

Organische Peroxide, XXII¹⁾**Synthese und Thermolyse von 2-*tert*-Alkylperoxy-1,3-dioxolan-4-onen^{2,3)}**Christoph Rüchardt⁴⁾*, Gerhard Hamprecht und Heinrich BrinkmannInstitut für Organische Chemie der Universität München, und
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster⁴⁾

Eingegangen am 17. März 1975

In der Reaktion von α -Acyloxy-carbonsäurechloriden **1** mit *tert*-Butylhydroperoxid entstehen, in Abhängigkeit von der Struktur und den Reaktionsbedingungen, die normalen α -(Acyloxy)peroxy-carbonsäure-*tert*-butylester **2** und/oder durch Nachbargruppenbeteiligung 2-*tert*-Butylperoxy-1,3-dioxolan-4-one **3**. Große Reste R¹ und R² und kleine Reste R³ fördern die Bildung von **3** ebenso wie die Verwendung sterisch anspruchsvoller organischer Basen oder die Umsetzung ohne Basenzusatz. β -Acetoxypivaloylchlorid ist wesentlich weniger reaktiv und bildet normalen β -(Acetoxy)peroxy-pivalinsäure-*tert*-butylester. Aus α -Acetoxyisobutyrylchlorid (**1a**) und *O*-Acetyl-milchsäurechlorid (**1r**) entstehen mit SbCl₅ in CH₂Cl₂ die kristallinen 4-Oxo-1,3-dioxolan-2-ylum-hexachloroantimonate **9** und **10**. β -Acetoxypivaloylchlorid bildet unter ähnlichen Bedingungen 2,5,5-Trimethyl-4-oxo-1,3-dioxan-2-ylum-hexachloroantimonat (**11**). Die Peroxide **3** gehören zu den stabilsten organischen Peroxiden ($3h t_{1/2} = 21.5$ min bei 180°C). Sie eignen sich als Hochtemperaturinitiatoren, besonders für Vernetzungsreaktionen.

Organic Peroxides, XXII¹⁾**Synthesis and Thermolysis of 2-*tert*-Alkylperoxy-1,3-dioxolan-4-ones^{2,3)}**

In the reaction of α -acyloxyacid chlorides **1** with *tert*-butylhydroperoxide normal α -(acyloxy)peroxy-carboxylates **2** and/or 2-*tert*-butylperoxy-1,3-dioxolan-4-ones **3** are formed, strongly dependent on the structure of the acid chloride and on the reaction conditions. The formation of **3** by neighbouring group participation is favoured by large groups R¹ and R², small groups R³ and by the addition of a bulky organic base or by working without addition of base. β -Acetoxypivaloyl chloride is much less reactive than **1** and only normal β -(acetoxy)peroxy-pivalate is formed. α -Acetoxyisobutyryl chloride (**1a**) and α -acetoxypropionyl chloride (**1r**) react with SbCl₅ in CH₂Cl₂ to give the crystalline 4-oxo-1,3-dioxolane-2-ylum hexachloroantimonates **9** and **10**. β -Acetoxypivaloyl chloride forms under similar conditions 2,5,5-trimethyl-4-oxo-1,3-dioxane-2-ylum hexachloroantimonate (**11**). The compounds **3** are distinguished by an extreme thermal stability ($3h t_{1/2} = 21.5$ min at 180°C) and are useful high temperature initiators, particularly for cross linking reactions.

¹⁾ XXI. Mitteil.: C. Rüchardt und M. Grundmeier, Chem. Ber. 108, 2448 (1975).

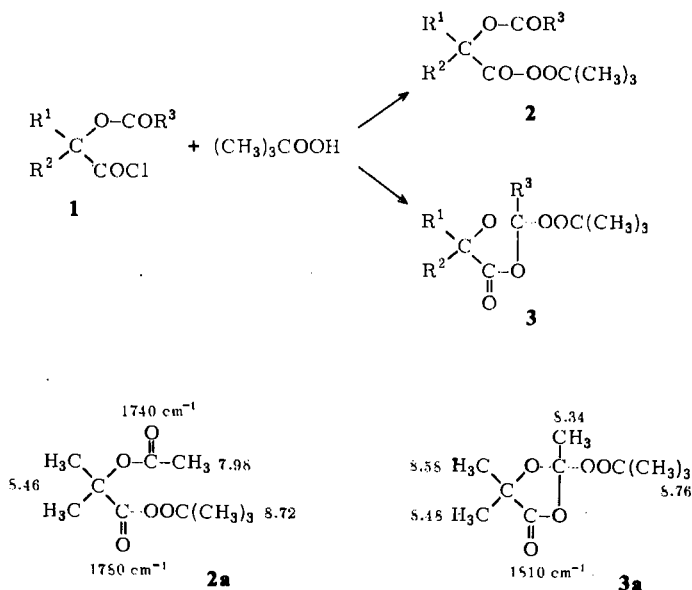
²⁾ Aus den Dissertationen: ^{2a)} G. Hamprecht, Univ. München 1968, und ^{2b)} H. Brinkmann, Univ. Münster 1971.

³⁾ Teilweise vorveröffentlicht: ^{3a)} C. Rüchardt und G. Hamprecht, Angew. Chem. 79, 939 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 949 (1967). – ^{3b)} H. Brinkmann und C. Rüchardt, Tetrahedron Lett. 1972, 5221.

⁴⁾ Neue Adresse: Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21.

Synthetische Arbeiten

In einer früheren Mitteilung⁵⁾ berichteten wir über die Synthese einiger α -(Acetoxy)-peroxycarbonsäure-*tert*-butylester **2** aus α -Acyloxycarbonsäurechloriden **1** mit *tert*-Butylhydroperoxid. Es handelt sich um eine Klasse thermolabiler Perester, die zwischen 70 und 100°C in Radikale zerfallen und deshalb als Tieftemperatur-Initiatoren in Frage kommen. Bei Versuchen zur Synthese weiterer Vertreter dieser Verbindungsklasse stellte man eine Konkurrenzreaktion fest, deren Ausmaß stark vom Substitutionsgrad in **1** und den Reaktionsbedingungen abhängt. Bei geschickter Wahl der Reaktionsbedingungen folgt die Umsetzung ausschließlich dem Alternativweg, der zu einer äußerst stabilen, erst bei 150°C zerfallenden neuen Klasse organischer Hochtemperatur-Initiatoren, den 2-*tert*-Butylperoxy-1,3-dioxolan-4-onen **3** führt.



