

ALFRED RIECHE und CHRISTIAN BISCHOFF

Alkylperoxyde, XXX¹⁾
Peroxyde von Diketonen, I

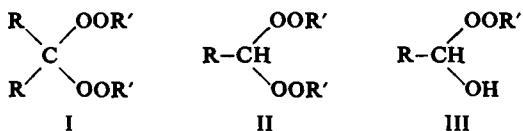
Peroxyde des Acetylacetons

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

(Eingegangen am 26. Mai 1961)

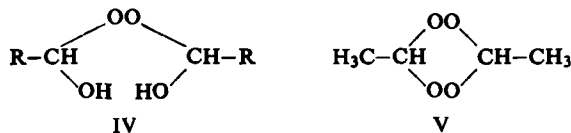
Bei der Umsetzung von Acetylaceton mit Wasserstoffperoxyd entstehen cyclische Peroxyde. Beim Molverhältnis 1:1 wird 3.5-Dihydroxy-3.5-dimethyl-1.2-dioxolan (IX) erhalten, dessen Hydroxylgruppen gegen Hydroperoxy- oder tert.-Butylperoxy-Gruppen ausgetauscht werden können. Unter geeigneten Bedingungen kann sowohl die Verknüpfung zweier Dioxolanringe durch eine Peroxygruppe als auch die intramolekulare Reaktion unter Bildung eines verbückten Peroxyds (XIV) erreicht werden. Auch Benzalacetylaceton bildet ein cyclisches Peroxyd.

Über die Umsetzung von Ketonen und Aldehyden mit Alkylhydroperoxyden und mit Wasserstoffperoxyd liegen zahlreiche Untersuchungen vor²⁾. Während Ketone mit Alkylhydroperoxyden im allgemeinen verhältnismäßig leicht Dialkylperoxyketale (I)³⁾ bilden, entstehen die entsprechenden Dialkylperoxyacetale (II)¹⁾ aus Aldehyden und Alkylhydroperoxyden in Gegenwart geringer Mengen saurer Katalysatoren erst bei höheren Temperaturen.



Fehlen saure Katalysatoren, so bleibt die Umsetzung auf der Stufe des Halbacetals III stehen²⁾.

Mit Wasserstoffperoxyd lassen sich aus Carbonylverbindungen noch weitere Gruppen von Peroxyden (IV, V) erhalten, da das zweite Wasserstoffatom des Wasserstoffperoxyds ebenfalls reaktionsfähig ist^{2,4)}.



1) XXIX. Mitteil.: A. RIECHE, CH. BISCHOFF und P. DIETRICH, Chem. Ber. 94, 2932 [1961].

2) Zusammenfassung s. A. RIECHE, Angew. Chem. 70, 251 [1958].

3) F. DICKEY, F. RUST und W. VAUGHAN, J. Amer. chem. Soc. 71, 1432 [1949].

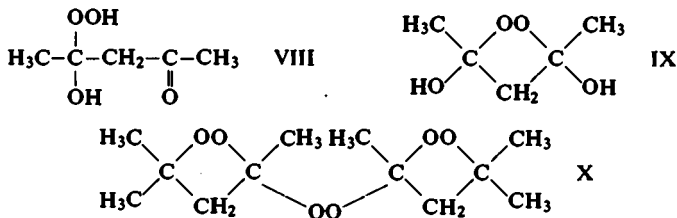
4) A. RIECHE und R. MEISTER, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1933 [1939].

Die Umsetzung von Diketonen mit Wasserstoffperoxyd ist dagegen bisher nur sehr wenig untersucht worden. R. CRIGEE und Mitarbb. erhielten aus Cyclohexandion-(1.4)⁵⁾ und Cyclodecandion-(1.6)⁶⁾ mit Wasserstoffperoxyd die Verbindungen VI und VII.



Nach J. PASTUREAU⁷⁾ soll bei der Umsetzung von Acetylaceton mit Wasserstoffperoxyd ein polymeres Peroxyd der Summenformel $(C_5H_{10}O_4)_n$ entstehen. Die Struktur dieser Verbindung wird jedoch nicht angegeben.

