

ALFRED RIECHE, CHRISTIAN BISCHOFF und MARIA PULZ<sup>1)</sup>

## Alkylperoxyde, XXXII

Peroxyde von Diketonen, II<sup>2)</sup>

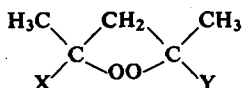
## Peroxyde des Acetonylacetons

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 19. Februar 1962)

Bei der Umsetzung von Acetonylaceton mit Wasserstoffperoxyd im Molverhältnis 1 : 1 wird 3.6-Dihydroxy-3.6-dimethyl-1.2-dioxan (V), und im Molverhältnis 1 : 3 3.6-Bis-hydroperoxy-3.6-dimethyl-1.2-dioxan (VII) erhalten. Die Umsetzung von einem Mol. Acetonylaceton mit zwei Moll. Wasserstoffperoxyd führt zu polymeren Peroxyden (VIII). Unter geeigneten Bedingungen läßt sich ein dimeres Peroxyd (IX) isolieren.

Die Umsetzung von Acetylaceton mit Wasserstoffperoxyd führt, wie wir in der XXX. Mitteilung<sup>2)</sup> zeigten, zu cyclischen Peroxyden der 1.2-Dioxolanreihe. Bei der Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1 erhielten wir das 3.5-Dihydroxy-3.5-dimethyl-1.2-dioxolan (I), dessen Hydroxylgruppen sich stufenweise gegen Hydroperoxygruppen oder zwei tert.-Butylperoxygruppen austauschen lassen (II–IV).



- I: X, Y = OH  
 II: X = OH; Y = OOH  
 III: X, Y = OOH  
 IV: X, Y = OOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Wir untersuchten nun das Verhalten des homologen 1.4-Diketons Acetonylaceton gegen Wasserstoffperoxyd. Diese Umsetzung ist bereits Gegenstand eines USA-Patentes<sup>3)</sup>, wonach „polymere Peroxyde“ erhalten werden. Definierte Vertreter wurden nicht isoliert. Unter anderem wird die Bildung eines Tetroxans (X) angenommen.

Es bestand die Möglichkeit, daß Acetonylaceton wie das 1.4-Diketon Cyclohexanon-(1.4) mit Wasserstoffperoxyd reagiert. R. CRIGEE und Mitarbb.<sup>4)</sup> fanden, daß 4 Moll. Wasserstoffperoxyd an die Carbonylgruppen addiert werden und 1.1.4.4-Tetrakis-hydroperoxy-cyclohexan entsteht.

Bei der Umsetzung des Acetonylacetons mit Wasserstoffperoxyd im Molverhältnis 1 : 1 trat wie beim Acetylaceton<sup>2)</sup> wohl zunächst Addition (VI), dann gleich Cyclisierung ein; wir erhielten das cyclische Peroxyd 3.6-Dihydroxy-3.6-dimethyl-1.2-dioxan (V).

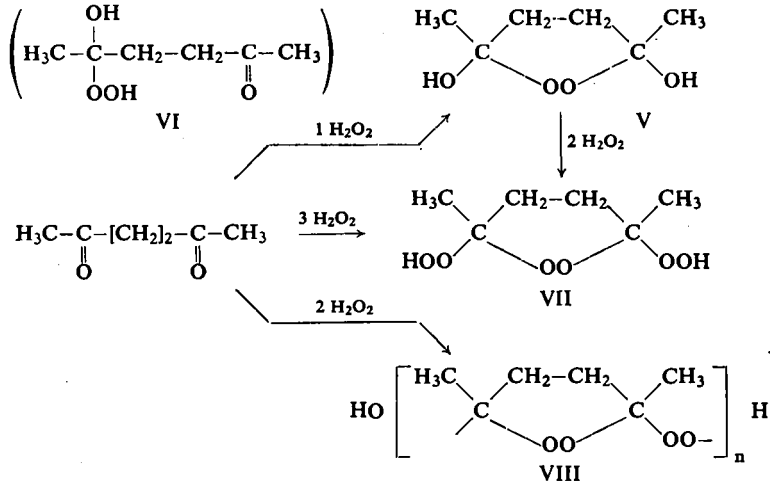
<sup>1)</sup> S. a. Diplomarb. M. PULZ, Univ. Jena 1961.

