

# CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER  
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

118. JAHRGANG · HEFT 7 · SEITE 2571 – 3010

Dieses Heft wurde am 4. Juli 1985 ausgegeben.



## Darstellung von Percarbonsäure-1,1-dichloralkylestern

*Siegmar Gäb\**, *Walter V. Turner*, *Eduard Hellpointner* und *Friedhelm Korte*

Institut für Ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH,  
München,  
D-8050 Freising-Weihenstephan

Eingegangen am 28. Juni 1984

1,1-Dichlorethylhydroperoxid (**4a**) und 1,1-Dichlorpropylhydroperoxid (**4b**) reagieren mit einer Reihe von Säurechloriden zu den Percarbonsäure-1,1-dichloralkylestern **6a–q**. Die Hydrolyseempfindlichkeit und thermische Instabilität von **4** sowie der leichte Zerfall einiger Perester führen zu Nebenprodukten. In manchen Fällen gelingt die Darstellung von **6** ohne die Isolierung des Hydroperoxids **4**. So werden die Perester **6c** und **e** in zufriedenstellender Ausbeute erhalten, wenn die Ozonbehandlung von 2,3-Dichlor-2-buten (**1a**) in überschüssigem Propionyl- bzw. Butyrylchlorid erfolgt. Bei der Darstellung von **6a** durch Ozonolyse von **1a** in Gegenwart von Tetraalkylammoniumchlorid wird das 1,1-Dichlorethylperoxid-Ion (**7**) als Zwischenstufe angenommen.

### Preparation of 1,1-Dichloroalkyl Percarboxylates

1,1-Dichloroethyl hydroperoxide (**4a**) and 1,1-dichloropropyl hydroperoxide (**4b**) react with a number of acyl chlorides to yield the 1,1-dichloroalkyl percarboxylates **6a–q**. The sensitivity of **4** to hydrolysis and thermal decomposition as well as the ready decomposition of some of the peresters lead to by-products. In certain cases the preparation of **6** does not require the isolation of the hydroperoxide **4**. Thus, **6c** and **e** are produced in satisfactory yields when ozonolysis of 2,3-dichloro-2-butene (**1a**) is carried out in excess propionyl or butyryl chloride. The 1,1-dichloroethyl peroxide ion (**7**) is presumed to be the intermediate in the ozonolysis of **1a** in the presence of tetraalkylammonium chloride.

Percarbonsäureester können allgemein durch Umsetzung von Hydroperoxiden mit Carbonsäuren bzw. Carbonsäurechloriden dargestellt werden. Sehr schonend verläuft die Veresterung mit Säurechloriden in Pyridinlösung<sup>1</sup>). Als Ausgangsverbindungen zur Darstellung von Percarbon-

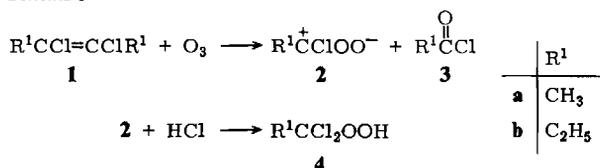
Chem. Ber. **118**, 2571–2578 (1985)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1985  
0009–2940/85/0707–2571 \$ 02.50/0

säure-1,1-dichloralkylestern sind entsprechend 1,1-Dichloralkylhydroperoxide erforderlich, die jedoch unseres Wissens bisher nicht bekannt waren<sup>2)</sup>.

