

ALFRED RIECHE und CHRISTIAN BISCHOFF

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

Peroxyde von Diketonen, III<sup>1)</sup>

## Die thermische Zersetzung des Dihydroxydimethyldioxolans

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

(Eingegangen am 7. Mai 1963)

Bei der thermischen Zersetzung des 3.5-Dihydroxy-3.5-dimethyl-1.2-dioxolans (I) entstehen hauptsächlich Essigsäure, Milchsäure und Acetylacetone. Als Nebenprodukte konnten Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxyd, Ameisensäure, Propionsäure, Methylglyoxal, Aceton, Methyläthylketon, Acetaldehyd und 3.5-Diacetyl-heptan-dion-(2.6) identifiziert werden.

Die thermische Zersetzung von organischen Peroxyden unter Radikalbildung wird für die Einleitung von Kettenreaktionen, insbesondere für die Polymerisation von Vinylverbindungen vielfältig ausgenutzt. Hierbei haben die verschiedenen Peroxyde recht spezifische Wirkungen. Diese sind auf die verschiedene Löslichkeit und die Verteilung an Grenzflächen verschiedener Medien, die Zerfallszeit in Abhängigkeit von der Temperatur, vor allem aber auf die Natur, Lebensdauer und Reaktionsfähigkeit der Radikale zurückzuführen. Auch der Kettenabbruch wird durch die Zerfallsprodukte der Peroxyde beeinflußt, die dann als Endgruppen im Makromolekül auftreten.

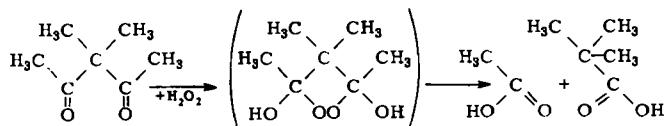
Jedes Peroxyd verhält sich anders, und seine Eignung für Polymerisationszwecke kann bekanntlich nur rein empirisch ermittelt werden. Die bisherigen systematischen Untersuchungen über den Zerfall organischer Peroxyde erstrecken sich auf ganz wenige Vertreter. Wir haben daher eine Untersuchungsreihe über die Spontanzersetzung einiger von uns selbst erstmalig synthetisierter Peroxyde begonnen, die allerdings noch keinen Eingang in die Polymerisationstechnik gefunden haben. Diese Versuche zeigen, welche überraschend große Zahl von Zersetzungprodukten dabei entsteht, wobei mehrere radikalische und ionische Prozesse ablaufen. Sie erklären aber auch, weshalb sich die Peroxyde als Initiatoren für Polymerisationsprozesse so verschieden verhalten müssen.

Bei der Umsetzung von Acetylaceton mit Wasserstoffperoxyd entstehen cyclische Peroxyde, über die wir in der XXX. Mitteilung<sup>2)</sup> berichteten. Läßt man äquimolare Mengen Acetylaceton und Wasserstoffperoxyd aufeinander einwirken, so entsteht das 3.5-Dihydroxy-3.5-dimethyl-1.2-dioxolan (I), dessen beide Hydroxylgruppen sich mit weiterem Wasserstoffperoxyd stufenweise gegen Hydroperoxygruppen austauschen lassen.

<sup>1)</sup> XXXII. Mitteil. über Alkylperoxyde, II. Mitteil. über Peroxyde von Diketonen: A. RIECHE, Ch. BISCHOFF und M. PULZ, Chem. Ber. 95, 2005 [1962].

<sup>2)</sup> Alkylperoxyde, XXX.; Peroxyde von Diketonen, I.: A. RIECHE und Ch. BISCHOFF, Chem. Ber. 95, 77 [1962]; s. a. Angew. Chem. 73, 57 [1961].

