

## RUDOLF CRIEGEE und DIETER SEEBACH

**Ein Bishydroperoxyd mit ungewöhnlicher Bildungstendenz**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 20. Mai 1963)

Die Umsetzung einer Reihe von methylsubstituierten Cyclobutenen verschiedener Oxydationsstufe (II—V, VIII, XI—XIII) mit Wasserstoffperoxyd liefert an Stelle von Vierringperoxyden stets das gleiche 2.5-Bis-hydroperoxy-2.3.4.5-tetramethyl-2.5-dihydro-furan (VII), das auch aus dem Diketonderivat X und aus Tetramethylfuran (VI) gebildet wird. Ein analoges Peroxyd XXIII entsteht mit tert.-Butyl-hydroperoxyd.

Die große Reaktionsfähigkeit des Dichlor-tetramethyl-cyclobutens (II) gegenüber nucleophilen Partnern<sup>1-3)</sup> sollte zur Herstellung eines  $\alpha$ -Bishydroperoxyds der Cyclobutanreihe (I) ausgenutzt werden. Tatsächlich reagierte II leicht mit Wasserstoffperoxyd, aber das mit guter Ausbeute erhaltene kristallisierte Peroxyd besaß gegenüber I ein O-Atom zu viel. Wie unten bewiesen werden wird, handelt es sich um das 2.5-Bis-hydroperoxy-2.3.4.5-tetramethyl-2.5-dihydro-furan (VII).

Genau wie das Dichlorid verhalten sich die *cis*- und *trans*-Diole III<sup>2)</sup>, sowie die Methyläther<sup>1)</sup> und Diacetate<sup>3)</sup>. Aber auch die (auf gleicher Oxydationsstufe wie II und III stehenden) monosubstituierten Diene IV<sup>4, 5)</sup> und V<sup>6)</sup>, sowie das Trien VIII<sup>4, 5)</sup> setzen sich mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in gleicher Weise um. In allen Fällen sind 3 Moll. Wasserstoffperoxyd erforderlich.

Erstaunlich ist aber die Tatsache, daß auch einfach ungesättigte monosubstituierte Cyclobutene (XII und XIII)<sup>6)</sup> und das ihnen nahestehende Dien XI<sup>4, 5)</sup> das gleiche Peroxyd VII ergeben. Hierbei verlangt die Stöchiometrie den Verbrauch von 4 Moll. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Nicht nur Cyclobutene, sondern auch Furanderivate lassen sich als Ausgangsverbindungen für das neue Peroxyd verwenden. Tetramethylfuran (VI)<sup>7, 8, 9)</sup> liefert VII unter Verbrauch von 3, die Dihydroxyverbindung X (das Hydrat des ungesättigten Diketons IX, dessen Darstellung in Substanz nicht gelang)<sup>10)</sup> unter Verbrauch von 2 Moll. Wasserstoffperoxyd.

1) I. W. SMIRNOW-SAMKOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **83**, 869 [1952]; C. **1954**, 1939.

2) R. CRIEGEE und G. LOUIS, Chem. Ber. **90**, 417 [1957].

3) R. CRIEGEE und K. NOLL, Liebig's Ann. Chem. **627**, 1 [1959].

4) R. CRIEGEE, J. DEKKER, W. ENGEL, P. LUDWIG und K. NOLL, Chem. Ber. **96**, 2362 [1963].

5) R. CRIEGEE, Angew. Chem. **74**, 703 [1962].

6) W. FUNKE, Dissertat., Techn. Hochschule Karlsruhe 1963.

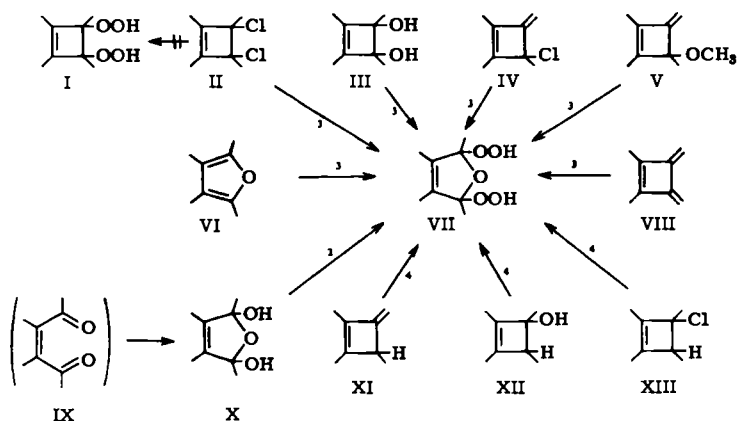
7) M. S. KHARASCH, H. C. MCBAY und W. H. URRY, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1269 [1948].