*Griesbaum* und *Hofmann* erhielten Peressigsäure-1,1-dichlorethylester (**6a**) durch Ozonolyse von 2,3-Dichlor-2-buten (**1a**) in inerten Lösungsmitteln<sup>3)</sup>. Eigene Arbeiten klärten die Identität der Vorstufe, 1,1-Dichlorethylhydroperoxid (**4a**), auf und ermöglichten ihre Darstellung im präparativen Maßstab<sup>4)</sup>. Hydroperoxid **4a** sowie das analoge 1,1-Dichlorpropylhydroperoxid (**4b**) entstehen in hoher Ausbeute bei der Ozonolyse von **1a** bzw. 3,4-Dichlor-3-hexen (**1b**) in HCl-gesättigtem Ethylformiat. Für die Bildung von **4** schlagen wir die Addition von HCl an das Carboxyloxid **2** vor (Schema 1)<sup>5)</sup>. Durch Entfernen des Lösungsmittels und des gebildeten Säurechlorids **3** läßt sich **4**, dessen Struktur durch die spektroskopischen Daten und chemischen Eigenschaften ausreichend abgesichert ist, als ölige Substanz anreichern. Während **4** bei der Lagerung in der Kühltruhe ( $-25^{\circ}$ ) über mehrere Tage unverändert bleibt, zersetzt es sich bei Raumtemperatur in einigen Stunden über die Stufe des Säurechlorids **3** zu Essigsäure (aus **4a**) bzw. Propionsäure (aus **4b**) und Chlor. Bei  $0^{\circ}\text{C}$  wird **4a** schnell zu Peressigsäure hydrolysiert. Peressigsäure entsteht auch, wenn die Ozonolyse von **1a** in wasserhaltigem Ethylformiat durchgeführt wird. Vermutlich zerfällt das Additionsprodukt von **2a** und  $\text{H}_2\text{O}$  unter Verlust von HCl zu Peressigsäure. Die Hydrolyseempfindlichkeit und thermische Instabilität von **4** sowie die sehr kleine Geschwindigkeit, mit der einige Säurechloride bei tiefer Temperatur mit **4** reagieren, veranlaßten uns, verschiedene Vorschriften zur Darstellung der Percarbonsäure-1,1-dichloralkylester **6** auszuarbeiten.

Schema 1

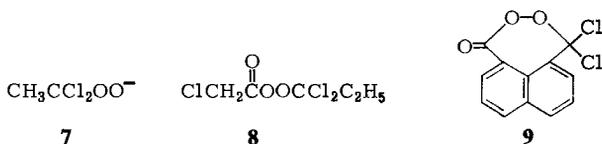
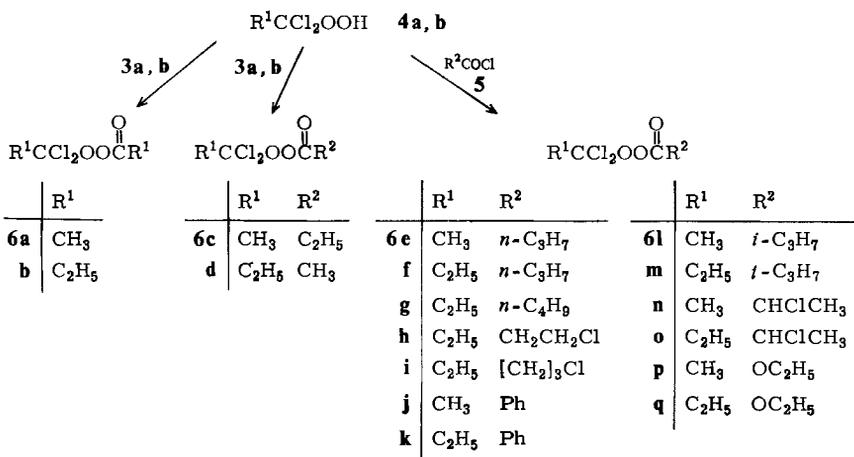


## Peresterdarstellung

Die Hydroperoxide **4a** und **b** reagieren mit den Säurechloriden **3** und **5** (Schema 2) bei niedriger Temperatur ( $-20$  bis  $0^{\circ}\text{C}$ ) in Gegenwart von Pyridin zu den Perestern **6a–q** (Arbeitsvorschrift A). In einigen Fällen gelingt ihre Darstellung ohne Pyridin durch Behandeln von **4** mit überschüssigem Säurechlorid bei Raumtemperatur (Arbeitsvorschrift B), wobei eine genügend große Reaktivität der Säurechloride gegenüber **4** und eine ausreichende thermische Stabilität der Perester erforderlich sind. Die in 30–70proz. Ausbeute isolierten Verbindungen **6a–g** (Tab. 1) leiten sich alle von unsubstituierten, normalen  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_5$ -Carbonsäuren ab. Der Perisobuttersäureester **6l** und der 2-Chlorperpropionsäureester **6n** zersetzen sich bereits bei Raumtemperatur in kurzer Zeit, so daß ihre Darstellung nach Arbeitsvorschrift B nicht zweckmäßig ist. Die Perbenzoesäureester **6j** und **k** dagegen sind zwar bei Raumtemperatur stabil, doch ist ihre Bildungsgeschwindigkeit in Abwesenheit von Base nicht groß genug, um mit dem Zerfall von **4** erfolgreich konkurrieren zu können. *Griesbaum* und *Hofmann* bestimmten den Anteil von **6a** im Ozonolysegemisch von **1a** abhängig vom verwendeten Lösungsmittel zu 4% ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bzw. 11% ( $\text{HCO}_2\text{CH}_3$ ). Daß sich bei der Ozonbehandlung von **1a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in Anwesenheit von katalytischen Mengen Tetraalkylammoniumchlorid die Ausbeute an isoliertem, chromatographisch reinem **6a** auf 35% erhöht (Arbeitsvorschrift C)<sup>4)</sup>, deuten wir mit der Bildung des 1,1-Dichlorethylperoxid-Ions (**7**)