Wir fanden dagegen bei Umsetzung von Acetylaceton mit Wasserstoffperoxyd im Molverhältnis 1:1 ein kristallines Peroxyd. Auf Grund der Analyse können wir diese Verbindung entweder als Hydroxy-hydroperoxyketon (VIII) oder als 3.5-Dihydroxy-3.5-dimethyl-1.2-dioxolan (IX) formulieren.



Das Fehlen der Carbonylbande im IR-Spektrum spricht für das Vorliegen des cyclischen 1.2-Dioxolans (IX). Es hat sich also der gleiche peroxydische Fünfring gebildet, der kürzlich auch im Mesityloxydperoxyd (X) nachgewiesen wurde⁸⁾.

Läßt man auf IX in Gegenwart von Säure tert.-Butylhydroperoxyd einwirken, so wird der Dioxolanring nicht geöffnet, sondern die beiden Hydroxylgruppen werden gegen tert.-Butylperoxygruppen ausgetauscht, wobei die Verbindung XI als wasserunlösliches, im Hochvakuum destillierbares Öl anfällt. Die Abspaltung von 2 Moll. Wasser im Verlaufe der Ketalisierung ist ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen der ringförmigen Struktur des Ausgangsmaterials (IX), da bei der Ketalisierung von VIII nur 1 Mol. Wasser abgespalten würde.

Bei der Reaktion von 2 Moll. Wasserstoffperoxyd mit 1 Mol. Acetylaceton bildet sich das 3-Hydroxy-5-hydroperoxy-3.5-dimethyl-1.2-dioxolan (XII).

Entsprechend entsteht aus 1 Mol. Acetylaceton und 3 Moll. Wasserstoffperoxyd das 3.5-Bis-hydroperoxy-3.5-dimethyl-1.2-dioxolan (XIII). Dieses läßt sich auch aus IX mit 2 Moll. Wasserstoffperoxyd und aus XII mit 1 Mol. Wasserstoffperoxyd erhalten.

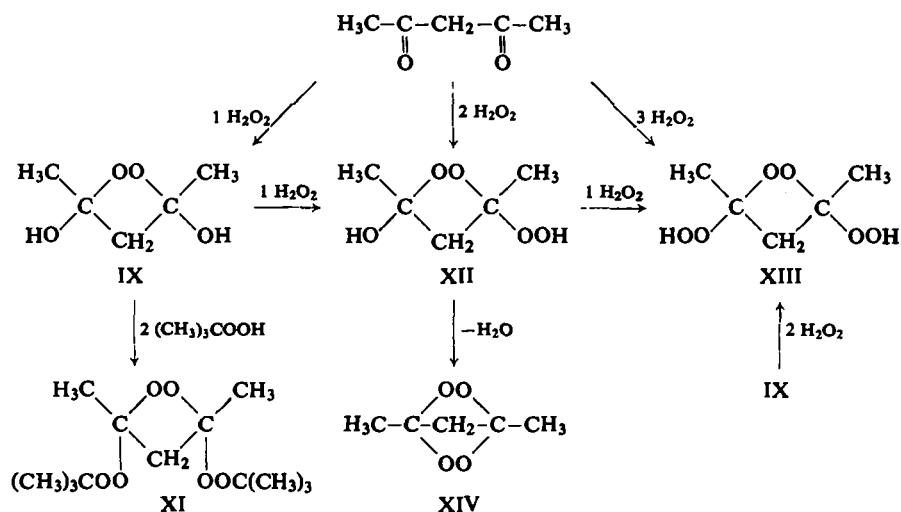
⁵⁾ R. CRIGEE, W. SCHNORRENBURG und J. BECKE, Liebigs Ann. Chem. 565, 7 [1949].

⁶⁾ R. CRIGEE und H. DIETRICH, Liebigs Ann. Chem. 560, 135 [1948].

