

HEINRICH HOCK und HEINZ KROPP¹⁾Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, XXII²⁾Über die Reaktion von α -Cumyl-hydroperoxyd mit Bleitetraacetat

Aus dem Institut für Brennstoffchemie und Brennstofftechnik der Bergakademie Clausthal (Harz)

(Eingegangen am 5. Mai 1958)

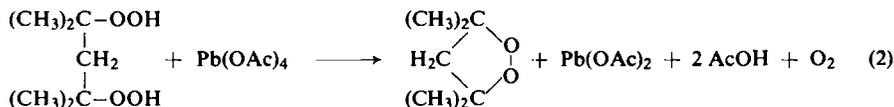
Die Reaktion tertiärer Hydroperoxyde mit Bleitetraacetat wird am Beispiel des α -Cumyl-hydroperoxyds untersucht und ein Reaktionsmechanismus diskutiert, der auch für die Reaktion sekundärer Hydroperoxyde und ditertiärer Bishydroperoxyde gilt.

Die Reaktion *sekundärer* Hydroperoxyde mit Bleitetraacetat wurde bekanntlich 1939 von R. CRIEGEE³⁾ aufgefunden. Sie führt nach der Bruttogleichung



in meist recht guten Ausbeuten zu den einschlägigen Ketonen³⁻⁵⁾, auch in solchen Fällen, in denen sonstige Methoden, wie Zersetzung mit Alkali oder, katalytisch, mit Eisen(II)-sulfat versagen. So konnten H. HOCK und F. ERNST⁶⁾ auf diesem Wege kürzlich auch Indenyl-hydroperoxyd mit 60-proz. Ausbeute in das bislang nur schwer zugängliche Indenon überführen.

Späterhin beschrieb R. CRIEGEE⁷⁾ die Darstellung ringförmiger Dialkylperoxyde durch Umsetzung geeigneter *ditertiärer* Bishydroperoxyde mit Bleitetraacetat, z. B.



Dagegen ist uns über die Reaktion *einfacher* tertiärer Hydroperoxyde mit Bleitetraacetat nur wenig bekannt geworden⁸⁾, insbesondere auch kein allgemein gültiger Reaktionsmechanismus, der die verschiedenen Fälle einheitlich zu erklären gestattet⁹⁾.

Wir haben daher frühere orientierende Versuche hinsichtlich der Reaktion von α -Cumyl-hydroperoxyd^{*}) mit Bleitetraacetat aufgegriffen, deren Ergebnisse aus der

1) Nach einem Vortrag von H. KROPP auf der Nordwestdeutschen Chemiedozenten-Tagung in Marburg am 29. 4. 1958.

2) XXI. Mitteil.: H. HOCK und H. KROPP, J. prakt. Chem. [4] 6, 120 [1958].

3) R. CRIEGEE, H. PILZ und H. FLYGARE, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1799 [1939].

4) H. HOCK und S. LANG, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1051 [1942].

5) W. TREIBS, Fette und Seifen einschl. Anstrichmittel 52, 549 [1950].

6) F. ERNST, Dissertat. Bergakademie Clausthal 1957; vgl. H. HOCK, Angew. Chem. 69, 63 [1957]; H. HOCK und H. KROPP, ebenda 69, 313 [1957].

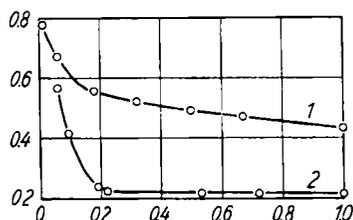
7) R. CRIEGEE und G. PAULIG, Chem. Ber. 88, 712 [1955]; vgl. weiterhin R. CRIEGEE in Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), IV. Aufl. 1952, Bd. 8, S. 61.

8) R. CRIEGEE in Fortschr. chem. Forsch. 1, Heft 3, S. 539/540, Springer Verlag 1950.

9) R. CRIEGEE, Angew. Chem. 70, 173 [1958].

* Im folgenden abgekürzt: CHP

folgenden Abbildung und Tabelle ersichtlich sind. Zur Klärung des Reaktionsmechanismus wurde bei einigen Versuchen der Eisessig zum Teil durch Cumol ersetzt bzw. Dimethyl-phenyl-carbinol oder α -Methyl-styrol zugegeben.



