

Hans Eberhard Seyfarth, Albrecht Hesse und Alfred Rieche

Peroxygenierung von Acetalen, IV<sup>1)</sup>

## Die Peroxygenierung von 2-Acetyl- und 2-Alkenyl-1.3-dioxolanen, Bildung von spirocyclischen Peroxiden

Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Jena

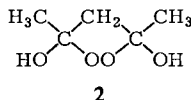
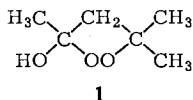
(Eingegangen am 27. Dezember 1967)

Einziges Peroxygenierungsprodukt von 2-Acetyl-1.3-dioxolan (3) ist 8-Hydroxy-8-methyl-1.4.6.7-tetraoxa-spiro[4.4]nonan (5). Das primär entstehende Hydroperoxid 4 lagert sich augenblicklich in 5 um. Ähnliche spirocyclische Peroxide entstehen aus 2-Hydroperoxy-2-alkenyl-1.3-dioxolanen durch saure Katalyse. Als Stammverbindung dieser Verbindungsklasse wird 1.4.6.7-Tetraoxa-spiro[4.4]nonan (8) beschrieben. Die thermische Behandlung von 2-Hydroperoxy-2-phenyl-1.3-dioxolan führt unter Wasserstoffperoxid-Abspaltung zum dimeren Peroxid.

2-Substituierte 1.3-Dioxolane<sup>2)</sup> und 2.4.6-trisubstituierte 1.3.5-Trioxane<sup>3)</sup> reagieren mit molekularem Sauerstoff unter Bildung von Hydroperoxiden, die sich unter Wasserstoffperoxid-Abspaltung dimerisieren lassen. Bei der Einwirkung von Sauerstoff auf 2-Halogenmethyl-1.3-dioxolane wurden je nach Substituenten drei verschiedene Reaktionsabläufe beobachtet: normale Peroxygenierungsreaktion, Umlagerung, Peroxidspaltung<sup>1)</sup>.

Interessant erschien uns das Verhalten von 2-Acetyl-1.3-dioxolan (3) wegen seiner  $\beta$ -ständigen Carbonylgruppe. Bei der Peroxygenierung war primär die Bildung von 2-Hydroperoxy-2-acetyl-1.3-dioxolan (4) zu erwarten.  $\beta$ -Carbonylhydroperoxide wie 4 konnten jedoch bisher nicht isoliert werden, sie cyclisieren zu 1.2-Dioxolanen.

Rieche, Schmitz und Gründemann<sup>4)</sup> erhielten bei der Umsetzung von Mesityloxid mit Wasserstoffperoxid 3-Hydroxy-3.5.5-trimethyl-1.2-dioxolan (1). Die Reaktion von Acetylaceton mit Wasserstoffperoxid im Molverhältnis 1 : 1 führte zu 3.5-Dihydroxy-3.5-dimethyl-1.2-dioxolan (2)<sup>5)</sup>.



<sup>1)</sup> III. Mittel.: H. E. Seyfarth, A. Hesse und A. Rieche, Chem. Ber. 101, 623 (1968).

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

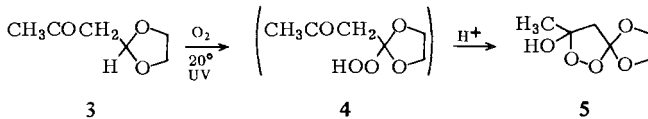
<sup>3)</sup> H. E. Seyfarth und A. Hesse, Chem. Ber. 100, 2491 (1967).

<sup>4)</sup> A. Rieche, E. Schmitz und E. Gründemann, Chem. Ber. 93, 2443 (1960).

<sup>5)</sup> A. Rieche und C. Bischoff, Chem. Ber. 95, 77 (1962).

Bei analogem Verhalten von **3** war demnach ein spirocyclisches Peroxid zu erwarten.

Peroxygenierte man **3** bei 20° unter UV-Bestrahlung mit reinem Sauerstoff, so wurde die Bildung nur eines Peroxids dünn-schichtchromatographisch festgestellt. Nach 18 Stdn. betrug der Peroxidgehalt 13.5% (berechnet auf Monohydroperoxid). Destillative Anreicherung bei 0.1 Torr bis 75° Badtemp. führte zu einem 55–60proz. Peroxid. Im Kühlschrankschieden sich nach mehreren Tagen Kristalle ab. Nach Abtrennung und Umkristallisieren erhielten wir ein reines Peroxid vom Schmp. 48 bis 50°. C,H-Analyse und Peroxidgehalt entsprachen der Summenformel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, die sowohl für das Hydroperoxid **4** als auch für die Spiroverbindung **5** zutrifft. Im IR-Spektrum trat die starke Carbonylbande von **3** bei 1718/cm nicht mehr auf. Auch im NMR-Spektrum wurde das für Aceton und **3** typische Signal der CH<sub>3</sub>CO-Gruppierung bei τ 7.83 nicht gefunden, das beobachtete CH<sub>3</sub>-Signal liegt bei τ 8.59. Damit wird die Bildung des erwarteten 8-Hydroxy-8-methyl-1.4.6.7-tetraoxa-spiro[4.4]nonans (**5**) bestätigt.



