

Hans Eberhard Seyfarth, Alfred Rieche, Albrecht Hesse und Harald Kahl

Peroxygenierung von Acetalen, VI¹⁾

Notiz über die Peroxygenierung acyclischer Acetale und von Orthoameisensäureester

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

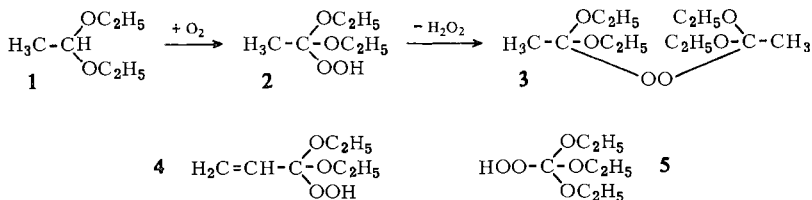
(Eingegangen am 28. Januar 1969)

Acetaldehyd-diäthylacetal (**1**) ist ein technisch verwendetes Lösungsmittel. Wir untersuchten Proben, die mehrere Jahre in verschlossenen Flaschen gelagert hatten, und fanden Peroxidgehalte von 4–8%, bezogen auf Acetaldehyd-diäthylacetal-hydroperoxid (**2**). Die Behandlung von reinem **1** mit Sauerstoff bei 40° unter UV-Bestrahlung lieferte nach 65 Stdn. einen Umsatz von 7.5% **1** unter Bildung von 4.2% Peroxid, berechnet auf **2**.

Dünnschichtchromatographisch ließen sich in diesem Oxydat zwei Peroxide und Wasserstoffperoxid nachweisen.

Nach Einengen eines peroxidhaltigen Handelsproduktes von **1** i. Vak. konnte aus dem Rückstand durch alkalische Extraktion ein Peroxid isoliert werden, das eine positive Reaktion mit Blei(IV)-acetat zeigte und eine Hydroperoxy-OH-Bande im IR-Spektrum besaß. Durch katalytische Hydrierung entstand aus dem so angereicherten Produkt (84.5% Peroxid) Essigsäure-äthylester. Diese Befunde beweisen, daß **2** entstanden ist.

Bei dem zweiten, zunächst nur dünnschichtchromatographisch nachgewiesenen Peroxid, handelt es sich wahrscheinlich, in Analogie zu Erfahrungen bei der Peroxygenierung analoger Verbindungen²⁾, um das dimere Peroxid **3**.



Acrolein-diäthylacetal wurde bei 40° unter UV-Bestrahlung bis zu einem Umsatz von 13% mit Sauerstoff behandelt. Der Peroxidgehalt betrug 8.7%, bezogen auf **4**. Dünnschichtchromatographisch war nur ein Peroxid neben Spuren von H₂O₂ nachzuweisen. Das Peroxid **4** ließ sich durch Einengen im Vakuum auf 74% anreichern. Der Versuch einer alkalischen Extraktion von **4** führt zur Polymerisation, wie das früher auch beim Hydroperoxid des Acroleinglykolacetals beobachtet wurde³⁾. Es wurde die Einwirkung von Sauerstoff auf eine ganze Anzahl von acyclischen Acetalen untersucht. Dabei zeigte sich, daß diese langsamer reagieren als die Glykolacetale der entsprechenden Aldehyde (1.3-Dioxolane).

¹⁾ V. Mitteil.: H. E. Seyfarth, Chem. Ber. **101**, 3499 (1968).

²⁾ H. E. Seyfarth, A. Rieche und A. Hesse, Chem. Ber. **100**, 624 (1967); A. Rieche, H. E. Seyfarth und A. Hesse, Angew. Chem. **78**, 269 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 253 (1966); H. E. Seyfarth und A. Hesse, Chem. Ber. **100**, 2491 (1967).

³⁾ H. E. Seyfarth, A. Rieche und A. Hesse, Chem. Ber. **101**, 2069 (1968).

Bei der Einwirkung von Sauerstoff auf acyclische Acetale entstehen viel mehr nicht-peroxidische Sekundärprodukte als aus den cyclischen. Durch gaschromatographische und papierchromatographische Trennung wurden nachgewiesen: Große Mengen Ameisensäure und deren Ester mit der Alkoholkomponente der Acetale, Ester der durch Oxydation der eingesetzten Aldehyde entstandenen Carbonsäuren und der Alkohole, Kohlendioxid neben nicht identifizierten Produkten.

Trotz der niedrigen Umsetzungstemperaturen tritt bei den Hydroperoxiden acyclischer Acetale offenbar sehr leicht radikalische Spaltung ein. Die Bildung von Ameisensäure wird bei Peroxidzersetzung häufig beobachtet⁴⁾.