8) M. F. ANSELL, W. J. HICKINBOTTOM und P. G. HOLTON, J. chem. Soc. [London] **1955**, 349.

9) R. GAERTNER und R. G. TONKYN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5872 [1951].

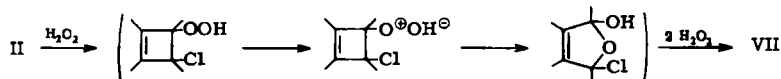
10) CH. JAHN, Diplomarb., Techn. Hochschule Karlsruhe 1960.

Die folgende Formelübersicht<sup>11)</sup> stellt die Darstellungsweisen für VII zusammen<sup>12)</sup>:

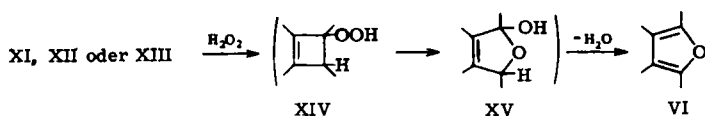


Während die Darstellung des Peroxyds VII aus dem Diketonhydrat X eine einfache nucleophile Substitution der beiden halbacetalartigen OH-Gruppen durch OOH bedeutet<sup>13,14)</sup>, muß die Aufspaltung des Vierringes in II – V und VIII durch eine Peroxydumlagerung erfolgt sein, deren Eintreten durch die Ringspannung erleichtert wird<sup>15)</sup>.

Bei II sind die einzelnen Stufen in folgendem Schema zusammengefaßt; III – V und VIII werden sinngemäß genau so reagieren:



Die Verbindungen XI – XIII werden entsprechend in erster Stufe das Monohydroperoxyd XIV bilden, das ebenfalls eine säurekatalysierte Umlagerung unter Bildung von XV erleidet. Das aus XV durch Wasserabspaltung entstehende Tetramethylfuran (VI) konnte tatsächlich abgefangen werden.



Die Umwandlung von Tetramethylfuran (VI) in VII wird mit einem elektrophilen Angriff eines potentiellen OH-Kations auf die  $\alpha$ -Stellung beginnen, für den zahlreiche

<sup>11)</sup> Hier und im folgenden sind die Methylgruppen durch Striche angedeutet.

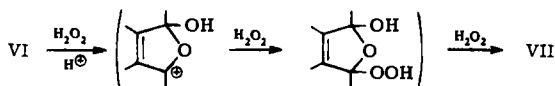
<sup>12)</sup> Die arabischen Zahlen an den Pfeilen geben die für die Umsetzung notwendigen Moll. Wasserstoffperoxyd wieder.

<sup>13)</sup> A. RIECHE, Angew. Chem. 73, 57 [1961].

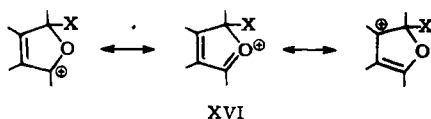
<sup>14)</sup> E. SCHMITZ, „Autoxydationsvorgänge u. organ. Peroxyde“, Sitzungsber. d. Deutschen Akad. d. Wissenschaften 1962, Nr. 2, Akademie Verlag, Berlin 1962.

<sup>15)</sup> Die unter milden Bedingungen durchführbare Baeyer-Villiger-Reaktion der sogenannten „Cyclobutadien-chinone“ zu substituierten Maleinsäure-anhydriden (E. J. SMUTNY und J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. 77, 3420 [1955]) stellt einen Analogiefall dar.

Analogien existieren<sup>16, 17, 18)</sup>. Die weitere Reaktion zu VII bietet dem Verständnis keine Schwierigkeiten.