Spirocyclische Peroxide gleichen Typs erhielten auf anderem Weg *Ikeda, Braun und Sorenson*<sup>6)</sup> bei der Umlagerung von 2-Hydroperoxy-2-alkenyl-4.5-dimethyl-1.3-dioxolanen. Durch Säurekatalyse addiert sich die Hydroperoxy-Gruppe unter Ring-schluß an die olefinische Doppelbindung. Als einziger Strukturbeweis für die bicyclische Form wird das Fehlen der Hydroperoxy-OH-Bande im IR-Spektrum angegeben. Von 2-Vinyl-1.3-dioxolan (**6**) ausgehend, stellten wir die noch nicht beschriebene Stammverbindung dieser Verbindungsklasse her und lieferten einen weiteren Strukturbeweis. **6** nimmt bereits bei 18° unter UV-Bestrahlung rasch Sauerstoff auf. Dünn-schichtchromatographisch wurde ein Peroxid nachgewiesen. Durch destillative Anreicherung wurde 90.5proz. 2-Hydroperoxy-2-vinyl-1.3-dioxolan (**7**) erhalten. Im IR-Spektrum trat eine freie Hydroperoxy-OH-Bande bei 3540/cm (in CCl<sub>4</sub>) auf. Vollständige Hydrierung führte quantitativ zu Propionsäuremonoglykolester.

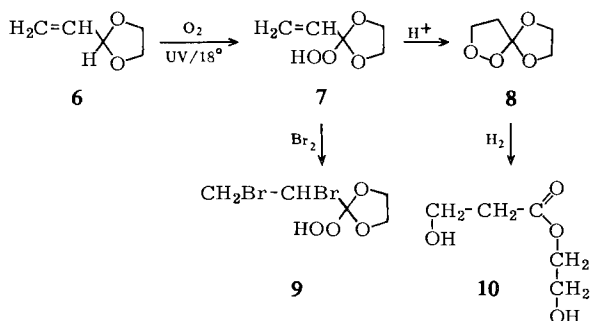
Unter den Bedingungen der Vakuumdestillation trat keine Dimerisierung ein. Die Cyclisierung erfolgte in benzolischer Lösung mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure spontan unter Erwärmung. Destillative Aufarbeitung führte zu analysenreinem 1.4.6.7-Tetraoxa-spiro[4.4]nonan (**8**).

Der bei der Hydrierung entstehende β-Hydroxy-propionsäure-[β-hydroxy-äthylester] (**10**) wurde zum Methylester umgeestert und gaschromatographisch identifiziert.

Die leicht erfolgende Cyclisierung von 2-Hydroperoxy-2-alkenyl-1.3-dioxolan erklären wir mit einer primären Protonierung der olefinischen Doppelbindung. Eine ähnliche Isomerisierung beobachteten *Piantadosi, Frosolono, Anderson und Hirsch*<sup>7)</sup> bei der Umsetzung von Glycerinmonovinyläthern zu 2-Alkyl-4-hydroxymethyl-1.3-dioxolanen.

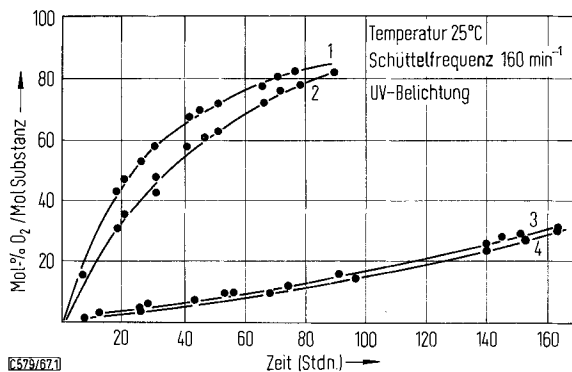
<sup>6)</sup> C. K. Ikeda, R. A. Braun und B. E. Sorenson, J. org. Chemistry **29**, 286 (1964).

<sup>7)</sup> C. Piantadosi, M. Frosolono, C. E. Anderson und A. F. Hirsch, J. pharmac. Sci. **53**, 1024 (1964); vgl. Chem. Reviews **67**, 427 (1967).



Bei der Bromierung von **7** in Äther bei  $20^\circ$  entsteht quantitativ das Dibromäthyl-dioxolan **9**. Der Peroxidgehalt betrug 101.0% (bezogen auf Monohydroperoxid). Im IR-Spektrum liegt die freie Hydroperoxy-OH-Bande bei  $3532/\text{cm}$ .

