

Hans Eberhard Seyfarth, Alfred Rieche und Albrecht Hesse

Peroxygenierung von Acetalen, I

## Peroxygenierung 2-substituierter 1.3-Dioxolane

Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Jena

(Eingegangen am 22. August 1966)

1.3-Dioxolan (**1a**) und 2-Alkyl-1.3-dioxolane (**1b–f**) sind sehr leicht peroxygenierbar. Als Primärprodukte der Peroxygenierung wurden die Hydroperoxide (**2a–f**) isoliert. Diese gehen durch Hydrierung quantitativ in Glykolhalbester über. Unter den Bedingungen der Vakuumdestillation bilden sich die dimeren Peroxide (**5**) und  $H_2O_2$ .

Acetale reagieren sehr leicht mit molekularem Sauerstoff. Der Angriff erfolgt am Kohlenstoffatom der Acetalgruppierung und entspricht dem bereits 1937 von Rieche<sup>1)</sup> aufgestellten allgemeinen Autoxydationsschema: das Wasserstoffatom wird durch die Alkoxygruppen aktiviert; bei der Umsetzung mit Sauerstoff bildet sich primär ein Hydroperoxid.

Ringoffene Acetale nehmen ebenfalls leicht Sauerstoff auf. Die primär gebildeten Hydroperoxide sind jedoch instabil und verwandeln sich in Sekundärprodukte<sup>2)</sup>. Besonders reaktionsfähig sind cyclische Acetale, sie bilden beständige Hydroperoxide<sup>3–5)</sup>. 2-Phenyl- und 2-Alkenyl-1.3-dioxolane wurden von Rieche, Schmitz und Beyer<sup>4)</sup> bzw. Ikeda, Braun und Sorenson<sup>5)</sup> peroxygeniert.

Das unsubstituierte 1.3-Dioxolan (**1a**) ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, kann aber wegen seiner starken Neigung zur Peroxidbildung mit Luftsauerstoff nur bedingt eingesetzt werden. 1.3-Dioxolan-Destillationsrückstände sind explosiv. Diese Tatsache macht es wünschenswert, den genauen Verlauf der Oxydation aufzuklären.

**1a** nimmt bereits bei Raumtemperatur unter UV-Bestrahlung rasch Sauerstoff auf. Dünnschichtchromatographisch wurde ein Peroxid nachgewiesen. Im IR-Spektrum trat eine Hydroperoxy-OH-Bande bei 3350/cm auf. Durch Vakuumdestillation wurde unumgesetztes **1a** entfernt, der Rückstand war 90-proz. 2-Hydroperoxy-1.3-dioxolan (**2a**). Beim Erhitzen eines Tropfens Hydroperoxid im Reagenzglas über freier Flamme trat Detonation ein. Die Hydrierung führte quantitativ zu Äthylenglykolmonoformiat (**4a**). Als nicht faßbare Zwischenstufe ist der cyclische Orthosäure-

<sup>1)</sup> A. Rieche, *Angew. Chem.* **50**, 520 (1937); **51**, 707 (1938).

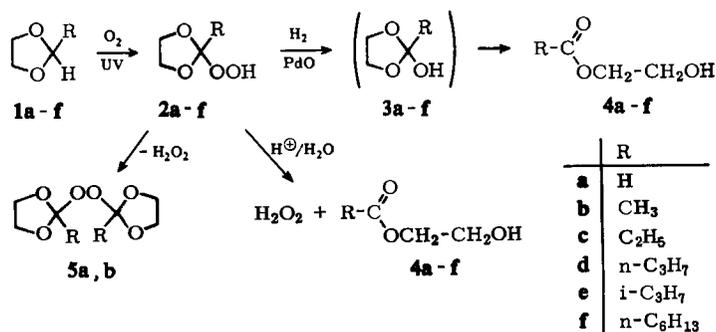
<sup>2)</sup> Unveröffentlichte eigene Untersuchungen.

<sup>3)</sup> A. Rieche, H. E. Seyfarth und A. Hesse, *Angew. Chem.* **78**, 269 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 253 (1966).

<sup>4)</sup> A. Rieche, E. Schmitz und E. Beyer, *Chem. Ber.* **91**, 1935 (1958).