Die Verbindungsklassen **2** und **3** lassen sich außer durch ihre unterschiedliche thermische Beständigkeit leicht spektroskopisch unterscheiden. In den Formeln **2a** und **3a** sind die charakteristischen IR-Banden (CCl_4) und NMR-Signale (τ in CCl_4) eingezeichnet. Während im IR-Spektrum von **2a** zwei Carbonylbanden erscheinen, von denen eine bei der für Peroxycarbonsäureester typischen hohen Wellenzahl 1780 cm^{-1} liegt⁶⁾, und im NMR-Spektrum die Acetylprotonen bei $\tau = 7.98$ deutlich getrennt von den beiden Singulets der Protonen der α -Methylgruppen einerseits und der *tert*-Butylgruppe andererseits erscheinen, zeigt das IR-Spektrum von **3a** nur eine Carbonylbande bei höherer Wellenzahl, wie man sie sonst nur bei niederen Lactonen kennt⁷⁾. Im NMR-Spektrum fehlen Signale der Acetylprotonen bei niedrigem Feld, und die beiden α -Methylgruppen sind nicht

⁵⁾ C. Rüchardt und J. Mayer-Ruthardt, Chem. Ber. **104**, 593 (1971).

⁶⁾ C. Rüchardt und H. Böck, Chem. Ber. **104**, 577 (1971).

⁷⁾ L. J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, 2. Aufl., S. 178, J. Wiley, New York 1958.

mehr magnetisch äquivalent, da in der cyclischen Verbindung **3a** *cis-trans*-Isomerie zur *tert*-Butylperoxygruppe auftritt. Auch die thermische Stabilität der *tert*-Butylperoxydioxolanone **3** ist verständlich, da auch offenkettige Perorthoester sich thermisch als besonders resistent erwiesen hatten⁸⁾. Um die Anwendungsbreite der neuen Synthese von **3** abzustecken, führten wir eine systematische Studie durch.

Als erstes wurden die α -Acyloxycarbonsäurechloride **1a**–**o** unter weitgehend standardisierten Bedingungen (s. exp. Teil) mit *tert*-Butylhydroperoxid und Pyridin als Base in Petroläther oder Methylenchlorid zur Reaktion gebracht, um den Einfluß der Struktur von **1** auf das Ausbeuteverhältnis von **2** und **3** kennenzulernen. Durch Säulenchromatographie erhielt man die Peroxide **2** und **3** analysenrein. Die Zusammensetzung des Produktes wurde quantitativ NMR-spektroskopisch und qualitativ IR-spektroskopisch bestimmt (Tab. 1). Man erkennt, daß im allgemeinen eine Vergrößerung der Reste R^1 und R^2 die Bildung der Dioxolanone **3** fördert (vgl. z. B. **1a**, **b**, **d** und **1e**, **i**) und Vergrößerung von R^3 die entgegengesetzte Wirkung hat (vgl. z. B. **1e**, **f** und **g** oder **1i** und **k**). Elektronenliefernde Substituenten in R^3 fördern die Bildung von **3** etwas im Vergleich zu elektronenanziehenden (vgl. **1n** und **o**). Deshalb erhält man vermutlich auch aus **1l** vergleichsweise wenig **3l**. Diese Regeln gelten aber nicht streng, vermutlich da die Reaktion sehr empfindlich von den Reaktionsbedingungen, z. B. der Eintropfgeschwindigkeit und der Rührgeschwindigkeit abhängig sein kann.

Tab. 1. Reaktion der α -Acyloxycarbonsäurechloride **1** mit *tert*-Butylhydroperoxid in Anwesenheit von Pyridin unter standardisierten Bedingungen (s. exp. Teil)

	R^1	R^2	R^3	2 + 3 Ausb. (%)	Zusammensetzung in %	
					2	3
1–3a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	84	100	0
b	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	79	80	20
c	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	84	100	0
d	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	71	19	81
e		–[CH ₂] ₅ –	CH ₃	70	18	72
f		–[CH ₂] ₅ –	C ₂ H ₅	69	46	54
g		–[CH ₂] ₅ –	<i>i</i> -C ₃ H ₇	74	≈ 50	≈ 50
h	CH ₃	C ₂ H ₅	<i>i</i> -C ₃ H ₇	82	74	26
i	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	52	0	100
k	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	75	27	73
l	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	53	65	35
m	CH ₃	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	CH ₃	87	100	0
n	CH ₃	C ₂ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂	59	33	67
o	CH ₃	C ₂ H ₅	4-ClC ₆ H ₄ CH ₂	63	44	56

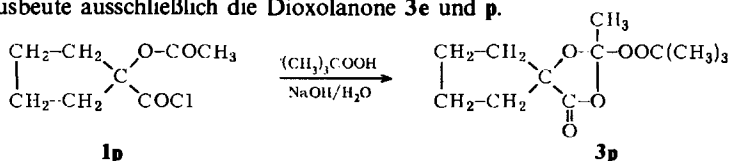
Noch aufschlußreicher war die Variation der Reaktionsbedingungen. So führt der Ersatz des Pyridins durch Triäthylamin oder 2,6-Lutidin, sterisch sehr anspruchsvolle organische Basen, zu einer starken Bevorzugung der Bildung der Dioxolanone **3**. Dies zeigen die Ergebnisse in Tab. 2, die bei sonst gleicher Reaktionsführung erhalten wurden.

⁸⁾ S. J. Lapporte, J. Org. Chem. 27, 3098 (1962).

Tab. 2. Reaktion der α -Acyloxy-carbonsäurechloride **1** mit *tert*-Butylhydroperoxid unter standardisierten Bedingungen (s. exp. Teil). Variation der Basen

Säurechlorid	Pyridin		2,6-Lutidin		Triäthylamin	
	Ausb. 2 + 3 (%)	% 3	Ausb. 2 + 3 (%)	% 3	Ausb. 2 + 3 (%)	% 3
1a	84	0	61	100	52	100
b	79	20	82	81	72	75
c	84	0	—	—	63	85
d	71	81	—	100	—	100
e	70	72	65	100	—	—
h	82	26	74	91	—	—
m	87	0	63	85	—	—

Beim Versuch, **1a** nach *Schotten-Baumann* in wäßrig-alkalischer Lösung mit *tert*-Butylhydroperoxid umzusetzen, erfolgte nur Hydrolyse. α -Acetoxyisobutyrylchlorid (**1a**) ist ein wesentlich reaktiveres Acylierungsmittel als andere Säurechloride (s. u.)^{2b)}, deshalb erfolgte unselektiv bevorzugt Reaktion mit dem Solvens. Die etwas weniger reaktiven Säurechloride **1e** und **p** lieferten unter *Schotten-Baumann*-Bedingungen aber mit 65 bzw. 44% Ausbeute ausschließlich die Dioxolanone **3e** und **p**.

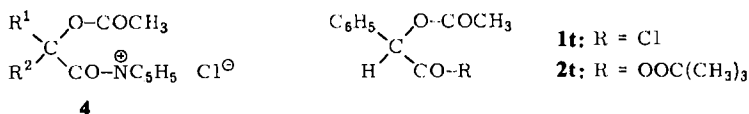


Wir vermuteten deshalb, daß die Dioxolanonbildung immer dann bevorzugt ist, wenn das Säurechlorid selbst als Acylierungsmittel fungiert und daß die normalen Ester **2** aus den Acylpyridiniumverbindungen **4** oder entsprechenden Acyliumsalzen mit Hydroperoxid entstehen. Um diese Annahme zu prüfen, setzten wir verschiedene α -Acyloxy-carbonsäurechloride **1** mit *tert*-Butylhydroperoxid im Molverhältnis 1:1.1–1.5 ohne Basenzusatz in Methylenechlorid um, wobei der entstehende Chlorwasserstoff im Stickstoffstrom ausgetrieben wurde. Es zeigte sich, daß unter diesen Bedingungen die Dioxolanonbildung zur Hauptreaktion, häufig sogar zur ausschließlichen Reaktion wird. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 3.

