

DIETER SEEBACH

Die Reaktion von 2.5-Dimethyl-furan mit Wasserstoffperoxyd

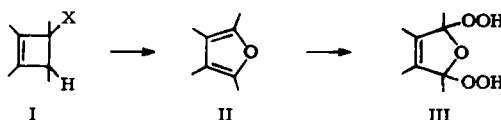
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 20. Mai 1963)

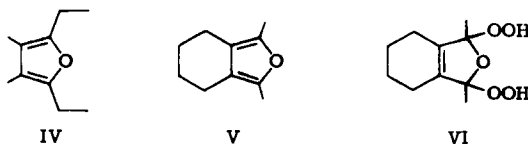
Im Gegensatz zu Tetramethylfuran, das mit Wasserstoffperoxyd ein einheitliches Bishydroperoxyd bildet¹⁾, entstehen aus 2.5-Dimethyl-furan drei verschiedene Bishydroperoxyde. Ihre Konstitution wird aufgeklärt und ihre gegenseitigen Beziehungen werden erörtert. Auch das Furanderivat V sowie *o*-Diacetyl-benzol geben mit H₂O₂ Bishydroperoxyde.

Cyclobutene vom Typ I geben, wie in der vorigen Mitteilung gezeigt¹⁾, mit Wasserstoffperoxyd das Peroxyd III; Tetramethylfuran (II) ist bei dieser Reaktion Zwischenprodukt, da es abgefangen und mit H₂O₂ in III übergeführt werden kann.

Dadurch entstand die Frage, ob auch andere Furane auf ähnliche Weise in Peroxyde umgewandelt werden können.



Während 3.4-Dimethyl-2.5-diäthyl-furan (IV) unter den bei Tetramethylfuran angewandten Bedingungen — vielleicht aus sterischen Gründen — nicht mit Wasserstoffperoxyd reagierte, ergab 1.3-Dimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-isobenzofuran²⁻⁴⁾ (V) ohne Schwierigkeiten das Peroxyd VI.



Komplizierter liegen aber die Verhältnisse bei 2.5-Dimethyl-furan⁵⁾ (VII). Zwar reagiert es mit *tert*-Butylhydroperoxyd (wie Tetramethylfuran¹⁾) unter Bildung eines einheitlichen Bisperoxyds (VIII), das sich wie III vom Dihydrofuran ableitet. Dagegen führt die Reaktion mit H₂O₂ nicht nur zu dem entsprechenden Bishydroperoxyd IX, sondern daneben auch zu den beiden einen Sechsring enthaltenden Peroxyden X und

¹⁾ Vorstehende Mitteil.: R. CRIEGEE und D. SEEBACH, Chem. Ber. **96**, 2704 [1963].

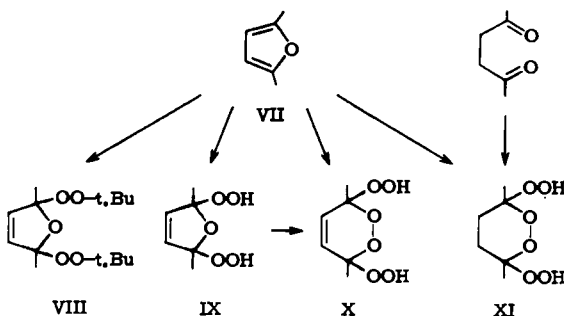
²⁾ J. LEVISALLES, Bull. Soc. chim. France **1957**, 997.

³⁾ G. O. SCHENCK, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 661, 741 [1944].

⁴⁾ M. W. GOLDBERG und P. MÜLLER, Helv. chim. Acta **21**, 1699 [1938].

⁵⁾ R. GAERTNER und R. G. TONKYN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5872 [1951].

XI. Das Letztgenannte ist als Einwirkungsprodukt von Hydroperoxyd auf Acetonyl-aceton bereits bekannt^{6,7)}.

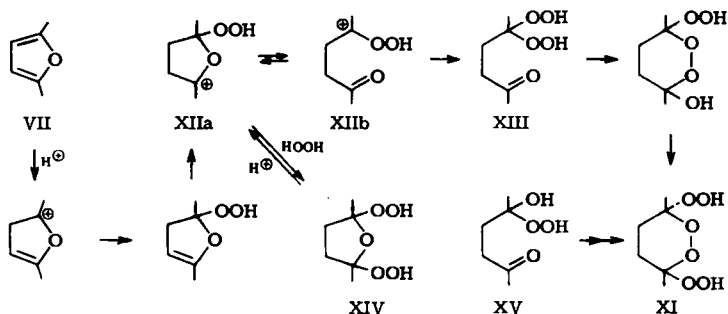


IX fällt in 65-proz. Ausbeute kristallisiert aus, wenn Dimethylfuran mit hochprozentigem H_2O_2 bei pH 5–6 umgesetzt wird. Behandelt man es aber in Gegenwart von etwas Schwefelsäure weiter mit Hydroperoxyd, so verwandelt es sich mit 80-proz. Ausbeute in das um 1 O-Atom reichere schön kristallisierte, aber äußerst explosive Dimethyl-dioxen-Derivat X.

Schließlich erhält man nebeneinander wechselnde Mengen aller drei Peroxyde IX, X und XI, wenn man Dimethylfuran bei pH 1–3 mit H_2O_2 umsetzt⁸⁾. Die Bildung der beiden Peroxyde X und XI mit sechsgliedrigem Ring, davon das eine ungesättigt, das andere gesättigt, aus der gleichen Ausgangsverbindung mit dem gleichen Reagenz unter gleichen Bedingungen erscheint zunächst erstaunlich. Offenbar müssen zwei ganz verschiedene, miteinander konkurrierende Wege zu ihnen führen.

