, 998 [1937].

2-Methoxy-cyclohexandiol-(1.3) einen Verbrauch von 2.1 ccm n_{10} Bleitetraacetatlösung (ber. 20.5 ccm).

Die quantitative Bestimmung der Einzelanteile in Frakt. 4 ergab sich durch die quantitative Bestimmung des Adipinaldehydrsäure-methylester-dimethylacetals (Verseifungszahl) zu 26 bis 30%, die Bestimmung nach ZEREWITINOFF für 2-Methoxy-cyclohexandiol-(1.3) zu 18–20% und die Bestimmung der gesamten Aldehydgruppen als 2.4-Dinitrophenylhydrazone nach K. H. BAUER und H. MOLL¹⁷⁾ unter Abzug des Anteils des Aldehydcarbonsäureesters für das Adipindialdehyd-bis-dimethylacetal zu 50–55%.

B.

200 g reines *Tetralin* wurden zu 1500 ccm absol. *Methanol* und 2.5 ccm konz. Schwefelsäure gegeben, mit *Sauerstoff* bei 60° Innentemperatur 240 Stdn. unter UV-Bestrahlung begast und, wie beschrieben, aufgearbeitet. Die erhaltenen 30 g Umsetzungsprodukt konnten bis auf 9 g Rückstand destilliert werden. Anschließend wurde mit verd. Natronlauge in eine alkalilösliche und eine -unlösliche Fraktion getrennt.

α -*Tetralon*: 11 g, Sdp.₁₂ 130° (Lit.¹⁸⁾: 129.4°).

2.4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 257–258° (Lit.¹⁹⁾: 257°).

Die alkalilösliche Substanz von 10 g bestand aus γ -[*o*-Hydroxy-phenyl]-butyraldehyd-dimethylacetal (XVI), 2.4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 148° (Lit.¹⁹⁾: 149°), sowie 15–20% γ -[*o*-Hydroxy-phenyl]-buttersäure-methylester, wie durch quantitative Bestimmung der Aldehydgruppe mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin und Bestimmung der Verseifungszahl des neutralen Phenolgemisches ermittelt wurde.

C.

1.2.3.4.10.11-Hexahydro-diphenylenoxyd (XVII) wurde aus Diphenylenoxyd durch Hydrierung mit absol. Äthanol im Autoklaven bei 120° und 110 at hergestellt. Die Hydrierung wurde nach Verbrauch der berechneten Menge Wasserstoff gestoppt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert, um vom gebildeten Perhydrodiphenylenoxyd (Sdp.₂₀ 134–137°) und *o*-Phenyl-cyclohexanol (Sdp.₂₀ 149–153°) zu trennen. Ausb. 45–50%, Sdp._{0,3} 75–77°, Sdp._{0,04} 51–52°; n_D^{20} 1.545 (Lit.²⁰⁾: Sdp.₂₀ 140–142°, n_D^{20} 1.5515).

150 g XVII in 1500 ccm absol. *Methanol* wurden unter Zugabe von 2.5 ccm konz. Schwefelsäure und UV-Bestrahlung bei einer Innentemperatur von 60° 96 Stdn. mit *Sauerstoff* begast. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit NH₃ neutralisiert, das *Methanol* abdestilliert, vom Rückstand dekantiert und i. Hochvak. destilliert. Nach Abnahme des nichtumgesetzten Produktes (65%) ging die Hauptfraktion beim Sdp._{0,3} 93–96°, n_D^{20} 1.541, über. Durch anschließende mehrmalige Destillation war eine Trennung nicht möglich, sie gelang erst durch Chromatographie mit Benzol an Al₂O₃ der Aktivitätsstufe II und Eluieren mit Benzol und Äther.

1.2.3.4.10.11-Hexahydro-10-methoxy-diphenylenoxyd (XXII): Farblose, zähe Flüssigkeit; n_D^{20} 1.5533.

