

IR-Spektrum: OH-Frequenzen bei 3380 und 1072/cm (KBr-Preßling).

1.8-Dihydroxy-1.8-di-n-butyl-dicyclopentadien (XXVII): Einer Lösung von 4.4 g *V* in 40 ccm absol. Benzol läßt man 50 ccm einer 1.2 *m* *n*-Butyl-lithium-Lösung zutropfen. Dabei trübt sich die Reaktionslösung und wird gelb. Es wird 2 Stdn. nachgerührt, dann tropfenweise mit Methanol versetzt, um überschüss. Butyl-lithium zu zersetzen, mit $n/_{10}$ H₂SO₄ neutralisiert und dann mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten Ätherauszüge wird der Äther entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Man erhält so eine wachsartige Substanz vom Sdp._{0,1} 115–120°. Ausb. 1.2 g (16% d. Th.).

C₁₈H₂₈O₂ (276.4) Ber. C 78.14 H 10.21 O 11.57 Gef. C 79.13 H 8.96 O 11.65

UV-Spektrum von XXVII: λ_{\max} 245 m μ (log ϵ = 3.91) (in *n*-Hexan).

ERNST SCHMITZ, ALFRED RIECHE und ELFRIEDE BEYER

Perorthosäuren, III¹⁾

Peroxyde aus Ketenacetalen

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

(Eingegangen am 27. April 1961)

Orthoester von Diacylperoxyden entstehen aus Ketenacetalen und Wasserstoffperoxyd, Perorthoester aus Ketenacetalen und Alkylhydroperoxyden.

Vor einigen Jahren haben wir ältere Untersuchungen²⁾ über die Alkylierung des Wasserstoffperoxyds wieder aufgenommen. Während zu diesem Zeitpunkt die Anlagerung des Wasserstoffperoxyds an Aldehyde und Ketone gut untersucht war, war das Tatsachenmaterial über die Alkylierung des Wasserstoffperoxyds noch sehr lückenhaft. Das für die Äthylierung³⁾ und die Methylierung⁴⁾ des Wasserstoffperoxyds entwickelte Verfahren der Umsetzung mit Dialkylsulfaten versagte bereits bei Alkylresten mit mehr als drei C-Atomen. Alkylhydroperoxyde mit größeren primären oder sekundären Alkylresten konnten überhaupt nicht hergestellt werden. Dagegen waren Hydroperoxyde und Dialkylperoxyde mit tertiären Alkylresten durch eine allgemein anwendbare Reaktion zugänglich geworden: Die Reaktion von tertiären Alkoholen mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Schwefelsäure⁴⁾. Schließlich waren noch Triphenylchlormethan⁵⁾ und einige ähnliche Verbindungen mit Wasserstoffperoxyd in Peroxyde übergeführt worden.

¹⁾ Zugleich XXVII. Mitteil. über Alkylperoxyde. Perorthosäuren, II.: A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. BEYER, Chem. Ber. **91**, 1942 [1958]; XXVI. Mitteil. über Alkylperoxyde: A. RIECHE und CH. BISCHOFF, Chem. Ber. **94**, 2722 [1961].

²⁾ A. RIECHE und W. BRUMSHAGEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 951 [1928].

³⁾ A. BAEYER und V. VILLIGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 3387 [1900].

⁴⁾ N. A. MILAS und D. SURGENOR, J. Amer. chem. Soc. **68**, 205 [1946]; R. CRIEGEE und H. DIETRICH, Liebigs Ann. Chem. **560**, 135 [1948].

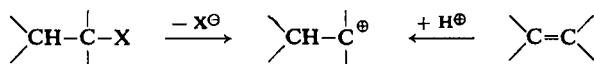
⁵⁾ H. WIELAND und J. MAIER, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1205 [1931].

