

ALFRED RIECHE und CHRISTIAN BISCHOFF

Alkylperoxyde, XXV¹⁾

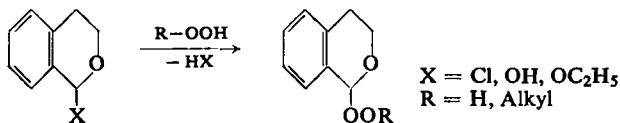
Über die Darstellung von Monoperoxyacetalen

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

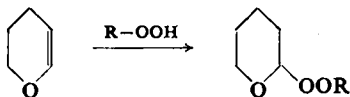
(Eingegangen am 6. März 1961)

Durch Umacetalisierung von Acetalen mit Alkylhydroperoxyden entstehen Monoperoxyacetale (I). Einen Vertreter dieser Verbindungsklasse erhält man ebenfalls durch Umsetzung von Essigsäure-[α -äthoxy-äthyl]-ester mit tert.-Butylhydroperoxyd. Monoperoxyacetale werden auch durch Methylierung von α -Hydroxy-dialkylperoxyden und α -Hydroperoxy-dialkyläthern (Ätherhydroperoxyden) mit Diazomethan in Cyclohexan erhalten.

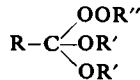
Für die Bildung von Peroxyacetalen sind bisher nur wenige Beispiele bekannt. So erhielten A. RIECHE und E. SCHMITZ²⁾ durch nucleophile Austauschreaktion im Falle des Isochromans peroxyacetalartige Verbindungen:



Durch Anlagerung von Alkylhydroperoxyden an cyclische Vinyläther erhielten J. RIGAUDY und G. IZORET³⁾ ebenfalls cyclische Peroxyacetale:



Da noch keine allgemeingültige Darstellungsmethode für die Verbindungsklasse der Monoperoxyacetale bestand, gingen wir zum Zwecke einer breiten Erschließung dieses Gebietes von einer Reaktion aus, die man bei Acetalen seit langem kennt, nämlich die Umacetalisierung, bei der ein Alkohol durch einen anderen ausgetauscht wird. Der Austausch einer Alkoxy- gegen eine Alkylperoxygruppe war von A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. BEYER⁴⁾ an Orthoestern beobachtet worden. Es bildeten sich Perorthoester der nebenstehenden Konstitution.



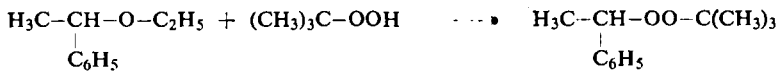
¹⁾ XXIV. Mitteil.: A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. GRÜNDEMANN, Chem. Ber. 93, 2443 [1960].

²⁾ Chem. Ber. 90, 1225 [1957].

³⁾ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 236, 2086 [1953].

⁴⁾ Chem. Ber. 91, 1942 [1958]; siehe auch A. RIECHE, Angew. Chem. 73, 57 [1961].

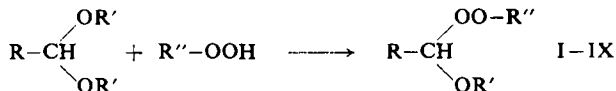
Während diese Reaktion bei Orthoestern allgemein anwendbar ist, gelang A. G. DAVIES und R. FELD⁵⁾ ein derartiger Austausch gegen eine Peroxygruppe in der Reihe der Äther nur in einigen Fällen, z. B.:



Hier ist durch das Vorliegen einer Benzyläther-Gruppierung die Alkoxygruppe besonders aktiviert.

Das unterschiedliche Reaktionsvermögen der Äther und Orthoester ist dadurch bedingt, daß die Reaktion bei Orthoestern über ein besonders energiearmes, mesomeriestabilisiertes Carbenium-Kation verläuft. Es erschien uns auch aus diesem Grunde interessant, die Umacetalisierung von Acetalen mit Alkylhydroperoxyden zu untersuchen, da Acetale eine Zwischenstellung zwischen Orthoestern und Äthern einnehmen.

Wir ließen daher auf Acetale Alkylhydroperoxyde einwirken und konnten einen glatten Austausch einer Alkoxygruppe gegen eine Alkylperoxygruppe unter Bildung der Peroxyacetale I—IX erzielen:



	R	R'	R''		R	R'	R''
I	H ₃ C-[CH ₂] ₂	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ ·C(CH ₃) ₂	VI	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₃ C
II	C ₆ H ₄ ·NO ₂	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	VII	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₁₁
III	H ₃ C-[CH ₂] ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ ·C(CH ₃) ₂	VIII	CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₃ C
IV	H ₃ C-[CH ₂] ₅	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₃ C	IX	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇
V	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₃ C				

