

*Spaltung von XXV mit Bromwasserstoffsäure:* 30 mg Verbindung XXV wurden in einer Mischung von 5ccm Bromwasserstoffsäure ( $d$  1.49) und 3ccm Eisessig 30 Min. lang gekocht. Das beim Erkalten in roten Nadeln auskristallisierte Reaktionsprodukt zeigte in konz. Schwefelsäure und Benzol die gleichen Absorptionsmaxima und im Ringpapierchromatogramm (System Dekalin/Eisessig/Wasser (50:50:1)) den gleichen  $R_F$ -Wert wie 1.4-Dihydroxy-2-butyl-anthrachinon.

Eine Lösung von 10 mg des roten Spaltproduktes in 5ccm 10-proz. methanol. Kaliumhydroxyd kochte man 30 Min. unter Rückfluß, säuerte an und extrahierte das Reaktionsprodukt mit Benzol. Im Ringchromatogramm gab es im System Dekalin/Eisessig/Wasser eine Hauptzone mit dem  $R_F$ -Wert der Verbindung XXV und eine sehr schwache Nebenzone.

## ALFRED RIECHE, ERNST SCHMITZ und ELFRIEDE BEYER

### Perorthosäuren, I<sup>1)</sup>

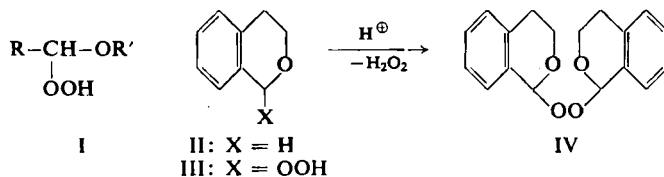
### Autoxydation cyclischer Acetale

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften  
Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 9. Juni 1958)

Benzaldehyd-äthylenacetal sowie die Äthylenacetale einiger substituierter Benzaldehyde sind leicht autoxydabel. In allen Fällen wurden kristallisierte Acetalhydroperoxyde isoliert. Diese gehen durch Reduktion oder durch hydrolytische Abspaltung von Wasserstoffperoxyd in Glykolester über. Die Bromierung des Benzaldehyd-äthylenacetals führt unter Ringöffnung zum  $\beta$ -Bromäthylbenzoat.

Die Autoxydation der Äther hat wegen ihrer praktischen Bedeutung und der Explosivität der dabei auftretenden Peroxyde schon frühzeitig zur Bearbeitung angereizt. Man weiß heute, daß bei der Autoxydation gesättigter Äther zunächst immer ein Ätherhydroperoxyd (I) entsteht, das zur Bildung peroxydischer Sekundärprodukte neigt<sup>2)</sup>. In ihrem chemischen Verhalten gleichen die Ätherhydroperoxyde den Acetalen, von denen sie sich nur dadurch unterscheiden, daß die Funktion eines Alkohol-

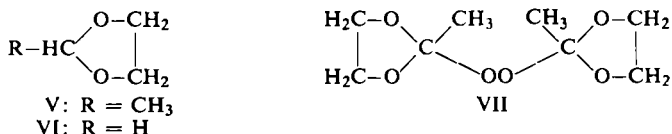


<sup>1)</sup> Zugleich XVIII. Mittel. über Alkylperoxyde. XVII. Mittel.: A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 90, 1225 [1957].

<sup>2)</sup> Literaturzusammenstellung: A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 90, 1082 [1957]; A. RIECHE, Angew. Chem. 70, 251 [1958].

moleküls vom Wasserstoffperoxyd übernommen wird. Ähnlich den Acetalen sind sie gegen Alkali beständig, dagegen durch Säuren leicht spaltbar. Beispielsweise wird Isochromanyl-(1)-hydroperoxyd (III) von verdünntem Alkali erst beim Erhitzen zersetzt, bei Einwirkung verdünnter Säuren spaltet es schon in der Kälte Wasserstoffperoxyd ab und geht in Di-[isochromanyl-(1)]-peroxyd (IV) über<sup>2)</sup>.