aus **2a** und Chlorid, das gegenüber **3a** reaktiver sein dürfte als das Hydroperoxid **4a**. Die Perester **6c** und **e** werden ebenfalls in zufriedenstellender Ausbeute erhalten, wenn die Ozonbehandlung von **1a** bei  $-10$  bis  $-20^\circ\text{C}$  in überschüssigem Säurechlorid erfolgt (Arbeitsvorschrift D). Es ist denkbar, daß auch unter diesen Bedingungen die Reaktion über die Zwischenstufe **7** läuft, wengleich andere Reaktionswege wie zum Beispiel die Addition von **2a** an das Säurechlorid in Betracht gezogen werden müssen.

Schema 2



Versuche, die entsprechenden Perester von Mono-, Di- und Trichloressigsäure sowie  $\alpha$ -Chlorphenyl- und Phenylelessigsäure darzustellen, brachten wenig Erfolg. Lediglich die Reaktion von **4b** mit Monochloracetylchlorid lieferte nach Arbeitsvorschrift A2 in kleiner Ausbeute ein peroxidisches Produkt, das mit Hilfe spektroskopischer Daten<sup>6)</sup> als Monochlorperessigsäure-1,1-dichlorpropylester (**8**) identifiziert wurde. Wir vermuten, daß die Perester dieser Reihe rasch zu den Säurechloriden **3a, b** zerfallen. Der Nachweis geringer Mengen **6a, b** im Reaktionsgemisch (DC,  $^1\text{H-NMR}$ ) kann durch die Folgereaktion von **3a, b** mit unverbrauchtem **4a, b** erklärt werden. *Bartlett* und *Hiatt* fanden, daß  $\alpha$ -substituierte Peressigsäure-*tert*-butylester sich schneller zersetzen als die Grundverbindung<sup>7)</sup>. Während sich die Zerfallsgeschwindigkeit des Peresters der normalen, gesättigten  $\text{C}_{10}$ -Carbonsäure etwa verdoppelt, steigt sie bei den Isobuttersäure-, Phenylelessigsäure- und Trichloressigsäure-Derivaten mit einem Faktor von 50–500 an. Der starke Anstieg, der mit der Stabilität der gebildeten Radikale parallel läuft, wird mit einer radikalischen Fragmentierung gedeutet, bei der gleichzeitig mit der Spaltung der Peroxidbindung Decarboxylierung erfolgt.

Die Darstellung von **6c–q** nach den Arbeitsvorschriften A und B ist stets von Nebenreaktionen begleitet, die zu den Perestern **6a, b** und Diacylperoxiden führen. Der Anteil an **6a, b** wird durch das Entfernen von **3** aus dem Ozonolysegemisch vermindert. Daß auch nach gründlichem Abdestillieren von **3** im Ölpumpenvakuum die Produkte **6a, b** entstehen, führen wir in erster Linie auf den Zerfall von **4** zu **3** zurück. Das Ausmaß der Nebenreaktionen wird durch die Reaktivität und Menge von **3** im Vergleich zum zugesetzten Säurechlorid **5** bestimmt. In bezug auf das Olefin **1** reicht beim Arbeiten nach Vorschrift B im allgemeinen ein 10–20facher Überschuß an **5** aus, um die Ausbeute an **6a, b** klein zu halten. Sofern kein absoluter Ausschluß von Feuchtigkeit gewährleistet ist, liefern die Addition von  $H_2O$  an **2** und die Hydrolyse von **4** die entsprechende Persäure, die mit **3** oder **5** zu Diacylperoxiden reagiert. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Chloroform (3:1) lassen sich die deutlich polareren Diacylperoxide leicht von den Perestern **6** abtrennen. Dagegen sind die Polaritätsunterschiede bei den Perestern **6a, b** und **6c–q** gering und erschweren die Trennung.