Es ist bei dieser Umsetzung notwendig, längere Zeit zu erhitzen, wobei die Reaktionstemperatur derart zu wählen ist, daß bei genügend großer Reaktionsgeschwindigkeit keine Zersetzung der an dieser Reaktion beteiligten Peroxyde eintritt. Im Gegensatz zu R. HÜTTEL und H. ROSS⁶⁾, die 50° als noch vertretbare Reaktionstemperatur bei der Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Wasserstoffperoxyd ansahen, erhitzen wir unsere Reaktionsansätze, die äquimolare Mengen an Acetal und Alkylhydroperoxyd enthielten, 8—15 Std. auf eine Badtemperatur von 70—80°. Gegen die Gefahr einer Explosion schützten wir uns durch Schutzscheiben aus Plexiglas.

Die bei dieser Reaktion entstehenden Peroxyacetale sind angenehm riechende Flüssigkeiten, die sich bei nicht zu großem Molekulargewicht im Vakuum unzersetzt destillieren lassen. Auch bei der Destillation gingen wir mit der Badtemperatur nicht wesentlich über 80° hinaus.

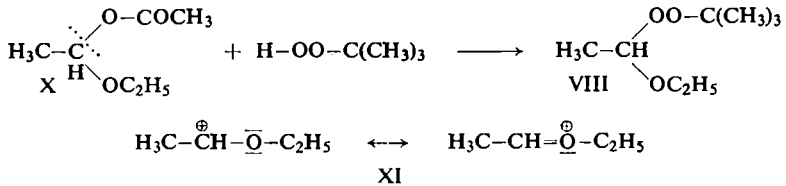
Gegen Alkali sind die Peroxyacetale beständig, in saurer Lösung tritt mit Wasser Spaltung in die Ausgangskomponenten ein. In diesem Verhalten gleichen die Peroxyacetale den gewöhnlichen Acetalen. Die Peroxyacetale sind nicht besonders explosiv.

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1956, 4669.

⁶⁾ Chem. Ber. 89, 2644 [1956].

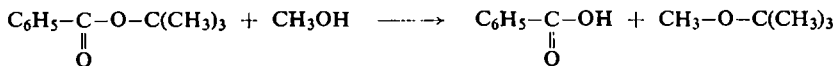
Beim Erhitzen einer kleinen Menge im Reagenzglas über freier Flamme tritt lediglich Verpuffung ein.

Bei der Umsetzung des Essigsäure- $[\alpha$ -äthoxy-äthyl]-esters (X) mit tert.-Butylhydroperoxyd wird nicht die Äthoxygruppe, sondern der Essigsäurerest gegen die tert.-Butylperoxygruppe ausgetauscht, und es entsteht ebenfalls ein Peroxyacetal (VIII).



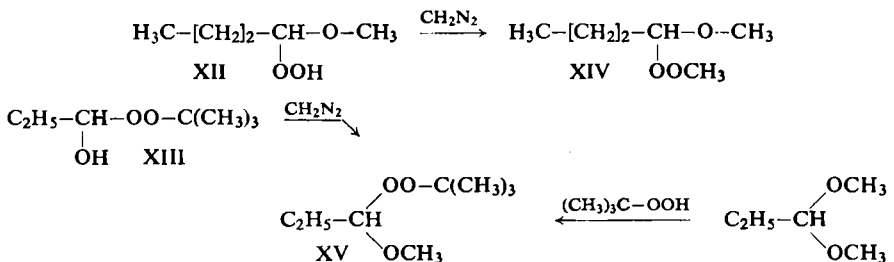
Da diese Reaktion über ein mesomeriestabilisiertes Carbenium-Kation (XI) verläuft, ist es verständlich, daß der stärker saure Essigsäurerest abgespalten wird. Hierbei handelt es sich offensichtlich um einen der wenigen Fälle einer alkylierenden Spaltung, die gewöhnlich nur bei Estern starker Säuren (z. B. Dimethylsulfat) stattfindet, bei der die Alkyl-Sauerstoff-Bindung gespalten wird (bei X durch punktierte Linie angedeutet).

Wie S. COHEN und A. SCHNEIDER⁷⁾ sowie V. R. STIMSON⁸⁾ fanden, verläuft die Alkoholyse einiger tert.-Butylester aromatischer Carbonsäuren mit Methanol ebenfalls unter alkylierender Spaltung:



In diesem Falle findet infolge der relativen Beständigkeit des tert.-Butyl-Kations alkylierende Spaltung statt, und es tritt keine unter acylierender Spaltung verlaufende Umesterung ein. Es ist daher verständlich, wenn bei Vorliegen des mesomeriestabilisierten Kations (XI) die alkylierende Spaltung besonders glatt verläuft.