Obgleich die Empfindlichkeit von *Acetalen* gegen Luftsauerstoff verschiedentlich festgestellt wurde, ist über den Verlauf der Autoxydation von Acetalen bisher wenig bekanntgeworden. E. EIGENBERGER führte den Peroxydgehalt technischen Dioxans auf eine Autoxydation des beigemengten Acetaldehyd-äthylenacetals (V) zurück<sup>3)</sup>. Er wies nach, daß reines V bei Belichtung peroxydhaltig wird. Die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff erschwerte die Einführung von Formaldehyd-äthylenacetal (VI)<sup>4)</sup> und von Chloracetaldehyd-dimethylacetal<sup>5)</sup> als Lösungsmittel. 1942 wurde im damaligen IG-Werk Leverkusen beobachtet, daß Kondensate aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Formaldehyd, in denen die Gruppierungen von Formaldehyd-benzylacetalen vorlagen, in Gegenwart von Schwermetallsalzen an der Luft rasch trockneten. Daraufhin angestellte Modellversuche mit Formaldehyd-acetalen des Benzylalkohols und Dimethyl-benzylalkohols zeigten, daß auch diese Acetale leicht Sauerstoff aufnehmen<sup>6)</sup>.



Die erste und bisher einzige in der Literatur beschriebene Isolierung einer peroxydischen Substanz bei der Acetalautoxydation gelang R. CRIGEE, R. TANNENBERGER und M. LEDERER<sup>7)</sup>. Sie erhielten durch Oxydation des Acetaldehyd-äthylenacetals (V) bei Raumtemperatur und Hochvakuumdestillation das Peroxyd VII, das wahrscheinlich aus einem zunächst entstandenen Acetal-hydroperoxyd durch Dimerisierung hervorgegangen war.

Bei der Auswahl einer geeigneten Modellschubstanz für unsere Untersuchungen gingen wir von ähnlichen Überlegungen aus, wie sie uns bei der Verfolgung der Ätherautoxydation zu einer Reihe sehr beständiger und leicht zugänglicher Äther-hydroperoxyde geführt hatten<sup>2)</sup>. Wir hatten damals im Isochroman (II) einen Äther gefunden, der durch einen  $\alpha$ -ständigen Phenylrest besonders leicht autoxydabel war und, da die Äthergruppe in einem Ring lag, beständige Peroxyde (III und IV) ergab. Wir wählten daher Benzaldehyd-äthylenacetal (VIII), das die gleichen Merkmale aufwies und eine große Autoxydationsneigung und eine relative Beständigkeit eines eventuell gebildeten Peroxyds voraussehen ließ. Diese Voraussage stellte sich als gültig heraus.

<sup>3)</sup> J. prakt. Chem. [2] 130, 75 [1931].

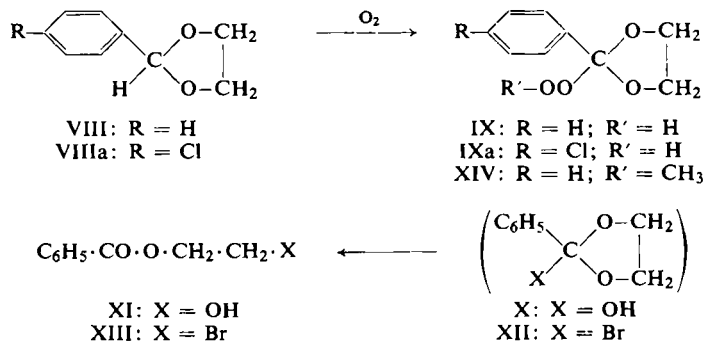
<sup>4)</sup> Unveröffentl. Untersuchungen in der FARBENFABRIK WOLFEN, 1940.

<sup>5)</sup> Amer. Pat. 2484330; C. A. 44, 9474 b [1950].

<sup>6)</sup> Privatmitteil. von Dr. WEGLER an den einen von uns (R). Die in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Versuche gehen auf diese Anregung von Dr. WEGLER zurück.

<sup>7)</sup> R. TANNENBERGER, Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe 1946; M. LEDERER, Diplomarb. Techn. Hochschule Karlsruhe 1950; R. CRIGEE in Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VIII, S. 23, Verl. G. Thieme, Stuttgart 1952.