Tab. 3. Reaktionen der α -Acyloxy-carbonsäurechloride **1** mit *tert*-Butylhydroperoxid bei 0°C in CH_2Cl_2 ohne Basenzusatz (s. exp. Teil)

	R ¹	R ²	R ³	2 + 3 (%)	Zusammensetzung in %	
					2	3
1–3a ^{a)}	CH ₃	CH ₃	CH ₃	—	—	100
b	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	54	—	100
q	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	54	10	90
n	CH ₃	C ₂ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂	40	—	100
o	CH ₃	C ₂ H ₅	4-ClC ₆ H ₄ CH ₂	47	15	85
r	CH ₃	H	CH ₃	40	0	100
s	H	H	CH ₃	35	0	100

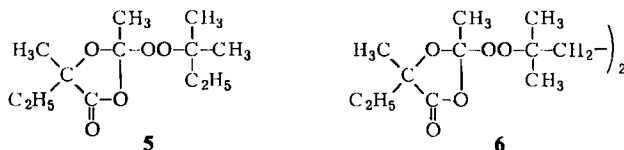
^{a)} Molverhältnis 1 : *tert*-Butylhydroperoxid 1 : 10; NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion bei –37°C.



Ja sogar *O*-Acetylmilchsäurechlorid (**1r**) und *O*-Acetylglycolylchlorid (**1s**), die in α -Stellung zur Carbonsäurechloridfunktion Wasserstoff tragen, gaben unter diesen Bedingungen die reinen Dioxolanone **3r** und **s**, obwohl α -Acyloxycarbonsäurechloride **1** mit α -ständigem Wasserstoff mit *tert*-Butylhydroperoxid unter Basenzusatz stets nur normalen Ester **2** bildeten. So erhielten wir aus *O*-Acetylmandelsäurechlorid (**1t**) mit 2,6-Lutidin als Base in CH_2Cl_2 58% reinen *O*-Acetylperoxymandelsäure-*tert*-butylester (**2t**). Setzte man andererseits Äthyl-diisopropylamin als Base zu, so isolierte man 33% Produkt, in dem **3t** mit 67% als Hauptkomponente vorlag, vermutlich da diese extrem sperrige Base lediglich als Protonakzeptor wirkt. Der Befund, daß Acylierungen durch das Säurechlorid **1** selbst bevorzugt zu **3** führen, während die Bildung von **2** den Additionsverbindungen aus Base und **1** zugeschrieben werden kann, erklärt auch die bereits erwähnte empfindliche Abhängigkeit des Produktverhältnisses **2**:**3** von der Reaktionsführung, die für den nicht völlig eindeutigen Einfluß der Struktur von **1** auf das Produktverhältnis in Tab. 1 verantwortlich gemacht wurde. So gelang es z. B., aus **1a** mit *tert*-Butylhydroperoxid und Pyridin 37% eines Gemisches von **2a** und **3a** darzustellen, das 20% **3a** enthielt, als man das Säurechlorid und Pyridin aus zwei getrennten Tropftrichtern zur Lösung des Hydroperoxids derart in Methylenchlorid eintropfte, daß stets ein geringer Überschuß an Säurechlorid in der Reaktionslösung vorlag. **1b** lieferte unter den gleichen Reaktionsbedingungen 53% Produkt mit 88% **3b** als Hauptkomponente.

Um zu prüfen, ob die Reaktion der Säurechloride **1** mit *tert*-Butylhydroperoxid reversibel verläuft, wurde eine bei -37°C ohne Basenzusatz erhaltene Reaktionslösung von **1a** (s. Tab. 3) kurz auf 30°C erwärmt. Es konnte keine Isomerisierung zu **2a** NMR-spektroskopisch festgestellt werden. Weitere Reaktionsprodukte, wie sie bei der Reaktion von **1** mit Alkoholen durch Zerfall der entsprechenden 2-Alkoxy-dioxolan-4-one beobachtet wurden^{2b, 9)}, wurden nicht gesucht.

Auch mit anderen Hydroperoxiden verläuft die Synthese entsprechender Dioxolanone glatt. α -Acetoxy- α -methylbutyrylchlorid (**1b**) setzte sich unter Zusatz von 2,6-Lutidin mit 1,1-Dimethylpropylhydroperoxid (83% Ausb.) und 2,5-Dihydroperoxy-2,5-dimethylhexan (90%) zu den reinen Dioxolanonen **5** und **6** um.



Schulz¹⁰⁾ hatte gleichzeitig, aber unabhängig von uns^{3a)} die Bildung von 2-*tert*-Butylperoxy-1,3-dioxolan-4-onen bei der Umsetzung von Penta-*O*-acetyl-D-gluconoylchlorid und Tetra-*O*-acetyl-schleimsäurechlorid mit *tert*-Butylhydroperoxid ohne Basenzu-

⁹⁾ A. R. Mattocks, J. Chem. Soc. 1964, 1918, 4840.

¹⁰⁾ M. Schulz und P. Berlin, Angew. Chem. 79, 940 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 950 (1967).

satz beobachtet. Demnach handelt es sich um eine spezifische Reaktion der α -Acyloxy-carbonsäurechloride, da die β -ständigen Acetoxygruppen unbeteiligt blieben. In Übereinstimmung damit gelang es uns trotz Variation der Reaktionsbedingungen nicht, aus dem vergleichsweise reaktionsträgen Acetoxypivaloylchlorid entsprechende cyclische Peroxide darzustellen. *O*-Acetylsalicyloylchlorid dagegen zeigt trotz seiner geringeren Reaktivität ein ähnliches ambivalentes Verhalten wie die α -Acyloxy-carbonsäurechloride **1**¹¹⁾.

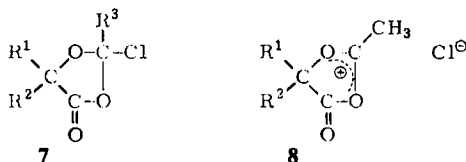
Diskussion der Ergebnisse

Die vergleichsweise hohe Reaktivität und Hydrolyseempfindlichkeit der α -Acyloxy-carbonsäurechloride **1**^{1b)} und die Bildung der cyclischen Produkte **3** durch Eingreifen der α -ständigen Acyloxygruppe in die Reaktion zeigt, daß für diese anomale Acylierungsreaktion das Phänomen der Nachbargruppenbeteiligung verantwortlich ist.

