

Hans Eberhard Seyfarth

Peroxygenierung von Acetalen, V¹⁾

Über die Umsetzung von cyclischen Ketenacetalen mit Wasserstoffperoxid, die Synthese von 2-Hydroperoxy-1.3-dioxolanen

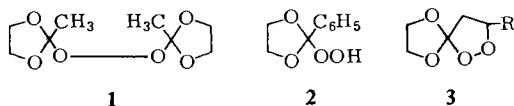
Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Jena

(Eingegangen am 29. April 1968)

Cyclische Ketenacetale reagieren mit überschüssigem Wasserstoffperoxid zu 2-Hydroperoxy-1.3-dioxolanen (z. B. **5**). Die kristallinen Hydroperoxide von 2-Dichlormethyl- (**5**) und 2-Dibrommethyl-1.3-dioxolan (**11**) waren nur aus den Ketenacetalen und Wasserstoffperoxid zugänglich, dagegen wurden die Hydroperoxide von 2-Methyl-, 2-Chlormethyl- (**10a**) und 2-Brommethyl-1.3-dioxolan (**10b**) auch aus den Peroxygenaten der Dioxolane isoliert^{2,3}). Die Umsetzung von 1 Mol Ketenacetal mit $\frac{1}{2}$ Mol Wasserstoffperoxid führt in geringerer Ausb. zu den dimeren Peroxiden (z. B. **6**). 2-Dichlormethyl-2'-dibrommethyl-bis-[1.3-dioxolanyl-(2)]-peroxid (**12**) wird als unsymmetrisches Peroxid aus 2-Hydroperoxy-2-dibrommethyl-1.3-dioxolan (**11**) und 2-Dichlormethylen-1.3-dioxolan (**4**) synthetisiert.

Die Gewinnung von Peroxiden cyclischer Acetale (1.3-Dioxolane) gelingt auf verschiedene Weise. *Criegee*⁴⁾ isolierte bei der Peroxygenierung von 2-Methyl-1.3-dioxolan das dimere Peroxid **1**. Die Bildung von *Hydroperoxiden* (z. B. **2**) bei der Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf 1.3-Dioxolane wurde zuerst von *Rieche, Schmitz und Beyer*⁵⁾ an 2-Phenyl-1.3-dioxolan und dessen Arylsubstitutionsprodukten beobachtet. Wir erhielten unter anderem auch bei der Peroxygenierung von 2-Methyl-1.3-dioxolan ein stabiles *Hydroperoxid*³⁾, das thermisch unter Wasserstoffperoxid-Abspaltung zu **1** dimerisiert werden konnte.

Besonderes Verhalten zeigen die primär gebildeten Hydroperoxide von 2-Alkenyl-1.3-dioxolanen, sie lassen sich zu spirocyclischen Peroxiden (**3**) umlagern⁶⁾; aus 2-Acetonyl-1.3-dioxolan entsteht während der Peroxygenierung sofort die spirocyclische Verbindung¹⁾.



¹⁾ IV. Mitteil.: H. E. Seyfarth, A. Hesse und A. Rieche, Chem. Ber. 101, 2069 (1968).

²⁾ H. E. Seyfarth, A. Hesse und A. Rieche, Chem. Ber. 101, 623 (1968).

³⁾ H. E. Seyfarth, A. Rieche und A. Hesse, Chem. Ber. 100, 624 (1967).

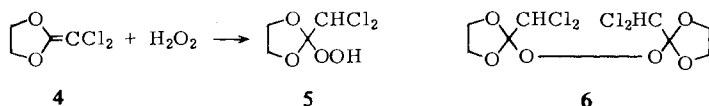
⁴⁾ R. Criegee, R. Tannenberger und H. Lederer, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl) 4. Aufl., Bd. VIII/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

⁵⁾ A. Rieche, E. Schmitz und E. Beyer, Chem. Ber. 91, 1935 (1958).

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

Einen anderen Weg zur Synthese von Peroxiden der 1.3-Dioxolane beschriften *Schmitz, Rieche* und *Beyer*⁷⁾ durch die Umsetzung von Ketenacetalen mit Wasserstoffperoxid, wobei wiederum zuerst die *dimeren* Peroxide erhalten wurden. Im folgenden wird nun die Synthese von *Hydroperoxiden* aus Ketenacetalen und Wasserstoffperoxid beschrieben.

