

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

93. Jahrg. Nr. 11

S. 2443–2754

ALFRED RIECHE, ERNST SCHMITZ und EGON GRÜNDEMANN

Alkylperoxyde, XXIV¹⁾

Die Struktur des Mesityloxid-peroxyds

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

(Eingegangen am 16. April 1960)

Herrn Professor Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag

Das Mesityloxid-peroxyd enthält auf zwei Moll. Mesityloxid drei Peroxydgruppen. Die Strukturermittlung im Sinne der Formel II gelang durch stufenweisen Aufbau über 3-Hydroxy-3.5.5-trimethyl-1.2-dioxolan und 3-Hydroperoxy-3.5.5-trimethyl-1.2-dioxolan.

Wasserstoffperoxyd lagert sich sowohl an Carbonylgruppen²⁾ als auch an geeignete olefinische Doppelbindungen³⁾ an. Beide Reaktionen sind gründlich untersucht und werden zur technischen Darstellung von Peroxyden angewendet. Beispielsweise dienen die Anlagerungsprodukte des Wasserstoffperoxyds an Cyclohexanon oder Methyl-äthyl-keton und die durch H₂O₂-Anlagerung an Isobutylein erhältlichen tert.-Butyl-peroxyde als Polymerisationsauslöser.

Sehr viel weniger ist über die Gewinnung von Peroxyden aus α . β -ungesättigten Ketonen bekannt. Es ist erstaunlich, daß zwar gleichzeitig mit der Entwicklung der Ketonperoxyde⁴⁾ auch ein Peroxyd aus dem α . β -ungesättigten Keton Mesityloxid⁴⁾ hergestellt wurde, die Struktur dieses Peroxydes aber trotz vereinzelter späterer Bearbeitung⁵⁾ bisher ungeklärt ist. Später wird in einem Patent⁶⁾ die Anlagerung eines Hydroperoxydes an ein ungesättigtes Keton beschrieben; die für die Anlagerung von tert.-Butyl-hydroperoxyd an Methyl-vinyl-keton gegebene Vorschrift konnte jedoch

1) XXIII. Mitteil.: A. RIECHE, E. SCHMITZ und P. DIETRICH, Chem. Ber. 92, 2239 [1959].

2) R. CRIEGEE, W. SCHNORRENBERG und J. BECKE, Liebigs Ann. Chem. 565, 7 [1949].

3) Amer. Pat. 2223807 (16. 7. 39/3. 12. 40), Erf. N. A. MILAS; C. 1941 I, 3004.

4) R. WOLFFENSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 2268 [1895].

5) M. M. PASTUREAU und CH. LAUNAY, Bull. Soc. chim. France [4] 25, 594 [1919]; H. SIEGENS, Beiträge zur Kenntnis der Aldehyd- und Ketonperoxyd-Verbindungen; Dissertat. Kronstadt 1921.

6) Amer. Pat. 2508256 (6. 12. 48/16. 5. 1950), Erf. D. HARMAN; C. 1953, 5927.

nicht reproduziert werden⁷⁾. W. TREIBS und K. H. SEGEL⁸⁾ erhielten aus cyclischen α,β -ungesättigten Ketonen mit Wasserstoffperoxyd und Aminen kristalline Peroxyde, über deren Struktur sie nur Vermutungen äußerten. Auch bei der eingehend untersuchten Epoxydierung α,β -ungesättigter Ketone mit alkalischem Wasserstoffperoxyd ist nur in zwei Fällen das Auftreten peroxydischer Nebenprodukte beobachtet worden^{9,10)}.

Uns interessierte zunächst die Struktur des von WOLFFENSTEIN hergestellten Mesityloxyd-peroxyds. WOLFFENSTEIN hatte für das Peroxyd die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_6$ ermittelt, jedoch keinen überzeugenden Konstitutionsvorschlag machen können. Ebensowenig gelang dies später M. M. PASTUREAU und Ch. LAUNAY⁵⁾, die zwar die Synthese des Peroxyds verbesserten, deren Strukturvorschlag aber ebenfalls nicht befriedigte.