Wir stellten das benötigte VIII sowie die Äthylenacetale des *p*-Chlor-benzaldehyds und des Terephthaldialdehyds durch azeotrope Entwässerung einer Mischung des Aldehyds und Glykol mit Xylol als Hilfsflüssigkeit und etwas Schwefelsäure als Katalysator her. VIII wurde beim Stehenlassen an der Luft bald peroxydhaltig. Die Angriffsstelle des Sauerstoffs ließ sich verhältnismäßig einfach bestimmen, noch ehe die Iso-



lierung eines Peroxyds möglich war. Durch Reduktion entstand nämlich aus autoxydierten Ansätzen Benzoesäure-glykolester (XI). Wie bei der Autoxydation des Benzaldehyds war also der Sauerstoff an den Kohlenstoff der Aldehydgruppe getreten. Die Reduktion führte zu einem Orthosäure-diester (X), der nicht beständig ist und sich sofort in XI umlagert.

Ganz entsprechend wurde VIII von Brom angegriffen. Sowohl mit *N*-Brom-succinimid als auch mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff wurde ein Bromatom aufgenommen. Als beständiges Endprodukt entstand in 75–80-proz. Ausbeute  $\beta$ -Bromäthylbenzoat (XIII)<sup>8)</sup>, vermutlich über das unbeständige Orthosäurederivat XII. Diese Reaktion dürfte für die Gewinnung acylierter Glykol-bromhydrine präparative Bedeutung besitzen.

In vielen Verbindungsklassen entsprechen die Reaktionsprodukte einer radikalischen Bromierung den Produkten der Autoxydation. Beide Reaktionen sind in ihrem Mechanismus so ähnlich, daß man beispielsweise Oxydationsketten durch Erzeugung von Bromradikalen auslösen kann<sup>9)</sup>. Andererseits beobachteten wir vor einiger Zeit, daß auch Bromierungsketten durch Sauerstoff beeinflußt werden. Bei der Bromierung von Isochroman (II) in Tetrachlorkohlenstoff setzte zuweilen die Entfärbung an der Flüssigkeitsoberfläche ein, und die entfärbte Zone dehnte sich allmählich nach unten aus<sup>10)</sup>. Auch beim Toluol wurde kürzlich beobachtet<sup>11)</sup>, daß bei unzureichender Belichtung die Bromierung durch Sauerstoff aktiviert wird.

Unverdünntes VIII nahm beim Schütteln mit Sauerstoff unter UV-Belichtung in 12 Stdn. etwa  $\frac{1}{4}$  Mol. Sauerstoff auf. Trotz der formalen Ähnlichkeit des zu erwartenden Benzaldehyd-äthylenacetal-hydroperoxyds (IX) mit dem nicht existenzfähigen Orthosäurederivat X bestanden Aussichten, IX zu isolieren. Die Unbeständigkeit von X dürfte nämlich darauf beruhen, daß X nicht nur wie alle Orthosäurederivate gegen

<sup>8)</sup> Vgl. die Bromierung von Benzaldehyd-dimethylacetal, die zu Benzoesäure-methylester führt, E. N. MARVELL und M. J. JONCICH, J. Amer. chem. Soc. 73, 973 [1951].

<sup>9)</sup> F. F. RUST und W. E. VAUGHAN, Ind. Engng. Chem. 41, 2595 [1949].

<sup>10)</sup> Dissertat. E. SCHMITZ, Univ. Jena 1955.

<sup>11)</sup> V. E. VEIJOLA, Suomen Kemistilehti 26 A, 272 [1953]; C. 1956, 8047.

saure Hydrolyse extrem empfindlich ist, sondern auch in alkalischem Medium instabil ist. Das Anion eines Orthosäure-diester (A) gleicht weitgehend dem bei der alkalischen Esterverseifung intermediär anzunehmenden Anlagerungsprodukt eines Hydroxylions an einen Ester (B)<sup>12)</sup>.