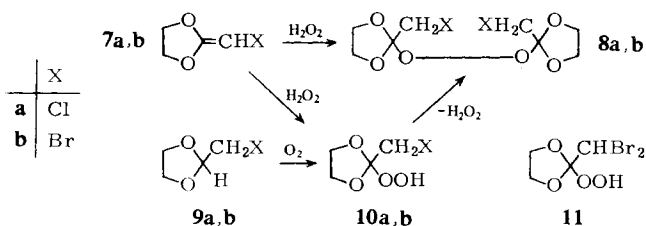
2-Dichlormethylen-1.3-dioxolan (**4**) reagiert mit überschüssigem Wasserstoffperoxid in guter Ausb. zu 2-Hydroperoxy-2-dichlormethyl-1.3-dioxolan (**5**). Nach Umsetzung bei 0° in äther. Lösung war das Reaktionsgemisch frei von dimerem Peroxid. Im Dünnschichtchromatogramm war neben Wasserstoffperoxid nur ein Peroxid nachzuweisen. Durch alkalische Extraktion wurde das Hydroperoxid abgetrennt. Im IR-Spektrum liegt eine freie Hydroperoxy-OH-Bande bei 3510/cm. Erhitzt man einige Kristalle von **5** im Reagenzglas über freier Flamme, so tritt Verpuffung ein.



Durch Autoxydation von 2-Dichlormethyl-1.3-dioxolan konnte **5** nicht erhalten werden²⁾. Die Reaktionsfähigkeit der Verbindung gegenüber Sauerstoff war relativ gering; bei 45° unter UV-Bestrahlung entstand nur wenig Hydroperoxid, stattdessen wurden die Umwandlungsprodukte Kohlenmonoxid, Chlorwasserstoff und 1.3-Dioxolan-(2) nachgewiesen. Da reines **5** auch bei 75° und UV-Bestrahlung noch kein Kohlenmonoxid und Chlorwasserstoff bildet, muß die Spaltreaktion während der Autoxydation bereits durch radikalische Vorstufen des Hydroperoxids ausgelöst werden.

Setzt man Wasserstoffperoxid mit überschüssigem **4** um, so entsteht ein Gemisch von **5** und in geringer Ausbeute Bis-[2-dichlormethyl-1.3-dioxolanyl-(2)]-peroxid (**6**). Beide Peroxide wurden dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen. **5** wurde durch alkalische Extraktion aus der äther. Lösung entfernt, beim Einengen kristallisiert **6** aus.

Im Gegensatz zum 2-Dichlormethyl-1.3-dioxolan war die Monochlor-Verbindung **9a** leicht peroxygenierbar, das flüssige 2-Hydroperoxy-2-chlormethyl-1.3-dioxolan (**10a**) wurde auf 90% angereichert²⁾. Unter den Bedingungen der Vakuumdestillation trat teilweise Dimerisierung ein. Wir isolierten das kristalline, analysenreine Bis-[2-chlormethyl-1.3-dioxolanyl-(2)]-peroxid (**8a**)²⁾. Aus 2-Chlormethylen-1.3-dioxolan (**7a**) und viel Wasserstoffperoxid bildete sich **10a** in guter Ausbeute. Nach alkalischer Extraktion betrug der Hydroperoxidgehalt 100.1%, das Reaktionsprodukt enthielt



⁷⁾ E. Schmitz, A. Rieche und E. Beyer, Chem. Ber. **94**, 2921 (1961).

lediglich Spuren Wasserstoffperoxid und **8 a**, die wahrscheinlich durch Dimerisierung entstanden waren. Auch das dimere Peroxid **8 a** erhielten wir aus **7 a** und Wasserstoffperoxid, es ist identisch mit dem durch thermische Dimerisierung von **10 a** synthetisierten Produkt.

Bei Einwirkung von Sauerstoff auf 2-Dibrommethyl-1.3-dioxolan wurde keine Peroxygenierung beobachtet; durch eine neuartige Umlagerung trat vollständige Umsetzung zu Bromessigsäure- $[\beta$ -brom-äthylester] ein²⁾. 2-Hydroperoxy-2-dibrommethyl-1.3-dioxolan (**11**) wurde nun in 67proz. Ausbeute aus 2-Dibrommethylen-1.3-dioxolan und Wasserstoffperoxid synthetisiert.

Das bisher noch nicht beschriebene 2-Dibrommethylen-1.3-dioxolan erhielten wir in Analogie zur Synthese anderer 2-Halogenmethylen-1.3-dioxolane aus 2-Tribrommethyl-1.3-dioxolan und Kalium-tert.-butylat⁸⁾, es ist eine farblose kristalline Verbindung, die im Gegensatz zum Monobrom- und Monochlorderivat bei Raumtemp. keine Polymerisationsneigung zeigt.

