

ALFRED RIECHE und MANFRED SCHULZ

Alkylperoxyde, XXXVII¹⁾

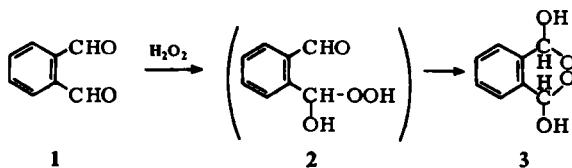
Peroxyde der *o*-Phthalaldehydsäure²⁾

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

(Eingegangen am 21. Mai 1965)

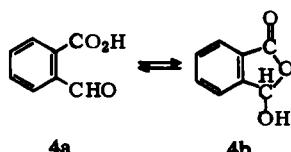
o-Phthalaldehydsäure reagiert momentan mit Wasserstoffperoxyd bei Anwesenheit von wenig konz. Schwefelsäure zum 3-Hydroperoxy-phthalid (5). 5 entsteht auch durch Ozonisierung von Stilben-dicarbonsäure-(2.2') in Methanol. Aus *o*-Phthalaldehydsäure bzw. aus 3-Chlor-phthalid werden mit Alkylhydroperoxyden weitere Peroxyde der *o*-Phthalaldehydsäure synthetisiert.

o-Phthaldialdehyd (1) gibt mit Wasserstoffperoxyd ein cyclisches Peroxyd (3)³⁾. Die Umsetzung erfolgt wahrscheinlich über das Addukt 2.



In diesem bedingt die größere Nucleophilie von OOH gegenüber OH den Ringschluß zu 3.

Bei der Reaktion von *o*-Phthalaldehydsäure (4) mit Wasserstoffperoxyd wollten wir feststellen, ob ein Sechsringperoxyd (6) auch unter Beteiligung einer benachbarten Carboxylgruppe (aus der Struktur 4a) entsteht oder ob sich ein Lacton-hydroperoxyd (5) (entsprechend der Struktur 4b) bildet⁴⁾.



Aus der Lösung von *o*-Phthalaldehydsäure (4) in 85-proz. Wasserstoffperoxyd⁵⁾ kristallisiert sofort nach Zusatz von wenig konzentrierter Schwefelsäure mit 79% Ausb. ein stabiles Peroxyd aus. Auf Grund der chemischen Zusammensetzung, des

1) XXXVI. Mitteil.: A. Rieche, Ch. Bischoff und M. Pulz, Chem. Ber. 98, 321 (1965).

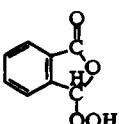
2) A. Rieche und M. Schulz, Angew. Chem. 71, 577 (1959), Dtsch. Wirtsch.-Pat. (DDR) 21552 vom 24. 4. 1959, ausg. 17. 7. 1961, Dtsch. Bundes-Pat. 1092479 vom 25. 4. 1959, ausg. 4. 5. 1961, C. A. 57, 5854 (1962).

3) A. Rieche und M. Schulz, Chem. Ber. 97, 190 (1964).

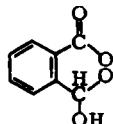
4) D. D. Wheeler, D. C. Young und D. S. Erley, J. org. Chemistry 22, 547 (1957).

5) Handelsprodukt der Elektrochem. Werke München AG, Höllriegelskreuth bei München.

ermittelten Mol.-Gew. und auch der IR-Spektren ließ sich zwischen den Strukturen 5 und 6 nicht eindeutig unterscheiden.



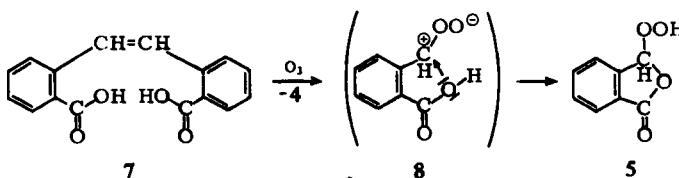
5



6

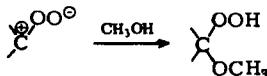
Die thermische Zersetzung, auch die katalytische Zersetzung des Peroxyds mit Eisen(II)-Ionen, führt zu Phthalsäureanhydrid. Auch dies lässt keine Entscheidung zugunsten 5 oder 6 zu.

Die Entscheidung, daß das neue Peroxyd die Struktur des 3-Hydroperoxy-phthalids (5) hat, war erst durch Ozonisierung von Stilben-dicarbonsäure-(2.2') (7) möglich. Hierbei sollte sich das intermediär entstehende peroxydische Zwitterion (8) zu 5 stabilisieren⁶⁾:



Wegen der Unlöslichkeit in allen hydroxylgruppenfreien Lösungsmitteln konnte die Ozonolyse von 7 nur in Methanol erfolgen. Dadurch war der postulierte Ablauf der Reaktion $7 \rightarrow 5$ zunächst in Frage gestellt.

