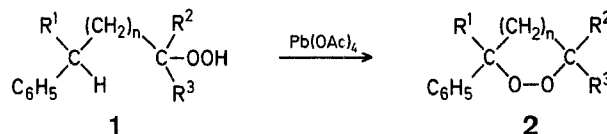


auf die Ausbeuten (unter Berücksichtigung des statistischen Faktors 1:2.9:8.2). Da Barton-Typ-Reaktionen aber fast durchweg sterisch kontrolliert über einen 6-Ring-Übergangskomplex Tetrahydrofurane bzw. Pyrrolidine ergeben³, haben wir unsere Untersuchungen auf länger-kettige Hydroperoxide (1, n=2, 3) sowie die nächst niederen Homologen (1, n=0) ausgedehnt.

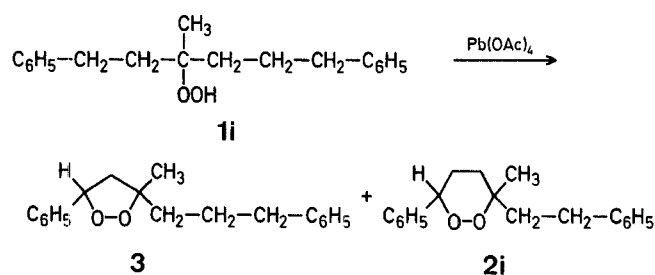


1, 2	n	R ¹	R ²	R ³
a	0	H	CH ₃	CH ₃
b	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃
c	2	H	CH ₃	CH ₃
d	2	CH ₃	CH ₃	CH ₃
e	2	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
f	2	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃
g	3	H	CH ₃	CH ₃
h	3	CH ₃	CH ₃	CH ₃

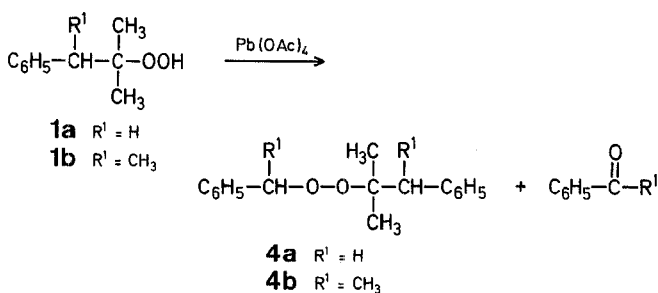
Eingesetzt wurden die Hydroperoxide **1a-h** (aus den Alkoholen⁴ mit 50%igem Dihydrogen-peroxid in Gegenwart von Phosphorsäure^{5,6}, Phosphorsäure/Perchlorsäure⁷ oder Schwefelsäure⁸) und **1i** (aus dem Alkylbromid mit Silber-trifluoracetat und 4%igem etherischen Dihydrogen-peroxid⁹) (vgl. Tabelle 1).

Die aus den Hydroperoxiden **1c-h** in der früher beschriebenen Weise² erhaltenen cyclischen Peroxide **2c-h** sind in Tabelle 2 zusammengestellt; sie wurden durch Element-Analyse, Molmassen-Bestimmung, ¹H-N.M.R.- (s. Tabelle 2), ¹³C-N.M.R.- und I.R.-Spektroskopie (s. Lit.⁴) charakterisiert.

Aus dem Hydroperoxid **1i** entstand ein Gemisch der beiden Peroxide **3** und **2i** (vgl. Tabelle 2).



Aus **1a** und **1b** wurden nicht die Dioxetane **2a** bzw. **2b** erhalten, sondern die unsymmetrischen Dialkylperoxide **4a** und **4b** (78 und 70%); daneben wurden Benzaldehyd (9.4%) bzw. Acetophenon (12.5%) isoliert⁹.



