

ALFRED RIECHE, CHRISTIAN BISCHOFF und  
DIETRICH PRESCHER

Alkylperoxyde, XXXV<sup>1)</sup>

**Peroxyde des Triacetylmethans, „Triacetylmethanperoxyd“<sup>4)</sup>**

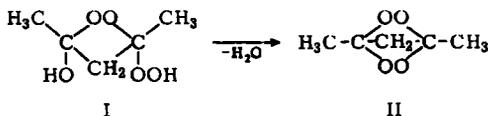
Aus dem Institut für Organische Chemie  
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 19. Mai 1964)

Triacetylmethan addiert 2 Moll. Wasserstoffperoxyd zu 4.6-Dihydroxy-1.4.6-trimethyl-2.3.7.8-tetraoxa-bicyclo[3.3.0]octan (III), dessen OH-Gruppen mittels Wasserstoffperoxyd stufenweise durch OOH-Gruppen ausgetauscht werden können unter Bildung der 4-Hydroxy-6-hydroperoxy- (IV) und der 4.6-Bis-hydroperoxy-Verbindung (V). Bei V sind die Hydroperoxygruppen acetylierbar (VI). Mittels Bleitetraacetat wird aus V das Trimethyl-hexaoxa-tricyclodecan VII („Triacetylmethanperoxyd“) gebildet. VII kann auch unter sehr energischen Reaktionsbedingungen aus Triacetylmethan und Wasserstoffperoxyd direkt dargestellt werden. Ein Dimerisierungsprodukt von IV wurde als Peroxyd VIII isoliert.

Bei unseren Untersuchungen über cyclische Peroxyde<sup>2)</sup> von Di-, Tri- und Tetraketonen setzten wir Acetylaceton<sup>3)</sup>, Acetonylaceton<sup>4)</sup>, 1.1.2.2-Tetraacetyl-äthan, 1.1.3.3-Tetraacetylpropan<sup>5)</sup> und Triacetylmethan mit Wasserstoffperoxyd um. Die Diketone addieren zunächst 1 Mol. Wasserstoffperoxyd, die OH-Gruppen des Addukts können stufenweise durch OOH-Gruppen ausgetauscht werden. Acetylaceton liefert Peroxyde des 1.2-Dioxolans, Acetonylaceton des 1.2-Dioxans. Während Tetraacetylpropan zwei Moll. Wasserstoffperoxyd unter Bildung eines kristallinen Peroxyds anlagert, gelang die Addition von Wasserstoffperoxyd an Tetraacetyläthan nicht. Hierüber wird später berichtet werden.

Bei Triketonen ist die Zahl der zu erwartenden Peroxyde größer als bei Diketonen, wobei auch die Bildung bi- und tricyclischer Peroxyde erwartet werden kann. Bei der Umsetzung von Triacetylmethan mit Wasserstoffperoxyd erhielten wir als erstes isolierbares und definiertes Peroxyd das kristalline 4.6-Dihydroxy-1.4.6-trimethyl-2.3.7.8-tetraoxa-bicyclo[3.3.0]octan (III), einen Bicyclus, bei dem zwei Dioxolanringe über



1) XXXIV. Mitteil.: A. RIECHE und M. SCHULZ, Chem. Ber. 97, 190 [1964].

2) CH. BISCHOFF, Monatsber. dtsh. Akad. Wiss. 6, 252 [1964].

