

Perorthoessigsäure-OO-tert.-butyl-äthylenester, Ausb. 24% d. Th., Sdp.₁₂ 68–69°, n_D^{20} 1.4206.
 $C_8H_{16}O_4$ (176.2) Ber. C 54.52 H 9.15 akt. O 9.09 Gef. C 54.81 H 9.38 akt. O 8.82

Perortho-phenylessigsäure-OO-trityl-diäthylester: 1.9 g *Phenylketen-diäthylacetal* und 2.76 g *Trityl-hydroperoxyd* wurden in äther. Lösung vereinigt und 4 Stdn. bei 0° aufbewahrt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Anreiben mit Petroläther kristallisierten zunächst 0.15 g *Tritylcarbinol* und nach deren Abtrennung 1.9 g (46% d. Th.) *Perorthoester*. Schmp. nach Umkristallisieren aus Petroläther 72–73°.

$C_{31}H_{32}O_4$ (468.6) Ber. C 79.45 H 6.89 akt. O 3.42 Gef. C 79.81 H 6.59 akt. O 3.23

Perortho-cyanessigsäure-OO-tetralyl-(1)-dimethylester (XIV): 1.1 g *Cyanketen-dimethylacetal*²¹⁾ in 10 ccm absol. Äther wurde mit 1.6 g *Tetralin-hydroperoxyd* versetzt. Man gab einen Tropfen konz. Salzsäure zu und ließ 2 Stdn. unter Eiskühlung stehen. Beim Reiben erfolgte Kristallisation. Man erhielt 1.0 g (37% d. Th.) *Perorthoester* vom Schmp. 87°. Umkristallisiert wurde aus Äther.

$C_{15}H_{19}NO_4$ (277.3) Ber. C 64.97 H 6.91 N 5.06 akt. O 5.78
 Gef. C 65.32 H 6.86 N 5.28 akt. O 5.67 Mol.-Gew. 265

ALFRED RIECHE, ERNST SCHMITZ, WOLFGANG SCHADE und
 ELFRIEDE BEYER

Autoxydation und Bromierung der Benzylidenverbindungen des *cis*- und *trans*-Cyclohexandiols-(1.2). Sterischer Verlauf von Ringöffnungen¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu
 Berlin, Berlin-Adlershof, und dem Institut für Technische Chemie der Universität Jena
 (Eingegangen am 27. April 1961)

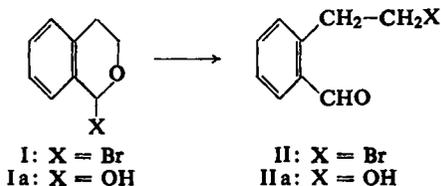
Die Benzylidenverbindungen des *cis*- und des *trans*-Cyclohexandiols-(1.2) sind stark autoxydabel. Die Acetalhydroperoxyde werden isoliert. Sie gehen bei der Reduktion über unbeständige Orthosäurederivate in die Benzoylverbindungen der Diole über, wobei deren Konfigurationen erhalten bleiben. Dagegen entsteht aus der Benzylidenverbindung des *cis*-Diols durch Bromierung die Benzoylverbindung des *trans*-Bromhydrins.

In früheren Mitteilungen²⁾ haben wir eine Reihe von Umlagerungen beschrieben, in deren Verlauf Halogenwanderung unter gleichzeitiger Ausbildung einer Carbonylfunktion eintritt. Beispielsweise lagerten sich cyclische α -Halogenäther in halogenierte Aldehyde um (I \longrightarrow II).

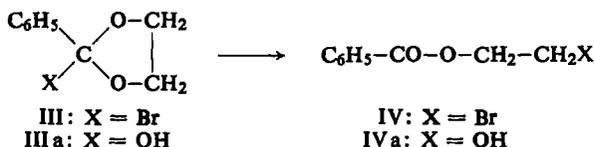
¹⁾ Perorthosäuren, IV; XXVIII. Mitteil. über Alkylperoxyde. Perorthosäuren, III, XXVII. Mitteil. über Alkylperoxyde: E. SCHMITZ, A. RIECHE und E. BEYER, Chem. Ber. 94, 2921 [1961], vorstehend.

