

ALFRED RIECHE, CHRISTIAN BISCHOFF und MARIA PULZ

Alkylperoxyde, XXXVI¹⁾

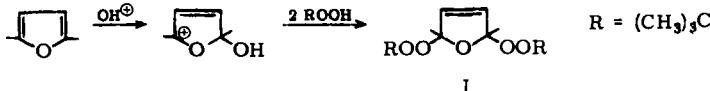
Peroxyde von Diketonen, IV²⁾

Notiz über die Reaktion von tert.-Butylhydroperoxyd mit Acetonylaceton

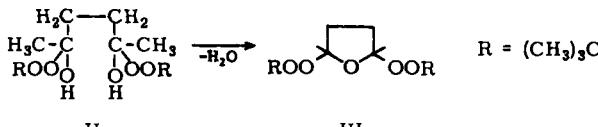
Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 27. Juli 1964)

Nach D. SEEBACH³⁾ reagiert 2,5-Dimethyl-furan mit tert.-Butylhydroperoxyd unter Bildung von 2,5-Bis-tert.-butylperoxy-2,5-dimethyl-dihydrofuran (I):

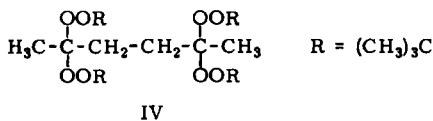


Wie wir fanden, entsteht die I entsprechende hydrierte Verbindung bei Umsetzung von Acetylaceton mit tert.-Butylhydroperoxyd in Gegenwart von Säure. Aus dem intermediär entstehenden Addukt II wird säurekatalysiert Wasser abgespalten unter Bildung von III:



I und III besitzen ähnliche Siedepunkte und IR-Spektren. III ist jedoch beständiger als I, das sich infolge allmählicher Zersetzung gelb färbt.

Läßt man einen Überschuß von tert.-Butylhydroperoxyd auf Acetylaceton in Gegenwart von Phosphorperoxyd einwirken, so entsteht das kristalline 2.2.5.5-Tetrakis-tert.-butylperoxy-hexan (IV). Diese Umsetzung dürfte ebenfalls über II verlaufen.



Beweisend für die Konstitution III ist das NMR-Spektrum: die Signale der tert.-Butylgruppen bei 8.92τ , der CH_3 -Gruppen bei 8.67τ und der CH_2 -Gruppen bei 8.02τ erscheinen als scharfe Singulett's entsprechend dem Intensitätsverhältnis der drei Protonenarten.

Herrn Dr. E. GRÜNDEMANN, Berlin, danken wir für Messung und Diskussion der NMR-Spektren.

¹⁾ XXXV. Mitteil.: A. RIECHE, CH. BISCHOFF und D. PRESCHER, Chem. Ber. 97, 3071 [1964].

2) XXXIII. Mitteil.: Peroxyde von Diketonen, III.: A. RIECHE und CH. BISCHOFF, Chem. Ber. 96, 2607 [1963].

³⁾ Chem. Ber. 96, 2712 [1963]; s. a. R. CRIEGER und D. SEEBACH, ebenda 96, 2704 [1963].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.5-Bis-tert.-butylperoxy-2.5-dimethyl-tetrahydrofuran (III): Zu einer Mischung von 2.28 g *Acetonylacetone* (0.02 Mol) und 3.6 g *tert.-Butylhydroperoxyd* (0.04 Mol) gibt man unter Eiskühlung tropfenweise 0.5 ccm konz. Salzsäure. Bereits nach wenigen Minuten tritt Trübung ein. Man läßt den Ansatz 15—20 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und trennt die Schichten. Die organ. Phase wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Ausb. nach der Destillation 1.7 g (34%). Sdp.₃ 85°, n_D^{20} 1.4296.

$C_{14}H_{28}O_5$ (276.4) Ber. C 60.84 H 10.21

Gef. C 60.7 H 10.35 akt. O 96% d. Th.

2.2.5.5-Tetrakis-tert.-butylperoxy-hexan (IV): Zu einer Suspension von 10 g *Phosphorperoxyd* in 30 ccm Äther gibt man tropfenweise unter Rühren und Eiskühlung eine Mischung von 2.28 g *Acetonylacetone* (0.02 Mol) und 8.1 g *tert.-Butylhydroperoxyd* (0.09 Mol) in absolut. Äther. Unter Erwärmung tritt sofort Reaktion ein, das Phosphorperoxyd färbt sich dunkel. Man läßt 15—20 Stdn. stehen, dekantiert die Ätherlösung und vertreibt den Äther i. Vak. Es verbleibt ein kristalliner Rückstand, der noch eine geringe Menge gelbes Öl enthält. Beim Absaugen erhält man fast farblose Kristalle, die aus Methanol bei 67° schmelzen. Ausb. 3.9 g (40%).

$C_{22}H_{46}O_8$ (438.6) Ber. C 60.25 H 10.57

Gef. C 60.70 H 10.80 akt. O 91% d. Th.

Mol.-Gew. 442.5, 441.3 (kryoskop. in Benzol)