

Anomale Produkte bei der erschöpfenden Ozonoxidation von Phenanthren in salzsaurem Methanol

Joachim Neumeister und Karl Griesbaum*

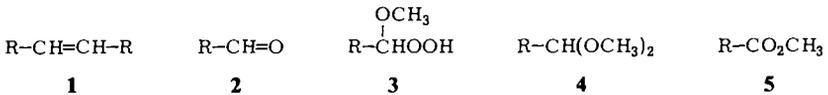
Engler-Bunte-Institut, Bereich Petrochemie, Universität Karlsruhe (TH),
Kaiserstr. 12, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 29. August 1983

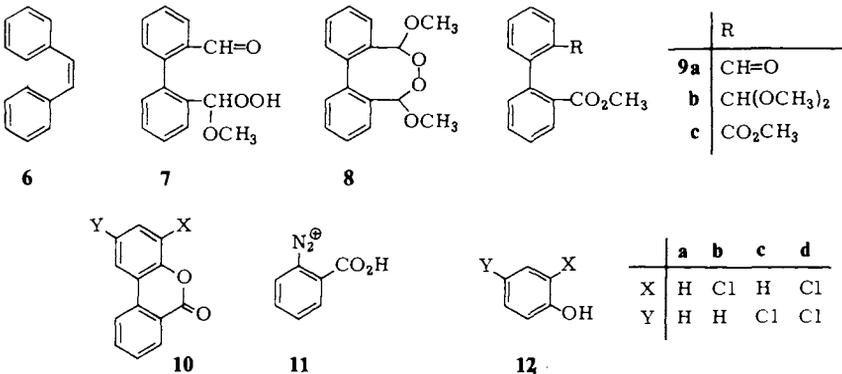
Abnormal Products from the Exhaustive Ozone Oxidation of Phenanthrene in HCl/Methanol

Exhaustive ozone treatment of phenanthrene (**6**) in HCl/methanol afforded unsubstituted (**10a**) and chloro-substituted 6*H*-dibenzo[*b,d*]pyran-6-ones (**10b–d**) in addition to the expected dimethyl 2,2'-biphenyldicarboxylate (**9c**).

Die Ozonolyse von Olefinen (**1**) in Methanol liefert Primärprodukte der Typen **2** und **3**^{1a)}, welche im Beisein von wasserfreiem Chlorwasserstoff weiterreagieren zu einem Gemisch von Methylester- (**5**) und Dimethylacetal-Bruchstücken (**4**)²⁾. Letztere (**4**) können durch weitere Ozonbehandlung ebenfalls zu Methylestern (**5**) oxidiert werden³⁾. Die Zusammenfassung dieser Einzelschritte ergab eine bequeme Methode für die direkte Herstellung von Carbonsäure-methylestern (**5**) durch erschöpfende Ozonbehandlung von Olefinen (**1**) in salzsaurem Methanol⁴⁾.



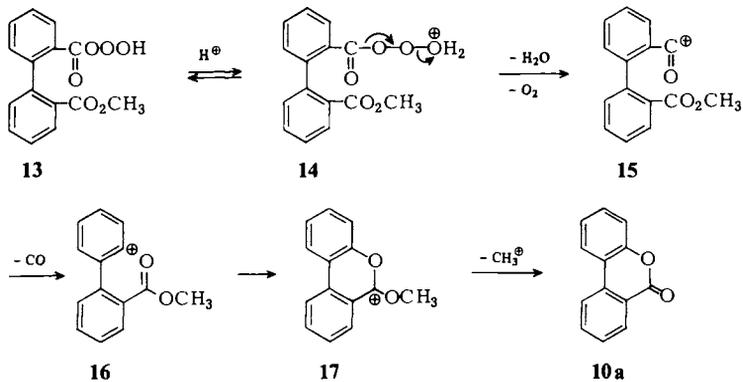
In der vorliegenden Arbeit haben wir versucht, diese Methode auf die Ozonoxidation von Phenanthren (**6**) anzuwenden. Da **6** von Ozon selektiv an der 9,10-Doppelbindung angegriffen wird^{1b)}, sollte dabei 2,2'-Biphenyldicarbonsäure-dimethylester (**9c**) erhalten werden. Allerdings war bekannt, daß das erwartete Primärsplaltprodukt **7** spontan zu **8** weiterreagiert⁵⁾, welches in Methanol⁵⁾, auch im Beisein von Chlorwasserstoff²⁾, erst nach längerem Kochen zu dem Aldehydester **9a** gespalten wird. Deshalb wurde die Methode wie folgt variiert: Phenanthren (**6**) wurde



in Methanol ozonisiert, das gebildete Peroxyacetal **8** gemäß Lit.²⁾ in **9a** übergeführt und letzteres in salzsaurem Methanol mit Ozon nachoxidiert.