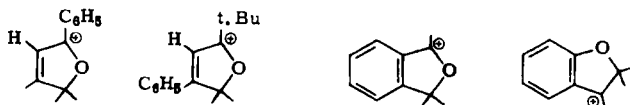


Das entscheidende Zwischenprodukt bei allen Umsetzungen, die zu VII führen, ist das mesomeriestabilisierte<sup>13, 14, 19)</sup> Ion XVI; dessen große Bildungstendenz gibt allen angeführten Reaktionen die Richtung.



Die Stabilität des zweifellos eben gebauten Ions XVI wird durch das Vorhandensein der elektronenspendenden Methylgruppen wesentlich mitbedingt (s. nachfolgende Veröffentlichung).

Stabile, farbige Dihydrofurylium-Salze mit einem Phenylsubstituenten oder mit ankondensiertem Benzolring wurden schon von FAWORSKI<sup>19a)</sup> und später von anderen russischen Forschern<sup>19b, c)</sup> in Substanz gewonnen. Die in diesen Salzen vorliegenden Ionen entsprechen durchaus dem von uns als Zwischenprodukt postulierten Ion.



Die *Konstitution* von VII ergibt sich außer aus der Darstellung (besonders: X → VII) aus folgenden physikalischen und chemischen Eigenschaften:

- 1) Analyse und Gehalt an aktivem Sauerstoff entsprechen der Formel VII.
- 2) Das IR-Spektrum zeigt für freie und gebundene OH-Gruppen kennzeichnende Banden<sup>20, 3)</sup> bei 3390 und 3310/cm.
- 3) Die OOH-Gruppen lassen sich glatt mit Benzoylchlorid oder *p*-Nitro-benzoylchlorid verestern; die kristallisierten Ester geben richtige Analysendaten; das NMR-Spektrum des Benzoesäureesters in CCl<sub>4</sub> zeigt außer den Signalen der aromatisch gebundenen Protonen zwei scharfe Peaks bei 8.37 und 8.19  $\tau$  im Verhältnis 1 : 1.

<sup>16)</sup> R. E. LUTZ und CH. K. DIEN, J. org. Chemistry **23**, 1861 [1958].

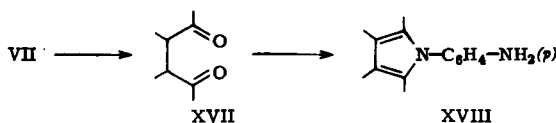
<sup>17)</sup> R. E. LUTZ, W. J. WELSTEAD, JR., R. G. BASS und J. I. DALE, J. org. Chemistry **27**, 1111 [1962].

<sup>18)</sup> C. H. SCHMIDT, Angew. Chem. **68**, 175 [1956].

<sup>19)</sup> a) A. FAWORSKI und E. WENUS, J. russ. physik.-chem. Ges. **47**, 133 [1915]; C. **1916** I, 745; b) E. D. VENUS-DANILOWA und A. FABRYCY, J. allg. Chem. (russ.) **26** (88), 2458 [1956]; C. **1959**, 7770; c) A. FABRYCY, Tetrahedron Letters [London] **1962**, 175.

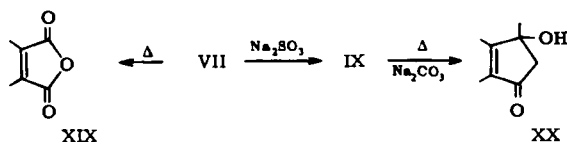
<sup>20)</sup> L. P. KUHN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4323 [1954]; **74**, 2492 [1952].

4) Die katalytische Hydrierung führt unter Aufnahme von 3 Moll. Wasserstoff zu 2,3-Diacetyl-butan (XVII), das mit *p*-Phenylendiamin das bekannte *N-p*-Aminophenyl-tetramethylpyrrol (XVIII)<sup>21)</sup> lieferte:



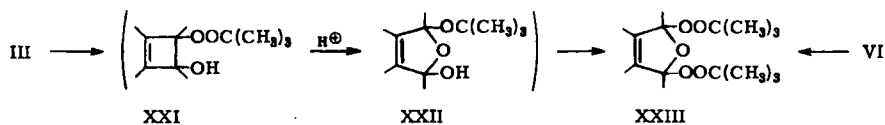
5) Bei der Reduktion mit Natriumsulfit in Anwesenheit von Hydrogencarbonat und Erhitzen mit Natriumcarbonat entsteht ein bei 65° schmelzendes ungesättigtes Hydroxyketon, dem auf Grund seiner Spektren ( $UV^{22,23}$ ): 231 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.13) und 308 m $\mu$  (log  $\epsilon$  1.86); IR: OH-Bande bei 3425, C=C-Bande bei 1650, C=O-Bande bei 1700/cm; NMR: Signale bei  $\tau$  = 8.60, 8.40, 8.02, 7.64 und 6.44 ppm (im Verhältnis 3:3:3:2:1) die Konstitution XX zukommen muß.

Es handelt sich um das Produkt einer inneren Aldolkondensation des ungesättigten Diketons IX.



6) Die thermische Zersetzung von VII liefert (in sehr geringer Ausbeute) Dimethylmaleinsäureanhydrid (XIX).

Analog wie mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reagierte das Diol III sowie Tetramethylfuran (VI) bei Anwesenheit von etwas Schwefelsäure mit *tert.*-Butyl-hydroperoxyd. Das entstehende, in diesem Fall flüssige, aber destillierbare Peroxyd besitzt die Konstitution XXIII:



Das ergibt sich aus der Elementaranalyse, dem Gehalt an aktivem Sauerstoff, der Molrefraktion, der Hydrierung zu Diacetylbutan (XVII) und dem sehr einfachen NMR-Spektrum, das 3 scharfe Signale bei 8.81, 8.64 und 8.39  $\tau$  im Verhältnis 18:6:6 zeigt. Die Bildung von XXIII dürfte über XXI und XXII hinweg erfolgen.

VII und XXIII liegen nach den scharfen Signalen der NMR-Spektren nur in einer der beiden möglichen sterischen Formen vor, von denen die *trans*-Konfiguration auf Grund des vorgeschlagenen Bildungsmechanismus sowie aus sterischen und energetischen Gründen wahrscheinlicher ist.

<sup>21)</sup> G. CIAMICIAN und P. SILBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1540 [1912].

<sup>22)</sup> H. S. FRENCH, J. Amer. chem. Soc. **74**, 514 [1952].

<sup>23)</sup> W. M. SCHUBERT und W. A. SWEENEY, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2297 [1955].

Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-A 60-Gerät von Herrn Dr. H. A. BRUNE aufgenommen, dem wir für seine Hilfe herzlich danken. — Der eine von uns (D. Seebach) dankt der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für ein Stipendium.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>24)</sup>

Sämtliche Versuche mit Peroxyden wurden unter den üblichen Schutzmaßnahmen durchgeführt<sup>25,26)</sup>.

#### A. Darstellung von 2.5-Bis-hydroperoxy-2.3.4.5-tetramethyl-2.5-dihydro-furan (VII)

1. Aus dem Dichlorid II: Zu einer Mischung von 24 g Dichlorid II, 30 g NaHCO<sub>3</sub>, 20 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 30 ccm Tetrahydrofuran in einem 250-ccm-Vierhalskolben läßt man unter Rühren und Kühlen (auf 20° gehaltenes Wasserbad) 30 ccm 70-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zutropfen. Über den Rückflußkühler ist die Wasserstrahlpumpe angeschlossen, und es wird ein Druck von 600 bis 650 Torr aufrechterhalten. Das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> muß direkt in die Mischung tropfen, damit die sofortige Neutralisation des entstehenden Chlorwasserstoffs gewährleistet ist. Die Tropfgeschwindigkeit wird so eingestellt, daß die Temperatur der Reaktionsmischung unter 28° bleibt. Nachdem alles H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugetropft ist, wird noch 3–4 Stdn. bei 30° Badtemperatur gerührt. Die erkaltete, farblose Reaktionsmischung wird in einem 500-ccm-Kolben mit so viel Wasser versetzt, daß eben alle Salze gelöst sind, mit 250 ccm Pentan überschichtet, geschüttelt und auf 0–5° abgekühlt. VII scheidet sich an der Schichtgrenze ab. Ausb. an trockenem Rohprodukt 18–20 g (70–78% d. Th.); Lösen in Tetrahydrofuran von 30° und Fällern mit Pentan ergibt feine, verfilzte Nadeln vom Zers.-P. 135–137° (Gasentwicklung). Ausb. 50–60%.

