

Manfred Schulz, Klaus Kirschke<sup>1)</sup> und Ernst Höhne

Halogenalkylhydroperoxide, III<sup>2)</sup>

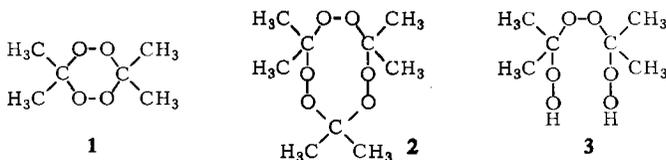
## Ketonperoxide aus 1.3-Dihalogen-aceton und Wasserstoffperoxid. Kristallstruktur des „dimeren 1.3-Dibrom-acetonperoxids“

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

(Eingegangen am 13. Januar 1967)

1.3-Dichlor- (5) und 1.3-Dibrom-aceton (6) wurden mit Wasserstoffperoxid zu den entsprechenden Bis-hydroperoxy-dialkylperoxiden 7 und 8 umgesetzt, von denen entsprechende Acetylderivate erhalten werden konnten. Mit Blei(IV)-acetat cyclisieren 7 und 8 zu den halogensubstituierten 1.2.4.5-Tetroxanen 11 und 12. Mit Ketonen in Gegenwart von Phosphor(V)-oxid entstehen aus 7 und 8 Neunringperoxide. Durch Röntgenstrukturanalyse wurde die Kristallstruktur des Sechsringperoxids 12 ermittelt.

Durch Umsetzung von Aceton mit Wasserstoffperoxid wurden bisher drei definierte kristalline „Acetonperoxide“ 1 bis 3 erhalten.



Das „dimere Acetonperoxid“ (1) bildet sich aus Aceton und Caroscher Säure<sup>3)</sup>, das „trimere Acetonperoxid“ (2) aus Aceton und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Mineralsäure<sup>4–6)</sup>. Erfolgt die Umsetzung von Aceton mit Wasserstoffperoxid unter peinlichem Ausschluß von Mineralsäure, entsteht die Bis-hydroperoxy-Verbindung 3<sup>7)</sup>.

Uns interessierte, wie sich ein 1.3-dihalogen-substituiertes Aceton gegenüber Wasserstoffperoxid verhalten würde. Der –I-Substituent sollte die ersten Additionsprodukte stabilisieren, die Bildung cyclischer Peroxide vom Typ 1 und 2 jedoch erschweren.

1) Dissertat. K. Kirschke, Humboldt-Univ., Berlin 1966.

2) II. Mittel.: M. Schulz, A. Rieche und K. Kirschke, Chem. Ber. 100, 370 (1967).

3) A. Baeyer und V. Villiger, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 3625 (1899); 33, 2479 (1900).

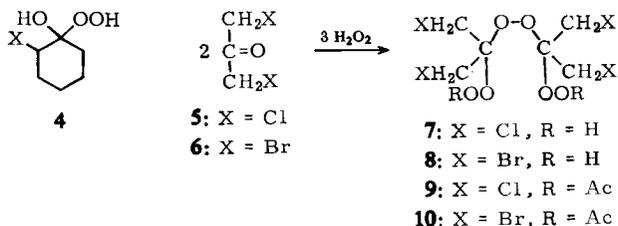
4) R. Wolffenstein, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 2265 (1895).

5) A. Rieche und K. Koch, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1016 (1942).

6) R. Criegee, W. Schnorrenberg und J. Becke, Liebigs Ann. Chem. 565, 7 (1949).

7) R. Criegee und K. Metz, Chem. Ber. 89, 1714 (1956).