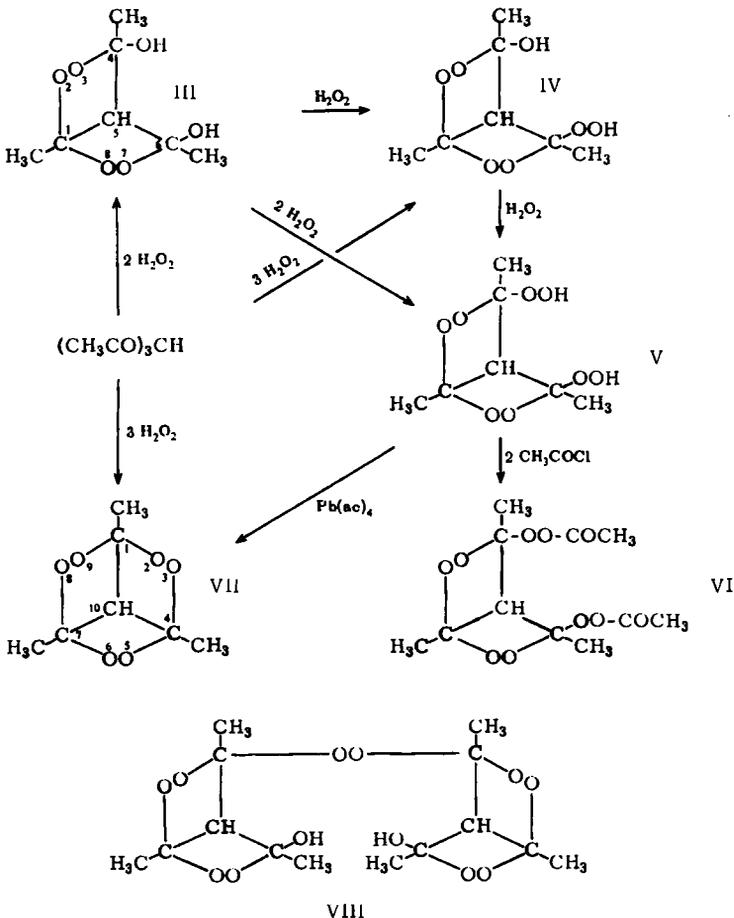
3) A. RIECHE und CH. BISCHOFF, Chem. Ber. 95, 77 [1962]; Angew. Chem. 73, 57 [1961].

4) A. RIECHE, CH. BISCHOFF und M. PULZ, Chem. Ber. 95, 2005 [1962].

5) A. RIECHE und CH. BISCHOFF, unveröffentlicht.

zwei gemeinsame Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind. Die Verknüpfung zweier Dioxolanringe über drei gemeinsame Kohlenstoffatome (II) war uns, ausgehend vom Acetylaceton, bereits früher gelungen<sup>3)</sup>.

Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen Triacetylmethan und Wasserstoffperoxyd wird kein kristallines 1:1-Addukt erhalten. Die Destillation der 1:1-Mischung im Feinvakuum ergab Triacetylmethan und Wasserstoffperoxyd; der dickflüssige Rückstand kristallisierte nach 10 Tagen. Die Kristalle wurden papierchromatographisch als Verbindung III identifiziert. Bei Umsetzung mit einem zweiten Mol. Wasserstoffperoxyd entsteht unter Wasseraustritt das stabile, kristalline bicyclische Peroxyd III. Einwirkung von weiterem Wasserstoffperoxyd auf Triacetylmethan führt unter stufenweisem Austausch der Hydroxyl- gegen Hydroperoxygruppen zu den Peroxyden IV und V. Dieser Austausch wurde papierchromatographisch verfolgt. Aus III und Wasserstoffperoxyd erhält man ebenfalls die beiden Peroxyde IV und V, wobei die Bildung von V über IV verläuft. Läßt man auf IV Wasserstoffperoxyd einwirken, so entsteht



nur ein einziges Peroxyd, wie erwartet Verbindung V. Die zwei Hydroperoxygruppen von V ließen sich durch Acetylierung zu einem wasserunlöslichen kristallinen Diacetylperoxyderivat (VI) nachweisen.

Die Betrachtung der sterischen Verhältnisse dieser bicyclischen Ringsysteme ließ die Bildung der tricyclischen Verbindung VII möglich erscheinen. Nach einigem Bemühen gelang dieser Ringschluß mittels Bleitetraacetat, allerdings in sehr kleiner Ausbeute.