Bei Betrachtung dieser drei Verbindungsklassen fällt bereits auf, daß es sich ausnahmslos um Verbindungen handelt, die bei Substitutionsreaktionen nach einem S_N1 -Mechanismus reagieren: Die tertiären Alkylreste sind das Schulbeispiel für nucleophile Substitutionsreaktionen erster Ordnung⁶. Auch Triphenylchlormethan und die Mineralsäureester der Alkohole reagieren nach S_N1 ⁷.

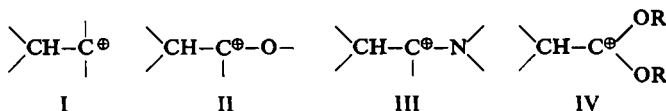
Wir vermuteten hier eine allgemeine Gesetzmäßigkeit und untersuchten daher Verbindungsklassen, die eine leichte Kationbildung voraussehen ließen, auf ihre Eignung zu Peroxydsynthesen. In allen Fällen, in denen die in Betracht kommenden Peroxyde durch Mesomerie stabilisiert waren, ließen sich leicht Peroxyde erhalten⁸. α -Halogenäther, Acetale⁹, Orthoester¹⁰, Methylolamine¹¹, Enamine¹² und Pseudobasen¹³ reagierten mit meist guten Ausbeuten mit Wasserstoffperoxyd beziehungsweise Alkylhydroperoxyden.

Die von uns vermutete Gesetzmäßigkeit bestätigte sich auch bei inzwischen bekanntgewordenen Untersuchungen anderer Arbeitskreise. Bei Umsetzungen von Halogenverbindungen mit Wasserstoffperoxyd beobachteten R. HÜTTEL, H. SCHMID und H. ROSS¹⁴, daß vorzugsweise solche Halogenide, die ihr Halogen nach S_N1 austauschen, mit Wasserstoffperoxyd reagieren. In die gleiche Richtung weisen die Peroxydsynthesen aus Methansulfonsäureestern primärer und sekundärer Alkohole¹⁵.

Bekanntlich läßt sich ein Alkyl-Kation einerseits durch Abspaltung einer funktionellen Gruppe von einem gesättigten C-Atom, andererseits durch Protonanlagerung an eine C-C-Doppelbindung erhalten:



Für die Kationen I-IV ergeben sich damit acht Bildungsmöglichkeiten, die mit einer Ausnahme bereits für Peroxydsynthesen herangezogen wurden^{4,16,9,17,11,12,10}.



Es stand noch die Möglichkeit aus, durch Protonanlagerung an geeignete ungesättigte Verbindungen das Kation IV zu erzeugen und IV als Zwischenstufe einer Peroxydsynthese zu durchlaufen. Verbindungen, die durch Protonanlagerung das Kation IV liefern sollten, sind die *Ketenacetale* (V).

⁶) E. D. HUGHES, J. chem. Soc. [London] 1935, 255.

⁷) CH. K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, S. 341, Cornell University Press, Ithaka, New York 1953.

⁸) Zusammenfassende Darstellung: A. RIECHE, Angew. Chem. 73, 57 [1961].

⁹) A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 90, 1094 [1957].

¹⁰) A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. BEYER, Chem. Ber. 91, 1942 [1958].

¹¹) A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. BEYER, Chem. Ber. 92, 1206 [1959].

¹²) A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. BEYER, Chem. Ber. 92, 1212 [1959].

¹³) A. RIECHE, E. SCHMITZ und P. DIETRICH, Chem. Ber. 92, 2239 [1959].

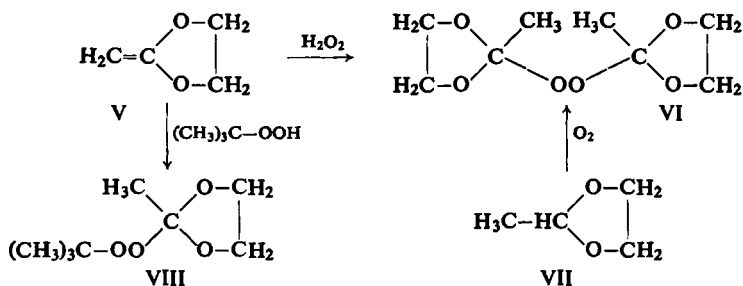
¹⁴) Chem. Ber. 92, 699 [1959].