2. Aus den Chloriden IV und XIII: 0.50 g der Chloride, in 0.5 g Tetrahydrofuran, gibt man tropfenweise zu 3 ccm 50–70-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das 1 g NaHCO<sub>3</sub> enthält und heftig gerührt wird. Nach Zugabe von einigen Tropfen wird mit dem Fön angewärmt, bis die Reaktion einsetzt (Selbsterwärmung, oft Rotfärbung). Die Temperatur von 50° sollte nicht überschritten werden (Kühlung mit dem Fön, feines Schaffthermometer). Man rührt 2 Stdn. weiter und arbeitet wie oben auf. Ausb. aus IV 68%, aus XIII 32%.

3. Aus cis- und trans-Diol III, 3.4-Dimethoxy- und 3.4-Diacetoxy-tetramethyl-cyclobuten-(I) sowie Methoxyverbindung V: Zu einer Mischung von 50-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Kali-Chemie AG, Hannover) und einigen Tropfen Eisessig oder 10-proz. Schwefelsäure werden 0.3–1.0 g der Cyclobutene (in Substanz oder gelöst in 0.5–1.0 g Tetrahydrofuran) unter heftiger Magnetrührung so zugegeben, daß die Innentemperatur unter 50° bleibt. Nach kurzer Zeit fällt VII aus. Man rührt 1 Stde. weiter, sättigt mit Natriumchlorid, überschichtet mit Pentan und kühlt auf 0°. Das Rohprodukt wird bei 0.01 Torr von anhaftendem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O und Pentan befreit. Ausbeuten 85–95%.

Zur präparativen Darstellung trägt man das cis- oder trans-Diol spatelweise in 30-proz. Perhydrol, wie eben beschrieben, ein. Die Ausb. an schon recht reinem Rohprodukt beträgt 80–90%.

4. Aus dem Trien VIII, dem Dien XI und dem Alkohol XII: Die Umsetzung erfolgt, wie unter 3. beschrieben, nur muß nach Zugabe der ersten Tropfen (10–20) der Cyclobutene oder ihrer Lösungen in Tetrahydrofuran (1:1) mit dem Fön auf 45–55° angewärmt werden, worauf

<sup>24)</sup> Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Die Zersetzungspunkte sind von der Geschwindigkeit des Erhitzens im Schmelzpunktsapparat abhängig. Die angegebenen Daten beziehen sich auf eine Erhitzungsgeschwindigkeit von 1–1.5°/Min.

<sup>25)</sup> R. HÜTTEL, H. SCHMID und H. ROSS, Chem. Ber. **92**, 699 [1959].

<sup>26)</sup> R. CRIGEE, Angew. Chem. **65**, 398 [1953].

die Reaktion unter Selbsterwärmung eintritt. Durch weiteres Zutropfen hält man über 45°, durch eventuelles Kühlen mit dem Föhn unter 55°. Ausb. aus *VIII* 55%, aus *XI* 72%, aus *XII* 73%.

#### 5. Aus dem Diketonhydrat *X*

*Darstellung von X*<sup>27)</sup>: 1.41 g *III* (*cis*) werden mit 2.2 g *Jodosobenzol* (je 10 mMol) in 120 ccm Wasser 6 Stdn. geschüttelt. Es wird vom entstandenen Jodbenzol getrennt und das Wasser bei 25° Badtemperatur am Schnellverdampfer abgezogen. Der kristalline Rückstand wird mit kaltem Äther gewaschen. Schmp. 94–95°, Ausb. 80–100% d. Th.

$C_8H_{14}O_3$  (158.2) Ber. C 60.73 H 8.92 O 30.34 Gef. C 61.42 H 9.13 O 29.60

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 153.

Mikrohydrierung mit Pd/C: 1.1 Mol  $H_2$ /Mol *X*.

*IR-Spektrum* (KBr): 3400, 3000, 2950, 2880, 1710, 1445, 1395, 1370, 1275, 1185, 1155, 1130, 1080, 1052, 1023, 966, 952, 929, 882/cm.