<sup>2)</sup> I. Mitteil. über Peroxyde von Diketonen, XXX. Mitteil. über Alkylperoxyde: A. RIECHE und Ch. BISCHOFF, Chem. Ber. **95**, 77 [1962]; XXXI. Mitteil. über Alkylperoxyde: A. RIECHE und M. SCHULZ, Liebigs Ann. Chem. (im Druck).

<sup>3)</sup> PITTSBURGH PLATE GLASS Co. (H. Rudoff), Amer. Pat. 2424851, C. 1948 II, 1453.

<sup>4)</sup> R. CRIGEE, W. SCHNORRENBURG und J. BECKE, Liebigs Ann. Chem. **565**, 7 [1949].

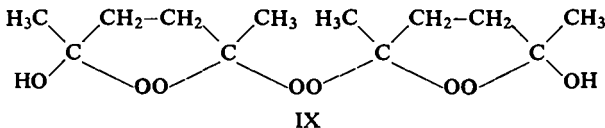
Wie beim Acetylaceton gelang auch hier nicht die Isolierung eines entsprechenden ringoffenen Additionsproduktes VI. Additionsverbindungen ähnlich der ringoffenen



Struktur VI scheinen aber zu entstehen, wenn Acetonylaceton mit Alkylhydroperoxyden umgesetzt wird, worüber später berichtet wird.

Die V entsprechende Stammverbindung, das 1,2-Dioxan, ist bereits von R. CRIEGEE und G. MÜLLER<sup>5)</sup> aus Butandiol-(1,4)-bis-methansulfonat und Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung dargestellt worden. Die Umsetzung von Acetonylaceton mit 3 oder mehr Moll. Wasserstoffperoxyd führt zu 3,6-Bis-hydroperoxy-3,6-dimethyl-1,2-dioxan (VII). Dieses Peroxyd ist ähnlich dem Analogon aus Acetylaceton (III) kristallin sowie sehr explosiv und schlagempfindlich.

Die Umsetzung von einem Mol. Acetonylaceton mit ein bis zwei Moll. Wasserstoffperoxyd verläuft nicht so eindeutig und übersichtlich wie beim Acetylaceton. Während man aus diesem das gut kristallisierende, wohldefinierte Hydroperoxyd II erhält, liefert Acetonylaceton hierbei nach dem Einengen im Vakuum einen farblosen zähen Sirup, der nicht kristallisiert. Die Papierchromatogramme zeigten, daß in der zähflüssigen Masse ein Gemisch mehrerer Peroxyde vorliegt. Nach längerem Stehenlassen im Kühlschrank konnte aus dem Gemisch beim Versetzen mit Wasser das Bis-[6-hydroxy-3,6-dimethyl-1,2-dioxanyl-(3)]-peroxyd (IX) isoliert werden.



Bei sofortiger Zugabe von Wasser löste sich der Sirup in den meisten Fällen vollständig auf. Das Peroxyd IX entspricht in seiner Konstitution dem Mesityloxydperoxyd<sup>6)</sup> und dem analogen Produkt aus Acetylaceton mit zwei Dioxolan-Ringen<sup>7)</sup>.

<sup>5)</sup> Chem. Ber. **89**, 240 [1959].

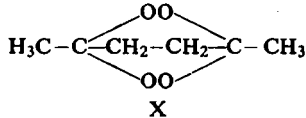
<sup>6)</sup> A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. GRÜNDEMANN, Chem. Ber. **93**, 2443 [1960].

<sup>7)</sup> S. Peroxyde aus Diketonen, I. Mitteil., Chem. Ber. **95**, 79 [1962].

Erhitzt man den Sirup in Eisessig auf 80°, so erhält man auf Zusatz von Wasser einen amorphen, farblosen Niederschlag, bei dem es sich nach der Mol.-Gewichtsbestimmung um ein polymeres Peroxyd handelt.

