

Hans-Eberhard Seyfarth und Albrecht Hesse

Peroxygenierung von Acetalen, II¹⁾

Peroxygenierung 2.4.6-trisubstituierter 1.3.5-Trioxane

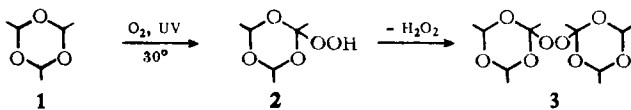
Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Jena

(Eingegangen am 28. Januar 1967)

Bei der Peroxygenierung von 2.4.6-Trimethyl- (1) und 2.4.6-Triäthyl-1.3.5-trioxan entstehen Monohydroperoxide (z. B. 2). Daraus wurden die dimeren Peroxide (z. B. 3) nach Wasserstoffperoxid-Abspaltung isoliert. 2.4.6-Tri-tert.-butyl-1.3.5-trioxan (4) ergibt bei gleicher Umsetzung neben wenig Monohydroperoxid (5) Trimethyllessigsäure und Trimethylacetaldehyd.

Die sehr gute Reaktionsfähigkeit cyclischer Acetale (1.3-Dioxolane) mit molekularem Sauerstoff¹⁾ veranlaßte uns zu Untersuchungen an Paraldehyd und anderen 2.4.6-trisubstituierten 1.3.5-Trioxanen. In beiden Ringsystemen ist mindestens ein Kohlenstoffatom von zwei Sauerstoffatomen flankiert und besitzt eine für Radikalreaktionen aktivierte C—H-Bindung. Handelsüblicher Paraldehyd (2.4.6-Trimethyl-1.3.5-trioxan) (1) enthält bereits aktiven Sauerstoff. Die Peroxygenierung der Trioxane wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben.

1 wurde unter UV-Bestrahlung im Sauerstoffstrom bei 30° peroxygeniert. Dünnschichtchromatographisch ließ sich ein Peroxid nachweisen. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff betrug bis zu 17%, bezogen auf Monohydroperoxid. Unumgesetztes 1 wurde durch Vakuumdestillation entfernt. Durch alkalische Extraktion konnte 88-proz. 2-Hydroperoxy-2.4.6-trimethyl-1.3.5-trioxan (2) als farbloses Öl isoliert werden. Die saure Hydrolyse ergab Wasserstoffperoxid sowie Essigsäure und Acetaldehyd im Molverhältnis 1 : 2. Beim Stehenlassen, beschleunigt durch Erwärmen auf 30° unter Vakuum, tritt Kristallabscheidung ein. Im Kristallbrei wiesen wir dünn-schichtchromatographisch neben 2 ein weiteres Peroxid und Wasserstoffperoxid nach. Das restliche 2 und Wasserstoffperoxid wurden durch alkalische Extraktion entfernt. Im IR-Spektrum treten Valenzschwingungsbanden der Peroxidsauerstoffe bei 825 und 887/cm auf, Hydroperoxy-OH-Banden liegen dagegen nicht vor. Molekulargewichtsbestimmung, C,H-Analyse und Peroxidwert bewiesen die Bildung von Bis-[2.4.6-trimethyl-1.3.5-trioxanyl-(2)]-peroxid (3). Die quantitative Bestimmung von Essigsäure und Acetaldehyd nach saurer Hydrolyse von 3 ergab 96.8 bzw. 94.8%.

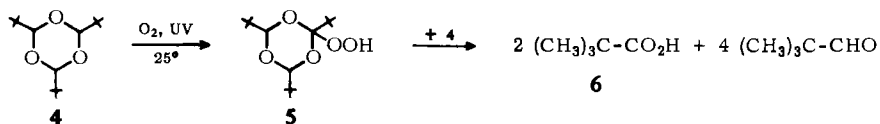


¹⁾ I. Mitteil.: H. E. Seyfarth, A. Rieche und A. Hesse, Chem. Ber. 100, 624 (1967).