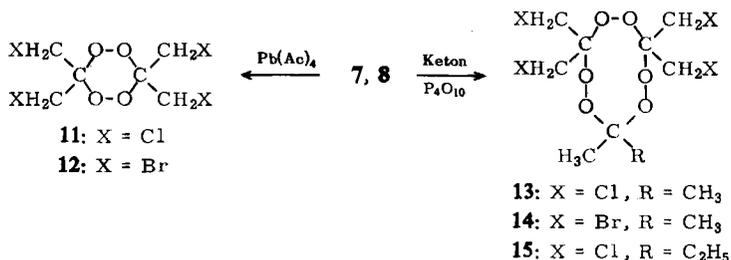
Tatsächlich konnten *Kharasch* und *Sosnovsky*<sup>8)</sup> aus  $\alpha$ -Halogen-cyclohexanon und wäßriger Wasserstoffperoxidlösung relativ stabile  $\alpha$ -Hydroxy-alkylhydroperoxide (**4**) erhalten. Die Bildung von **4** erfolgt jedoch unter Ausschluß von Mineralsäure. Unter diesen Bedingungen reagieren weder 1.3-Dichlor- (**5**) noch 1.3-Dibrom-aceton (**6**) mit Wasserstoffperoxid. Mit 84-proz. Wasserstoffperoxid in Gegenwart von 70-proz. Schwefelsäure jedoch entstehen die Bis-hydroperoxy-dialkylperoxide **7** und **8** in recht guten Ausbeuten<sup>9)</sup>.



Die für Aceton charakteristische Reaktion mit Wasserstoffperoxid zum „dimeren“ (**1**) und „trimeren Acetonperoxid“ (**2**) konnte bei den halogensubstituierten Acetonen nicht beobachtet werden.

Die Bis-hydroperoxy-dialkylperoxide **7** und **8** lassen sich mit Acetanhydrid zu **9** und **10** acetylieren, die im Gegensatz zu **7** und **8** hochexplosiv sind und sich heftig durch Schlag, Reiben oder Erhitzen zersetzen.

Mit Blei(IV)-acetat reagieren **7** und **8** unter heftiger Gasentwicklung. Wird nach *Criegee*, *Schnorrenberg* und *Becke*<sup>6)</sup> mit Blei(IV)-acetat in Eisessig gearbeitet, tritt Cyclisierung zu den halogensubstituierten 1.2.4.5-Tetroxanen **11** und **12** ein.



Die Umsetzung von **5** und **6** mit Caroscher Säure führt aber nicht zu den Sechserperoxiden **11** und **12**, darin liegt ein weiterer Unterschied zum Aceton<sup>3)</sup>.

Werden **7** und **8** mit Ketonen in Gegenwart von P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> als Kondensationsmittel umgesetzt, gelingt der Ringschluß zu Neunringperoxiden. Mit Aceton entstehen **13**

<sup>8)</sup> M. S. *Kharasch* und G. *Sosnovsky*, J. org. Chemistry **23**, 1322 (1958).

<sup>9)</sup> Bei der Umsetzung von **5** mit Wasserstoffperoxid konnte bei einigen Ansätzen die Bildung einer kristallinen Zwischenstufe, vermutlich  $\beta$ , $\beta'$ -Dichlor- $\alpha$ -hydroxy-isopropyl-hydroperoxid beobachtet werden. Dessen Umwandlung zu **7** und der dabei eintretende stufenweise Austausch der Hydroxylgruppen gegen Hydroperoxidgruppen konnte dünn-schichtchromatographisch verfolgt werden.

und **14**<sup>10)</sup>, mit Methyläthylketon **15**. Bei Reiben und auf Schlag zersetzen sich **13** bis **15** unter Explosion.

Die NMR-Spektren von **11**, **12**, **13** und **14** stehen mit den angegebenen Formeln in Übereinstimmung<sup>11)</sup>. Die Spektren von **11** und **12** besitzen bei Raumtemperatur in  $\text{CDCl}_3$  ein Singulett. Bei tiefen Temperaturen beobachtet man bei beiden Verbindungen eine Aufspaltung zu zwei Singulett, für **11** zentriert um  $\tau = 5.95$  ( $\Delta\nu = 33.0$  Hz) und für **12** um  $\tau = 6.07$  ( $\Delta\nu = 34.8$  Hz). Dies deutet auf das Vorliegen von Sesselstrukturen hin. Für **11** liegt die Koaleszenz-Temperatur bei  $-23^\circ$ , für **12** bei  $-18^\circ$ . Die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  berechnet sich für **11** zu 12.4 kcal/Mol und für **12** zu 12.6 kcal/Mol.

