

ROLAND HECHT und CHRISTOPH RÜCHARDT

Darstellung von Percarbonsäure-tert.-butylestern über Carbonsäure-imidazole

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 9. November 1962)

Aus *N.N'*-Thionyl- bzw. *N.N'*-Carbonyl-di-imidazol, Carbonsäuren und tert.-Butylhydroperoxyd wurden Percarbonsäure-tert.-butylester in 50–80% Ausbeute dargestellt. Dies ist die erste Synthese von Perestern, welche die Stufe der Carbonsäure-halogenide umgeht.

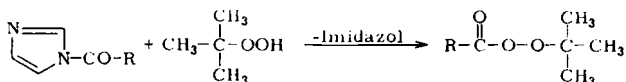
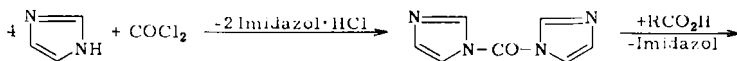
Die Chemie organischer Perester wurde in jüngster Zeit eingehend bearbeitet¹⁾. Zur Darstellung der Perester stehen mehrere Verfahren zur Verfügung: A. v. BAEYER bediente sich der Umsetzung von Säurechloriden mit Barium-alkylhydroperoxyden²⁾; ein Patent beschreibt die Synthese aus Ketenen und Alkylhydroperoxyden³⁾. Ferner dienten die Schotten-Baumann-Reaktion⁴⁾ und die Umsetzung von Säurechloriden mit Hydroperoxyden in Gegenwart von Pyridin mit⁵⁾ oder ohne⁶⁾ Lösungsmittel zur Peresterbereitung. Die Reinigung der oft nicht-kristallinen, thermisch labilen Verbindungen ist häufig nur durch Chromatographie möglich. Die Verwendung reiner Säurechloride ist daher unerlässlich.

Da Säurechloride gelegentlich nur schwierig in guten Ausbeuten rein zu erhalten sind, erschien eine Synthese von Perestern direkt aus den Carbonsäuren wünschenswert. Die Darstellung von β -[*o*-Methoxy-phenyl]-isovaleriansäurechlorid lieferte z. B. stets ein Produkt⁷⁾, das durch 4.4-Dimethyl-3.4-dihydro-cumarin⁸⁾ verunreinigt war; β -[Anthranyl-(9)]-propionsäurechlorid ließ sich mittels Thionylchlorids bzw. Oxalylchlorids nur nach umständlicher Reinigung in schlechter Ausbeute darstellen; auch die Bereitung des kristallinen Benz-norcaradien-carbonsäurechlorids⁹⁾ begegnete unerwarteten Schwierigkeiten.

Versuche, die Perester mittels Carbodiimiden nach einer von E. SCHMIDT und R. SCHNEGG angegebenen Veresterungsmethode¹⁰⁾ zu gewinnen, brachten nicht das

- 1) Letzte Lit.-Stellen: P. D. BARTLETT und H. SAKURAI, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3269 [1962]; J. K. KOCHI, ebenda **84**, 2785 [1962]; W. G. BENTRUDE und J. C. MARTIN, ebenda **84**, 1561 [1962]; R. E. PINCOCK, ebenda **84**, 312 [1962]; C. RÜCHARDT und H. SCHWARZER, *Angew. Chem.* **74**, 251 [1962]; C. RÜCHARDT und R. HECHT, *Tetrahedron Letters* [London], **21**, 957, 961 [1962].
- 2) A. v. BAEYER und V. VILLIGER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **34**, 738 [1901].
- 3) N. V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ, *Dtsch. Bundes-Pat.* 835 140; C. **1953**, 3002.
- 4) N. A. MILAS und G. M. SURGENOR, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 642 [1946]; A. T. BLOMQUIST und I. A. BERSTEIN, ebenda **73**, 5546 [1951]; A. G. DAVIS und K. J. HUNTER, *J. chem. Soc.* [London] **1953**, 1808.
- 5) P. D. BARTLETT und R. R. HIATT, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1398 [1958].
- 6) R. CRIEGEE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **77**, 22 [1944].
- 7) C. RÜCHARDT und S. EICHLER, *Chem. Ber.* **95**, 1921 [1962].
- 8) J. COLONGE und R. CHAMBAND, *Bull. Soc. chim. France* **1953**, 573.
- 9) R. HUISGEN und G. JUPPE, *Chem. Ber.* **94**, 2332 [1961].
- 10) FARBENFABRIKEN BAYER (E. SCHMIDT und R. SCHNEGG), *Dtsch. Bundes-Pat.* 825 684; C. A. **49**, 3258 [1955].