²⁾ a) A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 89, 1254 [1956]; b) E. SCHMITZ, ebenda 91, 1133 [1958]; c) A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. BEYER, ebenda 91, 1935 [1958].

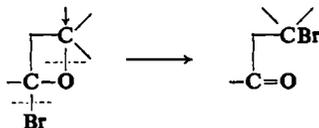
Bei der Bromierung eines cyclischen Acetals wurde anstelle des nicht existenzfähigen Orthosäurebromids III der durch Umlagerung gebildete Ester IV erhalten.



Es bestand eine scheinbare Analogie zwischen diesen Umlagerungen und der bekannten Tautomerisierung von cyclischen Halbacetalen zu Hydroxyaldehyden (Ia \rightarrow IIa)³⁾ und von Orthosäure-diestern zu Glykolestern (IIIa \rightarrow IVa)⁴⁾. Die Hydroxylgruppen befinden sich nach der Tautomerisierung in der gleichen Stellung, in die im Verlaufe



der Umlagerung das Halogen wandert. Bei der Umlagerung der cyclischen Halogenverbindungen wird der Ring aber an einer anderen Stelle geöffnet als bei der Tautomerisierung der cyclischen Hydroxylverbindungen. Im ersteren Falle wird der Ringsauerstoff zum Carbonylsauerstoff:



während im Falle der Hydroxylverbindungen der Ringsauerstoff zum Hydroxylsauerstoff wird:



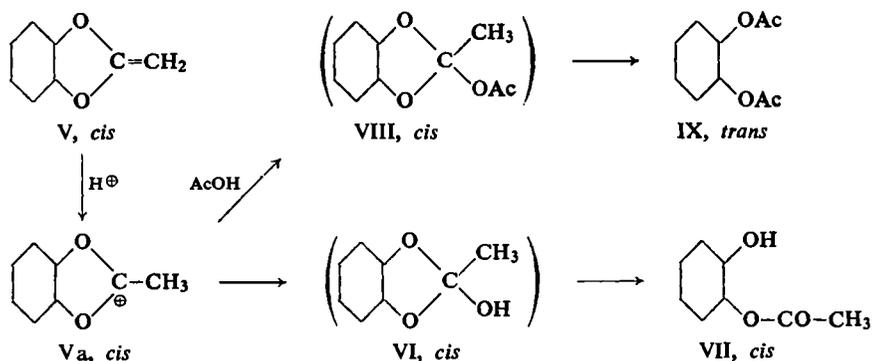
Falls bei den vorstehend skizzierten Umwandlungen an der durch Pfeil markierten Stelle ein unsymmetrisches C-Atom beteiligt wäre, so müßte bei der Tautomerisierung der Hydroxylverbindung die Konfiguration des unsymmetrischen C-Atoms erhalten bleiben, da die von diesem C-Atom ausgehenden Bindungen nicht berührt werden. Dagegen wäre bei der Umlagerung einer Halogenverbindung mit Waldenscher Umkehrung zu rechnen.

³⁾ Modellversuche zu dieser vor allem in der Zuckerchemie wichtigen Tautomerisierung: B. HELFERICH, Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 1123 [1919]; B. HELFERICH und Th. MALKOMES, ebenda **55**, 702 [1922].

⁴⁾ Vgl. H. MEERWEIN und H. SÖNKE, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2375 [1931].