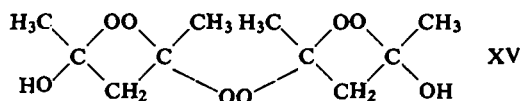
⁷⁾ J. PASTUREAU, C. 1909 I, 1315.

⁸⁾ A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. GRÜNDEMANN, Chem. Ber. 93, 2443 [1960].

Bei diesen Umsetzungen ist die Beschaffenheit des Wasserstoffperoxyds zu beachten, da die zu dessen Stabilisierung zugesetzte Säure den Austausch der Hydroxy-



gegen die Hydroperoxygruppe wesentlich erleichtert. Setzt man 30-proz. Wasserstoffperoxyd von saurer Reaktion mit Acetylaceton im Molverhältnis 1:1 um, so erhält man beim Einengen i. Vak. die Verbindung IX mit 1 Mol. Kristallwasser. Das zwischen Filtrierpapier getrocknete gut kristallisierende Rohprodukt, welches wegen Spuren anhaftender Säure ebenfalls sauer reagiert, wird nach wenigen Tagen vollkommen flüssig. Aus dem leichtflüssigen Sirup kristallisiert im Laufe der Zeit eine Verbindung aus, die 3 Peroxydgruppen auf 2 Moll. Acetylaceton enthält.



In Analogie zum Mesityloxydperoxyd (X) formulieren wir diese Verbindung entsprechend XV. Die Bildung von XV läßt sich nur dadurch erklären, daß ein Teil der Verbindung IX in die Ausgangskomponenten gespalten wird.

Bei der Umsetzung von Acetylaceton mit Wasserstoffperoxyd neutraler Reaktion wird ebenfalls das Hydrat von IX gebildet. Die Verbindung ist jetzt jedoch stabil und wird nicht flüssig, sondern verwittert unter Abgabe des Kristallwassers.

Erhitzt man XII in wenig Eisessig 10 Min. auf 80°, so fallen beim Abkühlen gut ausgebildete Kristalle vom Schmp. 123° aus, die im Gegensatz zu den Verbindungen IX, XII, XIII und XV nicht wasserlöslich sind. Das IR-Spektrum zeigt die Abwesenheit von Carbonyl- und Hydroxylgruppen an.

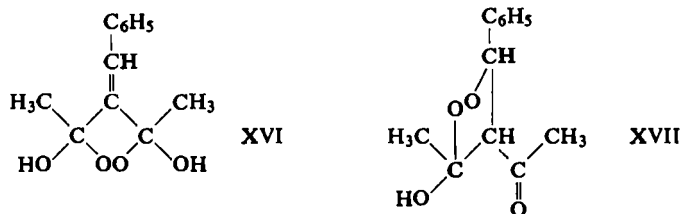
Das Verschwinden der Hydroxy- und auch der Hydroperoxygruppe ist nur durch eine Cyclisierung zu erklären. Das überraschend niedrige Molekulargewicht zeigt, daß diese Cyclisierung intramolekular abgelaufen ist, so daß dem Peroxyd die Struktur eines verbrückten Sechsrings (XIV) zukommen muß.

Während die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs keine Schwierigkeiten machte, verhin- derte die enorme Explosivität zunächst jede Elementaranalyse. Bei der CH-Bestimmung nach PREGL wurde die Apparatur zertrümmert. Auch die Naßverbrennung nach H. LIEB und H. KRAINICK⁹⁾ durch Oxydation mit Dichromat-Schwefelsäure verlief zunächst so heftig, daß keine zuverlässigen Werte erhalten werden konnten. Erst durch Kühlung mit Trockeneis und sehr vorsichtiges Vermischen ließ sich die Substanz einwandfrei analysieren.

