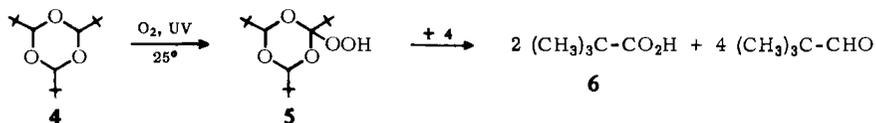




Einen ähnlichen Verlauf nimmt die Peroxygenierung von 2.4.6-Triäthyl-1.3.5-trioxan. Unter obigen Bedingungen wurde bis zu einem Peroxidgehalt von 5.9% (bez. auf Monohydroperoxid) umgesetzt. Nach destillativer Anreicherung i. Hochvak. und alkalischer Extraktion wurde 68-proz. 2-Hydroperoxy-2.4.6-triäthyl-1.3.5-trioxan erhalten. Beim Versuch, im Dünnschichtverdampfer bei 60°/10<sup>-4</sup> Torr weiter anzureichern, trat unter Wasserstoffperoxid-Abspaltung teilweise Dimerisierung ein. Restliches Hydroperoxid wurde alkalisch extrahiert. Der Rückstand war Bis-[2.4.6-triäthyl-1.3.5-trioxanyl-(2)]-peroxid (farbloses Öl, Peroxidgehalt 94%).

Nach der sauren Hydrolyse wurden 96% der berechneten Menge an Propionsäure bestimmt. Im IR-Spektrum traten bei 810 und 835/cm schwache Valenzschwingungsbanden der Peroxidsauerstoffe auf.

2.4.6-Tri-tert.-butyl-1.3.5-trioxan (**4**) reagiert wesentlich leichter mit molekularem Sauerstoff als **1** und die entsprechende Triäthylverbindung. Das kristallisierte Ausgangsprodukt **4** wurde in Benzol oder unsymmetrischem Trifluortrichloräthan bei UV-Bestrahlung und 25° unter Sauerstoff geschüttelt. Innerhalb von 5 Stdn. wurde ein Umsatz von 29.2% erzielt, der Peroxidgehalt betrug nur 5.1% (bez. auf Monohydroperoxid). Dünnschichtchromatographisch<sup>1)</sup> wurde die Bildung eines Peroxids nachgewiesen, welches alkalisch extrahierbar ist. Aus diesen Ergebnissen und in Analogie zu den bisherigen Untersuchungen ergibt sich, daß primär 2-Hydroperoxy-2.4.6-tri-tert.-butyl-1.3.5-trioxan (**5**) entstanden ist. Einziges Sekundärprodukt ist Trimethylessigsäure (**6**) neben freiem Trimethylacetaldehyd. Aus der quantitativen Bestimmung folgt, daß pro Mol umgesetzten Sauerstoff zwei Mol Trimethylessigsäure entstanden sind.



Peroxygenierung von **4** bei 85° im Sauerstoffstrom und unter UV-Bestrahlung mit einer Tauchlampe ergab große Mengen Kohlendioxid. Im Rückstand wurde Trimethylessigsäure gefunden. Bei -78° konnten Isobutan und zwei weitere gaschromatographisch nachweisbare, noch nicht identifizierte Substanzen kondensiert werden.

## Beschreibung der Versuche

**2-Hydroperoxy-2.4.6-trimethyl-1.3.5-trioxan (2):** 750 g 2.4.6-Trimethyl-1.3.5-trioxan (**1**) (5.68 Mol) wurden bei 30° in einem Dreihalskolben im Sauerstoff-Strom (5 l/Stde.) unter UV-Bestrahlung gerührt. Nach 30 Stdn. betrug der Peroxidgehalt 3% (bez. auf Monohydroperoxid). Unumgesetztes **1** wurde bei 25°/12 Torr abdestilliert. Der Rückstand enthielt 48% Hydroperoxid; er wurde in 50 ccm Äther aufgenommen und mit 250 ccm 2*n* NaOH in 10-ccm-Portionen bei 0 bis -5° extrahiert. Die gesammelten gekühlten Extrakte wurden mit 20 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach Zusatz von 250 ccm gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung wurde das Hydroperoxid mit 500 ccm Äther in kleinen Portionen reextrahiert und die äther. Lösung mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Äthers i. Vak. hinterblieben 6.3 g farbloses Öl. Gehalt<sup>1)</sup> an Hydroperoxid 88%. Saure Hydrolyse: Essigsäure 92.5%, Acetaldehyd 94.8%.

