

ALFRED RIECHE und MANFRED SCHULZ

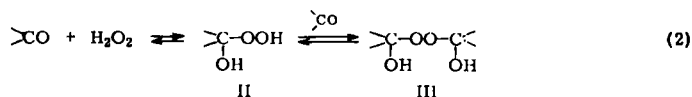
Alkylperoxyde, XXXIV¹⁾Peroxyde des *o*-Phthaldialdehyds²⁾

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

(Eingegangen am 28. August 1963)

Bei der Umsetzung des *o*-Phthaldialdehyds mit Alkylhydroperoxyden entstehen 1.3-Diperoxy-phthalane. Mit Wasserstoffperoxyd bildet sich ein cyclisches Peroxyd mit Sechsringsstruktur. Die Hydroxylgruppen in dieser Verbindung können gegen Alkoxy- oder Alkylperoxy-Gruppen ausgetauscht werden. Durch Ozonisation von Naphthalin in Methanol und anschließende Hydrierung des gebildeten 3-Hydroxy-6-methoxy-4.5-benzo-1.2-dioxens kann *o*-Phthaldialdehyd hergestellt werden.

Aus Carbonyl-Verbindungen und Alkylhydroperoxyden entstehen α -Hydroxy-dialkylperoxyde (I) (Gl. 1), mit Wasserstoffperoxyd α -Hydroxy-alkylhydroperoxyde (II) und α,α' -Dihydroxy-dialkylperoxyde (III) (Gl. 2)³⁾.



Die sich in den Gl. (1) und (2) in Gegenwart von Mineralsäuren einstellenden Gleichgewichte liegen weitgehend auf der rechten Seite. Die Peroxyde I–III sind bei niederen aliphatischen Aldehyden meist wenig stabile Substanzen. In wäßrigem Medium erleiden sie leicht eine Rückspaltung in die Ausgangsstoffe.

Über analoge Umsetzungen mit *o*-Phthaldialdehyd (IV) liegen bisher keine Untersuchungen vor. Wir erwarteten, daß IV bei Reaktionen entsprechend den Gl. (1) bzw. (2) besonders stabile Peroxyde unter Beteiligung beider Aldehyd-Gruppen liefert, was sich im Experiment bestätigte.

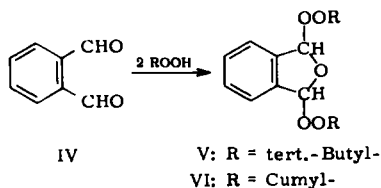
o-Phthaldialdehyd (IV) geht, in wasserfreiem Medium mit Alkylhydroperoxyden vermischt, nach vorsichtigem Zusatz einer Spur Mineralsäure in stabile Peroxyde über. Diese enthalten keine freie Carbonylgruppe (IR-Spektrum), jodometrisch sind zwei Peroxygruppen nachzuweisen; es sind 1.3-Diperoxy-phthalane (V–VI) entstanden^{*)}.

^{*)} Die Autoxydation von Phthalan und seinen Derivaten führt nur zu Mono-peroxy-Verbindungen; s. A. RIECHE und M. SCHULZ, Liebigs Ann. Chem. **653**, 32 [1962].

¹⁾ XXXIII. Mitteil.: A. RIECHE und CH. BISCHOFF, Chem. Ber. **96**, 2607 [1963].

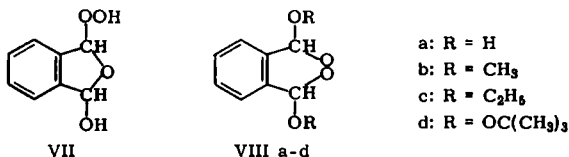
²⁾ A. RIECHE und M. SCHULZ, Vortrag Chemiedoz.-Tagung, Halle 1959, Ref. Angew. Chem. **71**, 577 [1959]; Dtsch. Bundes-Pat. 1 124961, C. A. **57**, 7232i [1962]; Dtsch. Wirtsch.-Pat. 21 654, C. A. **57**, 3363f [1962].

³⁾ Zusammenfassung s. A. RIECHE, Angew. Chem. **70**, 251 [1958].



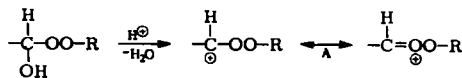
Die Umsetzungen verlaufen analog der Acetalisierung von IV mit Alkoholen, wobei 1.3-Dialkoxy-phthalane entstehen⁴⁾.