Die Existenz eines Peroxyds der Struktur XIV hat uns überrascht, da es weitgehende Ähnlichkeit mit dem dimeren Äthylidenperoxyd (V)⁴⁾ besitzt, einem der explosivsten Peroxyde, die man überhaupt kennt. XIV enthält nun zusätzlich noch eine sicher nicht ganz spannungsfreie Methylenbrücke. Dennoch ist XIV deutlich weniger explo- siv als V. Es schmilzt unzersetzt bei 123° und explodiert erst auf Schlag. Wir führen den Unterschied in der Beständigkeit darauf zurück, daß dem Äthylidenperoxyd (V) neben seinen Peroxydgruppen noch der leicht oxydierbare Acetaldehyd zugrunde- liegt. Die Unterbringung von stark oxydierenden und stark reduzierenden Gruppierun- gen in einem Molekül bedingt dessen Instabilität.

Dagegen ist das verbrückte Peroxyd XIV das Derivat eines Ketons. Der Oxydations- wirkung der Peroxydgruppe steht keine oxydierbare Gruppierung gegenüber. Beson- ders deutlich wird dieser Unterschied bei der jodometrischen Bestimmung des aktiven Sauerstoffs: Äthylidenperoxyd gibt nur 1/10 der berechneten Jodausscheidung, da offensichtlich die Hauptmenge des aktiven Sauerstoffs dazu verbraucht wird, Aldehyd in Säure überzuführen. XIV ergab dagegen die für zwei Peroxydgruppen berechnete Jodausscheidung.

Die Anlagerung von Wasserstoffperoxyd an Benzalacetylaceton ist ebenfalls mög- lich. Da Benzalacetylaceton sowohl die additionsfähige Gruppe eines Vinylketons als auch die 1.3-Dicarbonylgruppierung besitzt, sind zwei Möglichkeiten der Anlage- rung gegeben (XVI, XVII).



Zur Bildung von XVII hätte die C—C-Doppelbindung und eine Carbonylgruppe reagieren müssen. Dieser Typ von Anlagerung ist bei einem aliphatischen Vinylketon, dem Mesityloxyd, beobachtet worden⁸⁾. Dagegen reagiert das Benzalaceton mit Was- serstoffperoxyd unter Epoxydbildung¹⁰⁾. Wahrscheinlicher war daher, daß unter Addi- tion an beide Carbonylgruppen XVI entstanden war, was durch das IR-Spektrum bestätigt wurde: Die Abwesenheit von Carbonylbanden bewies Struktur XVI.

⁹⁾ Mikrochemie 9, 367 [1931].

¹⁰⁾ E. GRÜNDEMANN, Diplomarbeit, Berlin, Humboldt-Universität 1959.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3.5-Dihydroxy-3.5-dimethyl-1.2-dioxolan (IX): 10 g *Acetylaceton* (0.1 Mol) werden mit 12 g Perhydrol (säurefrei), enthaltend 3.4 g *Wasserstoffperoxyd* (0.1 Mol), geschüttelt. Unter Erwärmung tritt Lösung ein. Es wird bei 25–30°/12 Torr (Badtemperatur) eingeeengt. Man erhält 14 g (92% d. Th.) einer wasserlöslichen, farblosen krist. Substanz, die auf Ton abgepreßt und mit Äther gewaschen wird. Schmp. 52°.

$C_5H_{10}O_4 \cdot H_2O$ (152.1) Ber. C 39.47 H 7.94
Gef. C 39.81 H 7.25 akt. O 99.1% d. Th.

An der Luft verliert die Verbindung ihr Kristallwasser. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Propanol-(2) oder Propanol-(2)/Eisessig (1:1) kristallisiert IX ohne Kristallwasser, Schmp. 80–82°. IX ist nicht explosiv. Aus Wasser erhält man beim Einengen die bei 52° schmelzende kristallwasserhaltige Form zurück.

$C_5H_{10}O_4$ (134.1) Ber. C 44.75 H 7.51
Gef. C 44.53 H 7.46 akt. O 98.2% d. Th.

