

ÜBER SYNTHESEN EINIGER SUBSTITUIERTER TRIMERER KETONPEROXIDE

K. WULZ* und H. A. BRUNE

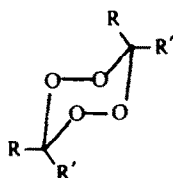
Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Received in Germany 15 March 1971; Received in the UK for publication 1 April 1971)

Zusammenfassung—Die Synthesen einiger Hexaalkyl-hexaoxa-cyclononane werden beschrieben.

Abstract—The syntheses of several hexaalkyl-hexaoxa-cyclononanes are reported.

KÜRZLICH berichteten wir über kinetische Studien der Konformationsisomerisierung des 1,2,4,5-Tetroxan-Systems^{1, 2} (dimere Ketonperoxide). Im Rahmen dieser Untersuchungen synthetisierten wir eine Reihe 3,3,6,6-tetraalkyl-substituierter 1,2,4,5-Tetroxane vom Typ



(R, R' = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, CH₂Cl, CH₂Br, CH₂-C₆H₅). Diese—meist explosiblen—Verbindungen wurden im allgemeinen durch Reaktion von Wasserstoffperoxid mit den entsprechenden Ketonen in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Im Verlaufe dieser Untersuchungen wurde beobachtet, dass der Reaktionsweg nicht einheitlich zu den dimeren Ketonperoxiden (Tetroxan-System) führte. In einigen Fällen bildeten sich trimere Ketonperoxide (Hexaoxacyclononan-System); gelegentlich konnten sogar beide Verbindungstypen aus dem gleichen Ausgangsmaterial gewonnen werden.

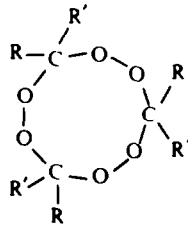
Als Ergänzung zu den bereits beschriebenen Synthesen der substituierten 1,2,4,5-Tetroxane² soll hier über diejenigen Reaktionen berichtet werden, bei denen der Versuch, weitere substituierte Tetroxane darzustellen, zum 1,2,4,5,7,8-Hexaoxa-cyclononan-System führte.

Allgemeiner Teil

Setzt man Methyläthylketon, Diäthylketon, Methyl-n-propylketon, Di-n-propylketon, Acetophenon bzw. Methylbenzylketon in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure mit Wasserstoffperoxid um, extrahiert das Reaktionsgemisch mit Petroläther und kristallisiert das nach dem Abziehen des Petroläthers zurückbleibende

* Neue Anschrift: Badische Anilin- & Sodafabrik A.-G., Ludwigshafen/Rhein, Farbenforschungslaboratorium.

Rohprodukt aus Pentan um, so gewinnt man in Ausbeuten um 30% die entsprechenden Ketonperoxide (3,3,6,6-Tetraalkyl-1,2,4,5-tetroxane). Führt man die Reaktion dagegen mit Methyl-isopropyl-keton, Methyl-isobutyl-keton, Methyl-chlormethyl-keton bzw. Methyl-fluormethyl-keton durch, so isoliert man unter sonst völlig gleichen Bedingungen (vgl. Versuchsteil) trimere Ketonperoxide (3,3,6,6,9,9-Hexaalkyl-1.2,4,5,7,8-hexaoxacyclonane) als einheitliche Verbindungen:



- 1: R = CH₃; R' = i-C₃H₇
 2: R = CH₃; R' = i-C₄H₉
 3: R = CH₃; R' = CH₂Cl
 4: R = CH₃; R' = CH₂F

Die sterische Anordnung der Substituenten relativ zueinander konnte nicht festgelegt werden. An den Protonenresonanz-Spektren der Verbindungen 1-4 konnten im Temperaturbereich zwischen -60° bis $+70^{\circ}$ keine Temperaturabhängigkeiten beobachtet werden.