¹⁵) H. R. WILLIAMS und H. S. MOSHER, J. Amer. chem. Soc. 76, 2984, 2987 [1954].

¹⁶) N. A. MILAS, Amer. Pat. 2 223 807, C. A. 35, 1802⁹ [1941].

¹⁷) N. A. MILAS, R. L. PEELE JR. und O. L. MAGELI, J. Amer. chem. Soc. 76, 2322 [1954].

Die Ketenacetale zeigten ihre bekannte Reaktionsfähigkeit¹⁸⁾ auch bei den Peroxyd-synthesen. Sowohl Wasserstoffperoxyd als auch Alkylhydroperoxyde wurden schon bei 0° leicht addiert. Wasserstoffperoxyd vereinigte sich mit Keten-äthylenacetal (V) zu einer kristallinen Verbindung.



Die Komponenten hatten sich im Verhältnis 1:2 addiert; dem Additionsprodukt mußte daher die Struktur VI zukommen.

VI war in der Literatur bereits beschrieben. CRIGEE, TANNENBERGER und LEDERER¹⁹⁾ hatten bei der Autoxydation des Acetaldehyd-äthylenacetals (VII) in geringer Menge ein Peroxyd isoliert, dem sie Struktur VI zuschrieben. Vermutlich hatte sich ein zunächst gebildetes Acetal-hydroperoxyd (VIII, H statt tert.-But.) unter H₂O₂-Abspaltung zu VI dimerisiert. Unser synthetisches Peroxyd VI erwies sich als identisch mit dem Autoxydationsprodukt von VII.

Anlagerung von tert.-Butylhydroperoxyd an Keten-äthylenacetal (V) führte zum Perorthoester VIII. VIII bildete sich ebenso wie weitere Vertreter der gleichen Verbindungsklasse (Tab.) beim Vermischen eiskalter ätherischer Lösungen der Komponenten.

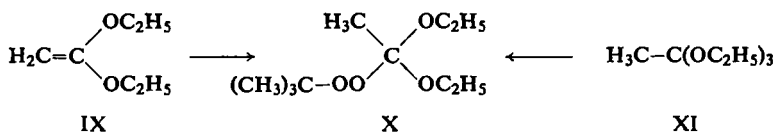
Weitere Anlagerungen von Alkylhydroperoxyden an Ketenacetale

Ketenacetal	Alkylhydroperoxyd	Ausbeute an Perorthoester
Keten-diäthylacetal	Trityl-hydroperoxyd	69 % d. Th.
Keten-diäthylacetal	tert.-Butylhydroperoxyd	49 % d. Th.
Keten-diäthylacetal	Isochromanyl-(1)-hydroperoxyd	75 % d. Th.
Keten-äthylenacetal	Trityl-hydroperoxyd	54 % d. Th.
Phenylketen-diäthylacetal	Trityl-hydroperoxyd	46 % d. Th.

Um kristalline Perorthoester zu erhalten, haben wir mit Trityl-hydroperoxyd gearbeitet. Auch Isochromanyl-(1)-hydroperoxyd, ein cyclisches Ätherhydroperoxyd⁹⁾, wird addiert. Das Additionsprodukt von tert.-Butylhydroperoxyd an Keten-diäthylacetal (IX) war identisch mit einer Verbindung, die wir früher durch Umesterung von Orthoessigsäure-triäthylester (XI) mit tert.-Butylhydroperoxyd erhalten hatten (X)¹⁰⁾.

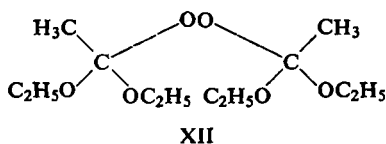
¹⁸⁾ S. M. McELVAIN, Chem. Reviews 45, 453 [1949].