Einen ähnlichen Verlauf nimmt die Peroxygenierung von 2.4.6-Triäthyl-1.3.5-trioxan. Unter obigen Bedingungen wurde bis zu einem Peroxidgehalt von 5.9% (bez. auf Monohydroperoxid) umgesetzt. Nach destillativer Anreicherung i. Hochvak. und alkalischer Extraktion wurde 68-proz. 2-Hydroperoxy-2.4.6-triäthyl-1.3.5-trioxan erhalten. Beim Versuch, im Dünnschichtverdampfer bei 60°/10⁻⁴ Torr weiter anzureichern, trat unter Wasserstoffperoxid-Abspaltung teilweise Dimerisierung ein. Restliches Hydroperoxid wurde alkalisch extrahiert. Der Rückstand war Bis-[2.4.6-triäthyl-1.3.5-trioxanyl-(2)]-peroxid (farbloses Öl, Peroxidgehalt 94%).

Nach der sauren Hydrolyse wurden 96% der berechneten Menge an Propionsäure bestimmt. Im IR-Spektrum traten bei 810 und 835/cm schwache Valenzschwingungsbanden der Peroxidsauerstoffe auf.

2.4.6-Tri-tert.-butyl-1.3.5-trioxan (**4**) reagiert wesentlich leichter mit molekularem Sauerstoff als **1** und die entsprechende Triäthylverbindung. Das kristallisierte Ausgangsprodukt **4** wurde in Benzol oder unsymmetrischem Trifluortrichloräthan bei UV-Bestrahlung und 25° unter Sauerstoff geschüttelt. Innerhalb von 5 Stdn. wurde ein Umsatz von 29.2% erzielt, der Peroxidgehalt betrug nur 5.1% (bez. auf Monohydroperoxid). Dünnschichtchromatographisch¹⁾ wurde die Bildung eines Peroxids nachgewiesen, welches alkalisch extrahierbar ist. Aus diesen Ergebnissen und in Analogie zu den bisherigen Untersuchungen ergibt sich, daß primär 2-Hydroperoxy-2.4.6-tri-tert.-butyl-1.3.5-trioxan (**5**) entstanden ist. Einziges Sekundärprodukt ist Trimethylessigsäure (**6**) neben freiem Trimethylacetaldehyd. Aus der quantitativen Bestimmung folgt, daß pro Mol umgesetzten Sauerstoff zwei Mol Trimethylessigsäure entstanden sind.



Peroxygenierung von **4** bei 85° im Sauerstoffstrom und unter UV-Bestrahlung mit einer Tauchlampe ergab große Mengen Kohlendioxid. Im Rückstand wurde Trimethylessigsäure gefunden. Bei -78° konnten Isobutan und zwei weitere gaschromatographisch nachweisbare, noch nicht identifizierte Substanzen kondensiert werden.

Beschreibung der Versuche

2-Hydroperoxy-2.4.6-trimethyl-1.3.5-trioxan (2): 750 g 2.4.6-Trimethyl-1.3.5-trioxan (**1**) (5.68 Mol) wurden bei 30° in einem Dreihalskolben im Sauerstoff-Strom (5 l/Stde.) unter UV-Bestrahlung gerührt. Nach 30 Stdn. betrug der Peroxidgehalt 3% (bez. auf Monohydroperoxid). Unumgesetztes **1** wurde bei 25°/12 Torr abdestilliert. Der Rückstand enthielt 48% Hydroperoxid; er wurde in 50 ccm Äther aufgenommen und mit 250 ccm 2*n* NaOH in 10-ccm-Portionen bei 0 bis -5° extrahiert. Die gesammelten gekühlten Extrakte wurden mit 20 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach Zusatz von 250 ccm gesätt. NaHCO₃-Lösung wurde das Hydroperoxid mit 500 ccm Äther in kleinen Portionen reextrahiert und die äther. Lösung mit K₂CO₃ getrocknet. Nach Entfernen des Äthers i. Vak. hinterblieben 6.3 g farbloses Öl. Gehalt¹⁾ an Hydroperoxid 88%. Saure Hydrolyse: Essigsäure 92.5%, Acetaldehyd 94.8%.