Die Nachbargruppenbeteiligung von α -Acetoxygruppen ist bei aliphatischen Substitutionen nach S_N1 durch die bahnbrechenden Arbeiten *Winsteins*^{12a)} bekannt geworden und besonders gut untersucht¹²⁾. Sie läßt sich durch die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit und Stereospezifität (Retention) der Substitutionsreaktionen und durch begleitende Umlagerungen durch Wanderung der Acyloxygruppe leicht diagnostizieren. In der Kohlenhydratchemie hat sie bei der Durchführung sterisch einheitlicher Substitutionen und Epimerisierungen besondere Bedeutung gewonnen¹³⁾. Auch der direkte spektroskopische Nachweis und die Isolierung der primär entstehenden verbrückten Acetoxonium-Kationen ist gelungen¹⁴⁾.

Nachbargruppenbeteiligung bei Acylierungsreaktionen mit Säurechloriden wurde bisher nicht bekannt. Vermutlich, da die normalen Acylierungen so schnell ablaufen, daß sie keiner Hilfe durch Nachbargruppenbeteiligung bedürfen. Die Beteiligung der α -Acyloxygruppe in **1**, die sich in gesteigerter Reaktivität^{1b)} unter Bildung cyclischer verbrückter Produkte offenbart, ist das erste Beispiel hierfür. Unabhängig von uns beobachtete *Mattocks*⁹⁾ die gleichen Phänomene bei der Acylierung von Alkoholen und Glycolen durch **1**.

Es ergab sich daher die Frage, ob die Säurechloride **1** tatsächlich in der offenkettigen Form **1** oder eventuell als cyclische Verbindungen **7** vorliegen oder gar mit den Oxoniumsalzen **8** im Gleichgewicht stehen.



In den IR- und NMR-Spektren ließ sich kein Hinweis für das Vorliegen dieser isomeren Strukturen feststellen. **1** ist demnach die thermodynamisch bevorzugte Struktur. Eine geringe Gleichgewichtskonzentration von **7** oder gar **8** läßt sich jedoch nicht ausschließen. Um die Existenzfähigkeit von Oxoniumsalzen des Typs **8** zu prüfen, setzten wir **1a** in

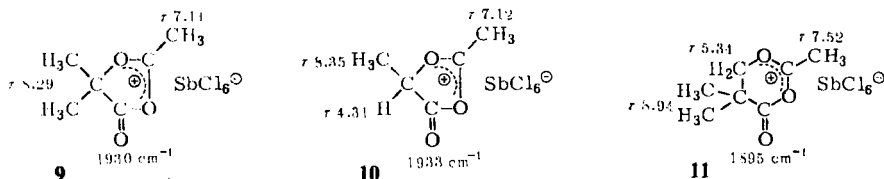
¹¹⁾ C. Rüdhardt und S. Rochlitz, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 15.

¹²⁾ ^{12a)} S. Winstein und R. E. Buckles, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 2780, 2787 (1947). — ^{12b)} B. Capon, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **18**, 45 (1965).

¹³⁾ L. Goodmann, *Adv. Carbohydr. Chem.* **22**, 109 (1967).

¹⁴⁾ C. B. Anderson, E. C. Friedrich und S. Winstein, *Tetrahedron Lett.* **29**, 2037 (1963); H. Paulsen und R. Dammeyer, *Chem. Ber.* **106**, 2324 (1973), und dort zit. Lit.

Methylenchlorid bei -10 bis -20°C unter Feuchtigkeitsausschluß mit SbCl_5 um. Dabei schieden sich 88% eines farblosen kristallinen, sehr hygroskopischen Salzes mit Zers.-P. 88°C ab, das unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur lagerfähig ist^{3b)}. Es löst sich in Acetonitril, Nitromethan und flüssigem SO_2 . Nach Analyse, der hohen Wellenzahl der Carbonylabsorption im IR-Spektrum (Nujol) und der starken Verschiebung des Methylsignals in 2-Position sowie der weit kleineren Verschiebung der Methylsignale in 5-Position nach niedrigerem Feld im NMR-Spektrum (fl. SO_2 , 40°C) ordnen wir dem Salz die Struktur **9** eines 2,5,5-Trimethyl-4-oxo-1,3-dioxolan-2-ylum-hexachloroantimonats zu.



In gleicher Weise erhielt man aus dem Säurechlorid **1r** 87% 2,5-Dimethyl-4-oxo-1,3-dioxolan-2-ylum-hexachloroantimonat (**10**) mit Zers.-P. 78°C . Erstaunlich war, daß auch β -Acetoxypivaloylchlorid unter Beteiligung der β -ständigen Acetoxygruppe entsprechend ein kristallines Oxoniumsalz lieferte, das allerdings nur mit 20% Ausb. erhalten wurde und sich schon bei $57-60^\circ\text{C}$ zersetzt. Nach Analyse und Spektren handelt es sich um 2,5,5-Trimethyl-4-oxo-1,3-dioxolan-2-ylum-hexachloroantimonat (**11**).

Die leichte Darstellbarkeit der Oxoniumsalze **9** und **10** und die präparativen Ergebnisse gestatten eine Interpretation der konkurrierenden Reaktionen von **1** mit *tert*-Butylhydroperoxid.

Die Säurechloride **1** liegen zwar in der normalen Struktur **1** vor, sie reagieren aber rascher kinetisch kontrolliert unter Nachbargruppenbeteiligung der α -Acetoxygruppe, als es der normalen Acylierung durch die Säurechloridfunktion entspricht. Vermutlich ist hierfür eine kleine Stationärkonzentration an **8** verantwortlich. Mit Pyridin bildet **1** ein Acylpyridiniumsalz **4**, das laut NMR- und IR-Spektrum ebenfalls offenkettig, also in der thermodynamisch stabileren Form **4** vorliegt. In **4** ist die Reaktivität der Carbonylgruppe im Vergleich zu **1** so stark erhöht, daß nun die normale Acylierung zu **2** in den Vordergrund rückt. Nur wenn diese durch große Reste R^1 und R^2 in **1** sterisch behindert wird, erfolgt Bildung der Dioxolanone **3** unter Nachbargruppenbeteiligung. Mit der sperrigen Base 2,6-Lutidin oder Triäthylamin ist die Dioxolanon-Bildung ebenfalls bevorzugt. Dies liegt entweder daran, daß das Gleichgewicht zwischen **1** und den **4** entsprechenden Acylammoniumsalzen nun weiter auf der Seite von **1** liegt oder an der starken sterischen Behinderung der Carbonylgruppe in diesen Acyliumsalzen durch die sperrigen Reste der Basen.

Thermolyse der 2-*tert*-Butylperoxy-1,3-dioxolan-4-one **3**

Die qualitativ festgestellte, ungewöhnlich hohe thermische Stabilität der Peroxide **3** veranlaßte uns, für einzelne Vertreter die Zerfallskonstanten und Aktivierungsparameter zu bestimmen, um zu erfahren, in welchem Temperaturbereich diese Verbindungen als Radikalinitiatoren in Frage kommen. Die Messungen wurden mit der Ampullentechnik

und jodometrischer Titration des Peroxidgehaltes der Lösungen durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 4.