*Umsetzung von X mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*: *X* wird wie das Diol *III* mit 50–80-proz.  $H_2O_2$  umgesetzt. *VII* fällt nach kurzer Zeit, ohne daß während der Reaktion merkliche Erwärmung auftritt, aus der homogenen Lösung aus. Ausb. über 80%.

6. Aus *Tetramethylfuran* (*VI*): Die Reaktion kann mit 30–90-proz.  $H_2O_2$  durchgeführt werden. 1.80 g *VI*, 5 Tropfen Eisessig, 10 ccm 50-proz.  $H_2O_2$  und 1.5 ccm Tetrahydrofuran werden magnetisch so heftig gerührt, daß eine Emulsion entsteht. Nach 35 Min. scheiden sich erste Kristalle von *VII* ab. Nach 5–15 Stdn. wird aufgearbeitet. Ausb. 1.45 g (53%). (In einem mit 10-proz. Schwefelsäure katalysierten Ansatz wurden 63.5% d. Th. erhalten, die Abscheidung begann schon nach 18 Min.; das Peroxyd bildet sich auch, wenn die Reaktion im Dunkeln und unter Stickstoff durchgeführt wird.)

#### B. Isolierung von *Tetramethylfuran* (*VI*) bei der Umsetzung des Alkohols *XII* mit $H_2O_2$

0.5 g *XII* werden ohne Lösungsmittel auf einmal zu 4–5 ccm 50-proz.  $H_2O_2$  und 2 Tropfen Eisessig gegeben. Es entsteht eine leicht trübe homogene Lösung. Mit dem Föhn wird auf 40° erwärmt, worauf die Temperatur von selbst auf 50–52° steigt. Ein weiteres Ansteigen wird durch Kühlen verhindert. Tritt ohne Kühlung nur sehr langsame oder keine Temperaturerhöhung mehr auf, wird die Reaktion abgebrochen. Die Mischung ist nicht mehr trüb, beim Abschalten der Rührung scheiden sich wasserhelle Tröpfchen auf dem  $H_2O_2$  ab. Trennen der Schichten und Waschen der organischen Phase mit 20-proz. Natronlauge ergibt das rohe *Tetramethylfuran* (*VI*). Ausb. aus insgesamt 2.7 g *XII* 1.5 g (60%) *VI*. Vakuumdestillation ergibt 0.68 g (26%). Sdp.<sub>20</sub> 46–48°,  $n_D^{20}$  1.4570 (Lit.<sup>9)</sup>; Sdp.<sub>748</sub> 145–148°,  $n_D^{20}$  1.4550).

*IR-Spektrum*: Mit dem einer authentischen Probe identisch.

*Dienaddukt mit Maleinsäureanhydrid*: Aus 425 mg *VI* und 330 mg Maleinsäureanhydrid werden 550 mg (72%) des Adduktes erhalten. Schmp. (Äther/Pentan) 95–97° (Lit.<sup>9)</sup>; 94.5 bis 96.2°).

#### C. Untersuchung von *VII*

1. *VII* ist nicht schlagempfindlich, verpufft in der Flamme, verliert in 30 Tagen bei –20° etwa 10% seines Peroxydgehaltes und reagiert mit  $Pb(OAc)_4$  momentan unter Gasentwicklung. Es ist in polaren Lösungsmitteln gut, in unpolaren kaum löslich.

$C_8H_{14}O_5$  (190.2) Ber. C 50.55 H 7.41 O 42.05 Gef. C 50.57 H 7.34 O 41.66

<sup>27)</sup> bearbeitet von CHRISTEL JAHN<sup>10)</sup>.

2. *Jodometrische Titration*<sup>28)</sup>: 20 ccm Essigsäure (50-proz.), 2–3 g NaOAc, 500 mg KJ und 10–20 mg VII werden gemischt und nach 20 Min. ohne Stärkezusatz titriert. Gehalt an aktivem Sauerstoff: 16.9% (ber. 16.8%).

3. *IR-Spektrum*: Die in Nujol und in KBr aufgenommenen Spektren sind identisch. Lage der Hauptmaxima (KBr): 3390, 3310, 3030, 2955, 2880, 1720 (schwache, aber charakteristische Bande), 1375, 1330, 1218, 1127, 1075, 947, 912, 866, 798/cm.