Der cyclische Perester **9**, der die Strukturmerkmale von **6** besitzt, entsteht bei der Ozonolyse von 1,2-Dichloracenaphthylen in inerten Lösungsmitteln und wurde früher irrtümlich als 6b,9a-Dichlor-6b,9a-dihydroacenaphtho[1,2-*d*][1,2,3]trioxol beschrieben<sup>8)</sup>. Die thermisch instabile Verbindung wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit einer gekühlten Säule in 10proz. Ausbeute isoliert.

Mit Ausnahme von Verbindung **9** sind die hier beschriebenen Perester farblose Flüssigkeiten, die sich bei ca. 30°C im Vakuum destillieren lassen. Die Elementaranalysen von **6a–g, j, k** und **9** zeigen eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Größere Abweichungen ergeben sich für die Verbindungen **6l–q**, die der Analyse vermutlich nicht unzersetzt zugeführt werden konnten. Ihre Charakterisierung beschränkt sich daher allein auf die spektroskopischen Daten. Typische Merkmale aller Produkte sind die  $^{13}C$ -Resonanzen bei  $\delta = 111.2–111.6$  und  $34.3–34.5$  bzw.  $\delta = 116.1–116.7$ ,  $39.2–39.7$  und  $9.5–9.6$ , die der 1,1-Dichlorethyl- bzw. 1,1-Dichlorpropylgruppe zugeordnet werden. Bei den entsprechenden Hydroperoxiden **4a** [ $\delta = 114.0 (CCl_2)$ ,  $43.7 (CH_3)$ ] und **4b** [ $\delta = 118.9 (CCl_2)$ ,  $39.7, 9.7 (C_2H_5)$ ] wird für den Dichlormethylen-Kohlenstoff eine Tieffeldverschiebung gefunden. Im  $^1H$ -Spektrum sind das Singulett im Bereich  $\delta = 2.40–2.48 (CCl_2CH_3)$  bzw. das Triplett bei  $\delta = 1.27–1.33$  und das Quartett bei  $\delta = 2.52–2.60 (CCl_2CH_2CH_3)$  für **6** charakteristisch.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Für die Aufnahme eines 50-MHz- $^{13}C$ -NMR-Spektrums von **9** gilt unser Dank Herrn Dr. B. Wrackmeyer, Universität München.

## Experimenteller Teil

$^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren: Varian CFT 20, Lösungsmittel  $CDCl_3$ , interner Standard TMS. – IR Spektren: Perkin-Elmer 577, Lösungsmittel  $CCl_4$ . – DC: Fertigplatten, Kieselgel 60 F-254, Merck. Das Anfärben der peroxidischen Substanzen erfolgte durch Besprühen mit Diphenylamin<sup>9)</sup>. – SC: Kieselgel 60, 0.063–0.2 mm, Merck, Säulenvolumen ca. 30 ml, Laufmittel Hexan/Chloroform (3:1). – Kleine Mengen der Percarbonsäureester **6** wurden vor der Elementaranalyse in einer Sublimationsapparatur im Wasserstrahl- bzw. Ölpumpenvakuum destilliert. Die am Kühlfinger kondensierten Substanztropfen wurden mit einer Kapillarpipette abgenommen. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Fa. Pascher, Bonn. Bei der C,H-Bestimmung lieferten Einwaagen von 0.2–0.4 mg die besten Ergebnisse; größere Einwaagen führ-

ten zu knallartigen Verbrennungen. – Zur Darstellung von **6** nach Arbeitsvorschrift A wurde alkoholfreies Chloroform als Lösungsmittel verwendet.

**Vorsicht!** Obwohl wir beim Arbeiten mit den Percarbonsäureestern **6** keine spontane Zersetzung beobachteten, sollte nicht auf die beim Umgang mit organischen Peroxiden erforderlichen Sicherheitsmaßnahmen verzichtet werden. Andere Autoren beschreiben **6a** in reiner Form als explosive Substanz<sup>3)</sup>. Mit **4** angereicherte Proben zersetzten sich bei ca. 10°C schnell unter Wärmetwicklung und Freisetzung von Chlor.