Ringschlüsse bei Peroxyden verlaufen vielfach säurekatalysiert über Carbeniumionen<sup>6)</sup>. Während z. B. der Ringschluß unter Wasserabspaltung zu II bereits in Eisessig bei 80° nach 5–10 Min. stattfindet, müssen zur Darstellung von VII wesentlich drastischere Reaktionsbedingungen angewandt werden. Die direkte Bildung von VII gelingt durch Zugabe von 80-proz. Schwefelsäure zu einem Gemisch von Triacetylmethan und 40-proz. Wasserstoffperoxyd, wobei unter Selbsterwärmung bis zum Sieden des Ansatzes heftige Reaktion eintritt und die wasserunlösliche Verbindung VII ausfällt. Unterdrückt man den heftigen Reaktionsverlauf durch Kühlen, so wird VII nicht gebildet, sondern es entstehen die wasserlöslichen bicyclischen Peroxyde IV und V.

Der für ein Peroxyd ungewöhnlich hohe Zersetzungspunkt von 193° hat seine Ursache in dem regelmäßigen Bau der Verbindung VII. Die hochsymmetrische Struktur bedingt eine Annäherung der Molekülform an die Kugelgestalt und bestimmt zugleich, ähnlich wie beim Adamantan, die physikalischen und chemischen Eigenschaften\*). Der aktive Sauerstoff läßt sich nach der Methode von A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. GRÜNDEMANN<sup>7)</sup> jodometrisch vollständig erfassen. Auf Schlag explodiert die Verbindung.

Ein dimeres kristallines Peroxyd mit der wahrscheinlichen Struktur VIII konnte aus den Reaktionsprodukten der Umsetzung von Triacetylmethan mit Wasserstoffperoxyd ebenfalls isoliert werden.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Versuche wurden wegen der Explosivität der Verbindungen unter größter Vorsicht und unter Anwendung von Schutzmaßnahmen durchgeführt.

*4.6-Dihydroxy-1.4.6-trimethyl-2.3.7.8-tetraoxa-bicyclo[3.3.0]octan (III)*: Zu 5.0 g *Triacetylmethan* (35 mMol) gibt man tropfenweise 12.32 g *Perhydrol*, enthaltend 3.63 g *Wasserstoffperoxyd* (107 mMol). Die Mischung wird ca. 20 Min. geschüttelt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dann fügt man 3 ccm 17-proz. Schwefelsäure hinzu und schüttelt wieder bis zur vollständigen Lösung. Erwärmt sich das Gemisch, so wird mit Eiswasser gekühlt. Die Lösung wird zum Auskristallisieren auf ein Uhrglas gegossen. Nach 1 Tag ist die Verbindung in langen,

\*) *Anm. b. d. Korr.* (31. 7. 64): Das NMR-Spektrum des Triacetylmethanperoxyds VII besitzt zwei scharfe Signale bei  $\tau = 8.35$  und  $\tau = 5.98$  entsprechend der Intensität der beiden Protonenarten. Da nur zwei Singulets erhalten wurden, müssen die drei Ringe sterisch gleichartig miteinander verknüpft sein. Die Spektren wurden mit einem 60-MHz-Gerät der Fa. Japan Electron Optics Lab. aufgenommen.

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

7) *Chem. Ber.* 93, 2443 [1960].

derben Kristallen auskristallisiert, die auf Ton abgepreßt und aus Eisessig umkristallisiert werden. Schmp. 129–130°. Ausb. 1.2 g (18%). Die Verbindung reagiert nicht mit Bleitetraacetat.