<sup>5)</sup> C. K. Ikeda, R. A. Braun und B. E. Sorenson, *J. org. Chemistry* **29**, 286 (1964).

diester **3a** anzunehmen. Die Identität von **4a** wurde durch gaschromatographischen Vergleich mit dem auf anderem Wege synthetisierten Produkt bewiesen. Nach Hydrolyse von **2a** mit  $1\pi$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $20^\circ$  wurden 98.8% d. Th. Wasserstoffperoxid gefunden.



Beim Versuch, **2a** bei 0.2 Torr und  $80^\circ$  Badtemperatur zu destillieren, gingen Wasserstoffperoxid und wenig **2a** über. Der Destillationsrückstand kristallisierte nach einiger Zeit. Im Dünnschichtchromatogramm wurde neben wenig **2a** ein weiteres Peroxid als Hauptprodukt festgestellt. Das restliche **2a** wurde durch alkalische Extraktion entfernt und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Im IR-Spektrum der erhaltenen Verbindung fehlte die Hydroperoxy-OH-Bande bei  $3350/\text{cm}$ , bei 810 und  $870/\text{cm}$  traten neue Banden auf, die der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung der Peroxysauerstoffe zuzuordnen sind. Es handelt sich um Di-[1.3-dioxolanyl-(2)]-peroxid (**5a**) (Peroxidgehalt 97.8%).

Im Gegensatz zu Ätherhydroperoxiden<sup>6,7</sup> ist eine ionische Dimerisierung der Acetalhydroperoxide durch wäbr. Säuren nicht möglich, unter diesen Bedingungen tritt Hydrolyse ein.

Auch bei 2-Methyl-1.3-dioxolan (**1b**) gelang uns Nachweis und Isolierung des Hydroperoxids **2b** als primäres Peroxygenierungsprodukt, aus dem bei der Vakuumdestillation das dimere Peroxid unter Abspaltung von Wasserstoffperoxid entsteht. Dies ist identisch mit dem von *Criegee*, *Tannenberger* und *Lederer*<sup>8</sup>) gefundenen Peroxid **5b**. Ferner wurden die Hydroperoxide von 2-Äthyl- (**1c**), 2-Propyl- (**1d**), 2-Isopropyl- (**1e**) und 2-Hexyl-1.3-dioxolan (**1f**) dargestellt. Der Strukturbeweis wurde durch Hydrierung und gaschromatographischen Vergleich der dabei entstandenen Glykolhalbester mit den auf anderem Wege synthetisierten Estern geführt.

Analysenreine dimere Peroxide konnten nur von **2a** und **2b** isoliert werden, bei **2c-f** trat zwar unter den Bedingungen einer Vakuumdestillation Dimerisierung ein, der Destillationsrückstand konnte jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden. Dünnschichtchromatographisch wurde neben Hydroperoxid das dimere Peroxid als

<sup>6</sup>) A. Rieche und E. Schmitz, Chem. Ber. 90, 1082 (1957).

<sup>7</sup>) A. Rieche und M. Schulz, Liebigs Ann. Chem. 653, 32 (1962).

<sup>8</sup>) R. Criegee, R. Tannenberger und H. Lederer, Methoden der organ. Chemie, (Houben-Weyl), 4. Aufl., VIII/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

Hauptprodukt nachgewiesen. Die Entfernung des restlichen Hydroperoxids durch alkalische Extraktion aus ätherischer Lösung war nicht möglich, da unter den Extraktionsbedingungen teilweise Hydrolyse des dimeren Peroxids eintrat.

Peroxide 2-substituierter 1.3-Dioxolane

Verb.	Gehalt an Hydroperoxid in %	% d. Th. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> bei Hydrolyse des Hydroperoxids	Hydroperoxy-OH-Banden cm <sup>-1</sup>	Dimeres Peroxid
<b>2a</b>	89.5	98.8	3350	isoliert Schmp. 73.5—74.5°
<b>2b</b>	87.6	97.6	3405	isoliert Schmp. 68—69°
<b>2c</b>	95.3 *)	97.1	3365	nachgewiesen
<b>2d</b>	95.5 *)	91.7	3370	nachgewiesen
<b>2e</b>	95.1 *)	101.0	3395	nachgewiesen
<b>2f</b>	95.2 *)	90.5	3385	nachgewiesen

\*) Nach Abdestillieren des unumgesetzten Produktes wurde durch alkalische Extraktion weiter angereichert.