Die Reaktion verschiedener 1,3-Diketone mit Wasserstoffperoxyd wurde ebenfalls von G. B. PAYNE<sup>3)</sup> sowie von L. P. WINOGRADOWA und Ss. I. SAWJALOW<sup>4)</sup> untersucht. Die Zielsetzung dieser Arbeiten war nicht die Synthese von Peroxyden, sondern die Isolierung nicht-peroxydischer Umsetzungsprodukte. Während die Autoren<sup>3,4)</sup> aus Acetylaceton und Wasserstoffperoxyd keine Reaktionsprodukte isolieren konnten, entsteht bei der Umsetzung des 3,3-Dimethyl-pentan-dions-(2.4) mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart einer geringen Menge Schwefelsäure Trimethylessigsäure neben Essigsäure. Für diese Reaktion nimmt PAYNE folgenden Mechanismus an:



Wir untersuchten die thermische Zersetzung des 3,5-Dihydroxy-3,5-dimethyl-1,2-dioxolans (I), indem wir es in Eisessig bei 110° bis zum Verschwinden der Peroxydreaktion erhitzten. Da I in unpolaren Lösungsmitteln schwer löslich ist, und da bei der Zersetzung von I sowieso Essigsäure mitentsteht, wählten wir als Lösungsmittel für die Zersetzung Eisessig.

Zur Bestimmung der sauren Zersetzungspunkte (Ameisen-, Essig- und Propionsäure) erhitzten wir I in Wasser. Infolge des niedrigeren Siedepunktes des Wassers dauerte die Zersetzung ungefähr 16–24 Std., in Eisessig 4–6 Std. Da sich die Reaktionsdauer und die Natur der Zersetzungspunkte nicht grundsätzlich unterscheiden, kann man auf den gleichen Reaktionsmechanismus in den beiden Lösungsmitteln schließen. Es wurden etwa gleiche Mengen an Milchsäure gefunden. In der Tab. sind die bei der Zersetzung von einem Mol I identifizierten Reaktionsprodukte aufgeführt.

Die Bildung von Methan kann nur durch einen radikalischen Reaktionsmechanismus erklärt werden. Die übrigen Reaktionsprodukte könnten sich jedoch nach

Zersetzungspunkte aus einem Mol I

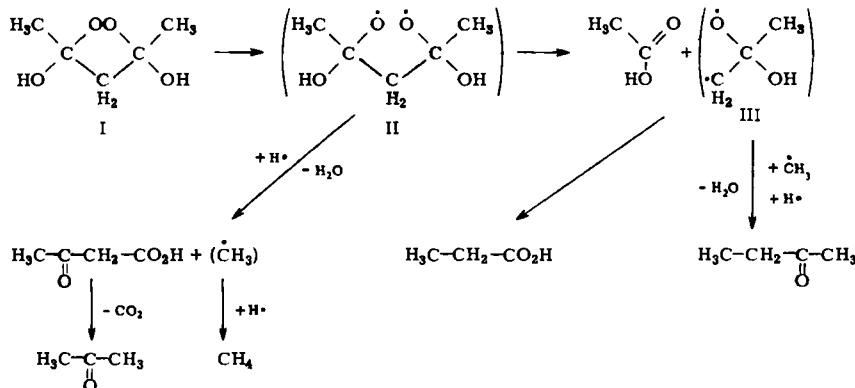
Reaktionsprodukt	Mol	Zersetzung in
Ameisensäure	0.013	Wasser
Essigsäure	0.598	Wasser
Propionsäure	0.059	Wasser
Milchsäure	0.13	Wasser
Milchsäure	0.11	Essigsäure
Acetylaceton	0.103	Essigsäure
Methan	0.05	Essigsäure
Kohlenmonoxyd	0.02	Essigsäure
Kohlendioxyd	0.059	Essigsäure
3,5-Diacetyl-heptan-dion-(2.6)	0.004	Essigsäure
Aceton		
Methyläthylketon		
Acetaldehyd		
Methylglyoxal		
Rückstand	12 g	Essigsäure

<sup>3)</sup> J. org. Chemistry 26, 4793 [1961].

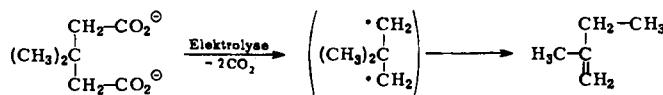
<sup>4)</sup> Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss., zit. nach C. 1962, 15199.

einem ionischen als auch radikalischen Mechanismus gebildet haben. Wahrscheinlich werden radikalische und ionische Reaktionen nebeneinander verlaufen.

