

ALFRED RIECHE, ERNST SCHMITZ und ELFRIEDE BEYER

Perorthosäuren, II; XIX. Mitteil. über Alkylperoxyde¹⁾

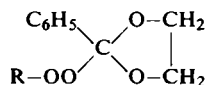
Umesterung von Orthoestern mit Alkyl-hydroperoxyden

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

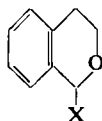
(Eingegangen am 9. Juni 1958)

Durch Umesterung von Orthoestern mit Alkyl-hydroperoxyden lassen sich Perorthoester herstellen. Durch Umsetzung von Orthobenzoesäure-methyl-äthylenester mit Wasserstoffperoxyd entsteht Perorthobenzoesäure-O-O-äthylenester (I), der mit dem Autoxydationsprodukt des Benzaldehyd-äthylen-acetals identisch ist.

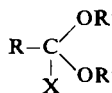
In der vorangegangenen Mitteilung¹⁾ haben wir über die Autoxydation von Acetalen berichtet. Als Autoxydationsprodukte hatten wir recht beständige Acetal-hydroperoxyde isoliert, zum Beispiel das Hydroperoxyd des Benzaldehyd-äthylenacetals (I). Acetal-hydroperoxyde sind Dialkylester von Perorthocarbonsäuren. Ebenso wie man Persäuren als Ester des Wasserstoffperoxyds auffassen kann, sind diese Perorthocarbonsäure-dialkylester als Orthoester des Wasserstoffperoxyds zu betrachten, ihre Alkylierungsprodukte (z. B. Ia) als Orthoester von Alkyl-hydroperoxyden. Das chemische Verhalten der Verbindungen ist mit dieser Formulierung in Einklang. Wir versuchten nun, ausgehend von Wasserstoffperoxyd oder Alkyl-hydroperoxyden, Perorthoester zu synthetisieren.



I: R = H
Ia: R = CH₃



II: X = OOH
IIIa: X = OH
IIIb: X = Cl
IIIc: X = OC₂H₅



IVa: X = OH
IVb: X = Halogen
V: X = OR'

Vor einer ähnlichen Aufgabe hatten wir vor einiger Zeit bei der Untersuchung der Ätherautoxydation gestanden. Das Äther-hydroperoxyd II hatten wir einerseits durch Autoxydation des zugrunde liegenden Äthers erhalten²⁾, andererseits durch Umsetzung von Wasserstoffperoxyd mit einer Reihe von in α -Stellung substituierten Derivaten des gleichen Äthers³⁾: Das Halbacetal IIIa, der α -Halogenäther IIIb und das Acetal IIIc hatten ihre funktionelle Gruppe glatt gegen die OOH-Gruppe ausgetauscht. Für analog verlaufende Synthesen von Perorthoestern müßte man einen Orthosäure-

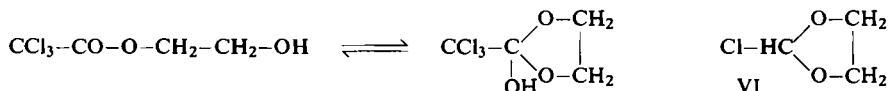
¹⁾ Perorthosäuren, I (XVIII. Mitteil. über Alkylperoxyde): A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. BEYER, Chem. Ber. **91**, 1935 [1958], vorstehend.

²⁾ A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. **90**, 1082 [1957].

³⁾ A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. **90**, 1094, 1225 [1957].

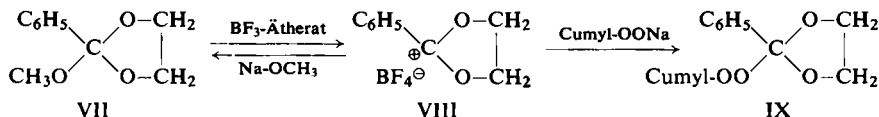
dialkylester (IVa), ein Orthoester-halogenid (IVb) oder einen Orthoester (V) mit Wasserstoffperoxyd oder einem Alkyl-hydroperoxyd zur Umsetzung bringen.