Abhängigkeit des Bleitetraacetat-Verbrauchs (1) und der Sauerstoff-Entwicklung (2) von der α -Cumyl-hydroperoxyd-Konzentration; Lösungsmittel Eisessig.
Abszisse: CHP-Konzentration in mmol/10ccm
Ordinate: $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ -Verbrauch (1) und entwickelter Sauerstoff (2) in Mol/Mol CHP

Reaktion von CHP mit Bleitetraacetat unter verschiedenen Bedingungen.
Temperatur: 30°; Reaktionsdauer: 3 Stdn.

CHP (mMol)	50	200	50	50	50
Lösungsmittel (ccm)					
Eisessig	100	30	50	100	100
Cumol	—	—	50	—	—
Zusätze (in mMol)					
Dimethyl-phenyl-carbinol	—	—	—	25	—
α -Methyl-styrol	—	—	—	—	25
$\text{Pb}(\text{OAc})_4$ (mMol)	50	100	50	50	50
$\text{Pb}(\text{OAc})_4$ verbraucht, mMol	23.5	50.7	29.1	23.6	32.7
cMol/Mol CHP	47.0	25.4	58.2	47.2	65.4
Acetophenon, mMol	16.1	26.4	16.4	15.1	38.5
cMol/Mol CHP	32.2	13.2	32.8	30.2	77.0
Dimethyl-phenyl-carbinol, mMol	27.1	126.0	61.0	54.5	26.4
cMol/Mol CHP	54.2	63.0	132.0	109.0	52.8
Di- α -cumylperoxyd, mMol	1.5	17.6	6.3	1.5	2.6
cMol/Mol CHP	3.0	8.8	12.6	3.0	5.2

Ganz allgemein werden also auch bei der Reaktion zwischen CHP und Bleitetraacetat, ebenso wie in den bisherigen Fällen^{3-5,7)}, nicht äquimolare Mengen an Bleitetraacetat verbraucht. Es ergibt sich, daß mit steigender Hydroperoxyd-Konzentration der Bleitetraacetat-Verbrauch sowie die Menge des entwickelten Sauerstoffs¹⁰⁾ und die Ausbeute an Acetophenon sinkt; dagegen nimmt die Ausbeute an Dimethyl-phenyl-carbinol und besonders Di- α -cumylperoxyd zu.

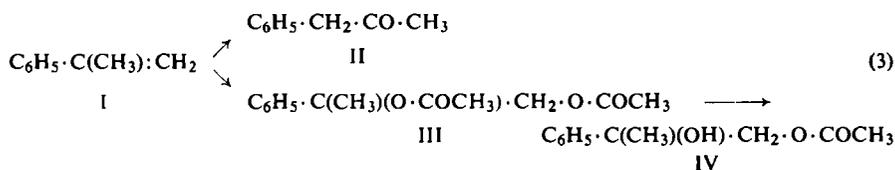
Wird außerdem noch Cumol zugesetzt, so steigt die Ausbeute an Dimethyl-phenyl-carbinol und Di- α -cumylperoxyd erheblich, während die an Acetophenon praktisch

¹⁰⁾ Die Reaktion von Hydroperoxyden mit Bleitetraacetat kann daher auch nicht zur quantitativen Bestimmung von Hydroperoxyden verwendet werden, wie sie von R. CRIEGEE³⁾ durch Rücktitration des unverbrauchten Bleitetraacetats (mit der Einschränkung, daß nur etwa 85% des Hydroperoxyds erfaßt werden) und von W. EGGERSGLÜSS (Monographien zu Angew. Chem. und Chemie-Ing.-Techn., Nr. 61, S. 60) durch volumetrische Bestimmung des entwickelten Sauerstoffs empfohlen wurde.

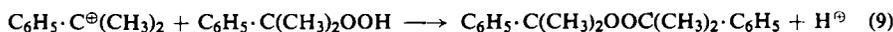
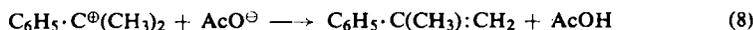
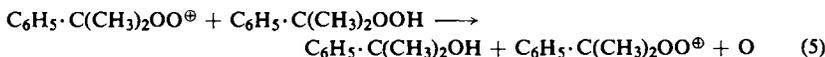
gleichbleibt. Insgesamt ergibt sich, daß ein Teil des Cumols in die Reaktion einbezogen wird, und zwar mehr, als der unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführten Reaktion zwischen Cumol und Bleitetraacetat entspricht.