IV reagiert mit Wasserstoffperoxyd anders als mit Alkylhydroperoxyden. Aus einer Lösung von IV in ätherischem Wasserstoffperoxyd fällt nach Zutropfen ätherischer Salzsäure nach wenigen Minuten ein kristallines Peroxyd aus. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt Hydroxylbanden bei 3200–3500 und 1030–1080/cm; die für aromatische Aldehyde charakteristische Carbonylbande bei 1695–1715/cm fehlt. Jodometrisch wird nur eine Peroxy-Gruppe gefunden.



Die Frage, ob das kristalline Reaktionsprodukt aus IV mit Wasserstoffperoxyd die Struktur VII oder VIIIa besitzt, konnte zu Gunsten des Sechsring-Peroxydes 3,6-Dihydroxy-4,5-benzo-1,2-dioxen (VIIIa) entschieden werden^{*)}.

Das Peroxyd VIIIa tauscht beim Behandeln mit Methanol in Gegenwart von wenig Mineralsäure die Hydroxylgruppen gegen Methoxyl aus (VIII b). Der erstaunlich leichte Austausch der in Nachbarstellung zur Peroxygruppe befindlichen Hydroxylgruppen im VIIIa dürfte über ein intermediär entstehendes mesomeriestabilisiertes Carbonium-Ion A erfolgen⁵⁾.



Bei der Bildung von VIII b aus VIIIa mußte, da diese Reaktion sicher stufenweise erfolgt, die Zwischenstufe eines Peroxydes mit *einer* Methoxy-Gruppe (IX) durchlaufen werden.

IX wurde im Reaktionsgemisch von VIIIa und Methanol dünnschichtchromatographisch nachgewiesen. Die Identifizierung des Zwischenproduktes IX gelang durch

*) Aus *o*-Diacetyl-benzol und Wasserstoffperoxyd entsteht kein Sechsringperoxyd, sondern ein Phthalan-bis-hydroperoxyd vom Typ V mit R = H. D. SEEBACH, Chem. Ber. **96**, 2712 [1963].

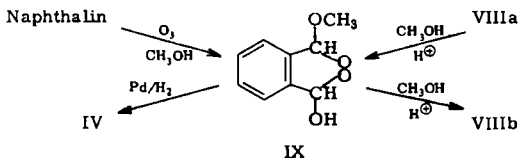
4) a) M. R. FOVELL und D. R. REXFORD, J. org. Chemistry **18**, 812 [1953].

b) F. WEYGAND, K. VOGELBACH und K. ZIMMERMANN, Chem. Ber. **80**, 391 [1947].

c) E. SCHMITZ, Chem. Ber. **91**, 410 [1958].

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

Vergleich mit dem von P. S. BAILEY und F. J. GARCIA-SHARP⁶⁾ durch Ozonisation von Naphthalin in Methanol dargestellten kristallinen IX, das wie VIIIa ebenfalls leicht mit Methanol zu VIIIb reagiert.



Mit Äthanol wurde aus VIIIa das Peroxyd VIIIc erhalten. Mit tert.-Butylhydroperoxyd wurde VIIIa in die 3,6-Bis-tert.-butylperoxy-Verbindung VIII d übergeführt.

Die Dünnschichtchromatographie war für diese Untersuchungen ein wertvolles Hilfsmittel⁷⁾. Peroxydische Zwischenstufen konnten damit leicht nachgewiesen werden. Die Methode erlaubte auch eine schnelle Kontrolle der Einheitlichkeit isolierter Peroxyde.

Die Peroxyde VIIIa–c und IX lassen sich durch Hydrierung in *o*-Phthaldialdehyd überführen. Damit ist eine Methode gegeben, diesen sonst nicht leicht zugänglichen Aldehyd^{4b)} durch Ozonisation von Naphthalin über das Peroxyd IX zu gewinnen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Dünnschichtchromatographie von Peroxyden

Die qualitative Auftrennung erhaltener Peroxyd-Gemische erfolgte durch Dünnschichtchromatographie. Die Trennungen erfolgen auf Kieselgel G nach STAHL^{*)} mit der mobilen Phase Benzol/Aceton (1 : 1). Zur Sichtbarmachung der Peroxydflecke wurden die Platten erst mit einer essigsäuren wäßrigen Lösung von Kaliumjodid bei Raumtemperatur besprüht. Dabei wurden Hydroperoxyde und leicht hydrolysierbare Peroxyde sichtbar. Dialkylperoxyde und schwer hydrolysierbare Peroxyde konnten dann durch anschließendes Besprühen mit konz. Salzsäure (eventuell ist ein kurzes Erwärmen im Trockenschrank auf 80–100° notwendig) erfaßt werden. Die Identifizierung der Peroxyde erfolgt durch Mitlaufen reiner Testsubstanzen. Anschließendes Besprühen der entwickelten Dünnschichtplatten mit saurer, alkoholischer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung ließ Verbindungen mit Carbonylgruppen erkennen.