4. *Bis-perbenzoat*<sup>29)</sup>: Aus VII und Benzoylchlorid in absol. Pyridin bei 0°. Schmp. (aus Methanol) 103–104°.

$C_{22}H_{22}O_7$  (398.4) Ber. C 66.32 H 5.57 O 28.11 Gef. C 66.19 H 5.77 O 27.95

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 381.

C=O-Absorption im IR-Spektrum: 1760/cm ( $CCl_4$ ).

*Bis-p-nitro-perbenzoat* (schlagempfindlich): Aus VII und *p*-Nitro-benzoylchlorid in absol. Pyridin bei 0° (12 Stdn.). Zers.-P. 101–102° (mit Methanol aus Tetramethylfuran als Nadeln gefällt), Wiedererstarren (vermutlich infolge Umlagerung) bei 103°.

$C_{22}H_{20}N_2O_{11}$  (488.4) Ber. C 54.10 H 4.13 N 5.74 O 36.02

Gef. C 54.16 H 4.21 N 5.80 O 36.10

C=O-Absorption bei 1760, NO-Absorption bei 1602/cm ( $CCl_4$ ).

5. *Katalytische Hydrierung von VII zu XVII*: 25.5 g VII (Rohprodukt aus II) werden in 5–7-g-Anteilen mit je 1.0 g Pd/C (5-proz.) in 100–180 ccm Essigester hydriert. (Stark exotherm). Wasserstoffaufnahme: 90.0% d. Th. (Mittelwert). Durch Destillation werden 11.5 g XVII (58% vom eingesetzten Dichlorid II) erhalten.

Schmp. des Pyrrols XVIII 174° (Lit.<sup>21)</sup>: 174–175°).

6. *1.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5) (XX)*: 27 g scharf abgesaugtes Rohprodukt VII (aus 25.0 g II) — das Peroxyd wird nicht getrocknet, damit es sich mit der wäßrigen Reaktionslösung mischt — werden zu einer gerührten Lösung von 33 g  $Na_2SO_3$  und 12 g  $NaHCO_3$  in 500 ccm Wasser gegeben. Die Reaktionslösung wird durch Kühlung auf 25° gehalten. Nachdem alles zugegeben ist, wird bei Raumtemperatur 12 Stdn. weitergerührt, das Wasser am Schnellverdampfer bei 25° abgezogen, der Rückstand über  $P_2O_5$  getrocknet und mit 40 g  $Na_2CO_3$  zerrieben. Die Sublimation bei 0.1 Torr/100° liefert 9.22 g XX (44.5% d. Th., bezogen auf II). (Der Sublimator darf nicht direkt in ein heißes Bad getaucht werden, man muß in 20–30 Min. auf die gewünschte Temperatur erwärmen.) Schmp. (aus Tetrahydrofuran/Pentan) 65–66°.

$C_8H_{12}O_2$  (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 O 22.83 Gef. C 68.70 H 8.81 O 22.95

Die wichtigsten Daten der Spektren sind im allgemeinen Teil angegeben. IR- in  $CCl_4$ , UV- in Methanol, NMR-Spektrum in  $CCl_4$  aufgenommen.

*Benzoat*: Schuppenförmige Kristalle aus Methanol, Schmp. 43–44°.

$C_{15}H_{16}O_3$  (244.3) Ber. C 73.75 H 6.55 Gef. C 74.03 H 4.66

*Semicarbazon*: Schmp. (aus Methanol/Wasser) 220–222° (Rotfärbung, Gasentwicklung).

$C_9H_{15}N_3O_2$  (197.2) Ber. C 54.8 H 7.65 Gef. C 53.6 H 7.88

<sup>28)</sup> R. CRIGEE und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **583**, 1 [1953].

<sup>29)</sup> R. CRIGEE und H. DIETRICH, Liebigs Ann. Chem. **560**, 135 [1948].