Denn wegen der bevorzugten Reaktion des Zwitterions mit Alkoholen entstehen bei der Ozonspaltung von Olefinen in Methanol *immer* Methyläther-hydroperoxyde⁷⁾.



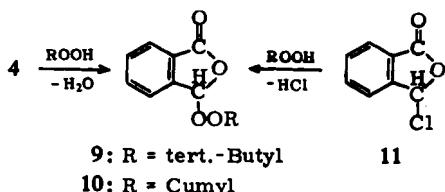
Die aus Löslichkeitsgründen notwendige Verwendung des Methanols bei der Ozonolyse von 7 führte uns zu der wichtigen Fragestellung, ob eine mögliche intramolekulare Stabilisierungsreaktion des peroxydischen Zwitterions (z. B. 8 → 5) vor der sonst eintretenden intermolekularen Methanol-Addition den Vorrang hat.

Die Ozonisierung von 7 in Methanol bei 0° mit der berechneten Menge Ozon ergab nur 5 (neben 4 als „Carbonylbruchstück“). Ein Methyläther-hydroperoxyd, das durch Methanoladdition an 8 entstanden wäre, wurde nicht nachgewiesen. Dadurch wird der bevorzugte intramolekulare Stabilisierungsprozeß des Zwitterions 8 bewiesen. Die Identität des durch Ozonisierung erhaltenen Phthalid-hydroperoxyds (5) mit dem Peroxyd aus 4 und Wasserstoffperoxyd wurde papier- und dünn-schichtchromatographisch sowie chemisch und durch Vergleich der IR-Spektren festgestellt.

Die Reaktion von 4 mit Alkylhydroperoxyden verläuft nicht so glatt wie die Umsetzung mit Wasserstoffperoxyd.

⁶⁾ Herrn Prof. Dr. R. Criegee, Karlsruhe, sind wir für die Anregung zu diesem Versuch zu Dank verpflichtet.

⁷⁾ s. Zusammenfassung: P. S. Bailey, Chem. Reviews **58**, 925 (1958).



Zur Darstellung eines kristallinen Peroxyds **9** war längeres Erhitzen von **4** mit tert.-Butylhydroperoxyd in Gegenwart von wenig $2n$ H₂SO₄ notwendig. Mit anderen Alkylhydroperoxyden entstanden keine kristallinen Produkte. Das Peroxyd **10** war jedoch durch Umsetzung von Chlorphthalid (**11**) mit Cumolhydroperoxyd in Gegenwart von Silbercarbonat erhältlich.

Fräulein Marianne Dunsing danken wir für ihre wertvolle Mitarbeit. Herrn Dr. G. Kretzschmar, Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, sind wir für die Aufnahme und die Diskussion der IR-Spektren zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3-Hydroperoxy-phthalid (5): 1.00 g *o*-Phthalaldehydsäure (4) wurde in 5 ccm 85-proz. Wasserstoffperoxyd⁵⁾ bei Raumtemperatur gelöst. Die Lösung wurde von Trübstoffen durch Filtrieren über eine Saugfritte befreit. Nachdem man zu dem Filtrat unter Kühlung mit Leitungswasser 3 Tropfen konz. Schwefelsäure gegeben hatte, begann sofort die Ausscheidung von Kristallen, die mit ca. 30 ccm Wasser direkt auf der Fritte gewaschen wurden: Nach dem vorsichtigen Abpressen auf Ton 880 mg 5 (79.6%).

Die Substanz zeigte, aus Äther/Petroläther umkristallisiert, Zers.-P. ab 100° (unscharf, was vermutlich auf partieller Zers. zu Phthalsäureanhydrid bzw. Phthalsäure beruht). Ab 130° wird die Schmelze wieder kristallin; Schmp. 200–207°.

C₈H₆O₄ (166.1) Ber. C 57.83 H 3.64 Gef. C 57.83 H 3.74
 akt. O (Jodometr.) 98.2% d. Th.
 Mol.-Gew. 169 (kryoskop., Dioxan)

Papier-⁸⁾ und dünnenschichtchromatographisch³⁾ wurde **5** als einheitliches Peroxyd erkannt.

Thermische Zersetzung von 5: 115 mg 5 wurden im Reagenzglas über der Sparflamme zum Verpuffen gebracht. Anschließend kühlte man ab und erhielt nach dem Abpressen auf Ton 80 mg einer kristallinen Substanz vom Schmp. 129–131° (aus Methanol). Der Misch-Schmp. mit Phthalsäureanhydrid war ohne Depression.