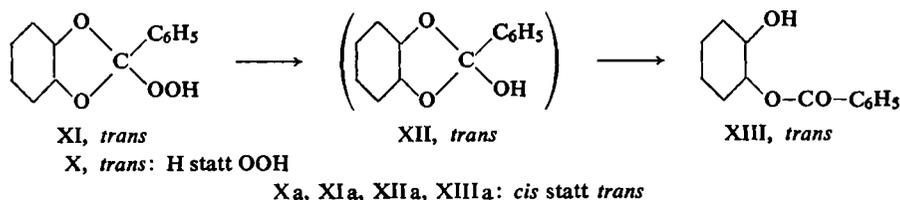
Wir wählten vom Cyclohexandiol-(1.2) abgeleitete Modellverbindungen. Durch Arbeiten der WINSTEINschen Schule⁵⁾ besteht weitgehend Klarheit über den sterischen Verlauf von Umsetzungen, bei denen Orthoester des *cis*-Cyclohexandiols-(1.2) als Zwischenstufen durchlaufen werden.

WINSTEIN und Mitarbb.⁵⁾ untersuchten die Folgeprodukte einer Protonanlagerung an das Ketenacetal V. Das zunächst anzunehmende Kation Va geht in Gegenwart von Wasser in das Orthosäurederivat VI über, das sich unter Konfigurationserhaltung in den *cis*-Ester VII umlagert.



Wurde die Umsetzung dagegen in wasserfreier Essigsäure vorgenommen, so war eine Zwischenstufe VIII anzunehmen, die sich unter Waldenscher Umkehrung in den *trans*-Diester IX umlagerte. Auf das Auftreten der nicht isolierbaren Zwischenstufen VI und VIII wurde auf Grund kinetischer Messungen geschlossen.

Da Orthosäure-diester vom Typ der Verbindung VI nach allen vorliegenden Erfahrungen⁴⁾ nicht existenzfähig sind, suchten wir nach einer Reaktionsfolge, auf der wenigstens mit Sicherheit eine solche Verbindung durchlaufen würde. Wir fanden diese Reaktionsfolge in der Herstellung eines Acetalhydroperoxydes XI und dessen katalytischer Hydrierung in wasserfreiem Medium. Ausgangsmaterial war die Benzylidenverbindung des *trans*-Cyclohexandiols-(1.2) (X). Obwohl nach Literaturangaben⁶⁾ Zweifel bestanden, ob eine Acetalisierung des *trans*-Diols möglich wäre, gelang die



Acetalisierung in befriedigender Ausbeute durch azeotrope Entwässerung eines Gemisches von Benzaldehyd, *trans*-Diol und Toluol in Gegenwart von Säure. Das

⁵⁾ R. M. ROBERTS, J. CORSE, P. BOSCHAN, D. SEYMOUR und S. WINSTEIN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1247 [1958].

⁶⁾ H. G. DERX, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **41**, 312 [1922], erhielt nur aus dem *cis*-Diol eine Acetonverbindung; F. S. H. HEAD, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1778, gewann aus dem *trans*-Diol mit Formaldehyd oder Acetaldehyd acetalische Siebenringe. I. c.⁵⁾ wird über ein Acetal aus *trans*-Cyclohexandiol-(1.2) und Bromacetaldehyd berichtet.

Acetal X erwies sich als so autoxydabel, daß es schon bei Raumtemperatur in das gewünschte Acetalhydroperoxyd XI übergeführt werden konnte. Die Reindarstellung von XI gelang nach einem Verfahren, das uns schon früher die bis dahin unbekanntes Acetalhydroperoxyde geliefert hatte^{2c)}; alkalische Extraktion des schwach sauren XI und vorsichtige Fällung mit Hydrogencarbonatlösung. XI wurde in 20-proz. Ausbeute kristallin erhalten.

XI ist ein Orthoester des Wasserstoffperoxyds. Die angestrebte Orthosäurestruktur der Verbindung XII ist also schon vorgebildet. Reduktion der Hydroperoxydgruppe, bei der nur das äußere O-Atom der Peroxydgruppe entfernt wird, mußte also als Intermediärprodukt den gesuchten Diester der Orthobenzoesäure (XII) liefern.

