

Hans Eberhard Seyfarth, Albrecht Hesse und Alfred Rieche

Peroxygenierung von Acetalen, III¹⁾

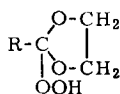
Reaktionen von 2-Halogenmethyl-1.3-dioxolanen mit molekularem Sauerstoff, Auslösung einer neuartigen Umlagerung

Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Jena

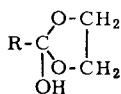
(Eingegangen am 5. August 1967)

Unter praktisch gleichen Reaktionsbedingungen können bei der Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf verschieden substituierte 2-Halogenmethyl-1.3-dioxolane drei Reaktionsabläufe beobachtet werden: 2-Dichlormethyl- und 2-Trichlormethyl-1.3-dioxolan (**4**) bilden primär Hydroperoxide, die zu 1.3-Dioxolon-(2) (**6**), Chlorwasserstoff und Kohlenmonoxid bzw. Phosgen zerfallen. Aus 2-Chlormethyl- (**7a**) und 2-Brommethyl-1.3-dioxolan (**7b**) entstehen die Hydroperoxide (**8a, b**), unter geeigneten Bedingungen bilden sich die dimeren Peroxide (**9a, b**). 2-Dibrommethyl- (**11**) und 2-Tribrommethyl-1.3-dioxolan gehen unter Sauerstoffeinwirkung eine neuartige Umlagerung ein und ergeben die Bromessigsäure- $[\beta$ -brom-äthylester] (z. B. **12**). Die Reaktion ist an die Gegenwart von Sauerstoff gebunden, übliche Radikalbildner bleiben bei Abwesenheit von Sauerstoff unwirksam.

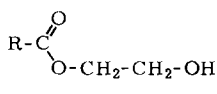
1.3-Dioxolane²⁾ und 1.3.5-Trioxane¹⁾ bilden mit molekularem Sauerstoff Hydroperoxide, die als Perorthosäure-äthylenglykolester (**1**) aufzufassen sind. Hydrierung von **1** führte nicht zu Orthosäure-äthylenglykolestern (**2**), sondern zu dessen offenkettigen Isomeren **3**.



1



2



3

Untersuchungen von Rieche, Schmitz und Beyer³⁾ an 2-Phenyl-1.3-dioxolanen zeigen ebenfalls, daß **2** nicht beständig ist. Dagegen konnten Meerwein und Sönke⁴⁾ bei chlorsubstituierten Orthoessigsäure-äthylenglykolestern ein tautomeres Gleichgewicht von **2** mit **3** nachweisen. Das Trichloressigsäurederivat zerfällt beim Erwärmen in Chloroform und 1.3-Dioxolon-(2)⁵⁾.

¹⁾ II. Mittel.: H. E. Seyfarth und A. Hesse, Chem. Ber. 100, 2491 (1967).

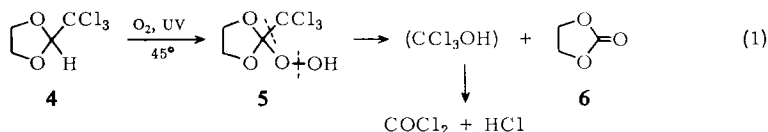
²⁾ H. E. Seyfarth, A. Rieche und A. Hesse, Chem. Ber. 100, 624 (1967).

³⁾ A. Rieche, E. Schmitz und E. Beyer, Chem. Ber. 91, 1935 (1958).

⁴⁾ H. Meerwein und H. Sönke, Chem. Ber. 64, 2375 (1931).

⁵⁾ H. Hibbert und M. E. Greig, Canad. J. Res. 4, 254 (1931), C. 1931, 3666.