¹⁹⁾ R. TANNENBERGER, Dissertat. Karlsruhe 1944; M. LEDERER, Diplomarb. Karlsruhe 1950, R. CRIGEE in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VIII, S. 23, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1952.

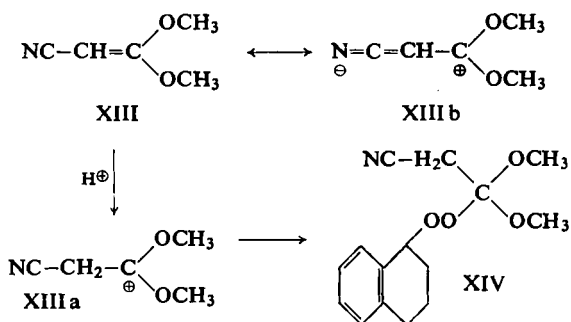


Bei der jodometrischen Bestimmung des aktiven Sauerstoffs erhielten wir bei den Orthoestern des Trityl-hydroperoxyds zunächst erheblich zu niedrige Werte. Es zeigte sich, daß durch Säurezersetzung des Trityl-hydroperoxyds (Criegee-Spaltung) aktiver Sauerstoff der Bestimmung entzogen wurde: Perorthoessigsäure-*OO*-trityl-*O,O*-diäthylester (X, Trityl statt tert.-But.) gab beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und Kaliumjodid überhaupt keine Jodausscheidung, in heißer 2*n* H₂SO₄ etwa 60%, in Propanol-(2)/Eisessig in der Hitze²⁰⁾ 78%, dagegen in Propanol-(2)/Eisessig in der Kälte 94% der berechneten Jodausscheidung.

Keten-diäthylacetal (IX) und Wasserstoffperoxyd reagierten zu einer bei tiefer Temperatur kristallinen Verbindung (XII), die als Orthoester des Diacetylperoxyds aufgefaßt werden kann.



Wir untersuchten schließlich noch Cyanketen-dimethylacetal (XIII), dessen geringe Reaktionsfreudigkeit gegenüber Alkoholen bereits bekannt war²¹⁾. XIII reagierte auch mit Alkylhydroperoxyden erst bei Gegenwart von Mineralsäure. Mit Tetralinhydroperoxyd entstand der Perorthoester XIV.



Die geringe Reaktionsfähigkeit von XIII ist folgendermaßen zu deuten: Zwar ist das durch Protonanlagerung an XIII zu formulierende Kation XIII a dem entsprechenden Kation IV aus einem unsubstituierten Ketenacetal energetisch gleichwertig. Die durch Protonanlagerung entstandene CH₂-Gruppe blockiert die gegenseitige Beeinflussung des Kations und der Cyangruppe. Dagegen besteht bei der Ausgangs-Verbindung XIII eine Mesomeriestabilisierung durch die Cyangruppe, die in der Grenzform XIII b eine negative Ladung übernimmt. Diese Mesomerieenergie ist nun

²⁰⁾ V. R. KOKATNUR und M. JELLING, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1432 [1941].

²¹⁾ S. M. McELVAIN und M. J. SCHRÖDER, J. Amer. chem. Soc. **71**, 47 [1949].

bei der Anlagerung eines Protons zusätzlich aufzubringen. Erst ein größeres Angebot an Protonen (Säurezusatz) läßt daher die Addition einer Hydroxylverbindung mit ausreichender Geschwindigkeit ablaufen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bis-[2-methyl-1,3-dioxolanyl-(2)]-peroxyd (VI): 5.7 g frisch dest. *Keten-äthylenacetal*²²⁾ in 10 ccm absol. Äther versetzte man unter Rühren und Eiskühlung mit 5 ccm einer fünfmolaren Lösung von *Wasserstoffperoxyd* in Äther. Man ließ über Nacht im Eisschrank stehen. Nach Verdünnen mit Äther schüttelte man mehrmals mit eiskalter verd. Natronlauge aus und trocknete mit Kaliumcarbonat. Nach Entfernen des Äthers i. Vak. hinterblieben 1.8 g kristallines *Peroxyd VI*, entspr. 26% d. Th., Schmp. 66–70° (Lit.¹⁹⁾: 68–69°.