In beiden Fällen erleichtert die negative Ladung am Sauerstoff die Ablösung eines  $\text{RO}^\ominus$ -Restes vom benachbarten Kohlenstoff. Dagegen bietet ein Perorthosäure-dialkylester (IX) einem Hydroxylion keinen Angriffspunkt und gleicht damit den Orthosäure-trialkylestern, die bekanntlich säureempfindlich, aber alkalibeständig sind. Eine nach diesen Gesichtspunkten vorgenommene Aufarbeitung lieferte tatsächlich das Benzaldehyd-äthylenacetal-hydroperoxyd (IX) in relativ guter Ausbeute. Bei nicht zu langsamem Arbeiten war es möglich, aus autoxydierten Ansätzen von VIII das Hydroperoxyd IX mit verd. wäßriger Natronlauge zu extrahieren und es durch Abstumpfen mit Hydrogencarbonatlösung wieder abzuscheiden. Wir erhielten IX in 20-proz. Ausbeute als kristallisierte Verbindung vom Schmp. 40°. Noch glatter gelang die Isolierung des Hydroperoxyds des *p*-Chlor-benzaldehyd-äthylenacetals (IXa), das in 33-proz. Ausbeute gewonnen wurde. Die Hauptmenge des unveränderten Ausgangsmaterials ließ sich in beiden Fällen zurückerhalten.

Damit sind auch für die Autoxydation der Acetale als erste Einwirkungsprodukte des Sauerstoffs Hydroperoxyde nachgewiesen, wie es der von dem einen von uns im Jahre 1937 aufgestellte allgemeine Autoxydationsmechanismus<sup>13)</sup> forderte.

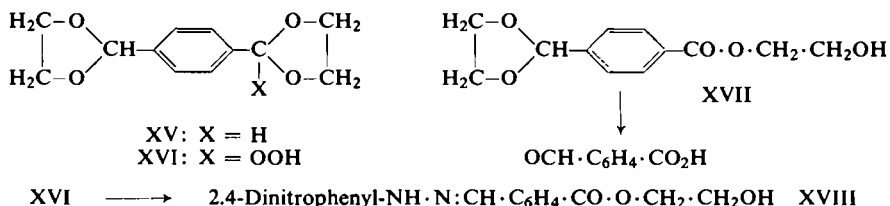
Wie erwartet, wurde IX als Orthosäurederivat von verdünnten Säuren schnell hydrolysiert, wobei neben Benzoesäure-glykolester (XI) die äquivalente Menge Wasserstoffperoxyd auftrat. Die Beständigkeit der Perorthosäure IX gegen Alkali erlaubte eine Methylierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge zum Perorthoester XIV, einer i. Hochvak. destillierbaren Substanz. Auch XIV ist sehr säureempfindlich. Bei der Hydrolyse tritt neben XI Methylhydroperoxyd auf, das wir durch katalytische Zersetzung in Formaldehyd überführten und als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon charakterisierten.

Wir haben schließlich noch das Bis-äthylenacetal des Terephthaldialdehyds autoxydiert. Eine benzolische Lösung von XV nahm bei eintägigem Schütteln ca.  $\frac{1}{2}$  Mol. Sauerstoff auf, das zur Bildung eines Mono-hydroperoxyds (XVI) verbraucht wurde. Bildung eines Bis-hydroperoxyds wurde nicht beobachtet. Die Aufarbeitung durch alkalische Extraktion ergab das kristalline Acetalhydroperoxyd XVI. XVI wurde durch Natriumsulfitlösung zum Terephthalaldehydsäure-äthylenacetal-glykolester (XVII) reduziert, dessen Estergruppierung durch alkalische Verseifung, dessen Acetalgruppierung durch saure Hydrolyse gespalten wurde, wobei als Endprodukt Terephthalaldehydsäure erhalten und als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon charakterisiert wurde. Setzte man XVI mit einer salzsauren Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin

<sup>12)</sup> J. N. E. DAY und CH. K. INGOLD, Trans. Faraday Soc. 37, 704 [1941].

<sup>13)</sup> A. RIECHE, Angew. Chem. 50, 520 [1937].

um, so bildete sich durch Abspaltung des acetalartig gebundenen Glykols und von Wasserstoffperoxyd das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Terephthalaldehydsäureglykolesters (XVIII).



Die Beständigkeit des Perorthoesters XIV regte zu synthetischen Versuchen in dieser bisher unbekanntem Verbindungsklasse an. Darüber soll gesondert berichtet werden (siehe die folgende Mitteilung).