1,2-Dioxane und 1,2-Dioxepane durch Barton-Typ-Reaktion aus Hydroperoxiden¹

Heinz KROPF*, Helmut von WALLIS

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Kürzlich berichteten wir über die Herstellung von 1,2-Dioxolanen (**2**) durch Barton-Typ-Cyclisierung von Hydroperoxiden (**1**; n=1; R¹=H, CH₃, C₆H₅; R², R³=CH₃, C₆H₅) mit Blei(IV)-acetat² und beobachteten hierbei einen erheblichen Einfluß des Substituenten R¹, d. h. elektronischer Faktoren,

Wie ein Vergleich der Ausbeuten an den Peroxiden **2c–h** mit den entsprechenden 1,2-Dioxolanen² zeigt, haben die Bildung des 5- und die Bildung des 6-Ringes (d. h. bei Annahme eines Barton-Mechanismus H-Abstraktion durch das Alkylperoxy-Radikal im 6- bzw. 7-Ring-Übergangskomplex) zumindest annähernd gleiche Wahrscheinlichkeit (das 1:1-Gemisch von **3** und **2i** aus **1i** weist auf die gleiche Wahrscheinlichkeit hin); erst größere Ringe entstehen mit geringerer Ausbeute. Wir führen dies auf die unterschiedlichen Stabilitäten der intermediären C-Radikale zurück. Wie die entsprechenden homolytischen Dissoziationsenergien [$D(\text{ROO}-\text{H}) \sim 377 \text{ kJ mol}^{-1}$; $D(\text{RO}-\text{H}) \sim 425 \text{ kJ mol}^{-1}$; $D(\text{C}_{\text{benzyl}}-\text{H}) \sim 310\text{--}324 \text{ kJ mol}^{-1}$; $D(\text{C}_{\text{aliph}}-\text{H}) \sim 394 \text{ kJ mol}^{-1}$] zeigen, wäre die H-Abstraktion durch das Alkylperoxy-Radikal von einem aliphatischen, nicht benzyllischen C-Atom im Unterschied zu dem entsprechenden Angriff eines Alkoxy-Radikals eine endotherme Reaktion.

Die Bildung der Peroxide **4a** und **4b** läßt sich mit einem kombinierten Bartlett-Barton-Mechanismus erklären; die Nebenprodukte Benzaldehyd und Acetophenon entstehen über die durch Barton-Cyclisierung gebildeten Dioxetane **2a** und **2b**.

1,2-Dioxane und 1,2-Dioxepane; allgemeine Herstellungsvorschrift:

In dem 2000-ml-Kolben einer Cyclisierungsapparatur (Normag) wird über Kaliumhydroxid getrocknetes Blei(IV)-acetat (22.2 g, 50 mmol)

und absolutes Pentan (750 ml) vorgelegt und das Gemisch unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Durch den Tropftrichter läßt man die Lösung von Hydroperoxid (**1**; 20 mmol) in Pentan (500 ml) bei einem Verdünnungsverhältnis von 1:10 zutropfen. Die Reaktionsdauer ist aus Tabelle 2 ersichtlich. Aus dem Reaktionsgemisch wird durch Filtration durch eine Glasfritte die Hauptmenge des nicht umgesetzten Blei(IV)-acetates und des Blei(II)-acetates entfernt. Man wäscht das Filtrat mit Wasser (150 ml), 7.5%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (150 ml) und wieder mit Wasser (150 ml), trocknet die organische Phase mit Magnesiumsulfat und zieht das Solvens im Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird auf eine Kieselgel-Säule (60 × 2.5 cm, Kieselgel 60, Merck, Korngröße <60 μ) gegeben und bei -25°C und einer Durchflußgeschwindigkeit von 80–90 ml/h (2.5–3 bar Gegendruck) mit Dichloromethan chromatographiert. Die Detektion der Fraktionen erfolgt über einen U.V.-Detektor; auf Peroxide wird mit einem speziellen Sprühreagenz auf Peroxide¹¹ geprüft.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die Unterstützung der Arbeit.