*Bis-[2.4.6-trimethyl-1.3.5-trioxanyl-(2)]-peroxid (3)*: 2 g wurden bei  $10^{-2}$  Torr auf  $30-35^{\circ}$  erwärmt. Das Produkt kristallisierte nach einiger Zeit. Aus äther. Lösung wurden Wasserstoffperoxid und restliches **2** alkalisch extrahiert, die äther. Phase mit  $K_2CO_3$  getrocknet, Äther abgesaugt und der kristalline Rückstand einmal aus Äthanol umkristallisiert, Schmp.  $126-127^{\circ}$ . Gehalt an Peroxid: 99.5%. Saure Hydrolyse: Essigsäure 96.8%, Acetaldehyd 94.8%.

$C_{12}H_{22}O_8$  (294.3) Ber. C 48.97 H 7.54

Gef. C 49.18 H 7.30 Mol.-Gew. 307 (kryoskop. i. Benzol)

*Bis-[2.4.6-triäthyl-1.3.5-trioxanyl-(2)]-peroxid*: 500 g (2.87 mMol) *2.4.6-Triäthyl-1.3.5-trioxan*<sup>2)</sup> wurden in einem Dreihalskolben bei  $30^{\circ}$  im *Sauerstoff*-Strom (5 l/Stde.) unter UV-Bestrahlung mit einer Tauchlampe gerührt. Nach 8 Stdn. betrug der Peroxidgehalt 5.9% (bez. auf Monohydroperoxid). Zweimalige Anreicherung im Dünnschichtverdampfer ( $10^{-4}$  Torr,  $30^{\circ}$ ) ergab 15 g Rückstand. Gehalt an Hydroperoxid: 31.2%. Durch alkalische Extraktion kann man daraus 66.5-proz. Monohydroperoxid erhalten.

Erneute Destillation des 31.2-proz. Hydroperoxids im Dünnschichtverdampfer bei  $60^{\circ}/10^{-4}$  Torr führte zur Bildung von dimerem Peroxid im Rückstand. Aus äther. Lösung wurde restliches Peroxid alkalisch extrahiert und die äther. Phase mit  $K_2CO_3$  getrocknet. Nach Entfernen des Äthers i. Vak. hinterblieben 3.1 g farbloses Öl. Gehalt an Peroxid: 94.0%. Saure Hydrolyse: Propionsäure 96.0%.

*Peroxygenierung von 2.4.6-Tert.-butyl-1.3.5-trioxan (4)*: 5.0 g (19.3 mMol) **4**<sup>3,4)</sup> in 6 ccm 1.1.2-Trifluor-1.2.2-trichlor-äthan wurden bei  $27^{\circ}$  in einer temperierbaren Quarz-Schüttelente unter reinem *Sauerstoff* und UV-Bestrahlung geschüttelt. Nach 5 Stdn. waren 140 ccm *Sauerstoff* aufgenommen (29.2% Umsatz). Hydroperoxidgehalt ber. 31.5%, gef. 5.1%.

*Quantitative Bestimmung der Trimethylessigsäure*: Das Peroxygenat wurde mit einem Überschuß an äther. *Diazomethan*-Lösung versetzt, der gebildete *Trimethylessigsäure-methylester* mit 0.5*n* KOH verseift und überschüss. KOH zurücktitriert. Legt man die Bildung von 2 Mol Trimethylessigsäure pro Mol *Sauerstoff*verbrauch zugrunde, so wurden 90.5% *Trimethylessigsäure* bestimmt.

*Hydrolyse der peroxidischen Verbindungen: Säurebestimmung*: 125 mg Substanz wurden in 5 ccm Benzol gelöst und mit 10 ccm *n*  $H_2SO_4$  2 Stdn. geschüttelt. Die Säurebestimmung erfolgte titrimetrisch mit *n*/10 NaOH.

*Aldehydbestimmung*: 20 mg Substanz wurden mit 25 ccm salzsaurer wäbr. *2.4-Dinitrophenylhydrazin*-Lösung in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 24 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt. Das *2.4-Dinitrophenylhydrazon* wurde gravimetrisch bestimmt.

2) R. Dworzak und W. Prodingler, Mh. Chem. **50**, 467 (1928).

3) Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 524 (1932).

4) S. Daniloff und E. Venus-Danilova, Chem. Ber. **59**, 381 (1926).