Tab. 1. Ausbeuten und analytische Daten der Perester **6a–q** und **9** (A–E = Arbeitsvorschriften = AV)

	AV (% Ausb.) <sup>a)</sup>	Summen- formel	Mol- masse <sup>b)</sup>	Analyse			
				C	H	Cl	O
<b>6a</b>	B (46)	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 173.0	27.77	3.50	40.98	27.75
	C (35)		Gef. 186	27.96	3.64	40.5	27.9
<b>6b</b>	B (62)	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 201.1	35.84	5.02	35.26	23.87
			Gef. 215	35.61	5.11	35.1	23.4
<b>6c</b>	B (42)	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 187.0	32.11	4.32	37.91	25.66
	D (64)		Gef. 205	32.30	4.34	37.6	25.7
<b>6d</b>	B (73)	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 187.0	32.11	4.32	37.91	25.66
			Gef. 184	32.07	4.35	37.8	25.2
<b>6e</b>	B (36)	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 201.1	35.84	5.02	35.26	23.87
	D (44)		Gef. 211	36.01	5.05	35.1	23.9
<b>6f</b>	B (43)	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 215.1	39.09	5.63	32.96	22.32
			Gef. 216	38.91	5.83	33.2	22.3
<b>6g</b>	A1 (48)	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 229.1	41.93	6.17	30.95	20.95
	B (26)		Gef. 222	41.92	6.31	31.2	21.1
<b>6h</b>	A2 (13)	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub>					
<b>6i</b>	A2 (11)	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub>					
<b>6j</b>	A1 (22)	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 235.1	45.98	3.44	30.16	20.42
			Gef. 235	45.99	3.48	30.2	20.1
<b>6k</b>	A1 (37)	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 249.1	48.21	4.06	28.46	19.27
			Gef. 242	48.24	4.15	28.8	19.1
<b>6l</b>	A2 (16)	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 201.1	35.84	5.02	35.26	23.87
			Gef. 181	36.29	5.32	34.3	24.3
<b>6m</b>	A2 (31)	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 215.1	39.09	5.63	32.96	22.32
			Gef. 184	40.80	6.39	32.5	23.5
<b>6n</b>	A2 (21)	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 221.5	27.11	3.19	48.02	21.67
			Gef. 218	28.65	3.61	46.2	21.7
<b>6o</b>	A2 (13)	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 235.5	30.60	3.86	45.16	20.38
			Gef. 157	31.37	4.03	43.7	21.1
<b>6p</b>	A2 (21)	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 203.0	29.58	3.98	34.92	31.52
			Gef. 193	30.27	4.16	34.8	30.7
<b>6q</b>	A2 (15)	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 217.1	33.20	4.65	32.66	29.49
			Gef. 212	33.67	4.97	34.1	27.5
<b>9</b>	E (10)	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 269.1	53.56	2.25	26.35	17.84
			Gef. 280	53.29	2.31	26.5	18.0

<sup>a)</sup> Die Ausbeuten beziehen sich auf das eingesetzte Olefin **1**. – <sup>b)</sup> Kryoskopische Bestimmung in Benzol.

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Hydroperoxide **4a**, **b** und der Perester **6a**–**q** und **9**

