

Gegenüber den freien Carbonylverbindungen ist der polyenartige Charakter der Farbstoffe nur wenig verstärkt, wie der Vergleich der Differenzen zwischen den Absorptionsmaxima vinyloger Glieder lehrt. Dieser Befund erteilt der Farbreaktion mit ADA sowohl zur qualitativen Prüfung als auch zur spektralen Charakterisierung und Bestimmung von Carbonylverbindungen mit konjugierten Doppelbindungen einen besonderen Wert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung eines Spektrophotometers. Ferner danken wir den Farbenfabriken Bayer für die Überlassung spezieller Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der Furyl-polyaldehyde und -ketone wurde bereits beschrieben³⁾.

Reagens: Man gießt heiße Alkohol-Lösungen von 1 Mol. salzsaurem *p*-Amino-dimethylanilin und 1 Mol. Zinn(II)-chlorid zusammen. Beim Erkalten kristallisiert das schwerlösliche Salz $C_8H_{12}N_2 \cdot H_2SnCl_4$ ¹²⁾ in reiner Form aus.

Beispiel einer Messung

Lösung A: 10.01 mg ($5.0 \cdot 10^{-5}$ Mol) 9-Furyl-nonatetraenal werden in 2 ccm Dimethylformamid gelöst und unter Zusatz von 200 mg Dibenzylsulfid mit absol. Methanol auf 50 ccm aufgefüllt.

Lösung B: 39.87 mg Zinn(II)-chlorid-Doppelsalz des salzsauren *p*-Amino-dimethylanilins werden mit Methanol zu 100 ccm gelöst.

Gleiche Volumina Lösung A und B werden vereinigt und beim Absorptionsmaximum die Zunahme der Extinktion zeitlich verfolgt. Im Zeitraum konstanter Extinktion wird das Spektrum zwischen 350 und 800 m μ gemessen (Zeiss Opton Spektrophotometer). Man mißt gegen eine Vergleichslösung von 5 ccm Lösung B und 5 ccm Lösung C.

Lösung C: 0.2 ccm Dimethylformamid, 20 mg Dibenzylsulfid, mit Methanol auf 50 ccm aufgefüllt.

Endkonzentrationen: Carbonylverbindung $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, Reagens $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.

109. Rudolf Criegee und Gerhard Paulig: Zwei einfache cyclische Peroxyde

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe]

(Eingegangen am 26. Februar 1955)

Die Darstellung von Tetramethyl-dioxa-cyclopentan (III) und Tetramethyl-dioxa-cyclohexan (VI) wird beschrieben.

An Peroxyden, bei denen die —O—O—Gruppe Bestandteil eines Ringes ist, kennt man die große Klasse der Endo-peroxyde, die meist in photosensibilisierter Reaktion durch Autoxydation von 1,3-Dienen oder Acenen (z. B. Rubren) gewonnen werden¹⁾. Es handelt sich dabei ausschließlich um Verbindungen polycyclischer Natur, in denen die Peroxydgruppe fast immer eine Brücke in einem Sechsring, gelegentlich auch in einem Fünfring²⁾, bildet. Ein cyclisches Peroxyd ohne Brückenstruktur wurde kürzlich von H. Hock und M. Siebert beschrieben³⁾.

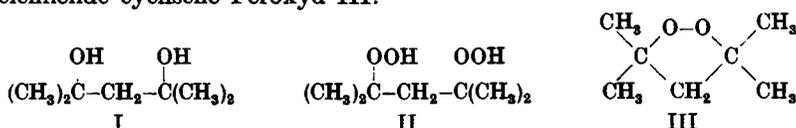
¹²⁾ V. Merz u. W. Weith, Ber. dtsh. chem. Ges. 10, 762 [1877].

¹⁾ Zusammenfassung z. B.: R. Criegee, Fortschr. chem. Forsch. 1, 508 [1950].

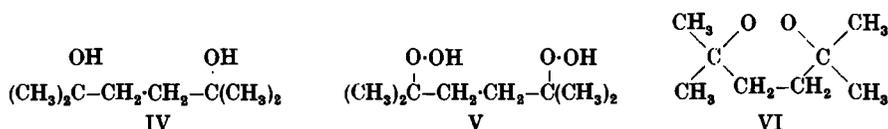
²⁾ G. O. Schenck, W. Müller u. H. Pfennig, Naturwissenschaften 41, 374 [1954].

