

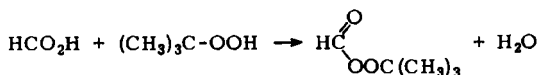
CHRISTOPH RÜCHARDT und ROLAND HECHT

Notiz zur Darstellung von tert.-Butyl-performiat

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 1. Juni 1964)

tert.-Butyl-performiat ist als thermisch stabilster organischer Perester¹⁾ von besonderem Interesse, seine Darstellung ist jedoch umständlich. R. E. PINCOCK bereitete es erstmals aus Formylfluorid und tert.-Butyl-hydroperoxyd¹⁾ und später aus dem gemischten Anhydrid der Ameisensäure und Essigsäure²⁾, das aus Ameisensäure und Keten zugänglich ist. Die Darstellung aus Formylimidazol und Hydroperoxyd ließ sich nicht präparativ auswerten³⁾.

In Analogie zur Gewinnung von Perameisensäure aus Ameisensäure und H₂O₂⁴⁾ — wobei man allerdings nur eine gewisse Gleichgewichtskonzentration der Persäure erhält — gelang es uns, deren tert.-Butylperester aus Ameisensäure und tert.-Butyl-hydroperoxyd sehr einfach in guten Ausbeuten und in größerem Maßstab darzustellen⁵⁾.



Ohne Lösungsmittel waren aus 2 Mol 98-proz. Ameisensäure und 1 Mol tert.-Butyl-hydroperoxyd nach fünf Tagen bei 20° 50% des Peresters isolierbar. Die Ausbeute ließ sich durch Auskreisen des Reaktionswassers am Wasserabscheider mit tiefsiedendem Petroläther auf 75% steigern. Zur Vermeidung des induzierten Zerfalls^{1,2)} wurden der Reaktionslösung kleine Mengen *p*-tert.-Butyl-phenol zugesetzt.

Diese Darstellungsweise von Perestern aus Carbonsäure und Hydroperoxyden ist auf andere Hydroperoxyde, nicht aber auf andere Carbonsäuren in präparativ nutzbringendem Maßstab übertragbar.

Experimentelles

a) 44.6 g tert.-Butyl-hydroperoxyd und 48.8 g Ameisensäure (98–100-proz.) wurden unter Zusatz von 200 mg *p*-tert.-Butyl-phenol 5 Tage bei Raumtemperatur im Dunkeln unter Feuchtigkeitsschluß aufbewahrt. Nach Zusatz von 100 ccm Wasser perforierte man 4 Stdn. mit 120 ccm Petroläther (Sdp. 40°). Nach Entfernen des über Magnesiumsulfat getrockneten Lösungsmittels destillierten 37 g tert.-Butyl-performiat mit n_D^{20} 1.3980 (Lit.²⁾: 1.3973) und 97.6% Gehalt an Aktivsauerstoff bei 42°/24 Torr (Lit.²⁾: 41–42°/22 Torr). Ausb. 63% d. Th.

b) 268 g tert.-Butyl-hydroperoxyd und 275 g Ameisensäure (98–100-proz.) wurden mit 1 g *p*-tert.-Butyl-phenol in 300 ccm Petroläther (Sdp. 40°) 12 Stdn. in einer Apparatur zum kontinuierlichen Abscheiden von Wasser zu gelindem Sieden erwärmt (Badtemp. 50–55°). Es schied sich dabei 104 ccm wäbr. Phase ab. Nach Zusatz von 200 ccm Wasser wurde das Reaktionsgemisch mit 300 ccm Petroläther (Sdp. 40°), dem erneut 1 g *p*-tert.-Butyl-phenol zugesetzt worden war, perforiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie unter a). Die Ausb. an tert.-Butyl-performiat angegebener Reinheit betrug 261 g (74.3%).

Professor Dr. R. HUISGEN danken wir für die freundliche Förderung unserer Arbeit; Dr. W. EDL und den ELEKTROCHEMISCHEN WERKEN MÜNCHEN-HÖLLRIEGELSKREUTH gilt unser Dank für die Hilfe bei der Ausarbeitung der besten Reaktionsbedingungen.

¹⁾ R. E. PINCOCK, J. Amer. chem. Soc. **84**, 312 [1962].

²⁾ R. E. PINCOCK, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1820 [1964].

³⁾ R. HECHT und C. RÜCHARDT, Chem. Ber. **96**, 1281 [1963].

⁴⁾ J. ENGLISH und J. D. GREGORY, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2120 [1947].

⁵⁾ Dtsch. Bundes-Pat. angemeldet.