1,3-Bis-tert.-butylperoxy-phthalan (V): Eine Mischung von 0,5 g *o*-Phthaldialdehyd, 2 ccm *tert.*-Butylhydroperoxyd und 2,5 ccm absol. Äther wird vorsichtig unter Eiskühlung mit ca. 0,5 ccm 2*n* absol. äther. HCl versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt, anschließend werden der Äther und das überschüss. *tert.*-Butylhydroperoxyd i. Vak. abgezogen. Man erhält als Rückstand 900 mg (81,4% d. Th.) einer kristallinen Substanz, die aus Petroläther bei 52–54° schmilzt.

C₁₆H₂₄O₅ (296,4) Ber. C 64,93 H 8,10 akt.O 21,6 Gef. C 64,68 H 8,34 akt.O⁸⁾ 22,1

1,3-Bis-cumylperoxy-phthalan (VI): In die Lösung von 0,5 g *o*-Phthaldialdehyd in 2 ccm Cumolhydroperoxyd gibt man unter Eiskühlung 0,3 ccm 2*n* absol. äther. HCl. Nach wenigen Minuten tritt eine Trübung auf. Der Kolben wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt,

*) Handelsprodukt E. MERCK AG, Darmstadt.

6) J. org. Chemistry 22, 1008 [1957].

7) M. SCHULZ, H. SEEBOTH und W. WIEKER, Z. Chem. 2, 279 [1962].

8) Nach der Methode von A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 90, 1082 [1957].

anschließend wird der Ansatz erst mit 25 ccm Petroläther versetzt und dann wiederholt mit 30-proz. Natronlauge zur Beseitigung nichtumgesetzten Hydroperoxyds geschüttelt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Es hinterbleiben 1.52 g (57% d. Th.) eines kristallinen Produktes vom Schmp. 80–87°. Aus Methanol/Wasser Schmp. 83–84°.

$C_{26}H_{28}O_5$ (420.3) Ber. C 74.28 H 6.67 akt. O 15.2 Gef. C 74.37 H 6.91 akt. O⁸⁾ 15.3

3.6-Dihydroxy-4.5-benzo-1.2-dioxen (VIIIa): 3 g *o*-Phthaldialdehyd werden in 25 ccm 5-proz. äther. H_2O_2 -Lösung*) gelöst. Die schwach gelb gefärbte Lösung wird unter Kühlung (Eis/Kochsalz) mit 1 ccm absol. äther. Salzsäure versetzt. Nach kurzer Zeit, besonders nach dem Anreiben, scheiden sich aus der durch den Säurezusatz farblos gewordenen Lösung Kristalle aus. Nach Aufbewahren im Kühlschrank werden 2.70 g (71.8% d. Th.) einer Substanz vom Schmp. 119–122° erhalten. Aus Essigester/Cyclohexan Schmp. 127–128°.

$C_8H_8O_4$ (168.1) Ber. C 57.14 H 4.76 akt. O 18.9 Gef. C 57.03 H 5.07 akt. O⁸⁾ 18.1
Mol.-Gew. 174 (kryoskop. in Dioxan)

3.6-Dimethoxy-4.5-benzo-1.2-dioxen (VIIIb)

a) 200 mg *VIIIa* werden, in 3 ccm *Methanol* gelöst, unter Kühlung (Leitungswasser) mit 6 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Man hält 15 Min. bei Raumtemperatur, kühlt sodann auf 10°, wobei bereits die Auskristallisation einer Substanz beginnt, die nach weiterem Kühlen abgesaugt wird. Ausb. 160 mg (72.9% d. Th.) *VIIIb* vom Schmp. 81–87°, aus Cyclohexan Schmp. 102–105°. Dünnschichtchromatographie: einheitl. Peroxyd.