Von Interesse war nun das Verhalten der Reaktionsprodukte von 2-Halogenmethyl-1,3-dioxolanen mit molekularem Sauerstoff. 2-Trichlormethyl-1,3-dioxolan (**4**) reagiert bei 45° unter UV-Bestrahlung mit Sauerstoff. Es entstehen im Vergleich zur Sauerstoffaufnahme nur geringe Mengen eines Peroxides. In der Gasphase wurden Chlorwasserstoff und Phosgen nachgewiesen. Aus dem Rückstand wurde 1,3-Dioxolan-(2) (**6**) isoliert. Die quantitative Bestimmung von Chlorwasserstoff und Phosgen erfolgte titrimetrisch nach Peroxygenierung im Sauerstoffstrom bei 75° und Absorption der flüchtigen Reaktionsprodukte. Das Verhältnis Chlorwasserstoff/Phosgen beträgt 1 : 1. Danach zerfällt das primär entstandene **5** unter Bildung von **6** und unbeständigem Trichlormethanol, letzteres spaltet in Phosgen und Chlorwasserstoff. Für den Zerfall wird ein radikalischer Mechanismus angenommen.



Ähnliches Verhalten gegenüber Sauerstoff zeigt 2-Dichlormethyl-1,3-dioxolan. Das Reaktionsprodukt enthält geringe Mengen eines Hydroperoxides. Als Sekundärprodukte wurden Kohlenmonoxid, Chlorwasserstoff und **6** nachgewiesen. Kohlenmonoxid und Chlorwasserstoff sind Folgeprodukte des intermediär gebildeten Dichlormethanols.

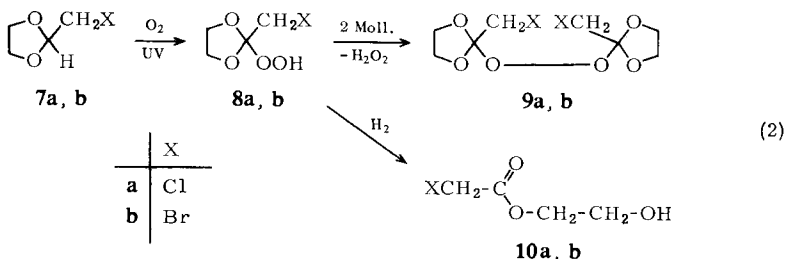
Die primär entstandenen Hydroperoxide sind Perorthosäureester, die unter den Bildungsbedingungen weitgehend zerfallen. Die untersuchte Reaktion ist ein neues Beispiel für die leichte Zersetzung von Verbindungen mit der Trichlormethylgruppierung, wie sie ionisch⁶⁾ und auch radikalisch⁷⁾ an Trichloressigsäure beobachtet wurde. Für den Zerfall von Orthotrichloressigsäure-äthylenglykolester^{4,5)} und Chloral⁸⁾ gilt ein ionischer Mechanismus.

2-Chlormethyl-1,3-dioxolan (**7a**) ist leicht peroxygenierbar und bildet stabile peroxydische Verbindungen. **7a** nahm beim Schütteln mit Sauerstoff unter UV-Belichtung in 12 Std. etwa 0.1 Mol Sauerstoff auf. Hauptprodukt ist 2-Hydroperoxy-2-chlormethyl-1,3-dioxolan (**8a**), daneben sind bereits Spuren Bis-[2-chlormethyl-1,3-dioxolan-yl-(2)]-peroxid (**9a**) und Wasserstoffperoxid enthalten. Nach destillativer Anreicherung bei 60° Badtemperatur/0.02 Torr und alkalischer Extraktion wurde ein 90.5% **8a** enthaltendes Produkt isoliert. Im IR-Spektrum trat eine freie Hydroperoxy-OH-Bande bei 3531/cm auf. Die Hydrierung führte quantitativ zu Chloroessigsäure-monoglykolester (**10a**). Unter den Bedingungen der Vakuumdestillation bei 60° Badtemperatur ist bereits teilweise Dimerisierung eingetreten. Nach Aufarbeitung erhielten wir analysenreines **9a** als kristallisierte Verbindung vom Schmp. 92–94°.

⁶⁾ F. H. Verhoek, J. Amer. chem. Soc. **56**, 571 (1934); **72**, 299 (1950); H. Schenkel und M. Schenkel, Helv. chim. Acta **31**, 514 (1948); **33**, 16 (1950).

⁷⁾ J. B. Senderens, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**, 209 (1937).