ENTSTEHUNG DES GESÄTTIGTEN PEROXYDS XI

Den vermutlichen, durch Analogien belegten Weg^{9–15)} zur Bildung von XI zeigt das folgende Reaktionsschema:



⁶⁾ A. RIECHE, M. PULZ und CH. BISCHOFF, Chem. Ber. **95**, 2005 [1962].

⁷⁾ N. A. MILAS und A. Golubovic, J. org. Chemistry **27**, 4319 [1962].

⁸⁾ Unter schwach sauren Bedingungen (Essigsäure) erhält man wenig IX als Niederschlag, aus der Lösung isoliert man nebeneinander X und XI. Bei pH 1 entsteht eine homogene Reaktionslösung, aus der mit 75-proz. Ausbeute eine Mischung von X und XI erhalten wird.

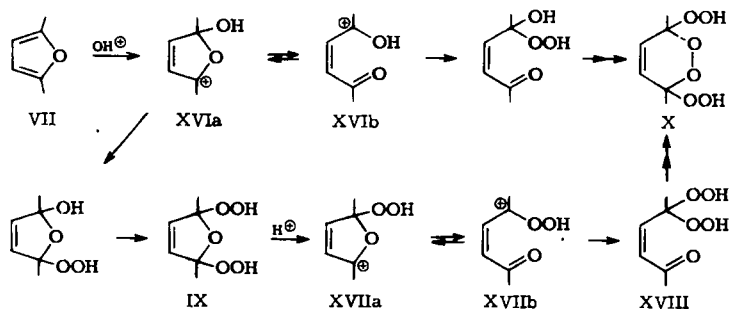
Danach reagiert Dimethylfuran — prinzipiell wie ein doppelter Enoläther⁹⁾ — unter Addition zweier Moll. H_2O_2 an die Doppelbindungen.

Beginnend mit der Aufnahme eines Protons in β -Stellung¹⁰⁾ entsteht über eine weitere Zwischenstufe das Carboniumion XIIa, aus dem das gesättigte Fünfringperoxyd XIV entstehen sollte. XIIa steht aber in einer Oxo-cyclo-tautomerie-Beziehung zu dem Ion XIIb; dieses ist entweder im Gleichgewicht stark bevorzugt oder reagiert schneller mit H_2O_2 als XIIa; dadurch entsteht das mit XIV isomere Peroxyd XIII und daraus über eine erneute Cyclisierung das im Experiment isolierte Peroxyd XI.

Bei der Reaktion von Acetonylaceton mit Wasserstoffperoxyd ist zweifellos¹¹⁾ das Addukt XV Zwischenprodukt. Wegen der gegenüber OH viel größeren Nucleophilie von OOH muß dieses bei einem Ringschluß¹¹⁻¹⁴⁾ bevorzugt zu dem Sechsringperoxyd XI führen, was auch tatsächlich der Fall ist^{6,7)}; unter *neutralen* Bedingungen hat aber MILAS⁷⁾ in geringen Mengen Peroxyd isoliert, die er als Derivate von XIV formuliert, und die *gegen Säuren nicht stabil* sind¹⁵⁾.

ENTSTEHUNG DER BEIDEN UNGESÄTTIGTEN PEROXYDE IX UND X

Wiederum sei das Formelschema vorangestellt:



Im Gegensatz zu dem Vorhergehenden erfolgt hier der Angriff durch ein potentiell OH-Kation, und zwar auf die α -Stellung¹⁶⁾ des Dimethylfurans¹⁷⁾. In dem dadurch entstehenden Carboniumion XVIa, das mit dem offenkettigen Ion XVIIb im Tauto-

9) Zur Reaktion von Enoläthern mit H_2O_2 s.: a) R. CRIEGEE und K. METZ, Chem. Ber. **89**, 1714 [1956] und b) N. A. MILAS, R. L. PEELER, JR. und O. L. MAGEL, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2322 [1954].

10) Vgl. E. B. WHIPPLE und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **85**, 26 [1963].

11) R. CRIEGEE, W. SCHNORRENBURG und J. BECKE, Liebigs Ann. Chem. **565**, 7 [1949].

12) R. CRIEGEE und H. DIETRICH, Liebigs Ann. Chem. **560**, 135 [1948].

13) A. RIECHE und CH. BISCHOFF, Chem. Ber. **95**, 77 [1962].

14) N. A. MILAS und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **85**, 222 [1963].

15) Wenn sich bei der Reaktion von Dimethylfuran mit Wasserstoffperoxyd das Fünfringperoxyd XIV bildet, muß es also unter den angewendeten sauren Bedingungen — wie im Formelschema angedeutet — zum Sechsringperoxyd XI weiterreagieren.

16) Produkte, die aus einem andersartigen Angriff von $\text{H}^{+9b)}$ oder $\text{OH}^{+17b)}$ auf das Furan-system hervorgegangen sind als dem, der zu den isolierten Verbindungen führt, wurden nicht aufgefunden, was aber nicht ausschließt, daß sie in geringen Mengen nebenher entstanden sind.