	IR $\nu_{C=O}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^1\text{H-NMR}$ $\delta$ -Werte	$^{13}\text{C-NMR}$ $\delta$ -Werte
<b>4a</b>		2.34 (s, $\text{CH}_3$ )	114.0 ( $\text{CCl}_2$ ), 34.7 ( $\text{CH}_3$ ) <sup>a)</sup>
<b>4b</b>		2.46 (q, $\text{CH}_2$ ), 1.22 (t, $\text{CH}_3$ )	118.9 ( $\text{CCl}_2$ ), 39.7, 9.7 ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) <sup>a)</sup>
<b>6a</b>	1805	2.41 (s, $\text{CH}_3\text{CCl}_2$ ), 2.19 (s, $\text{CH}_3\text{CO}$ )	166.0 (CO), 111.2 ( $\text{CCl}_2$ ), 34.4 ( $\text{CH}_3\text{CCl}_2$ ), 17.1 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) <sup>b)</sup>
<b>6b</b>	1798	2.54 (q), 1.27 (t) ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CCl}_2$ ), 2.44 (q), 1.27 (t) ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ )	169.6 (CO), 116.4 ( $\text{CCl}_2$ ), 39.7, 9.5 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CCl}_2$ ), 24.1, 9.0 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ ) <sup>b)</sup>
<b>6c</b>	1790	2.41 (s, $\text{CH}_3$ ), 2.46 (q), 1.27 (t) ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )	169.6 (CO), 111.3 ( $\text{CCl}_2$ ), 34.4 ( $\text{CH}_3$ ), 23.9, 9.0 ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) <sup>b)</sup>
<b>6d</b>	1800	2.51 (q), 1.27 (t) ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ), 2.19 (s, $\text{CH}_3$ )	165.9 (CO), 116.3 ( $\text{CCl}_2$ ), 39.6, 9.5 ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ), 17.0 ( $\text{CH}_3$ ) <sup>b)</sup>
<b>6e</b>	1793	2.41 (s, $\text{CH}_3$ ), 2.41 (t), 2.0–1.4 (m), 1.03 (t) ( $\text{C}_3\text{H}_7$ )	168.8 (CO), 111.2 ( $\text{CCl}_2$ ), 34.4 ( $\text{CH}_3$ ), 32.2, 18.4, 13.6 ( $\text{C}_3\text{H}_7$ ) <sup>b)</sup>
<b>6f</b>	1802	2.51 (q), 1.27 (t) ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ), 2.41 (t), 2.0–1.4 (m), 1.03 (t) ( $\text{C}_3\text{H}_7$ )	168.7 (CO), 116.3 ( $\text{CCl}_2$ ), 39.7, 9.5 ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ), 32.4, 18.5, 13.6 ( $\text{C}_3\text{H}_7$ ) <sup>b)</sup>
<b>6g</b>	1800	2.52 (q), 1.27 (t) ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ), 2.43 (t), 1.9–1.3 (m), 0.94 (t) ( $\text{C}_4\text{H}_9$ )	168.9 (CO), 116.3 ( $\text{CCl}_2$ ), 39.7, 9.5 ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ), 30.2, 26.9, 22.2, 13.5 ( $\text{C}_4\text{H}_9$ ) <sup>b)</sup>
<b>6h</b>	1800	3.81 (t), 2.92 (t) ( $\text{Cl}[\text{CH}_2]_2$ ), 2.52 (q), 1.27 (t) ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )	166.1 (CO), 116.1 ( $\text{CCl}_2$ ), 39.2, 9.6 ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ), 38.1, 33.9 ( $\text{Cl}[\text{CH}_2]_2$ ) <sup>a)</sup>
<b>6i</b>	1797	3.64 (t), 2.64 (t), 2.4–2.0 (m) ( $\text{Cl}[\text{CH}_2]_3$ ), 2.52 (q), 1.27 (t) ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )	168.3 (CO), 116.1 ( $\text{CCl}_2$ ), 39.3, 9.6 ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ), 43.6, 27.3, 27.2 ( $\text{Cl}[\text{CH}_2]_3$ ) <sup>a)</sup>
<b>6j</b>	1778	8.1–7.9 (m, 2H), 7.8–7.3 (m, 3H) (Ph), 2.48 (s, $\text{CH}_3$ )	162.5 (CO), 134.3, 129.6, 128.9, 125.6, (Ph), 111.6 ( $\text{CCl}_2$ ), 34.4 ( $\text{CH}_3$ ) <sup>b)</sup>
<b>6k</b>	1772	8.1–7.9 (m, 2H), 7.8–7.3 (m, 3H) (Ph), 2.60 (q), 1.33 (t) ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )	162.5 (CO), 134.2, 129.6, 128.9, 126.0 (Ph), 116.7 ( $\text{CCl}_2$ ), 39.7, 9.6 ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) <sup>b)</sup>
<b>6l</b>	1795	3.0–2.5 (m), 1.30 (d) ( $\text{C}_3\text{H}_7$ ), 2.40 (s, $\text{CH}_3$ )	172.4 (CO), 111.3 ( $\text{CCl}_2$ ), 34.4 ( $\text{CH}_3$ ), 31.3, 19.1 ( $\text{C}_3\text{H}_7$ ) <sup>a)</sup>
<b>6m</b>	1790	2.9–2.4 (m), 1.30 (d) ( $\text{C}_3\text{H}_7$ ), 2.52 (q), 1.27 (t) ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )	172.4 (CO), 116.2 ( $\text{CCl}_2$ ), 39.4, 9.6 ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ), 31.3, 19.1 ( $\text{C}_3\text{H}_7$ ) <sup>a)</sup>
<b>6n</b>	1802	4.53 (q), 1.81 (d) ( $\text{CH}_3\text{CHCl}$ ), 2.42 (s, $\text{CH}_3$ )	165.7 (CO), 111.4 ( $\text{CCl}_2$ ), 34.3 ( $\text{CH}_3$ ), 48.8, 21.6 ( $\text{CH}_3\text{CHCl}$ ) <sup>a)</sup>
<b>6o</b>	1805	4.53 (q), 1.81 (d) ( $\text{CH}_3\text{CHCl}$ ), 2.53 (q), 1.28 (t) ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )	165.8 (CO), 116.3 ( $\text{CCl}_2$ ), 39.2, 9.6 ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ), 48.9, 21.6 ( $\text{CH}_3\text{CHCl}$ ) <sup>a)</sup>
<b>6p</b>	1802	4.38 (q), 1.39 (t) ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ), 2.40 (s, $\text{CH}_3$ )	152.8 (CO), 111.6 ( $\text{CCl}_2$ ), 66.7, 14.2 ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ), 34.5 ( $\text{CH}_3$ ) <sup>a)</sup>
<b>6q</b>	1800	4.39 (q), 1.38 (t) ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ), 2.51 (q), 1.27 (t) ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )	152.8 (CO), 116.5 ( $\text{CCl}_2$ ), 66.6, 14.2 ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ), 39.6, 9.5 ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) <sup>a)</sup>
<b>9</b>	1730	8.6–7.9 (m, <i>o</i> und <i>p</i> ), 7.8–7.5 (m, <i>m</i> )	170.3 (CO), 138.1, 136.9, 136.3, 133.0, 132.5, 131.4, 126.0 <sup>c)</sup> , 123.5, 123.1 (Ar), 116.6 ( $\text{CCl}_2$ ) <sup>a)</sup>