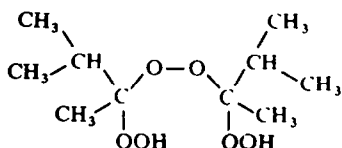
Die Ursache des Phänomens, dass in einigen Fällen dimere, in anderen dagegen trimere Ketonperoxide unter sonst äquivalenten Reaktionsbedingungen erhalten werden, ist noch nicht völlig klar ersichtlich. Jedoch können bereits einige Gesichtspunkte in diesem Zusammenhang diskutiert werden. Zweifellos fördert—wie die Experimente zeigen—die Grösse der Substituenten, möglicherweise auch ihre Elektro-negativität, die Bildung trimerer Ketonperoxide. Diese Erscheinung ist aus der Raumerfüllung der Substituenten verständlich. Im Tetroxan-System sind offensichtlich—vgl. die vorstehende Arbeit—merkliche 1,3-Wechselwirkungen vorhanden, die mit dem Substituenten-Volumen anwachsen. Diese Abstossung kann von einer gewissen Substituenten-Grösse an den bei der Bildung dieser Verbindungen erforderlichen Ringschluss erschweren bzw. schliesslich sogar verhindern. Im Hexaoxa-cyclononan-System ist demgegenüber zunächst der für die 1,3-Wechselwirkung massgebende Abstand etwas vergrössert. Darüber hinaus besitzt dieser Ring infolge der angestiegenen Zahl innerer Freiheitsgrade eine wesentlich höhere Flexibilität. Sie ermöglicht die Ausbildung einer grösseren Zahl energetisch günstiger Kon-formationen und bietet damit die Möglichkeit, die Substituenten so anzuordnen, dass die Wechselwirkungen untereinander und mit dem Ring im Vergleich zum Tetroxan-System herabgesetzt sind.* Möglicherweise spielen auch noch weitere Faktoren eine Rolle. Es wäre auch denkbar, dass bei den durchgeführten Synthesen grundsätzlich beide Verbindungstypen—wenn auch in verschiedenen Verhältnissen—

* Die Existenz des 3,6-Dimethyl-3,6-di-t-butyl-1,2,4,5-tetroxans entkräftet diese Annahme nicht; denn diese Verbindung ist nur auf einem andersartigen Syntheseweg³ zugänglich.

nebeneinander gebildet werden, wobei mit wachsendem Substituenten-Volumen der Anteil des Trimeren ansteigen würde. Welche Verbindung dann schliesslich isoliert wird, wäre eine Funktion des Mengenverhältnisses und der Löslichkeiten der Komponenten. Angesichts des hochexplosiven Charakters der untersuchten Verbindungen wurde jedoch darauf verzichtet, durch Aufarbeitung der Mutterlaugen dieses Problem weiter zu verfolgen.

EXPERIMENTELLES

3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triisopropyl-1,2,4,5,7,8-hexaoxa-cyclononan (1). Zu 12,0 g 30%igem H_2O_2 , 10,0 g konzentrierter Schwefelsäure und 15,0 g Acetanhydrid wurde unter kräftigem Rühren bei -10 bis -20° langsam eine Lösung von 10,0 g Methylisopropylketon in 5 ml Eisessig zugetropft. Nach kurzer Zeit schieden sich farblose Kristalle aus. Der Kristallbrei wurde eine Stunde bei 0° gerührt und anschliessend in Pentan aufgenommen. Die Pentan-Phase wurde mit gesättigter Ammoniumsulfat-Lösung, schliesslich mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der nach dem Abziehen des Pentans verbliebene Rückstand bestand über wiegend aus **5** und enthielt daneben in geringer Menge **1,5** konnte



durch Umkristallisation des Rohproduktes bei -70° in weissen Nadeln erhalten werden. Schmp. $90,5-91,0^\circ$. Ausbeute: 6,2 g (45%). $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (238,28) Ber: C, 50,40; H, 9,31. Gef: C, 50,43; H, 9,30%; IR-Spektrum (CCl_4): intensive $\text{OO}-\text{H}$ -Valenzschwingung bei 3460. $\text{O}-\text{O}$ -Valenzschwingung bei 846 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4 , TMS inn. Std.): $\tau = 9,03$ ppm (d; $J = 6,7$ Hz; rel. Int. 6): Methylgruppen der Isopropylreste; 8,72 (s; rel. Int. 3): Methylgruppen; 7,74 (sept.; $J = 6,7$ Hz; rel. Int. 1): t-Proton der Isopropylgruppen; 0,78 (s; rel. Int. 1): OOH -Proton.

