

65% d. Th., Sdp.<sub>0,3</sub> 110–112°. Das Destillat hatte das gleiche IR-Spektrum wie das Ausgangsmaterial für das Dien-Addukt.

*XIb*: Zu einer Lösung von 3.7 g *VIIa* in 15 ccm Äther werden 2.0 g *Maleinsäure-anhydrid* gegeben. Man schüttelt, bis alles gelöst ist, und läßt die Lösung bei Zimmertemperatur stehen. Rühren mit einem Glasstab begünstigt die Kristallisation. Das Kristallisat wird nach 24 Stdn. abgesaugt und mit Äther gewaschen; Ausb. 87% d. Th., Schmp. 108° (Zers., bei 103° Gelbfärbung). Das Produkt ist analysenrein; aus einer warmen, wäßrigen Aceton-Lösung fällt die Verbindung beim Abkühlen in schönen Kristallen vom gleichen Schmp. wieder aus.

$C_{16}H_{14}O_4$  (270.3) Ber. C 71.10 H 5.22 Gef. C 70.87 H 5.08

*XIc*: 5 g fein gepulvertes *Maleinsäure-anhydrid* werden in 16 g *Vb* warm gelöst. Beim Abkühlen kristallisiert ein Teil des Maleinsäure-anhydrids in langen Nadeln wieder aus; daneben treten nach einiger Zeit die feineren Kristalle des Adduktes auf. Das noch nicht umgesetzte Maleinsäure-anhydrid wird alle 2 Stdn. durch gelindes Erwärmen wieder in Lösung gebracht, bis es beim Abkühlen nicht mehr ausfällt. Nach weiteren 2 Tagen ist das Reaktionsgemisch kristallin erstarrt. Es wird über Nacht auf Ton abgepreßt, wobei das Dien-Addukt rein weiß zurückbleibt (Ausb. 88% d. Th.), Schmp. 94° (aus Methanol); beim Umkristallisieren darf nur kurz erwärmt werden.

$C_{20}H_{20}O_6$  (356.4) Ber. C 67.40 H 5.66 Gef. C 67.47 H 5.49

*Zersetzung des Adduktes*: 10 g *XIc* werden in 160 ccm Methanol 5 Min. gekocht. Man verdünnt mit 100 ccm Wasser, nimmt das ausgefallene Öl in Äther auf und destilliert nach der üblichen Behandlung i. Vak.; Ausb. an *Vb* 85% d. Th.

*XId*: Das Addukt kristallisiert nach etwa 15 Min. aus der gelben Lösung von 4.0 g *VIIb* und 2.0 g *Maleinsäure-anhydrid* in 15 ccm Äther beim Anreiben aus. Man saugt nach 24-stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur ab und wäscht mit Äther; Ausb. 81% d. Th.; Schmp. 99° (bei 93° Gelbfärbung).

$C_{17}H_{16}O_4$  (184.3) Ber. C 71.82 H 5.67 Gef. C 71.94 H 5.91

## ALFRED RIEHE und ERNST SCHMITZ

### VI. Mitteil. über Isochroman<sup>1)</sup>; XVII. Mitteil. über Alkylperoxyde<sup>1)</sup>

#### ISOCHROMANYL-ALKYL-PEROXYDE

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften  
Berlin-Adlershof

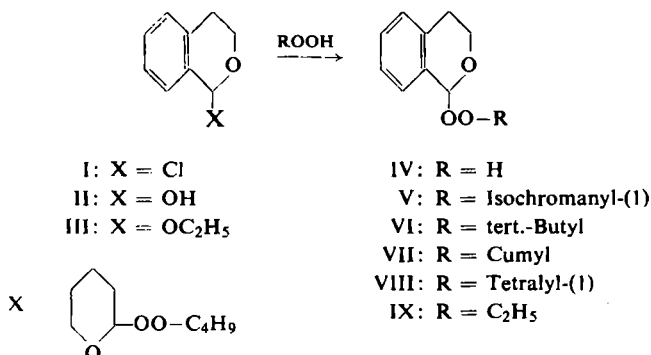
(Eingegangen am 25. Februar 1957)

Isochromanderivate mit reaktionsfähigen Gruppen am C-Atom 1 reagieren mit Alkyl-hydroperoxyden unter Bildung von Isochromanyl-(1)-alkyl-peroxyden. Besonders glatt wird die Äthoxygruppe ausgetauscht. Besitzt das verwendete Alkyl-hydroperoxyd ein asymmetrisches C-Atom, so entstehen zwei diastereomere Peroxyde.