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. Herstellung der Acetale

*Benzaldehyd-äthylenacetal (VIII)*: Man erhitzte eine Mischung von 212 g Benzaldehyd (2 Mol), 124 g Glykol (2 Mol), 500 ccm Xylol und 10 Tropfen konz. Schwefelsäure 30 Min. am Wasserabscheider zum Sieden. Nach dem Erkalten wusch man mit Hydrogencarbonatlösung und destillierte das Xylol ab. Bei der Fraktionierung i. Vak. erhielt man 203 g Benzaldehyd-äthylenacetal (67% d. Th.) vom Sdp.<sub>11</sub> 106–107°,  $n_D^{20}$  1.5270 (Lit.<sup>14</sup>): Sdp.<sub>14</sub> 109–110°,  $n_D^{20}$  1.5267).

Um für die Autoxydationsversuche die Anwesenheit von Benzaldehyd mit Sicherheit auszuschließen, wurde das Produkt mit einer Lösung von Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Natronlauge geschüttelt und nochmals destilliert.

*p-Chlor-benzaldehyd-äthylenacetal (VIIIa)*: Das Acetal wurde nach der gleichen Arbeitsweise aus *p-Chlor-benzaldehyd* erhalten. Sdp.<sub>13</sub> 136–139°,  $n_D^{20}$  1.5411, Ausb. 66% d. Th.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}_2$  (184.7) Ber. C 58.47 H 4.91 Cl 19.20 Gef. C 58.41 H 5.16 Cl 19.38

*Terephthalaldehyd-bis-äthylenacetal (XV)*: Man erhitzte eine Mischung von 13.4 g Terephthalaldehyd (0.1 Mol), 12.4 g Glykol (0.2 Mol), 150 ccm Xylol und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure 25 Min. am Wasserabscheider zum Sieden. Nach Ausschütteln mit verd. Natronlauge und Trocknen mit Kaliumcarbonat destillierte man das Xylol i. Vak. ab, versetzte den Rückstand mit Benzin und saugte das kristallin ausgeschiedene Acetal ab. Durch Vakuumdestillation erhielt man 11.2 g (50% d. Th.) XV vom Sdp.<sub>11</sub> 191–192°. Umkristallisiert wurde aus Benzin unter Stickstoff. Schmp. 89–90°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (222.2) Ber. C 64.86 H 6.35 Gef. C 64.83 H 6.44

### 2. Autoxydation der Acetale

*Benzaldehyd-äthylenacetal-hydroperoxyd (IX)*: 20 g Benzaldehyd-äthylenacetal (VIII) wurden bei Raumtemperatur unter Belichtung mit einer UV-Leuchtröhre in einer Sauerstoffatmosphäre geschüttelt. Nach 12 Stdn. waren 830 ccm Sauerstoff\*) aufgenommen. Man verdünnte mit dem gleichen Vol. Äther und gab so viel Petroläther zu, daß die Lösung eben noch

\*) Die Gasvolumina sind auf Normalbedingungen korrigiert.

<sup>14</sup>) O. CEDER, C. 1955, 7178.

klar blieb. Man schüttelte zweimal mit Hydrogencarbonatlösung aus und extrahierte dann das *Hydroperoxyd IX* durch fünfmaliges Ausschütteln mit je 20ccm 2*n* NaOH. Aus den vereinigten alkalischen Auszügen schied sich auf Zusatz von 200ccm kalt gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung das Hydroperoxyd als Öl aus, das in Äther aufgenommen und mit Kaliumcarbonat getrocknet wurde. Nach Entfernen des Äthers i. Vak. hinterblieben 5.2g öliges *Benzaldehyd-äthylenacetal-hydroperoxyd (IX)* (21.4% d. Th., akt. O ber. 8.78, gef. 8.0). Das Produkt erstarrte im Eisschrank und lieferte 3.6g Kristalle vom Schmp. 38–40°.

$C_9H_{10}O_4$  (182.2) Ber. C 59.32 H 5.53 akt. O 8.78 Gef. C 59.83 H 5.60 akt. O 8.73

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs erfolgte durch Umsetzung mit Kaliumjodid in Eisessig in der Kälte<sup>15)</sup>.

