

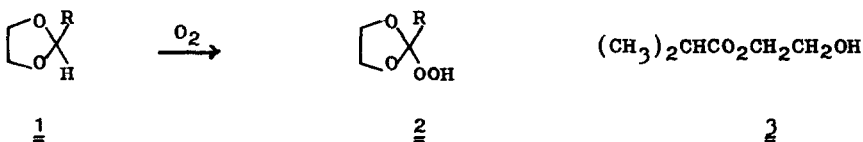
EINE VARIANTE ZUR VERBESSERTEN DARSTELLUNG VON HYDROPEROXYDIOXOLANEN
 =====

Jürgen Wolpers und Willi Ziegenbein

Aus den Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG, D-437 Marl

(Received in Germany 9 September 1971; received in UK for publication 13 September 1971)

Hydroperoxydioxolane 2 wurden erstmals von Rieche und Mitarbb.¹⁻³⁾ durch Peroxygenierung der entsprechenden Dioxolane 1 bei Raumtemperatur unter



UV-Bestrahlung nach 12- bis 35stdg. Reaktionszeit mit Dioxolan-Umsätzen von etwa 10 - 20 % dargestellt. Für Epoxydierungsversuche benötigten wir größere Mengen dieser Hydroperoxide und untersuchten deshalb die Peroxygenierung von Dioxolanen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Radikal-Initiatoren. Wir setzten 2-Isopropyl-1.3-dioxolan [1, R = CH(CH₃)₂] bei 75° in Gegenwart von α.α'-Azo-(isobuttersäurenitril) mit Sauerstoff um, destillierten nach drei- bis vierstündiger Reaktionszeit von nicht umgesetztem Isopropylidioxolan ab und erhielten Lösungen mit etwa 75 % Hydroperoxidgehalt. Die restliche Menge bestand vorwiegend aus Äthylenglykol-monoisobutyrat (2). Daneben wurden IR-spektroskopisch und gaschromatographisch geringe Mengen Äthylenglykolcarbonat festgestellt. Da die Zersetzungsprodukte des Hydroperoxids beim Abziehen des nicht umgesetzten Dioxolans zusammen mit dem Hydroperoxydioxolan im Destillationsrückstand verbleiben, kann die auf diese

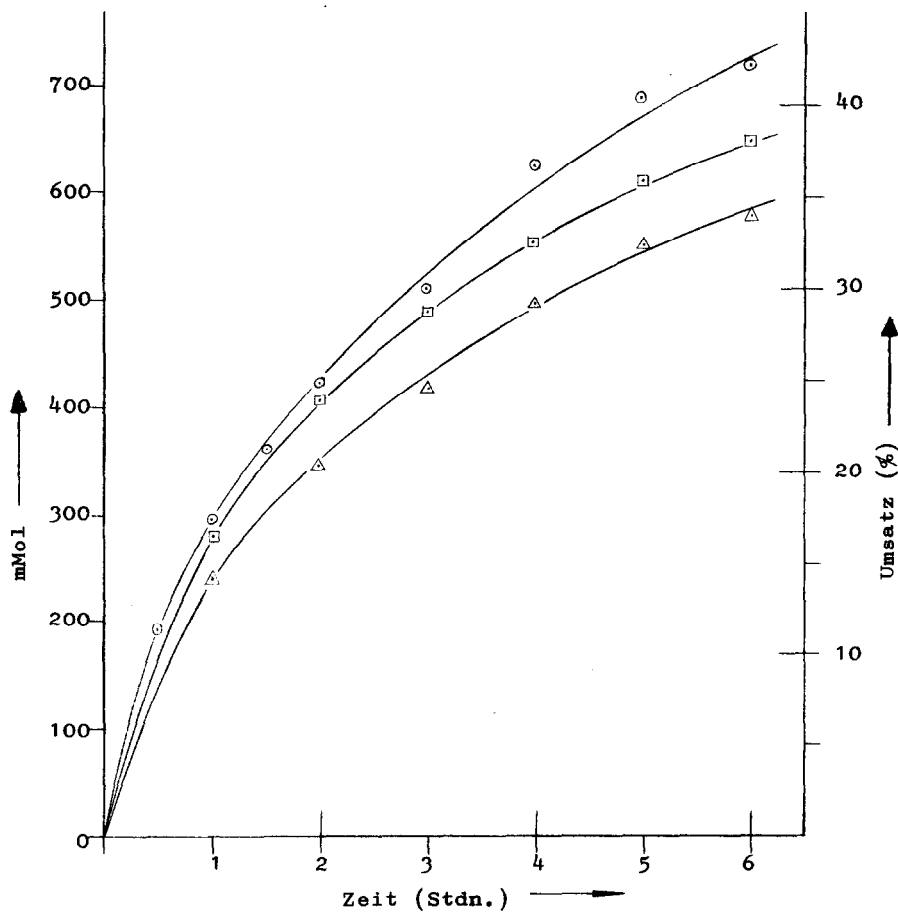


Abb.: Peroxygenierung von 2-Isopropyl-1,3-dioxolan bei 75°

- Sauerstoffaufnahme von 200 g (1,72 Mol) in Gegenwart von 0,5 Gew.-% Azobisisobutyronitril; der Umsatz wurde an der Sauerstoffaufnahme gemessen (- ○ -);
- Die in Abhängigkeit von der Zeit maßanalytisch ermittelte Hydroperoxidmenge im Reaktionsgemisch (- □ -);
- Die nach Abdestillieren nicht umgesetzten Ausgangsmaterials verbleibenden Hydroperoxidmengen (- Δ -).