Bei einer erneuten Bearbeitung stellte der eine von uns¹¹⁾ fest, daß die Verbindung nicht, wie bis dahin angenommen, zwei, sondern drei Peroxydgruppen enthielt. Der gesamte Sauerstoff lag also in Form von Peroxydgruppen vor. Das UV-Spektrum zeigte, daß in dem Peroxyd weder die Carbonyldoppelbindung noch die C—C-Doppelbindung des Mesityloxyds erhalten geblieben war. Die große Neigung des Mesityloxyds zur Bildung von Heterocyclen legte die Annahme einer ringförmigen Struktur nahe. Die Untersuchung mußte seinerzeit abgebrochen werden. Die vorliegenden Ergebnisse hatten zu dem Strukturvorschlag I geführt¹²⁾, der vorbehaltlich weiterer Untersuchungen gemacht wurde. Danach hätten die Ketogruppen mit Wasserstoffperoxyd unter Sechsringbildung reagiert, wofür damals schon Beispiele bekannt waren¹³⁾. Die Annahme einer peroxydischen Verknüpfung der beiden tertiären C-Atome nahm die erst später aufgefundene Peroxydbildung aus verzweigten Olefinen und Wasserstoffperoxyd³⁾ vorweg. Das Auftreten zehngliedriger Ringe überrascht bei peroxydischen Verbindungen nicht. Das Ausbeuteminimum im Bereich mittlerer Ringe entfällt, wenn Sauerstoff als Ringglied auftritt¹⁴⁾. Peroxydische Neunringe^{2,4,15)} und Zehnringe¹⁶⁾ sind verhältnismäßig leicht zu erhalten.

Die von uns vorgenommene Neubearbeitung bestätigte zunächst die alten Befunde. Zur Gewinnung größerer Mengen des Mesityloxyd-peroxyds arbeiteten wir eine Vorschrift aus, die vom Diacetonalkohol ausgeht und ein sehr reines Produkt in ca. 50-proz. Ausbeute liefert. Aufnahmen des IR-Spektrums zeigten, daß das Mesityloxyd-peroxyd weder C—C- noch C—O-Doppelbindungen enthält. Überlegungen über den Bildungsmechanismus des Peroxyds führten aber zu einem neuen Konstitutionsvorschlag II, der ebenfalls mit den experimentellen Befunden in Einklang war.

7) N. C. YANG und R. A. FINNEGAN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5845 [1958].

8) Chem. Ber. **90**, 99 [1957].

9) I. N. NASAROW und A. A. ACHREM, J. allg. Chem. (russ.) **20**, 2183 [1950].

10) G. B. PAYNE, J. org. Chemistry **23**, 310 [1958].

11) A. RIECHE, Alkylperoxyde und Ozonide, Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931, S. 90.

12) Nicht veröff.; die Dissertation SIEGENS⁵⁾ gibt den gleichen Strukturvorschlag.

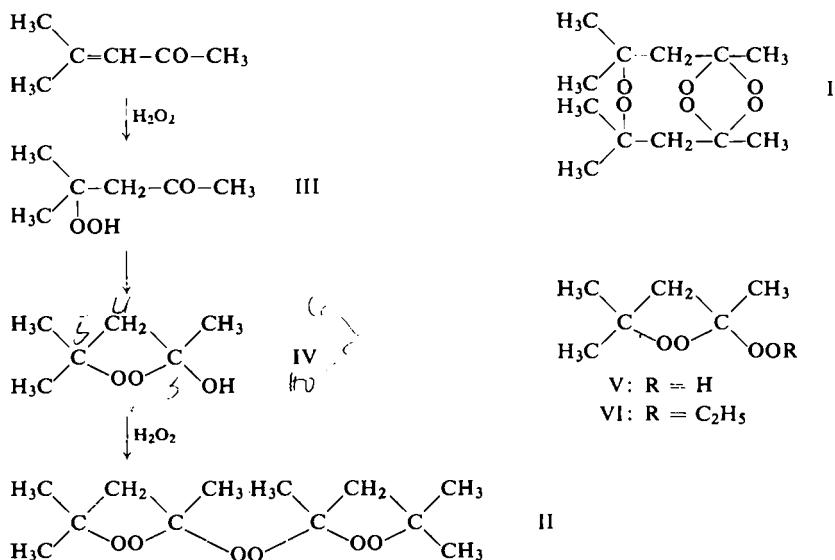
13) A. BAEYER und V. VILLIGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 2479 [1900].