Nun sind aber Orthosäure-dialkylester (IVa) gar nicht, Orthoester-halogenide (IVb) nicht mit Sicherheit bekannt. Erstere werden als Zwischenstufen von Acylwanderungen bei Polyhydroxyl-Verbindungen angenommen⁴⁾. Ihre Isolierung ist aber in keinem Falle gelungen, da sie unter Alkoholabspaltung in die stabilen Carbonsäureester übergehen. Lediglich beim Trichloracetyl-glykol gelang der Nachweis, daß der Ester mit dem cyclischen Orthosäurederivat im Gleichgewicht steht⁵⁾.



Ein Orthoester-halogenid (VI) soll bei der Chlorierung von Glykolformal auftreten⁶⁾. In der Regel erfolgt aber im Anschluß an die Halogenierung eines Acetals Spaltung in Alkylhalogenid und Carbonsäureester^{1,7)}.

Als beständige Orthosäurederivate sind die kürzlich von H. MEERWEIN und Mitarbeitern⁸⁾ beschriebenen 1.3-Dioxolenium-fluorborate (z. B. VIII) anzusehen. VIII entsteht aus dem Orthoester VII durch Einwirkung von Borfluorid-ätherat und kann umgekehrt durch Umsetzung mit Natriummethylat in VII zurückverwandelt werden.



Wir haben nun anstelle von Natriummethylat das Natriumsalz des Cumol-hydroperoxyds eingesetzt und haben — allerdings in geringer Ausbeute — das Peroxyd IX erhalten. Es ist also grundsätzlich möglich, Alkyl-hydroperoxyde in Perorthoester überzuführen. Die eingehende Untersuchung dieser Reaktion haben wir zurückgestellt, da wir in der Zwischenzeit gefunden hatten, daß man die gleichen Perorthoester sehr viel einfacher durch Umesterung von Orthoestern mit Alkyl-hydroperoxyden gewinnen kann.

Zunächst hatten wir einen glatten Verlauf der Umesterung für wenig wahrscheinlich gehalten, da Umesterungen von Orthoestern mit Alkoholen nach Literaturangaben⁹⁾ Temperaturen von etwa 140° erfordern. Bei diesen Temperaturen sind aber Alkyl-hydroperoxyde nicht mehr beständig. Das äußerste, was wir bei längeren Reaktionszeiten einem Alkyl-hydroperoxyd glaubten zumuten zu dürfen, war eine Reaktionstemperatur von 70°. Versuchsweise erwärmten wir Orthoessigsäure-triäthylester mit tert.-Butyl-hydroperoxyd 2 Stdn. auf 70°. Zu unserer Überraschung

4) E. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1621 [1920].

5) H. MEERWEIN und H. SÖNKE, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2375 [1931].

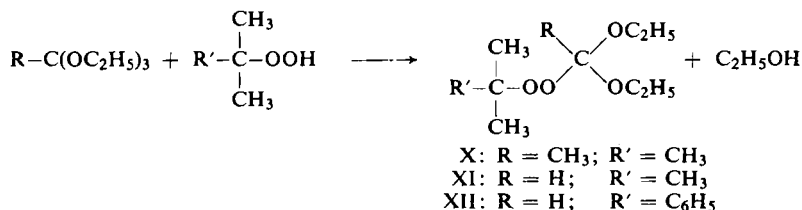
6) W. BAKER und A. SHANNON, J. chem. Soc. [London] 1933, 1598.

7) E. N. MARVELL und M. J. JONCICH, J. Amer. chem. Soc. 73, 973 [1951]; J. B. WRIGHT, J. Amer. chem. Soc. 77, 4883 [1955].

8) Angew. Chem. 67, 375 [1955].