a) Aufnahme des Spektrums bei  $-10^\circ\text{C}$ . – b) Aufnahme des Spektrums bei  $35^\circ\text{C}$ . – c) Überlagerung.

*1,1-Dichloretylhydroperoxid (4a) und 1,1-Dichlorpropylhydroperoxid (4b):* Die Lösung von 300 mg **1a** (2.4 mmol) bzw. **1b** (2.0 mmol) in 5 ml getrocknetem Ethylformiat wurde bei  $-10$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  mit Chlorwasserstoff gesättigt und bis zur Blaufärbung mit Ozon behandelt. Danach wurden das Lösungsmittel und das gebildete Säurechlorid **3** bei  $-10$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde zur Darstellung der Perester nach den Methoden A und B eingesetzt. Der aktive Sauerstoff wurde durch iodometrische Titration des in Eisessig gelösten Rückstandes bestimmt.

**4a:** Ber. akt. O 12.22%    **4b:** Ber. akt. O 11.04%  
Gef. akt. O 10.90%        Gef. akt. O 9.33%

*Peressigsäure-1,1-dichloretylester (6a)*

*Arbeitsvorschrift B:* Das von 300 mg (2.4 mmol) **1a** erhaltene Hydroperoxid **4a** wurde bei  $0^{\circ}\text{C}$  in 5 ml Acetylchlorid (**3a**) gelöst und die Lösung über Nacht bei Raumtemp. stengelassen. Nach Entfernen des überschüssigen Acetylchlorids i. Vak. wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt. Ausb. 192 mg (46%)<sup>10</sup> **6a**.

*Arbeitsvorschrift C:* Eine Lösung von 1.0 g (8.0 mmol) **1a** und 100 mg Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei  $-15^{\circ}\text{C}$  ca. 1/2 h ozonisiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt. Ausb. 482 mg (35%)<sup>10</sup> **6a**.

*Perpropionsäure-1,1-dichloretylester (6c)*

*Arbeitsvorschrift D:* Die Lösung von 100 mg (0.80 mmol) **1a** in 100 ml frisch destilliertem Propionylchlorid wurde bei  $-15^{\circ}\text{C}$  bis zur Blaufärbung mit Ozon behandelt. Nach ca. 1/2 h wurde das überschüssige Propionylchlorid bei Raumtemp. i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt. Ausb. 95 mg (64%) **6c**.

*Perbenzoesäure-1,1-dichlorpropylester (6k)*

*Arbeitsvorschrift A1:* Das von 300 mg (2.0 mmol) **1b** erhaltene Hydroperoxid **4b** wurde bei  $0^{\circ}\text{C}$  langsam mit einer Lösung von 562 mg (4.0 mmol) Benzoylchlorid in 5 ml  $\text{CHCl}_3$  versetzt. Unter Rühren wurde während ca. 30 min die Lösung von 316 mg (4.0 mmol) Pyridin in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  zugetropft. Nach Stehenlassen über Nacht bei  $0^{\circ}\text{C}$  wurde die Reaktionsmischung i. Vak. eingengt und anschließend durch Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt. Ausb. 182 mg (37%) **6k**.