$C_7H_{12}O_6$  (192.2) Ber. C 43.74 H 6.29  
 Gef. C 43.08 H 5.11 akt. O 100.1% d. Th.  
 Mol.-Gew. 184.5 (kryoskop. in Dioxan)

*Bis-[6-hydroxy-1.4.6-trimethyl-2.3.7.8-tetraoxa-bicyclo[3.3.0]octyl-(4)]-peroxyd (VIII)*: Die Mutterlauge der nach obiger Vorschrift hergestellten Verbindung III wird ausgeäthert, die äther. Phase abgetrennt und der Äther verdampft. Der zurückbleibende Sirup wird nach ca. 2½ Monaten im Kühlschrank feinkristallin. Das auskristallisierte Produkt wird auf Ton abgepreßt und mit Methanol gewaschen. Es schmilzt bei 146–147°. Die Verbindung reagiert nicht mit Bleitetraacetat. Ausb. 170 mg (1.7%).

$C_{14}H_{22}O_{12}$  (382.3) Ber. C 43.98 H 5.80  
 Gef. C 43.84 H 6.00 akt. O 98.6% d. Th.  
 Mol.-Gew. 381.1 (kryoskop. in Dioxan)

*4-Hydroxy-6-hydroperoxy-1.4.6-trimethyl-2.3.7.8-tetraoxa-bicyclo[3.3.0]octan (IV)*: Zu 5.0 g *Triacetylmethan* (35 mMol) gibt man tropfenweise 35.5 g *Perhydrol*, enthaltend 10.72 g *Wasserstoffperoxyd* (315 mMol), und schüttelt, bis nach ca. 10 Min. eine homogene Phase entstanden ist. Diese wird mit 25 ccm 17-proz. Schwefelsäure versetzt und zum Auskristallisieren auf ein Uhrglas gegossen. Nach 2 Tagen beginnen sich Kristalle abzuscheiden, die abgetrennt, auf Ton getrocknet und aus Chloroform umkristallisiert werden. Schmp. 120 bis 121°. Ausb. 2.82 g (38%). Die Verbindung reagiert mit Bleitetraacetat und ist gegen Schlag empfindlich.

$C_7H_{12}O_7$  (208.2) Ber. C 40.39 H 5.82 Gef. C 41.66 H 5.45 akt. O 97.3% d. Th.

*4.6-Bis-hydroperoxy-1.4.6-trimethyl-2.3.7.8-tetraoxa-bicyclo[3.3.0]octan (V)*

1. *Aus Triacetylmethan*: Nach Entfernen von IV aus der Reaktionslösung, hergestellt nach obiger Vorschrift, läßt man die Mutterlauge auf dem Uhrglas noch weiter eindunsten. Nach 1 Tag kristallisiert V aus, das auf Ton abgepreßt und aus Chloroform umkristallisiert wird. Schmp. 117°. Ausb. 0.79 g (10%). V reagiert mit Bleitetraacetat und ist gegen Schlag und Hitze sehr empfindlich.

$C_7H_{12}O_8$  (224.2) Ber. C 37.50 H 5.40 Gef. C 38.83 H 5.70 akt. O 99.2% d. Th.

2. *Aus Verbindung III*: 150 mg III werden in einem großen Überschuß *Perhydrol* gelöst und unter Eiskühlung mit 9 ccm 80-proz. *Schwefelsäure* versetzt. Auf dem Uhrglas kristallisieren 60 mg (34%) V aus, das im  $R_F$ -Wert mit der nach 1. hergestellten Verbindung übereinstimmt.

Bei der Umsetzung von 192 mg III (1 mMol) mit 380 mg *Perhydrol*, enthaltend 102 mg *Wasserstoffperoxyd* (3 mMol), und 7 ccm 17-proz. *Schwefelsäure* war die erhaltene Verbindung V mit IV und III verunreinigt. Dieser Nachweis erfolgte papierchromatographisch.