Für das „dimere Acetonperoxid“ (**1**) wurde von Murray, Story und Kaplan<sup>12)</sup> eine Koaleszenz-Temperatur von  $29^\circ$  gefunden,  $\Delta G^\ddagger$  beträgt hier 15.4 kcal/Mol.

Die NMR-Spektren der Neunringperoxide **13** und **14** besitzen bei Raumtemperatur in  $\text{CCl}_4$  für die Methylprotonen ein Singulett bei  $\tau = 8.53$ . Die beiden Methylenprotonen der Halogenmethylgruppen bilden ein AB-System mit je einem Dublett, für **13** zentriert um  $\tau = 6.16$  und 6.28 mit  $J_{AB} = 12$  Hz, für **14** zentriert um  $\tau = 6.27$  und 6.37 mit  $J_{AB} = 12$  Hz<sup>13)</sup>.

### Die Kristallstruktur des 3.3.6.6-Tetrakis-brommethyl-1.2.4.5-tetroxans (**12**)

(bearbeitet von E. Höhne unter Mitarbeit von I. Seidel<sup>14)</sup>)

Durch Röntgenstrukturanalyse sollte die räumliche Konfiguration des 1.2.4.5-Tetroxan-Moleküls mit Valenzabständen und -winkeln bestimmt werden. Da sich die Halogenatome relativ leicht lokalisieren lassen, eignete sich für diese Untersuchung besonders das bromsubstituierte Peroxid **12**.

Von Einkristallen von **12** wurden mit Cu-Röntgenstrahlung Schwenk- und Weißberg-Aufnahmen der h0l-, h1l- und 0kl-Reflexe hergestellt. Aus der Symmetrie der Reflexintensitäten und den systematischen Auslöschungen ließ sich die monokline Raumgruppe  $P2_1/n$  ermitteln. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 10.53$  Å;  $b = 5.38$  Å;  $c = 10.65$  Å und  $\beta = 98^\circ$ . In der Elementarzelle befinden sich 2 Moleküle. Die berechnete Röntgendichte der Substanz beträgt  $\rho_{R\ddot{o}} = 2.57$  g · cm<sup>-3</sup> ( $\rho_{Pyg} = 2.45$  g · cm<sup>-3</sup>). Die beobachteten Intensitäten wurden mit Polarisations- und Lorentz-Faktor korrigiert. Absorptions- und Extinktionseinflüsse wurden nicht berücksichtigt.

<sup>10)</sup> Die Röntgenstrukturanalyse der Substanzen **13** und **14** wird z. Z. von E. Höhne, Berlin-Adlershof, bearbeitet. **14** besitzt monokline Kristallsymmetrie, Raumgruppe:  $C2/c$ ; Gitterkonstanten der Elementarzelle:  $a = 15.8$  Å,  $b = 13.1$  Å,  $c = 9.12$  Å;  $\beta = 110^\circ$ .

<sup>11)</sup> Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Paulsen, Chemisches Staatsinstitut, Organisch-Chemisches Institut, Hamburg, und Herrn Dr. E. Gründemann, Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, danken wir für die Aufnahmen und Diskussionen der NMR-Spektren.

<sup>12)</sup> R. W. Murray, P. R. Story und M. L. Kaplan, J. Amer. chem. Soc. **88**, 526 (1966).