Als Hauptprodukt wurde mit einer Rohausbeute von ca. 70% der erwartete Dicarbonsäuredimethylester **9c**, als Nebenprodukte mit einer Rohausbeute von ca. 20% die 6*H*-Dibenzo[*b,d*]pyran-6-one **10a–d** erhalten. Alle Produkte wurden, allerdings mit beträchtlichen Verlusten, isoliert und mit Hilfe von authentischen Proben identifiziert. Dabei wurde **10a** durch Baeyer-Villiger-Oxidation von Fluorenon⁶⁾ und die chlorierten Verbindungen **10b–d** durch Umsetzung des Diazoniumsalzes **11**⁷⁾ mit den entsprechenden Chlorphenolen **12b–d** hergestellt⁸⁾.

Die Bildung des anomalen, gegenüber dem Ausgangsmaterial um ein C-Atom verringerten C-Gerüsts von **10a–d** führen wir darauf zurück, daß – ähnlich wie es bereits früher bei Benzaldehyd beobachtet worden war²⁾ – die aromatischen Aldehydgruppen in **9a** nach der Zugabe von Chlorwasserstoff nicht vollständig zu **9b** acetalisiert werden. Bei der anschließenden Ozonbehandlung wird das restliche **9a** oxidiert zu der Dioxycarbonsäure **13**⁹⁾, welche unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff¹⁰⁾ über die Zwischenstufen **14–17** weiterreagiert zu **10a**. Letzteres wird anschließend in *o*- und/oder *p*-Stellung zur veresterten Phenolgruppe chloriert. Das dafür erforderliche Chlor wird bei der Ozoneinwirkung auf die salzsaure Methanollösung gebildet²⁾.



Die vorstehenden Ergebnisse zeigen Grenzen auf für die Anwendbarkeit der Methode zur direkten Herstellung von Carbonsäuremethylestern durch säurekatalysierte Ozonoxidation von Olefinen, wobei nicht nur das Auftreten von veränderten C-Gerüsten, sondern vor allem auch die Bildung von chlorierten Produkten problematisch und somit limitierend sein kann. Die Ergebnisse liefern weiterhin ein neues Beispiel für eine anomal verlaufende Ozonoxidation von Aldehyden.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 60. – IR-Spektren: Beckman Acculab 1. – Massenspektren: Varian MAT 111, 79 eV. – GC-Analysen: Varian Aerograph 1440-1, Glassäule 0.3 × 100 cm, 2.5% Silicongummi SE 30 auf Chromosorb G; 60–220°C bei 2°C/min. – HPLC: Siemens S 100, Säule 0.5 × 25 cm, Lichrosorb RP 18 der Firma Knauer.

Ererschöpfende Ozonoxidation von Phenanthren (6): Eine Suspension von 5.0 g (28.0 mmol) **6** und 50 ml Methanol wurde bei 0°C unter Rühren so lange mit Ozon behandelt, bis **6** verbraucht war. Die erhaltene Suspension von **8** in Methanol wurde mit Stickstoff gespült und anschließend 6 h unter Rückfluß gekocht, wobei eine peroxidfreie Lösung erhalten wurde, in der gaschromatographisch durch Koinjektion von authentischer Substanz²⁾ **9a** als einziges Produkt nachgewiesen wurde. Die Lösung wurde auf 0°C gekühlt und mit einer konz. Lösung von wasserfreiem Chlorwasserstoff in Methanol versetzt, bis sie 1 M salzsauer war. Anschließend wurde bei 0°C 34 h

ozonisiert, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Am Ende wurde das gelöste Ozon mit einem Stickstoffstrom verdrängt, das ozonfreie Gemisch filtriert und Feststoff sowie Filtrat separat aufgearbeitet.

Der Feststoff (1.3 g) wurde mittels HPLC (Methanol/Wasser 80/30, 30 bar) analysiert. Er bestand überwiegend aus den 6*H*-Dibenzo[*b,d*]pyran-6-onen **10a** (4%)¹¹⁾, **10b** (3%), **10c** (45%) und **10d** (44%), sowie geringen Anteilen (ca. 4%) des Diesters **9c**. Die Verbindungen **10a–d** wurden mittels HPLC (Bedingungen wie vorstehend) isoliert. Die im folgenden angegebenen analytischen Daten waren identisch mit denen der unabhängig hergestellten entsprechenden authentischen Substanzen.