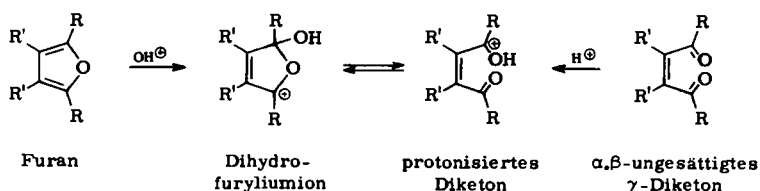
17) Arbeiten von N. CLAUSON-KAAS und J. FAKSTORP (Acta chem. scand. **1**, 212 [1947]) und R. E. LUTZ und Mitarbb. (J. org. Chemistry **23**, 1861 [1958]; **27**, 1111 [1962]), nach denen aus Furanen und H_2O_2 α,β -ungesättigte *cis*- γ -Dicarbonylverbindungen entstehen, bilden Analogiefälle für diesen Angriff.

meriegleichgewicht steht, ist die cyclische Form durch die infolge der Doppelbindung vermehrte Mesomeriemöglichkeit stärker begünstigt als bei dem gesättigten Ion XIIa. Daher führt die Einwirkung von H₂O₂ — über eine Zwischenstufe — zum Fünfringperoxyd IX. Das Peroxyd X kann sich auf zwei Wegen bilden:

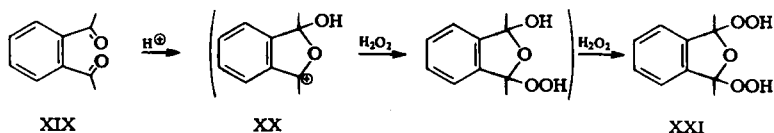
Einmal aus XVIb durch nucleophilen H₂O₂-Angriff, gefolgt von Cyclisierung^{6,7,13,14} und Ersatz der halbacetalartigen OH-Gruppen¹⁾ durch OOH, zweitens⁷⁾ aus dem Peroxyd IX über das Tautomerenpaar XVIIa und b und Cyclisierung des Ketobis-hydroperoxyds XVIII, wie die unabhängig durchführbare Weiterreaktion von IX zu X unter stark sauren Bedingungen zeigt (s. o.).

REAKTION VON UNGESÄTTIGTEN DIKETONEN MIT H₂O₂

Ist die Stabilität des Ions XVIa gegenüber XVIb mit ausschlaggebend für die Isolierung des Fünfringperoxyds IX, dann sollten auch *ungesättigte* 1.4-*cis*-Diketone¹⁸⁾ unter sauren Bedingungen — im Gegensatz zu gesättigten γ -Diketonen^{6,7)} — zu Fünfringperoxyden reagieren können.



Ein erstes Beispiel¹⁾ war das *cis*-2.3-Diacetyl-buten-(2) (R = R' = CH₃), das mit H₂O₂ zum Peroxyd III reagiert, ein weiteres wurde im *o*-Diacetyl-benzol¹⁹⁾ (XIX) gefunden:



Übergießt man XIX in Gegenwart von Essigsäure mit 90-proz. H₂O₂, so entsteht eine homogene Lösung, aus der nach 30 Sek. XXI quantitativ ausfällt.

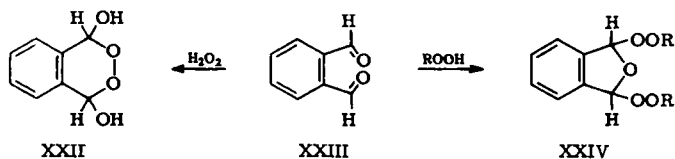
A. RIECHE und M. SCHULZ erhielten aus Phthalaldehyd (XXIII) mit H₂O₂ das Sechsringperoxyd XXII, mit Hydroperoxyden „zwangsläufig“ das Dihydrofuranderivat XXIV²⁰⁾.

¹⁸⁾ Vgl. R. E. LUTZ und M. G. REESE, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3397 [1959]; R. E. LUTZ und W. J. WELSTEAD, JR., ebenda **85**, 755 [1963].

¹⁹⁾ R. RIEMSCHEIDER und H. G. KASSAHN, Chem. Ber. **92**, 1705 [1959].

²⁰⁾ Unveröffentlicht, erwähnt in: E. SCHMITZ, „Autoxydationsvorgänge und organ. Peroxyde“, Sitzungsber. d. Deutschen Akad. d. Wissenschaften **1962**, Nr. 2, S. 20, Akademie Verlag, Berlin 1962; vgl. auch Vortragsreferat Angew. Chem. **71**, 577 [1959]; Dtsch. Bundes-Pat. 1 124 961 (C. A. **57**, 7232ⁱ [1962]); Dtsch. Wirtsch.-Pat. (DDR) 21 654 (C. A. **57**, 3 363^t [1962]).

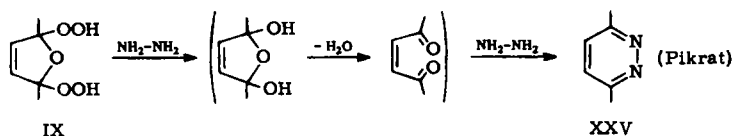
Das unterschiedliche Verhalten von XIX, verglichen mit XXIII, liegt vielleicht in der größeren Stabilität des Benzo-dihydro-furyliumions XX gegenüber dem nicht methylierten Ion²¹⁾.



Vermutlich sind die meisten Teilschritte all dieser Reaktionen umkehrbar; es kommt daher auf Reaktionsbedingungen, Löslichkeit und Kristallisationsvermögen der verschiedenen Peroxyde an, welche man zu fassen bekommt.