Eine weitere Methode zur Darstellung der Verbindungsklasse der Peroxyacetale besteht in der Methylierung peroxydischer Halbacetale mit Diazomethan. Die wenig bzw. nicht aciden Hydroperoxydialkyläther XII und Hydroxydialkylperoxyde XIII methylierten wir mit Diazomethan in Cyclohexan.



Äther ist als Lösungsmittel nicht geeignet⁹⁾. Die Ausbeute an Peroxyacetal ist bei dieser Darstellungsmethode gering.

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **63**, 3382 [1941].

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] **1955**, 2010.

⁹⁾ H. HOCK und H. KROPF, Chem. Ber. **88**, 1544 [1955].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

Bei den Versuchen setzten wir reine Alkylhydroperoxyde ein. Cumolhydroperoxyd, tert.-Butylhydroperoxyd und n-Propylhydroperoxyd wurden i. Vak. destilliert, Tetralinhydroperoxyd umkristallisiert. Der Peroxydgehalt der Monoperoxyacetale ließ sich jodometrisch nicht vollständig erfassen.

1-Äthoxy-1-cumylperoxy-butan (I): 14.6 g *Butyraldehyd-diäthylacetal* (0.1 Mol) werden mit 17.3 g *Cumolhydroperoxyd* (0.11 Mol) 8 Stdn. auf 80° (Badtemp.) erhitzt. Sodann wird fünfmal mit 2 n NaOH ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumcarbonat getrocknet. Es wird sodann unter 0.02 Torr bis 90° Badtemp. eingengt. I verbleibt als schwach acetalartig riechende, nicht destillierbare Flüssigkeit, die beim Überhitzen verpufft. Ausb. 17.2 g (70% d. Th.). n_D^{20} 1.4822.

$C_{15}H_{24}O_3$ (252.4) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.41 H 9.36

p-Nitrophenyl-methoxy-tert.-butylperoxy-methan (II): 8.9 g *p-Nitrobenzaldehyd-dimethylacetal* (0.05 Mol) werden mit 4.5 g *tert.-Butylhydroperoxyd* (0.05 Mol) 10 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach der wie oben beschriebenen Aufarbeitung wird unter 0.02 Torr bis 65° (Badtemp.) eingengt. Es verbleiben 9 g (78% d. Th.) einer nicht destillierbaren hellgelben, öligen Flüssigkeit, die beim Überhitzen stürmisch verpufft. n_D^{20} 1.5157.

$C_{12}H_{17}NO_5$ (255.3) Ber. C 56.46 H 6.71 N 5.49 Gef. C 56.85 H 6.60 N 5.86

1-Äthoxy-1-cumylperoxy-heptan (III): 6.6 g *Önanthaldehyd-diäthylacetal* (0.035 Mol) werden mit 5.5 g *Cumolhydroperoxyd* (0.035 Mol) 6.5 Stdn. auf 85° (Badtemp.) erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wird unter 0.03 Torr bis 80° (Badtemp.) eingengt. Es verbleibt eine ölige klare Flüssigkeit. Ausb. 7.3 g (84% d. Th.). n_D^{21} 1.4816.

$C_{18}H_{30}O_3$ (249.5) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.16 H 9.95

1-Äthoxy-1-tert.-butylperoxy-heptan (IV): 10.9 g *Önanthaldehyd-diäthylacetal* (0.06 Mol) werden mit 6.5 g *tert.-Butylhydroperoxyd* (0.07 Mol) 12 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung siedet die Verbindung unter 0.03 Torr bei 45–46.5°. Ausb. 9.2 g (70% d. Th.). n_D^{20} 1.4208.

$C_{13}H_{28}O_3$ (232.4) Ber. C 67.21 H 12.15 Gef. C 67.48 H 11.92

Phenyl-äthoxy-tert.-butylperoxy-methan (V): 13.6 g *Benzaldehyd-diäthylacetal* (0.075 Mol) werden mit 6.75 g *tert.-Butylhydroperoxyd* (0.075 Mol) 8 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach der wie oben angegebenen Aufarbeitung wird i. Vak. bis 80° (Badtemp.) eingengt. Es verbleiben 12.3 g (73% d. Th.) einer farblosen, öligen Flüssigkeit.

$C_{13}H_{20}O_3$ (224.3) Ber. C 69.61 H 8.98 Gef. C 70.53 H 8.17

1-Äthoxy-1-tert.-butylperoxy-propan (VI): 10.7 g *Propionaldehyd-diäthylacetal* (0.08 Mol) werden mit 7.3 g *tert.-Butylhydroperoxyd* (0.08 Mol) 12 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung und Destillation über einer Vigreux-Kolonne siedet VI bei 67°/31 Torr. Ausb. 12.8 g (90% d. Th.). n_D^{20} 1.4029.

