

γ -Tert.-ALKYLPEROXY- γ -LACTONE und β -Tert.-ALKYLPEROXY-PHTHALIDE.

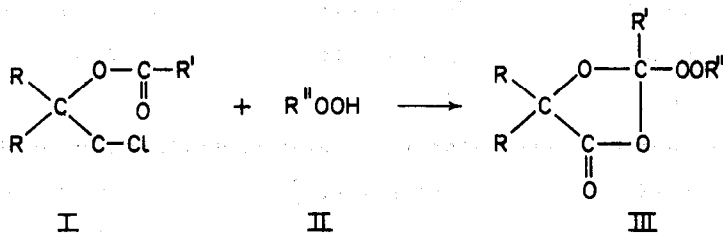
NEUE RADIKALGENERATOREN.

Gerhard Hamprecht und Christoph Rüdhardt

Institut für Organische Chemie der Universität München

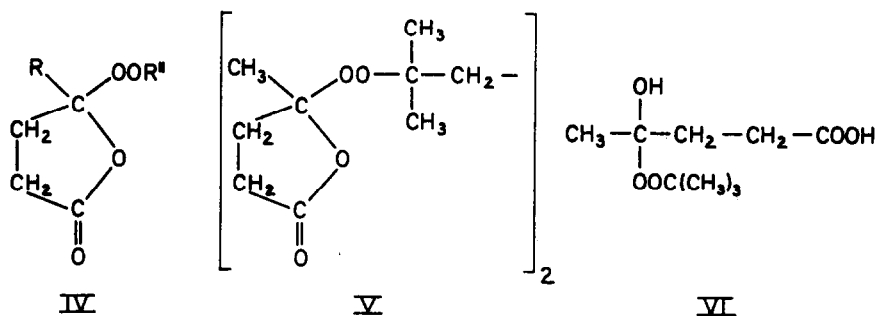
(Received in Germany 4 April 1968; received in UK for publication 15 April 1968)

α -Acyloxy-carbonsäurechloride I bilden unter geeigneten Bedingungen mit tert.-Alkyhydroperoxiden II unter Nachbargruppenbeteiligung der Ester-carbonylgruppe 2-tert.-Alkylperoxy-1,3-dioxolan-4-one III (1).



Wir fanden, daß γ -Ketosäurechloride und o-Aroyl-benzoesäurechloride analog heterocyclische Peroxide liefern.

Aus Lävulinsäurechlorid (2) und II ($\text{R}'' = \text{tert.-Butyl}$; tert.-Amyl) entstehen in Methylenchlorid mit Pyridin oder 2,6-Lutidin (Methode a) 77-95% der Peroxide IV ($\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}'' = \text{tert.-Butyl}$, Schmp. 42-44°; tert.-Amyl , farbl. Öl) (3). Lävulinsäurechlorid und 1/2 Mol 2,5-Dimethyl-hexan-2,5-dihydroperoxid bilden 97% V (Schmp. 74-85°) (3). Mit 10-20% offenkettigem isomerem Perester vermishtes IV ($\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}'' = \text{tert.-Butyl}$) läßt sich auch mit verd. Natronlauge als Base im Zweiphasensystem Wasser-Methylenchlorid oder durch Kondensation von Lävulinsäure mit tert.-Butylhydroperoxid und 70 proz.-Schwefelsäure (Methode b) in guter Ausb. gewinnen. IV ($\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}'' = \text{tert.-Butyl}$) ist mit einer von F.H.DICKEY als VI beschriebenen Verbindung im Schmp. identisch (4). Die cyclische Struktur IV folgt

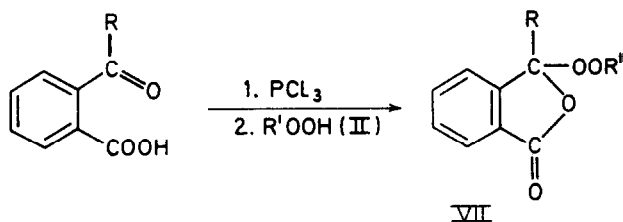


aus den analytischen Daten (3), der einfachen Carbonylabsorption bei 1775-1780/cm, der fehlenden OH-Absorption und dem Signal der Methylgruppe bei 8.45 τ . Aus β -Benzoylpropionsäure erhält man nur nach Methode b 35% IV ($R = C_6H_5$; $R'' = \text{tert.}-\text{Butyl}$; $CO: 1795/cm$; Schmp. 37-43°) (3).

γ -Tert.-Alkylperoxy- γ -valerolactone sind in saurem und alkalischem Medium vergleichsweise stabil (5). Bei der Darstellung mit 70-proz. Schwefelsäure tritt höchstens zu 20% Isomerisierung ein, mit verd. Natronlauge erfolgt in der Kälte keine Hydrolyse.