6*H*-Dibenzo[*b,d*]pyran-6-on (10a): Ausb. 18 mg (0.3%). Schmp. 92 °C. – IR (CDCl₃): 1740 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 196 (100%) M⁺. – GC-Ret.-Zeit 18.2 min. – Das authentische Produkt wurde nach Lit.⁶⁾ aus Fluorenon und 3-Chlorperbenzoesäure hergestellt.

4-Chlor-6*H*-dibenzo[*b,d*]pyran-6-on (10b): Ausb. 49 mg (0.8%). Schmp. 164–165 °C. – IR (CDCl₃): 1740 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 232, 230 (39%, 100%) M⁺. – GC-Ret.-Zeit 20.8 min. – Das authentische Produkt wurde nach Lit.⁸⁾ aus 2-Carboxybenzoldiazonium-acetat (**11**)⁷⁾ und 2-Chlorphenol hergestellt.

2-Chlor-6*H*-dibenzo[*b,d*]pyran-6-on (10c): Ausb. 377 mg (6%). Schmp. 183 °C. – IR (CDCl₃): 1750, 1730 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 232, 230 (31%, 100%) M⁺. – GC-Ret.-Zeit 20.0 min. – Das authentische Produkt wurde nach Lit.⁸⁾ aus **11**)⁷⁾ und 4-Chlorphenol hergestellt.

2,4-Dichlor-6*H*-dibenzo[*b,d*]pyran-6-on (10d): Ausb. 172 mg (2%). Schmp. 231 °C. – IR (CDCl₃): 1750, 1730 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 266, 264 (32%, 100%) M⁺. – GC-Ret.-Zeit 23.0 min. – Das authentische Produkt wurde nach Lit.⁸⁾ aus **11**)⁷⁾ und 2,4-Dichlorphenol hergestellt.

Das Filtrat wurde mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Die ausgefallenen Salze wurden abfiltriert und mit 30 ml Tetrachlormethan gewaschen. Filtrat und Waschlösung wurden vereinigt und im Rotationsverdampfer bei 40 °C und 20 Torr eingeeengt. Der Rückstand wurde in 90 ml Trichlormethan gelöst, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und erneut im Rotationsverdampfer bei 40 °C und 20 Torr eingeeengt. Es verblieben 5.3 g (70%) roher Diester **9c**. Säulenchromatographische Trennung (Säule 2 × 70 cm, 95 g Kieselgel Merck, 70–230 mesh, CH₂Cl₂) lieferte 3.3 g (44%) **9c**. Dieses wurde durch Vergleich der ¹H-NMR-, IR- und MS-Daten mit denen einer vorhandenen authentischen Substanz²⁾ identifiziert.

¹⁾ P. S. Bailey, „Ozonation in Organic Chemistry“, Academic Press, New York. – ^{1a)} Bd. I, S. 37 ff. (1978). – ^{1b)} Bd. II, S. 60 ff. (1982). – ^{1c)} Bd. II, S. 302 ff. (1982).

²⁾ K. Griesbaum und J. Neumeister, Chem. Ber. **115**, 2697 (1982).

³⁾ P. Deslongchamps und C. Moreau, Can. J. Chem. **49**, 2465 (1971).

⁴⁾ K. Griesbaum, J. Neumeister und M. P. Saxena, Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem. **36**, 252 (1983).

⁵⁾ P. S. Bailey, J. Am. Chem. Soc. **78**, 3811 (1956).

⁶⁾ C. A. Buntton, T. A. Lewis und D. R. Llewellyn, J. Chem. Soc. **1956**, 1226.

⁷⁾ R. S. Cahn, J. Chem. Soc. **1933**, 1400.

⁸⁾ G. W. K. Cavill, F. M. Dean, J. F. E. Keenan, A. McGookin, A. Robertson und G. B. Smith, J. Chem. Soc. **1958**, 1544.

⁹⁾ Über die Bildung von Hydrotrioxiden durch Ozonoxidation von aromatischen Aldehyden wurde schon mehrfach berichtet. Siehe z. B. ^{9a)} H. M. White und P. S. Bailey, J. Org. Chem. **30**, 3037 (1965), sowie ^{9b)} F. E. Stary, D. E. Emge und R. W. Murray, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1880 (1976).

¹⁰⁾ In Abwesenheit von starken Säuren reagierte Benzoldioxycarbonsäure überwiegend zu einem Gemisch von Benzoesäure und Perbenzoesäure, wohingegen nur ein geringer Zerfall unter Verlust der Dioxycarboxylgruppe und Bildung von Benzol beobachtet wurde^{1c)}.

¹¹⁾ Die Prozentzahlen entsprechen relativen Peakintensitäten bei der HPLC-Analyse.