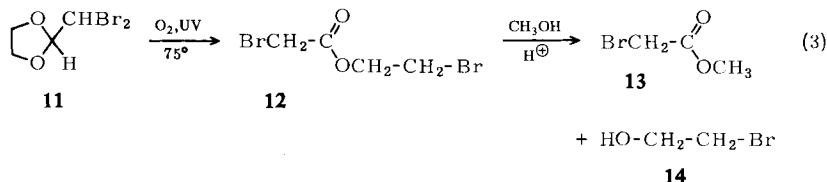
⁸⁾ C. Gustafsson und M. Johanson, Acta chem. scand. **2**, 42 (1948).



Einen völlig anderen Verlauf nimmt die Umsetzung der drei 2-Brommethyl-1,3-dioxolane (Brom-, Dibrom- und Tribrommethyl-Derivv.) in Gegenwart von molekularem Sauerstoff. 2-Dibrommethyl-1,3-dioxolan (**11**) wurde unter UV-Bestrahlung im Sauerstoffstrom 3 Std. auf 75° erhitzt. Anfänglich wurden im Abgas Spuren Kohlenmonoxid nachgewiesen. Weitere gasförmige Reaktionsprodukte waren geringe Mengen Bromwasserstoff und Kohlendioxid. Bezogen auf die Gesamtumsetzung beträgt ihr molarer Anteil weniger als 1%. Dieser Befund schließt einen Reaktionsverlauf nach Gleichung (1) aus. Das Reaktionsprodukt war nur schwach peroxidhaltig. Die gaschromatographische Untersuchung zeigte die Bildung einer nahezu einheitlichen neuen Verbindung bei 100proz. Umsetzung. Die destillative Aufarbeitung führte zu einem reinen Produkt mit dem Mol.-Gew., der C,H-Analyse und dem Bromgehalt der Ausgangsverbindung **11**.

Die qualitative chemische Analyse ergab neben Halogen eine positive Esterreaktion. Im IR-Spektrum wurden eine Carbonylbande bei 1775, eine Ester-C—O-Valenzschwingung bei 1300 und zwei C—Br-Banden bei 559 und 577/cm festgestellt. Das Ausgangsprodukt enthält erwartungsgemäß nur eine C—Br-Bande bei 544/cm. Daraus kann geschlossen werden, daß das Umsetzungsprodukt zwei unterschiedliche C—Br-Bindungen enthält. Das NMR-Spektrum zeigte drei Signalgruppen gleicher Intensität, die den Gruppierungen —O—CH₂—C—, Br—CH₂—C= und —C—CH₂—Br zugeordnet werden konnten.

Nach diesen Ergebnissen ist aus **11** der Bromessigsäure-[β-brom-äthylester] (**12**) entstanden. Nach Umesterung mit Methanol wurden gaschromatographisch Bromessigsäure-methylester (**13**) und Äthylenbromhydrin (**14**) identifiziert und präparativ-gaschromatographisch isoliert. Durch vergleichende IR-Spektroskopie wurde die Identität von **13** bzw. **14** bewiesen.



2-Tribrommethyl-1,3-dioxolan verhält sich wie **11**. Im Sauerstoffstrom bei 120° unter UV-Bestrahlung trat in 4 Std. vollständige Umsetzung zu Dibromessigsäure-[β-brom-äthylester] ein. Die Reaktion verläuft in Analogie zu Gleichung (3).

Das Reaktionsprodukt destilliert einheitlich bei 86—87°/0.01 Torr und stimmt in C,H-Analyse, Bromgehalt und Mol.-Gew. mit der Ausgangsverbindung überein. Das IR-Spektrum zeigt neben einer Carbonylbande bei 1770 und einer Ester-C—O-Valenzschwingung bei

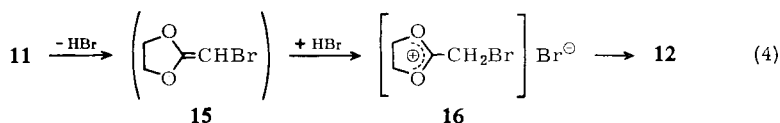
1290 wiederum zwei C—Br-Banden bei 580 und 600/cm. Das NMR-Spektrum bestätigte die Bildung von Dibromessigsäure-[β -brom-äthylester].