gewünschte Ergebnis. Mehr Erfolg versprach die H. A. STAABSche Estersynthese über Azolide¹¹⁾, die kürzlich auch zur Synthese von Diacylperoxyden Verwendung fand¹¹⁾. Mit dieser Methode wurden tert.-Butyl-perester von 11 Carbonsäuren in guten Ausbeuten dargestellt.



Die schon bekannten Verbindungen wurden durch Vergleich ihrer physikalischen Daten, alle neu dargestellten durch das IR-Spektrum und C,H-Analyse charakterisiert.

VERSUCHE MIT *N,N'*-THIONYL-DI-IMIDAZOL¹²⁾

Auf Grund seiner einfachen Darstellung und der gegenüber *N,N'*-Carbonyl-diimidazol erhöhten Reaktivität wählten wir zunächst *N,N'*-Thionyl-diimidazol als Ausgangsverbindung zur Darstellung der Carbonsäure-imidazolide. Unter vielfach variierten Versuchsbedingungen, jedoch immer ohne Isolierung der Zwischenstufen, wurden tert.-Butyl-perester in Reinausbeuten von 50–60% erhalten (s. Tab. 1).

Tab. 1. Darstellung von Perestern über *N,N'*-Thionyl-diimidazol

Carbonsäure	Ausb. in %
Benzoessäure	62
<i>p</i> -Chlor-benzoessäure	57–58
<i>p</i> -Nitro-benzoessäure	50–60
β -Phenyl-isovaleriansäure	55

Die Umsetzungen sind offensichtlich von Nebenreaktionen begleitet, deren eine durch anwesendes Schwefeldioxyd verursacht sein dürfte. Beim Zutropfen des tert.-Butylhydroperoxyds zur Imidazolidlösung in Tetrahydrofuran fiel jeweils ein farbloser, wasserlöslicher Niederschlag aus, der in Benzol auch in der Hitze unlöslich war und aus Äthanol umkristallisiert werden konnte (Schmp. 78–80°). Die Elementaranalyse zeigte die Anwesenheit von Stickstoff und Schwefel (als Sulfat), aber nicht die von Chlor an. Das IR-Spektrum war dem des Imidazoliumchlorids¹³⁾ sehr ähnlich; eine zusätzliche starke Bande bei 1105/cm kann der Schwingung des Sulfations zugeordnet werden¹⁴⁾. Die Bildung von Sulfat erklärt sich aus der Reaktion von tert.-Butylhydroperoxyd mit Schwefeldioxyd¹⁵⁾, das bei der Umsetzung der Carbonsäuren mit *N,N'*-Thionyl-diimidazol frei wird und aus Tetrahydrofuran nur langsam entweicht. Verwendung von Methylenechlorid als Lösungsmittel, aus dem Schwefeldioxyd rasch entweicht, erwies sich als ungünstig, da den Perestern dann eine durch Chroma-

¹¹⁾ H. A. STAAB, Angew. Chem. **71**, 194 [1959]; Übersicht: H. A. STAAB, Angew. Chem. **74**, 407 [1962].

¹²⁾ H. A. STAAB und K. WENDEL, Angew. Chem. **73**, 26 [1961].

¹³⁾ W. OTTING, Chem. Ber. **89**, 2887 [1956].

¹⁴⁾ F. A. MILLER und C. H. WILKINS, Analytic. Chem. **24**, 1253 [1952].

¹⁵⁾ M. ANBAR, H. HEFTER und M. L. KREMER, Chem. and Ind. **1962**, 1055.

tographie nicht entfernbare Verunreinigung anhaftete. Auch ein Überschuß an Hydroperoxyd verbesserte die Ausbeute nicht.

Der Versuch, den Maleinsäure-di-perester über das Diimidazolid der Maleinsäure darzustellen, scheiterte, da die Säure über ihr Monoimidazolid rasch das Anhydrid bildete^{12,16,*}).