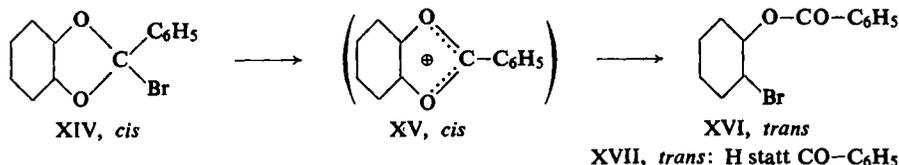
Bei der katalytischen Hydrierung des *trans*-Hydroperoxyds XI bildete sich in 94-proz. Ausbeute das Monobenzoat XIII des *trans*-Cyclohexandiols, das nach einmaligem Umkristallisieren schmelzpunktrein und mit einem nach Literaturangaben hergestellten Produkt⁷⁾ identisch war. Den gleichen Reduktionsverlauf bewirkte Natriumsulfit in wäßriger Lösung. Saure Hydrolyse von XI führte unter Abspaltung von einem Mol. Wasserstoffperoxyd ebenfalls zum Ester XIII.

Die Ringöffnung des intermediär gebildeten Orthosäurediesters XII zu XIII erfolgt also tatsächlich unter Konfigurationserhaltung.

Versuche mit den Verbindungen der *cis*-Reihe führten zum entsprechenden Ergebnis: Auch aus dem *cis*-Acetal Xa bildet sich ein kristallines Acetalhydroperoxyd XIa. Aus dem *cis*-Hydroperoxyd XIa entsteht durch hydrolytische Abspaltung von Wasserstoffperoxyd der *cis*-Ester XIIIa. Da XIIIa nicht kristallisierte, haben wir es weiter benzyliert und mit einem authentischen⁷⁾ *cis*-Dioldibenzoat identifiziert.

Die Tautomerisierung der Hydroxylverbindung XIIa erfolgt also wieder unter Konfigurationserhaltung.

Radikalische Bromierung eines Acetals des Benzaldehyds greift in der Benzylstellung an⁸⁾. Im Falle des cyclischen Acetals Xa konnten wir damit rechnen, daß das Orthosäurebromid XIV entsteht und Umlagerung zum Bromhydrinester XVI erleidet. Bromierung des *cis*-Acetals Xa mit *N*-Brom-succinimid ergab einen kristallinen Ester, der sich als *trans*-Verbindung (XVI) erwies. Die Verbindung war nämlich identisch mit einem Produkt, das W. BOCKEMÜLLER und F. W. HOFFMANN aus Cyclohexen und Benzoylhypobromit hergestellt hatten⁹⁾. Für Additionsprodukte polarer Reagentien an Doppelbindungen ist mit einer *trans*-Anordnung der Substituenten zu rechnen.



Für einen weiteren Konfigurationsbeweis des *trans*-Bromhydrinesters XVI haben wir die Verbindung durch Umesterung in das Bromhydrin XVII übergeführt (keine Berührung des

⁷⁾ N. A. B. WILSON und J. READ, J. chem. Soc. [London] 1935, 1269.

⁸⁾ E. N. MARVELL und M. J. JONCICH, J. Amer. chem. Soc. 73, 973 [1951].

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 519, 165 [1935].

Asymmetriezentrums) und mit einem aus Cyclohexen, *N*-Brom-succinimid und Wasser (*trans*-Anlagerung) erhaltenen Produkt XVII identifiziert. Umsetzung von XVII mit Kaliumacetat (zweimalige Konfigurationsumkehr wegen intermediärer Bildung eines verbrückten Kations¹⁰⁾) führte schließlich zu einem Monoacetat, das durch Umesterung (keine Berührung des Asymmetriezentrums) *trans*-Cyclohexandiol-(1.2) lieferte.

Die hohe Ausbeute (83%) an kristallinem Umlagerungsprodukt XVI beweist einen sterisch weitgehend einheitlichen Verlauf der Umlagerung. Die Umlagerung dürfte erfolgen, indem an dem verbrückten Kation XV das Bromid-Anion unter Waldenscher Umkehrung den Ring-Kohlenstoff substituiert.