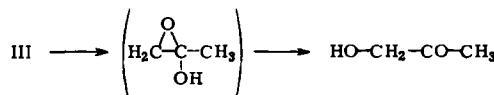
Beim radikalischen Zerfall von I tritt wahrscheinlich zunächst Spaltung der peroxydischen Bindung ein (II). Es entstehen Essigsäure und Propionsäure. Die Propionsäure könnte durch Umlagerung eines Biradikals (III) entstehen.



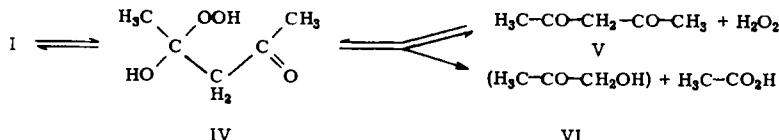
Die Absättigung eines 1,3-Biradikals unter Wanderung einer Methylgruppe ist nicht ohne Analogie; schon J. WALKER und J. WOOD<sup>5)</sup> berichteten über eine solche:



Falls ein Biradikal III auftritt, könnte seine intramolekulare Absättigung auch über ein Hydroxyepoxid zum Acetol führen:



Für die Acetolbildung lässt sich auch ein plausibler ionischer Mechanismus formulieren:



In Lösung steht I im Gleichgewicht mit IV und V. Spaltung von IV liefert neben Essigsäure Acetol (VI), welches jedoch nicht isoliert werden konnte, da VI durch vorhandenes Wasserstoffperoxyd zu Milchsäure oxydiert wird. Die leichte Oxydierbarkeit von VI zu Milchsäure wurde bereits von A. BREUER und TH. ZINCKE<sup>6)</sup> sowie

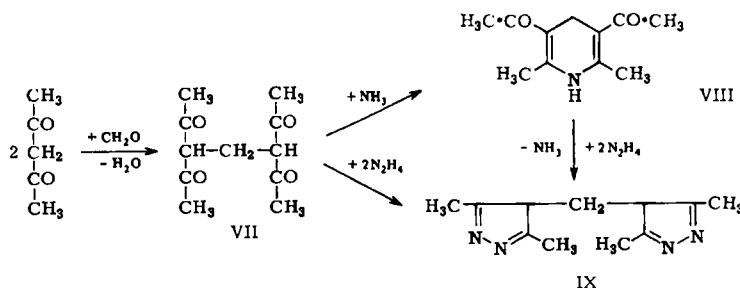
<sup>5)</sup> J. chem. Soc. [London] 89, 598 [1906].

<sup>6)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 638 [1880].

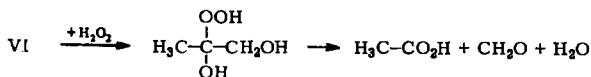
von I. NEF<sup>7)</sup> beschrieben. Weitere durch Oxydation von Acetol zu erwartende Verbindungen, Methylglyoxal, Acetaldehyd und Kohlendioxyd — letzteres aus Brenztraubensäure —, ließen sich nachweisen.

Die Bildung von Methan aus II kann durch Abspaltung eines Methylradikals erfolgen, wobei aus der gleichzeitig gebildeten Acetessigsäure unter Decarboxylierung Aceton entsteht. Merkwürdig ist die Bildung von Methyläthylketon. Sie kann nur durch einen radikalischen Methylierungsprozeß erklärt werden, vielleicht durch Methylierung des Biradikals III.

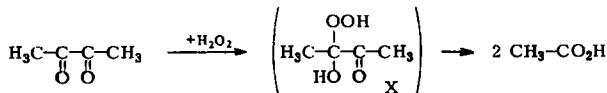
Durch Umsetzung des nichtflüchtigen Zersetzungsrückstandes mit Ammoniak entstanden zitronengelbe Kristalle, die als Diacetyl-dihydrolutidin (VIII) identifiziert wurden. Dieses kann nur aus 3,5-Diacetyl-heptan-dion-(2,6) (VII), dem Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und Acetylacetone, entstanden sein. Mit Hydrazin ließ sich sowohl aus VII als auch aus VIII die Verbindung IX isolieren.