Ein anfänglicher Zusatz des Hauptreaktionsproduktes Dimethyl-phenyl-carbinol beeinflusst die Reaktion nicht; das Carbinol wird unverändert zurückerhalten. Im übrigen reagiert Dimethyl-phenyl-carbinol (bei 30°) auch in Gegenwart von Acetanhydrid nicht mit Bleitetraacetat.

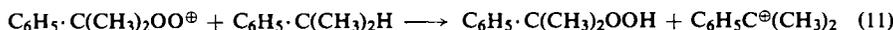
Durch Zusatz von α -Methyl-styrol (I), das u. E. Zwischenprodukt sein konnte, wird die Ausbeute an Acetophenon erhöht, während die an Dimethyl-phenyl-carbinol gleichbleibt. Dagegen wurde bei der Reaktion von I mit Bleitetraacetat Methylbenzyl-keton (II) und 1-Acetoxy-2-phenyl-propanol-(2) (IV) erhalten, wobei letzteres wohl durch partielle Verseifung aus dem Diacetat III entstanden war¹¹⁾:



Auf Grund dieser Versuche nehmen wir für die Reaktion von CHP (und analog für sonstige tertiäre Hydroperoxyde) mit Bleitetraacetat folgenden Mechanismus an:



Dazu kommt in Gegenwart von *Cumol*



In der ersten Stufe der Reaktion (4) wird also CHP durch Bleitetraacetat unter Bildung von Cumylperoxy-Kationen dehydriert und entspricht damit der Reaktion der Hydroxylverbindungen mit Bleitetraacetat⁹⁾. Die Cumylperoxy-Kationen starten

¹¹⁾ Die Reaktion entspricht der kürzlich von R. CRIGEE, Chem. Ber. 90, 1070 [1957], aufgefundenen Reaktion, z. B. von *p*-Methoxy- α -methyl-styrol mit Bleitetraacetat.

zunehmend Reaktionsketten¹²⁾ (5), die zur Bildung des Dimethyl-phenyl-carbinols (Hauptprodukt) führen. Der Kettenabbruch erfolgt durch Zerfall der Cumylperoxy-Kationen, wobei entweder Cumyl-Kationen¹³⁾ (6) oder, untergeordnet, Acetophenon (7) entsteht. Die Cumyl-Kationen stabilisieren sich durch Abspaltung eines Protons zu α -Methyl-styrol (8), das seinerseits durch den während der Gesamtreaktion entstehenden Sauerstoff zu Acetophenon (und Formaldehyd) oxidiert wird¹⁴⁾ (10); bzw. entsteht aus den Cumyl-Kationen durch Reaktion mit CHP Di- α -cumylperoxyd (9).

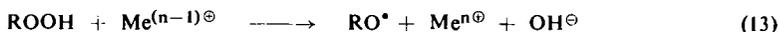
In Gegenwart von Cumol tritt neben die Kettenabbruchreaktion (6) und (7) die Reaktion der Cumylperoxy-Kationen mit Cumol unter Rückbildung von CHP (11), wodurch neue, zur Entstehung von Dimethyl-phenyl-carbinol führende Reaktionsketten gestartet werden können.

Zugesetztes α -Methyl-styrol wird im wesentlichen nach (10) zu Acetophenon (und Formaldehyd) oxidiert.

Der nach (10) gebildete Formaldehyd wird seinerseits durch den während der Reaktion entstehenden Sauerstoff zu Ameisensäure, diese durch Bleitetraacetat zu Kohlendioxyd und Wasser oxidiert.

Dieser Reaktionsmechanismus stimmt mit folgendem überein:

Der von der Konzentration des CHP gegenläufig abhängige Bleitetraacetat-Verbrauch ist entweder auf eine katalytische Zersetzung des Hydroperoxyds durch die Schwermetallionen nach



oder auf das Vorliegen von Reaktionsketten zurückzuführen.

Eine katalytische Zersetzung ist jedoch insofern auszuschließen¹⁵⁾, als bei steigender Hydroperoxyd-Konzentration und damit absinkendem Bleitetraacetat-Verbrauch die Ausbeute an Dimethyl-phenyl-carbinol steigt und die an Acetophenon sinkt. Beim Vorliegen einer katalytischen Zersetzung sollte gegensätzlich dazu die Ausbeute an

¹²⁾ Das Vorliegen radikalischer Reaktionsketten wurde seinerzeit von R. CRIEGEE⁸⁾, ferner in Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), IV. Aufl., Bd. 2, S. 568 [1953], jedoch ohne nähere Angaben in Betracht gezogen. Neuerdings hält R. CRIEGEE⁹⁾ jedoch einen den Hydroxyverbindungen analogen Primärschritt für wahrscheinlich, was infolge der dadurch bedingten Zwei-Elektronen-Übertragung einen radikalischen Mechanismus ausschließt.