$C_8H_{14}O_6$ (206.2) Ber. akt. O 7.77 Gef. akt. O 7.70

a.a'.a'-Tetraäthoxy-diäthylperoxyd (XII): Nach der gleichen Arbeitsweise wurden aus 1.4 g *Keten-diäthylacetal*²³⁾ 1.2 g (75% d. Th.) *Tetraäthoxy-diäthylperoxyd (XII)* erhalten. Nach Verdünnen mit wenig Petroläther und starkem Abkühlen kristallisierte das *Peroxyd*. Schmp. –7 bis –6°.

$C_{12}H_{26}O_6$ (266.3) Ber. C 54.12 H 9.84 akt. O 6.02

Gef. C 54.52 H 10.30 akt. O 5.90 Mol.-Gew. 263 (kryoskop. in Benzol)

Perorthoessigsäure-OO-trityl-diäthylester: Absol.-ätherische Lösungen von 1.16 g *Keten-diäthylacetal* und 2.76 g *Trityl-hydroperoxyd*⁵¹⁾ wurden bei 0° vermischt und über Nacht im Kühlschränk aufbewahrt. Dann wurde der Äther entfernt und der Rückstand mit Petroläther verrieben. Nach Animpfen schieden sich 0.3 g *Trityl-carbinol* ab. Man filtrierte ab, entfernte den Petroläther i. Vak. und kühlte den Rückstand mit Methanol/Trockeneis. Dabei schieden sich 2.7 g *Peroxyd* kristallin ab (69% d. Th.). Schmp. 49–51° (aus Petroläther).

$C_{25}H_{28}O_4$ (392.5) Ber. C 76.50 H 7.19 akt. O 4.08

Gef. C 76.53 H 7.24 akt. O 3.84 Mol.-Gew. 373 (kryoskop. in Benzol)

Perorthoessigsäure-OO-isochromanyl-(1)-diäthylester: 1.66 g *Isochromanyl-(1)-hydroperoxyd*⁹⁾ und 1.16 g *Keten-diäthylacetal* in je 5 ccm absol. Äther wurden vereinigt und über Nacht bei 0° aufbewahrt. Nach Entfernen des Äthers wurde mit Petroläther aufgenommen und zweimal mit 2*n* NaOH ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Kaliumcarbonat verdunstete man den Petroläther und erhielt aus dem Rückstand 2.1 g krist. *Peroxyd* (75% d. Th.). Schmp. 49° (aus Petroläther).

$C_{15}H_{22}O_5$ (282.3) Ber. C 63.81 H 7.86 akt. O 5.76

Gef. C 63.78 H 8.22 akt. O 5.77 Mol.-Gew. 273

Perorthoessigsäure-OO-tert.-butyl-diäthylester (X): 2.3 g *Keten-diäthylacetal* und 1.8 g *tert.-Butyl-hydroperoxyd* wurden in äther. Lösung unter Kühlen vereinigt. Nach 12stdg. Aufbewahren bei 0° erhielt man durch Destillation 2.0 g (49% d. Th.) *Perorthoester X*. Sdp.₄ 47°, n_D^{20} 1.406 (Lit.¹⁰⁾; Sdp._{0.5} 29–31°, n_D^{20} 1.408). Akt. O ber. 7.75, gef. 7.67.

Analog den vorstehenden Versuchen wurde *Keten-äthylenacetal* mit *Trityl-hydroperoxyd* und mit *tert.-Butyl-hydroperoxyd* umgesetzt.

Perorthoessigsäure-OO-trityl-äthylenester, Ausb. 54% d. Th., Schmp. 139–140° (aus Äther).