Die Konstitution der Peroxyde VI, VIII, IX, X, XI und XXI geht aus folgenden Punkten hervor:

1. Elementaranalyse, Gehalt an aktivem Sauerstoff und Wasserstoffaufnahme bei der katalytischen Hydrierung entsprechen den Formeln.
2. Die IR-Spektren gleichen einander in vielen charakteristischen Banden und sind mit den Strukturen vereinbar.
3. Die Benzoessäureester der Hydroperoxyde geben richtige Analysendaten, ihre Molekulargewichte stimmen und ihre NMR-Spektren zeigen die erwarteten Signale im richtigen Verhältnis.
4. VIII und IX gehen bei der Hydrierung unter Aufnahme von 3 Moll. H_2 , das ungesättigte Sechsringperoxyd X von 4 Moll. H_2 in Acetonylacetone über, das als Disemicarbazone charakterisiert wurde.
5. Aus IX erhält man mit Hydrazin das bekannte^{2,22)} Pyridazin XXV, das als Pikrat identifiziert wird.



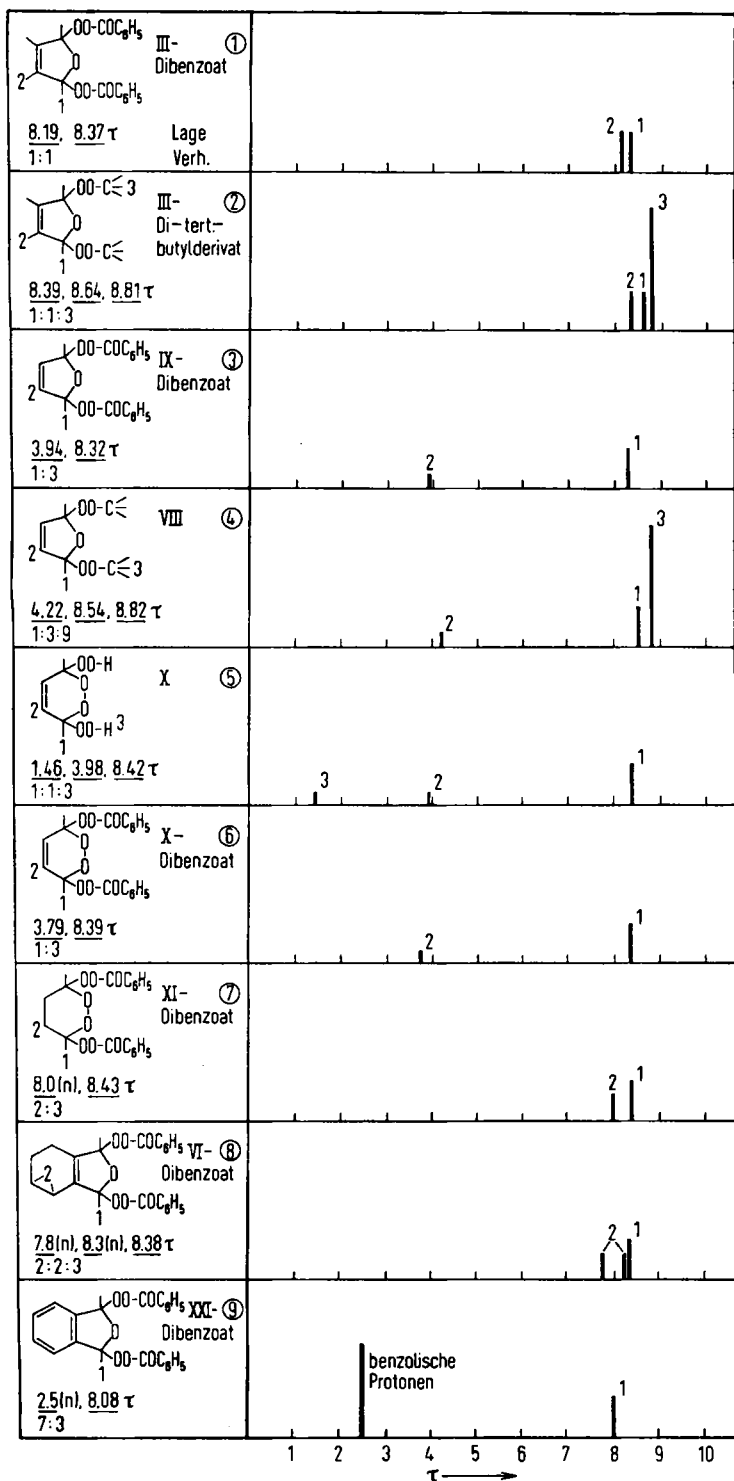
6. Für das tert.-Butylderivat VIII stimmen die gefundenen und berechneten Werte für das Molekulargewicht und für die Molrefraktion überein.

7. Vergleichende Aufstellung der NMR-Spektren²³⁾ s. Abbildung.

21) a) In der vorstehenden Mitteilung¹⁾ ist auf stabile isolierbare Dihydrofuryliumsalze verwiesen. b) Die höher alkylierten Fünfringperoxyde III und VI bleiben unter denselben Bedingungen, unter denen IX zum Sechsringperoxyd X weiterreagiert, lange Zeit unverändert.

22) C. PAAL und C. KOCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4382 [1904].

23) Ich danke Herrn Dr. H. A. BRUNE auch an dieser Stelle für die Aufnahme der NMR-Spektren. — Bei den Spektren der Perbenzoate, die in CCl_4 aufgenommen wurden, sind die Signale der benzolischen Protonen weggelassen. Das Hydroperoxyd X wurde in CDCl_3 , die tert.-Butylperoxyde ohne Lösungsmittel vermessen. Die Tetramethylderivate der ersten beiden Spektren der Aufstellung sind in der vorstehenden Mitteilung beschrieben¹⁾. — Die Signale der Originalspektren sind — außer den Multipletts der CH_2 -Gruppen bei den Benzoaten von VI und XI — scharfe Singulets, was die Einheitlichkeit der Substanzen beweist.



