

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⁾

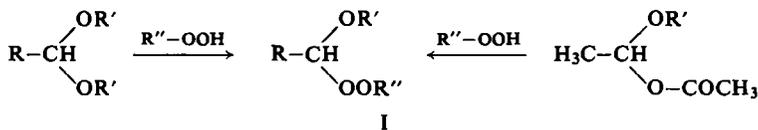
Die Darstellung von Dialkyl-peroxyacetalen

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.



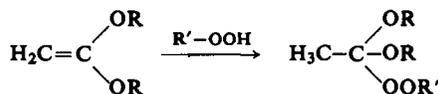
Die Verbindungsklasse der Monoperoxyacetale ließ sich andererseits auch durch Umsetzung des Essigsäure-[1-äthoxy-äthylesters] mit tert.-Butylhydroperoxyd erhalten²⁾. Bei dieser Reaktion wurde bevorzugt die Acetoxygruppe gegen die Alkylperoxygruppe ausgetauscht.

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.

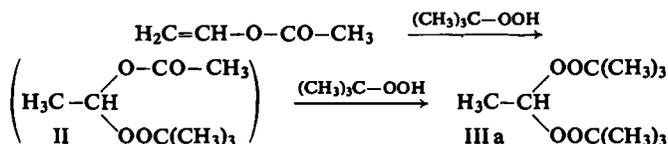
²⁾ A. RIECHE und CH. BISCHOFF, Chem. Ber. 94, 2457 [1961].

Die Herstellung von Peroxyden durch Anlagerung von Hydroperoxyden an ungesättigte Verbindungen gelingt bei Vinyläthern³⁾ und bei Ketenacetalen⁴⁾:

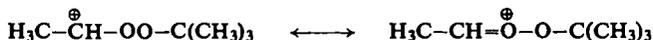


Wir versuchten nun, Alkylhydroperoxyde an Vinylester anzulagern, da diese in ihrer Konstitution den Vinyläthern ähnlich sind. Bei der Umsetzung von Vinylacetat mit tert.-Butylhydroperoxyd in Gegenwart geringer Mengen 35-proz. Perchlorsäure erhielten wir 1.1-Bis-[tert.-butylperoxy]-äthan (IIIa).

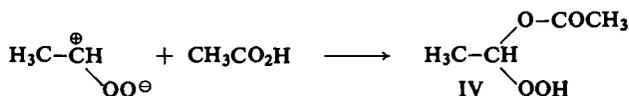
Die Reaktion blieb nicht auf der Stufe des Anlagerungsproduktes II stehen, sondern es fand nach der Anlagerung von tert.-Butylhydroperoxyd an die Doppelbindung auch Austausch der Acetoxygruppe gegen die tert.-Butylperoxygruppe statt.



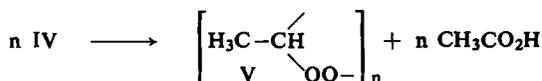
Die Umsetzung von II mit tert.-Butylhydroperoxyd verläuft über ein mesomeriestabilisiertes Carbenium-Kation⁵⁾ und daher besonders leicht:



Das in dieser Reaktionsgleichung formulierte Zwischenprodukt II konnten wir unter den von uns angewandten Bedingungen nicht isolieren. Die in II enthaltene Gruppierung mit einem Acyloxyrest und einer Peroxydgruppe am gleichen C-Atom ist aber in der Literatur beschrieben. R. CRIEGEE und H. ZINKE⁶⁾ hatten bei der Ozonisierung von Buten-(2) in Eisessig die Verbindung IV erhalten.



Wir versuchten, die CRIEGEESche Verbindung IV durch Anlagerung von Wasserstoffperoxyd an Vinylacetat zu synthetisieren. Aber auch hier blieb die Reaktion nicht beim Hydroperoxyessigsäure-äthylester (IV) stehen, sondern es bildete sich unter Essigsäureabsplattung sehr explosives, polymeres Äthylidenperoxyd (V).