Unsere Vermutungen über den Verlauf der eingangs erwähnten Umlagerungen cyclischer Verbindungen haben sich also durch die Untersuchung an Systemen mit unsymmetrischen C-Atomen bestätigt. Darüber hinaus ist es gelungen, cyclische Orthosäurederivate, wie sie WINSTEIN und Mitarbb.⁵⁾ auf Grund kinetischer Untersuchungen postuliert haben, bei übersichtlichen Reaktionsfolgen als Zwischenstufen zu durchlaufen und damit die WINSTEINschen Ansichten zu bestätigen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Benzylidenverbindung des cis-Cyclohexandiols -(1.2) (Xa): 30 g *cis*-Cyclohexandiol-(1.2)¹¹⁾ und 27.5 g *Benzaldehyd* wurden in 150 ccm Toluol gelöst und nach Zusatz einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider erhitzt. Nach Beendigung der Wasserabscheidung (4 Stdn.) wurde neutralgewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. fraktioniert. Die Fraktion vom Sdp.₁₂ 150—155° kristallisierte in Kältemischung und schmolz nach Umkristallisieren aus Äther bei 42—44°. Ausb. 70% d. Th.

$C_{13}H_{16}O_2$ (204.3) Ber. C 76.42 H 7.90 Gef. C 76.40 H 7.82

Unter den gleichen Bedingungen entstand aus *trans*-Cyclohexandiol-(1.2)¹²⁾ und *Benzaldehyd* eine *Benzylidenverbindung* vom Sdp.₁₂ 160—162° in 58-proz. Ausbeute. Schmp. nach Umkristallisieren aus Petroläther 34—35°.

$C_{13}H_{16}O_2$ (204.3) Ber. C 76.42 H 7.90 Gef. C 76.65 H 8.14

Hydroperoxyd der Benzylidenverbindung des cis-Cyclohexandiols -(1.2) (XIa): 5 g *cis*-Acetal *Xa* (24.5 mMol) wurden mit 1 ccm Benzol verflüssigt und unter Belichtung mit einer UV-Leuchtröhre in *Sauerstoff*-Atmosphäre geschüttelt. Nach 48 Stdn. waren 270 ccm O₂ (12 mMol) aufgenommen. Man verdünnte mit Petroläther und gab Äther bis zur klaren Lösung zu. Die Lösung extrahierte man zunächst zweimal mit je 10 ccm Hydrogencarbonatlösung, dann mit 100 ccm 2 *n* NaOH in Portionen von 5 ccm. Die gesammelten alkalischen Auszüge wurden mit wenig Äther ausgeschüttelt und anschließend mit 250 ccm kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Man ätherte die entstandene Trübung aus und trocknete den Äther mit Kaliumcarbonat. Nach Entfernen des Äthers i. Vak. hinterließen 2 g Öl, die beim Anreiben mit Petroläther kristallisierten. Man erhielt 1.65 g (7 mMol) *Acetalhydroperoxyd XIa* (29% d. Th.). Der Schmp. 60—62° blieb beim Umkristallisieren aus Äther/Petroläther konstant.

$C_{13}H_{16}O_4$ (236.3) Ber. C 66.08 H 6.82 akt. O 6.77

Gef. C 65.87 H 6.81 akt. O 6.66 Mol.-Gew. 242 (kryoskop. in Benzol)

¹⁰⁾ Zusammenfassung über Nachbargruppen-Effekte: W. Lwowski, *Angew. Chem.* **70**, 483 [1958].

¹¹⁾ M. F. CLARKE und L. N. OWEN, *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 315.

¹²⁾ J. BROWN, H. B. HENBEST und E. R. H. JONES, *J. chem. Soc. [London]* **1950**, 3634.

Das *Hydroperoxyd XI* der *Benzylidenverbindung des trans-Cyclohexandiols-(1.2)* entstand aus dem *trans-Acetal X* in 19-proz. Ausbeute. Die Darstellung und Isolierung erfolgte nach den Angaben des voranstehenden Versuches. Schmp. 73–75° (aus Petroläther). Beim Umkristallisieren mußte jede Temperaturerhöhung vermieden werden.