VERSUCHE MIT *N,N'*-CARBONYL-DI-IMIDAZOL¹¹⁾

Beim Übergang zu *N,N'*-Carbonyl-di-imidazol erhöhte sich die Reinausbeute an Perestern auf 60–80% (s. Tab. 2); eine Isolierung der Zwischenprodukte unterblieb. Die Anwendung der von STAAB gefundenen basischen Katalyse der Veresterung¹⁷⁾ – in unserem Fall durch Imidazol-natrium – führte zu keiner Verbesserung.

In mehrfachen Versuchen, den von PINCOCK kürzlich dargestellten, besonders stabilen Perameisensäure-tert.-butylester¹⁾ über Formyl-imidazol¹⁸⁾ zu erhalten, wurde zwar ein Produkt isoliert, das die charakteristische Peresterbande bei 1780/cm besaß; es wurde jedoch keine befriedigende Reinigungsmethode gefunden.

Tab. 2. Darstellung von Perestern über *N,N'*-Carbonyl-di-imidazol

Carbonsäure	Ausb. in %
<i>p</i> -Brom-benzoesäure	67
β -Phenyl-isovaleriansäure	64
β -[<i>o</i> -Methoxy-phenyl]-isovaleriansäure	68
β -Phenyl-buttersäure	64
Phenyl-pivalinsäure	69
β,β -Triphenyl-propionsäure	80
Benznorradien-carbonsäure	80
β -[Anthranyl-(9)]-propionsäure	68

Herrn Prof. Dr. R. HUISGEN danken wir für die freundliche Förderung unserer Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

tert.-Butylhydroperoxyd (75-proz., Elektrochemische Werke München) wurde bei 30 bis 10 Torr durch azeotrope Destillation mit Benzol unter Verwendung eines Wasserabscheiders getrocknet und durch Fraktionierung in einer 30-cm-Füllkörperkolonne gereinigt. Sdp.₉ 25.8–26.2° (Lit.⁵⁾: 20.0–20.5°/5 Torr; n_D^{20} 1.3999 (Lit.^{18a)}: 1.4008). Die Verbindung war gemäß jodometrischer Titration 98.1% rein.

Sämtliche Carbonsäuren (s. Tab. 3) waren durch Kristallisation gereinigte analysenreine Proben.

tert.-Butyl-perester über N,N'-Thionyl-di-imidazol: Zu einer Lösung von 4.1 g (60 mMol) schmelzpunkt reinem *Imidazol* in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran ließ man unter Feuchtigkeitsausschluß 1.1 ccm (1.8 g, 15 mMol) frisch dest. *Thionylchlorid* zutropfen. Nach etwa 15 Min. wurde das ausgefallene Imidazoliumchlorid durch eine Glasfritte mit Stickstoffdruck abfiltriert. Der klaren Lösung ließ man innerhalb 15 Min. 15 mMol *Carbonsäure* in 30–50 ccm Tetrahydrofuran zutropfen. Nach 1stdg. Rühren führte man langsam bei 5–10° 3.0 ccm

*) *Ann. b. d. Korr.*: Auch das Imidazolid des sauren Maleinsäure-mono-tert.-butylperesters reagierte ausschließlich zum Anhydrid.

¹⁶⁾ H. A. STAAB, *Angew. Chem.* **73**, 148 [1961].

¹⁷⁾ H. A. STAAB, W. ROHR und A. MANNSCHRECK, *Angew. Chem.* **73**, 143 [1961]; H. A. STAAB und A. MANNSCHRECK, *Chem. Ber.* **95**, 1284 [1962].

¹⁸⁾ H. A. STAAB, M. LÜCKING und F. H. DÜRR, *Chem. Ber.* **95**, 1275 [1962]; H. A. STAAB und B. POLENSKI, *Liebigs Ann. Chem.* **655**, 95 [1962].

^{18a)} S.-O. LAWESSON und N. C. YANG, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4230 [1959].