*p*-Chlor-benzaldehyd-äthylenacetal-hydroperoxyd (*IXa*): 20g *p*-Chlor-benzaldehyd-äthylenacetal (*VIIIa*) nahmen unter den Bedingungen des vorstehend beschriebenen Versuches in 24 Stdn. 925ccm Sauerstoff auf. Die mit Äther/Petroläther verdünnte Lösung wurde mit insgesamt 170ccm 2*n* NaOH in mehreren Portionen ausgeschüttelt; eine evtl. dabei auftretende Salzabscheidung wurde mit wenig Wasser in Lösung gebracht. Auf Zusatz von 250ccm Hydrogencarbonatlösung schied sich das *Hydroperoxyd* ab, das durch Ausäthern, Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Äthers sofort kristallin anfiel. Ausb. 7.7g (33% d. Th.). Der Schmp. 76–77° blieb beim Umkristallisieren aus Äther/Petroläther unverändert.

$C_9H_9ClO_4$  (216.7) Ber. C 49.88 H 4.19 akt. O 7.38 Gef. C 49.80 H 3.95 akt. O 7.06

*Terephthaldialdehyd-bis-äthylenacetal-hydroperoxyd (XVI)*: 5g reines *Terephthaldialdehyd-bis-äthylenacetal (XV)* in 20ccm absol. Benzol nahmen in 27 Stdn. unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen 265ccm Sauerstoff auf. Die autoxydierte Lösung wurde zweimal mit je 5ccm Hydrogencarbonatlösung, dann viermal mit je 10ccm 2*n* NaOH ausgeschüttelt. Man stimpfte die vereinigten alkalischen Lösungen mit dem doppelten Vol. Hydrogencarbonatlösung ab und ätherte aus. Nach Trocknen mit Kaliumcarbonat und Entfernen des Äthers i. Vak. hinterblieben 1.7g (30% d. Th.) *Terephthaldialdehyd-bis-äthylenacetal-hydroperoxyd (XVI)* vom Schmp. 95–98°. Zur Reinigung löste man in möglichst wenig Äther, gab bis zur Trübung Petroläther zu und ließ bei 0° auskristallisieren. Schmp. 99–100°.

$C_{12}H_{14}O_6$  (254.2) Ber. C 56.74 H 5.55 akt. O 6.29 Gef. C 57.73 H 6.41 akt. O 6.13

### 3. Umsetzungen der Acetal-hydroperoxyde

*Methylierung*: In einer Rührapparatur wurden 20ccm 2*n* NaOH vorgelegt und aus zwei Tropftrichtern 27 mMol *Benzaldehyd-äthylenacetal-hydroperoxyd (IX)* in 50ccm 2*n* NaOH und 6.8g *Dimethylsulfat* (54 mMol) innerhalb 20 Min. bei 40° tropfenweise zugegeben. Man rührte noch 20 Min. bei 40° nach, ätherte aus und trocknete mit Kaliumcarbonat. Man erhielt durch Abdestillieren des Äthers 2.3g *Methyläther XIV* des *Benzaldehyd-äthylenacetal-hydroperoxyds* (43% d. Th.), die bei 86–87°/0.01 Torr überdestillierten.  $n_D^{20}$  1.5165.

$C_{10}H_{12}O_4$  (196.2) Ber. C 61.22 H 6.16 akt. O 8.10 Gef. C 60.97 H 6.01 akt. O 7.53

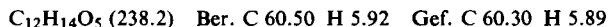
*Reduktion*: 3g *Benzaldehyd-äthylenacetal-hydroperoxyd (IX)* wurden mit einer Lösung von 10g krist. *Natriumsulfit* in 20ccm Wasser kurz aufgekocht. Nach dem Abkühlen wurde in Äther aufgenommen, mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers erhielt man 2.2g (80% d. Th.) *Benzoessäure-glykolester (XI)* vom Sdp.<sub>10</sub> 154–156°,  $n_D^{20}$  1.5327 (Lit.<sup>16)</sup>; Sdp.<sub>10</sub> 154–157°; Phenylurethan Schmp. 114–116° (Lit.<sup>17)</sup>; Schmp. 115°).

<sup>15)</sup> W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **597**, 176 [1956].

<sup>16)</sup> E. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1638 [1920].

<sup>17)</sup> L. H. CRETCHER und W. H. PITTENGER, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2561 [1925].

Die Reduktion von 0.9 g *Terephthalaldehyd-bis-äthylenacetal-hydroperoxyd* (XVI) mit überschüss. Natriumsulfit-Lösung ergab 0.54 g *Terephthalaldehydsäure-äthylenacetal-glykolester* (XVII) (64% d. Th.), Schmp. 64.5—65.5° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

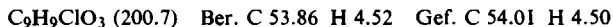


Durch alkalische Verseifung und Rücktitration wurde das Äquivalentgewicht 236 gefunden (ber. 238.2). Aus dem Verseifungsansatz wurde mit salzsaurer 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon der *Terephthalaldehydsäure* erhalten. Schmp. 313° (aus Nitrobenzol).