¹³⁾ M. S. KHARASCH, J. org. Chemistry **17**, 207 [1952], formuliert, allerdings ohne experimentelle Belege, die Reaktion nach



was jedoch nicht mit unseren Befunden übereinstimmt. Vgl. auch A. V. TOBOLSKY und R. B. MESROBIAN, Org. Peroxides, S. 103 (Interscience Publ., New York 1954). An anderer Stelle nimmt M. S. KHARASCH, J. org. Chemistry **16**, 113 [1951], das Vorliegen einer Kettenreaktion an.

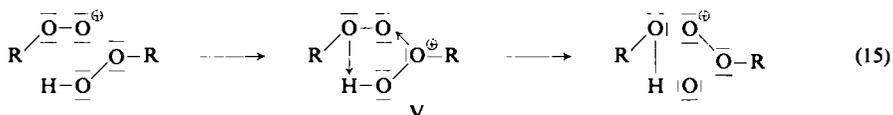
¹⁴⁾ Vgl. u. a. H. HOCK und H. SIEBERT, Chem. Ber. **87**, 546 [1954].

¹⁵⁾ Eine katalytische Wirkung von Blei(IV)-Ionen, d. h. eine Re-oxidation intermediär gebildeter Blei(III)-Ionen, erscheint bereits wegen des hohen Oxydationspotentials des Bleidioxyds unwahrscheinlich, worauf wir auch bereits in anderem Zusammenhang hingewiesen hatten²⁾. Wie wir weiterhin zeigen konnten, wird Cumyl-hydroperoxyd auch durch Blei(II)-Ionen (in Eisessig bei 30°) nicht zersetzt.

Acetophenon zunehmen; denn die nach (13) in erhöhtem Maße gebildeten Cumyloxy-Radikale stabilisieren sich bekanntlich zu Acetophenon:



Die sich danach ergebende Kettenreaktion sollte, wegen der Übernahme von zwei Elektronen durch das Blei(IV)-Ion, über ionische Zwischenstufen verlaufen, wodurch sich zwangsläufig Formulierung (5) ergibt. Dabei nehmen wir an, daß die eigentliche Reaktion im Komplex V erfolgt:

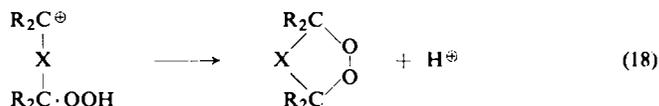
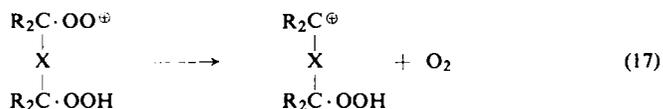
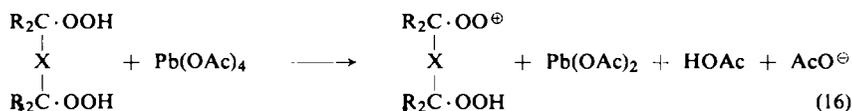


Das intermediäre Auftreten von Cumyl-Kationen nach (6) ergibt sich aus der Bildung von Di- α -cumylperoxyd, das unter den Reaktionsbedingungen nicht aus CHP und Dimethyl-phenyl-carbinol entstehen kann.

Die Bildung von Acetophenon nach (7) entspricht der weiter unten diskutierten Umsetzung sekundärer Hydroperoxyde mit Bleitetraacetat. Daneben ist jedoch auch Reaktion (10) anzunehmen; denn anfänglich zugesetztes α -Methyl-styrol geht ebenfalls im wesentlichen in Acetophenon über. (10) muß also, wohl wegen des Vorliegens von atomarem Sauerstoff bzw. Sauerstoff in statu nascendi, um Größenordnungen schneller verlaufen als die Reaktion von α -Methyl-styrol mit Bleitetraacetat zu Methylbenzylketon (II) und 2-Phenyl-propan-diol-(1.2)-diacetat (III).