Bemerkungen zu den NMR-Spektren

1. Aus dem Vergleich der Spektren ①, ③, ⑤, ⑥, ⑦ und ⑧ geht hervor, daß das zwischen 8.32 und 8.43 τ erscheinende Signal bei höchster Feldstärke den Methylgruppen in 2.5- bzw. in 3.6-Stellung der heterocyclischen Systeme zukommt.

2. Aus der Verschiebung dieses Signals um 0.3 ppm nach niedrigeren Feldstärken beim Übergang vom VI-Dibenzoat (⑥) zum XXI-Dibenzoat (⑨) wird die elektronenabziehende Wirkung des Benzolrings deutlich.

3. Der Vergleich von Spektrum ① mit ② und ③ mit ④ zeigt, daß die Signale der Benzoate bei um 0.2–0.3 ppm niedrigeren Feldstärken liegen als diejenigen der tert.-Butyllderivate. Hier stehen sich der elektronenabziehende Effekt der Benzoylgruppen und der — die Elektronendichte im Ring und damit die magnetische Abschirmung erhöhende — positive induktive Effekt des tert.-Butylrestes auf das ganze System gegenüber.

4. Allgemein ist zu sagen, daß diese Effekte über bis zu 5 Atome hinweg wirken (— von der den Effekt bewirkenden Gruppe ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$) bis zu den Protonen, an denen sie sichtbar werden (z. B. $\beta\text{-CH}_3$ -Gruppe), gerechnet —); die sterische Nähe der Gruppen und die Fähigkeit der OO-Gruppe, induktive Effekte weiterzuleiten, werden dafür verantwortlich sein.

Herrn Professor Dr. R. CRIGEE danke ich herzlich für zahlreiche Ratschläge.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3.4-Dimethyl-2.5-diäthyl-furan (IV)

1. 4.5-Dimethyl-octan-dion-(3.6): Man läßt eine aus 100 g Diäthylketon, 130 g Acetanhydrid (1.3 Mol) und 68 g 30-proz. H_2O_2 (0.6 Mol) nach der Vorschrift von ANSELL²⁴⁾ hergestellte Lösung von *Diacetylperoxyd* in 6 Stdn. zu 100 g siedendem *Diäthylketon* tropfen, kocht noch 3 Stdn. weiter, wäscht mit 5-proz. Na_2CO_3 und erhält bei der Destillation über eine 30-cm-Kolonnen 111 g (55%) unumgesetztes Keton zurück. Die Vakuumdestillation des Rückstandes liefert 14.4 g *Dimethyloctandion*, Sdp.₉ 88–92°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170.3) Ber. C 70.55 H 10.65 Gef. C 70.18 H 10.44

IR-Spektrum (in Substanz): Hauptmaxima bei 2950, 2920, 2860, 1708, 1460, 1375, 1084 und 974/cm.

2. Furan IV: 11 g *Dimethyloctandion* werden nach der Methode von J. LEVISALLES²⁾ mit konz. Schwefelsäure i. Vak. erhitzt. Die übergelassene Mischung von Wasser und dem rohen Furan IV wird über K_2CO_3 aufgefangen. Die Destillation ergibt 6.3 g (64%); Sdp.₉ 57°, n_D^{20} 1.4580.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2) Ber. C 78.8 H 10.6 Gef. C 78.7 H 10.3

IR-Spektrum (in Substanz)²⁵⁾: Hauptmaxima bei 2950, 2900, 2850, 1595, 1460, 1450, 1380, 1144, 1132, 1060, 1007 und 700/cm.

NMR-Spektrum (in Substanz): Signale bei 8.88 (Triplet, $J = 7.5$ Hz), 8.23 (Singulett) und 7.59 τ (Quartett, $J = 7.5$ Hz) im Verhältnis 3:3:2.

²⁴⁾ M. F. ANSELL, W. J. HICKINBOTTOM und P. G. HOLTON, J. chem. Soc. [London] 1955, 349.

²⁵⁾ Vgl. IR-Spektrum von Tetramethylfuran: M. FÉTIZON und P. BARANGER, Bull. Soc. chim. France 1957, 1311.

Das *Maleinsäureanhydrid-Addukt*, nach GAERTNER und TONKYN⁵⁾ hergestellt, bildet sich mit 90% Ausb. und kristallisiert aus Äther/Pentan in langen Nadeln vom Schmp. 87°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (250.3) Ber. C 67.18 H 7.25 O 25.57 Gef. C 67.35 H 7.20 O 25.66

1.3-Bis-hydroperoxy-1.3-dimethyl-1.3.4.5.6.7-hexahydro-isobenzofuran (VI): 2.0 g Furan V, 1.5 ccm Tetrahydrofuran, 20 ccm 67-proz. H_2O_2 und 4 Tropfen 10-proz. Schwefelsäure werden zu einer Emulsion verrührt. Nach 7 Stdn. hat sich ein farbloser Kristallbrei gebildet. Es wird mit Natriumchlorid gesättigt und auf 0° gekühlt. Ausb. an trockenem (12 Stdn./0.01 Torr) Rohprodukt 2.5 g (86%). Es wird in 50 ccm Tetrahydrofuran gelöst und mit 250 ccm Pentan langsam gefällt: 2.0 g (69%). Fein verfilzte Nadeln vom Schmp. 130–131° (2°/Min.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (216.2) Ber. C 55.50 H 7.45 O 37.05 Gef. C 55.18 H 7.17 O 37.93

Aktiver Sauerstoff (wie von III bestimmt¹⁾, Stärkezusatz) 14.70%, ber. 14.78%.