Da sich die Diperoxyacetale als unerwartet beständig erwiesen, suchten wir nach einfacheren Synthesemöglichkeiten.

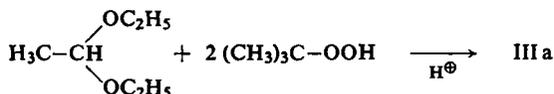
³⁾ J. RIGAUDY und G. IZORET, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 236, 2086 [1953]; N. A. MILAS, R. L. PEELER und O. L. MAGELI, J. Amer. chem. Soc. 76, 2322 [1954].

⁴⁾ E. SCHMITZ, A. RIECHE und E. BEYER, Chem. Ber. 94, 2921 [1961].

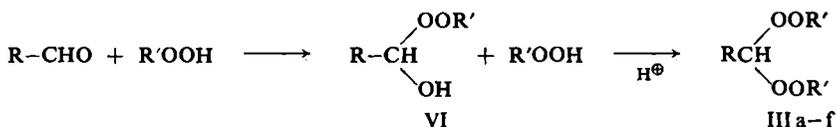
⁵⁾ A. RIECHE, Angew. Chem. 73, 57 [1961].

⁶⁾ H. ZINKE, Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe, 1954.

Es war möglich, aus Acetaldehyd-diäthylacetal mit tert.-Butylhydroperoxyd in Gegenwart einer geringen Menge 35-proz. Perchlorsäure ebenfalls das Diperoxyacetal III a herzustellen.



Schließlich gelang auch die Synthese der Diperoxyacetale in völliger Analogie zur bekannten Acetalisierungsreaktion, indem einfach Aldehyde mit Alkylhydroperoxyden in Gegenwart von Säure umgesetzt wurden. Auch bei der Acetalisierung mit Alkylhydroperoxyden bleibt die Reaktion in neutralem Medium auf der Stufe des Halbacetals (Hydroxydialkylperoxyd, VI) stehen⁷⁾. Säurekatalyse läßt dann den Austausch des halbacetalischen Hydroxyls mit ausreichender Geschwindigkeit ablaufen.



	a	b	c	d	e	f
R	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅
R'	C(CH ₃) ₃	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₃ C

Zur präparativen Darstellung der Diperoxyacetale (III a-f) ist Chlorwasserstoff am vorteilhaftesten.

Auf die Tatsache, daß die Halbacetalbildung keine Säurekatalyse erfordert, und erst der Übergang des Halbacetals in das Vollacetal säurekatalysiert ist, hat u. W. als erster W. Voss⁸⁾ hingewiesen. Es erscheint uns bemerkenswert, daß die Acetalisierung mit Alkylhydroperoxyden der gleichen Gesetzmäßigkeit unterliegt.

Die Dialkylperoxyacetale sind wasserklare, ölige Flüssigkeiten mit einem acetalartigen Geruch. Sie lassen sich i. Vak. unzersetzt destillieren. Beim langsamen Erhitzen im Reagenzglas zersetzen sie sich ab 120–150° unter Aufsieden. Schnelles Erhitzen führt zur heftigen Explosion unter Zertrümmerung des Glases. Eine Schlagempfindlichkeit wurde nicht festgestellt. Der aktive Sauerstoff läßt sich jodometrisch nicht vollständig erfassen. In diesem Verhalten gleichen die Diperoxyacetale den Monoperoxyacetalen²⁾, Hydroxydialkylperoxyden⁷⁾ und Aldozoniden⁹⁾. Dagegen⁷⁾ waren von allen Verbindungen befriedigende CH-Werte zu erhalten. Die IR-Spektren zeigten die Abwesenheit der Absorptionsbanden der Carbonyl- und Hydroxylgruppe an. Mit schwefelsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung lassen sich die Diperoxyacetale leicht spalten. Man erhält hierbei die 2,4-Dinitrophenylhydrazone der ihnen zugrundeliegenden Aldehyde. Mit 33-proz. Natronlauge werden die Diperoxyacetale weder in der Siedehitze noch in der Kälte zersetzt. Sie entsprechen also in ihrem Verhalten gegenüber Säuren und Laugen den Acetalen. Gegen Eisen(II)-sulfat in wäßriger Lösung verhalten sich die Diperoxyacetale indifferent. Nach 8 stdg. Schütteln mit

⁷⁾ A. RIECHE, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2642 [1930].