Tabelle 1. Hydroperoxide 1

1	Reaktionsbedingungen		Reinigungs- methode ^b	Aus- beute [%]	F [$^\circ\text{C}$] bzw. n_{D}^{20}	Summenformel ^c bzw. Lit.-Daten	¹ H-N.M.R. ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$) ^d δ [ppm]
	Arbeits- weise ^a	[$^\circ\text{C}$], Zeit					
a	A (in CCl_4)	50° , 6 h	E	62 (Lit. ⁶ , 72)	F: 45°	F: 44–45.5 ⁶	^d 1.08 (s, 6H, 2CH ₃); 2.72 (s, 2H, CH ₂); 6.90 (s, 5H _{arom}); 7.18 (s, 1H, OOH)
b	A	50° , 2 h	E	82	n_{D}^{20} : 1.5190	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (180.2)	^d 1.12 (s, 3H, CH ₃); 1.13 (s, 3H, CH ₃); 1.28 (d, 3H, CH ₃ , $J=7.0$ Hz); 3.13 (q, 1H, CH); 7.05 (s, 5H _{arom}); 7.88 (s, 1H, OOH)
c	A	60° , 12 h	E	70 (Lit. ⁶ , 68)	n_{D}^{20} : 1.5092	n_{D}^{20} : 1.5090 ⁶	1.16 (s, 6H, 2CH ₃); 1.54–1.71 (m, 4H, 2CH ₂); 2.60 (t, 1H, $J=7.0$ Hz); 7.21 (s, 5H _{arom}); 7.60 (s, 1H, OOH)
d	A	50° , 10 h	F	48	n_{D}^{20} : 1.5008	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (208.3)	1.13 (s, 6H, 2CH ₃); 1.24 (d, 3H, CH ₃ , $J=8.0$ Hz); 1.74–1.76 (m, 4H, 2CH ₂); 2.64 (zentr. m, 1H, CH); 7.21–7.31 (m, 6H, 1H mit D ₂ O austauschbar)
e	B	20° , 8 d	F	50	n_{D}^{20} : 1.5529	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (270.4)	1.13 (d, 3H, CH ₃ , $J=7.0$ Hz); 1.44–1.89 (m, 4H); 1.52 (s, 3H, CH ₃); 2.56 (zentr. m, 1H, CH); 6.98–7.38 (m, 11H, 1H mit D ₂ O austauschbar)
f	C (in Benzol)	45° , 5 h	F+G	22	F: $54\text{--}55^\circ$	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (270.4)	1.13 (s, 6H, 2CH ₃); 1.31–1.59 (m, 2H); 1.97–2.23 (m, 2H); 3.84 (t, 1H, CH, $J=8.0$ Hz); 7.27 (s, 10H _{arom}); 7.48 (s, 1H, OOH)
g	A	60° , 6 h	E+F	65	n_{D}^{20} : 1.5066	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (208.3)	1.16 (s, 6H, 2CH ₃); 1.40–1.71 (m, 6H, CH ₂); 2.61 (t, 2H, $J=8.0$ Hz); 7.20 (s, 5H _{arom}); 7.60 (s, 1H, OOH)
h	A	45° , 1.5 h	F	48	n_{D}^{20} : 1.5038	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (222.3)	1.11 (s, 6H, 2CH ₃); 1.23 (d, 3H, CH ₃ , $J=7.0$ Hz); 1.24–1.71 (m, 6H, 3CH ₂); 2.69 (zentr. m, 1H, CH); 7.18–7.24 (m, 5H _{arom}); 7.29 (s, 1H, OOH)
i	D	20° , 10 h	F	43	n_{D}^{20} : 1.5512	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (284.4)	1.60–1.99 (m, 6H, 3CH ₂); 2.07 (s, 3H, CH ₃); 2.40 (t, 2H, CH ₂ , $J=7.0$ Hz); 2.60 (t, 2H, CH ₂ , $J=8.0$ Hz); 7.09–7.40 (m, 11H, 1H mit D ₂ O austauschbar)

^a A: Alkohol (0.1 mol), 50% H_2O_2 (75 ml), 85% H_3PO_4 (50 ml).
B: Alkohol (0.1 mol), 50% H_2O_2 (80 ml), konz. H_2SO_4 (2 ml).
C: Alkohol (0.1 mol), 50% H_2O_2 (75 ml), 85% H_3PO_4 (25 ml), 60% HClO_4 (25 ml).
D: Alkylbromid (0.075 mol), $\text{F}_3\text{C}-\text{COOAg}$ (16.0 g), 4% H_2O_2 in Ether (150 ml).