3.5-Di-tert.-butylperoxy-3.5-dimethyl-1.2-dioxolan (XI): 6.7 g IX (0.05 Mol) werden in 9 g *tert.-Butylhydroperoxyd* (0.1 Mol) gelöst und mit 0.2 ccm *n/10 H₂SO₄* 1 Stde. auf 50–55° Badtemperatur und weitere 45 Min. auf 70° Badtemperatur erhitzt. Unter Wasserabscheidung bilden sich 2 Schichten aus. Nach 15 stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wird mit Natriumhydrogencarbonat versetzt, mit Wasser ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Die Verbindung siedet unter 0.1 Torr bei 63–64°. Ausb. 4.25 g (31% d. Th.); n_D^{20} 1.4338.

$C_{13}H_{26}O_6$ (273.3) Ber. C 56.09 H 9.42
Gef. C 55.21 H 9.66 akt. O 99.93% d. Th.

3-Hydroxy-5-hydroperoxy-3.5-dimethyl-1.2-dioxolan (XII)

a) 10 g *Acetylaceton* (0.1 Mol) werden mit 24 g Perhydrol, enthaltend 6.8 g *Wasserstoffperoxyd* (0.2 Mol), geschüttelt, bis unter Erwärmen eine klare Lösung entstanden ist. Es wird bei 30–45°/12 Torr (Badtemperatur) bis zur leicht sirupösen Konsistenz eingeeengt. Der Kolbeninhalt kristallisiert bei 4° nach vorsichtigem Anreiben aus. Die farblose Verbindung ist wasserlöslich und wird aus Eisessig unter kurzem Erwärmen im Wasserbad (60° Badtemp.) umkristallisiert; sie ist nicht sehr explosiv, man kann sie jedoch durch mehrmaligen kräftigen Hammerschlag zur Explosion bringen. Ausb. 14.6 g (97% d. Th.). Schmp. 110–112°.

Bei der Umsetzung mit säurefreiem Perhydrol wird der Reaktionsansatz 30 Min. im Wasserbad auf 50° erhitzt und sodann i. Vak. eingeeengt. Das Reaktionsprodukt fällt hierbei meist kristallin an, auch ist die Gefahr der Bildung von XIV geringer als bei der Umsetzung mit säurestabilisiertem Perhydrol.

$C_5H_{10}O_5$ (150.1) Ber. C 40.00 H 6.71
Gef. C 39.25, 40.52 H 6.47, 6.83 akt. O 100.8% d. Th.
Mol.-Gew. 153 (kryoskop. in Dioxan)

b) 12 g IX (0.09 Mol) werden unter leichtem Erwärmen in 10.4 g Perhydrol, enthaltend 3.06 g *Wasserstoffperoxyd* (0.09 Mol), gelöst. Sodann wird unter Erwärmen auf 50° unter 12 Torr eingeeengt. Es verbleiben 10.2 g (75% d. Th.) eines wasserlöslichen krist. Rückstandes. Schmp. 112–113° (aus Eisessig), Misch-Schmp. XII a/XII b 110–112°.

3.5-Bis-hydroperoxy-3.5-dimethyl-1.2-dioxolan (XIII)

a) 10 g *Acetylaceton* (0.1 Mol) werden mit 36 g Perhydrol, enthaltend 10.2 g *Wasserstoffperoxyd* (0.3 Mol), bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Sodann wird bei 40°/12 Torr (Wasserbadtemperatur) eingeeengt. Der verbliebene Sirup kristallisiert im Kühlschrank. Was-

serlösliche, sehr explosive und schlagempfindliche farblose Blättchen vom Schmp. 109–111° (aus Chloroform). Ausb. 15 g (90% d. Th.).

$C_5H_{10}O_6$ (166.1) Ber. C 36.14 H 6.07

Gef. C 36.84 H 6.42 akt. O 96% d. Th.

b) 2.8 g IX (0.02 Mol) werden in 4.9 g Perhydrol, enthaltend 1.4 g *Wasserstoffperoxyd* (0.04 Mol), gelöst. Unter Erwärmen auf 40–50° wird eingengt. Blättchen vom Schmp. 107 bis 109° (aus Chloroform). Ausb. 0.55 g (16% d. Th.). Misch-Schmp. XVa/XVb 107–108°.

c) 2.3 g XII (0.015 Mol) werden mit 1.8 g Perhydrol, enthaltend 0.52 g *Wasserstoffperoxyd* (0.015 Mol), versetzt. Es wird unter Umschütteln langsam Wasser zugegeben, bis eine klare Lösung entstanden ist. Unter Erwärmen auf 40–50° wird i. Vak. eingengt. Blättchen (aus Chloroform), Schmp. 107–109°.