9) Z. B. V. G. MKITARJAN, J. allg. Chem. (russ.) 10, 667 [1940]; C. 1940 II, 2302.

erhielten wir bei der Aufarbeitung ein einheitliches Peroxyd in über 70-proz. Ausbeute, das i. Vak. unzersetzt destillierbar war. Die analytischen Befunde zeigten, daß gemäß

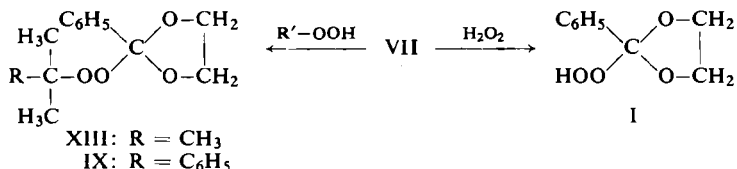


weitgehende Umesterung zum Monoperorthoessigsäure-*OO*-*tert.*-butyl-diäthylester (X) eingetreten war. Die gute Ausbeute an X zeigte, daß eine Reaktionstemperatur von 70° völlig ausreichend war und daß zudem das Gleichgewicht der Umesterung weitgehend auf der rechten Seite lag. Es war nämlich nicht notwendig, den freigesetzten Alkohol aus dem Gleichgewicht zu entfernen. Eine ähnlich günstige Gleichgewichtslage hatten wir auch bei der Umacetalisierung des 1-Äthoxy-isochromans (IIIc) mit Äthyl-hydroperoxyd beobachtet³⁾.

In Übereinstimmung mit der Konstitution eines peroxydischen Orthoesters wurde X von alkoholischer Kalilauge in der Kälte praktisch nicht angegriffen. Behandelte man aber kurze Zeit mit verdünnter Säure, so fand man anschließend die berechnete Esterzahl. Nach dem gleichen Verfahren haben H. MEERWEIN und K. BODENBRENNER¹⁰⁾ den Reinheitsgrad von Orthoestern kontrolliert.

Unter den gleichen Bedingungen setzte sich Orthoameisensäureester mit *tert.*-Butyl-hydroperoxyd und mit Cumol-hydroperoxyd zu den entsprechenden Perorthoestern XI bzw. XII um. Zur Gewinnung vom XII haben wir der Reaktionsmischung geringe Mengen Essigsäure zugesetzt. Während die Reindarstellung von XI keine Schwierigkeiten bereitete, war XII durch Hochvakuumdestillation nicht ganz frei von Cumol-hydroperoxyd zu erhalten.

Es ist bemerkenswert, daß die Perorthoester X–XII als Derivate der hochexplosiven Peressigsäure bzw. Perameisensäure relativ harmlos sind. Sie zersetzen sich erst bei ca. 110° und sind nicht stoßempfindlich.



Zur Synthese weiterer Perorthoester diene der cyclische Orthobenzoessäureester VII. VII wurde ebenfalls bei 70° mit *tert.*-Butyl-hydroperoxyd weitgehend umgeestert. Wegen des hohen Siedepunktes war XIII nur in 90-proz. Reinheit zu erhalten. Dagegen lieferte die Umsetzung von VII mit Cumol-hydroperoxyd in Gegenwart von etwas *p*-Toluolsulfonsäure das Peroxyd IX in 73-proz. Ausbeute. IX war als kristalline

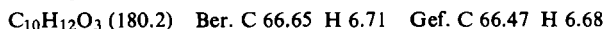
¹⁰⁾ K. BODENBRENNER, Dissertat. Univ. Marburg 1953.

Verbindung leicht rein zu erhalten und erwies sich mit dem Umsetzungsprodukt von 2-Phenyl-1,3-dioxolenium-fluoroborat (VIII) mit Cumol-hydroperoxyd als identisch.