**6** sollte gegenüber molekularem Sauerstoff besonders reaktionsfähig sein. Aktivierung der C—H-Bindung ist sowohl durch die Acetalgruppierung<sup>1-3</sup>), wie auch durch die benachbarte olefinische Doppelbindung zu erwarten<sup>8)</sup>. Aus der Abbild. ist jedoch zu ersehen, daß in diesem Falle die Doppelbindung keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Ein charakteristischer Unterschied wurde zwischen cyclischen und ringoffenen Acetalen festgestellt. Die 1.3-Dioxolane sind um ein Mehrfaches reaktionsfähiger.



Abhängigkeit der Sauerstoffaufnahme cyclischer und ringoffener Acetale von der Zeit

- 1) 2-Äthyl-1.3-dioxolan    2) 2-Äthyl-1.3-dioxolan    3) Propionaldehyd-diäthylacetal  
4) Acrolein-diäthylacetal

2-Propenyl-1.3-dioxolan verhält sich wie **6**. 2-Hydroperoxy-2-propenyl-1.3-dioxolan konnte auf 76% angereichert werden. Die vollständige Hydrierung führte zu Buttersäuremonoglykolester. Nach Cyclisierung des Hydroperoxides wurde 8-Methyl-1.4.6.7-tetraoxa-spiro[4.4]nonan in 94.1% Reinheit isoliert. Im IR-Spektrum trat wie bei **8** keine OH-Bande auf. Die Bromierung des Hydroperoxides lieferte 75.8% 2-Hydroperoxy-2-[ $\alpha,\beta$ -dibrom-propyl]-1.3-dioxolan.

<sup>8)</sup> A. Rieche, M. Schulz, H. E. Seyfarth und G. Gottschalk, Fette Seifen einschl. Anstrichmittel **64**, 198 (1962).

Während sich 2-Hydroperoxy-2-propenyl-1.3-dioxolan und **7** unter den Bedingungen der Vakuumdestillation nicht dimerisieren lassen, gelang uns die Reaktion an 2-Hydroperoxy-2-phenyl-1.3-dioxolan<sup>9)</sup> unter Wasserstoffperoxid-Abspaltung. Das analysenreine Bis-[2-phenyl-1.3-dioxolanyl-(2)]-peroxid schmilzt bei 98–99°.

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

2-Acetonyl-1.3-dioxolan wurde uns freundlicherweise von den *Chemischen Werken Hüls* zur Verfügung gestellt, wir danken hierfür Herrn Prof. Hellmann.

## Beschreibung der Versuche

*8-Hydroxy-8-methyl-1.4.6.7-tetraoxa-spiro[4.4]nonan* (**5**): 13 g (0.1 Mol) *2-Acetonyl-1.3-dioxolan* (**3**) wurden bei 20° in einer temperierbaren Quarzschüttelente unter reinem Sauerstoff bei UV-Bestrahlung geschüttelt. Nach 18 Stdn. waren 240 ccm Sauerstoff aufgenommen (10.8% Umsatz). Peroxidgehalt ber. 13.2%, gef. 13.5%.

Nach der destillativen Anreicherung bei 0.1 Torr bis 75° Badtemp. hinterblieben 1.4 g Rückstand; Peroxidgehalt 57.5%. Im Kühlschränk schieden sich nach 3 Tagen Kristalle ab, die auf Ton abgepreßt und aus Äther/n-Hexan 2mal umgefällt wurden, Schmp. 48–50°. Gehalt an Peroxid 99.5%.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (162.2) Ber. C 44.41 H 6.22 Gef. C 44.50 H 6.63

NMR (TMS, CCl<sub>4</sub>, 0.2 m): τ 5.78 –CH<sub>2</sub>–O–, 7.22 –C–CH<sub>2</sub>–C–, 6.00 OH, 8.59 CH<sub>3</sub>.

*2-Hydroperoxy-2-vinyl-1.3-dioxolan* (**7**): 10 g (0.1 Mol) *2-Vinyl-1.3-dioxolan* (**6**)<sup>10)</sup> wurden unter obigen Bedingungen bei 18° geschüttelt. Sauerstoff-Aufnahme 470 ccm (21.0% Umsatz), ber. Gehalt an Hydroperoxid 26.0%, gef. 24.0%. Das unumgesetzte **6** wurde bei 0.2 Torr und 25° Badtemp. abdestilliert. Als Rückstand blieben 2.3 g farbloses Öl. Gehalt an Hydroperoxid 90.5%.