Zersetzung von 5 mit Eisen(II)-sulfat: Zur Lösung von 250 mg 5 in 20 ccm absol. Benzol gab man 3 Spatelspitzen Eisen(II)-sulfat. Die Mischung wurde bis zum Verschwinden des akt. Sauerstoffs (jodometr. kontrolliert) im Sieden gehalten (6 Std.). Nach dem Aufbewahren über Nacht bei Raumtemp. wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Es hinterblieb ein fester Rückstand, der auf Ton abgepreßt wurde. Ausb. 210 mg (94.2%). Nach Umkristallisation aus Methanol blieb der Misch-Schmp. mit *Phthalsäureanhydrid* ohne Depression.

Ozonisierung von Stilben-dicarbonsäure-(2,2') (7): In eine Lösung von 250 mg 7 in 100 ccm absol. Methanol wurden bei 0° während 5 Min. 85 mg Ozon eingeleitet. Nach dem Abziehen

⁸⁾ A. Rieche und M. Schulz, Angew. Chem. 70, 694 (1958).

des Lösungsmittels i. Vak. bei 30° hinterblieb ein fester Rückstand, der in 30 ccm Äther aufgenommen wurde. 20 mg unumgesetztes 7 blieben ungelöst. Die Ätherlösung wurde zur Abtrennung von 4 zweimal mit je 2.5 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt, anschließend wurde mit 3 ccm Wasser gewaschen. Die Ätherphase hinterließ nach Trocknen mit Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. (Badtemp. 30°) 120 mg (77.5%) *3-Hydroperoxy-phthalid* (5).

akt. O (jodometr.): nahezu 100% d. Th.

Dünnschicht- und papierchromatographisch erwies sich die Identität mit dem auf anderem Wege hergestellten 5. Das IR-Spektrum entsprach dem des aus 4 mit Wasserstoffperoxyd erhaltenen Peroxyds.

3-tert.-Butylperoxy-phthalid (9): Zu 1.5 g 4 wurden 1.08 g *tert.-Butylhydroperoxyd* und 7 Tropfen 2*n* H₂SO₄ gegeben. Unter Röhren wurde das Gemisch 2 Stdn. auf 50° erwärmt, wobei dann Lösung eintrat. Nach dreitäigem Aufbewahren bei Raumtemperatur wurden dem Gemisch 15 ccm Äther hinzugefügt. Es entstanden 2 Phasen, die wäßr. untere Phase wurde abgetrennt. Die äther. Phase wurde zweimal mit je 2 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung, anschließend mit 1 ccm Wasser geschüttelt, dann mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde i. Vak. abgezogen, das überschüss. *tert.-Butylhydroperoxyd* im Hochvak. bei 40° beseitigt. Der zurückbleibende Sirup kristallisierte beim Anreiben. Nach dem Abpressen auf Ton wurden 750 mg 9 (33.8%) ausgewogen. Schmp. 28–32° (Methanol/Wasser).

C₁₂H₁₄O₄ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 O 28.80 Gef. C 64.92 H 6.37 O 28.79

Jodometr., auch nach der Methode⁹⁾, waren nur 24.4% des akt. O zu erfassen. Das IR-Spektrum war frei von Hydroxylbanden.

3-Cumylperoxy-phthalid (10): 500 mg *3-Chlor-phthalid* (11) wurden mit einer Lösung von 1.5 g *Cumolhydroperoxyd* in 5 ccm absol. Benzol versetzt. Dem Gemisch wurden 600 mg *Silbercarbonat* und 2 Spatelpitzen Natriumsulfat hinzugefügt. Nach 1 tätig. Aufbewahren bei Raumtemp. wurde filtriert und das Benzol i. Vak. abgezogen. Das überschüss. Cumolhydroperoxyd wurde bei 55–58°/0.05 Torr (Badtemp. 75°) abdestilliert, der dunkelgefärbte, viskose Rückstand mit wenig Methanol angerieben. Die erhaltenen Kristalle wurden abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Ausb. 400 mg (47.5%), Schmp. 92–93° (Methanol).

Jodometr., auch nach Methode⁹⁾, waren nur 41.1% des akt. O zu erfassen. Das IR-Spektrum war frei von Hydroxylbanden.

C₁₇H₁₆O₄ (284.3) Ber. C 71.82 H 5.67 O 22.51 Gef. C 71.99 H 5.69 O 22.49

⁹⁾ A. Rieche und E. Schmitz, Chem. Ber. 90, 1082 (1957).