⁸⁾ W. VOSS, Liebigs Ann. Chem. **485**, 283–298 [1931].

⁹⁾ R. CRIGEE, A. KERCKOW und H. ZINKE, Chem. Ber. **88**, 1878 [1955].

konz. Eisen(II)-sulfatlösung war z. B. der Brechungsindex von IIIa unverändert geblieben.

Die Diperoxyacetale der Aldehyde fehlten bisher in der Literatur. Da die entsprechenden Verbindungen der Ketone gut bekannt sind¹⁰⁾, hatten wir zunächst vermutet, daß die Acetalisierung der stark reduzierenden Aldehyde mit den stark oxydierenden Alkylhydroperoxyden nicht möglich sei. Wir waren daher überrascht, daß die Darstellung der Diperoxyacetale auf mehreren Wegen so leicht gelang.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.1-Bis-[*tert.*-butylperoxy]-äthan (IIIa)

1. 11.8 g *Acetaldehyd-diäthylacetal* (0.1 Mol) werden mit 18 g *tert.*-Butylhydroperoxyd (0.2 Mol) versetzt. Unter Kühlung wird 0.1 ccm 35-proz. Perchlorsäure zugegeben. Es wird 6 Stdn. auf 60° erhitzt. Nach dem Neutralisieren und Trocknen mit Magnesiumcarbonat erhält man 8.5 g (41% d. Th.) einer unter 11 Torr bei 67–68° siedenden Flüssigkeit, n_D^{25} 1.4101.

2. 8.61 g *Vinylacetat* (0.1 Mol) werden bei –8 bis –10° mit 0.2 ccm 35-proz. Perchlorsäure versetzt. Sodann versetzt man vorsichtig tropfenweise unter Kontrolle der Temperatur mit 9 g *tert.*-Butylhydroperoxyd (0.1 Mol). Man läßt nun 10 Min. bei Raumtemperatur stehen. Sodann wird 1 Stde. auf 40° (Badtemperatur) und 2.5 Stdn. auf 55° (Badtemperatur) erhitzt. Es wird mit Wasser und konz. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Die Verbindung siedet unter 11 Torr bei 66–68°. Ausb. 3.8 g (37% d. Th., berechnet auf *tert.*-Butylhydroperoxyd). n_D^{25} 1.4091.

$C_{10}H_{22}O_4$ (206.3) Ber. C 58.22 H 10.75

Gef. C 58.34, 58.03 H 11.05, 11.03 Mol.-Gew. 201 (kryoskop. in Benzol)

Die Hydrierung von 0.1039 g am Palladiumkohlenstoff-Katalysator mit Wasserstoff ergab: ber. $V = 22.56$ ccm H_2 , gef. $V_{red.} = 23.04$ ccm H_2 .

3. 4.4 g *Acetaldehyd* (0.1 Mol) und 18 g *tert.*-Butylhydroperoxyd (0.2 Mol) werden unter Kühlung langsam zusammengegeben. Sodann wird unter guter Kühlung 0.1 ccm 35-proz. Perchlorsäure zugegeben. Man läßt 3 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und erhitzt 2.5 Stdn., wobei man die Temperatur von anfangs 40° nach 20 Min. auf 50° und nach 40 Min. auf 55° erhöht. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung mehrmals gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Man erhält 7.45 g (37% d. Th.) einer unter 11 Torr bei 68–69° siedenden Flüssigkeit, n_D^{25} 1.4091.