Bei 2-Brommethyl-1.3-dioxolan (**7b**) tritt keine einheitliche Umsetzung ein. Die Reaktion wurde bei 100° unter UV-Bestrahlung im Sauerstoffstrom ausgeführt. Das Reaktionsgemisch enthält ca. 40% Essigsäure-[β -brom-äthylester]; eine Reaktion analog Gleichung (3) hat hier also nur teilweise stattgefunden. Ferner wurde Bromessigsäure-monoglykolester als Sekundärprodukt von 2-Hydroperoxy-2-brommethyl-1.3-dioxolan (**8b**) nachgewiesen.

Bei 20° verhält sich **7b** gegenüber Sauerstoff und UV-Bestrahlung jedoch wie die Monochlorverbindung **7a**. Aus dem Peroxygenat wurde nach zweimaliger alkalischer Extraktion **8b** isoliert. (Da die jodometrische Peroxidbestimmung keine reproduzierbaren Werte lieferte, wurde cerimetrisch gearbeitet.) Der Konstitutionsbeweis wurde durch Hydrierung von **8b** und gaschromatographischen Vergleich des entstandenen Bromessigsäure-monoglykolesters (**10b**) mit dem auf anderem Wege synthetisierten Produkt erbracht. Das IR-Spektrum zeigt eine freie Hydroperoxy-OH-Bande bei 3532/cm. Beim Anreichern des Peroxygenates von **7b** im Dünnschichtverdampfer bei 40°/10⁻³ Torr trat unter Wasserstoffperoxid-Abspaltung teilweise Dimerisierung ein. Aus dem öligen Rückstand kristallisierte Bis-[2-brommethyl-1.3-dioxolanyl-(2)]-peroxid (**9b**). Die analysenreine Substanz zeigte im IR-Spektrum eine schwache Peroxidbande bei 842/cm.

Eine Umlagerung wie die von 2-Brommethyl-1.3-dioxolanen zu Bromessigsäure-[β -brom-äthylestern] wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben. Bekannt ist die photochemische bzw. peroxid-induzierte Umlagerung von 2-Alkyl- bzw. 2-Aryl-1.3-dioxolanen zu den Carbonsäure-äthylestern^{9,10}. Die Ergebnisse der photochemischen Umlagerung konnten von uns an 2-Äthyl-1.3-dioxolan reproduziert werden. Die Substanz wurde in einer Aceton/tert.-Butylalkohol-Lösung bei 25° geschüttelt. Die Mono- und Dibromderivate **7b** und **11** zeigten unter diesen Bedingungen keine Umsetzung.

Zum anderen wurde die Bildung von Carbonsäure-[β -chlor-äthylestern] aus den entsprechenden Keten-äthylenglykolacetalen und Chlorwasserstoff beobachtet¹¹. Die Reaktion verläuft über ambidente Kationen wie **16**¹². Analog reagieren Keten-dialkylacetale mit Alkylbromiden^{13,14}. Rieche und Schmitz beschreiben die Umlagerung von 1-Brom-isochroman in 2-[β -Brom-äthyl]-benzaldehyd¹⁵. Für die Umlagerung von **11** ist eine Reaktion über das ambidente Kation **16** sehr wahrscheinlich, als dessen Vorstufe diskutieren wir das Keten-acetal **15**.



⁹⁾ D. Elad und R. D. Youssefieh, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 2189.

¹⁰⁾ E. S. Huyser und Z. Garcia, J. org. Chemistry **27**, 2716 (1962).

¹¹⁾ S. M. McElvain und M. J. Curry, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3781 (1948).

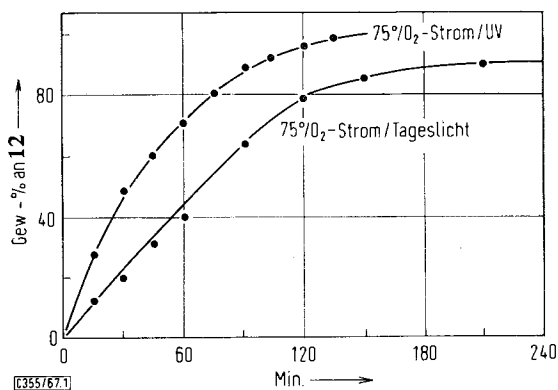
¹²⁾ S. Hünig, Angew. Chem. **76**, 400 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 548 (1964).