$C_{13}H_{16}O_4$ (236.3) Ber. C 66.08 H 6.82 akt.O 6.77 Gef. C 66.31 H 6.65 akt.O 6.84

Reduktion des trans-Hydroperoxyds XI: 246 mg *XI*, gelöst in Methanol, nahmen in Gegenwart von Pd/Kohle in 15 Min. 1 Mol. *Wasserstoff* auf. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels hinterblieben 215 mg (94% d. Th.) *Monobenzoyl des trans-Cyclohexandiols-(1.2)* (XIII) vom Schmp. 86–88°. XIII schmolz nach Umkristallisieren aus Petroläther bei 89–91° und gab keine Depression mit einem authent. Präparat⁷⁾ vom Schmp. 92–93°.

Reduktion mit Natriumsulfit: 1.8 g *XI* wurden mit einer konz. wäßrigen Lösung von 2.8 g *Natriumsulfit-heptahydrat* $\frac{1}{2}$ Stde. bei Raumtemperatur geschüttelt, dann $\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen erfolgte Kristallisation. Man erhielt 1.45 g (86% d. Th.) *trans-Monobenzoat XIII*. Schmp. 88–89°, Mischprobe ohne Depression.

$C_{13}H_{16}O_3$ (220.3) Äquiv.-Gew. 218.5 (durch Esterzahl)

XIII lieferte durch alkalische Verseifung *trans-Cyclohexandiol-(1.2)* vom Schmp. 102–103° (Lit.¹³⁾: 104°), Mischprobe ohne Depression, neben *Benzoessäure*.

Hydrolyse des trans-Hydroperoxyds XI: 123 mg *XI* in 10 ccm Benzol wurden mit 10 ccm n_{10} H_2SO_4 1 Stde. geschüttelt. In der wäßrigen Schicht wurden 94% des theoretisch zu erwartenden *Wasserstoffperoxyds* jodometrisch erfaßt. Aus der Benzol-Schicht wurden 103 mg *trans-Monobenzoat XIII* isoliert (90% d. Th.).

Hydrolyse des cis-Hydroperoxyds XIa: 212 mg *XIa* wurden entspr. den Angaben des voranstehenden Versuches hydrolysiert. Ausb. an *Wasserstoffperoxyd* 100% d. Th., Ausb. an öligem *cis-Monobenzoat* 89% d. Th. Letzteres wurde mit *Benzoylchlorid* in *Pyridin* in das *Dibenzoat* übergeführt (Ausb. 66% d. Th.), Schmp. 62–64° und mit einem authent. *cis-Dibenzoat*⁷⁾ vom Schmp. 64° durch Mischprobe identifiziert.

trans-2-Brom-cyclohexyl-(1)-benzoat (XVI): 51 g (0.25 Mol) *Benzylidenverbindung des cis-Cyclohexandiols-(1.2)* wurden in 350 ccm Kohlenstofftetrachlorid gelöst. Man gab 60 g *N-Brom-succinimid* zu und erhitzte 2 Stdn. unter Rühren zum Sieden. Nach Abfiltrieren des *Succinimids* und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde fraktioniert. Beim Sdp.₂ 155° gingen 58 g (82% d. Th.) *trans-2-Brom-cyclohexyl-(1)-benzoat* als farbloses Öl über, das jn der Vorlage erstarrte. Nach Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 64° (Lit.⁹⁾: 66°).

$C_{13}H_{15}BrO_2$ (283.2) Ber. C 55.13 H 5.33 Br 28.22 Gef. C 55.42 H 5.42 Br 28.35

trans-2-Brom-cyclohexanol-(1)

a) *Durch Umesterung von XVI*: 20 g *XVI* wurden mit 50 ccm butanol. Salzsäure 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde die Hauptmenge des Butanols i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Äther verdünnt und mit Hydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde i. Vak. destilliert. Man erhielt 4 g *XVII* (32% d. Th.) vom Sdp.₁₂ 85°.