^b E: Reinigung über das Natriumsalz in Petrolether ($30\text{--}50^\circ\text{C}$).
F: Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel 60 ($>63 \mu$), Merck, bei -25°C , 2.5–3 bar, 90 ml/h, Elution mit Dichloromethan.
G: Reinigung durch Kristallisation aus Pentan.

^c Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ± 0.32 ; H, ± 0.22 . Ausnahmen: **1b** (C, $+0.42$) und **1g** (C, -0.54). Die Massen-Spektren zeigten keinen M^+ -Peak, wohl aber die typischen Fragmente für Hydroperoxide¹⁰. Eine zusätzliche Molmassen-Bestimmung wurde nicht durchgeführt.

^d Die Substanzen **1a**, **b** wurden mit dem Gerät Varian T 60 in CCl_4 vermessen. Die übrigen Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät R 32 in CDCl_3 aufgenommen.

Tabelle 2. Peroxide 2, 3 und 4

Per- oxid	Reaktionsbedingungen		Aus- beute [%]	F [°C] bzw. n_D^{20}	Summen- formel ^a	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃ /TMS _{int}) ^b δ [ppm]
	Solvens	Zeit [h]				
2c	Pentan	18	15	F: 30–31°	C ₁₂ H ₁₆ O ₂ (192.2) [192]	1.23 (s, 3 H, CH ₃); 1.47 (s, 3 H, CH ₃); 1.74–1.92 (m, 3 H, CH ₃); 2.05–2.21 (m, 1 H); 5.01 (dd, 1 H); 7.30–7.37 (m, 5 H _{arom})
2d	Pentan	15	22	F: 26–27°	C ₁₃ H ₁₈ O ₂ (206.3) [206]	1.09 (s, 3 H, CH ₃); 1.37 (s, 3 H, CH ₃); 1.42 (s, 3 H, CH ₃); 1.49–1.69 (m, 2 H); 2.01–2.42 (m, 2 H); 7.24–7.56 (m, 5 H _{arom})
2e	Pentan	20	16	F: 105–110° ^c	C ₁₈ H ₂₀ O ₂ (268.4) [268]	1.20 (s, 6 H, 2 CH ₃); 1.88 (2 H, H _{a,a'} ^d); 2.29 (2 H, H _{e,e'} , J _{ae} = J _{a'e'} = –13.33 Hz, J _{aa'} = 11.65 Hz, J _{ee'} = 5.8 Hz, J _{ae'} = J _{a'e} = 3.83 Hz); 7.2–7.50 (m, 10 H _{arom})
2f	Pentan	8	45	F: 155–158°	C ₁₈ H ₂₀ O ₂ (268.4) [268]	1.27 (s, 6 H, 2 CH ₃); 1.67 (zentr. m, 2 H); 2.58 (zentr. m, 2 H); 7.18–7.46 (m, 10 H _{arom})
2g	Pentan	18	14	n_D^{20} : 1.5118	C ₁₃ H ₁₈ O ₂ (206.3) [206]	1.08 (s, 3 H, CH ₃); 1.27 (s, 3 H, CH ₃); 1.78 (breites s, 6 H, CH ₂); 4.89–5.02 (m, 1 H, CH); 7.18 (s, 5 H _{arom})
2h	Pentan	45	10	n_D^{20} : 1.5138	C ₁₄ H ₂₀ O ₂ (220.3) [220]	1.02 (s, 3 H, CH ₃); 1.30 (s, 3 H, CH ₃); 1.44 (s, 3 H, CH ₃); 1.64–2.27 (m, 6 H); 7.23–7.50 (m, 5 H _{arom})
3	Pentan	17	20	n_D^{20} : 1.5550	C ₁₉ H ₂₀ O ₂ (282.4)	5.18–5.30 ^e (m, 1 H)
2i						1.24, 1.37, 1.39, 1.52 (je ein s, CH ₃); 1.20–2.90 (m, CH ₂); 7.08–7.38 (m, H _{arom})
4a	Petrolether	12.5	78	n_D^{20} : 1.5189		5.04 (dd, 1 H) 1.07 (s, 6 H, 2 CH ₃); 2.70 (s, 2 H, CH ₂); 4.70 (s, 2 H, CH ₂); 6.87 (s, 5 H _{arom}); 7.02 (s, 5 H _{arom})
4b	Petrolether	15	70	n_D^{20} : 1.5300	C ₁₉ H ₂₄ O ₂ (284.3)	1.12 (ds, 6 H, 2 CH ₃); 1.25 (dd, 3 H, CH ₃ , J = 7.25 Hz); 1.47 (dd, 3 H, CH ₃ , J = 6.5 Hz); 3.07 (dq, 1 H, CH, J = 7.25 Hz); 4.98 (dq, 1 H, CH, J = 6.5 Hz); 7.13–7.32 (m, 10 H _{arom})

