

PEROXID-INITIIERTE ANLAGERUNG VON STERISCH GEHINDERTEN
MALONSÄUREDIALKYLESTERN AN OLEFINE

Friedrich Asinger, Bernhard Fell und Hans-Henning Vogel ⁺⁾

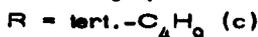
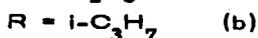
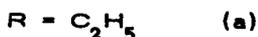
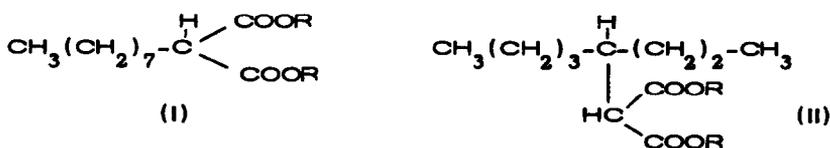
Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Received in Germany 6 July 1967)

Bei der radikalischen Addition von Methantricarbonsäuretriäthylester an ungesättigte Verbindungen stellt man eine strenge Spezifität dieser Reaktion für an der Doppelbindung unverzweigte α -Olefine fest ^{1, 2)}.

Bei der radikalischen Anlagerung von Malonsäuredialkylestern an ungesättigte Verbindungen hängt dagegen, wie wir fanden, die Spezifität der Reaktion von der Alkoholkomponente des Malonsäureesters ab. J. C. Allen et al. ³⁾ konnten zeigen, daß Malonsäurediäthylester mit n-Octen-(1) ⁺⁺⁾ in 79-proz. Ausbeute zu n-Octyl-malonsäurediäthylester und unter denselben Bedingungen mit n-Octen-(2) in 15-proz. Ausbeute zu den isomeren 2-Methyloctan-1.1- und 2-Äthylheptan-1.1-dicarbon säurediäthylestern reagiert.

Wir setzten Malonsäurediäthyl-, -diisopropyl- und -di-tert.-butylester in Gegenwart von Di-tert.-butylperoxid unter den bereits früher beschriebenen Bedingungen ¹⁾ mit n-Octen-(1) und (zur Vermeidung einer Bildung isomerer Addukte) mit cis- und trans-n-Octen-(4) um. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.



Die Additionsprodukte I und II wurden durch Destillation über eine kleine Kolonne isoliert und durch Elementaranalyse identifiziert. Bei der Anlagerung des Malonsäurediäthylesters an n-Octen-(1) wurden die Ergebnisse von J. C. Allen ³⁾ bestätigt. In der Reaktionsfähigkeit konnte kein wesentlicher Unterschied zwischen cis- und trans-n-Octen-(4) festgestellt werden. Die Ausbeuten liegen mit 22-24 % d. Th. etwas höher als die Ausbeuten, die J. C. Allen ³⁾ bei der Anlagerung an n-Octen-(2)

⁺⁾ Teil der Dissertation H. H. Vogel, T.H. Aachen 1967

⁺⁺⁾ Bedingungen: n-Octen:Malonester = 1:30 (Mol), 25 Mol-% Di-tert.-butylperoxid bez. auf Octen-(1), 105°C, 80 Stdn.

erhielt. Mit zunehmender Vergrößerung des Alkoholrestes (Malonsäurediisopropyl- und -tert.-butylester) wird die Ausbeute bei der Anlagerung an das α -Olefin nur unwesentlich beeinflusst, während bei den n-Octenen-(4) aus wohl rein sterischen Gründen keine oder nur eine spurenweise (Vers. 5 und 7) Anlagerung festgestellt wird. Neben dem bereits bekannten Methantricarbonsäuretriäthylester sind also auch die billigeren Malonsäurediisopropyl- und -di-tert.-butylester bei der radikalischen Anlagerung an offenstrukturierte Olefine spezifische Reagenzien für die α -Isomeren.

Experimentelle Angaben:

In einem geeigneten Reaktionskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter werden von der Gesamtmenge an Malonester 50 ml auf 140–145°C erwärmt. Das Peroxid und das n-Octen werden im restlichen Malonester gelöst während 4 Stdn. zugegeben. Man läßt noch 30 Min. reagieren und destilliert nach dem Abkühlen über eine 15 cm lange Füllkörperkolonne (ϕ 3 cm, Glaswendeln ϕ 2 mm, Länge 5 mm).

Dabei werden das nicht umgesetzte Olefin und die Zersetzungsprodukte des Peroxids unter geringem Vakuum (150–60 Torr) in einer Kühlfalle kondensiert. Nach Destillation des überschüssigen Malonesters im Vakuum der Wasserstrahlpumpe verbleibt ein Rückstand, der ohne Kolonne i.V. destilliert wird. Die Additionsprodukte fallen über einen größeren Siedebereich an. Es verbleibt ein geringer Rückstand, bestehend aus nicht isolierbaren höheren Telomeren und Polymerisat.

Folgende Mengen wurden eingesetzt:

Vers. 1–3	270 g (1.25 Mol) Ester, 14 g (125 mMol) Olefin und 3.65 g (20 Mol-% ber. auf Olefin) Di-tert.-butylperoxid.
Vers. 4 u. 5	118 g (625 mMol) Ester, 7 g (63 mMol) Olefin und 1.85 g (20 Mol-% ber. auf Olefin) Di-tert.-butylperoxid.
Vers. 6 u. 7	135 g (625 mMol) Ester, 7 g (63 mMol) Olefin und 1.85 g (20 Mol-% ber. auf Olefin) Di-tert.-butylperoxid.

Unter den Destillationsbedingungen ist eine genaue Bestimmung des Umsatzes nicht möglich, da im Rückolefin die Zersetzungsprodukte des Di-tert.-butylperoxids (Aceton u. tert.-Butanol) enthalten sind.

LITERATUR

- 1) F. Asinger, B. Fell, H. H. Vogel und H. Meuser, Angew. Chem. **78**, 595 [1966].
- 2) F. Asinger, B. Fell und H. H. Vogel, Chem. Ber., in Vorbereitung.
- 3) J. C. Allen, J. I. G. Cadogan, B. W. Harris und D. H. Hey, J. Chem. Soc. (London) **1962**, 4468.

TABELLE 1

Anlagerung sterisch gehinderter Malonsäuredialkylester an n-Octene

Vers.- Nr.	Malonsäure- di- -ester	n-Octen	Additionsprodukt Siedebereich °C/Torr	Ausbeute (g) (% d. Th.) ⁺	Rück- stand (g)	n_D^{20++}
1	-äthyl-	-(1)	(Ia): 105-145/0.3-0.4	26.3	78	5.7
2	-äthyl-	cis-(4) ^{a)}	(IIa): 118-177/1.2	8.1	24	1.3
3	-äthyl-	trans-(4) ^{a)}	(IIa): 86-130/0.2	7.5	22	2.0
4	-isopropyl-	-(1)	(Ib): 88-140/0.2-0.3	12.5	67	3.9
5	-isopropyl-	cis-trans-(4) ^{b), c)}	(IIb): -	-	-	2.9
6	-tert.-butyl-	-(1)	(Ic): 116-135/0.5-0.6	15.8	77	2.2
7	-tert.-butyl-	cis-(4) ^{b)}	(IIc): 116-130/0.3	1.3	6	n.b.

+) berechnet auf das zu erwartende 1:1-Addukt

++) der Analysenfraktionen

a) Olefinumsatz 45-55 %

b) Olefinumsatz 10-15 %

c) 65 % cis- und 35 % trans-n-Octen-(4)