C₁₃H₁₆O₂ (204.3) Ber. C 76.43 H 7.90 Gef. C 75.81 H 7.53

1.2.3.4.10.11-Hexahydro-10-hydroxy-diphenylenoxyd (XXIII): 1 g *Ketal* XXII wurde mit 10 ccm 2 *n* HCl und 5 ccm *Methanol* 6 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde mit NH₃ neutralisiert, vom *Methanol* durch Destillation

¹⁷⁾ Die organ. Analyse, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, 3. Aufl., Leipzig 1954, S. 218.

¹⁸⁾ K. v. AUWERS, Liebigs Ann. Chem. **415**, 162 [1918].

¹⁹⁾ A. ROBERTSON und W. A. WATERS, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1574.

²⁰⁾ J. I. JONES und A. S. LINDSEY, J. chem. Soc. [London] **1950**, 1836.

befreit, in Äther aufgenommen und nach Abdestillation des Äthers an Al_2O_3 der Aktivitätsstufe III chromatographiert. Schmp. 102° .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (190.2) Ber. C 75.85 H 7.43 Gef. C 75.79 H 7.78

1.2.3.4.11.12-Hexahydro-12-methoxy-dibenzdioxan (XX): Nach der Chromatographie besaß die 2. Frakt. laut Mikroanalyse die Summenformel $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$.

Reinigung von unbekannter Substanz: 1 g Ketal wurde mit 20 ccm n_{10} HCl und 5 ccm Methanol 6 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben. Die Chromatographie an Al_2O_3 der Aktivitätsstufe III mit Benzol und Eluieren durch Benzol und Äther ergab zwei Hauptfraktionen. Die 1. Frakt., erhalten durch Eluieren mit Benzol, kristallisierte und war das Ketal XX. Die 2. Frakt., erhalten durch Eluieren mit Äther, konnte nicht identifiziert werden. Die Ketonprobe mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin war positiv. Ausb. an Ketal XX: 0.6 g, Schmp. $64-68^\circ$, n_D^{20} 1.542. Die nochmalige Verseifung mit n_{10} HCl unter gleichen Bedingungen ergab nur unwesentliche Substanzverluste.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (220.3) Ber. C 70.88 H 7.32 Gef. C 71.29 H 7.41

D.

150 g Cumol ergaben nach 360stdg. Begasung unter gleichen Bedingungen wie Tetralin nur 10–12 g Umsetzungsprodukt, davon 50% undestillierbaren Rückstand. Der Anteil von Acetophenon, bestimmt als 2.4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 247° , betrug 12–15%.

Zersetzung von Cumolhydroperoxyd: 20 g 60-proz. käufliches Cumolhydroperoxyd wurde tropfenweise in eine siedende Lösung von 250 ccm absol. Methanol und 0.5 ccm konz. Schwefelsäure gegeben. Nach dem Zutropfen und Abkühlen wurde mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, das Methanol abdestilliert und der erhaltene Rückstand destilliert. Die quantitative Bestimmung des Acetophenons nach dem Abdestillieren des Cumols (6–7 g) ergab, berechnet auf 12 g Cumolhydroperoxyd, ca 15% (1.4 g).

WILLI ZIEGENBEIN

Über die Faworski-Umlagerung von α -Brom- und α,α' -Dibrom-cyclododecanon

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Chemische Werke Hüls AG, Marl

(Eingegangen am 4. Mai 1961)

Aus α -Brom-cyclododecanon wird mit alkoholischem Alkalihydroxyd Cycloundecancarbonsäure erhalten, mit wäßrigem 1-Hydroxy-cyclododecanon-(2). α,α' -Dibrom-cyclododecanon liefert sowohl mit wäßrigem als auch mit alkoholischem Alkalihydroxyd Cycloundecen-(1)-carbonsäure und mit Alkali-alkoholat deren Ester. Aus der Cycloundecen-(1)-carbonsäure wird durch Decarboxylierung Cycloundecen hergestellt.

Wir haben im Rahmen der Chemie des Cyclododecatriens die bei cyclischen α -Halogenketonen unter Ringverengung verlaufende Faworski-Umlagerung, ausgehend von α -Brom- und α,α' -Dibrom-cyclododecanon, bearbeitet. Diese Ringverengungsreaktion