¹³⁾ S. M. McElvain und D. Kundiger, J. Amer. chem. Soc. **64**, 254 (1942); S. M. McElvain, R. E. Keat und C. L. Stevens, ebenda **68**, 1922 (1946).

¹⁴⁾ H. Groß und E. Höft, Z. Chem. **4**, 401 (1964).

¹⁵⁾ A. Rieche und E. Schmitz, Chem. Ber. **89**, 1254 (1956).

Zur Aufklärung des ersten Reaktionsschrittes wurden folgende Untersuchungen durchgeführt: Proben von **11** und 2-Tribrommethyl-1.3-dioxolan wurden bei 75 bzw. 120° im Argonstrom mit UV-Licht bestrahlt. Unter diesen Bedingungen trat keine Umlagerung ein. Gleiches gilt bei Zusätzen von Dibenzoylperoxid, Wasserstoffperoxid, **8b**, Azodiisobutyronitril und Brom. Radikalbildner sind demnach unwirksam, die Umsetzung ist also an die Anwesenheit von Sauerstoff gebunden, UV-Bestrahlung wirkt beschleunigend (vgl. Abbild.). Eine Reaktion über die Hydroperoxide ist unwahrscheinlich, da **8b** als strukturell sehr ähnliche Verbindung die Umlagerung nicht initiiert. Beim Schütteln unter Sauerstoff im geschlossenen System wurde jedoch Sauerstoffverbrauch festgestellt, bei 100proz. Umlagerung von **11** betrug die Sauerstoffaufnahme 7%. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß Peroxy-Radikale im ersten Schritt der Reaktion wirksam sind.



Umsetzung von 2-Dibrommethyl-1.3-dioxolan (**11**) mit Sauerstoff bei verschiedener Belichtung

Für Ausführung und Zuordnung der NMR-Spektren danken wir Herrn Dr. E. Gründemann, Inst. f. Org. Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Beschreibung der Versuche

Reaktion von 2-Trichlormethyl-1.3-dioxolan (4) mit Sauerstoff: 36 g (0.2 Mol) **4** wurden bei 75° unter Bestrahlung mit einer UV-Tauchlampe im Sauerstoff-Strom (2–3 l/Stde.) umgesetzt. Die Reaktion erfolgte in einem temperierten zylindrischen Gefäß mit Frittenboden. Bei Umsätzen von 8–10% betrug der Gehalt an aktivem Sauerstoff 1–2%, bez. auf Hydroperoxid **5**. Das Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel G (Merck), Lösungsmittel: Benzol/Aceton 1:1) zeigte ein Peroxid. Aus dem Abgas wurde bei –78° Phosgen kondensiert und gaschromatographisch identifiziert (3-m-Säule, 15% Apiezon auf Porolith 0.2–0.3 mm, 22°, 6 l/Stde. H₂). Im Abgas wurde ferner Chlorwasserstoff nachgewiesen. Der Rückstand wurde destilliert. Nach unumgesetztem **4** ging eine Fraktion bei 71–77°/0.02 Torr über, aus der nach Verdünnen mit Äther im Kühltank 1.3-Dioxolan-(2) (**6**) auskristallisierte, Schmp. und Misch-Schmp. 36.5°, im Gaschromatogramm identisch mit der Vergleichssubstanz.

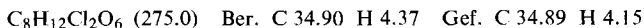
Zur quantitativen Bestimmung des Verhältnisses Chlorwasserstoff/Phosgen wurde das Abgas durch drei Waschflaschen mit je 50 cm³ 1 n NaOH geleitet. Die Summe von Chlorwasserstoff und Kohlendioxid wurde in einem aliquoten Teil ermittelt. Aus einer anderen Probe

wurde Kohlendioxid durch Ansäuern in eine *n* Ba(OH)₂-Lösung übergetrieben und durch Rücktitration bestimmt. Ausgehend vom erwarteten Verhältnis Chlorwasserstoff/Phosgen (1 : 1) wurden 90.0 und 91.5% der ber. Kohlendioxid-Menge gefunden. Der Umsatz betrug nach 15 Stdn. 7.7%.