Damit ist die Entstehung von Formaldehyd bewiesen, der durch Anlagerung von Wasserstoffperoxyd an VI und anschließende Peroxyd-Spaltung entstanden sein kann:



Die cyclischen Peroxyde des Acetylacetons<sup>2)</sup> und Acetonylacetons<sup>1)</sup> sind verhältnismäßig stabil. 3,5-Dihydroxy-3,5-dimethyl-1,2-dioxolan (I) muß man längere Zeit erhitzen, um eine Zersetzung zu erzielen. Dagegen tritt bei der Umsetzung von Diacetyl mit Wasserstoffperoxyd bereits bei Raumtemperatur Selbsterwärmung und Zersetzung unter Bildung von Essigsäure ein<sup>8)</sup>. Diese Reaktion läßt sich durch Peroxyd-Spaltung von X deuten:



<sup>7)</sup> Liebigs Ann. Chem. 335, 271 [1904].

<sup>8)</sup> M. J. BÖESEKEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 30, 144 [1911]; C. 1911 II, 15; s. a. B. STEVENS und J. T. DUBOIS, J. chem. Soc. [London] 1962, 2813.

Herrn Prof. Dr. M. v. ARDENNE und seinen Mitarbeitern Dr. TÜMMLER und Dipl.-Ing. STEINFELDER, „Forschungsinstitut Manfred von Ardenne“, Dresden, sei an dieser Stelle nochmals für die massenspektroskopische Molekulargewichtsbestimmung von Diacetyl-dihydrolutidin gedankt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

#### Zersetzung des Dihydroxy-dimethyl-dioxolans (I) in Eisessig

Wie bereits beschrieben<sup>2)</sup>, wurden 100.0 g *Acetylaceton* (1.00 Mol) und 129.5 g 26.8-proz. *Wasserstoffperoxyd* (1.00 Mol) unter Bildung von *I* umgesetzt. Es wurde i. Vak. eingeengt und der kristalline Rückstand in 1000 ccm Eisessig bis zum Verschwinden der Peroxydreaktion, was nach ungefähr 4–6 Std. der Fall war, unter Rückfluß auf 110° erhitzt. Es entwickelten sich 3000 ccm Gas (0.13 Mol); in dem gaschromatographisch *CO*<sub>2</sub>, *CH*<sub>4</sub> und *CO* im Molverhältnis 2.9:2.5:1 festgestellt wurden.

Aus dem Reaktionsansatz wurde die *Essigsäure* im Wasserstrahlvak. (bis 90° Badtemp.) abdestilliert und über eine Kolonne fraktioniert; der Vorlauf wurde mit Natriumhydrogen-carbonatlösung neutralisiert und fraktioniert. Die zuerst übergehenden Anteile wurden mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung versetzt, wobei 4.8 g Dinitrophenylhydrazone ausfielen, die sich papierchromatographisch<sup>9)</sup> trennen ließen. An der Startlinie blieb *Methylglyoxal-bis-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]* zurück. Die übrigen Flecken konnten als *Methyläthylketon*, *Acetaldehyd*- und *Aceton-dinitrophenylhydrazon* identifiziert werden. Beim Lösen in Methanol blieb das *Methylglyoxal-bis-dinitrophenylhydrazon* unlöslich zurück. Aus Nitrobenzol Schmp. 298–299° (Lit.<sup>10)</sup>: 298°). Der Misch-Schmp. mit einer Vergleichsprobe zeigte keine Depression. Das *Methyläthylketon-dinitrophenylhydrazon* wurde säulenchromatographisch an Aluminiumoxyd von den anderen Dinitrophenylhydrazenen getrennt. Schmp. 110–111° aus Methanol. Der Misch-Schmp. mit einer Vergleichsprobe zeigte keine Depression.

Nach der oben beschriebenen Destillation der Essigsäure verblieben 30.4 g Rückstand, der i. Hochvak folgende Fraktionen lieferte:

Frakt. 1: Sdp. 0.01 48–78°, 0.54 g

Frakt. 2: Sdp. 0.01 78–85°, 10 g, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4418 (Lit.: *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4414)