14) K. ZIEGLER und H. HOLL, Liebigs Ann. Chem. **528**, 143 [1937].

15) A. RIECHE und R. MEISTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1938 [1939].

16) A. BAEYER und V. VILLIGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 2487 [1900]; A. RIECHE und R. MEISTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1933 [1939].

Das Verschwinden der Ketogruppe bei der Reaktion mit Wasserstoffperoxyd ist nur durch eine Ketalbildung zu erklären. Nun ist die Ketalisierung von gesättigten Ketonen schon nicht einfach, die Ketalisierung von konjugiert-ungesättigten Ketonen fast unmöglich¹⁷⁾. Es ist daher anzunehmen, daß die Peroxydbildung nicht an der Ketogruppe beginnt, sondern daß der Ketalisierung eine Anlagerung des Wasserstoffperoxyds an die C-C-Doppelbindung vorangeht. Dabei bildet sich das Hydroperoxy-keton III. III ist ein gesättigtes Keton, dessen Ketogruppe analog anderen gesättigten Ketonen Wasserstoffperoxyd anlagern kann. Bei Ketalisierungen hat aber eine im gleichen Molekül befindliche Hydroxylgruppe den Vorrang vor einer fremden Hydroxylverbindung. Wird durch die intramolekulare Ketalisierung ein fünf- oder sechsgliedriger Ring geschlossen, so ist es überhaupt unmöglich, eine Ketalisierung mit fremden Molekülen zu erreichen. Der zweite Reaktionsschritt ist daher die intramolekulare Bildung eines Halbketals (IV). Zwei Moleküle dieses Halbketals (3-Hydroxy-3.5.5-trimethyl-1.2-dioxolan, IV) könnten mit einem weiteren Molekül Wasserstoffperoxyd zu einem symmetrischen Peroxyd II reagieren, dessen Summenformel mit der der früher angenommenen Struktur I übereinstimmt, das aber anstelle der Zehnringe zwei Fünfringe enthält.



Um die Struktur II zu beweisen, sollte versucht werden, eine der Zwischenstufen III oder IV zu synthetisieren. Wenn es gelänge, III oder IV unter milden Bedingungen mit weiterem Wasserstoffperoxyd in Wolfenstein's Mesityloxyd-peroxyd überzuführen, so wäre dessen Konstitution II sichergestellt.

Diese Konstitutionsaufklärung durch stufenweise Synthese wurde dadurch sehr erleichtert, daß das als Zwischenstufe angenommene 3-Hydroxy-3.5.5-trimethyl-1.2-dioxolan (IV) inzwischen von anderer Seite beschrieben worden war¹⁰⁾. PAYNE hatte

¹⁷⁾ F. STRAUS, Liebigs Ann. Chem. 458, 257 [1927].

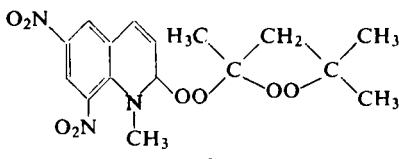
die Verbindung — allerdings nur in 3-proz. Ausbeute — als Nebenprodukt der Epoxydbildung bei der Einwirkung alkalischen Wasserstoffperoxyds auf Mesityloxyd erhalten.