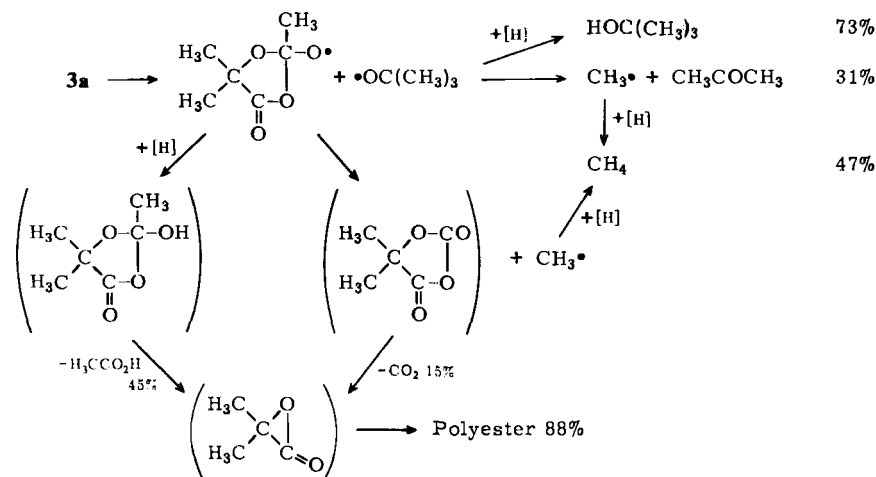
Tab. 4. Kinetische Messungen zur Thermolyse von 3

	Solvens	Konz. (mol/Liter)	T (°C)	$10^4 k_1^{a)}$ (s^{-1})	ΔH (kcal/mol)	ΔS (Clausius)	$t_{1/2}$ (min)
3a	Äthylbenzol	0.3–0.8 ^{b)}	120.0	0.019	—	—	6120
3h	Decalin	0.079	159.9	0.84	32.6 ± 0.6	3 ± 2	134
3h	Decalin	0.079	165.1	1.30			88.5
3h	Decalin	0.092	172.3	2.89			40.7
3h	Decalin	0.082	176.6	4.03			28.7
3h	Decalin	0.093	180.5	5.65			21.5
3h	Diphenyl-äther	0.3–1.0 ^{b)}	172.3	2.89	—	—	40.1

^{a)} Fehler $\Delta k/k \leq 6\%$.

^{b)} Die Anfangskonz. der Ampullen für die verschiedenen Meßpunkte schwankte in diesem Bereich.

Die thermische Stabilität ist also höher als die der meisten bekannten Peroxide^{8,15)}. Besonders auffallend ist der Stabilitätsunterschied zu den Perestern 2⁵⁾, da z. B. 2a bei 120°C mit $t_{1/2} = 30\text{ s}$ ⁵⁾ zerfällt (vgl. 3a in Tab. 4). Ebenso auffallend unterscheiden sich die Zerfallsprodukte. So isolierte man bei der Thermolyse von 3a in Decalin bei 185°C nur 15% CO₂, im scharfen Gegensatz zur Thermolyse von 2a⁵⁾, neben 73% *tert*-Butylalkohol, 31% Aceton, 47% Methan und polymerem Rückstand, nach dessen Hydrolyse 88% α -Hydroxyisobuttersäure, 45% Essigsäure und 7% Ameisensäure bestimmt wurden. Bei der Thermolyse in Äthylbenzol erhielt man 0.38 mol 2,3-Diphenylbutan pro mol 3a. Im Formelschema ist der vermutete Zerfallsweg skizziert.



¹⁵⁾ R. Hiatt in D. Swern, Organic Peroxides, Bd. 3, S. 1, Wiley-Interscience, London, New York 1972.

Primär entstehen demnach zwei Oxyradikale, die dem Solvens Wasserstoff entreißen oder Methylradikale abspalten. Dies erklärt auch, daß sich die Peroxide **3a** besonders gut zur Vernetzung von Polyisobutylen und anderen Polymeren eignen¹⁶⁾.

Dem *Landesamt für Forschung*, Düsseldorf, und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Frau *S. Rochlitz* gilt unser Dank für die Ausführung wichtiger Vorversuche, Herrn *H. Schulz*, München, und den *Chemischen Werken Hüls*, insbesondere Herrn Dr. *F. Salzer*, für die Ausführung von Analysen. Der *Peroxid-GmbH*, München-Höllriegelskreuth, danken wir für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Infracord Spektralphotometer 157 (Eichung durch Polystyrol) oder Perkin-Elmer Infrarot Gitter Spektralphotometer 421. — NMR-Spektren: Varian-Spektrometer A56/60, wenn nicht anders angegeben, stets TMS innerer Standard.

Darstellung der α -Acyloxycarbonsäurechloride 1: α -Hydroxycarbonsäuren, die teilweise käuflich waren oder aus den Cyanhydrinen durch Kochen mit konz. Salzsäure dargestellt wurden¹⁷⁾, wurden mit einem Überschuß des Säurechlorids R^3COCl 7–12 h auf 50–70°C erwärmt. Anschließend wurde das restliche Säurechlorid abdestilliert und die α -Acyloxycarbonsäure mit 1.5 bis 2.0 Mol-Äquiv. Oxalychlorid 12 h bei Raumtemp. umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Destillation, die Reinheitsbestimmung durch Chlorid-Titration nach Volhard im Anschluß an die Hydrolyse mit 50proz. wäßrigem Äthanol. Die Ausbeuten und physikalischen Daten finden sich in Tab. 5. Die Reinheitskriterien für **1r** und **s** haben wir bereits früher beschrieben⁵⁾.

Reaktion der α -Acyloxycarbonsäurechloride 1 mit tert-Alkylhydroperoxiden (Tab. 1 und 2): 25.0 mmol Säurechlorid in 15 ml Methylenchlorid oder Petroläther wurden innerhalb 10–15 min bei –10 bis 0°C zur Lösung von 30.0 mmol Pyridin, 2,6-Lutidin oder Triäthylamin und 40.0 mmol entwässertem tert-Butylhydroperoxid⁹⁾ in 50 ml desselben Lösungsmittels getropft. Nach 2–4 stdg. Reaktion bei 0°C wurde mit 0.1 N H_2SO_4 , 0.1 N $NaHCO_3$ und Wasser neutral gewaschen, die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet und bei 0°C in einer 15 cm hohen, mit Al_2O_3 (neutral, Aktivität 1, Woelm) gefüllten Säule (\varnothing 1 cm) chromatographiert. Anschließend wurde das Solvens im Rotationsverdampfer entfernt.

Reaktion unter Schotten-Baumann-Bedingungen: Als Beispiel wird die Reaktion von **1e** mit tert-Butylhydroperoxid beschrieben: 10.2 g (49.8 mmol) 1-Acetoxy-1-cyclohexancarboxylchlorid (**1e**) wurden innerhalb 7 min bei 0°C zur kräftig gerührten Lösung von 3.20 g (80.0 mmol) NaOH und 7.28 g (80.8 mmol) tert-Butylhydroperoxid in 25 ml Wasser getropft. Nach 1 h wurde in Petroläther (40°C) aufgenommen, neutral gewaschen und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 8.37 g (65%) **3e** als farbloses Öl.