Alle Versuche, Bis-[2-dibrommethyl-1.3-dioxolanyl-(2)]-peroxid (**6**, Br statt Cl) herzustellen, schlugen fehl. Aus überschüssigem 2-Dibrommethylen-1.3-dioxolan und Wasserstoffperoxid erhielten wir nur das Hydroperoxid **11**. Im Dünnschichtchromatogramm wurde lediglich ein zweiter schwacher Peroxidfleck gefunden, der dem Bis-[dioxolanyl]-peroxid zugeordnet werden könnte. Bei der thermischen Behandlung von **11** unter den Bedingungen der Vakuumdestillation trat teilweise Zers. ein, eine Dimerisierung wurde nicht beobachtet. Auch Versuche zur ionischen Dimerisierung mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol führten nicht zum Ziel. Hier sind wahrscheinlich sterische oder induktive Einflüsse maßgebend.

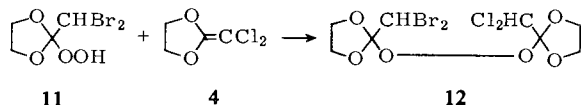
2-Hydroperoxy-2-brommethyl-1.3-dioxolan (**10b**) isolierten wir aus dem Peroxygenat von 2-Brommethyl-1.3-dioxolan (**9b**) in 88.5proz. Reinheit²⁾, bei der thermischen Behandlung von **10b** entstand kristallines, analysenreines Bis-[2-brommethyl-1.3-dioxolanyl-(2)]-peroxid (**8b**)²⁾. Aus 2-Brommethylen-1.3-dioxolan (**7b**) und Wasserstoffperoxid bildete sich das Hydroperoxid **10b** ebenfalls in guter Ausbeute, bei der alkalischen Extraktion trat jedoch teilweise Zers. ein; die Anreicherung führte zu einem 95proz. Produkt. Dagegen wurde das dimere Peroxid **8b** in vergleichsweise guter Ausbeute von 47% schmelzpunktrein isoliert.

Während *Schmitz, Rieche* und *Beyer*⁷⁾ die Bildung von **1** aus 2-Methylen-1.3-dioxolan und Wasserstoffperoxid beschrieben, konnten wir mit überschüssigem Wasserstoffperoxid auch 2-Hydroperoxy-2-methyl-1.3-dioxolan herstellen. Das Reaktionsgemisch enthielt neben Wasserstoffperoxid praktisch nur Hydroperoxid. Nach Anreicherung durch alkalische Extraktion auf 98.4% zeigten sich im Dünnschichtchromatogramm bereits geringe Anteile Bis-[dioxolanyl]-peroxid und Wasserstoffperoxid. Die Dimerisierungsneigung ist hier wesentlich stärker als bei den halogensubstituierten Produkten. Durch thermische Behandlung unter den Bedingungen der Vakuumdestillation entstand neben Wasserstoffperoxid kristallines **1**, das nach Schmp. und Peroxidgehalt identisch mit dem von *Criegee*⁴⁾ bzw. *Schmitz, Rieche* und *Beyer*⁷⁾ erhaltenen Produkt war.

Das Hydroperoxid **11** ließ sich an Ketenacetal **4** addieren, durch Erwärmen molarer Mengen in Äther entstand das unsymmetrische 2-Dichlormethyl-2'-dibrommethyl-

⁸⁾ *S. M. McElvain* und *M. J. Curry*, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3781 (1948).

bis-[1.3-dioxolanyl-(2)]-peroxid (**12**). Im IR-Spektrum lagen C—Cl- und C—Br-Banden zwischen 700 und 800/cm, die Hydroperoxy-OH-Bande trat nicht mehr auf. Das NMR-Spektrum zeigte drei Signale im Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 8, die den Gruppierungen —CCl₂H, —CBr₂H und —O—CH₂— zugeordnet werden konnten.



Umgekehrt gelang es nicht, **12** aus **5** und 2-Dibrommethylen-1.3-dioxolan zu synthetisieren. Offenbar sind hier die gleichen Einflüsse wirksam, die auch eine Bildung von Bis-[2-dibrommethyl-1.3-dioxolanyl-(2)]-peroxid verhindern.