Im Falle des Acetylacetons entsteht bei dieser Umsetzung ein 1.2.4.5-Tetroxan mit Endomethylenbrücke<sup>7)</sup>.

Das analoge Tetroxan mit Endoäthylenbrücke (X) entstand unerwarteterweise weder aus VIII noch aus VII, obwohl die Bildung solcher cyclischer Peroxyde in dem erwähnten USA-Patent<sup>3)</sup> behauptet wird.



Die Bildung polymerer Peroxyde mit Dioxangruppierungen (VIII) erfolgt also hier im Gegensatz zum Verhalten der Acetylacetonperoxyde leichter als die Bildung eines Tetroxanringes.

Die polymeren Peroxyde (VIII) haben eine kettenförmige Struktur. Ihre Hydroxyl- bzw. Hydroperoxy-Endgruppen lassen sich IR-spektroskopisch nachweisen. Aus Papierchromatogrammen ist ersichtlich, daß es sich um Gemische polymerer Peroxyde handelt.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*3.6-Dihydroxy-3.6-dimethyl-1.2-dioxan (V)*: Zu 2.28 g Acetylaceton (0.02 Mol) gibt man tropfenweise 1.97 ccm Perhydrol, enthaltend 0.68 g Wasserstoffperoxyd (0.02 Mol). Die Mischung wird bei 35° Badtemperatur i. Vak. eingengt. Man erhält farblose Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol bei 65–68° schmelzen. Die Verbindung ist gut löslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Ausb. 2.5 g (85.5% d. Th.).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$  (148.2) Ber. C 48.63 H 8.16

Gef. C 49.30 H 7.37 akt. O 98.1% d. Th.

Mol.-Gew. 145, 147.4 (kryoskop. in Benzol)

#### *3.6-Bis-hydroperoxy-3.6-dimethyl-1.2-dioxan (VII)*

a) Zu 3.38 g *3.6-Dihydroxy-3.6-dimethyl-1.2-dioxan (V)* (0.023 Mol) gibt man tropfenweise 11.25 ccm Perhydrol, enthaltend 3.89 g Wasserstoffperoxyd (0.114 Mol). Man läßt bei Raumtemperatur stehen, bis sich die Kristalle gelöst haben. Die farblose klare Lösung wird 3–4 Stdn. bei 55° i. Vak. eingengt. Man erhält einen farblosen Sirup, aus dem sich beim Aufbewahren im Kühlschrank farblose, prismenförmige Kristalle vom Schmp. 129–130° abscheiden. Die Verbindung ist gut löslich in Wasser, Dioxan, Methanol, schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. In der Hitze und auf Schlag tritt heftige Explosion ein. Ausb. 600 mg (14.6% d. Th.).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (180.2) Ber. C 40.00 H 6.71

Gef. C 40.63 H 7.40 akt. O 95.9% d. Th.

Mol.-Gew. 184.7 (kryoskop. in Dioxan)

b) Zu 2.85 g Acetylaceton (0.025 Mol) gibt man tropfenweise unter Schütteln 16.4 g 31.1-proz. Perhydrol (0.15 Mol). Unter 12 Torr wird die Lösung langsam auf 55° Badtemperatur erwärmt und eingengt. Es verbleibt ein Sirup, der über Nacht kristallisiert. Der

Kolbeninhalt wird mit wenig Chloroform angefeuchtet, vorsichtig (!) mit einem Kunststoffspatel zerkleinert und auf Ton getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform schmilzt die sehr explosive Verbindung bei 127–128°. Ausb. 3.51 g (78% d. Th.). Akt. O 99.9%.