Reaktion ohne Basenzusatz: Als Beispiel wird die Umsetzung von α -Acetoxy- α -methylbutyrylchlorid (**1b**) mit tert-Butylhydroperoxid beschrieben: Zur Lösung von 1.83 g (10.3 mmol) **1b** in 10 ml CH_2Cl_2 ließ man bei 0°C unter Rühren 1.0 g (11.0 mmol) tert-Butylhydroperoxid in 10 ml CH_2Cl_2 tropfen und spülte mit Hilfe einer Gasfritte 40 min Stickstoff durch die Lösung. Nach üblicher Aufarbeitung isolierte man 1.3 g (54%) farbloses öliges **3b**.

Als Reinheitskriterien der erhaltenen Peroxide dienten die Spektren und Analysen. Zur quantitativen Analyse der Zusammensetzung eigneten sich die NMR-Spektren. In den Dioxolanonen **3** zeigten Methylgruppen folgende Signale: 2- CH_3 [τ = 8.32–8.34 außer für **3r** (8.19) und **3t** (8.09)] 5- CH_3 [τ = 8.47–8.58]; $OC(CH_3)_3$ [τ = 8.65–8.81].

¹⁶⁾ Privatmitteil. von Dr. *H. Naarmann*, Ludwigshafen.

¹⁷⁾ Organikum, 5. Aufl., S. 432, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965.

In den Estern **2** sind besonders charakteristisch die Methylsignale der Acetylgruppe [$\tau = 7.88$ bis 7.98 außer in **2s** (7.76)]. Die Signale von α -Methylgruppen [$\tau = 8.42-8.55$] und $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen [$\tau = 8.63-8.82$] erscheinen meist bei etwas niedrigerem Feld als in den Dioxolanonen **3**. Ähnlich verhalten sich die NMR-Signale anderer Alkylgruppen von **2** + **3** an den gleichen Positionen.

Die IR-Carbonylbanden und die Ergebnisse der Elementaranalysen und Aktivsauerstoffbestimmungen enthält Tab. 6.

Tab. 5. Ausbeuten und physikalische Daten der Säurechloride **1**

	Ausb. ^{a)} (%)	Sdp. (°C/Torr) (Lit.)	n_D^{20} (Lit.)	IR (CCl ₄) $\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹)	Chlorid (Volhard) (%)
1a	69	33–37/1.5 (60–65/9 ¹⁸⁾)	1.4290 (1.4282 ¹⁸⁾)	1800 1746	–
1b	89	72/10 (43–45/0.3 ⁹⁾)	1.4354 (1.4354 ⁹⁾)	1796 1747	–
1c	72	85/10 –	1.4377 –	1795 1748	99
1d	69	41–49/0.01 –	1.4421 –	1800 1750	96
1e	55	87–89/0.003 (121/18 ¹⁹⁾)	1.4700 –	1795 1745	100
1f	13	111–125/0.003 –	1.4735 –	1795 1745	100
1g	69	92/0.005 –	– –	1812 1735	85
1h	53	95–96/11 (68/0.8 ⁹⁾)	1.4365 (1.4554 ⁹⁾)	1790 1740	100
1i	60	82–83/12 –	– –	– –	–
1k	51	54–55/0.03 –	1.4429 –	1810 1785 1720	92
1l	20	120–140/0.02 –	1.5156 –	1805 1783 1720	100
1m	47	83–83.5/0.02 –	1.4445 –	1796 1755	97
1n	101 ^{b)}	– –	1.5110 –	1789 1730	101
1o	100 ^{b)}	– –	1.5149 –	1796 1740	99
1p	95	55/0.01 –	– –	– –	–
1q	101 ^{b)}	– –	1.5045 –	1800 1742	101
1t ^{c)}	72	84–88/0.001 (125–130/10 ²⁰⁾)	– –	1780 1732	100

^{a)} Bezogen auf die eingesetzte α -Hydroxycarbonsäure.

^{b)} Nicht destilliertes Rohprodukt nach Abdestillieren von Oxalylchlorid.

^{c)} *O*-Acetylmandelsäurechlorid.

¹⁸⁾ E. M. Filachione, J. H. Lengel und C. H. Fischer, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 330 (1946).

¹⁹⁾ J. A. Alexander, Chem. Ind. (London) **1951**, 112.

²⁰⁾ F. K. Thayer, Org. Synth., Coll. Vol. I, 12 (1932).

Tab. 6. Analytische Daten der Peroxide 2 und 3

2/3	n_D^{20}	$\nu(\text{CO}) (\text{CCl}_4)$ (cm^{-1})	Probe	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
					C	H	Akt. O
3a	1.4189	1810	3a	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (218.2)	Ber. 55.03	8.31	7.31
2a		1740, 1780			Gef. 54.58	7.84	7.20
3b	1.4248	1802	2b/3b	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (232.3)	Ber. 56.88	8.68	6.87
2b	—	1775, 1741	(1 : 3)		Gef. 57.39	8.57	6.69 ^{a)}
3c	—	1800	2c	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (246.3)	Ber. 58.51	9.00	—
2c	1.4320	1776, 1742			Gef. 58.75	8.84	—
3d	1.4280	1800	2d/3d	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (246.3)	Ber. 58.51	9.00	—
2d	—	1772, 1732	(1 : 4)		Gef. 58.80	9.06	—
3e	1.4500	1803	3e	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (258.3)	Ber. 60.44	8.59	6.18
2e	—	1742			Gef. 60.72	8.48	5.78
3f	1.4549 ^{b)}	1790	2f/3f	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_5$ (272.3)	Ber. 61.74	8.88	—
2f	—	1768, 1730	(46 : 54)		Gef. 61.52	8.65	—
3g	—	1797	—				
2g	—	1738					
3h	1.4314 ^{b)}	1800	2h/3h	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_5$ (260.3)	Ber. 59.98	9.29	6.14
2h	—	1777, 1735	(3 : 1)		Gef. 60.44	9.45	6.09 ^{c)}
3i	—	1802	3i	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (246.3)	Ber. 58.51	9.00	—
2i	—	—			Gef. 59.03	8.84	—
3k	1.4358 ^{b)}	1800	2k/3k	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_5$ (260.3)	Ber. 59.98	9.29	—
2k	—	1773, 1737, 1718	(1 : 3)		Gef. 60.40	9.06	—
3l	—	1807	—				
2l	—	1784, 1760, 1722					
3m	1.4320 ^{c)}	1804	2m	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_5$ (288.4)	Ber. 62.57	9.79	5.54
2m	1.4373	1776, 1740			Gef. 62.92	9.67	5.25 ^{c)}
3n	1.4855	1804	—				
2n	1.4872 ^{d)}	1735					
3o	1.4900 ^{e)}	1808	—				
2o	—	1736					
3p	—	1805	3p	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (244.3)	Ber. 59.00	8.25	—
2p	—	—	—		Gef. 58.62	8.18	—
3q	1.4795 ^{e)}	1802	2q/3q		Ber.		5.20
2q	—	1730	(1 : 9)		Gef.		4.90
3r	1.4165	1811			Ber.		7.82
2r ⁵⁾					Gef.		7.71 ^{a)}
3s	1.4180	1818			Ber.		8.41
2s ⁵⁾					Gef.		8.66 ^{a)}
3t	1.4848 ^{b)}	1815	2t/3t	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (266.3)	Ber. 63.14	6.81	—
2t	—	1797, 1748	(3 : 7)		Gef. 62.58	6.73	—
5	1.4335	1800			Ber.		6.14
					Gef.		5.86
6	1.4475	1803			Ber.		6.91
					Gef.		5.74

^{a)} Für reines Dioxolanon 3.