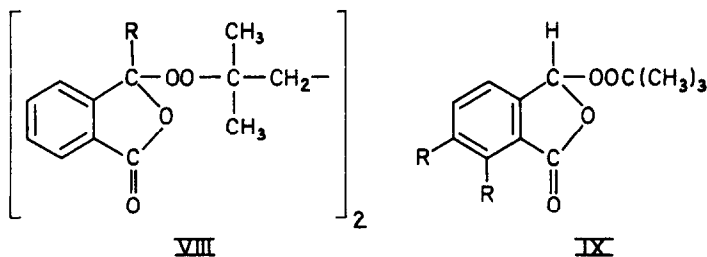
Die Thermolyse der Pseudoperester IV erfolgt einheitlich unter Homolyse der Peroxidbindung (IV, $R'' = \text{tert.}-\text{Butyl}$: $t_{1/2}^{151^\circ} = 22 \text{ Min.}$ in Tetralin). Die entstehenden Oxyradikale spalten kein CO_2 ab, sondern eignen sich gut zur Wasserstoffabstraktion; in Tetralin läßt sich Lävulinsäure quantitativ titrimetrisch erfassen und zu 38% isolieren. Die als Phenylhydrazon charakterisierte Säure liegt nach NMR und IR-Spektrum ($CO: 1710/cm$) vermutlich als Ringtautomer vor. Ferner entstehen 35% tert.-Butanol, 16% Aceton und 16% nicht identifiziertes Kohlenwasserstoffgas.

o-Aroylbenzoesäurechloride (6) bilden analog nach Methode a 64-82% 3-tert.-Alkylperoxy-3-aryl-phthalide VII ($R = \text{Aryl}$ s. Tabelle) bzw. in schlechterer Ausb. VIII ($R = C_6H_5$; $CO: 1778/cm$) (7).



Nach Methode b bleiben die Ausbeuten bei 0° schlecht, bei höherer Temperatur entstehen Gemische von Pseudoperester VII und normalem o-Aroyl-perbenzoesäureester (9).

Propiophenon- und Acetonphenon-o-carbonsäure liefern nach Verfahren b jedoch 51-75% VII (R = C₂H₅ bzw. CH₃), während Arbeitsweise a versagt. Die Verbindungen zeigen nur eine Carbonylbande (s. Tab.), das Methylsignal von VII (R = CH₃) erscheint bei 8.22 τ. Opiansäure läßt sich nach Verfahren b in 82% Ausbeute in das cyclische Peroxid IX (R = CH₃O; CO: 1780/cm; Schmp. 68-76°) überführen. Die Muttersubstanz IX (R = H) wurde bereits von



A.RIECHE und M.SCHULZ (10) in 34% Ausb. in verd. Schwefelsäure dargestellt.

TABELLE: 3-Tert.-Alkylperoxy-phthalide VIII

R	R''	Ausb. in %	C = O (cm ⁻¹)	Schmp.	Methode
tert.-Butyl	C ₆ H ₅	64-82	1780	108-114	a
tert.-Amyl	C ₆ H ₅	79	1780	70-72	a
tert.-Butyl	4-Cl-C ₆ H ₄	74	1772	42-45	a
tert.-Butyl	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	85	1780	66-76	a
tert.-Butyl	C ₂ H ₅	51	1775		b
tert.-Amyl	CH ₃	75	1775		b

Die Verbindungen VII thermolysieren in Lösung ohne Verfärbung homolytisch und eignen sich als Hochtemperaturinitiatoren. Aus VII (R = C₆H₅; R'' = tert.-Butyl) entstehen in Äthylbenzol bei 149° (t_{1/2} = 27.8 Min.) mehr

als 90% o-Benzoyl-benzoesäure, 58% tert.-Butanol, 11% Aceton und 41% Methan neben Spuren Isobutylene, CO_2 und CO . Aus der Thermolyse von VII ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'' = \text{tert.-Butyl}$) in Tetralin bei 151° ($t_{1/2} = 24.2 \text{ Min.}$) isoliert man 35% Propiophenon-o-carbonsäure, 42% Phthalanhydrid, 60% Äthan, 66% tert.-Butanol und 18% Aceton.

MILAS und KLEIN beschrieben jüngst die Darstellung des verwandten 3,3-Di-tert.-butyl-diperoxy-phthalids (11). Über die Synthese von 3-Alkoxy-3-tert.-butylperoxy-phthaliden und andern Pseudoperestern werden wir an anderer Stelle berichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG und den Elektrochemischen Werken München AG für Chemikalienspenden.

LITERATUR

1. C.RÜCHARDT u. G.HAMPRECHT, *Angew.Chem.* 79, 939 (1967)
2. Lit. bei M.S.NEWMAN, N.GILL u. B.DARRE, *J.Org.Chem.* 31, 2713 (1966)
3. Elementaranalysen und Aktivsauerstoffbestimmungen entsprechen der Theorie.
4. US-Patent 2 455 569 vom 7.12.1948, Erfinder F.H.DICKEY, Shell-Development Co.
5. D.P.LANGLOIS u. H.WOLFF, *J.Amer.Chem.Soc.* 70, 2624 (1948) fanden, daß sich die entsprechenden Pseudoester in Gegenwart von Mineralsäure in die normalen Ester umwandeln.
6. W.GRAF, E.GIROD, E.SCHMID u. W.STOLL, *Helv.Chim.Acta* 42, 1085 (1959)
7. Die Elementaranalysen der Peroxide VIII und IX entsprachen der Theorie, Aktivsauerstoffbestimmungen gelangen wie in ähnlichen Fällen (8) nicht.
8. S.J.LAPPORTE, *J.Org.Chem.* 27, 3098 (1962)
9. Für Vergleichsdaten der Veresterung s. M.S.NEWMAN u. C.COURDUVELIS, *J.Org.Chem.* 30, 1795 (1965)
10. A.RIECHE u. M.SCHULZ, *Angew.Chem.* 71, 577 (1959); *Chem.Ber.* 98, 3623 (1965)
11. N.A.MILAS u. R.J.KLEIN, *J.Org.Chem.* 33, 848 (1967)