³⁾ Chem. Ber. 87, 554 [1954].

Als wir versuchten, 1.1.3.3-Tetramethyl-propan diol-(1.3) (I) mit 80-proz. Wasserstoffperoxyd in sein Bishydroperoxyd (II) zu verwandeln, erhielten wir in 31-proz. Ausbeute das als 3.3.5.5-Tetramethyl-1.2-dioxa-cyclopentan zu bezeichnende cyclische Peroxyd III.



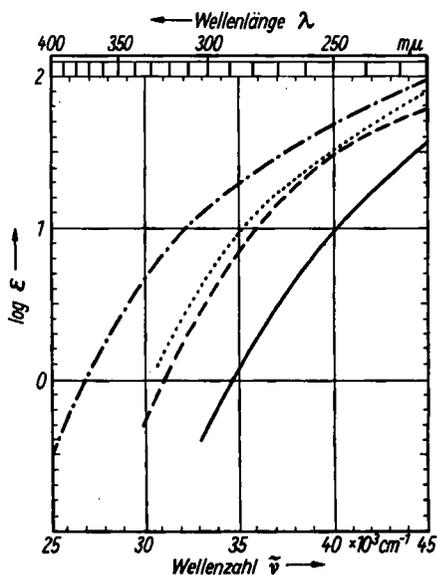
Unter den gleichen Bedingungen lieferte das homologe 1.1.4.4-Tetramethyl-butandiol-(1.4) (IV) kein cyclisches Peroxyd. Führt man aber die Reaktion mit 50-proz. Wasserstoffperoxyd in stark schwefelsaurer Lösung bei 60–65° durch, so entsteht das entsprechende sechsgliedrige Peroxyd VI in 28-proz. Ausbeute. Bei zu kurzer Reaktionszeit scheidet sich das Bishydroperoxyd V ab, im weiteren Verlauf der Reaktion verschwindet es wieder.



Das Bishydroperoxyd V läßt sich auch mit Hilfe von Bleitetraacetat in VI überführen. Dabei werden die zwei H-Atome der Hydroperoxy-Gruppen dehydriert und zwei Sauerstoffatome entweichen als elementarer Sauerstoff. Eine ähnliche Reaktion wurde früher in der Fluorenenreihe beschrieben⁴⁾. Die Ausbeute an cyclischem Peroxyd beträgt 45–50%.

Das Bishydroperoxyd II, das allerdings nicht in kristallisiertem Zustand und daher nicht völlig rein gewonnen werden konnte, gibt dieselbe Reaktion mit Bleitetraacetat und eine ähnliche Ausbeute an Fünfring-Peroxyd. Andere Bishydroperoxyde liefern schlechtere Ergebnisse.

Die beiden cyclischen Peroxyde III und VI sind sehr stabile Verbindungen, die in kleinen Mengen unter Normaldruck destilliert werden können. Aus einer Natriumjodid-Eisessig-Lösung wird bei Raumtemperatur Jod ausgeschieden, wobei die Fünfring-Verbindung merklich schneller reagiert. Aber auch das Sechsring-



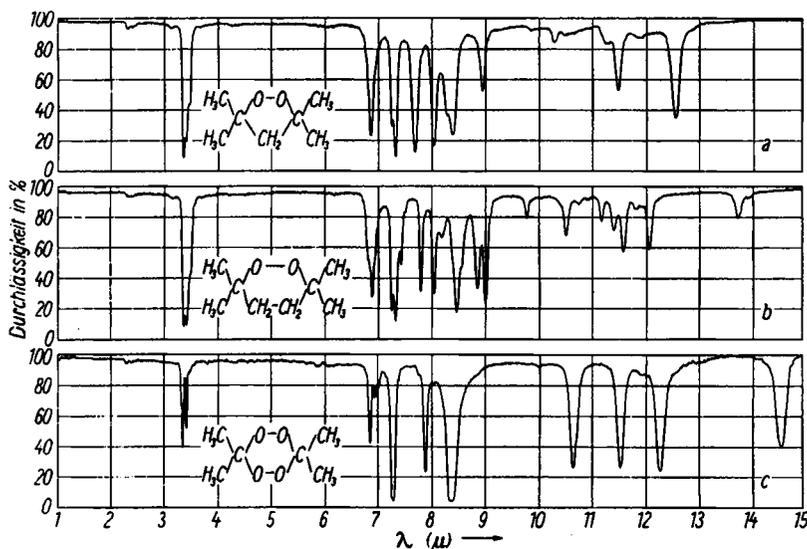
Abbild. 1. UV-Spektren. — Peroxyd VI in Hexan; - - - Peroxyd III in Hexan; ····· 2-Buten-ozonid in Methanol⁵⁾; - · - · 1.2-Dimethyl-cyclopenten-ozonid in Methanol⁶⁾