3.6-Dimethyl-3.6-endomethylen-1.2.4.5-tetroxan (XIV): Erhitzt man 3.6 g XII in 3 ccm Eisessig auf 60°, bis eine klare Lösung entstanden ist, und sodann 5–10 Min. auf 75–80° Badtemp., so fallen beim Abkühlen gut ausgebildete farblose, sehr explosive und schlagempfindliche, im Gegensatz zu XII wasserunlösliche Stäbchen aus; Schmp. 123° (aus Eisessig). Das IR-Spektrum zeigt die Abwesenheit von Carbonyl- und Hydroxylbanden.

$C_5H_8O_4$ (132.1) Ber. C 45.46 Gef. C 45.30 (Mikronaßverbrennung), akt. O 99.7% d. Th. Mol.-Gew. 132.8 und 134.2 (kryoskop. in Benzol)

Zur Mikronaßverbrennung⁹⁾ betteten wir die Substanz in Kaliumdichromat ein, kühlten mit Aceton-Kohlensäureschnee und ließen die Schwefelsäure zulaufen. Nach kurzer Zeit erstarrte die Schwefelsäure. Bei möglichst tiefer Temperatur ließen wir nun die Schwefelsäure unter abwechselndem vorsichtigem Auftauen und Einfrieren langsam in das die Analysesubstanz enthaltende Dichromat-Gemisch einsickern. Dadurch konnten wir die heftige Zersetzung vermeiden.

Bis-[5-hydroxy-3.5-dimethyl-1.2-dioxolanyl-(3)]-peroxyd (XV): Benutzt man zur Darstellung von IX ein Perhydrol, das infolge der zur Stabilisierung zugesetzten Säure stark sauer reagiert, und läßt das beim Einengen erhaltene und zwischen Filtrierpapier getrocknete Rohprodukt des Hydrats von IX in einer mit einem Uhrglas bedeckten Schale stehen, so wird die Substanz flüssig und nach einigen Wochen kristallisiert eine weiße Substanz aus. Sie ist undurchsichtig, sirupös und schlagempfindlich. Durch Digerieren mit wenig Äther lösen sich die sirupösen Anteile. Der unlösliche feste Anteil schmilzt, aus wenig Essigester umkristallisiert, bei 136–137°; er ist nicht schlagempfindlich.

$C_{10}H_{18}O_8$ (266.2) Ber. C 45.11 H 6.81

Gef. C 45.62 H 6.99 akt. O 98.5% d. Th.

Mol.-Gew. 264 (kryoskop. in Dioxan)

3.5-Dihydroxy-3.5-dimethyl-4-benzal-1.2-dioxolan (XVI): 3.76 g *Benzalacetylaceton* (0.02 Mol) werden in 34 ccm einer äther. Lösung von 2.04 g *Wasserstoffperoxyd* (0.06 Mol) gelöst. Nach Einengen i. Vak. wird das Kristallisat mit Wasser versetzt und abgesaugt. Farblose Nadeln vom Schmp. 91–92° (aus Benzol). Ausb. 3.6 g (81% d. Th., ber. auf Benzalacetylaceton).

$C_{12}H_{14}O_4$ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 64.60 H 6.45

Mol.-Gew. 229 (kryoskop. in Dioxan)

Jodometrische Peroxydbestimmungen

50–100 mg Peroxyd werden mit 10 ccm 15-proz. wäßriger Kaliumjodidlösung und 10 ccm 2*n* HCl unter Kohlendioxyd 20 Min. zum leichten Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird wie üblich mit *n*/10 Thiosulfat titriert.