

ALFRED RIECHE und CHRISTIAN BISCHOFF

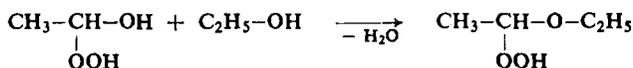
Alkylperoxyde, XXVI¹⁾**Die Umacetalisierung von Acetalen mit Wasserstoffperoxyd, eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von α -Hydroperoxy-dialkyläthern (Ätherhydroperoxyde)**

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

(Eingegangen am 28. März 1961)

Die Darstellung verschiedener aliphatischer Ätherhydroperoxyde wird beschrieben.

Die erstmalige Darstellung des Diäthyläther-hydroperoxyds gelang A. RIECHE und R. MEISTER²⁾ nach der von ihnen entwickelten Phosphorperoxyd-Methode. Sie setzten hierbei Hydroxyäthylhydroperoxyd mit Äthanol um. Unter der Einwirkung des Phosphorperoxyds tritt nach den damaligen Vorstellungen Wasserabspaltung und Verätherung zum Diäthyläther-hydroperoxyd ein. Wir nehmen heute an, daß derartige Reaktionen nach der „Phosphorperoxyd-Methode“ auf dem Gebiete der Peroxyde über Carbenium-Ionen verlaufen, deren Bildung durch den Phosphorsäure-Katalysator begünstigt wird, wobei das Phosphorperoxyd das Reaktionswasser aus dem Gleichgewicht entfernt³⁾.



In neuerer Zeit stellten N. A. MILAS und Mitarbb.⁴⁾ das Diäthyläther-hydroperoxyd durch säurekatalysierte Addition von Wasserstoffperoxyd an Äthylvinyläther her. R. CRIEGEE und H. ZINKE⁵⁾ erhielten bei der Ozonisierung von Buten-(2) in absol. Äthanol ebenfalls Diäthyläther-hydroperoxyd.

In der XXV. Mitteilung¹⁾ haben wir über die Darstellung der Peroxyacetale durch Umacetalisierung von Acetalen mit Alkylhydroperoxyden berichtet. Wir versuchten nun auch die Umsetzung von Acetalen mit Wasserstoffperoxyd. Es müßten hierbei gemäß folgendem Schema Ätherhydroperoxyde (I) entstehen:



Die Frage, ob das Wasserstoffperoxyd und das sich bildende I eine derartige thermische Behandlung vertragen, war a priori nicht zu beantworten, zumal durch die

¹⁾ XXV. Mitteil.: A. RIECHE und CH. BISCHOFF, Chem. Ber. 94, 2457 [1961].

²⁾ Angew. Chem. 49, 101 [1936].

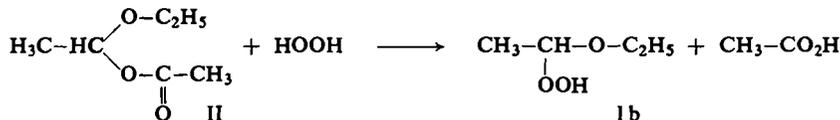
³⁾ A. RIECHE, Angew. Chem. 73, 57 [1961].

⁴⁾ N. A. MILAS, R. L. PEELER und O. L. MAGELI, J. Amer. chem. Soc. 76, 2322 [1954].

⁵⁾ H. ZINKE, Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe 1954.

Untersuchungen von A. RIECHE und R. MEISTER⁶⁾ bekannt war, daß die Ätherhydroperoxyde beim Erhitzen in die hochexplosiven Alkylidenperoxyde übergeführt werden. Wir ließen daher Wasserstoffperoxyd 15 Stdn. bei 80° auf Acetale einwirken. Die Umsetzung mit heißem absol. Wasserstoffperoxyd führte tatsächlich zum Erfolg, und wir erhielten in ungefähr 50-proz. Ausbeute Ätherhydroperoxyde (s. Tabelle). Diese Operation ist nicht ungefährlich und muß unter allen erdenklichen Schutzmaßnahmen erfolgen.

Bei der Umsetzung des Essigsäure-[α -äthoxy-äthylesters] (II) mit absol. Wasserstoffperoxyd entsteht unter Essigsäureabspaltung ebenfalls Diäthyläther-hydroperoxyd (Ib).

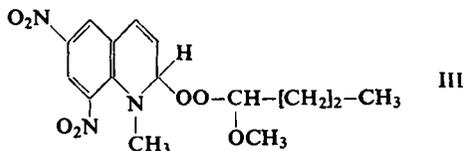


Der Reaktionsverlauf ist analog der bereits in der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ beschriebenen Umsetzung des Essigsäure-äthoxyäthylesters mit tert.-Butylhydroperoxyd.