#### D. 2,5-Bis-tert.-butylperoxy-2,3,4,5-tetramethyl-2,5-dihydro-furan (XXIII)

1. Aus Diol III: In 24 Reagenzgläser werden je 250 mg III (1.8 mMol) und 2.5 ccm frisch destilliertes<sup>30)</sup> tert.-Butylhydroperoxyd (als Rohprodukt wurde eine 75-proz. Lösung in Di-tert.-butylperoxyd der Firma Fluka verwendet) gegeben. Es werden je 2 Tropfen 10-proz. Schwefelsäure zugefügt und geschüttelt, wobei die Reaktion unter Trübung (Wasserabscheidung), leichter Gelbfärbung und Erwärmung (50°) in Gang kommt (Schutzschild). Nach 2–3 Stdn. wird von der wäßrigen Schicht abgetrennt, mit gesätt. wäßrigem NaHCO<sub>3</sub> und 30-proz. Methanol gewaschen und 15 Stdn. über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die Destillation ergibt 5.9 g XXIII. Sdp.<sub>0.2–0.3</sub> 55–57°. Vor Beginn der Destillation des Peroxyds scheiden sich am Kühlfinger 0.8 g Diol III ab (Schmp. 91–92°, Lit.<sup>2)</sup>: 91–92°). (Wenn die ersten Tropfen XXIII übergehen, unterbricht man die Destillation und entfernt III.) Die Ausbeute an XXIII beträgt 53 % (aus 6.0–0.8 = 5.2 g III).

XXIII ist ein viskoses Öl, das gegen Schlag unempfindlich ist, in der Flamme ruhig abbrennt und in neutralem und basischem Medium tagelang unverändert bleibt.  $n_D^{20}$  1.4388 (verändert sich nicht mehr bei weiteren Destillationen).  $d_4^{20}$  0.9570.

MR 83.12 (ber. nach N. A. MILAS<sup>31)</sup>: 82.73; ber. nach A. RIECHE<sup>32)</sup>: 83.14).

C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub> (302.4) Ber. C 63.55 H 9.99 O 26.46 Gef. C 63.45 H 9.86 O 26.72

Aktiver Sauerstoff (nach SULLY<sup>33,34)</sup>: in 20 ccm Eisessig/10 ccm CCl<sub>4</sub>) Ber. 10.59, gef. 10.20.

IR-Spektrum: Ohne Lösungsmittel aufgenommen<sup>35)</sup> 3000, 2928, 2870, 1715, 1449, 1388, 1368, 1330, 1248, 1196, 1125, 1070, 1032, 957, 912, 883, 810, 759/cm.

Katalytische Hydrierung: In Methanol mit Pd/C hydriert, nimmt XXIII 3.03 Moll. H<sub>2</sub> auf. Mit 80% Ausbeute wird Diacetylbutan XVII isoliert und als Pyrrol XVIII identifiziert. Schmp. 173°.

2. Aus Tetramethylfuran (VI): 8 ccm tert.-Butylhydroperoxyd, 1.4 g VI und 4 Tropfen 10-proz. Schwefelsäure werden 13 Stdn. gerührt. Die Mischung ist leicht rot. Es wird mit 10-proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gewaschen und wie oben weiter aufgearbeitet. Ausb. 0.6 g (18%);  $n_D^{20}$  1.4399; Sdp.<sub>0.6–0.7</sub> 72–73°.

Das IR-Spektrum der auf diesem Weg hergestellten Substanz ist mit dem der nach 1. erhaltenen Verbindung identisch. Bei der jodometrischen Titration<sup>33)</sup> wird ein Wert von 9.59% (O) gefunden, bei der katalytischen Hydrierung werden 2.78 Moll. H<sub>2</sub> (92.7% d. Th.) aufgenommen.

<sup>30)</sup> A. G. DAVIES, R. V. FOSTER und A. M. WHITE, J. chem. Soc. [London] 1954, 2200.

<sup>31)</sup> N. A. MILAS, D. M. SURGENOR und L. H. PERRY, J. Amer. chem. Soc. 68, 1617 [1946].

<sup>32)</sup> A. RIECHE, „Alkylperoxyde u. Ozonide“, S. 98, Verlag T. Steinkopf, Dresden 1931.

<sup>33)</sup> B. D. SULLY, Analyst 79, 86 [1955], (Z. analyt. Chem. 144, 433 [1955]).

<sup>34)</sup> A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 90, 1082 [1957].

<sup>35)</sup> Die kursiv gedruckten Wellenzahlen bezeichnen Banden, die die gleiche Lage haben wie entsprechende Banden von VII.