Aus der Mutterlauge von **5** wurde am Rotationsverdampfer das Pentan abgezogen, der peroxidische Rückstand in wenig Essigester gelöst und an Kieselgel mit Pentan/Essigester (9:1) chromatographiert. Während in den letzten Fraktionen **5** enthalten war, konnte **1** aus den ersten Fraktionen nach dem Abdampfen des Lösungsmittels in geringer Menge als viskoses, farbloses Öl erhalten werden. Die Verbindung kristallisierte selbst bei tiefen Temperaturen nicht, erstarrte vielmehr glasartig. Ausbeute: 0,9 g (8%). $n_D^{20} = 1,4466$. ($\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (306,39) Ber: C, 58,80; H, 9,87. Gef: C, 58,96; H, 9,97%); Mol.-Gew.: 343 (Exalton); IR-Spektrum (CCl_4): 889 cm^{-1} : $\text{O}-\text{O}$ -Valenzschwingung. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4 , TMS inn. Std.): $\tau = 9,08$ ppm (d; $J = 6,7$ Hz; rel. Int. 6): Methylgruppen der Isopropylreste; 8,81 (d; $J = 1$ Hz; rel. Int. 3): Methylgruppen; 7,8 (kompl. Mult.; rel. Int. 1): t-Proton der Isopropylgruppen.

3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triisobutyl-1,2,4,5,7,8-hexaoxa-cyclononan (2). Zu 25,0 g 30%igem H_2O_2 , 20,0 g konzentrierter Schwefelsäure und 15,0 g Acetanhydrid wurde bei -15° eine Lösung von 20,0 g Methylisobutylketon in 10 ml Eisessig unter starkem Rühren zugetropft. Nachdem man eine weitere Stunde bei 0° gerührt hatte, wurde das Reaktionsgemisch über Nacht selbst überlassen. Dann wurde—vgl. **1**—mit Pentan extrahiert, der Extrakt gewaschen und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand enthielt neben **2** beträchtliche Anteile des durch Baeyer-Villiger-Umlagerung entstandenen Esters. Durch Chromatographie in Pentan/Essigester (2%) als Laufmittel an Kieselgel konnte der Ester abgetrennt und **2** als klare, hochviskose Flüssigkeit erhalten werden. Hochvakuumdestillation (0,05 Torr) in einer Mikrodestillationsapparatur lieferte 2,8 g (12%) des trimeren Peroxids **2** ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_6$ (348,47) Ber: C, 62,04; H, 10,41; Gef: C, 61,57; H, 10,33%); Mol.-Gew. 353 (Exalton); IR-Spektrum (CCl_4): 825 cm^{-1} : $\text{O}-\text{O}$ -Valenzschwingung $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4 , TMS inn. Std.): $\tau = 9,05$ ppm (d; $J = 5,6$ Hz; rel. Int. 6): Methylprotonen des Isobutylrestes; 8,70 (s; rel. Int. 3): Methylprotonen; 8,2–8,4 (kompl. Mult.; rel. Int. 3): übrige Protonen des Isobutylrestes.