*Bis-[6-hydroxy-3,6-dimethyl-1,2-dioxanyl-(3)]-peroxyd (IX)*: Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte mit schlechter Ausbeute und nicht immer reproduzierbar. Da es sich bei ihr um ein Zwischenprodukt handelt, das leicht zu polymeren Peroxyden weiterreagieren kann, ist dieses Reaktionsverhalten verständlich. Wegen der Unsicherheit der Reproduzierbarkeit werden 2 Vorschriften gegeben:

a) Eine Mischung von 2.28 g *Acetylaceton* (0.02 Mol) und 2.8 g Perhydrol, enthaltend 0.965 g *Wasserstoffperoxyd* (0.028 Mol), wird 30 Min. bei Raumtemperatur belassen, sodann unter 12 Torr eingengt. Nach 2 Stdn. scheiden sich aus der Flüssigkeit farblose feine Nadeln von V ab, die sich beim Erwärmen der Mischung auf 40–50° wieder lösen. Nach längerem Aufbewahren im Kühlschrank trat keine Kristallisation ein. Beim Verrühren mit Wasser schied sich IX in farblosen Kristallen vom Schmp. 128–130° ab. Ausb. 250 mg (8.5% d. Th.).

b) 8.5 g *Acetylaceton* (0.074 Mol) werden mit 9.2 g Perhydrol, enthaltend 2.58 g *Wasserstoffperoxyd* (0.078 Mol), unter 0.2 Torr und Erhitzen auf 40–50° eingengt. Es verblieb ein Sirup, welcher nicht mehr wasserlöslich war. Nach mehrwöchigem Stehenlassen im Kühlschrank kristallisierte die farblose Verbindung IX aus, die mit Wasser versetzt, abgesaugt und aus Isopropylalkohol umkristallisiert wurde. Schmp. 138°. Ausb. 4.2 g (38% d. Th., bez. auf *Acetylaceton*).

$C_{12}H_{22}O_8$  (294.3) Ber. C 48.97 H 7.53

Gef. C 48.65 H 7.53 akt. O 98.2% d. Th.

Mol.-Gew. 294, 296.3, 298.7 (kryoskop. in Benzol)

*Polymere Peroxyde (VIII)*: Je nach Mengenverhältnissen und Versuchsbedingungen wurden verschieden hochmolekulare Peroxyde erhalten.

a) Eine Mischung von 2.28 g *Acetylaceton* (0.02 Mol) und 2.87 ccm Perhydrol, enthaltend 0.99 g *Wasserstoffperoxyd* (0.029 Mol), wird 3 Stdn. bei 50° Wasserbadtemperatur gehalten. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen und engt dann 5 Stdn. bei 70–80° i. Vak. ein. Man erhält ein glasklares, farbloses Harz, das an der Luft plastisch wird. Es explodiert beim Reiben oder Erhitzen. Schmp. 85° (Zers.). Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser, gut löslich in Benzol, Ausb. 2.8 g (96% d. Th.).

$(C_6H_{10}O_4)_n$  (146.1)<sub>n</sub> Ber. C 49.31 H 6.90

Gef. C 49.63 H 7.36 akt. O. 82% d. Th.

b) 8.55 g *Acetylaceton* (0.075 Mol) und 17.25 g 30-proz. *Wasserstoffperoxyd* (0.152 Mol) werden langsam zusammengegeben und 1/2 Stde. auf 60° erhitzt. Danach wird unter 12 Torr bei 30° Badtemperatur 3 Stdn. eingengt. Der viskose Rückstand wird in 40 ccm Eisessig gelöst und 1 1/2 Stdn. auf 80° (Badtemperatur) erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird mit Wasser versetzt. Es fällt eine farblose, amorphe Verbindung aus. Aus der Mutterlauge lassen sich nach dem Einengen i. Vak. und nochmaligem Erhitzen mit Eisessig weitere Mengen dieser Verbindung isolieren. Sie schmilzt unter vorherigem Sintern bei 139°. Ausb. 8.3 g (74% d. Th.).

$H[C_6H_{10}O_4]_4OH$  (602.6) Ber. C 47.84 H 7.03

Gef. C 48.21 H 7.46 akt. O 102% d. Th.

Mol.-Gew. 594, 617 (kryoskop. in Benzol)

Beim Versuch, eine zweite C,H-Mikroanalyse auszuführen, wurde das Verbrennungsrohr durch Explosion zertrümmert!