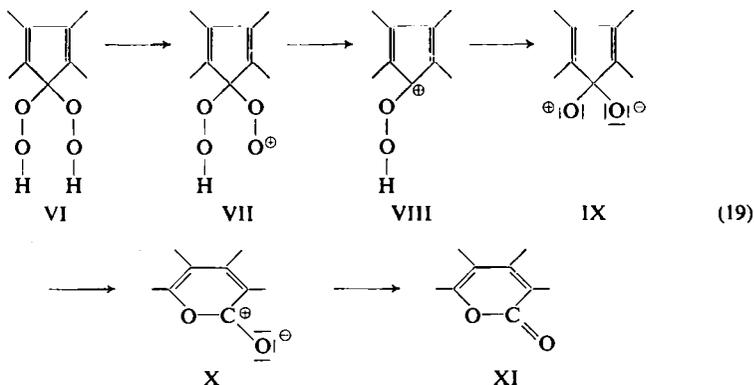
Auch für die *bisher* beschriebenen Fälle der Reaktion von Bleitetraacetat mit Hydroperoxyden erscheint dieser Mechanismus plausibel.

Analog (4), (6) und (9) verläuft die Umsetzung der *tertiären* Bishydroperoxyde zu Ringperoxyden ($\text{X} = -\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-\text{O}-$):



Durch Reaktion beider Hydroperoxy-Gruppen sollten als Nebenprodukte hier die (nicht isolierten) einschlägigen Dirole sowie, untergeordnet, On-ole und Dione auftreten. Daß auch hier (5) entsprechende Reaktionsketten ablaufen, ergibt sich aus dem Verbrauch an Bleitetraacetat.

Auch die von R. CRIEGEE¹⁶⁾ beschriebene oxydative Umlagerung des 9,9-Bis-hydroperoxy-fluorens (VI) zum Lacton der 2-Hydroxy-biphenyl-carbonsäure-(2') (XI) dürfte in gleicher Weise verlaufen:



Allerdings ist hier eine intermolekulare Ringperoxyd-Bildung aus dem Hydroperoxy-carbenium-Ion VIII nicht möglich. Es erfolgt daher eine heterolytische Spaltung der O—O-Bindung. Das entstehende Zwitterion IX, das auch als Zwischenprodukt bei der Oxydation von Fluorenon mit Persäuren zum Lacton XI anzunehmen ist¹⁷⁾, lagert sich in bekannter Weise in die mesomere Grenzform X des Lactons um.

Dagegen ist für sekundäre Hydroperoxyde, neben einer, in untergeordnetem Maße, auch hier stattfindenden Kettenreaktion nach (5), im wesentlichen ein Reaktionsverlauf entspr. (4) und (7) anzunehmen:



Die Bevorzugung dieser Reaktionsrichtung ist auf die größere Beweglichkeit des Protons gegenüber Alkylresten zurückzuführen.

Wir danken Herrn Prof. CRIEGEE für Hinweise und Ratschläge bei der Diskussion.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Reaktion von α -Cumyl-hydroperoxyd mit Bleitetraacetat (s. Tab.): Zu der angegebenen Lösung von CHP (und evtl. Zusätzen) wurde bei 30° unter kräftigem Rühren innerhalb von rd. 10 Min. anteilweise $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ gegeben, wobei auf Einhaltung der Temperatur geachtet wurde (Kühlung). Anschließend wurde noch 3 Stdn. unter Rühren auf 30° gehalten.

Zur Aufarbeitung wurde vom ungelösten $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ abgesaugt, der Rückstand mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Im Filtrat wurde das restliche $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ bestimmt, mit Äthylenglykol zerstört und i. Vak. die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestilliert. Aus dem Rückstand wurde, nach Zugabe von Äther, das $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ mit Wasser ausgeschüttelt und sodann im Hochvakuum destilliert. Im Destillat wurde der Gehalt an *Acetophenon*¹⁸⁾ (Schmp.

¹⁶⁾ R. CRIEGEE, W. SCHNORRENBERG und J. BECKE, Liebig's Ann. Chem. **565**, 7 [1949].

¹⁷⁾ W. WITTIG und P. PIEPER, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 295 [1940].

¹⁸⁾ Vgl. Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), IV. Aufl., Bd. 2, S. 460 [1953].

und Misch-Schmp. des Semicarbazons 201°) und *Dimethyl-phenyl-carbinol*¹⁹⁾ bestimmt. Methyl-benzyl-keton und Säuren konnten nicht nachgewiesen werden. Der Rückstand der Hochvakuumdestillation wurde zur Kristallisation gebracht. Schmp. und Misch-Schmp. mit *Di- α -cumylperoxyd* 38.5°.