$C_6H_{11}BrO$ (179.1) Ber. Br 44.63 Gef. Br 44.90

b) *Aus Cyclohexen*: 10 g *Cyclohexen* und 25 g *N-Brom-succinimid* wurden mit 50 ccm Wasser versetzt und während einer Stunde stark gerührt. Das *N-Brom-succinimid* löste sich nach einiger Zeit vollständig auf. Das *Brom-cyclohexanol* schied sich als Öl ab. Es wurde mit Äther aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Man erhielt durch Destillation 16 g *XVII* (73% d. Th.) vom Sdp.₁₂ 86° (Lit.¹⁴⁾: Sdp.₁₀ 85–86°).

¹³⁾ P. E. VERKADE, J. COOPS JR., CHR. J. MAAN und A. VERKADE-SANDBERGEN, *Liebigs Ann. Chem.* **467**, 217 [1928].

¹⁴⁾ E. SCHMIDT, W. v. KNILLING und A. ASCHERL, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **59**, 1279 [1926].

trans-Cyclohexandiol-(1.2) aus *trans-2-Brom-cyclohexanol-(1)* (XVII): 4 g XVII wurden in 3 g absol. Essigsäure gelöst, mit 2.5 g frisch geschmolzenem Kaliumacetat versetzt und 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vom Kaliumbromid abfiltriert und die Hauptmenge der Essigsäure i. Vak. entfernt. Man nahm in Äther auf, schüttelte mit Wasser, dann mit Hydrogencarbonatlösung aus, trocknete mit Natriumsulfat und fraktionierte nach Verjagen des Äthers i. Vak.; 2.3 g (65% d. Th.) *2-Acetoxy-cyclohexanol-(1)* destillierten beim Sdp.₁₂ 122° über. Sie wurden in 7.5 ccm 3-proz. methanol. Salzsäure gelöst und 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung durch Destillation lieferte 1.15 g (68% d. Th.) *trans-Cyclohexandiol-(1.2)* vom Schmp. 104°, Mischprobe ohne Depression.

ALFRED RIECHE, CHRISTIAN BISCHOFF und PETER DIETRICH

Alkylperoxyde, XXIX¹⁾

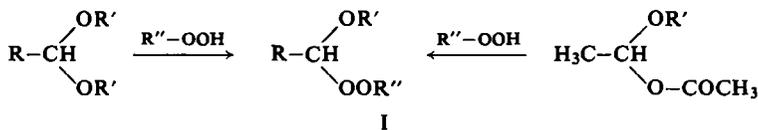
Die Darstellung von Dialkyl-peroxyacetalen

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

(Eingegangen am 24. April 1961)

In Gegenwart saurer Katalysatoren lassen sich durch Umsetzung von Aldehyden, Acetalen oder Vinylestern mit Alkylhydroperoxyden Dialkyl-peroxyacetale (III) herstellen.

In einer früheren Mitteilung²⁾ berichteten wir über die Darstellung von Monoperoxyacetalen (I) durch Umacetalisierung von Acetalen mit Alkylhydroperoxyden.



Die Verbindungsklasse der Monoperoxyacetale ließ sich andererseits auch durch Umsetzung des Essigsäure-[1-äthoxy-äthylesters] mit tert.-Butylhydroperoxyd erhalten²⁾. Bei dieser Reaktion wurde bevorzugt die Acetoxygruppe gegen die Alkylperoxygruppe ausgetauscht.

In beiden Fällen war nur *eine* Peroxydgruppe in das Molekül eingetreten. Wir fanden aber bei weiterer Bearbeitung Bedingungen, unter denen sich zwei Peroxydgruppen in acetalartige Verbindungen einführen lassen. Ausgangspunkt waren Versuche, Alkylhydroperoxyde an ungesättigte Verbindungen anzulagern.

¹⁾ XXVIII. Mittell.: A. RIECHE, E. SCHMITZ, W. SCHADE und E. BEYER, Chem. Ber. 94, 2926 [1961], vorstehend.

²⁾ A. RIECHE und CH. BISCHOFF, Chem. Ber. 94, 2457 [1961].