In der vorangegangenen Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir die Eignung einiger Isochromanyl-(1)-Derivate zur Alkylierung von *Wasserstoffperoxyd* untersucht. 1-Chlor-isochroman

<sup>1)</sup> V. Mitteil.: A. RIEHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 90, 1094 [1957] (zugleich XVI. Mitteil. über Alkylperoxyde).

(I), 1-Hydroxy-isochroman (II) und 1-Äthoxy-isochroman (III) hatten je nach den Reaktionsbedingungen und dem Mengenverhältnis der reagierenden Komponenten Isochromanyl-(1)-hydroperoxyd (IV) oder Di-[isochromanyl-(1)]-peroxyd (V) ergeben. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Herstellung unsymmetrischer Ätherperoxyde durch Umsetzung reaktionsfähiger Isochromanyl-(1)-Derivate mit *Alkyl-hydroperoxyden*.



Die bisher in der Literatur beschriebenen alkylierten Ätherperoxyde (z. B. X) wurden durch Anlagerung von Alkyl-hydroperoxyden an cyclische Vinyläther erhalten<sup>2)</sup>.

Die für die Alkylierung des Wasserstoffperoxyds ausgearbeiteten Reaktionsbedingungen ließen sich praktisch unverändert auf die Alkylierung der Alkyl-hydroperoxyde übertragen. 1-Chlor-isochroman (I) reagierte in absol. Äther ohne Zusatz eines chlorwasserstoffbindenden Mittels in der Kälte mit Alkyl-hydroperoxyden (Verfahren A). 1-Hydroxy-isochroman (II) und 1-Äthoxy-isochroman (III) wurden in Suspension in 0.5 *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umgesetzt (Verf. B und C). In allen Fällen konnte zur möglichst vollständigen Umsetzung ein etwa 20-proz. Überschuß an Alkyl-hydroperoxyd zur Anwendung kommen, da sich nicht umgesetztes Alkyl-hydroperoxyd aus dem Reaktionsprodukt durch Extraktion mit wäßrigem Alkali leicht entfernen ließ. Über die erhaltenen *Isochromanyl-(1)-alkyl-peroxyde* unterrichtet folgende Tabelle.

 R		Ausb. in % d.Th. nach Verfahren			Schmp.	jodometr. erfaßter akt. O in % d.Th.
		A	B	C		
tert.-Butyl	(VI)	65	69	94	39°	95.5
Cumyl	(VII)	61	66	85	61°	92.5
Tetralyl-(1)	(VIII)	67	65	85	90° und 96°	75
(zwei Isomere)						
Äthyl	(IX)	—	52	83	flüssig	92

Die Ausbeuten waren nach Verfahren A (aus 1-Chlor-isochroman) und nach Verfahren B (aus 1-Hydroxy-isochroman) befriedigend. Verfahren C war jedoch sowohl

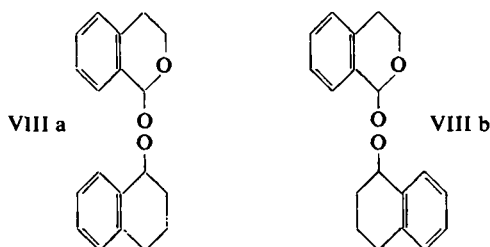
<sup>2)</sup> J. RIGAUDY und G. IZORET, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **236**, 2086 [1953].

in den erzielten Ausbeuten als auch in der Einfachheit der Durchführung den beiden erstgenannten Verfahren überlegen.

