

Christoph Rüchardt und Hans Schwarzer

Organische Peroxyde, V¹⁾

Ionische Perester-Fragmentierungen unter Einwirkung von Säure^{2,3)}

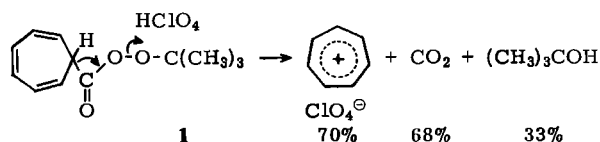
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 14. Dezember 1965)

Eine ionische Fragmentierung von Percarbonsäure-tert.-butylestern in CO₂, tert.-Butylalkohol und Carbonium-Ionen gelingt mit Perchlorsäure nur, wenn sehr stabile Carbonium-Ionen mit positivem pK_{R+} entstehen können.

Eine ionische Fragmentierung konnte bei Perester-*Thermolysen* bisher nicht nachgewiesen werden^{1,4,5)}. Unter Säureeinwirkung gelingt die Reaktion jedoch in einigen Fällen³⁾.

Die Darstellung des Cycloheptatrien-(2.4.6)-percarbonsäure-(1)-tert.-butylesters (1) aus dem Säurechlorid mit Pyridin und tert.-Butylhydroperoxyd in Petroläther bei -40° gelang erst⁵⁾, als man lokalen Überschuß an Säure vermied. Andernfalls isolierte man in unterschiedlicher Ausbeute lediglich Tropyliumchlorid. Wir nahmen an, daß dieses durch eine säureinduzierte Zersetzung primär gebildeten Peresters 1 entstand und setzten daher den reinen Perester⁵⁾ 1 bei -30° in Acetonitril mit 2 Äquiv. 70-proz. Perchlorsäure um. Es entstanden 68% CO₂, bis zu 70% Tropyliumperchlorat und 33% tert.-Butylalkohol. Ähnliche ionische Fragmentierungen von Cycloheptatrien-Derivaten wurden von *Conrow*⁶⁾ beschrieben.



Auch der 1,2-Dipropyl-cyclopropen-(1)-percarbonsäure-(3)-tert.-butylester (2)¹⁾ ging in Acetanhydrid die gleiche Fragmentierung ein, wie S. 1879 formuliert. In Acetonitril entstanden zwar 66% CO₂ und 11% tert.-Butylalkohol, Dipropyl-cyclopropenium-perchlorat ließ sich jedoch nicht isolieren; vermutlich wurde dieses Salz wegen seiner geringeren Stabilität (pK_{R+} = 2.7)⁷⁾ von anwesendem Acetonitril oder Wasser gebunden.

1) IV. Mitteil.: C. Rüchardt und H. Schwarzer, Chem. Ber. **99**, 1871 (1966), vorstehend.

2) Aus der Dissertat. H. Schwarzer, Univ. München 1964.

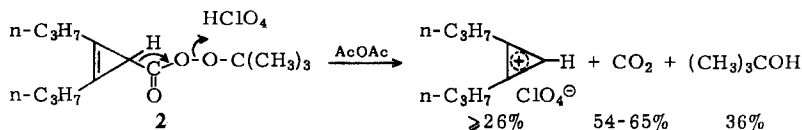
3) Teilweise vorveröffentlicht: C. Rüchardt und H. Schwarzer, Angew. Chem. **74**, 251 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 217 (1962).

4) P. D. Bartlett und C. Rüchardt, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1756 (1960).

5) C. Rüchardt und H. Schwarzer, Chem. Ber. **99**, 1861 (1966).

6) K. Conrow, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5461 (1959).

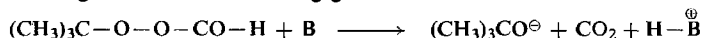
7) R. Breslow, H. Höver und H. W. Chang, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3168 (1962).