^{b)} n_D^{20} des für die Elementaranalyse verwendeten Gemisches von 2 und 3.

^{c)} 9 : 1-Gemisch 3/2.

^{d)} 7 : 3-Gemisch 3/2.

^{e)} 6 : 4-Gemisch 3/2.

Reaktion von α -Acetoxy- α -methylbutyrylchlorid (1b) mit tert-Butylhydroperoxid unter inverser Reaktionsführung: Tropfte man 1.58 g (20.0 mmol) Pyridin und 3.57 g (20.0 mmol) **1b**, jeweils in 15 ml Petroläther gelöst, gleichzeitig unter Rühren bei 0°C zur Lösung von 2.25 g (25.0 mmol) tert-Butylhydroperoxid in 20 ml Petroläther, so erhielt man nach 4 h 2.45 g (53%) farbloses Öl, das nach NMR-Analyse zu 88% aus **3b** und zu 12% aus **2b** bestand.

NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von α -Acetoxyisobutyrylchlorid (1a) mit tert-Butylhydroperoxid: 0.40 ml einer Lösung von 1.63 g (9.92 mmol) **1a** in 10 ml CH₂Cl₂ wurden im NMR-Röhrchen bei -37°C mit 0.27 g (3.00 mmol) tert-Butylhydroperoxid versetzt. Dann wurde die Höhe der Acetylsignale des Säurechlorids und der 2-Methyl-Signale des Dioxolanons **3a** zeitlich bei -37°C im NMR-Spektrum verfolgt. Nach 20 min war kein Säurechlorid mehr feststellbar, und außer den Signalen des Dioxolanons **3a** bei $\tau = 8.27, 8.40, 8.50$ und 8.72 waren keine Fremdsignale vorhanden. Nach 34 min und zeitweiligem Aufwärmen auf 30°C war das Spektrum unverändert in Intensität und Lage der Signale.

Reaktion von β -Acetoxypropionylchlorid mit tert-Butylhydroperoxid: β -Acetoxypropioninsäure wurde mit SOCl₂ wie üblich mit 86% Ausb. in das Säurechlorid übergeführt. Sdp. 62°C/2.5 Torr; $n_D^{20} = 1.4356$; Chlorid nach Volhard: 100%. — IR (CCl₄): 1829, 1786, 1756 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): $\tau = 8.65$ (s, 6H), 7.97 (s, 3H), 5.85 (s, 2H). — Zur Lösung von 4.50 g (25.2 mmol) des Säurechlorids in 30 ml CH₂Cl₂ tropfte man bei 0°C 3.04 g (30.0 mmol) Triäthylamin und anschließend innerhalb 10 min 3.60 g (40.0 mmol) tert-Butylhydroperoxid. Nach 6 h isolierte man durch übliche Aufarbeitung 3.65 g (62%) chloridfreien β -(Acetoxy)peroxypropioninsäure-tert-butylester. — IR (CCl₄): 1772, 1755 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): $\tau = 8.77$ und 8.72 (2s, 15H), 5.98 (s, 2H), 8.00 (s, 3H). — Ohne Basenzusatz isolierte man nach Reaktion bei 0°C in CH₂Cl₂ und bei 55°C in THF hauptsächlich die Ausgangsverbindungen unverändert zurück.

Bestimmung des Aktiv-Sauerstoffs in den Peroxiden 3: Da mit den üblichen Methoden zur Aktivsauerstoff-Bestimmung²¹⁾ mit den Verbindungen **3** keine befriedigenden Resultate erzielt wurden, arbeiteten wir folgendes Titrationsverfahren aus: In trockenen Isopropylalkohol wurde solange trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, bis 2.5 mol/Liter aufgenommen waren. Sämtliche Arbeitsgänge wurden unter CO₂-Atmosphäre, teilweise durch Einwerfen von Trockeneis, durchgeführt. 0.3–0.5 mmol Peroxid **3** wurden in einen 100-ml-Rundkolben eingewogen und mit 400–500 mg NaJ, 15 ml einer 0.002proz. Lösung von FeCl₃ · H₂O in Eisessig und 20 ml der oben beschriebenen Isopropylalkohol-HCl-Lösung umgesetzt. Anschließend wurde 25–30 min unter Rühren mit aufgesetztem Rückflußkühler, über den langsam 10 ml Isopropylalkohol eingetropft wurden, auf 95°C erhitzt. Der Rückflußkühler wurde vor der Titration mit weiteren 15 ml Isopropylalkohol gespült. Die Titration erfolgte nach Zusatz von 15 ml Wasser ohne Stärkezusatz mit 0.1 N Na₂S₂O₃ bis zum Verschwinden der Gelbfärbung. Die Bestimmung wurde durch Blindproben korrigiert.

Kinetische Messungen: Die Messungen erfolgten mit der Ampullentechnik²²⁾ mit der Abänderung, daß die Peroxidkonzentration titrimetrisch bestimmt wurde. Das oben beschriebene Titrationsverfahren ließ sich auch bei Verdünnen mit 5–10 ml Äthylbenzol oder Decalin störungsfrei durchführen. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden graphisch ermittelt. Ergebnisse s. Tab. 4.

Bestimmung der Zerfallsprodukte des Peroxids 3a: Die CO₂-Bestimmung wurde, wie früher beschrieben⁶⁾, durchgeführt, Methan wurde im CO₂-Strom in einer mit KOH gefüllten Gasbürette aufgefangen und IR-spektroskopisch identifiziert. Aceton, tert-Butylalkohol und 2,3-Diphenylbutan bestimmte man gaschromatographisch^{5, 6)}. Die Bestimmung der Säuren und des polymeren Rückstandes erfolgte in getrennten Proben.

²¹⁾ R. Criegee in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 2, S. 568, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1953; L. S. Silbert und D. Swern, Anal. Chem. **30**, 385 (1958).

²²⁾ C. Rüchardt und H. J. Quadbeck-Seeger, Chem. Ber. **102**, 3525 (1961).