Die nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Isochromanyl-(1)-alkyl-peroxyde sind verhältnismäßig stabile Substanzen. In reinem Zustand sind sie monatelang haltbar. Erst beim Erhitzen auf 130–150° zersetzen sie sich unter Gasentwicklung, bei schnellem Erhitzen unter Verpuffung. Zur Hydrolyse ist Erhitzen mit konz. Salzsäure erforderlich, jodometrisch lassen sich dabei 92–95% des aktiven Sauerstoffs erfassen (siehe obige Tab.). Lediglich beim Isochromanyl-(1)-tetralyl-peroxyd (VIII) versagte die jodometrische Bestimmung, da unter den energischen Bedingungen Jod für Nebenreaktionen verbraucht wurde<sup>3)</sup>.

Weder in den Ausbeuten noch in der Beständigkeit der Peroxyde besteht ein nennenswerter Unterschied darin, ob von einem primären, sekundären oder tertiären Alkyl-hydroperoxyd ausgegangen wurde. Das ist um so bemerkenswerter, als die *Acylierung* nur bei *tertiären* Alkyl-hydroperoxyden allgemein durchführbar ist. Die *Acylierung* primärer und sekundärer Hydroperoxyde ist nur in Einzelfällen beschrieben<sup>4)</sup>, da diese Hydroperoxyde leicht Wasser abspalten<sup>5)</sup>.

Bei der Anwendung der beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Derivaten der Alkyl-hydroperoxyde ist jedoch folgendes zu beachten: Man erhält nur dann ein einheitliches Isochromanyl-(1)-alkyl-peroxyd, wenn sich im Alkylrest kein asymmetrisches C-Atom befindet. Tetralin-hydroperoxyd, dessen Hydroperoxygruppe an einem asymmetrischen C-Atom steht, bildet zwei diastereomere Isochromanyl-(1)-tetralyl-peroxyde (VIII a und VIII b), die durch Auslesen der Kristalle getrennt werden können.



Verfahren B und C gestatten sogar ein Arbeiten mit verdünnten wäßrigen Lösungen des Alkyl-hydroperoxyds. Das ist zum Beispiel beim *Äthyl-hydroperoxyd* als Partner von Vorteil, dessen Reindarstellung nicht ungefährlich ist, das sich jedoch in wäßriger Lösung leicht herstellen und gefahrlos handhaben läßt. Das nach Verfahren B oder C hergestellte Isochromanyl-(1)-äthyl-peroxyd (IX) war identisch mit dem Produkt, das wir kürzlich aus Isochromanyl-(1)-hydroperoxyd (IV) mit Diäthylsulfat erhalten hatten<sup>6)</sup>.

Die Umsetzung von 1-Äthoxy-isochroman (III) mit einem Alkyl-hydroperoxyd (Verfahren C) kann als *Umacetalisierung* aufgefaßt werden, deren Gleichgewicht

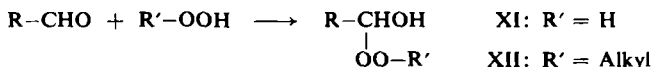
<sup>3)</sup> Vgl. J. P. WIBAUT, H. B. VAN LEEUWEN und B. VAN DER WAL, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 73, 1033 [1954].

<sup>4)</sup> Z. B. A. BAEYER und V. VILLIGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 738 [1901]; A. RIECHE und F. HITZ, ebenda 63, 2504 [1930].

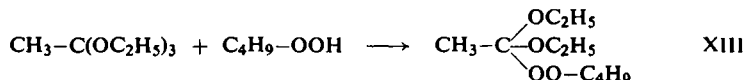
<sup>5)</sup> R. CRIEGEE, Methoden d. organ. Chem. (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VIII, S. 53 (Verlag G. Thieme, Stuttgart 1952).

<sup>6)</sup> A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 90, 1082 [1957].

weitgehend auf der Seite des Ätherperoxyds (z. B. IX) liegt. Allgemein ist die *Bildung peroxydischer Halbacetale und Acetale begünstigt gegenüber der Bildung der entsprechenden Halbacetale und Acetale*. Beispielsweise sind Aldehyd-hydrate und Halbacetale nur in Ausnahmefällen isolierbar, während  $\alpha$ -Hydroxy-alkylhydroperoxyde (XI) und  $\alpha$ -Hydroxy-dialkylperoxyde (XII) in Substanz isoliert werden können<sup>7)</sup>.