Durch Umacetalisierung von Acetalen mit Wasserstoffperoxyd hergestellte Ätherhydroperoxyde

	Sdp./Torr	Brechungsindex
Ia $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OOH} \end{array}$	51–52°/11	n_D^{20} 1.4063
Ib $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OOH} \end{array}$	62–64°/14	n_D^{21} 1.4095
Ic $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OOH} \end{array}$	35–36°/0.02	n_D^{21} 1.4158
I d $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}-\text{O}-[\text{CH}_2]_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OOH} \end{array}$	41–42°/0.17	n_D^{23} 1.4185
Ie $\begin{array}{c} \text{CH}_3-[\text{CH}_2]_2-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OOH} \end{array}$	40°/0.015	n_D^{20} 1.4198

Der durch Umacetalisierung dargestellte α -Hydroperoxy-diäthyläther (Ib) erwies sich bei der papierchromatographischen Analyse nach A. RIECHE und M. SCHULZ⁷⁾ identisch mit dem in autoxydiertem Diäthyläther enthaltenen Peroxyd. Von der Verbindung Ie erhielten wir mit 1-Methyl-6.8-dinitro-2-äthoxy-1.2-dihydro-chinolin⁸⁾ ein charakteristisches Peroxyd-Derivat (III).

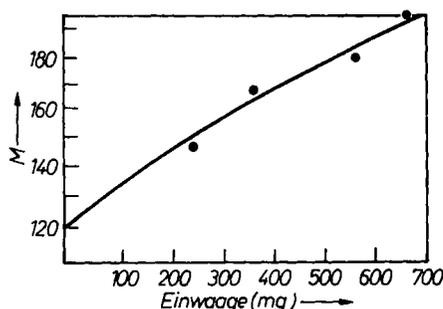


6) Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2335 [1931].

7) Angew. Chem. 70, 694 [1958].

8) A. RIECHE, E. SCHMITZ und P. DIETRICH, Chem. Ber. 92, 2239 [1959].

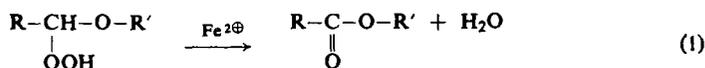
Wie Molekulargewichtsbestimmungen bei verschiedenen Einwaagen von Ätherhydroperoxyd zeigen, liegen die Ätherhydroperoxyde assoziiert vor. Extrapoliert man gegen 0, so erhält man das richtige Molekulargewicht (Abbild.).



Molekulargewichtsbestimmungen des $[\alpha\text{-Hydroperoxy-butyl}]\text{-methyl-äthers (Ie)}$ in Abhängigkeit von der Konzentration (kryoskopisch)

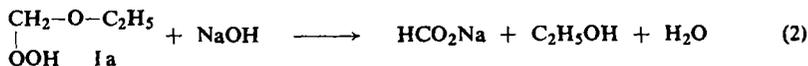
Diese Assoziation kommt auch in den IR-Spektren zum Ausdruck. In konzentrierter Lösung finden wir den für die Wasserstoffbrückenbindung typischen Absorptionsbereich (3300–3400/cm). Erst in verdünnter Lösung erscheint die Hydroxylbande (3540/cm) im Spektrum.

Durch Eisen(II)-sulfat werden die Ätherhydroperoxyde unter Wasserabspaltung in die entsprechenden Ester übergeführt.



Diese Reaktion entspricht der Bildung von Ketonen aus sekundären Alkylhydroperoxyden.

Mit $n/5$ NaOH tritt Spaltung des Ätherhydroperoxyds in Säure und Alkohol ein.



Diese Reaktion läßt sich zur analytischen Charakterisierung des Ätherhydroperoxyds heranziehen, indem man die überschüssige Natronlauge zurücktitriert.

Mit $2n$ NaOH tritt Wasserstoffentwicklung ein. Da pro Mol Ätherhydroperoxyd (Ia) nur $1/17$ Mol Wasserstoff gebildet wird, handelt es sich hierbei um eine Nebenreaktion, deren Verlauf analog der von H. WIELAND und H. WINGLER⁹⁾ untersuchten Umsetzung von Formaldehyd mit Wasserstoffperoxyd und Natronlauge ist. Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd sind ja ebenfalls Bestandteile des Ätherhydroperoxyds (Ia).