2-Hydroperoxy-2-chlormethyl-1.3-dioxolan (8a): 24.5 g (0.2 Mol) **2-Chlormethyl-1.3-dioxolan (7a)**¹¹⁾ wurden bei 20° in einer temperierbaren Quarz-Schüttelente unter reinem Sauerstoff und UV-Bestrahlung geschüttelt. Nach 12 Stdn. waren 440 ccm Sauerstoff aufgenommen (9.9% Umsatz). Gehalt an Hydroperoxid ber. 14.1%, gef. 12.3%.

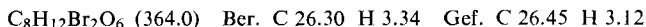
Das unumgesetzte **7a** wurde bei 0.02 Torr und 60° Badtemp. abdestilliert. Als Rückstand blieben 2.4 g farbloses Öl. Das Dünnschichtchromatogramm²⁾ zeigte neben **8a** ein weiteres Peroxid und geringe Mengen Wasserstoffperoxid. Der Rückstand wurde in 20 ccm Äther aufgenommen und die Lösung mit 50 ccm 2 *n* NaOH in 5-ccm-Portionen bei 0° extrahiert. Fremdstoffen wurden aus dem gesammelten Extrakt durch Schütteln mit 20 ccm Äther entfernt. Nach Zusatz von 150 ccm gesätt. NaHCO₃-Lösung wurde das Hydroperoxid mit 300 ccm Äther in kleinen Portionen reextrahiert, die äther. Lösung mit K₂CO₃ getrocknet und der Äther i. Vak. entfernt. Es hinterblieben 0.7 g farbloses Öl (**8a**), Gehalt an Hydroperoxid 90.5%. Erneute alkalische Extraktion führte zu keiner weiteren Anreicherung.

Bis-[2-chlormethyl-1.3-dioxolanyl-(2)]-peroxid (9a): Die äther. Stammlösung der alkalischen Extraktion des vorstehenden Versuches wurde mit K₂CO₃ getrocknet, der Äther abgesaugt und der kristalline Rückstand zweimal aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 92–94°, Gehalt an Peroxid 101.5%.



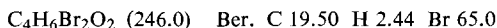
2-Hydroperoxy-2-brommethyl-1.3-dioxolan (8b): 13.0 g (74 mMol) **2-Brommethyl-1.3-dioxolan**¹¹⁾ (**7b**) wurden unter obigen Bedingungen 5 Stdn. geschüttelt. Sauerstoff-Aufnahme 230 ccm (14.0% Umsatz). Nach destillativer Anreicherung und zweimaliger alkalischer Extraktion hinterblieben 0.4 g farbloses Öl. Gehalt an Hydroperoxid 88.5%.

Bis-[2-brommethyl-1.3-dioxolanyl-(2)]-peroxid (9b): 17.6 g (0.105 Mol) **7b** wurden unter obigen Bedingungen 6 Stdn. geschüttelt (Umsatz 14.5%). Durch destillative Anreicherung im Dünnschichtverdampfer bei 40° Badtemp./10⁻³ Torr blieben 2.3 g Rückstand. Beim Stehenlassen im Kühlschrank trat teilweise Kristallisation ein. Die Kristalle wurden abgetrennt und zweimal aus Äthanol umkristallisiert: 1.2 g, Schmp. 98.5–99°, Gehalt an Peroxid 100%.



Hydrierung von 8a und 8b zu den Halogenessigsäure-monoglykolestern 10a und b erfolgte wie bei l. c.²⁾.

Umlagerung von 2-Dibrommethyl-1.3-dioxolan¹¹⁾ (**11**): 4.9 g (20 mMol) **11** wurden unter den gleichen Bedingungen wie **4** umgesetzt. Der Verlauf der Umlagerung wurde gaschromatographisch verfolgt (3-m-Säule, 15% Apiezon auf Porolith 0.2–0.3 mm, 180°, 8 l/Std. H₂). Nach 3 Stdn. war 100proz. Umlagerung eingetreten. Durch Destillation wurde reiner **Bromessigsäure-[β-brom-äthylester]** (**12**) isoliert, Sdp.₁ 74°, 4.3 g.