## Beschreibung der Versuche

### Peroxygenierung der 1.3-Dioxolane

**2-Hydroperoxy-1.3-dioxolan (2a):** 30.0 g (0.406 Mol) **1.3-Dioxolan (1a)** wurden bei 18° in einer temperierbaren Quarz-Schüttelente unter reinem Sauerstoff und UV-Bestrahlung geschüttelt. Nach 14 Stdn. waren 1260 ccm Sauerstoff aufgenommen (13.9% Umsatz). Ber. Gehalt an Hydroperoxid 20.07%, gef. 18.70%.

Das unumgesetzte **1a** wurde bei 0.2 Torr und 20° abdestilliert. Als Rückstand blieben 6.2 g farbloses Öl. Gehalt an Hydroperoxid 89.5%.

**2-Hydroperoxy-2-methyl-1.3-dioxolan (2b):** 37.0 g (0.42 Mol) **2-Methyl-1.3-dioxolan (1b)** wurden unter obigen Bedingungen 10 Stdn. geschüttelt. Sauerstoff-Aufnahme 1100 ccm (11.9% Umsatz). Anreicherung ergab 4.7 g farbloses Öl. Gehalt an Hydroperoxid 87.6%.

**2-Hydroperoxy-2-äthyl-1.3-dioxolan (2c):** 20.0 g (0.196 Mol) **2-Äthyl-1.3-dioxolan (1c)** wurden unter obigen Bedingungen 12 Stdn. geschüttelt. Sauerstoff-Aufnahme 607 ccm (13.8% Umsatz). Anreicherung ergab 3.8 g farbloses Öl. Gehalt an Hydroperoxid 91.4%.

Das Hydroperoxid wurde in 25 ccm Äther aufgenommen und mit 100 ccm 2 *n* NaOH in 5-ccm-Portionen bei 0 bis 5° extrahiert. Die gesammelten, gekühlten Extrakte wurden mit 20 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach Zusatz von 200 ccm gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung wurde das Hydroperoxid mit 500 ccm Äther in 25-ccm-Portionen reextrahiert. Die äther. Lösung wurde mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Äthers in Vak. hinterblieben 1.8 g farbloses Öl. Gehalt an Hydroperoxid 95.3%.

**2-Hydroperoxy-2-propyl-1.3-dioxolan (2d):** 10.0 g (0.09 Mol) **2-Propyl-1.3-dioxolan (1d)** wurden unter obigen Bedingungen 20 Stdn. geschüttelt. Sauerstoff-Aufnahme 420 ccm (20.8% Umsatz). Anreicherung ergab 2.2 g farbloses Öl.

Das Hydroperoxid wurde mit 25 ccm Äther aufgenommen und mit 50 ccm 2*n* NaOH in 5-ccm-Portionen extrahiert. Die gesammelten, gekühlten Extrakte wurden mit 20 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach Zusatz von 80 ccm gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung wurde das Hydroperoxid mit 120 ccm Äther in 20-ccm-Portionen reextrahiert. Die äther. Lösung wurde mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Äthers i. Vak. hinterblieben 1.2 g farbloses Öl. Gehalt an Hydroperoxid 95.5%.

*2-Hydroperoxy-2-isopropyl-1.3-dioxolan (2e)*: 30.0 g (0.348 Mol) *2-Isopropyl-1.3-dioxolan (1e)* wurden unter obigen Bedingungen 12 Stdn. geschüttelt. *Sauerstoff*-Aufnahme 750 ccm (9.6% Umsatz). Anreicherung ergab 5.4 g farbloses Öl. Gehalt an Hydroperoxid 81.5%.

Das Hydroperoxid wurde in 35 ccm Äther aufgenommen, mit 150 ccm 2*n* NaOH extrahiert, die Extrakte mit 20 ccm Äther ausgeschüttelt und mit 250 ccm gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung versetzt, Reextraktion mit 650 ccm Äther in 40-ccm-Portionen, Trocknung der Ätherlösung mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Nach Entfernen des Äthers i. Vak. hinterblieben 2.3 g farbloses Öl. Gehalt an Hydroperoxid 95.1%.