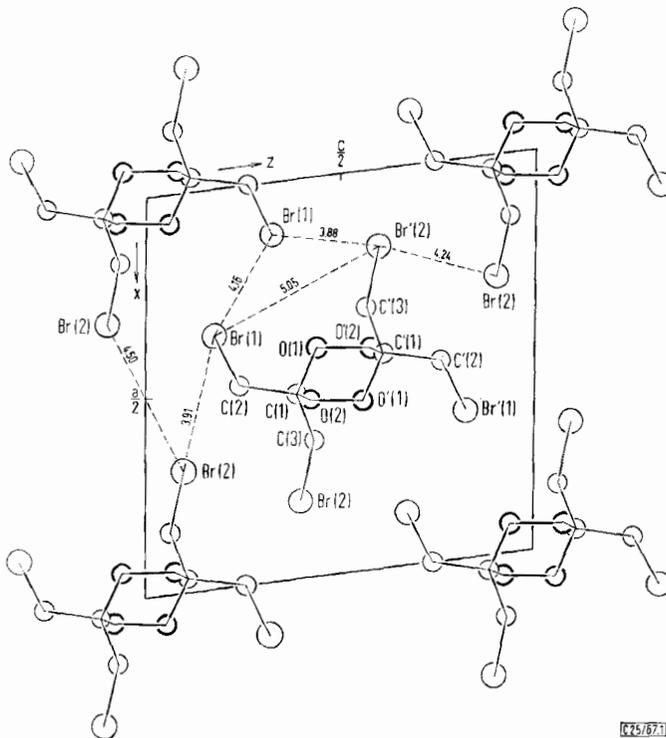
<sup>13)</sup> Ob das Auftreten des AB-Systems auf einer behinderten Rotation der Halogenmethylgruppe (s. F. Kaplan und D. Weisleder, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4103 (1966)) oder auf der Asymmetrie des Moleküls beruht, konnte nicht untersucht werden.

<sup>14)</sup> Institut für Strukturformforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof.

Aus der vorliegenden Raumgruppe und  $Z = 2$  ergibt sich, daß das einzelne Molekül ein Symmetriezentrum besitzen muß, das gleichzeitig Symmetriezentrum der ganzen Struktur ist. Daraus folgt, daß **12** in der Sesselform vorliegt. Diese wurde auch von Groth<sup>15)</sup> für das dimere Cyclohexanon- und das dimere Cycloheptanonperoxid durch zweidimensionale Fourier-Synthesen ermittelt.

Aus den beiden Patterson-Projektionen  $P(u, w)$  und  $P(v, w)$  wurden zunächst die beiden symmetrieunabhängigen Bromatome räumlich lokalisiert. Nach der Methode der „heavy-atom-technique“ und nach der Methode der linearen Strukturgleichungssysteme<sup>16,17)</sup> konnten schließlich auch alle übrigen Atome (außer H-Atome) lokalisiert werden. Mittels normaler Elektronendichteprojektionen  $\rho(x, z)$  und  $\rho(y, z)$  sowie 1. verallgemeinerter Elektronendichteprojektionen  $\rho_1(x, z)$  und anschließend ausgeführter Differenz-Elektronendichteprojektionen wurden alle räumlichen Atomkoordinaten verfeinert.

Abbild. 1 zeigt die Struktur von **12** auf die  $x, z$ -Ebene, Abbild. 2 die Struktur von **12** auf die  $y, z$ -Ebene projiziert.



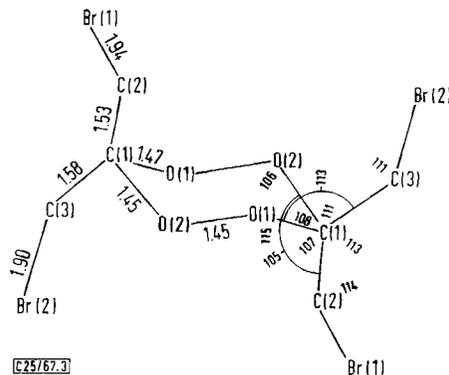
Abbild. 1. Projektion der Struktur des 3.3.6.6-Tetrakis-brommethyl-1.2.4.5-tetroxans (**12**) auf die  $x, z$ -Ebene

15) P. Groth, Acta chem. scand. **18**, 1301, 1801 (1964).

16) L. Kutschabsky, Mber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin **7**, 95 (1965).