IR-Spektrum (in KBr): Hauptmaxima bei 3390, 3300, 3000, 2940, 2860, 1418, 1369, 1317, 1286, 1250, 1204, 1182, 1145, 1109, 1063, 908, 897, 863, 802/cm.

Mikrohydrierung: Wasserstoffaufnahme (mit Pd/C in Methanol hydriert) 3.02 Mol H_2 /Mol VI.

Bis-perbenzoat: Aus 0.50 g VI und 0.66 g Benzoylchlorid bei 0° in 5 ccm Pyridin (1 Stde. Reaktionszeit) wurden 700 mg (78%) erhalten. Schmp. (1 mal aus Tetrahydrofuran/Pentan, 2 mal aus Methanol) 107–108°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_7$ (424.5) Ber. C 67.92 H 5.70 O 26.38 Gef. C 67.25 H 5.73 O 26.77

C=O-Bande im IR-Spektrum bei 1769/cm.

Umsetzung von 2.5-Dimethyl-furan (VII) mit H_2O_2 ²⁶⁾: Die Umsetzungen mit 80–90-proz. H_2O_2 erfolgten im Bombenraum; erst nach dem Verdünnen der Ansätze mit Wasser kann unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen¹²⁾ gearbeitet werden. Das Peroxyd X sollte nicht in Mengen über 1 g hergestellt werden.

1. *2.5-Bis-hydroperoxy-2.5-dimethyl-dihydrofuran (IX)*: 2–5 g 2.5-Dimethyl-furan werden mit 10–15 ccm über 80-proz. H_2O_2 ²⁷⁾ zu einer Emulsion verrührt (heftige Magnetrührung). Nach 4–6 Stdn. ist eine erste Abscheidung zu beobachten, nach 12–18 Stdn. hat sich IX in farblosen Kristallen abgeschieden. Abkühlen auf 0°, Absaugen in 100 ccm Wasser und Trocknen bei 0.01 Torr ergibt Ausbeuten zwischen 45 und 65% d. Th. Durch Versetzen der Tetrahydrofuranlösung mit Pentan erhält man Nadeln vom Zers.-P. 107–109° (1°/Min.). Das Peroxyd IX ist schlagempfindlich, reagiert in trockenem Zustand mit NaJ unter Ausstoßen einer Jodwolke, setzt sich mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ unter Gasentwicklung um²⁸⁾ und verliert bei Raumtemperatur in 10 Tagen 50%, in 18 Tagen 70% seines Peroxydgehaltes, wobei es zu einer gelben Masse zerfließt.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (162.1) Ber. C 44.45 H 6.22 O 49.33 Gef. C 44.65 H 6.21 O 48.90

Aktiver Sauerstoff¹⁾ (10–30 mg sind nach 40–60 Min. unter Stärkezusatz titrierbar) 18.56%, nach der Methode von SULLY²⁹⁾ 19.03%; ber. 19.73%.

IR-Spektrum (KBr; obwohl die Substanz schon beim Reiben mit einem harten Gegenstand detoniert, hält sie die adiabatischen Bedingungen beim Pressen der KBr-Pille aus, denn das in Nujol aufgenommene Spektrum ist identisch): Hauptmaxima bei 3400, 3350, 1372, 1346, 1290, 1105, 1037, 966, 908, 882, 864, 824, 782, 675/cm.

Katalytische Hydrierung: 1.47 g IX werden in Essigester mit Pd/C hydriert, wobei eine beträchtliche Wärmeentwicklung auftritt. Wasserstoffaufnahme in 30 Min. 2.96 Moll. Nach

²⁶⁾ Es muß frisch über Na destilliertes Dimethylfuran verwendet werden.

²⁷⁾ Es dürfen keine Säuren zugesetzt werden, pH 5–6.

²⁸⁾ Wie alle hier dargestellten Bishydroperoxyde.

²⁹⁾ B. D. SULLY, Analyst 79, 86 [1954], (Z. analyt. Chem. 144, 433 [1955]); s. a. l. c. 1).

Abdestillieren des Lösungsmittels bleiben 0.95 g (92%) *Acetonylacetone*, dessen Disemicarbazon bei 225° schmilzt (Lit.³⁰): 224°).

Reduktion von IX mit Hydrazin: Pikrat des Pyridazins XXV: 0.5 g IX werden unter N₂ zu 4 ccm Hydrazinhydrat in 15 ccm Wasser gegeben. Unter Gasentwicklung entsteht eine farblose Lösung, worauf für 1/2 Stde. auf 100° erhitzt wird. Das Pyridazin wird mit Äther extrahiert. Mit Pikrinsäure in Äthanol erhält man Nadeln vom Schmp. 163–164° (Lit.: 167°²); 164°²²).

Dibenzoat des Peroxyds IX: Bei 0° in Pyridin (12 Stdn. Reaktionszeit) hergestellt und aus Methanol umkristallisiert (plättchenförmige Kristalle), hat das *Benzoat* einen Schmp. von 93–94°. Es ist schlagempfindlich.

C₂₀H₁₈O₇ (370.4) Ber. C 64.86 H 4.90 O 30.24 Gef. C 64.94 H 5.02 O 29.99

Aktiver Sauerstoff nach SULLY²⁹): 8.14%, ber. 8.64%. Die C=O-Bande im IR-Spektrum liegt bei 1770/cm (CCl₄). Bei der Mikrohydrierung nimmt das Perbenzoat 3.15 Moll. H₂ auf.