$C_9H_{20}O_3$ (176.3) Ber. C 61.31 H 11.43 Gef. C 62.07 H 11.26

1-Äthoxy-1-tetrahydronaphthylperoxy-äthan (VII): 11.8 g *Acetaldehyd-diäthylacetal* (0.1 Mol) werden mit 16.4 g *Tetralinhydroperoxyd* (0.1 Mol) 8 Stdn. auf 80° erhitzt. Es verbleiben 16.8 g (71% d. Th.) eines nicht destillierbaren Öles.

$C_{14}H_{20}O_3$ (236.3) Ber. C 71.16 H 8.53 Gef. C 71.33 H 7.87

*) Auf die im allgemeinen Teil bereits erwähnte Gefährlichkeit dieser Reaktionen sei hier nochmals besonders hingewiesen.

1-Äthoxy-1-tert.-butylperoxy-äthan (VIII): a) 12.5 g *Essigsäure-(α -äthoxy-äthyl)-ester* (0.09 Mol) werden mit 9 g *tert.-Butylhydroperoxyd* (0.1 Mol) 15 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird dreimal mit 2 *n* NaOH ausgeschüttelt und mit Magnesiumcarbonat getrocknet. Man erhält 5 g (30% d. Th.) einer bei 38–40°/11 Torr siedenden Flüssigkeit. n_D^{25} 1.3985.

$C_8H_{18}O_3$ (162.2) Ber. C 59.23 H 11.19 Gef. C 59.10 H 11.53

b) 11.8 g *Acetaldehyd-diäthylacetal* (0.1 Mol) werden mit 9 g *tert.-Butylhydroperoxyd* (0.1 Mol) 16 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach der Aufarbeitung erhält man 3.8 g (23% d. Th.) einer bei 37.5–38.5°/10 Torr siedenden Flüssigkeit. n_D^{25} 1.3985.

1-Äthoxy-1-propylperoxy-propan (IX): 6.6 g *Propionaldehyd-diäthylacetal* (0.05 Mol) werden mit 3.8 g *n-Propylhydroperoxyd* (0.05 Mol) 15 Stdn. auf 80° erhitzt. Man erhält 2.5 g (31% d. Th.) einer bei 51–52°/14 Torr siedenden Flüssigkeit. n_D^{25} 1.3998.

$C_8H_{18}O_3$ (162.2) Ber. C 59.23 H 11.19 Gef. C 59.90 H 10.59

1-Methoxy-1-methylperoxy-butan (XIV): Aus 45 ccm 40-proz. Kalilauge und 15 g Nitrosomethylharnstoff wird bei 0–5° in 280 ccm Cyclohexan eine *Diazomethan*-Lösung hergestellt. Die von der wäbr. Phase abgetrennte und mit Kaliumhydroxyd getrocknete Diazomethanlösung wird mit 8.1 g [*α -Hydroperoxy-butyl*]-methyläther (0.07 Mol) versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch einen Tag bei Raumtemp. stehen. Nach dem Abdestillieren des Cyclohexans siedet die Verbindung bei 42–44°/19 Torr. Ausb. 2.42 g (27% d. Th.). n_D^{25} 1.4045.

$C_6H_{14}O_3$ (134.2) Ber. C 53.70 H 10.51

Gef. C 53.86 H 10.85 Mol-Gew. 135.0, 140.0 (kryoskop.)

1-Methoxy-1-tert.-butylperoxy-propan (XV): a) Aus 35 ccm 40-proz. Natronlauge und 11 g Nitrosomethylharnstoff wird unter Kühlung in 200 ccm Cyclohexan eine *Diazomethan*-Lösung hergestellt. Nach dem Abtrennen der Cyclohexanschicht von der wäbr. Phase wird mit Natriumhydroxyd getrocknet. Es wird vom Natriumhydroxyd dekantiert und zur Diazomethan-Lösung langsam 7.4 g *1-Hydroxy-1-tert.-butylperoxy-propan* (0.05 Mol) zugefügt. Man läßt das Reaktionsgemisch 1 Tag bei Raumtemperatur stehen und fraktioniert. Die Verbindung siedet bei 46–48°/17 Torr. Ausb. 0.9 g (11% d. Th.). n_D^{25} 1.4020.

$C_8H_{18}O_3$ (162.2) Ber. C 59.23 H 11.19 Gef. C 59.35 H 11.21

b) 1.98 g *Propionaldehyd-dimethylacetal* (0.09 Mol) und 2.0 g *tert.-Butylhydroperoxyd* (0.11 Mol) werden 10 Stdn. auf 80° erhitzt. Es wird mit 2 *n* NaOH ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumcarbonat getrocknet. Die Verbindung siedet bei 44°/16 Torr. n_D^{25} 1.4020.