17) L. Kutschabsky und E. Höhne, Acta crystallogr. [Copenhagen] **19**, 747 (1965).





Abbild. 3. Prinzipiskez des 3.3.6.6-Tetrakis-brommethyl-1.2.4.5-tetroxans (12)

Die beiden Valenzabstände C(1)—O(1) und C(1)—O(2) sind aus Symmetriegründen verschieden (1.47 bzw. 1.45 Å). Ebenso sind die beiden Valenzwinkel C(1)—O(2)—O(1) und C(1)—O(1)—O(2) verschieden (106 bzw. 115°)<sup>18)</sup>.

Die ermittelten O—O-Abstände in **12** (1.45 Å) entsprechen den Sauerstoffabständen in offenkettigen Peroxiden, wie in Wasserstoffperoxid<sup>19)</sup> (gasförmig  $1.47 \pm 0.02$  Å) oder in Diacylperoxiden<sup>20–22)</sup> (1.44 bis 1.47 Å). Der gefundene  $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}$ -Dihedralwinkel beträgt in **12** 60.2°. Dieser Wert liegt zwischen den Werten beim cyclischen Phthaloylperoxid<sup>23)</sup> (38.1°) und bei offenkettigen Peroxiden<sup>22,24)</sup> (100–146°). Die starke Verkleinerung des Dihedralwinkels im cyclischen Phthaloylperoxid wird offensichtlich durch den ankondensierten Benzolring bewirkt.

Alle Rechenarbeiten wurden auf dem Rechenautomaten ZRA 1 durchgeführt. Es wurden Programme verwendet, die von den Mitarbeitern des Instituts für Strukturforschung der DAdW zu Berlin, Ch. Krause, G. Weise, G. Kretschmer und K. H. Denner, aufgestellt wurden.

Frau Prof. Dr. K. Dornberger-Schiff und Herrn Prof. Dr. A. Rieche danken wir für das Interesse an dieser Untersuchung.

- 18) Die angegebenen Fehlergrenzen erlauben noch nicht, diese Unterschiede in den Valenzabständen und -winkeln zu diskutieren. In bromsubstituierten Verbindungen (wie in **12**) werden die Lagen der leichten Atome (O, C, H) unter dem hier benutzten experimentellen Aufwand nur innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen genau. Auf Grund der vorliegenden Resultate werden von dem einen von uns (E. H.) mit dem unsubstituierten 1.2.4.5-Tetroxan genauere Untersuchungen angestellt.
- 19) W. S. Schumb, C. N. Satterfield und R. L. Wentworth in „Hydrogen Peroxide“, Reinhold Publishing Corporation, New York 1955.
- 20) L. S. Silbert, L. P. Witnauer, D. Swern und C. Rieciuti, Abstracts of the 134<sup>th</sup> Meeting of the American Chemical Society, Chicago, Illinois, Sept. 1958, S. 32.
- 21) V. Kasatochkin, S. Perlina und K. Ablesova, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **47**, 37 (1945), C. A. **40**, 4044 (1946).
- 22) M. Sox, P. Beurkens und S. Chu, Acta crystallogr. [Copenhagen] **18**, 252 (1965).
- 23) F. D. Greene, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1503 (1959).
- 24) M. T. Rogers und T. W. Campbell, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4742 (1952).

## Beschreibung der Versuche

*Bis-[\beta,\beta'-dichlor-\alpha-hydroperoxy-isopropyl]-peroxid (7)*: Zu 4.0 g 1.3-Dichlor-aceton (5) und 15 ccm 70-proz. Schwefelsäure wurden bei 15–20° 10 ccm 84-proz. wäflr. Wasserstoffperoxid getropft. Dabei ging 5 in Lösung. Es wurde dann 5 Stdn. unter Eiskühlung gerührt. Bei einigen Ansätzen erfolgte sofort, bei den meisten aber erst nach mehrstdg. Stehenlassen Abscheidung farbloser Kristalle. Nach 10 Tagen (Raumtemp.) verdünnte man mit Wasser, saugte die Kristalle ab und erwärmte mit 10 ccm 70-proz. Schwefelsäure und 5 ccm 84-proz. Wasserstoffperoxid unter Rühren 5 Stdn. auf 50°. Dann wurde wieder mit Wasser verdünnt, die Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausb. 3.4 g (67%), Schmp. 112–114° (Zers.).