Auch Orthoameisensäureester als Verbindungen mit 3 Alkoxygruppen am gleichen Kohlenstoffatom nehmen Sauerstoff auf. Ein Handelsprodukt erwies sich als schwach peroxidhaltig. Eine Behandlung mit Sauerstoff bei 50° unter UV-Bestrahlung ergab nach 70 Stdn. 11.3% Umsatz und einen Peroxidwert von 3.8%, bezogen auf 5. Nach Einengen im Vakuum enthielt der Rückstand 69.2% 5. Mit 3 *n* H₂SO₄ trat vollständige Hydrolyse unter Bildung von Wasserstoffperoxid ein. Sekundärprodukte der Oxydation waren Diäthylcarbonat, Kohlendioxid und Spuren von Acetaldehyd. Die dritte Alkoxygruppe in Orthoameisensäureestern verursacht keine weitere Aktivierung der C–H-Bindung im Vergleich zu den Acetalen.

Beschreibung der Versuche

Acetaldehyd-diäthylacetal-hydroperoxid (2): In 100 g *Acetaldehyd-diäthylacetal (1)* waren nach 26 monatiger Lagerung in einer verschlossenen braunen Flasche 4% Peroxid enthalten. Flüchtige Produkte wurden bei 30 Torr und 25° abdestilliert, im Rückstand verblieben 3.1 g farbloses Öl.

2 g dieses peroxidhaltigen Rückstandes wurden in 30 ccm Äther aufgenommen und zehnmal mit wenig 2 *n* NaOH bei 0° extrahiert. Die gesammelten alkalischen Extrakte wurden einmal mit Äther ausgeschüttelt, anschließend mit Natriumhydrogencarbonat gesättigt und erschöpfend mit Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung wurde Wasser ausgefroren und mit Kaliumcarbonat nachgetrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers blieben 1.8 g Rückstand, Hydroperoxidgehalt 84.5%, ber. auf 2.

Hydrierung von Acetaldehyd-diäthylacetal-hydroperoxid (2): 500 mg 2 in 5 ccm absol. Äther wurden mit einer Spatelspitze Palladiumoxid versetzt und bei Raumtemperatur unter Wasserstoff geschüttelt. Nach 19 Stdn. waren 60 ccm *Wasserstoff* aufgenommen (ber. 75 ccm). Im Hydrierungsprodukt wurde *Essigsäure-äthylester* gaschromatographisch und papierchromatographisch nachgewiesen.

Peroxygenierung von Acetaldehyd-diäthylacetal (1): 15 g (0.13 Mol) 1 wurden bei 40° in einer Heizmantelampulle mit Quarzfenster unter reinem Sauerstoff und UV-Bestrahlung geschüttelt. In 65 Stdn. wurden 245 ccm *Sauerstoff* aufgenommen (7.5% Umsatz). Ber. Gehalt an Hydroperoxid 9.3%, gef. 4.2%. Im Peroxygenat wurden dünnenschichtchromatographisch neben dem *Hydroperoxid 2 Wasserstoffperoxid* und *dimeres Peroxid*, wahrscheinlich 3, nachgewiesen.

Acrolein-diäthylacetal-hydroperoxid (4): 15 g (0.12 Mol) *Acrolein-diäthylacetal* wurden unter obigen Bedingungen peroxygeniert. In 136 Stdn. wurden 335 ccm *Sauerstoff* aufgenommen (13.0% Umsatz). Ber. Gehalt an Hydroperoxid 15.9%, gef. 8.7%. Unumgesetztes Ausgangsprodukt wurde bei 0.01 Torr und 30° abdestilliert. Als Rückstand blieben 1.7 g viskoses Öl. Gehalt an *Hydroperoxid* 74%, ber. auf 4.

⁴⁾ A. Rieche und C. Bischoff, Chem. Ber. 96, 2607 (1963).

Nachweis von Sekundärprodukten der Peroxygenierung: Alkohole wurden papierchromatographisch⁵⁾ als 3,5-Dinitro-benzoate, Aldehyde als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone, Carbonsäureester als Hydroxamsäuren und Carbonsäuren als Natriumsalze nachgewiesen. Die gaschromatographische Trennung erfolgte je nach Substanzgemisch bei 60–180° auf 15% Polyäthylenoxid bzw. 15% β,β' -Oxy-dipropionitril auf Porolith.

Peroxygenierung von Orthoameisensäure-triäthylester: 14.8 g (0.1 Mol) *Orthoameisensäure-triäthylester* wurden unter obigen Bedingungen bei 50° peroxygeniert. In 70 Stdn. wurden 250 ccm *Sauerstoff* aufgenommen (11.3% Umsatz). Ber. Gehalt an Hydroperoxid 13.4%, gef. 3.8%. Nach Destillation bei 0.01 Torr und 30° blieben 1.5 g Rückstand, Gehalt an Peroxid 69.2%, ber. auf *Hydroperoxid 5*.

⁵⁾ I. M. Hais und K. Macek, Handbuch der Papierchromatographie, Bd. I, 2. Aufl., Fischer Verlag, Jena 1963.