Erhitzt man einige Tropfen eines Ätherhydroperoxyds mit starker Flamme, so erfolgt nach wenigen Sekunden unter vollständiger Zertrümmerung des Reagenzglases eine äußerst heftige Explosion. Es bilden sich hierbei zunächst aus den Ätherhydroperoxyden die hochexplosiven polymeren Alkylidenperoxyde¹⁰⁾ (Ätherperoxyde), die dann detonieren. Bei vorsichtigem Erhitzen tritt keine Explosion, sondern lediglich Verpuffung ein.

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 431, 301 [1923].

¹⁰⁾ A. RIECHE und R. MEISTER, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2335 [1931]; 72, 1933 [1939].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur Herstellung des wasserfreien Wasserstoffperoxyds lösten wir ungefähr 60 g 84-proz. Wasserstoffperoxyd in 300 ccm Äther und trockneten über Natriumsulfat unter Zusatz von Magnesiumcarbonat. Nach 2 Tagen wurde abfiltriert und der Wasserstoffperoxyd-Gehalt der wasserfreien ätherischen Lösung jodometrisch bestimmt. Für die Umsetzungen nahmen wir dann jeweils einen aliquoten Teil der äther. Wasserstoffperoxyd-Lösung. Im Verlaufe der Reaktion destillierte der Äther ab, so daß das jeweilige Acetal mit dem absol. Wasserstoffperoxyd reagierte *).

[*Hydroperoxy-methyl*]-äthyl-äther (*Ia*): In einer Destillationsapparatur mit zwischengeschalteter kleiner Kolonne werden 10.5 g *Formaldehyd-diäthylacetal* (0.1 Mol) mit einer Lösung von 3.4 g 100-proz. *Wasserstoffperoxyd* (0.1 Mol) in 45 ccm Äther 15 Stdn. im Wasserbad auf 70° erhitzt. Hierbei destilliert der Äther ab. Nach dem Abkühlen wird der Kolbenrückstand mehrmals mit konz. Ammoniumsulfatlösung ausgeschüttelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Man erhält 3.8 g (41% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit, die bei 51–52°/11 Torr siedet. n_D^{20} 1.4063.

$C_3H_8O_3$ (92.1) Ber. C 39.12 H 8.76 Gef. C 40.50 H 9.63 akt. O 92.6% d. Th.

166.5 mg *Ia* werden in 20 ccm $n/5$ NaOH (158.9 mg NaOH) 1 Stde. erhitzt und die überschüss. Natronlauge nach Zusatz von Phenolphthalein mit $n/10$ H_2SO_4 zurücktitriert.

Ber. 86.59 mg NaOH Gef. 86.96 mg NaOH

Die nach Gl. (2) entstehende Ameisensäure wird als *p*-Bromphenacyl-Derivat charakterisiert. Schmp. 139–140° (Lit.¹¹⁾: 140°). Zur Isolierung der Ameisensäure wird *Ia* mit $n/5$ NaOH erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung über einen sauren Ionenaustauscher geschickt und mit Äther nach KUTSCHER-STEUDEL extrahiert. Nach dem Vertreiben des Äthers siedet die Ameisensäure bei 107°, entspr. einem azeotropen Gemisch mit 22.5% Wasser.

α -*Hydroperoxy-diäthyläther* (*Ib*): α) 23.7 g *Acetaldehyd-diäthylacetal* (0.2 Mol) werden mit einer Lösung von 7 g 100-proz. *Wasserstoffperoxyd* (0.2 Mol) in 92 ccm Äther 14 Stdn. auf 70° (Badtemperatur) erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei *Ia* angegeben. Das Ätherhydroperoxyd siedet bei 62–64°/14 Torr. Ausb. 15 g (71% d. Th.). n_D^{21} 1.4095.

$C_4H_{10}O_3$ (106.1) Ber. C 45.27 H 9.49 Gef. C 45.44 H 9.45 akt. O 92% d. Th.

β) 15 g *Essigsäure-[\alpha*-äthoxy-äthylester] (0.11 Mol) werden mit 4 g 100-proz. *Wasserstoffperoxyd* (0.12 Mol) in äther. Lösung analog der obigen Vorschrift 8 Stdn. auf 65° (Badtemperatur) erhitzt. Nach der wie bei *Ia* angegebenen Aufarbeitung erhält man 4.8 g (41% d. Th.) einer unter 12 Torr bei 58–60° siedenden Flüssigkeit, n_D^{21} 1.4100, akt. O 88.4% d. Th.