Schließlich gelang auch die Synthese des Perorthobenzoessäure-*O,O*-äthylenesters (I) durch Erhitzen von VII mit absol. Wasserstoffperoxyd. Die Isolierung des wasserfreien Wasserstoffperoxyds wurde dadurch umgangen, daß VII mit der berechneten Menge einer absol.-ätherischen Wasserstoffperoxydlösung vermischt und der Äther abdestilliert wurde. I war durch seine Alkalilöslichkeit leicht zu isolieren. Es stimmte in allen Eigenschaften mit dem bei der Autoxydation des Benzaldehyd-äthylenacetals gewonnenen Hydroperoxyd¹⁾ überein.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

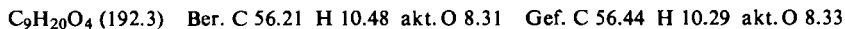
Orthobenzoessäure-methyl-äthylenester (VII): Eine Mischung von 9.1 g *Orthobenzoessäure-trimethylester*¹¹⁾, 3.1 g wasserfreiem *Äthylenglykol* und 0.01 g *p*-Toluolsulfonsäure wurde am Rückflußkühler innerhalb 10 Min. auf 150° geheizt (Ölbad) und 10 Min. auf 150° gehalten. Dann wurde das entstandene Methanol bei Normaldruck abdestilliert, der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Man erhielt 5.4 g *Orthobenzoessäure-methyl-äthylenester (VII)* vom Sdp.₂₀ 139°, entspr. 60% d. Th., n_D^{20} 1.5136.



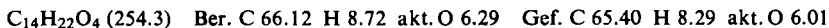
Perorthoessigsäure-OO-tert.-butyl-diäthylester (X): Man erhitzte 5.4 g *Orthoessigsäure-triäthylester* mit 3.0 g *tert.-Butyl-hydroperoxyd* 2 Stdn. auf 70°. Dann destillierte man bei 5 Torr unveränderte Ausgangsmaterialien über eine kurze Kolonne ab, bis das Thermometer auf 40° anstieg. Dann ließ man etwas abkühlen und destillierte bei 0.5 Torr den *Perorthoester* über. Sdp._{0,5} 29–31°. Ausb. 5.0 g (73% d. Th.). n_D^{20} 1.408.



Perorthoameisensäure-OO-tert.-butyl-diäthylester (XI): Nach der Arbeitsweise des vorstehenden Versuchs wurden aus 14.8 g (0.1 Mol) *Orthoameisensäure-triäthylester* und 9.0 g *tert.-Butyl-hydroperoxyd* (0.1 Mol) 10.7 g *Perorthoester* vom Sdp._{2,5} 50–52° erhalten, entspr. 55% d. Th., Sdp.₁₁ 71–73°, n_D^{20} 1.4070, d_4^{20} 0.918.



Perorthoameisensäure-OO-cumyl-diäthylester (XII): 7.4 g *Orthoameisensäure-triäthylester* (0.05 Mol) wurden mit 7.6 g *Cumol-hydroperoxyd* (0.05 Mol) vermischt und nach Zusatz eines Tropfens Eisessig 2 Stdn. auf 70° erhitzt. Anschließend wurde bei 0.002 Torr fraktioniert. Nach einem Vorlauf (2–3 g vom Sdp. 50–70°) gingen 7.7 g (60% d. Th.) *Perorthoester* zwischen 70 und 80° über, die Hauptmenge bei 76–77°. n_D^{20} 1.488. Die Probe mit *Blei(IV)-acetat* deutete auf einen geringen Gehalt an *Cumol-hydroperoxyd*.



Perorthobenzoessäure-OO-tert.-butyl-äthylenester (XIII): 4.0 g *Orthobenzoessäure-methyl-äthylenester (VII)* und 2.0 g *tert.-Butyl-hydroperoxyd* wurden vermischt und 2 Stdn. auf 70° erhitzt. Anschließend wurde bei 10 Torr unverändertes *tert.-Butyl-hydroperoxyd* abdestilliert; der Rückstand wurde i. Hochvak. destilliert. Man erhielt beim Sdp._{0,001} 60–70° 3.4 g Destillat, das nach dem Ergebnis der jodometrischen Bestimmung 72% XIII enthält. Zur

¹¹⁾ S. M. McELVAIN und J. T. VENERABLE, J. Amer. chem. Soc. 72, 1661 [1950].