2. **3,6-Bis-hydroperoxy-3,6-dimethyl-1,2-dioxen-(4) (X):** 1.15 g des *Dihydrofuran-bishydroperoxyds IX* werden mit 8 ccm 85-proz. H₂O₂ und 7 Tropfen 10-proz. Schwefelsäure gerührt. Nach 1–2 Stdn. ist homogene Lösung eingetreten, nach 14 Stdn. wird mit gesätt. (NH₄)₂SO₄ auf das doppelte Volumen verdünnt und mit Ammoniumsulfat gesättigt. Es wird 5 mal ausgeäthert, die Ätherauszüge 5 mal mit gesätt. (NH₄)₂SO₄ gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers bleiben große längliche Kristalle, die bei 0.01 Torr getrocknet werden. Ausb. 0.97 g (78%). Die Substanz detoniert beim Reiben mit einem Spatel und darf nur mit Kunststoffgegenständen berührt werden. Die Reinigung erfolgt durch Lösen in Chloroform von 30° und Abkühlen auf –30 bis –40°. Zers.-P. (stäbchenförmige, rechteckige Plättchen) 114–115° (1°/Min.) unter heftigem Aufschäumen. Misch-Schmp.³¹) IX + X (1 : 3) 95–97°, (3 : 1) 97–100°.

C₆H₁₀O₆ (178.1) Ber. C 40.4 H 5.7 O 53.9 Gef. C 41.0 H 6.0 O 52.7

Gehalt an aktivem Sauerstoff: a) 4–6 mg werden in 5 ccm 50-proz. Essigsäure, die 1.5 g NaOAc und 500 mg KJ enthält, unter Stärkezusatz titriert. Nach 30 Min. werden 2 Peroxydgruppen erfaßt. Die weitere Jodausscheidung zieht sich Stdn. hin:

Zeit (Stdn.)	0.3	1.0	3.0	7.0	21.0	31.0
%(O)	17.30	18.15	23.10	24.20	25.05	25.10

Ber. für 2 OO-Gruppen 17.95%, für 3 OO-Gruppen 26.95%. Nach der jeweiligen Titration wurde — wie auch während derselben — Trockeneis zugegeben und sofort nach dessen Verdunsten gut verschlossen im Dunkeln aufbewahrt.

b) Nach SULLY (Einwaage 14–18 mg) 23.2% (O).

Mikrohydrierung: (Pd/C, in Methanol) 3.75 Mol H₂/Mol X (93.5% d. Th.) *Acetonylacetone* als Disemicarbazon nachgewiesen, Schmp. 226°.

Dibenzoat von X: Aus 360 mg X (2 mMol) und 560 mg *Benzoylchlorid* (4 mMol) werden nach 30 Min. Reaktionszeit in Pyridin bei 0° 690 mg (89%) trockenes Roh-Benzoat erhalten. Diese Verbindung ist viel weniger schlagempfindlich als das Hydroperoxyd X. Zers.-P. (aus 50° warmem Methanol sternförmig angeordnete Nadeln) 96–97° (1.5°/Min.) unter Gasentwick-

³⁰) Tables for Identific. of org. Compds., Supplement to Handbook of Chem. a. Phys., S. 89, Chem. Rubber Publish. Comp., Cleveland 1960.

³¹) Zur Bestimmung des Misch-Schmp. werden die Substanzen auf Filtrierpapier mit einem Plexi-Spatel fein miteinander zerrieben.

lung. Misch-Schmp. mit dem Dibenzoat von IX (2:1) 80–83°, mit dem Dibenzoat von XI (1:2) 97–103°.

$C_{20}H_{18}O_8$ (386.4) Ber. C 62.17 H 4.70 O 33.13

Gef. C 62.65 H 4.87 O 32.71 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 390

Gehalt an aktivem Sauerstoff nach SULLY 10.7%, ber. 12.4%.

IR-Spektrum (CCl_4): Hauptmaxima bei 1775, 1458, 1377, 1271, 1232, 1184, 1165, 1109, 1075, 1040, 1018, 960, 898, 871, 830, 699/cm.

Bei der *Mikrohydrierung* nimmt das Dibenzoat 4.36 mMol H_2 /386.4 mg auf.

3. *3.6-Bis-hydroperoxy-3.6-dimethyl-1.2-dioxan (XI) aus Dimethylfuran und H_2O_2* : 2.7 g 2.5-Dimethyl-furan, 10 ccm 85-proz. H_2O_2 und 10 Tropfen 10-proz. Schwefelsäure werden heftig gerührt; nach 3–4 Stdn. ist eine klare, homogene Lösung entstanden. Nach 15 Stdn. wird aufgearbeitet, wie bei der Herstellung von X aus IX beschrieben (s. o.). Nach Verdunsten des Äthers und Trocknen bei 0.01 Torr verbleiben 3.8 g (75%) schön ausgebildeter grober Kristalle. Das NMR-Spektrum des Rohproduktes in $CDCl_3$ zeigt, daß es aus X und XI besteht, aber kein IX enthält.

Man löst in siedendem Chloroform und läßt in zwei Fraktionen auskristallisieren. Die erste Fraktion wird 3 mal aus Tetrahydrofuran mit Pentan gefällt (Animpfen). Ausb. 0.8 g vom Zers.-P. 125–126° (1°/Min.). Misch-Schmp. mit der authentischen Probe (1:3) 126–127°.

Eine reine aus Acetonylacetone hergestellte Probe von XI zersetzt sich bei derselben Erhitzungsgeschwindigkeit bei 127–128° (nach RIECHE⁶) 127–128°, 129–130°, nach MILAS⁷) 131°).