[α -*Hydroperoxy-propyl*]-äthyl-äther (*Ic*): 26.5 g *Propionaldehyd-diäthylacetal* (0.2 Mol) werden mit einer Lösung von 6.8 g 100-proz. *Wasserstoffperoxyd* (0.2 Mol) in 90 ccm Äther 14 Stdn. auf 80° (Badtemperatur) erhitzt. Wie bei *Ia* aufgearbeitet, erhält man 12 g (50% d. Th.) einer bei 35–36°/0.02 Torr siedenden Flüssigkeit. n_D^{21} 1.4158.

$C_5H_{12}O_3$ (120.2) Ber. C 49.98 H 10.07 Gef. C 49.38 H 9.77 akt. O 97% d. Th.

[α -*Hydroperoxy-dipropyl*]-äther (*Id*): 32 g *Propionaldehyd-dipropylacetal* (0.2 Mol) werden mit einer Lösung von 7.5 g 100-proz. *Wasserstoffperoxyd* (0.22 Mol) in 100 ccm Äther 14 Stdn.

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

¹¹⁾ Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. 2, S. 492, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1953.

auf 80° (Badtemperatur) erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung siedet das Ätherhydroperoxyd unter 0.17 Torr bei 41–42°. Ausb. 10 g (37% d. Th.). n_D^{20} 1.4185.

$C_6H_{14}O_3$ (134.2) Ber. C 53.71 H 10.52 Gef. C 53.40 H 10.07 akt. O 89% d. Th.

[α -Hydroperoxy-butyl]-methyl-äther (Ie): 12.2 g Butyraldehyd-dimethylacetal (0.104 Mol) werden mit einer Lösung von 4.0 g 100-proz. Wasserstoffperoxyd (0.12 Mol) in 70 ccm Äther 14 Stdn. auf 80° (Badtemperatur) erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 5.2 g (42% d. Th.) einer unter 0.015 Torr bei 40° siedenden Flüssigkeit. n_D^{20} 1.4198.

$C_5H_{12}O_3$ (120.1) Ber. C 49.98 H 10.07 Gef. C 49.86 H 10.39 akt. O 96.2% d. Th.

Die Umsetzung von Ie mit 1-Methyl-6,8-dinitro-2-äthoxy-1,2-dihydro-chinolin nach RIECHE, SCHMITZ und DIETRICH⁸⁾ ergibt in 78-proz. Ausbeute das Peroxyd-Derivat III. Gelbe Kristalle vom Zers.-P. 86–87°.

$C_{15}H_{19}N_3O_7$ (353.3) Ber. C 50.99 H 5.42 Gef. C 51.12 H 5.51

DIETRICH SCHULTE-FROHLINDE UND VICTOR WERNER

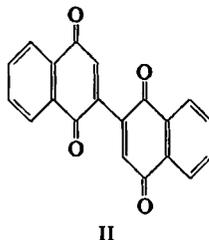
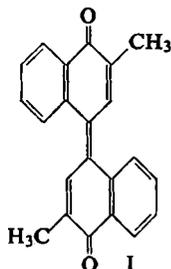
Über die Photochemie von Binaphthyl-(2,2')-dichinon-(1,4; 1',4')

Aus der Strahlenchemischen Laborgruppe des Instituts für Radiochemie,
Kernforschungszentrum Karlsruhe

(Eingegangen am 17. März 1961)

Binaphthyl-(2,2')-dichinon-(1,4; 1',4') (II) lagert sich beim Bestrahlen mit 365-m μ -Licht in 5-Hydroxy-dinaphtho[1.2-b:2'.3'-d']furanichinon-(7.12) (III) um. Die Umlagerung findet nur in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln statt, in hydroxylfreien ist die Substanz photostabil. Es werden die Quantenausbeuten der Umlagerung und der Reaktionsmechanismus diskutiert.

Die Photoreaktion der 4-substituierten Bis-[naphthalin-(2)]-indigoide führt über ein Zwischenprodukt zu substituierten Dinaphtho[1.2-b:2'.3'-d']furanen¹⁾. Durch Messen der Quantenausbeute wurde ein intramolekularer Ablauf der Umlagerung nachgewiesen²⁾. Eine weitere Klärung des Mechanismus gelang bisher nicht. Es erschien deshalb angebracht, bei analog gebauten Verbindungen nach Zusammenhängen zwischen chemischer Struktur und photochemischer Reaktionsfähigkeit zu suchen.



¹⁾ D. SCHULTE-FROHLINDE und F. ERHARDT, Chem. Ber. 93, 2880 [1960].

²⁾ D. SCHULTE-FROHLINDE und L. KLASINC, Chem. Ber. 94, 2382 [1961].