^a Durch M.S. bestimmte Molekülmasse in Klammern []. Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ± 0.31 ; H, ± 0.31 .

^b Aufgenommen mit den Geräten Varian T 60 (4a), Perkin Elmer R 32 (90 MHz) (2d, f, g) und Bruker WH 270 (2c, e, h, i, 3, 4b).

^c Der Schmelzpunkt gilt für das *trans*-Isomere. Die *cis*-Form war flüchtig und konnte nicht völlig rein von der *trans*-Form getrennt werden.

^d Die 2 äquatorialen (H_e, H_{e'}) und die 2 axialen Protonen (H_a, H_{a'}) bilden im *trans*-Isomeren ein AA'XX'-System. Die Zuordnung der Kopplungskonstanten wurde durch Berechnung des Spektrums überprüft. Eine eindeutige Zuordnung der chemischen Verschiebung von H_a, H_{a'} und H_e, H_{e'} konnte nach diesem Verfahren nicht vorgenommen werden, so daß, in Analogie zum Cyclohexan, die Signale bei höherem Feld den axialen Protonen zugeordnet wurden.

^e Eine genaue Analyse des Spektrums war nicht möglich. Durch Vergleich der Form und der chemischen Verschiebung der Methin-Protonen mit eindeutig analysierten Spektren von 1,2-Dioxolanen und Dioxanen (2c) konnten beide Formen qualitativ und quantitativ (1:1) nachgewiesen werden.

Eingang: 31. Januar 1981

* Korrespondenz-Adresse.

¹ XXII. Mitteilung über organische Peroxide; XXI. Mitt.: H. Kropf, H. Mirzai Amirabadi, *Synthesis* **1981**, 397.

² H. Kropf, H. von Wallis, *Synthesis* **1981**, 237.

³ Vgl. R. H. Hesse, *Adv. Free Radical Chem.* **3**, 83 (1969).

⁴ H. von Wallis, geplante *Dissertation*, Universität Hamburg.

⁵ E. R. Gilmont, H. T. Latourette, *French Patent* 1262829 (1960) = *Brit. Patent* 904475 (1962), Food Machinery and Chemical Co.; *C. A.* **58**, 3318 (1963).

⁶ H. Kropf, C. R. Bernert, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **751**, 109 (1969).

⁷ R. Mahling, *Diplom-Arbeit*, Universität Hamburg, 1974.

⁸ H. Ross, R. Hüttel, *Chem. Ber.* **89**, 2641 (1956).

vgl. N. A. Milas, D. M. Surgenor, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 205 (1946).

R. Criegee, H. Dietrich, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **560**, 135 (1948).

⁹ P. G. Cookson, A. G. Davies, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 1022.

¹⁰ W. Stephan, *Dissertation*, Universität Hamburg, 1980.

¹¹ W. Huber, E. Fröhleke, *Chromatographia* **5**, 256 (1972).