Eine weitere Verbindungsklasse, die leicht Alkoxy gegen die Alkylperoxygruppe austauscht, fanden wir in den Orthosäureestern. Zum Beispiel geht Orthoessigsäure-triäthylester beim Erwärmen mit tert.-Butyl-hydroperoxyd in 70-proz. Ausbeute in den *Per-orthoester* XIII über.



Wir beabsichtigen, die Verwendung von  $\alpha$ -Halogenäthern für Peroxydsynthesen sowie den Austausch von Alkoxygruppen gegen Peroxygruppen auf ihre allgemeine Anwendbarkeit zu prüfen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*tert.-Butyl-hydroperoxyd* und *Tetralin-hydroperoxyd* wurden nach bekannten Verfahren hergestellt<sup>8)</sup>. *Cumyl-hydroperoxyd* wurde vom VEB Buna-Werke Schkopau bezogen und über das Natriumsalz gereinigt<sup>9)</sup>.

Wäßrige Lösungen von *Äthyl-hydroperoxyd* wurden aus Perhydrol, Diäthylsulfat und Kalilauge nach den Angaben von W. EGGERSGLÜSS<sup>10)</sup> hergestellt. Nach Beendigung der Alkylierung wurde mit wenig Äther ausgeschüttelt, die wäßrige Schicht mit verd. Schwefelsäure angesäuert und unter schwach vermindertem Druck die Hälfte der Lösung abdestilliert. Das Destillat war etwa 0.4 n an *Äthyl-hydroperoxyd*. Die Gehaltsbestimmung erfolgte jodometrisch.

*Herstellung von Isochromanyl-(1)-alkyl-peroxyden aus 1-Äthoxy-isochroman* (Verfahren C)

Allgemeine Arbeitsweise: 5 g *1-Äthoxy-isochroman* (III)<sup>11)</sup> (28 mMol) wurden mit 30 bis 33 mMol des jeweiligen *Alkyl-hydroperoxyds* und 100 ccm 0.5 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mehrmals mit 2 n NaOH ausgeschüttelt, um überschüssiges Alkyl-hydroperoxyd zu extrahieren. Nach Trocknen mit Kaliumcarbonat wurde der Äther i. Vak. entfernt. Die weitere Reinigung der rohen *Peroxyde* erfolgte durch Destillation oder Kristallisation.

*Isochromanyl-(1)-äthyl-peroxyd (IX)*: Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 5.05 g eines etwa 90-proz. Produktes. (Ausb. auf reines Produkt berechnet 83 % d. Th.) Bei der Vakuumdestillation ging nach einem Vorlauf von 1.2 g die Hauptmenge (3.45 g) konstant bei 70°/0.01 Torr über.  $n_D^{20}$  1.5265,  $d_4^{20}$  1.119.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (194.2) Ber. C 68.03 H 7.27 Gef. C 68.38 H 7.45

<sup>7)</sup> A. RIECHE, Alkylperoxyde und Ozonide, Verlag Steinkopf, Dresden 1931; A. RIECHE, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2642 [1930]; 64, 2328 [1931]; A. RIECHE und R. MEISTER, ebenda 68, 1465 [1935].

<sup>8)</sup> I. c.<sup>5)</sup>, S. 36, S. 18. <sup>9)</sup> I. c.<sup>5)</sup>, S. 18.

<sup>10)</sup> Monographien zu „Angew. Chem.“ und „Chemie-Ing.-Techn.“ Nr. 61, 78 [1951].

<sup>11)</sup> A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 89, 1254 [1956].

*Isochromanyl-(1)-tert.-butyl-peroxyd (VI)*: Das Rohprodukt kristallisierte beim Impfen durch. Ausb. 5.86 g (94% d. Th.). Umkristallisiert wurde aus wenig Petroläther. Schmp. 39°.

$C_{13}H_{18}O_3$  (222.3) Ber. C 70.23 H 8.16 Gef. C 70.37 H 7.84

*Isochromanyl-(1)-cumyl-peroxyd (VII)*: Die Aufarbeitung unterschied sich insofern von der der übrigen Peroxyde, als das Peroxyd mit *Petroläther* aus dem Reaktionsgemisch extrahiert und mit 30-proz. Natronlauge ausgeschüttelt wurde. Nach Entfernen der Hauptmenge des Petroläthers kristallisierten bei  $-5^\circ$  6.8 g *Isochromanyl-(1)-cumyl-peroxyd* aus (85% d. Th.). Schmp. 61° (Petroläther).