Durch systematische Versuche gelang es uns ziemlich bald, die Ausbeute an IV wesentlich zu verbessern. Die schließlich erzielte Ausbeute von 35% d. Th. war zwar noch nicht gut; sie gab uns aber ausreichende Mengen der Substanz für unsere Untersuchungen in die Hand.

IV ist ein im Vakuum destillierbares Öl. Diazomethan verwandelt es in einen Methyläther¹⁸⁾. Die Hydroxylgruppe verhält sich bei Austauschreaktionen ähnlich wie die Hydroxylgruppe tertiärer Alkohole. In 5 n H₂SO₄ wird die OH-Gruppe gegen Alkylhydroperoxyde ausgetauscht. Mit Äthylhydroperoxyd oder tert.-Butylhydroperoxyd gewinnt man in guten Ausbeuten destillierbare Peroxyde (z. B. VI¹⁸⁾).

Mit besonderer Spannung erwarteten wir das Ergebnis der Umsetzung des Halbketals IV mit Wasserstoffperoxyd. Schon die ersten Versuche lieferten glatt und in guter Ausbeute das Mesityloxyd-peroxyd von WOLFFENSTEIN. Die Identifizierung erfolgte durch Misch-Schmelzpunkt und Vergleich der IR-Spektren, die völlig identisch waren. Auch das Halbketal IV und das daraus gewonnene Mesityloxyd-peroxyd zeigten ähnliche IR-Spektren. Selbstverständlich verschwand bei der Umsetzung von IV die Hydroxylbande.

Die Struktur II wurde weiterhin gestützt, als es uns gelang, als weitere Zwischenstufe der Peroxydbildung eine Verbindung zu isolieren, die bereits zwei von den drei Peroxydgruppen enthielt. Sie bildete sich aus IV mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd. Die Struktur eines 3-Hydroperoxy-3.5.5-trimethyl-1.2-dioxolans (V) folgt aus der Elementaranalyse und der Umsetzung mit 1-Methyl-6.8-dinitro-2-äthoxy-1.2-dihydro-chinolin, mit dem V analog allen bisher von uns untersuchten Alkylhydroperoxyden¹⁾ zu einem kristallinen Peroxydderivat (VII) reagiert.



VII

Schließlich zeigt ein Vergleich der Reaktionszeiten und Ausbeuten, daß sowohl IV als auch V als Zwischenstufen der Bildung des Mesityloxyd-peroxyds II anzusehen sind.

Mesityloxyd liefert nämlich bei der Umsetzung mit Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure erst nach 5 Stdn. eine Ausbeute von 46% d. Th. an Mesityloxyd-peroxyd (II). Setzt man unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen die Zwischenstufe IV um, die schon eine der drei Peroxydgruppen enthält, so isoliert man schon nach 1 Stde. 75% Peroxyd II. Läßt man schließlich die Hydroxyverbindung IV mit dem Hydroper-

¹⁸⁾ Stimmende Methoxyl- und Äthoxylwerte erhielten wir von unseren Peroxyden erst dann, als wir sowohl die Substanzen als auch die Jodwasserstoffsäure vor dem Zusammengeben mit flüssiger Luft einfroren. Andernfalls verließ die Reaktion zu heftig.

oxyd V reagieren, die durch einmalige Wassersabspaltung II liefern können, so beträgt die Ausbeute nach 15 Min. bereits 80% d. Th. Die Peroxydbildung erfolgt also umso schneller, je mehr die Struktur II in den Reaktionskomponenten vorgebildet ist. Wir halten daher die Struktur II des Mesityloxyd-peroxyds für gesichert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Jodometrische Peroxydbestimmungen: 50—100 mg Peroxyd in 10 ccm Eisessig wurden mit 1.5 g Natriumjodid in 10 ccm Propanol-(2) und 1 ccm 0.1 n HClO_4 in Eisessig versetzt. Man erwärmt 30 Min. auf 50°, verdünnte nach dem Abkühlen mit Wasser und titrierte mit $n/10$ -Thiosulfat.