(2.7 g, 30 mMol) *tert.*-Butylhydroperoxyd in 15 ccm Tetrahydrofuran in die Imidazolidlösung ein. Man rührte eine weitere Stunde, nahm den vom Lösungsmittel i. Vak. befreiten Rückstand mit Wasser und Petroläther auf und zog die wäßrige Phase nochmals mit Petroläther aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonat neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und in einer 10 cm langen, mit Aluminiumoxyd (neutral nach BROCKMANN) gefüllten Chromatographiesäule von restlichem Hydroperoxyd befreit. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (zum Schluß bei 10^{-2} Torr) waren die Proben im allgemeinen analysenrein. Feste Perester wurden aus Petroläther (40–60°) umgelöst. In Petroläther schwerlösliche Perester chromatographierte man in benzolischer Lösung. Die Ausbeuten finden sich in Tab. 1, die physikalischen Daten in Tab. 3.

Tab. 3. Physikalische Daten und Analysen der Percarbonsäure-*tert.*-butylester

Carbonsäure	n_D^{20} bzw. Schmp.	C=O cm^{-1}	Formel	Mol.-Gew.	C %	H %
Benzoessäure	1.4988 Lit. ⁴⁾ 1.5007	1760				
<i>p</i> -Chlor-benzoessäure	47–48° Lit. ⁴⁾ 49°	1760				
<i>p</i> -Brom-benzoessäure ¹⁹⁾	1.5293	1750	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrO}_3$	273.0	Ber. 48.35 Gef. 48.70	4.79 4.80
<i>p</i> -Nitro-benzoessäure	78–79° Lit. ⁴⁾ 79°	1755				
β -Phenyl-isovaleriansäure ²⁰⁾	1.4932	1770	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$	250.3	Ber. 71.97 Gef. 71.59	8.86 8.89
β -[<i>o</i> -Methoxy-phenyl]-isovaleriansäure ⁷⁾	1.5003	1770	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4$	280.4	Ber. 68.54 Gef. 68.65	8.63 8.69
β -Phenyl-buttersäure ²¹⁾	1.4873	1770	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$	236.3	Ber. 71.16 Gef. 70.83	8.53 8.56
Phenyl-pivalinsäure ²²⁾	1.4874	1767	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$	250.3	Ber. 71.97 Gef. 72.36	8.86 8.87
β , β , β -Triphenylpropionsäure ²³⁾	92–94°	1785	$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_3$	374.5	Ber. 80.14 Gef. 80.47	7.00 7.06
Benzenorcaradien-carbonsäure ^{9,24)}	73–74°	1756	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$	218.3	Ber. 74.41 Gef. 74.66	7.02 6.98
β -[Anthranil-(9)]-propionsäure ²⁵⁾	61°	1765	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3$	322.5	Ber. 78.22 Gef. 78.52	6.89 6.82

tert.-Butylperester über *N,N'*-Carbonyl-diimidazol: Zu einer auf 0–5° gekühlten, kräftig gerührten Lösung von 4.0 g (59 mMol) Imidazol in 50 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran fügte man 1.0 ccm kondensiertes Phosgen in einem Guß zu. Nach 15 Min. wurde das ausgefallene Imidazoliumchlorid durch eine Fritte abfiltriert. In die klare Lösung gab man auf einmal 15 mMol der Carbonsäure, in wenig Tetrahydrofuran gelöst; nach Beendigung der CO_2 -Entwicklung rührte man noch 30 Min. Bisweilen fiel an dieser Stelle ein Teil des Imidazolid aus. Anschließend ließ man aus einer Pipette 2.5 ccm (25 mMol) *tert.*-Butylhydroperoxyd zutropfen und rührte noch 1–2 Stdn. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie oben. Die Ausbeuten finden sich in Tab. 2, die physikalischen Daten der Perester in Tab. 3.

¹⁹⁾ W. KERN und R. SCHULZ, Makromolekulare Chem. **13**, 210 [1954], beschrieben diesen Perester bereits ohne experimentelle Angaben.

²⁰⁾ C. RÜCHARDT und H. TRAUTWEIN, Chem. Ber. **95**, 1197 [1962].

²¹⁾ G. BADDELEY und W. PICKLES, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2855.

²²⁾ A. HALLER und E. BAUER, Ann. Chimie [9] **1**, 5 [1914].

²³⁾ C. MOUREU, C. DUFFRAISE und P. M. DEAU, Bull. Soc. chim. France [4] **43**, 1367 [1928].

²⁴⁾ Herrn cand. chem. H. SCHWARZER danken wir für die Bereitung dieses Peresters.

²⁵⁾ G. H. DAUB und W. C. DOYLE, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4449 [1952].