Bestimmung des Bleitetraacetat-Verbrauchs (s. Abbild.): Die angegebene Menge CHP, gelöst in 0.5 ccm Eisessig, wurde mit 10 ccm 0.05 *m* Pb(OAc)₄ in Eisessig versetzt. Nach 5 Min. wurden 10 ccm einer KJ-Natriumacetat-Lösung zugegeben und mit 0.1 *n* Natriumthiosulfat titriert.

Bestimmung des entwickelten Sauerstoffs (s. Abbild.): Die Bestimmung wurde mit der angegebenen Menge CHP und 10 ccm 0.05 *m* Pb(OAc)₄ in Eisessig in einer Mikro-Zerewitinoff-Apparatur durchgeführt.

Reaktion von Cumol mit Bleitetraacetat: Eine Suspension von 22.15 g (50 mMol) Pb(OAc)₄ in 50 ccm Eisessig und 50 ccm Cumol wurde 3 Stdn. bei 30° gerührt. Anschließend wurde wie oben aufgearbeitet. Es waren 4.5 g Pb(OAc)₄, entspr. 10.2 mMol, verbraucht worden. Als Reaktionsprodukt wurden 1.3 g *Dimethyl-phenyl-carbinol*, entspr. 9.6 mMol, erhalten.

Reaktion von Dimethyl-phenyl-carbinol mit Bleitetraacetat: Eine Lösung von 6.8 g (50 mMol) *Dimethyl-phenyl-carbinol* in 100 ccm Eisessig wurde bei 30° unter kräftigem Rühren mit 22.15 g (50 mMol) Pb(OAc)₄ versetzt. Nach 3 Stdn. war noch sämtliches Pb(OAc)₄ vorhanden. Es wurden 5 ccm Acetanhydrid zugegeben und weitere 3 Stdn. gerührt, wonach ebenfalls keine Reaktion zu beobachten war.

Reaktion von α -Methyl-styrol (I) mit Bleitetraacetat: Eine Lösung von 5.9 g (50 mMol) I in 100 ccm Eisessig wurde bei 30° mit 22.15 g (50 mMol) Pb(OAc)₄ versetzt und 3 Stdn. gerührt. Es war sämtliches Pb(OAc)₄ verbraucht worden. Aus dem Reaktionsgemisch wurde die Hauptmenge des Eisessigs i. Vak. abdestilliert und aus dem Rückstand die restliche Essigsäure und Pb(OAc)₂ nach Zugabe von wenig Äther mit Wasser ausgeschüttelt. Durch Destillation der organischen Phase wurden erhalten 3.0 g *Methyl-benzyl-keton (II)*, entspr. 44.7% d. Th. (Sdp._{0.2} 38°; n_D^{20} 1.51685; Semicarbazon Schmp. 187° korr.) und 3.3 g *I-Acetoxy-2-phenyl-propanol-(2) (IV)*, entspr. 34% d. Th. (Sdp._{0.01} 66°; n_D^{20} 1.50180).

C₉H₁₀O (134.2) Ber. C 80.4 H 7.52 Gef. C 80.3 H 7.22 Mol.-Gew. (Benzol) 135

C₁₁H₁₄O₃ (194.2) Ber. C 67.9 H 7.21 Gef. C 67.3 H 7.11 Mol.-Gew. (Benzol) 197

Mit Semicarbazid-hydrochlorid/Na-Acetat (10 Stdn., 60°) wurde aus IV das Semicarbazon von II erhalten.

Reaktion von α -Cumyl-hydroperoxyd mit Blei(II)-acetat: 20 g Pb(OAc)₂·3H₂O wurden mit 16 ccm Acetanhydrid 30 Min. gekocht. Nach dem Erkalten wurden 10 ccm der erhaltenen Lösung (insg. 23 ccm) mit 125 ccm Eisessig verdünnt und 15.2 g (100 mMol) CHP zugegeben. Die Lösung wurde 3 Stdn. unter kräftigem Rühren bei 30° gehalten. Es war keine Reaktion zu beobachten.

¹⁹⁾ Die Ermittlung des Carbinolgehaltes erfolgte durch Bestimmung des aktiven Wasserstoffs.