*2-Hydroperoxy-2-hexyl-1.3-dioxolan (2f)*: 31.6 g (0.2 Mol) *2-Hexyl-1.3-dioxolan (1f)* wurden unter obigen Bedingungen 35 Stdn. geschüttelt. *Sauerstoff*-Aufnahme 805 ccm (18% Umsatz). Ohne Anreicherung wurde mit 250 ccm 2*n* NaOH in 10-ccm-Portionen extrahiert. Anschließend wurde mit 400 ccm gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung versetzt und mit 500 ccm Äther das Hydroperoxid reextrahiert. Die äther. Lösung wurde mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Äthers i. Vak. hinterblieben 4.3 g farbloses Öl. Gehalt an Hydroperoxid 95.2%.

#### Umsetzungen der Dioxolan-hydroperoxide

*Hydrierung*: 0.5 g des jeweiligen *Hydroperoxids* wurden in 10 ccm Äther gelöst, mit 100 mg Palladiumoxid versetzt und bei Raumtemperatur bis zur Sättigung (3–5 Stdn.) unter *Wasserstoff* geschüttelt. Nach Abtrennung des Katalysators wurde das Lösungsmittel abgesaugt. Der Rückstand war reiner *Glykolhalbester*.

*Hydrolyse*: 0.3 g des jeweiligen *Hydroperoxids* wurden in 20 ccm Benzol aufgenommen und mit 20 ccm 1*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2–3 Stdn. geschüttelt. Danach wurde in der wäßrigen Phase *Wasserstoffperoxid* jodometrisch bestimmt.

#### Dimerisierung

*Di-[1.3-dioxolanyl-(2)]-peroxid (5a)*: 1.3 g **2a** wurden bei 0.2 Torr bis zu einer Badtemperatur von 80° erwärmt. Die wenigen Tropfen Destillat waren Wasserstoffperoxid und Spuren **2a**. Der Destillationsrückstand kristallisierte beim Abkühlen. Aus äther. Lösung wurde restliches **2a** mit wäßr. Natronlauge extrahiert, die äther. Phase mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet, der Äther abgesaugt und der kristalline Rückstand zweimal aus Äthanol umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. 73.5–74.5°. Gehalt an Peroxid 97.8%.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> (178.1) Ber. C 40.45 H 5.66 Gef. C 40.68 H 5.78

*Bis-[2-methyl-1.3-dioxolanyl-(2)]-peroxid (5b)*: 1.8 g **2b** wurden bei 0.2 Torr bis zu einer Badtemperatur von 80° erwärmt. Das Produkt ging nahezu vollständig über. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, Wasserstoffperoxid mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung extrahiert, die äther. Phase mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet, der Äther abgesaugt und der kristalline Rückstand zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 68–69°. Gehalt an Peroxid 99.5%.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (206.2) Ber. C 46.60 H 6.84 Gef. C 46.81 H 6.45

*Darstellung der Dioxolane* <sup>9)</sup>: Aldehyd und Äthylenglykol wurden in Gegenwart katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure mit Benzol als Lösungsmittel azeotrop entwässert.

*Äthylenglykolhalbester* <sup>10)</sup>: Die Kaliumsalze der Carbonsäure wurden mit Äthylenchlorhydrin umgesetzt.

*Peroxidbestimmung* <sup>11)</sup>: Die Bestimmung des Peroxidgehaltes erfolgte durch Umsetzung mit Kaliumjodid in Eisessig/wäßr. HCl/CHCl<sub>3</sub> in der Wärme.

*Dünnschichtchromatographie von Peroxiden* <sup>12)</sup>: Absorptionsmittel: Kieselgel G (Merck); Laufmittel: Benzol/Aceton (1:1); Entwicklung mit wäßr.-methanolischer *p*-Amino-dimethylanilin-hydrochlorid-Lösung.

---

<sup>9)</sup> Organikum, 4. Aufl., S. 361, Deutscher Verlag d. Wissenschaften, Berlin 1964.

<sup>10)</sup> A. Halasz und S. Rovira, Bull. Soc. chim. France (5) **8**, 185 (1941).

<sup>11)</sup> B. D. Sully, Analyst **79**, 86 (1954).

<sup>12)</sup> A. Rieche, M. Schulz, H. E. Seyfarth und G. Gottschalk, Fette, Seifen einschl. Anstrichmittel **64**, 198 (1962).