*Perisobuttersäure-1,1-dichlorpropylester (6m)*

*Arbeitsvorschrift A2:* Das von 300 mg (2.0 mmol) **1b** erhaltene Hydroperoxid **4b** wurde bei  $-10^{\circ}\text{C}$  langsam mit einer Lösung von 426 mg (4.0 mmol) Isobutyrylchlorid in 5 ml  $\text{CHCl}_3$  versetzt. Während ca. 30 min wurde unter Rühren die Lösung von 316 mg (4.0 mmol) Pyridin in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  zugetropft. Nach Stehenlassen über Nacht bei  $-20^{\circ}\text{C}$  wurde die Reaktionsmischung bei dieser Temp. eingengt und anschließend durch zügige Säulenchromatographie an Kieselgel mit vorgekühltem Laufmittel getrennt. Ausb. 132 mg (31%) **6m**.

*4,4-Dichlor-1H,4H-naphtho[1,8-de][1,2]dioxepin-1-on (9):* Die Lösung von 2.87 g (13.0 mmol) 1,2-Dichloracenaphthylen<sup>11</sup> in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan (1:1) wurde bei  $0^{\circ}\text{C}$  ca. 1 h mit Ozon behandelt. Danach wurde das Reaktionsgemisch schonend eingengt und mit einer von außen auf  $-12^{\circ}\text{C}$  gekühlten Kieselgelsäule getrennt. Durch Elution mit Hexan und steigenden Anteilen  $\text{CHCl}_3$  bis zu einem Verhältnis von 1:1 wurden Gemische von **9** und 2,2-Dichlor-1(2H)-acenaphthenon erhalten. Mehrmaliges Umkristallisieren aus kaltem  $\text{CHCl}_3$  ergab dünnschichtchromatographisch reine Kristalle von **9**, Ausb. 350 mg (10%).

- 1) R. Criegee, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **77**, 22 (1944); R. Criegee und H. Dietrich, Liebigs Ann. Chem. **560**, 135 (1948); R. Criegee, ebenda **560**, 127 (1948).
- 2) Das von R. Criegee in Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. 8, S. 12, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1952, angeführte Hydroperoxid des 2-Chlorbutans dürfte auf einem Fehler bei der Wiedergabe der Originalliteratur (*E. R. Bell, F. H. Dickey, J. H. Raleigh, F. F. Rust und W. E. Vaughan*, Ind. Eng. Chem. **41**, 2597, 1949) beruhen.
- 3) K. Griesbaum und P. Hofmann, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2877 (1976).
- 4) S. Gäb und W. V. Turner, J. Org. Chem. **49**, 2711 (1984).
- 5) Es gibt keinen experimentellen Beweis für den vorgeschlagenen Reaktionsverlauf. Der Weg zu **4** über die Stufe des 3,5-Dichlor-3,5-dialkyl-1,2,4-trioxolans ist wenig wahrscheinlich, da eine Reihe von cyclischen 3,5-Dichlor-1,2,4-trioxolanen bei Raumtemperatur nicht mit HCl reagieren (*S. Gäb und W. V. Turner*, unveröffentlichte Ergebnisse). Die Reaktion des Primärozonids (1,2,3-Trioxolan) mit HCl muß als Möglichkeit in Betracht gezogen werden. *Bailey und Carter* zeigten jedoch, daß die Bildung des 1-Methoxy-2,2-dimethylpropylhydroperoxids nicht durch einen direkten Angriff von Methanol auf das Primärozonid von *trans*-2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexen erfolgt (*P. S. Bailey*, Ozonation in Organic Chemistry, Vol. 1, S. 111, Academic Press: New York 1982).
- 6)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.18$  (s,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 4.52 (q), 1.28 (t) ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ). – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $1807\text{ cm}^{-1}$  (CO).
- 7) P. D. Bartlett und R. R. Hiatt, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1398 (1958).
- 8) H. Seltzer, S. Gäb und F. Korte, Angew. Chem. **92**, 483 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 474 (1980).
- 9) S. Gäb, S. Nitz, H. Parlar und F. Korte, Chem. Ber. **111**, 1440 (1978); S. Gäb, W. V. Turner, F. Korte und L. Born, J. Org. Chem. **47**, 173 (1982).
- 10) Wegen des hohen Dampfdrucks von **6a** können beim Entfernen des Lösungsmittels aus den Säulenfraktionen größere Substanzverluste auftreten.
- 11) G. P. Petrenko und V. G. Usachenko, Zh. Org. Khim. **4**, 343 (1968) [Chem. Abstr. **68**, 114 281 b (1968)].

[210/84]