*) Jodometrisch in Eisessig bestimmt.

Analyse wurde nochmals destilliert, wobei etwa die Hälfte als Vorlauf abgetrennt wurde und 1.5 g eines 90-proz. Peroxyds erhalten wurden, n_D^{20} 1.501.

$C_{13}H_{18}O_4$ (238.3) Ber. C 65.52 H 7.61 akt. O 6.71 Gef. C 65.93 H 7.46 akt. O 6.00

Perorthobenzoesäure-OO-cumyl-äthylester (IX)

a) *Durch Umesterung*: 0.01 g *p*-Toluolsulfonsäure wurden in 2.0 g *Orthobenzoesäuremethyl-äthylester* gelöst. Man gab 1.6 g *Cumol-hydroperoxyd**) zu und erhitzte 2 Stdn. auf 70°. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit Petroläther und schüttelte dreimal mit je 10 ccm 30-proz. Natronlauge aus, um unverändertes *Cumol-hydroperoxyd* abzutrennen. Man trocknete mit Kaliumcarbonat und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Der kristalline Rückstand wurde auf Ton gelegt. Ausb. 2.43 g *IX* vom Schmp. 68–73°, entspr. 73% d. Th. Durch Umkristallisieren aus Methanol stieg der Schmp. auf 75–76°. Das Präparat begann sich nach etwa einer Woche zu zersetzen.

$C_{18}H_{20}O_4$ (300.3) Ber. C 71.99 H 6.71 akt. O 5.33 Gef. C 71.84 H 6.34 akt. O 5.25

b) *Aus 2-Phenyl-1.3-dioxolenium-fluoroborat (VIII)*: 50 ccm trockenes Benzol wurden mit 2.5 ccm 4 *n* Natriummethylat vermischt. Die Emulsion wurde auf Zusatz von 1.5 g *Cumol-hydroperoxyd* klar. Man engte i. Vak. auf das halbe Vol. ein. Unter Rühren, Eiskühlung und gutem Feuchtigkeitsausschluß gab man portionsweise insgesamt 2.3 g *VIII**) zu. Man ließ 2 Stdn. bei 0° stehen, filtrierte, nahm nach Entfernen des Benzols i. Vak. mit Petroläther auf und arbeitete weiter nach den Angaben von Versuch a). Man erhielt 0.3 g (10% d. Th.) *Perorthobenzoesäure-OO-cumyl-äthylester (IX)*, Schmp. 70–73°, nach Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 74–76°, Mischprobe mit dem nach Verfahren a) hergestellten Produkt ohne Depression.

Perorthobenzoesäure-O-O-äthylester (I): 8.25 g *VII* (46 mMol) wurden mit 52 ccm einer 3-proz. absol.-ätherischen Lösung von *Wasserstoffperoxyd* versetzt. Man destillierte den Äther auf dem Wasserbad ab und erhitzte den Rückstand 2 Stdn. auf 70°. Dann wurde mit einer Äther/Petroläther-Mischung aufgenommen und zur Entfernung von *Wasserstoffperoxyd* dreimal mit Hydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Man extrahierte das gebildete *I* durch fünfmaliges Ausschütteln mit je 10 ccm 2 *n* NaOH, setzte es aus den vereinigten Extrakten durch Zusatz von 100 ccm kalt gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung in Freiheit und nahm in Äther auf. Nach Trocknen mit Kaliumcarbonat und Entfernen des Äthers i. Vak. kristallisierte der Rückstand in Kältemischung. Man erhielt 3.84 g Kristalle (46% d. Th.) vom Schmp. 37–38°, akt. O ber. 8.78, gef. 8.86. Das Produkt gab keine Schmp.-Depression mit dem bei der Autoxydation von *Benzaldehyd-äthylacetal* isolierten *Hydroperoxyd*¹).

*) Auf keinen Fall darf feste *p*-Toluolsulfonsäure zu unverdünntem *Cumol-hydroperoxyd* gegeben werden, da sonst heftige Zersetzungen eintreten können!