⁴⁾ R. Criegee, W. Schnorrenberg u. J. Becke, Liebigs Ann. Chem. 565, 7 [1949].

Peroxyd erweist sich als viel reaktionsfähiger als das formal ähnlich gebaute Di-*tert.*-butylperoxyd. Infolge des cyclischen Baus liegen die Peroxydgruppen viel offener als in der aliphatischen Vergleichssubstanz.

Die UV-Spektren zeigen den wenig charakteristischen Kurvenverlauf an anderer Peroxyde⁵⁾. Bemerkenswert ist nur die deutliche Verschiebung der Kurve des Fünfring-Peroxyds nach längeren Wellen. Die Kurve deckt sich fast völlig mit der von einfachen Ozoniden^{5,6)}, die ja auch einen peroxydischen Fünfring besitzen. Eine ähnliche Verschiebung beim Übergang vom Sechsring zum Fünfring trifft man auch bei cyclischen Disulfiden⁷⁾.

Abbild. 2 zeigt die IR-Spektren der beiden Peroxyde, zusammen mit demjenigen des mit VI isosteren dimeren Acetonperoxyds. Die Bande bei etwa 11.5μ scheint für ditertiäre Peroxyde charakteristisch zu sein.



Abbild. 2. IR-Spektren. a) Peroxyd III (flüssig); b) Peroxyd VI (flüssig); c) dimeres Acetonperoxyd in CCl_4 (von $1-12\mu$), in CS_2 (von $12-15\mu$)

Hauptbanden in μ (in Klammern relative Intensitäten):

- a) 3.36 (10) 3.41 (9) 3.47 sh (6) 6.84 (7) 6.86 (7) 7.24 (7) 7.32 (10) 7.67 (a) 8.03 (9) 8.28 sh (6) 8.37 (7) 8.93 (5) 10.28 (2) 11.22 (2) 11.47 (5) 12.55 (7)
- b) 3.36 (10) 3.41 (10) 3.49 sh (6) 6.80 (5) 6.88 (7) 7.24 (8) 7.32 (9) 7.43 (5) 7.78 (7) 8.03 (7) 8.19 (3) 8.45 (8) 8.55 sh (5) 8.84 (6) 9.00 (7) 9.77 (2) 10.50 (3) 10.75 (1) 11.16 (2) 11.39 (3) 11.57 (4) 11.83 (1)
- c) 3.36 (6) 3.42 (5) 6.85 (6) 6.94 (3) 7.02 (2) 7.29 (10) 7.88 (8) 8.35 (10) 10.65 (7) 11.53 (7) 12.28 (8) 14.53 (6)

⁵⁾ A. Rieche, R. Meister u. H. Sauthoff, Liebigs Ann. Chem. 558, 187 [1942].

⁶⁾ R. Criegee, G. Blust u. G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. 588, 2 [1953].

⁷⁾ 6-Thiooctsäure (mit 5gliedrigem Ring) ist leuchtend gelb, 5-Thiooctsäure (mit 6gliedrigem Ring) farblos; M. W. Bullock u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 76, 1828 [1954].

Dem Fonds der Chemie sind wir für Sachbeihilfe, der Badischen Anilin- & Sodafabrik für Lieferung von Chemikalien zu großem Dank verpflichtet. Die UV-Spektren wurden mit einem Unicam-Quarzspektrophotometer SP 500, die IR-Spektren mit einem vollautomatischen Leitz-Spektrographen aufgenommen; beide Geräte wurden großzügigerweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt.