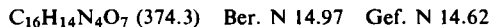
*Hydrolytische Spaltungen:* 3 g *Benzaldehyd-äthylenacetal-hydroperoxyd* (IX) in 25ccm Benzol wurden 1 Stde. mit 25ccm 0.5 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geschüttelt. Nach Trennung der Schichten wurde das freigesetzte *Wasserstoffperoxyd* in einem aliquoten Teil der wäßrigen Schicht bestimmt: Gef. 15 mMol (91% d. Th.). Aus der benzolischen Schicht wurden 1.8 g *Benzoessäure-glykolester* (XI) (66% d. Th.) vom Sdp.<sub>16</sub> 158—164° erhalten.

Die analog durchgeführte Hydrolyse des *p-Chlor-benzaldehyd-äthylenacetal-hydroperoxyds* (IXa) ergab *p-Chlor-benzoessäure-glykolester*, Ausb. 53% d. Th., Schmp. 71—72.5° (Tetrachlorkohlenstoff/Petroläther).

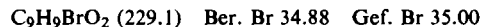


Entsprechend lieferte die Hydrolyse des *methylierten Peroxyds XIV* 79% d. Th. XI (Sdp.<sub>10</sub> 151—153°,  $n_D^{20}$  1.5328, Phenylurethan Schmp. 114—116°) neben einer wäßrigen Lösung von *Methyl-hydroperoxyd*, dessen Ausbeute jodometrisch zu 86% d. Th. bestimmt wurde. Man versetzte die wäßr. Lösung mit salzsaurer 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung. Nach Zusatz einiger Kristalle Eisen(II)-sulfat schied sich *Formaldehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazon* ab. Das in 24-proz. Ausb. erhaltene Hydrazon wurde durch Chromatographie an Aluminiumoxyd (Brockmann) gereinigt und aus Toluol umkristallisiert. Schmp. 165—166° (Lit.<sup>18)</sup>: 164°), Mischprobe ohne Depression.

Die hydrolytische Spaltung des *Terephthalaldehyd-bis-äthylenacetal-hydroperoxyds* (XVI) erfolgte, wenn eine alkohol. Lösung von XVI zu einer salzsauren Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin gegeben wurde. Das ausgefallene 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des *Terephthalaldehydsäure-glykolesters* (XVIII) wurde abgesaugt und nach dem Trocknen aus Chlorbenzol umkristallisiert. Schmp. 230°.



*Benzoessäure-[\beta-brom-äthylester]* (XIII): 50 g *Benzaldehyd-äthylenacetal* in 70ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden innerhalb 5 Stdn. unter UV-Belichtung mit einer Lösung von 53.4 g *Brom* in 70ccm Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise versetzt. Während der Zugabe wurde gerührt; Luftfeuchtigkeit wurde durch Calciumchloridrohre ferngehalten. Nach Beendigung der Bromzugabe belichtete man noch 1/2 Stde. Durch Fraktionierung erhielt man 58.6 g *Benzoessäure-[\beta-brom-äthylester]* (XIII) (76% d. Th.), Sdp.<sub>11</sub> 140—141°,  $n_D^{20}$  1.5486 (Lit.<sup>19)</sup>: Sdp.<sub>15</sub> 147—149°).



Beim Kochen mit alkohol. Kalilauge wurden 2.004 Äquivv. Kalilauge verbraucht.

*Bromierung mit N-Brom-succinimid:* 7.5 g *Benzaldehyd-äthylenacetal* in 50ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden mit 9 g *N-Brom-succinimid* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man filtrierte nach dem Erkalten und gewann durch Vakuumdestillation 9 g (78% d. Th.) XIII vom Sdp.<sub>20</sub> 157—159°.

<sup>18)</sup> K. ALDER und O. ACKERMANN, Chem. Ber. 90, 1697 [1957].

<sup>19)</sup> K. v. AUWERS und E. BERGS, Liebigs Ann. Chem. 332, 209 [1904].