Der pK_{R} -Wert des Diphenyl-cyclopropenium-Kations (-0.67^7) reicht zur Auslösung der ionischen Fragmentierung kaum mehr aus. Aus dem 1,2-Diphenyl-cyclopropen-(1)-percarbonsäure-(3)-tert.-butylester (**2**, C_6H_5 statt $\text{n-C}_3\text{H}_7$) entstanden mit 2 Äquiv. 70-proz. Perchlorsäure in Acetonitril bei -30° nur mehr 4–15% CO_2 neben 8% Aceton und 7–10% Säure. Demnach geben nur diejenigen Perester, deren Rest R als Carbonium-Ion extrem stabil ist, unter Säureeinwirkung eine ionische Fragmentierung.

Es nimmt nicht wunder, daß weder der Perameisensäure-tert.-butylester⁸), der *p*-Chlorphenoxy-peressigsäure-tert.-butylester²⁾, der *exo*-Bicyclo[2.2.1]hepten-(1)-percarbonsäure-(5)-tert.-butylester⁹⁾ noch der Diphenyl-peressigsäure-tert.-butylester¹⁰⁾ unter den erwähnten Bedingungen fragmentierten. Man isolierte in teils sehr schlechter Ausbeute Aceton, Methanol und die zugrunde liegende Säure. Es ist anzunehmen, daß ein säurekatalysierter *Criegee*-Zerfall hierfür verantwortlich ist¹¹⁾. Selbst in Acetonitril gelöster Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-peressigsäure-tert.-butylester färbte sich beim Zusatz von Perchlorsäure nur tiefrot, ohne CO_2 abzuspalten. Eine eingehendere Untersuchung dieser säureinduzierten Zersetzungen unterblieb deshalb, Einzelheiten finden sich i. c. 2).

Das Gegenstück, eine basenkatalysierte ionische Perester-Fragmentierung wurde jüngst von *Pincock* untersucht. Der Perameisensäure-tert.-butylester erleidet unter Baseneinwirkung sehr rasch Zersetzung gemäß^{12, 11)}:



Herrn Prof. Dr. R. Huisgen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Max-Buchner-Forschungsstiftung danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

1. Zerfall des Cycloheptatrien-(2.4.6)-percarbonsäure-(1)-tert.-butylesters (**1**)⁵⁾ unter Einwirkung von Perchlorsäure: 1.50 g (7.2 mMol) **1**⁵⁾ wurden bei -30° in einem mit Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und nachgeschalteter Kühlfalle ausgestatteten Dreihalskolben in 20 ccm wasserfreiem Acetonitril gelöst und mit 2 Moläquiv. 70-proz. Perchlorsäure versetzt. Beim 4stdg. Durchleiten von CO_2 -freiem Stickstoff schieden sich in einem an die Kühlfalle angeschlossenen Natronasbest-Rohr 214 mg (4.9 mMol, 68%) CO_2 ab. Anschließend destillierte man das Lösungsmittel mit den flüchtigen Reaktionsprodukten i. Vak. in die auf -78° gekühlte Falle. Laut gaschromatographischer Analyse (6-m-Stahlsäule mit Flexol 8N8 40:100 auf 42–60 mesh Firebrick, Wasserstoff als Trägergas; 62° ; 2.5 at; Standard: Benzol) enthielt das Destillat 175 mg (33%) *tert*-Butylalkohol.

8) R. E. Pincock, J. Amer. chem. Soc. **84**, 312 (1962); C. Rüchardt und R. Hecht, Chem. Ber. **97**, 2716 (1964).

9) P. D. Bartlett und J. M. McBride, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1727 (1965) und dort zitierte Literatur.

10) P. D. Bartlett und R. R. Hiatt, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1398 (1958).

11) Übersicht bei: C. Rüchardt, Fortschr. chem. Forsch., im Druck.

12) R. E. Pincock und T. E. Kiovsky, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2072 (1965) und dort zitierte Literatur.

Zum öligen Rückstand gab man 25 ccm trockenen Essigester, wobei sich 0.98 g (5.1 mMol, 70%) *Tropylumperchlorat* in blaßgelben Nadelchen abschieden. Zur Identifizierung dienten das IR-Spektrum⁶⁾, die explosive Zersetzung im Schmelzpunktsrohr bei 280° und die Fällung mit Natrium-tetraphenylborat in Eisessig¹³⁾.