NMR (TMS, CCl₄): τ = 5.52 t (–O–CH₂–C–), 6.10 s (Br–CH₂–C=), 6.45 t (C–CH₂–Br) (Intensitäten 2.0 : 2.14 : 2.0).

Umesterung von 12: 1 g (4 mMol) **12** wurde mit 10 ccm Methanol und 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Überschüss. Methanol wurde i. Vak. abgesaugt, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit wäbr. NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Nach

Trocknung mit Na_2SO_4 wurde der Äther entfernt. *Bromessigsäure-methylester* (**13**) und *Äthylenbromhydrin* (**14**) trennte man präparativ gaschromatographisch. **13** wurde analysenrein erhalten.

$\text{C}_3\text{H}_5\text{BrO}_2$ (152.9) Ber. C 23.50 H 3.27 Gef. C 23.79 H 2.98

*Umlagerung von 2-Tribrommethyl-1.3-dioxolan*¹⁶⁾: 5.0 g (15.4 mMol) wurden wie oben in 4 Stdn. bei 120° umgesetzt. Durch Destillation wurde reiner *Dibromessigsäure-[\beta-brom-äthylester]* erhalten, Sdp._{0.01} $86-87^\circ$, 4.5 g.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}_2$ (324.8) Ber. C 14.80 H 1.55 Br 73.77

Gef. C 15.13 H 1.70 Br 77.1 Mol.-Gew. 322 (kryoskop. in Benzol)

NMR (TMS, CCl_4): $\tau = 4.15$ s ($\text{Br}_2\text{CH}-\text{C}=\text{C}$), 5.45 t ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-$), 6.45 t ($-\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br}$) (Verhältnis 1 : 2 : 2).

Umlagerung von 2-Brommethyl-1.3-dioxolan (**7b**): 5.0 g (30 mMol) **7b** wurden unter obigen Bedingungen bei 100° umgesetzt. Durch Destillation wurden 2 g *Essigsäure-[\beta-brom-äthylester]* bei $62-64^\circ/12$ Torr abgetrennt, der Rückstand enthielt *Bromessigsäure-monoglykolester* und ging zwischen 112 und $120^\circ/12$ Torr über (2.4 g). Umesterung von 0.5 g Destillat durch zweistündiges Kochen mit 8 ccm *Methanol* und 20 mg *p-Toluolsulfonsäure* ergab *Bromessigsäure-methylester* (gaschromatographische Identifizierung).

Versuche zur Klärung der ersten Reaktionsstufe der Umlagerung von 2-Brommethyl-1.3-dioxolanen zu Bromessigsäure-[\beta-brom-äthylestern]

-1.3-dioxolan	Temp.	Zeit (Stdn.)	Gas	UV	Zusatz	Umlagerung
		3	Ar	+	—	—
		3	O ₂	+	—	+
		3	O ₂	—	—	+
						(verlangsamt)
7 g	75°	4	Ar	—	200 mg	—
2-Dibrommethyl- (11)		4	Ar	—	Dibenzoylperoxid	—
					5 ccm 2proz. äther. H ₂ O ₂ -Lsg.	—
		3	Ar	—	0.5 g Azodiisobutyronitril	—
		5	Ar	—	0.5 g 8b	—
		5	Ar	+	0.5 g 8b	—
		5	Ar	+	Br ₂ (Ar durch Kühlfalle mit Br ₂)	—
5 g	120°	4	O ₂	+	—	+
2-Tribrommethyl-	120°	6	Ar	—	—	—
	130°	6	Ar	—	250 mg Azodiisobutyronitril	—

*Cerimetrische Peroxidbestimmung*¹⁷⁾: 50–150 mg der peroxidischen Verbindung wurden in 5 ccm Benzol gelöst und mit 25 ccm 2 n H_2SO_4 2 Stdn. geschüttelt. Das gebildete *Wasserstoffperoxid* wurde gegen Ferroin mit 0.1 n $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung titriert.

¹⁶⁾ A. N. Meldrum und G. M. Vad, J. Indian chem. Soc. **13**, 118 (1936).

¹⁷⁾ W. Petzold, Die Cerimetrie, S. 203, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1955.