$C_6H_{10}Cl_4O_6$  (320.0) Ber. Cl 44.33 Gef. Cl 45.15  
akt. Sauerstoff + Chlor 100% (jodometr.)

*Bis-[\beta,\beta'-dibrom-\alpha-hydroperoxy-isopropyl]-peroxid (8)*: Zu 5.0 g 1.3-Dibrom-aceton (6) und 15 ccm 70-proz. Schwefelsäure wurden unter Rühren bei 15–20° 10 ccm 84-proz. Wasserstoffperoxid-Lösung getropft, 1 Tag unter Eiskühlung gerührt und ca. 10 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Dann wurde mit Wasser verdünnt, die Kristalle wurden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Rohschmp. 70–90° (Zers.). Papierchromatographisch (Laufmittel: Essigester/Dioxan/Wasser (2.0:4.5:4.6); partiell acetyliertes Papier 2043b der Fa. Schleicher & Schüll, Dassel)<sup>25</sup>) konnte nachgewiesen werden, daß ein Gemisch aus zwei Hydroperoxiden vorlag. Das Gemisch wurde mit 10 ccm 70-proz. Schwefelsäure und 5 ccm 84-proz. Wasserstoffperoxid unter Rühren 8 Stdn. auf 50° erwärmt. Dann verdünnte man mit Wasser, saugte die Kristalle ab, wusch mit Wasser und trocknete auf Ton. Ausb. 5.6 g (98%), Schmp. 129° (Zers.).

$C_6H_{10}Br_4O_6$  (497.8) Ber. Br 64.21 Gef. Br 63.16  
akt. Sauerstoff + Brom 100% (jodometr.)  
Mol.-Gew. 463 (kryoskop. in Dioxan)

*Bis-[\beta,\beta'-dichlor-\alpha-acetylperoxy-isopropyl]-peroxid(9)*: 1.00 g 7 in 15 ccm Acetanhydrid wurde 1 Stde. auf 50° erwärmt. 10 ccm Acetanhydrid wurden dann i. Wasserstrahlvak. (Bad nicht über 50°) abdestilliert. Das beim Abkühlen kristallisierte Peroxid wurde über festem NaOH getrocknet. Ausb. 850 mg (67%), Schmp. 134° (Zers.). 9 explodiert auf Schlag und beim Kratzen.

$C_{10}H_{14}Cl_4O_8$  (404.1) Ber. Cl 35.10 Gef. Cl 36.63  
akt. Sauerstoff + Chlor 100% (jodometr.)  
Mol.-Gew. 379 (kryoskop. in Dioxan)

*Bis-[\beta,\beta'-dibrom-\alpha-acetylperoxy-isopropyl]-peroxid (10)*: 500 mg 8 wurden in 10 ccm Acetanhydrid 1 Stde. auf 50° erhitzt. Dann wurde i. Vak. auf weniger als die Hälfte eingengt. Beim 24stdg. Stehenlassen im Kühlschrank schieden sich Kristalle ab. Aus Acetanhydrid nach Trocknen über festem NaOH Ausb. 450 mg (86%), Schmp. 141–143°. Vorsicht, 10 explodiert beim Kratzen, auf Schlag und beim Erhitzen!