Beschreibung der Versuche

3.3.5.5-Tetramethyl-1.2-dioxa-cyclopentan (III)

132 g (1 Mol) 1.1.3.3-Tetramethyl-propandiol-(1.3) (I)⁸⁾ wurden unter Eiskühlung in einem 2-l-Erlenmeyerkolben mit 630 ccm (20 Mol) 80-proz.⁹⁾ Wasserstoffperoxyd (d^{18} 1.341) übergossen und unter allmählicher Erwärmung auf Zimmertemperatur 4–5 Tage aufbewahrt. Nach Zugabe von 1 l Wasser wurde das abgeschiedene Öl im Scheidetrichter in Petroläther (30–40°) aufgenommen. Die Petrolätherschicht wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und mit Kolonne vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand siedete bei 44–46°/24 Torr. Ausb. 40.2 g (31% d. Th.). Redestillation ergab das reine cyclische Peroxyd:

Sdp. ₂₅ 46°; Schmp. 14°; n_D^{20} 1.4081; d_4^{20} 0.8890.
$C_7H_{14}O_2$ (130.2) Ber. C 64.58 H 10.84 O 24.58 O aktiv 12.29.
Gef. C 64.73 H 10.88 O 24.6 O aktiv ¹⁰⁾ 11.8
Mol.-Refr. ¹¹⁾ Ber. 35.96 Gef. 36.14

Das Peroxyd ist ein farbloses Öl von starkem, etwas dumpfem Geruch, das sich mit organischen Lösungsmitteln, nicht jedoch mit Wasser, mischt. Gegen Schlag und Erhitzen ist es unempfindlich. Natriumjodid in Eisessig und Titansulfat in 63-proz. Schwefelsäure geben schnell positive Peroxydreaktion. Bleitetraacetat bleibt dagegen ohne Wirkung.

2.4-Bis-hydroperoxy-2.4-dimethyl-pentan (II)

Das Bishydroperoxyd II ist in der wäßrigen Schicht des obigen Versuchsansatzes enthalten. Es kann daraus durch erschöpfende Extraktion mit Methylonchlorid gewonnen werden. Die Methylonchloridlösung wurde einige Male mit wem Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand stellt ein farbloses, nicht erstarrendes Öl dar, das auch i. Hochvak. nicht unzersetzt destilliert werden konnte. Nach dem Gehalt an aktivem Sauerstoff enthielt es ca. 80% an Bishydroperoxyd; Wasserstoffperoxyd war in ihm nicht mehr enthalten.

Bis-*p*-nitrobenzoat: Erhalten aus dem Öl mit *p*-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin bei 0°. Gelbe Kristalle (aus Methanol), Schmp. 144–145° (Zers.).

$C_{21}H_{22}O_{10}N_2$ (462.4) Ber. C 54.54 H 4.80 O 34.60 Gef. C 54.72 H 4.91 O 34.6

Oxydation des Bishydroperoxyds II mit Bleitetraacetat zum cyclischen Peroxyd III

14 g des oben erhaltenen öligen Bishydroperoxyds, in 45 ccm Eisessig gelöst, wurden bei 30° unter Turbinieren zu einer Suspension von 40 g Bleitetraacetat (90-proz.) in 100 ccm Eisessig zugetropft. Die Reaktion vollzog sich unter starker Sauerstoffentwicklung (ungefähr 1 Mol. O₂ auf 1 Mol. Bishydroperoxyd). Nach Verbrauch des Oxydationsmittels wurde der ganze Ansatz mit wäßriger 2*n* NaOH bis zur Ausfällung von

⁸⁾ A. Franke u. M. Kohn, Mh. Chem. 28, 1001 [1907].

⁹⁾ Vor der Verwendung von höherprozentigem Wasserstoffperoxyd sei dringend gewarnt. Obwohl mit 80-proz. Hydroperoxyd nie eine Explosion eintrat, wurden alle Arbeiten (bis zur Verdünnung mit Wasser) hinter einer starken Schutzwand ausgeführt.

¹⁰⁾ R. Criegee, G. Blust u. G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. 583, 2 [1953]. Die Reaktionsdauer wurde auf 2 Stdn. erhöht.