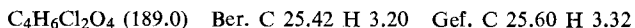
Nach den vorliegenden Untersuchungen entstehen bei der Umsetzung von cyclischen Ketenacetalen mit überschüssigem Wasserstoffperoxid in guter Ausbeute *Hydroperoxide*. **11** und **5** sind kristalline Verbindungen, die durch Peroxygenierung der Dioxolane nicht zugänglich sind. Die anderen Hydroperoxide erhielten wir auch durch Umsetzung der 1.3-Dioxolane mit molekularem Sauerstoff²⁾. Symmetr. bzw. un-symmetr. dimere Peroxide lassen sich ebenfalls aus den Ketenacetalen synthetisieren.

Beschreibung der Versuche

2-Hydroperoxy-2-methyl-1.3-dioxolan: 5.0 g mit tert.-Butylalkohol verunreinigtes 2-Methylen-1.3-dioxolan werden in 10 ccm absol. Äther wie bei der Darstellung von **5** mit 2.5 g Wasserstoffperoxid in 20 ccm Äther umgesetzt. Nach Aufarbeitung durch mehrmalige Extraktion mit 2*n* NaOH erhält man 1.4 g farbloses Öl, Gehalt an Hydroperoxid 98.4%.

Bis-[2-methyl-1.3-dioxolanyl-(2)]-peroxid (1): Aus 1.4 g *2-Hydroperoxy-2-methyl-1.3-dioxolan* werden bei der Vakuumdestillation³⁾ 0.75 g **1** erhalten, Schmp. 68.5—69.5°, Gehalt an Peroxid 99.9% (Lit.: Schmp. 68°⁴⁾, 66—70°⁷⁾).

2-Hydroperoxy-2-dichlormethyl-1.3-dioxolan (5): Eine Lösung von 7.1 g *2-Dichlormethylen-1.3-dioxolan (4)*⁸⁾ in 20 ccm absol. Äther wird in 30 Min. unter Kühlung mit Eiswasser und Rühren zu einer Lösung von 4.25 g *Wasserstoffperoxid* in 25 ccm Äther getropft. Das Reaktionsgemisch bleibt über Nacht im Kühlschrank stehen. Durch 3malige Extraktion mit je 15 ccm kalt gesätt. Kaliumhydrogencarbonat-Lösung wird überschüss. Wasserstoffperoxid entfernt. Das Hydroperoxid **5** wird durch 4maliges Ausschütteln mit je 10 ccm 2*n* NaOH extrahiert. Die gesammelten gekühlten Extrakte werden 2 mal mit 20 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach Sättigen der alkalischen Lösung mit Kaliumhydrogencarbonat trennt man das *Hydroperoxid* durch 5maliges Ausschütteln mit wenig Äther ab. Nach Ausfrieren des Wassers durch Kühlung mit festem Kohlendioxid/Methanol und Nachtrocknung mit Natriumsulfat wird der Äther i. Vak. entfernt und der feste Rückstand 3 mal aus Chloroform (über Calciumchlorid getrocknet) umkristallisiert, Schmp. 82.5—84.5°, Gehalt an Hydroperoxid 100.3%, Ausb. 4.5 g (52%).



Versuche zur thermischen Zersetzung von 5: In einem 1-*l*-Dreihalskolben mit UV-Tauchlampe, bis zum Boden reichenden Gaseinleitungsrohr und Gasableitung werden 0.4 g **5** im schwachen Argonstrom allmählich auf 75° erhitzt. Bei 75° zerfließt **5** nach ca. 15 Min.; gasförmige Zers.-Produkte lassen sich nicht nachweisen.

Bis-[2-dichlormethyl-1.3-dioxolanyl-(2)]-peroxid (6): Eine Lösung von 0.3 g *Wasserstoffperoxid* in 5 ccm Äther wird in 30 Min. unter Rühren zu einer siedenden Lösung von 2.7 g **4** in

10 ccm absol. Äther getropft. Hydroperoxid **5** wird durch 3 malige Extraktion mit je 10 ccm 2*n* NaOH bei 0° abgetrennt. Nach Ausfrieren des Wassers und Nachtrocknen mit Natriumsulfat wird die äther. Lösung auf 1/5 eingeeengt. Beim Stehenlassen im Kühlschrank kristallisiert **6** aus; nach 3 maligem Umkristallisieren aus Äther Schmp. 101–102°, Gehalt an Peroxid 100.1%, Ausb. 0.30 g (10%).