$C_{23}H_{22}O_4$ (362.4) Ber. C 76.23 H 6.13 akt. O 4.42

Gef. C 76.06 H 5.97 akt. O 4.25 Mol.-Gew. 344

²²⁾ S. M. McELVAIN und M. J. CURRY, J. Amer. chem. Soc. 70, 3781 [1948].

²³⁾ Org. Syntheses 23, 45 [1943].

Perorthoessigsäure-OO-tert.-butyl-äthylenester, Ausb. 24% d. Th., Sdp.₁₂ 68–69°, n_D^{20} 1.4206.

$C_8H_{16}O_4$ (176.2) Ber. C 54.52 H 9.15 akt. O 9.09 Gef. C 54.81 H 9.38 akt. O 8.82

Perortho-phenylessigsäure-OO-trityl-diäthylester: 1.9 g *Phenylketen-diäthylacetal* und 2.76 g *Trityl-hydroperoxyd* wurden in äther. Lösung vereinigt und 4 Stdn. bei 0° aufbewahrt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Anreiben mit Petroläther kristallisierten zunächst 0.15 g *Tritylcarbinol* und nach deren Abtrennung 1.9 g (46% d. Th.) *Perorthoester*. Schmp. nach Umkristallisieren aus Petroläther 72–73°.

$C_{31}H_{32}O_4$ (468.6) Ber. C 79.45 H 6.89 akt. O 3.42 Gef. C 79.81 H 6.59 akt. O 3.23

Perortho-cyanessigsäure-OO-tetralyl-(1)-dimethylester (XIV): 1.1 g *Cyanketen-dimethylacetal*²¹⁾ in 10 ccm absol. Äther wurde mit 1.6 g *Tetralin-hydroperoxyd* versetzt. Man gab einen Tropfen konz. Salzsäure zu und ließ 2 Stdn. unter Eiskühlung stehen. Beim Reiben erfolgte Kristallisation. Man erhielt 1.0 g (37% d. Th.) *Perorthoester* vom Schmp. 87°. Umkristallisiert wurde aus Äther.

$C_{15}H_{19}NO_4$ (277.3) Ber. C 64.97 H 6.91 N 5.06 akt. O 5.78

Gef. C 65.32 H 6.86 N 5.28 akt. O 5.67 Mol.-Gew. 265

ALFRED RIECHE, ERNST SCHMITZ, WOLFGANG SCHADE und
ELFRIEDE BEYER

Autoxydation und Bromierung der Benzylidenverbindungen des *cis*- und *trans*-Cyclohexandiols-(1.2). Sterischer Verlauf von Ringöffnungen¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu
Berlin, Berlin-Adlershof, und dem Institut für Technische Chemie der Universität Jena

(Eingegangen am 27. April 1961)

Die Benzylidenverbindungen des *cis*- und des *trans*-Cyclohexandiols-(1.2) sind stark autoxydabel. Die Acetalhydroperoxyde werden isoliert. Sie gehen bei der Reduktion über unbeständige Orthosäurederivate in die Benzoylverbindungen der Diole über, wobei deren Konfigurationen erhalten bleiben. Dagegen entsteht aus der Benzylidenverbindung des *cis*-Diols durch Bromierung die Benzoylverbindung des *trans*-Bromhydrins.

In früheren Mitteilungen²⁾ haben wir eine Reihe von Umlagerungen beschrieben, in deren Verlauf Halogenwanderung unter gleichzeitiger Ausbildung einer Carbonylfunktion eintritt. Beispielsweise lagerten sich cyclische α -Halogenäther in halogenierte Aldehyde um (I \longrightarrow II).

¹⁾ Perorthosäuren, IV; XXVIII. Mitteil. über Alkylperoxyde. Perorthosäuren, III, XXVII. Mitteil. über Alkylperoxyde: E. SCHMITZ, A. RIECHE und E. BEYER, Chem. Ber. 94, 2921 [1961], vorstehend.

²⁾ a) A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 89, 1254 [1956]; b) E. SCHMITZ, ebenda 91, 1133 [1958]; c) A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. BEYER, ebenda 91, 1935 [1958].