Frakt. 3: Sdp. 0.01 93–109°, 3.2 g

Rückstand: 12.1 g

Die *Frakt. 3* wurde mit dem *Rückstand*, bestehend aus einem dunklen viskosen Sirup, vereinigt, mit dem gleichen Vol. konz. *Ammoniak* versetzt und kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen fielen 0.8 g zitronengelbe Nadeln aus, die, aus reichlich Wasser umkristallisiert, bei 215–216° schmolzen. Auf Grund der Elementaranalyse und des massenspektrometrisch ermittelten Mol.-Gewichtes besitzt diese Verbindung die Summenformel C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> des *Diacetyl-dihydrolutidins* (VIII) (Lit.<sup>11)</sup>: Schmp. 198°). Der Misch-Schmp. mit einer Vergleichsprobe (Schmp. 215°) zeigte keine Depression. Durch kurzes Erhitzen von *VIII* wie auch des Rückstandes mit 80-proz. *Hydrazinhydrat* wurde *IX* in farblosen Kristallen erhalten, die, aus Äthanol/Wasser (1:1) umkristallisiert, bei 281–284° schmolzen (Lit.<sup>12)</sup>: 280°).

9) L. HORNER und W. KIRMSE, Liebigs Ann. Chem. 597, 50 [1955].

10) BEILSTEIN, II. Erg.-W., Bd. 1, S. 822.

11) M. SCHOLZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 2297 [1897].

12) P. RABE und F. ELZE, Liebigs Ann. Chem. 323, 110 [1902].

Die Frakt. 2 wurde in Form des *p*-Brom-phenacyesters als Milchsäure identifiziert. Schmp. 113° (Lit.<sup>13)</sup>: 113°). Der Misch-Schmp. mit einer Vergleichsprobe war ohne Depression. Die Milchsäure siedete bei 120–125°/14 Torr.

Die Frakt. 1 wurde mit dem Nachlauf der Essigsäuredestillation vereinigt, mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mit Äther extrahiert (Kutscher-Stedel). Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazon 27 g 3,5-Dimethyl-1-[2,4-dinitro-phenyl]-pyrazol vom Schmp. 121° (aus Äthanol) gebildet.

$C_{11}H_{10}N_4O_4$  (262.2) Ber. C 50.38 H 3.85 N 21.37 Gef. C 50.51 H 4.18 N 21.42

#### Zersetzung des Dihydroxy-dimethyl-dioxolans in Wasser

Zur Bestimmung der sauren Spaltstücke von I wurden 5.9 g *Dihydroxy-dimethyl-dioxolanhydrat* ( $1 \cdot H_2O$ ) (39 mMol) in 35 ccm Wasser bis zum Verschwinden der Peroxidreaktion erhitzt. Dies dauerte ungefähr 16–24 Stdn. Das Reaktionsgemisch wurde sodann in einem 1-l-Meßkolben mit Wasser aufgefüllt und mit Natronlauge titriert. 10 ccm der Lösung verbrauchten 3.1 ccm  $n/10$  NaOH. Aus 39 mMol I sind bei der Zersetzung in Wasser demnach insgesamt 31 mMol Säuren entstanden.

25 ccm der Lösung wurden mit 12.5 ccm Glycerin als Schiebeflüssigkeit versetzt. Die niedrigsiedenden Säuren (*Ameisen-, Essig-, Propionsäure*) wurden mit dem in der Lösung enthaltenen Wasser überdestilliert und titriert; Verbrauch 6.5 ccm  $n/10$  NaOH. Bei der Zersetzung von 39 mMol I in Wasser sind demnach 26 mMol der obigen Säuren entstanden.

Die Differenz der Säuren, 31–26 mMol, entspricht 5 mMol Milchsäure. Bei der Zersetzung von einem Mol I in Wasser entstehen dementsprechend 11.7 g Milchsäure. Bei der Zersetzung von einem Mol I in Eisessig wurden 10 g Milchsäure isoliert.

Zur Bestimmung des Verhältnisses Ameisensäure:Essigsäure:Propionsäure wurden 44.3 g  $I \cdot H_2O$  in 1370 ccm Wasser gelöst, bis zum Verschwinden der Peroxidreaktion erhitzt und mit Äther nach Kutscher-Stedel extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde mit Natronlauge neutralisiert und i. Vak. eingeeengt. Der kristalline Rückstand wurde mit 60 ccm *Diäthylsulfat* versetzt, die entstehenden Ester in eine auf –20° gekühlte Vorlage überdestilliert und sodann gaschromatographiert.

<sup>13)</sup> Organic Reagents for Organic Analysis, 2. Edition, S. 148, Chemical Publishing Co., 1950.