Weitere Diperoxyacetale stellten wir nach der folgenden allgemeinen Arbeitsweise her:

0.2 Mol *Alkylhydroperoxyd* gibt man zwischen –5 und 0° tropfenweise zu 0.1 Mol Aldehyd. Anschließend wird die Mischung bei –10° langsam mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Durch Wegnahme des Kältebades wird die Temperatur des Reaktionsgemisches langsam auf Raumtemperatur gebracht. Die Reaktion macht sich durch Temperaturanstieg auf 20–30° bemerkbar. Nach wenigen Min. tritt Trübung durch Wasserausscheidung ein. Anschließend läßt man das Gemisch 1 Stde. stehen. Nach dem Abtrennen der abgeschiedenen wäßrigen Phase wird die organische Phase dreimal mit Wasser, mit 2*n* KOH und mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Das Waschwasser wird mit 5 ccm konz. Natronlauge versetzt und mit 5 ccm Äther extrahiert. Die Ätherlösung wird mit der Hauptmenge vereinigt, nochmals über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. fraktioniert.

Nachstehende Tabelle unterrichtet zusammenfassend über die nach der obigen allgemeinen Vorschrift hergestellten Diperoxyacetale:

¹⁰⁾ Amer. Pat. 2 455 569, Erf.: F. H. DICKEY; 7. 2. 1948, C. A. 43, 2629e [1949]; Amer. Pat. 2 818 437, Erf.: B. S. WILDI und W. S. EMERSON, C. 1961, 1746.

	Siedepunkt/Torr	Ausb. % d. Th.	Brechungs- index n_D^t	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
					Ber.	Gef.
IIIa	75°/15	76.7	n_D^{21} 1.4111	C ₁₀ H ₂₂ O ₄ (206.3)	C 58.22 H 10.76	C 58.09 H 10.92
IIIb	83–85°/10	61.3	n_D^{21} 1.4165	C ₉ H ₂₀ O ₄ (192.2)	C 56.23 H 10.46	C 57.55 H 11.11
IIIc	32–35°/0.1	39.3	n_D^{20} 1.4180	C ₁₀ H ₂₂ O ₄ (206.3)	C 58.23 H 10.75	C 58.45 H 10.43
III d	70–72°/12	51.4	n_D^{21} 1.4089	C ₉ H ₂₀ O ₄ (192.2)	C 56.23 H 10.49	C 56.38 H 10.74
IIIe	41–42°/0.2	45.3	n_D^{21} 1.4140	C ₁₂ H ₂₆ O ₄ (234.3)	C 61.50 H 11.19	C 62.10 H 11.62
III f	36–37°/0.03	76.8	$n_D^{20.5}$ 1.4132	C ₁₁ H ₂₄ O ₄ (220.3)	C 59.96 H 10.99	C 59.77 H 10.90

Mol.-Gew. 218 (kryoskop. in Benzol)

Polymeres Äthylidenperoxyd (V): 17.2 g Vinylacetat (0.2 Mol) werden mit einer Lösung von 3.4 g 100-proz. Wasserstoffperoxyd (0.1 Mol) in 40 ccm Äther, dann mit 0.2 ccm 35-proz. Perchlorsäure versetzt und 6 Stdn. auf 60–65° erhitzt¹¹⁾. Nach dem Abkühlen wird mit wäbr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen i. Vak. verbleibt ein großer Rückstand von glycerinartiger Konsistenz. Die Verbindung ist in Übereinstimmung mit früheren Versuchen¹²⁾ sehr schlagempfindlich, löslich in Äthanol, unlöslich in Petroläther und Wasser¹³⁾.

¹¹⁾ Versuchsordnung und Schutzmaßnahmen gegen Unfälle durch Explosionen s. A. RIECHE und CH. BISCHOFF, Chem. Ber. **94**, 2722 [1961].

¹²⁾ A. RIECHE und R. MEISTER, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2335 [1931].

¹³⁾ Da unerwartete Explosionen eintreten können, sind alle notwendigen Schutzmaßnahmen zu treffen (Plexiglasscheibe, Schutzbrille, Handschuhe).