Weise erzielbare Konzentration von $\underline{2}$ als ein Maß für dessen Zersetzung gelten. Die Isolierung von maximal etwa 75 % Hydroperoxid enthaltenden Lösungen erschien uns umso bemerkenswerter, als Seyfarth, Rieche und Hesse³⁾ aus bei Raumtemperatur peroxygeniertem Isopropyldioxolan auch nur eine 81.5proz. Lösung erhalten hatten. Das Ausmaß der Zersetzung von 2-Hydroperoxy-2-isopropyl-1.3-dioxolan [$\underline{2}$, R = CH(CH₃)₂] bei seiner Herstellung ist offenbar bei 70 - 80° in Gegenwart von Radikal-Initiatoren nur unwesentlich größer als bei Raumtemperatur, so daß die Wirkung höherer Temperaturen weitgehend durch die erheblich abgekürzten Reaktionszeiten kompensiert wird (s. Abb.). Das IR-Spektrum^{*)} des 79proz. Hydroperoxyisopropyldioxolans weist eine breite Bande bei 3380 cm⁻¹ auf, die der OH-Valenzschwingung der assoziierten Hydroperoxygruppe zugeordnet wird. Bei Verdünnung auf 1 % mit CCl₄ erscheint eine zweite, scharfe Bande bei 3530 cm⁻¹, deren Lage bei weiterer Verdünnung auf 0.1 und 0.01 % in CCl₄ unverändert bleibt und der nicht assoziierten Hydroperoxygruppe zugeordnet wird.

Die Autoxydation von 2-Isopropyl-1.3-dioxolan gelang ebenso in Gegenwart von Benzoylperoxid sowie auch von 2-Hydroperoxy-2-isopropyl-1.3-dioxolan als Initiatoren. Außer 2-Isopropyl-1.3-dioxolan wurden auch 2-Methyl-, 2-Äthyl-, 2-n-Propyl-, 2-Chlormethyl- und 4-Methyl-1.3-dioxolan peroxygeniert, wobei ähnliche Ergebnisse resultierten. 1.3-Dioxane dagegen werden nach unseren Versuchen unter sonst gleichen Bedingungen deutlich langsamer peroxygeniert.

Beschreibung der Versuche

2-Hydroperoxy-2-isopropyl-1.3-dioxolan [$\underline{2}$, R = CH(CH₃)₂]

- a) Eine Lösung von 1.0 g α . α' -Azo-(isobuttersäurenitril) in 200 g 2-Isopropyl-1.3-dioxolan wurde in einem 500 ml Dreihalskolben 3 Stdn. bei 75° kräftig gerührt, während etwa 12 l/Stde. Sauerstoff über das Gemisch geleitet werden. Der Reaktionsauszug (215.2 g) enthielt titrimetrisch

*) Wir danken Herrn Ing. G. Peitscher für Aufnahme und Interpretation der IR-Spektren

33.7 Gew.-% (0.49 Mol) Hydroperoxid.

Durch Destillation zunächst i. Wasserstrahlvak., dann i. Ölpumpenvak. wurden 213.1 g des Reaktionsgemisches bis zu einer Sumpftemperatur von 40° bei etwa 0.5 Torr von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand, 77.5 g, enthielt 79 Gew.-% (0.41 Mol) Hydroperoxid.

- b) Peroxygeniert man Isopropyldioxolan, wie vorstehend beschrieben, jedoch 6 Stdn. bei 75°, so erhält man nach analoger Aufarbeitung 98.8 g einer 78 % Hydroperoxid enthaltenden Lösung.
- c) Eine Lösung von 3.0 g 2-Hydroperoxy-2-isopropyl-1.3-dioxolan (71proz.) in 200 g 2-Isopropyl-1.3-dioxolan wurde, wie vorstehend beschrieben, jedoch 1 Stde. bei 85°, dann noch 2 Stdn. bei 80° peroxygeniert. Es resultierten 208 g einer 18 % Hydroperoxid enthaltenden Lösung. Nach Abdestillieren flüchtiger Anteile verblieben 39.2 g einer 79 % Hydroperoxid enthaltenden Lösung.

2-Hydroperoxy-2-methyl-1.3-dioxolan [2, R = CH₃]

Eine Lösung von 1.0 g α,α' -Azo-(isobuttersäurenitril) in 200 g (2.27 Mol) 2-Methyl-1.3-dioxolan wurde 3 Stdn. bei 75° kräftig gerührt, während etwa 15 l/Stde. Sauerstoff über das Gemisch geleitet wurden. Die Lösung nahm 15.5 l (etwa 0.62 Mol) Sauerstoff auf und enthielt titrimetrisch 32.4 % (0.56 Mol) Hydroperoxid. Nach Abdestillieren des nicht umgesetzten Dioxolans wurden 85.6 g einer 78 % (0.55 Mol) Hydroperoxid enthaltenden Lösung gewonnen.

2-Hydroperoxy-4-methyl-1.3-dioxolan

Eine Lösung von 0.5 g α,α' -Azo-(isobuttersäurenitril) in 100 g (1.14 Mol) 4-Methyl-1.3-dioxolan wurde, wie vorstehend beschrieben, jedoch 1 Stde. bei 75° und eine weitere Stde. bei 70° peroxygeniert. Die Sauerstoff-Aufnahme betrug etwa 0.30 Mol, und der Reaktionsaustrag (108.6 g) enthielt 30 % (0.27 Mol) Hydroperoxid. Nach analoger Aufarbeitung erhielt man 40.4 g einer 68 % (0.23 Mol) Hydroperoxid enthaltenden Lösung.

Literatur

- 1) A. Rieche, E. Schmitz und E. Beyer, Chem. Ber. 91, 1935 (1958).
- 2) A. Rieche, H.E. Seyfarth und A. Hesse, Angew. Chem. 78, 269 (1966).
- 3) H.E. Seyfarth, A. Rieche und A. Hesse, Chem. Ber. 100, 624 (1967).