3. *Aus Verbindung IV*: 104 mg IV (0.5 mMol) werden in 6 ccm 17-proz. *Schwefelsäure* gelöst und mit 230 mg *Perhydrol*, enthaltend 70 mg *Wasserstoffperoxyd* (2 mMol), versetzt. Nach 1 Tag beginnen sich auf dem Uhrglas Kristalle von V abzuscheiden, von gleichem  $R_F$ -Wert, wie das nach 1. hergestellte Produkt. Ausb. 40 mg (36%).

*4.6-Bis-acetylperoxy-1.4.6-trimethyl-2.3.7.8-tetraoxa-bicyclo[3.3.0]octan (VI)*: 2.55 g V werden, mit 20 ccm einer 1.5 *m* Lösung von *Acetylchlorid* in Toluol und mit 4 ccm *Pyridin* gemischt, im 60°-Wasserbad 20 Min. erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit 50 ccm *Wasser* versetzt und mit 0.1 *n* NaOH gegen Phenolphthalein neutralisiert. Während der Neutralisation

scheiden sich farblose Kristalle ab, deren Menge durch Abdunsten der Toluolschicht in einer offenen Schale wesentlich erhöht wird. Aus Äthanol Schmp. 108°. Ausb. 0.4 g (11%). *V* reagiert nicht mit Bleitetraacetat und ist gegen Schlag und Hitze sehr empfindlich.

$C_{11}H_{16}O_{10}$  (308.2) Ber. C 42.86 H 5.24  
 Gef. C 43.00 H 4.92 akt. O 97.4% d. Th.  
 Mol.-Gew. 296 (kryoskop. in Dioxan)

*1.4.7-Trimethyl-2.3.5.6.8.9-hexaoxa-tricyclo[5.2.1.0<sup>4,10</sup>]decan (VII)*

1. Aus Triacetylmethan: 5.0 g Triacetylmethan (35 mMol) werden mit 37 g 40-proz. Wasserstoffperoxyd (0.4 Mol) unter Schütteln in Lösung gebracht. Dazu gibt man unter vorsichtigem Umschütteln 25 ccm 80-proz. Schwefelsäure. Auf den Reaktionskolben wird ein Rückflußkühler ohne Wasserkühlung gesetzt. Nach wenigen Min. erwärmt sich das Reaktionsgemisch und gerät ins Sieden. Die bei der Reaktion ausgefallenen wasserunlöslichen Kristalle werden nach Verdünnen mit Wasser abgesaugt. Aus Eisessig kristallisiert *VII* in farblosen Nadeln vom Schmp. 193° (Zers.). Ausb. 1.2 g (18%).

$C_7H_{10}O_6$  (190.2) Ber. C 44.21 H 5.30  
 Gef. C 44.64 H 5.30 akt. O 99.7, 100.1% d. Th.  
 Mol.-Gew. 183, 189 (kryoskop. in Dioxan)

2. Aus Verbindung *V*: Zu 20 g *V* (90 mMol), kalt gelöst in etwa 500 ccm Eisessig, fügt man die Lösung von 50 g Bleitetraacetat (110 mMol) in ca. 500 ccm Eisessig. Nach 48 Stdn. wird filtriert, i. Hochvak. zur Hälfte eingengt, mit 800 ccm Äther versetzt und mit wäßr. Natriumhydrogencarbonatlösung bis zur neutralen Reaktion der Ätherlösung ausgeschüttelt. Nach Filtration wird die Ätherlösung i. Wasserstrahlvak. zur Trockne eingengt. Nach Versetzen mit Wasser trocknet man die farblosen Nadeln auf Ton. Roh-Schmp. 185° (Zers.). Ausb. 0.1 g (0.6%). Die nach 1. und 2. hergestellten Verbindungen waren papierchromatographisch identisch.

Die Peroxydbestimmungen wurden nach I. c.<sup>7)</sup>, die papierchromatographischen Untersuchungen nach A. RIECHE und M. SCHULZ<sup>8)</sup> durchgeführt.

<sup>8)</sup> Angew. Chem. 70, 694 [1958].