2. Zerfall des 1.2-Dipropyl-cyclopropen-(1)-percarbonsäure-(3)-tert.-butylesters (2)¹⁾ unter Einwirkung von Perchlorsäure

a) In Acetonitril: 0.99 g (4.1 mMol) 2¹⁾ wurden, wie unter 1. beschrieben, in 20 ccm Acetonitril mit 2 Moläquiv. Perchlorsäure zersetzt, wobei 78 mg (1.8 mMol, 43%) bzw. bei einem zweiten Versuch 129 mg (2.9 mMol, 65%) CO₂ entwickelt wurden. Gaschromatographisch waren 11% tert.-Butylalkohol nachweisbar. Als man zum Rückstand nach Entfernen des Lösungsmittels absol. Äther fügte, fiel kein kristallines Perchlorat an. Nach Waschen und Trocknen des Äthers verdampfte man das Lösungsmittel, und es hinterblieben 620 mg blaßgelbes Öl, dessen IR-Spektrum (Banden bei 2900, 1840, 1680, 1455, 1162 und 1070/cm) dem des Hydrolyseproduktes von Dipropyl-cyclopropeniumsalsen⁷⁾ weitgehend glich.

b) In Acetanhydrid: 0.99 g (4.1 mMol) 2¹⁾ wurden, wie oben beschrieben, mit 2 Moläquiv. Perchlorsäure in 20 ccm Acetanhydrid bei -30° behandelt, wobei sich innerhalb 4 Stdn. 119 mg (2.7 mMol, 66%) CO₂ und 36% tert.-Butylalkohol bildeten. Nach Zufügen von Äther zum öligen Reaktionsrückstand kristallisierten 240 mg Dipropyl-cyclopropeniumperchlorat (26%) mit Schmp. 78—79° (Zers.) (Lit.⁷⁾: 80°). Daneben schied sich ein Öl ab, das vermutlich noch weiteres Perchlorat enthielt.

3. Zerfall des 1.2-Diphenyl-cyclopropen-(1)-percarbonsäure-(3)-tert.-butylesters¹⁾ (2, C₆H₅ statt n-C₃H₇) bei Einwirkung von Perchlorsäure in Acetonitril: Es wurden drei Zersetzungen 0.15 m Lösungen des Peresters bei -30°, wie oben beschrieben, durchgeführt:

g Perester	mg CO ₂	%
1.00	6	4
1.20	23	13
1.23	13	7

Gaschromatographisch war kein tert.-Butylalkohol, aber Aceton in 8-proz. Ausb. nachweisbar. Aus der Reaktionslösung von 1.23 g Perester wurden nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Aufnehmen in Äther 95 mg (10%) 1.2-Diphenyl-cyclopropen-(1)-carbonsäure-(3) mit Schmp. 200—201° (Zers.) (Lit.¹⁴⁾: 209—211°, Zers.) durch Ausziehen mit verd. Natronlauge und Ansäuern isoliert.

4. Bis-[p-methoxy-phenyl]-peressigsäure-tert.-butylester: 5.30 g (19.5 mMol) Bis-[p-methoxy-phenyl]-essigsäure¹⁵⁾ wurden mit 3 Moläquiv. Thionylchlorid 6 Stdn. auf 55° erwärmt. Nach Abziehen des Chlorierungsmittels i. Vak. hinterblieben 5.65 g nicht destillierbares Säurechlorid mit Schmp. 60—61°. Aus 3.29 g davon isolierte man nach Umsetzen mit tert.-Butylhydroperoxyd und Pyridin bei -40° in Äther wie üblich⁵⁾ 2.77 g (71%) des Peresters, der auf Trockeneis zu farblosen Nadeln erstarrte. Carbonylbande bei 1776/cm in Äthylbenzol.

C₂₀H₂₄O₅ Ber. C 69.76 H 7.02 Gef. C 69.50 H 7.19

Die Verbindung ist thermisch sehr unbeständig und zerfällt in Äthylbenzol (Konz. 0.09 Mol/l) bei 40.0° mit der RG-Konstanten $k_1 = 1.05 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$.

¹³⁾ Privatmittel. von Dr. H. P. Fritz, München.

¹⁴⁾ R. Breslow, R. Winter und M. Battiste, J. org. Chemistry 24, 415 (1959).

¹⁵⁾ A. Bistrzycki, J. Paulus und R. Perrin, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2596 (1911).