$C_{18}H_{20}O_3$  (284.3) Ber. C 76.03 H 7.09 Gef. C 76.16 H 7.32

*Isochromanyl-(1)-tetralyl-peroxyd (Isomerenmischung, VIIIA und VIIIB)*: Beim Anreiben des Rohproduktes mit Methanol kristallisierten 7.05 g des Peroxydgemisches aus (85% d. Th.), Schmp. 69–85°.

Zur Auftrennung wurden 8.6 g des Gemisches in 450ccm Petroläther (Sdp. 30–50°) heiß gelöst und mit Aktivkohle versetzt. Nach Filtration wurde auf 225ccm eingeeengt. Im Eischrank kristallisierten 6.3 g Substanz aus, teils in undurchsichtigen weißen Warzen von je ca. 0.2 g Gewicht, teils in durchsichtigen Kristallen. Die Warzen wurden ausgelesen (4.0 g vom Schmp. 78–96°) und aus Petroläther umkristallisiert. Erhalten wurden 2.9 g *Isochromanyl-(1)-tetralyl-peroxyd* vom Schmp. 96°.

$C_{19}H_{20}O_3$  (296.4) Ber. C 77.00 H 6.80 Gef. C 77.11, 77.13 H 7.06, 7.03

Die durchsichtigen Kristalle (2.2 g, Schmp. 82–90°) schmolzen nach nochmaligem Umkristallisieren aus Petroläther scharf bei 90°.

$C_{19}H_{20}O_3$  (296.4) Ber. C 77.00 H 6.80 Gef. C 76.83 H 6.64

*Herstellung von Isochromanyl-(1)-alkyl-peroxyden aus I-Chlor-isochroman (Verfahren A)*

Allgemeine Arbeitsweise: 5 g *I-Äthoxy-isochroman (III)* wurden mit 20ccm *Acetylchlorid* 2 Stdn. auf 60° erwärmt. Dann wurden unter gutem Feuchtigkeitsausschluß die flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt und das hinterbleibende *I-Chlor-isochroman (I)* in 50ccm absol. Äther gelöst. Dazu ließ man eine Lösung von 33 mMol des *Alkyl-hydroperoxyds* in 50ccm absol. Äther innerhalb von 15 Min. unter Rühren und Eiskühlung zutropfen. Man ließ noch 2 Stdn. ohne Kühlung stehen, schüttelte mit Eiswasser aus und arbeitete weiter wie oben beschrieben. (Die in der Tab. im theoret. Teil angeführten Ausbeuten sind auf eingesetztes *I-Äthoxy-isochroman (III)* bezogen.)

Ein zum Vergleich durch Chlorierung von *Isochroman*<sup>12)</sup> hergestelltes *I-Chlor-isochroman (I)* gab bei der Umsetzung mit *Cumyl-hydroperoxyd* die gleiche Ausbeute an *Isochromanyl-(1)-cumyl-peroxyd* wie das aus *I-Äthoxy-isochroman (III)* hergestellte I.

*Herstellung von Isochromanyl-(1)-alkyl-peroxyden aus I-Hydroxy-isochroman (Verfahren B)*

Allgemeine Arbeitsweise: 50ccm einer frisch hergestellten wäßrig-alkalischen Lösung von *I-Hydroxy-isochroman (II)*<sup>11)</sup>, enthaltend 26 mMol II, wurden mit einer Lösung von 30 mMol *Alkyl-hydroperoxyd* in 50ccm 2n NaOH vereinigt und mit 150ccm 2n  $H_2SO_4$  angesäuert. Die Ansätze blieben über Nacht stehen und wurden nach den Angaben des Verfahrens C aufgearbeitet.

Das nach Verfahren A und B hergestellte *Isochromanyl-(1)-tert.-butyl-peroxyd (VI)* wurde in der Mehrzahl der Fälle erst durch Vakuumdestillation kristallin erhalten. Sdp.<sub>0.01</sub> 77–83°, Schmp. 39°.

<sup>12)</sup> P. MATTE, Ann. Chimie [12] 9, 431 [1954].