Gehalt an aktivem Sauerstoff 26.0% (ber. 26.6%). Wasserstoffaufnahme bei der katalytischen Hydrierung 3.15 Moll.

Aus den Mutterlaugen und der zweiten Fraktion können durch viele fraktionierte Kristallisationen 0.2 g X isoliert werden. Zers.-P. des Benzoates 96–97°, IR-Spektrum mit obigem identisch.

Dibenzoat von XI: 0.7 g des oben erhaltenen *Bishydroperoxyds XI* ergeben 1.3 g (86%) des Dibenzoates, das 4 mal aus Tetrahydrofuranlösung mit Pentan gefällt wird. Schmp. 127–128° (1–1.5°/Min.) unter heftigem Aufschäumen; Misch-Schmp. mit authentischer Probe 127 bis 128°.

$C_{20}H_{20}O_8$ (388.4) Ber. C 61.86 H 5.19 O 32.95

Gef. C 61.59 H 4.97 O 32.08 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 372

Gehalt an aktivem Sauerstoff nach SULLY 11.8%, ber. 12.3%. Wasserstoffaufnahme bei der Mikrohydrierung 3.12 mMol/388.4 mg.

IR-Spektrum (CCl_4): Hauptmaxima bei 1778, 1458, 1385, 1283, 1255, 1234, 1128, 1043, 1022, 860, 702/cm.

Das *NMR-Spektrum* enthält kein Signal von vinyllischen Protonen mehr, während das Hydroperoxyd XI immer noch Spuren von X enthielt.

2.5-Bis-tert.-butylperoxy-2.5-dimethyl-dihydrofuran (VIII): Alle Operationen müssen unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt werden.

5 ccm = 4.5 g (47 mMol) *Dimethylfuran* (VII) werden mit 20–30 ccm frisch destilliertem *t.Bu-OOH*³²), 5 g $KHSO_4$ und 10 Tropfen 10-proz. Schwefelsäure 70–90 Stdn. gerührt (Bombenraum). Die farblose Lösung wird 3 mal mit gesätt. $(NH_4)_2SO_4$ und 2 mal mit gesätt. $NaHCO_3$ gewaschen und über Na_2SO_4 bei 0° getrocknet. Ausb. bei der Destillation 3.45 g

(30%). Sdp._{0.25} 62–64°, Sdp._{0.4} 68–70°, Sdp.₁ 78–82°, n_D^{20} 1.4361, d_4^{20} 0.986; *MR* 72.7, ber. nach MILAS³²⁾ 73.5, nach RIECHE³²⁾ 73.9.

IR-Spektrum (in Substanz): Hauptmaxima bei 2990, 2930, 2860, 1455, 1389, 1364, 1353, 1295, 1259, 1245, 1200, 1182, 1100, 965, 915, 887, 823, 769, 689/cm.

Das Peroxyd ist unbeständiger als das aus Tetramethylfuran hergestellte, es färbt sich allmählich gelb, verpufft in der Flamme, ist aber gegen Schlag unempfindlich.

$C_{14}H_{26}O_5$ (274.4) Ber. C 61.29 H 9.55 O 29.16

Gef. C 60.85 H 9.40 O 30.00 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 270

Aktiver Sauerstoff nach SULLY 11.10, ber. 11.67%. Wasserstoffaufnahme bei der Hydrierung in Methanol mit Pd/C 2.96 Mol/Mol VIII. (*Acetonylacetone* als Disemicarbazone nachgewiesen, Schmp. 225°).

1.3-Bis-hydroperoxy-1.3-dimethyl-1.3-dihydro-isobenzofuran (XXI): 0.50 g *o*-Diacetyl-benzol (XIX), 4 Tropfen Eisessig und 10 Tropfen Tetrahydrofuran werden unter heftigem Rühren mit 8 ccm 88-proz. H_2O_2 übergossen. Aus der entstehenden Lösung fallen nach 30 Sek., ohne daß Erwärmung auftritt, farblose Kristalle aus. Nach 20 Min. wird für 1 Stde. auf 0° gekühlt. Ausb. an bei 0.01 Torr getrocknetem Produkt 600 mg (92%). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran/Pentan (Fällung) erhält man 400 mg (62% d. Th.). Zers.-P. 123 bis 125° (0.5–1°/Min.) unter Gasentwicklung.

$C_{10}H_{12}O_5$ (212.2) Ber. C 56.6 H 5.7 O 37.6 Gef. C 56.7 H 6.1 O 37.1

Gehalt an aktivem Sauerstoff (in Eisessig ohne Stärkezusatz) 14.92%, ber. 15.07%.

IR-Spektrum (in KBr): Hauptmaxima bei 3370, 3300, 1340, 1265, 1120, 1066, 930, 904, 860, 760 und 720/cm.

Das *Dibenzoat* (in Pyridin bei 0°, 12 Std. Reaktionszeit, 85% Ausb.) hat einen Zers.-P. (aus Methanol in feinen rhombischen Plättchen) von 125–126° (0.5–1°/Min.).

$C_{24}H_{20}O_7$ (420.4) Ber. C 68.5 H 4.8 O 26.7

Gef. C 68.1 H 5.2 O 27.1 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 390

C=O-Bande im IR-Spektrum bei 1768/cm.

³²⁾ Die Literatur zur Reinigung des tert.-Butyl-OOH und zur Berechnung der Molrefraktion nach MILAS bzw. nach RIECHE findet sich in der vorstehenden Mitteilung¹⁾.