$C_8H_{10}Cl_4O_6$ (344.0) Ber. C 27.93 H 2.93 Gef. C 28.21 H 3.31

Bis-[2-chlormethyl-1.3-dioxolanyl-(2)]-peroxid (**8a**): 0.6 g Wasserstoffperoxid in 5 ccm Äther werden unter obigen Bedingungen mit 4.6 g 2-Chlormethylen-1.3-dioxolan (**7a**) umgesetzt. Aus der äther. Lösung wird **10a** mit wäßr. Natronlauge extrahiert, die äther. Phase durch Ausfrieren des Wassers und mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgesaugt und der feste Rückstand 3 mal aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 93.5–95.5°, Gehalt an Peroxid 98.6%, Ausb. 0.60 g (12%).

Bis-[2-brommethyl-1.3-dioxolanyl-(2)]-peroxid (**8b**): 0.4 g Wasserstoffperoxid in 5 ccm Äther werden unter obigen Bedingungen mit 5.2 g 2-Brommethylen-1.3-dioxolan (**7b**) in 10 ccm absol. Äther umgesetzt. Im Kühlschrank scheidet sich **8b** nach 3 Tagen kristallin ab, Schmp. 98–99° (2 mal aus Äther umkristallisiert), Gehalt an Peroxid 101.4%, Ausb. 2.7 g (47%).

2-Hydroperoxy-2-chlormethyl-1.3-dioxolan (**10a**): 7.6 g 2-Chlormethylen-1.3-dioxolan (**7a**) in 15 ccm absol. Äther werden wie bei der Darstellung von **5** mit 3 g Wasserstoffperoxid in 18 ccm Äther umgesetzt. Nach Aufarbeitung durch alkalische Extraktion wird **10a** als farbloses Öl isoliert, Gehalt an Hydroperoxid 100.1%, Ausb. 5.0 g (64%).

2-Hydroperoxy-2-brommethyl-1.3-dioxolan (**10b**): 3.2 g 2-Brommethylen-1.3-dioxolan (**7b**) in 10 ccm absol. Äther werden wie bei der Darstellung von **5** mit 1.9 g Wasserstoffperoxid in 15 ccm Äther umgesetzt. Nach 3 maliger Extraktion der äther. Lösung mit je 10 ccm kalt gesätt. Kaliumhydrogencarbonat-Lösung, Ausfrieren des Wassers und Nachtrocknen mit Natriumsulfat wird der Äther i. Vak. entfernt; es verbleiben 2.3 g farbloses Öl, Gehalt an Hydroperoxid 68%, Ausb. 43% (bez. auf reines **10b**). Bei der Aufarbeitung durch alkalische Extraktion tritt teilweise Zers. ein; isoliert werden 0.7 g farbloses Öl, Gehalt an Hydroperoxid 95.2%.

2-Dibrommethylen-1.3-dioxolan (**4**, Br statt Cl): 22 g 2-Tribrommethyl-1.3-dioxolan werden in mehreren Portionen unter Rühren zu einer siedenden Lösung von 2.7 g Kalium in 52 g *tert*-Butylalkohol gegeben. Nach einer Stde. kühlt man auf Raumtemp. und zentrifugiert vom Kaliumbromid ab. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der feste Rückstand aus Äther umkristallisiert, Schmp. 96–98°, 7.8 g (49%).

2-Hydroperoxy-2-dibrommethyl-1.3-dioxolan (**11**): Eine Lösung von 5.5 g 2-Dibrommethylen-1.3-dioxolan in 30 ccm absol. Äther wird wie bei der Darstellung von **5** mit 4.2 g Wasserstoffperoxid in 20 ccm Äther umgesetzt. Nach alkalischer Extraktion unter den beschriebenen Bedingungen wird kristallines **11** isoliert, Schmp. 78.5–79.5° (4 mal aus Chloroform umkristallisiert), Gehalt an Hydroperoxid 99.9%, Ausb. 4.4 g (67%).

$C_4H_6Br_2O_4$ (277.9) Ber. C 17.29 H 2.18 Gef. C 17.38 H 2.53

2-Dichlormethyl-2'-dibrommethyl-bis-[1.3-dioxolanyl-(2)]-peroxid (**12**): Eine Mischung von 0.97 g **11** und 0.62 g **4** in 10 ccm absol. Äther wird 45 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Einengen der äther. Lösung kristallisiert **12** aus und wird 4 mal aus Äther umkristallisiert, Schmp. 93.5–94°, Gehalt an Peroxid 101.8%, Ausb. 1.4 g (92%, bezogen auf **11**).

$C_8H_{10}Br_2Cl_2O_6$ (432.9) Ber. C 22.19 H 2.33 Gef. C 22.23 H 2.42

NMR (TMS, CCl_4): τ 4.19 (s), 4.27 (s) –CHCl₂ und –CHBr₂, 5.45–5.80 (m) –O–CH₂–.