*1.4.6.7-Tetraoxa-spiro[4.4]nonan* (**8**): 3.0 g (23 mMol) **7** wurden in 50 ccm Benzol aufgenommen und mit 2 ccm gesätt. äther. *p-Toluolsulfonsäure*-Lösung versetzt. Unter geringer Selbsterwärmung trat vollständige Umsetzung ein. Es wurde 2 mal mit 5 ccm *n* NaOH ausgeschüttelt, mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Destillation (Sdp.<sub>0.1</sub> 30°) ergab 2.0 g **8** als farbloses Öl. Schmp. 22.5–23.5°. Peroxidgeh.: 100.5%.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (132.1) Ber. C 45.50 H 6.06 Gef. C 45.72 H 7.08

*Hydrierung von 8*: 1.8 g (14 mMol) **8** wurden in 20 ccm Äther aufgenommen, mit 200 mg PdO versetzt und 24 Stdn. unter *Wasserstoff* geschüttelt. Ber. Wasserstoffaufnahme 305 ccm, gef. 320 ccm. Nach Filtration und Absaugen des Äthers wurde mit 15 ccm *Methanol* und 20 mg *p-Toluolsulfonsäure* versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernung des Methanols wurde der *β-Hydroxy-propionsäure-methylester* gaschromatographisch identifiziert (2 m, 15% Apiezon auf Porolith 0.2–0.3 mm, 105°, 8 l H<sub>2</sub>/Stde.).

*8-Methyl-1.4.6.7-tetraoxa-spiro[4.4]nonan*: 18 g (0.16 Mol) *2-Propenyl-1.3-dioxolan* wurden unter obigen Bedingungen mit reinem Sauerstoff umgesetzt. Sauerstoffverbrauch 470 ccm (13.3% Umsatz).

<sup>9)</sup> A. Rieche, E. Schmitz und E. Bayer, Chem. Ber. **91**, 1935 (1958).

<sup>10)</sup> Organikum, 4. Aufl., S. 361, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964.

Ber. Gehalt an Hydroperoxid 16.4%, gef. 13.0%. Anreicherung erfolgte im Dünnschichtverdampfer bei  $10^{-4}$  Torr und  $20^\circ$ . 2.5 g farbloser Rückstand, Gehalt an Hydroperoxid 76.0%. Der Rückstand wurde in 15 ccm Äther aufgenommen und unter den bei **8** angegebenen Bedingungen umgesetzt. Destillation (Sdp.<sub>0.1</sub>  $48^\circ$ ) ergab 1.1 g farbloses Öl. Peroxidgeh. 94.1%, Schmp.  $18-19^\circ$ .

*Bis-[2-phenyl-1.3-dioxolanyl-(2)]-peroxid*: 20 g (0.13 Mol) *2-Phenyl-1.3-dioxolan* wurden unter den obigen Bedingungen peroxygeniert. Nach 10 Stdn. betrug die Sauerstoffaufnahme 600 ccm (20.0% Umsatz). Bei destillativer Aufarbeitung ( $10^{-2}$  Torr, bis  $95^\circ$  Badtemp.) gingen Ausgangsprodukt, Wasserstoffperoxid und wenig Hydroperoxid über. Der Rückstand (4.2 g) enthielt neben geringen Mengen Hydroperoxid vor allem das Dimere, das bei Abkühlung kristallisierte. Das Produkt wurde in 30 ccm Äther aufgenommen und zur Entfernung des Hydroperoxides 3mal mit 10 ccm *2n* NaOH ausgeschüttelt, die äther. Phase wurde mit  $K_2CO_3$  getrocknet und der Äther i. Vak. abgezogen. Die 3.5 g Rückstand wurden 3 mal aus Äthanol umkristallisiert. Schmp.  $98-99^\circ$ , Peroxidgeh. 100.8%.

$C_{18}H_{18}O_6$  (330.3) Ber. C 65.50 H 5.49 Gef. C 65.47 H 5.02  
Mol.-Gew. 323.0 (kryoskop. in Benzol)

*Bromierung von 7*: Zur Lösung von 0.6 g (4.6 mMol) **7** in 10 ccm Äther wurde bei  $20^\circ$  bis zur bleibenden Gelbfärbung *Brom* getropft. Nach Trocknen der Lösung mit  $K_2CO_3$  wurde der Äther i. Vak. abgezogen. Es hinterblieb ein farbloses Öl mit einem Peroxidgeh. von 101.0% bez. auf *2-Hydroperoxy-2-[ $\alpha,\beta$ -dibrom-äthyl]-1.3-dioxolan* (**9**).

*$\beta$ -Hydroxy-propionsäure-methylester*<sup>11)</sup>: *Äthylencyanhydrin* wurde mit trockenem *Chlorwasserstoff* in absol. *Methanol* zum Imidsäureester-hydrochlorid umgesetzt, Verseifung mit Wasser führte zum *Methylester*.

<sup>11)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VIII, S. 536, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.