Bis-[3.5.5-trimethyl-1.2-dioxolanyl-(3)]-peroxyd (Mesityloxyd-peroxyd, II)

a) *Aus Diacetonalkohol:* 23.5 g (0.2 Mol) *Diacetonalkohol* wurden bei Raumtemperatur mit 34 g 30-proz. *Perhydrol* (0.3 Mol) und 100 ccm 5 n H_2SO_4 vereinigt. Nach vierwöchigem Aufbewahren waren 13 g (49.3% d. Th.) an II in zentimeterlangen Nadeln auskristallisiert. Schmp. 119°, nach Umkristallisieren aus Benzin 122° (Lit.⁴⁾: 123°).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (262.3) Ber. C 54.95 H 9.15 akt. O 18.3 Gef. C 55.22 H 8.52 akt. O 15.6

b) *Aus 3-Hydroxy-3.5.5-trimethyl-1.2-dioxolan (IV):* Einer Mischung von 6.6 g (0.05 Mol) IV mit 1 g 84-proz. Wasserstoffperoxyd (0.025 Mol) ließ man vorsichtig 1 ccm 70-proz. Schwefelsäure zutropfen, wobei die Temperatur durch Kühlung auf 20—30° gehalten wurde. Innerhalb von 1 Stde. bildete sich ein fester Kristallbrei, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Ausbeute an II 4.75 g (75% d. Th.), Schmp. 122° (aus Benzin), Mischprobe mit dem nach a) hergestellten II ohne Depression.

c) *Aus 3-Hydroxy-3.5.5-trimethyl-1.2-dioxolan (IV) und 3-Hydroperoxy-3.5.5-trimethyl-1.2-dioxolan (V):* Einer Mischung von 1.32 g IV und 1.48 g V (je 0.01 Mol) ließ man unter Eiskühlung 0.05 ccm 70-proz. Schwefelsäure zutropfen. Bereits nach 2 Min. war das Reaktionsgemisch erstarrt. Nach 15 Min. wurden durch Absaugen und Waschen mit Wasser 2.1 g (80% d. Th.) II erhalten. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzin lag der Schmp. bei 122—123°.

3-Hydroxy-3.5.5-trimethyl-1.2-dioxolan (IV): Zu einer bei —10° hergestellten Mischung von 196 g *Mesityloxyd* (2 Mol) und 20 ccm 30-proz. *Natriumhydroxyd* Lösung gab man innerhalb von 4 Stdn. unter Rühren tropfenweise 400 g 30-proz. *Perhydrol*. Durch Außenkühlung hielt man die Temperatur des Ansatzes auf 0 bis —5°. Nach weiterem 12stdg. Rühren wurde die jetzt völlig klare Lösung dreimal mit je 100 ccm Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzol-Auszüge wurden mit Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. über eine Widmer-Spirale fraktioniert. Zunächst gingen 103 g *Epoxyd des Mesityloxyds* beim Sdp.₁₆ 51—55° über (45% d. Th.). Nach einer Zwischenfraktion ging reines IV beim Sdp.₁₅ 76—80° über. Ausb. 90 g (34% d. Th.), n_{D}^{21} 1.4332 (Lit.¹⁰⁾: Sdp.₁₀ 69—70°, n_{D}^{20} 1.4320).

3-Methoxy-3.5.5-trimethyl-1.2-dioxolan: 26.4 g (0.2 Mol) IV wurden bei Raumtemperatur mit einer Lösung der berechneten Menge *Diazomethan* in 1 l Cyclohexan vermischt. Es trat eine mäßige Stickstoffentwicklung ein, die nach 24 Stdn. beendet war. Durch Fraktionierung über eine Vigreux-Kolonne wurden 20 g (69% d. Th.) des *Methyläthers* als wasserklare Flüssigkeit gewonnen. Sdp.₂₇ 59—60°, n_{D}^{21} 1.4178. Die Substanz ist zum Unterschied von IV nicht wasserlöslich.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$ (146.2) Ber. C 57.27 H 9.61 OCH_3 21.23 akt. O 10.93
Gef. C 56.89 H 8.49 OCH_3 ¹⁸⁾ 21.46 akt. O 10.20