¹¹⁾ OO-Gruppenwert zu 3.75 eingesetzt. Vergl. H. Williams u. H. Mosher, J. Amer. chem. Soc. 76, 2987 [1954].

Bleihydroxyd neutralisiert und das abgeschiedene cyclische Peroxyd in Äther aufgenommen. Die Aufarbeitung des Ätherauszugs ergab 4.0–4.5 g Tetramethyl-dioxa-cyclopentan vom Sdp.₂₁ 45°, das sich mit dem auf anderem Wege gewonnenen Präparat identisch erwies.

3.3.6.6. Tetramethyl-1.2-dioxa-cyclohexan (VI)

a) aus dem Diol IV mit Wasserstoffperoxyd: 29.2 g 1.1.4.4-Tetramethylbutandiol-(1.4)¹²⁾, gelöst in 62 ccm 50-proz. Wasserstoffperoxyd, wurden unter kräftigem Rühren in eine auf 55° erwärmte Mischung von 62 ccm 50-proz. Wasserstoffperoxyd und 87 ccm 70-proz. Schwefelsäure im Laufe von 20 Min. eingetropt. Die Reaktionstemperatur wurde durch Kühlung um 60° gehalten. Nach einer weiteren 1/2 Stde. wurde der Kolben in ein Eisbad gestellt (dabei soll sich kein festes Bishydroperoxyd mehr abscheiden; tritt dies doch ein, dann wird noch einige Zeit länger auf 60° erwärmt), die Lösung mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und das abgeschiedene Öl in Petroläther (30–40°) aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther mit kleiner Kolonne verdampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 8 g (28% d.Th.).

Das Peroxyd stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, an Menthol erinnernden Geruch dar. Es ist gegen Hitze und Schlag unempfindlich. Die Reaktion mit Natriumjodid ist erheblich langsamer als beim Fünfring-Peroxyd, so daß nach 20 Stdn. erst 87% der theoretisch erwarteten Menge Jod ausgeschieden waren. Sdp.₁₁ 44–45°; Schmp. –26°; n_D^{20} 1.4251; d_4^{20} 0.9062.

$C_8H_{16}O_2$ (144.2) Ber. C 66.63 H 11.18 O 22.19 Gef. C 67.00 H 11.36 O 22.9
Mol.-Refr. Ber. 40.58 Gef. 40.70

b) aus 2.5-Bis-hydroperoxy-2.5-dimethyl-hexan (V): 17.8 g Bishydroperoxyd V (s. u.) in 150 ccm Eisessig wurden bei 25–30° zu einer turbinierten Suspension von 45 g Bleitetraacetat und 200 ccm Eisessig getropft. Nach Beendigung der von starker Sauerstoffentwicklung begleiteten Reaktion wurde mit 2n NaOH neutralisiert und ausgeäthert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der Äther mit Kolonne entfernt und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Das cyclische Peroxyd zeigte den Sdp.₁₄ 48–49°. Ausb. 6.8 g (47% d.Th.). Es erwies sich in allen Eigenschaften mit dem nach a) gewonnenen Präparat identisch.

2.5-Bis-hydroperoxy-2.5-dimethyl-hexan (V)

Die Verbindung wurde bereits von R. Criegee und H. Dietrich¹³⁾ aus dem Diol IV mit 75-proz. Wasserstoffperoxyd gewonnen. Für größere Mengen eignet sich besser folgende Vorschrift:

14.6 g techn. Tetramethylbutandiol (ca. 92-proz.) werden mit 57 ccm 50-proz. Wasserstoffperoxyd (d^{18} 1.200) verrührt und unter Kühlung und Turbinieren mit 45.5 ccm 70-proz. Schwefelsäure versetzt. Man rührt bei 25–30° noch weitere 40 Minuten. Dann gibt man das dreifache Volumen Eiswasser zu, saugt ab, wäscht gut mit Eiswasser und mit etwas Natriumhydrogencarbonatlösung und trocknet im Exsiccator. Ausb. 10.5 g (59% d.Th.). Aus Benzol Schmp. 105°.

¹²⁾ Techn. Präparat der Badischen Anilin- & Sodafabrik.

¹³⁾ Liebigs Ann. Chem. 560, 141 [1948].