3,6,9-Trimethyl-3,6,9-tri(chlormethyl)-1,2,4,5,7,8-hexaoxa-cyclononan (3). Zu einer Mischung aus 12,0 g 30%igem H_2O_2 , 10,0 g konzentrierter Schwefelsäure und 20,0 g Essigsäureanhydrid wurden bei -10 bis

– 15° langsam 80 g Chloraceton in 5 ml Eisessig unter starkem Rühren zugetropft. Dann wurde noch 6 Stunden bei 0° gerührt und anschliessend das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur 2 Tage sich selbst überlassen. Aus der Lösung fielen schliesslich im Kühlschrank farblose Kristalle aus. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Pentan/Essigester (2:1) wurde das trimere Peroxid 3 in Form kleiner Würfel erhalten. Ausbeute: 1.4 g (15%), Schmp. 126.0–126.5°. ($C_9H_{15}Cl_3O_6$ (325.58) Ber.: C, 33.20; H, 4.64; Cl, 32.67. Gef.: C, 33.87; H, 4.89; Cl, 31.74%); Mol.-Gew. 320 (Exalton); IR-Spektrum (CCl_4): 880 cm^{-1} : O—O-Valenzschwingung $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CCl_4 , TMS inn. Std.): $\tau = 8.40\text{ ppm}$ (s; rel. Int. 3): Methylprotonen; 6.32 (s; rel. Int. 2): Methylenprotonen.

3.6.9-Trimethyl-3.6.9-tri(fluormethyl)-1.2.4.5.7.8-hexaoxa-cyclononan (4). 15.0 g Fluoraceton wurden im Laufe einer Stunde bei – 10 bis 0° tropfenweise zu einer intensiv gerührten Mischung aus 15.0 g 30%igem H_2O_2 , 12.0 g konzentrierter Schwefelsäure und 25.0 g Acetanhydrid gegeben. Dann wurde noch 2 Stunden bei 0° weitergerührt und schliesslich das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 2 Tage sich selbst überlassen. Beim Abkühlen der Lösung auf – 30° (Methanol/ CO_2) fiel ein dicker weisser Niederschlag aus, der in Petroläther (30–50°) aufgenommen wurde. Die Petroläther-Phase wurde—vgl. 1—gewaschen und getrocknet. Nach dem Abziehen des Petroläthers am Rotationsverdampfer blieben 3.5 g einer hochexplosiven, kristallinen Substanz zurück. Sie erwies sich nach dreimaligem Umkristallisieren aus Pentan/Essigester (3:1) und anschliessender Sublimation als das trimere Peroxid 4, Ausbeute: 3.5 g roh (19%), Schmp. 89.0–89.5°, Molgewicht 275 (Exalton).

Die Elementaranalysen der Verbindung fallen nicht voll befriedigend aus. Auch fortgesetzte Reinigung (darum wurde die Ausbeute in diesem Fall auf das Rohprodukt bezogen)—Umkristallisation und Sublimation—verbessern die Analysenergebnisse nicht. Vermutlich ist der spezielle Charakter der Verbindung—Peroxid und Fluorgehalt—Ursache dieser Abweichungen. ($C_9H_{15}F_3O_6$ (276.21) Ber.: C, 39.14; H, 5.47; F, 20.64. Gef.: C, 40.63; H, 5.86; F, 18.91%); IR-Spektrum (CCl_4): 1055 cm^{-1} : C—F-Valenzschwingung. 890 cm^{-1} : O—O-Valenzschwingung; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CCl_4 , TMS inn. Std.): $\tau = 8.47\text{ ppm}$ (d durch Kopplung mit F; $J = 4\text{ Hz}$; rel. Int. 3): Methylprotonen; 5.55 (d; J (H, F) = 48 Hz; rel. Int. 2): Methylenprotonen.

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der chemischen Industrie danken wir für grosszügige Förderung dieser Untersuchung.

LITERATUR

- ¹ K. Wulz, H. A. Brune und W. Hetz, *Tetrahedron* **26**, 3 (1970)
- ² H. A. Brune, K. Wulz und W. Hetz, *Ibid.* **27**, 3629 (1971)
- ³ H. A. Walter, US Patent 2.591.645 (1952)