3-Äthylperoxy-3.5.5-trimethyl-1.2-dioxolan (VI): Zu einer Mischung von 13.2 g (0.1 Mol) IV und 70 ccm einer 1.4 n wäßrigen Lösung von Äthylhydroperoxyd wurden 10 ccm 70-proz. Schwefelsäure gegeben. Nach 5 Min. begann die Mischung sich zu trüben. Nach 7 Stdn. wurde die entstandene Ölschicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und über eine kurze Kolonne fraktioniert. Beim Sdp.₂₂ 76–82° gingen 10 g (56.8 % d. Th.) Peroxyd über. n_D^{21} 1.4224.

$C_8H_{16}O_4$ (176.2) Ber. C 54.53 H 9.15 OC_2H_5 25.57 akt. O 18.18
Gef. C 54.31 H 8.86 OC_2H_5 ¹⁸⁾ 26.57 akt. O 18.00

3-tert.-Butylperoxy-3.5.5-trimethyl-1.2-dioxolan: 13.2 g IV und 9 g *tert.-Butylhydroperoxyd* wurden mit 20 ccm 5 n H_2SO_4 6 Stdn. geschüttelt. Dann wurde ausgeäthert und die äther. Lösung mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Calciumchlorid ergab die Fraktionierung über eine Vigreux-Kolonne 13 g (57 % d. Th.) des Peroxyds vom Sdp.₁₄ 79–80.5°. n_D^{21} 1.4280.

$C_{10}H_{20}O_4$ (204.3) Ber. C 58.78 H 9.87 akt. O 15.67
Gef. C 59.71 H 10.05 akt. O 14.70
Mol.-Gew. 207, 209 (kryoskop. in Benzol)

3-Cumylperoxy-3.5.5-trimethyl-1.2-dioxolan: Nach den Angaben des vorstehenden Versuches wurde IV mit *Cumolhydroperoxyd* umgesetzt. Nach Abdestillieren der bis 100° bei 0.01 Torr flüchtigen Anteile hinterblieb das Peroxyd als gelbliches Öl, Ausb. 40% d. Th., n_D^{21} 1.4955.

$C_{15}H_{22}O_4$ (266.3) Ber. C 67.65 H 8.33 akt. O 12.0 Gef. C 67.11 H 8.18 akt. O 9.9
Mol.-Gew. 266 (kryoskop. in Benzol)

3-Hydroperoxy-3.5.5-trimethyl-1.2-dioxolan (V): Ein auf –10° abgekühltes Gemisch von 10.3 g IV und 18 g 30-proz. *Perhydrol* wurde unter kräftigem Rühren innerhalb von 20 Min. tropfenweise mit 8 ccm 70-proz. Schwefelsäure versetzt. Die Temperatur stieg nicht über –5°. Man rührte noch 5 Min., extrahierte mit Benzol und trocknete mit Natriumsulfat. Bei der anschließenden Vakuumfraktionierung über eine Vigreux-Kolonne wurden 7.7 g V beim Sdp._{0.03} 47–49° erhalten. Ausb. 66% d. Th., n_D^{20} 1.4397, Schmp. 19°.

$C_6H_{12}O_4$ (148.2) Ber. C 48.64 H 8.16 akt. O 21.58 Gef. C 50.19 H 8.25 akt. O 20.92

Die Umsetzung von V mit *1-Methyl-6.8-dinitro-2-äthoxy-1.2-dihydro-chinolin* nach RIECHE, SCHMITZ und DIETRICH¹¹⁾ ergab in 62-proz. Ausbeute das Peroxydderivat VII. Hellgelbe, derbe Kristalle vom Zers.-P. 134°.

$C_{16}H_{19}N_3O_8$ (381.3) Ber. C 50.40 H 5.02 N 11.02 akt. O 8.40
Gef. C 51.70 H 5.55 N 10.92 akt. O 7.56