Nach Thermolyse einer Probe **3a** in Decalin bei 185 °C wurden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. bis zu 180 °C/0.001 Torr abdestilliert. Der blaßgelbe klebrige Rückstand wurde aus Benzol nach Zugabe von Petroläther in mehreren Fraktionen zur Kristallisation gebracht. Schmp. 58–65 und 70–80 °C. Im IR-Spektrum (KBr) lag eine starke Carbonylbande bei 1740 cm⁻¹, im NMR-Spektrum (CDCl₃) beobachtete man breite Signale bei $\tau = 8.44$ und 7.96 im Verhältnis 30 : 1. Vermutlich handelt es sich um den Polyester der α -Hydroxyisobuttersäure, für den Milas et al.²³⁾ eine Carbonylabsorption bei 1740 cm⁻¹ angeben. Das Methylsignal stimmt mit dem der α -Acetoxyisobuttersäure überein. Das Signal bei $\tau = 7.96$ weist darauf hin, daß noch etwas Acetat gebunden ist.

Eine andere Probe der Thermolyselösung wurde direkt 1.5 h mit wäßriger Natronlauge zur Hydrolyse bei 100 °C gekocht. Die alkalisch-wäßrigen Extrakte wurden abgetrennt und i. Vak. zur Trockene eingengt. Zur Entfernung von organischen Neutralstoffen wurde 8 h mit Äther perforiert. Das zurückbleibende Salzgemisch wurde mit verd. Schwefelsäure behandelt und erneut mit Äther 8 h perforiert. Dann wurde der Äther vorsichtig abgedampft. Er enthielt einen Teil der Ameisensäure (GC-Bestimmung), der titrimetrisch bestimmt wurde. Der stechend riechende Destillationsrückstand wurde mit Petroläther (40 °C) behandelt, wobei α -Hydroxyisobuttersäure als farblose kristalline Nadeln zurückblieb. Schmp. 71–79 °C (Lit.²⁴⁾ 79 °C). Mol.-Masse (Äquivalenttitration) 101, ber. 104.1. Die Säure wurde gravimetrisch bestimmt und in das Acetylderivat übergeführt, das ohne Depression beim Misch-Schmp. bei 53–56 °C (Lit.¹⁸⁾ 52–56 °C) schmolz. In der Petrolätherlösung wurden Ameisensäure und Essigsäure quantitativ gaschromatographisch bestimmt.

Umsetzung der Acetoxycarbonsäurechloride mit SbCl₅ zur Darstellung der Oxoniumsalze: Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in trockener Stickstoffatmosphäre, teilweise in einer Dry-box, ausgeführt. Man verwendete nur wasserfreie Lösungsmittel und Reagenzien. Die Schmelzpunkte bestimmte man in abgeschmolzenen Röhrchen unter N₂. IR-Spektren wurden in einer Tieftemperaturzelle aufgenommen, in der Luft und Feuchtigkeit von den Kochsalzplatten ferngehalten wurden.

2,5,5-Trimethyl-4-oxo-1,3-dioxolan-2-ylum-hexachloroantimonat (9): Zur Lösung von 5.75 g (35.0 mmol) **1a** in 10 ml CH₂Cl₂ ließ man bei -10 °C unter Rühren in 10 min die Lösung von 10.0 g (33.4 mmol) SbCl₅ in 5 ml CH₂Cl₂ tropfen. Es fiel sogleich ein farbloser feinkristalliner Niederschlag aus, von dem nach 1 h Rühren unter Erwärmen auf 25 °C, mittels einer Tauchfritte das Solvens entfernt wurde. Das sehr hygroskopische Salz wurde dreimal mit CH₂Cl₂ gewaschen und getrocknet. Ausb. 14.2 g (88%). Zers.-P. 88 °C unter Gasentwicklung mit Sintern ab 85 °C. – IR (Nujol): 1930 (s), 1720 (w) cm⁻¹. – NMR (SO₂) bei 40 °C, mit externem TMS: $\tau = 8.29$ (s, 6H); 7.11 (s, 3H). Mit der Zeit bildeten sich durch Zersetzung neue Singulets bei 7.65, 7.90 und -2.84. – NMR (CD₃NO₂) bei 40 °C mit externem TMS: 8.42 (s, 6H), 7.28 (s, 3H).

[C₆H₉O₃]SbCl₆ (464.1) Ber. Cl 46.00 Sb 26.29 Gef.²⁵⁾ Cl 46.00 Sb 26.45

2,5-Dimethyl-4-oxo-1,3-dioxolan-2-ylum-hexachloroantimonat (10): Zu 5.10 g (33.8 mmol) *O*-Acetylmilchsäurechlorid (**1r**) in 10 ml CH₂Cl₂ ließ man bei -20 °C unter Rühren die Lösung von 10.0 g (33.4 mmol) SbCl₅ in 5.0 ml CH₂Cl₂ tropfen. Beim Erwärmen auf -2 °C setzte spontane Kristallisation ein. Nach üblicher Aufarbeitung isolierte man 13.3 g (87%) feines farbloses Kristallinat **10** mit Zers.-P. 78 °C unter Gasentwicklung. IR (Nujol): Breite Absorption mit Maximum bei 1933 cm⁻¹. – NMR (SO₂) bei 0 °C, mit externem TMS: $\tau = 8.35$ (d, 3H, *J* = 7 Hz), 7.12 (s, 3H),

²³⁾ N. A. Milas und A. Golubovic, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5994 (1958).

²⁴⁾ H. G. Rule und J. Harrower, J. Chem. Soc. **1930**, 2319.

²⁵⁾ E. Schluck und R. Wolstadt, Z. Anal. Chem. **108**, 400 (1937).

4.31 (q, 1 H, $J = 7$ Hz). – NMR (CD_3NO_2) bei 40°C , mit externem TMS: $\tau = 8.49$ (d, 3 H, $J = 7$ Hz), 7.27 (s, 3 H), 4.35 (q, 1 H, $J = 7$ Hz).

$[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3]\text{SbCl}_6$ (450.1) Ber. Cl 47.4 Sb 27.05 Gef. Cl 47.2 Sb 26.90

2,5,5-Trimethyl-4-oxo-1,3-dioxan-2-ylum-hexachloroantimonat (11): Zur Lösung von 6.25 g (35.0 mmol) β -Acetoxypivaloylchlorid in 5.0 ml CH_2Cl_2 tropfte man bei -20°C unter Rühren die Lösung von 10.0 g (33.4 mmol) SbCl_5 in 5.0 ml CH_2Cl_2 . Nach 15 min begann die Kristallisation, die sich beim Entfernen des Kühlbades rasch vervollständigte. Nach Absaugen der Mutterlauge durch eine Tauchfritte wurde dreimal bei -15°C mit je 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen und das kristalline, in CH_2Cl_2 teilweise lösliche **11** isoliert. Ausb. 3.4 g (20%), Zers.-P. $57-62^\circ\text{C}$ unter Gasentwicklung. – IR (Nujol): 1895 cm^{-1} . – NMR (SO_2) bei -10°C , mit externem TMS: $\tau = 8.94$ (s, 6 H), 7.52 (s, 3 H), 5.34 (s, 2 H).

$[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3]\text{SbCl}_6$ (478.1) Ber. Cl 44.6 Sb 25.45 Gef. Cl 44.6 Sb 25.65

[113/75]