Bis-[2.4.6-trimethyl-1.3.5-trioxanyl-(2)]-peroxid (3): 2 g wurden bei 10^{-2} Torr auf $30-35^{\circ}$ erwärmt. Das Produkt kristallisierte nach einiger Zeit. Aus äther. Lösung wurden Wasserstoffperoxid und restliches **2** alkalisch extrahiert, die äther. Phase mit K_2CO_3 getrocknet, Äther abgesaugt und der kristalline Rückstand einmal aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. $126-127^{\circ}$. Gehalt an Peroxid: 99.5%. Saure Hydrolyse: Essigsäure 96.8%, Acetaldehyd 94.8%.

$C_{12}H_{22}O_8$ (294.3) Ber. C 48.97 H 7.54

Gef. C 49.18 H 7.30 Mol.-Gew. 307 (kryoskop. i. Benzol)

Bis-[2.4.6-triäthyl-1.3.5-trioxanyl-(2)]-peroxid: 500 g (2.87 mMol) *2.4.6-Triäthyl-1.3.5-trioxan*²⁾ wurden in einem Dreihalskolben bei 30° im *Sauerstoff*-Strom (5 l/Stde.) unter UV-Bestrahlung mit einer Tauchlampe gerührt. Nach 8 Stdn. betrug der Peroxidgehalt 5.9% (bez. auf Monohydroperoxid). Zweimalige Anreicherung im Dünnschichtverdampfer (10^{-4} Torr, 30°) ergab 15 g Rückstand. Gehalt an Hydroperoxid: 31.2%. Durch alkalische Extraktion kann man daraus 66.5-proz. Monohydroperoxid erhalten.

Erneute Destillation des 31.2-proz. Hydroperoxids im Dünnschichtverdampfer bei $60^{\circ}/10^{-4}$ Torr führte zur Bildung von dimerem Peroxid im Rückstand. Aus äther. Lösung wurde restliches Peroxid alkalisch extrahiert und die äther. Phase mit K_2CO_3 getrocknet. Nach Entfernen des Äthers i. Vak. hinterblieben 3.1 g farbloses Öl. Gehalt an Peroxid: 94.0%. Saure Hydrolyse: Propionsäure 96.0%.

Peroxygenierung von 2.4.6-Tert.-butyl-1.3.5-trioxan (4): 5.0 g (19.3 mMol) **4**^{3,4)} in 6 ccm 1.1.2-Trifluor-1.2.2-trichlor-äthan wurden bei 27° in einer temperierbaren Quarz-Schüttelente unter reinem *Sauerstoff* und UV-Bestrahlung geschüttelt. Nach 5 Stdn. waren 140 ccm *Sauerstoff* aufgenommen (29.2% Umsatz). Hydroperoxidgehalt ber. 31.5%, gef. 5.1%.

Quantitative Bestimmung der Trimethyllessigsäure: Das Peroxygenat wurde mit einem Überschuß an äther. *Diazomethan*-Lösung versetzt, der gebildete *Trimethyllessigsäure-methylester* mit 0.5*n* KOH verseift und überschüss. KOH zurücktitriert. Legt man die Bildung von 2 Mol Trimethyllessigsäure pro Mol *Sauerstoff*verbrauch zugrunde, so wurden 90.5% *Trimethyllessigsäure* bestimmt.

Hydrolyse der peroxidischen Verbindungen: Säurebestimmung: 125 mg Substanz wurden in 5 ccm Benzol gelöst und mit 10 ccm *n* H_2SO_4 2 Stdn. geschüttelt. Die Säurebestimmung erfolgte titrimetrisch mit *n*/10 NaOH.

Aldehydbestimmung: 20 mg Substanz wurden mit 25 ccm salzsaurer wäbr. *2.4-Dinitrophenylhydrazin*-Lösung in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 24 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt. Das *2.4-Dinitrophenylhydrazon* wurde gravimetrisch bestimmt.

2) R. Dworzak und W. Prodingler, Mh. Chem. **50**, 467 (1928).

3) Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 524 (1932).

4) S. Daniloff und E. Venus-Danilova, Chem. Ber. **59**, 381 (1926).