$C_{10}H_{14}Br_4O_8$  (581.9) Ber. Br 54.94 Gef. Br 53.57  
akt. Sauerstoff + Brom 97% (jodometr.)  
Mol.-Gew. 518 (kryoskop. in Dioxan)

3.3.6.6-Tetrakis-chlormethyl-1.2.4.5-tetroxan (11): Zu 1.00 g 7 in 50 ccm Eisessig wurden 2.5 g Blei(IV)-acetat gegeben. Nach 1/2stdg. Stehenlassen unter mehrmaligem Schütteln

<sup>25</sup>) A. Rieche und M. Schulz, Angew. Chem. 70, 602 (1958).

wurde mit 400 ccm Wasser versetzt, der flockige Niederschlag abfiltriert und vom Filter in Äther aufgenommen. Nach Abdampfen des Äthers wurde aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 150 mg (18%), Schmp. 80–82°.

$C_6H_8Cl_4O_4$  (286.0) Ber. Cl 49.00 Gef. Cl 50.48  
akt. Sauerstoff + Chlor 100% (jodometr.)  
Mol.-Gew. 263 (kryoskop. in Benzol)

*3.3.6.6-Tetrakis-brommethyl-1.2.4.5-tetroxan* (**12**): 7.0 g **8** wurden in 100 ccm Eisessig mit 6.2 g *Bleitetraacetat* versetzt. Nach 12stdg. Stehenlassen unter anfangs mehrmaligem Umschütteln wurden 400 ccm Wasser hinzugefügt und die sich abscheidenden Kristalle abfiltriert, vom Filter in Äther aufgenommen und nach Abziehen des Äthers aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.4 g (21%), Schmp. 104–105°.

$C_6H_8Br_4O_4$  (463.8) Ber. Br 68.92 Gef. Br 69.11  
akt. Sauerstoff + Brom 97% (jodometr.)  
Mol.-Gew. 451 (kryoskop. in Benzol)

*9.9-Dimethyl-3.3.6.6-tetrakis-chlormethyl-1.2.4.5.7.8-hexoxonan* (**13**): 100 mg **7** wurden in 5 ccm absol. *Aceton* gelöst und mit ca. 500 mg  $P_4O_{10}$  15 Min. geschüttelt. Die Lösung färbte sich dabei gelb bis braun. Dann wurde filtriert und das Aceton i. Vak. abgezogen. Der kristalline Rückstand kam aus Äthanol/Wasser mit Schmp. 138–140°, Ausb. 40 mg (35%). **13** explodiert auf Schlag und beim Reiben.

$C_9H_{14}Cl_4O_6$  (360.0) Ber. Cl 39.39 Gef. Cl 39.28

*9.9-Dimethyl-3.3.6.6-tetrakis-brommethyl-1.2.4.5.7.8-hexoxonan* (**14**): 1.00 g **8** in 40 ccm absol. *Aceton* wurde mit 3 g  $P_4O_{10}$  20 Min. geschüttelt. Vom  $P_4O_{10}$  wurde abfiltriert und das Aceton i. Vak. abgezogen. Aus Äthanol/Wasser Ausb. 450 mg (42%), Schmp. 159–162°, Zers. erst oberhalb 200° unter Braunfärbung. **14** explodiert auf Schlag und beim Reiben.

$C_9H_{14}Br_4O_6$  (537.9) Ber. Br 59.43 Gef. Br 59.36  
Mol.-Gew. 509 (kryoskop. in Dioxan)  
Der Peroxidsauerstoff ließ sich jodometr. nur zu 38% erfassen.

*9-Methyl-3.3.6.6-tetrakis-chlormethyl-9-äthyl-1.2.4.5.7.8-hexoxonan* (**15**): 250 mg **7** in 10 ccm *Methyläthylketon* wurden 20 Min. mit ca. 1 g  $P_4O_{10}$  geschüttelt. Nach Filtrieren wurde das Methyläthylketon i. Vak. bei 30° Badtemp. abgezogen, der ölige Rückstand in heißem Äthanol gelöst und mit Wasser gefällt. Nach mehrtägigem Aufbewahren im Kühlschrank 100 mg (34%) **15**, Schmp. 68–70°. **15** explodiert auf Schlag und beim Reiben.

$C_{10}H_{16}Cl_4O_6$  (374.1) Ber. Cl 37.92 Gef. Cl 37.33

[25/67]