$C_{10}H_{12}O_4$ (196.2) Ber. C 61.21 H 6.17 OCH_3 31.64 Gef. C 61.41 H 5.98 OCH_3 29.19

b) 250 mg *IX* (Ozonisierungsprodukt) werden nach der Arbeitsweise von a) mit *Methanol* zu 230 mg *VIIIb* umgesetzt. Der Misch-Schmp. mit dem aus *VIIIa* erhaltenen Produkt ist ohne Depression; das chromatographische Verhalten ist gleich.

o-Phthaldialdehyd (*IV*): 590 mg *IX* werden, in 50 ccm Essigester gelöst, in Gegenwart von 500 mg teilvergiftetem Pd-Katalysator nach LINDLAR⁹⁾ bei Raumtemperatur hydriert. Nach Aufnahme von 58.3 ccm *Wasserstoff* (ber. 73.4 ccm) wird die Hydrierung abgebrochen, der Katalysator durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel i. Vak. bei 20–30° abgezogen. Das zurückbleibende, schwach gelb gefärbte Öl wird mit insgesamt 15 ccm (3 × 5 ccm) Benzin versetzt und dann die Mischung zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen tritt Kristallisation ein: 240 mg (55.3% d. Th.) *o*-Phthaldialdehyd (*IV*) mit Schmp. 49–52° (Lit.¹⁰⁾: 56°).

3.6-Diäthoxy-4.5-benzo-1.2-dioxen (VIIIc): 1 g *VIIIa* wird, in 20 ccm Äthanol gelöst, unter Kühlung (Eis) mit 6 Tropfen 70-proz. Perchlorsäure versetzt. Nach Aufbewahren über Nacht im Kühlschrank wird das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Beim Auftreten von Kristallen wird das Einengen abgebrochen und der Rückstand 3 mal mit je 15 ccm Benzin geschüttelt. Als Rückstand der vereinigten Benzinphasen hinterbleiben nach dem Abziehen des Lösungsmittels 800 mg (59.8% d. Th.) *VIIIc*, die auf Ton getrocknet und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert werden. Schmp. 94–97° (ab 74° Kristallumwandlung). Einheitl. Peroxyd (Dünnschichtchromatogramm).

$C_{12}H_{16}O_4$ (224.2) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.47, 63.81 H 7.99, 7.49

Mikrohydrierung: Mit Pt/C in Eisessig wird die ber. H_2 -Menge aufgenommen; es entsteht *o*-Phthaldialdehyd (Dünnschichtchromatogramm).

*) Hergestellt durch vorsichtiges Vermischen von 84-proz. Wasserstoffperoxyd der Firma Elektrochemische Werke München AG, Höllriegelskreuth, mit absol. Äther und anschließende Trocknung der Lösung mittels Natriumsulfat.

9) H. LINDLAR, *Helv. chim. Acta* 35, 450 [1952].

10) *Org. Syntheses* 34, 82 [1954].

3.6-Bis-tert.-butylperoxy-4.5-benzo-1.2-dioxen (VIII d): 2 g *VIII a* werden in dem Gemisch von 6 g *tert.-Butylhydroperoxyd* und 15 ccm Dioxan unter Kühlung (Eis) gelöst und die Lösung unter weiterer Kühlung (Eis/Kochsalz) mit 10 Tropfen 70-proz. Perchlorsäure versetzt. Das Gemisch wird 3 Stdn. auf 30° gehalten und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Nach Versetzen mit ca. 50 ccm Äther wird erst mit Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser geschüttelt. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wird der Äther i. Vak. abgezogen und der verbleibende Sirup zur Beseitigung unumgesetzten Hydroperoxyds 5 Stdn. i. Hochvak. auf 40° erwärmt. Der viskose Rückstand wird mit Cyclohexan wiederholt ausgeschüttelt; aus den vereinigten Cyclohexanextrakten hinterbleibt nach dem Abziehen des Lösungsmittels ein Produkt, das erst nach längerem Aufbewahren im Kühlschrank kristallisiert. Einheitl. Peroxyd (Dünnschichtchromatogramm). Schmp. 103—105.5° (Benzin).

$C_{16}H_{24}O_6$ (312.4) Ber. C 61.52 H 7.75 Gef. C 61.23 H 7.84

Der Peroxydsauerstoff von VIII b—d und IX läßt sich nach jodometrischen Verfahren nicht quantitativ erfassen.
