

Manfred Schulz, Alfred Rieche und Klaus Kirschke¹⁾

Halogenalkylhydroperoxide, II ²⁾

Anlagerung von Halogen und Wasserstoffperoxid an Olefine

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

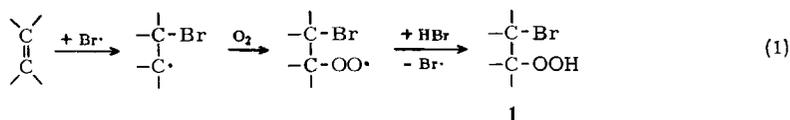
(Eingegangen am 4. August 1966)

■

Bei der Einwirkung von Brom bzw. Chlor und Wasserstoffperoxid auf Olefine in Dioxan bilden sich β -Brom- oder β -Chlor-alkylhydroperoxide. Die Reaktion wurde mit Methallylchlorid, Isobutylen, 2-Methyl-penten-(1), Tetramethyläthylen und Cyclohexen durchgeführt.

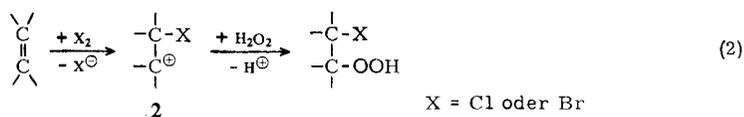
■

In der I. Mitteilung²⁾ haben wir über die Herstellung von β -Brom-alkylhydroperoxiden (**1**) durch Sauerstoffbehandlung von Olefinen in Gegenwart von Bromwasserstoff berichtet. Diese Reaktion verläuft entsprechend Gl. (1).



Neben Radikalreaktionen (Peroxygenierungen³⁾) kommen für Alkylhydroperoxid-Synthesen auch polare Reaktionen in Frage. Diese verlaufen dann besonders glatt, wenn die Alkylierung von Wasserstoffperoxid in einer S_N1-Reaktion gelingt⁴⁾.

Die elektrophile Halogenaddition an Olefine verläuft über das halogensubstituierte Carbonium-Ion **2**, das mit Wasserstoffperoxid zu β -Halogen-alkylhydroperoxiden reagieren kann (Gl. 2).



β -Chlor-alkylhydroperoxide oder β -Chlor-dialkylperoxide wurden schon von Weissermel und Lederer⁵⁾ aus Olefinen und Wasserstoffperoxid bzw. Alkylhydroperoxiden mit tert.-Butylhypochlorit als Chlorierungsmittel erhalten.

Wir fanden jetzt eine allgemein anwendbare, einfache Methode, β -Chlor- und β -Brom-alkylhydroperoxide aus Olefinen, Wasserstoffperoxid und Halogen darzu-

¹⁾ Teil der Dissertat. K. Kirschke, Humboldt-Univ. Berlin 1966.

²⁾ I. Mitteil.: A. Rieche, M. Schulz und K. Kirschke, Chem. Ber. **99**, 3244 (1966).

³⁾ A. Rieche, E. Schmitz und M. Schulz, Z. Chem. **3**, 443 (1963).

⁴⁾ Zusammenfassung: A. Rieche, Angew. Chem. **73**, 57 (1961).

⁵⁾ K. Weissermel und M. Lederer, Chem. Ber. **96**, 77 (1963).

stellen: in die Lösung von Olefin und Wasserstoffperoxid in Dioxan wird eine Lösung von Brom in Dioxan getropft oder Chlor eingeleitet. Dioxan begünstigt die elektrophile Halogenaddition, weil Halogene in Dioxan bereits eine Polarisierung $X^{\delta+}-X^{\delta-}$ erleiden^{6,7)}.

Die Isolierung der β -Halogen-alkylhydroperoxide erfolgt destillativ oder durch Lösungsmittelextraktion. Auf diese Weise wurden die in der Tabelle angegebenen halogensubstituierten Alkylhydroperoxide **3–9** erhalten.

Umsetzung von Olefinen mit Halogen und Wasserstoffperoxid

-hydroperoxid						% Ausb. ^{a)} (Reinheit ^{b)})	Ausgangsstoffe		Wasserstoffperoxid (Mol)
	R	R'	R''	R'''	X		Olefin (Mol)	Halogen (Mol)	
1-Brommethyl-1-chlormethyl-äthyl- (3)	CH ₃	CH ₂ Cl	H	H	Br	54 (96%)	Methallylchlorid (0.10)	Brom (0.20)	(0.74)
1,1-Bis-chlormethyl-äthyl- (4)	CH ₃	CH ₂ Cl	H	H	Cl	55 (98%)	Methallylchlorid (0.10)	Chlor	(0.37)
Brom-tert.-butyl- (5)	CH ₃	CH ₃	H	H	Br	47 (99%)	Isobutylene	Brom (0.07)	(0.37)
1-Methyl-1-brom-methyl-butyl- (6)	CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	Br	38 (82%)	2-Methyl-penten-(1) (0.10)	Brom (0.20)	(0.74)
2-Brom-1.1.2-trimethyl-propyl- (7)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	12 (100%)	Tetramethyläthylen (0.10)	Brom (0.15)	(0.74)
2-Brom-cyclohexyl- (8)	H	-[CH ₂] ₄ -	H		Br	27 (92%)	Cyclohexen (0.10)	Brom (0.20)	(0.74)
2-Chlor-cyclohexyl- (9)	H	-[CH ₂] ₄ -	H		Cl	32 (100%)	Cyclohexen (0.10)	Chlor	(0.37)

a) ber. auf eingesetztes Olefin.

b) jodometrisch.

In Konkurrenz zur Hydroperoxidbildung erfolgen Halogen- und Halogenwasserstoffanlagerung an das Olefin. So entstehen bei der Umsetzung von Methallylchlorid mit Wasserstoffperoxid und Brom in Dioxan neben 54% **3** 37% 1,2-Dibrom-3-chlor-2-methyl-propan und 8% 1-Brom-3-chlor-2-methyl-propan (letzteres wahrscheinlich durch radikalische Addition von Bromwasserstoff).

Die β -Brom-alkylhydroperoxide sind äußerst alkaliempfindlich⁸⁾. Sie reagieren mit Natronlauge oder Natriumalkoholat-Lösung schon bei 5–10° heftig unter quantitativer Abspaltung des Halogens als Anion, Zerfall der O–O-Bindung und teilweise unter Spaltung der C–C-Bindung zwischen den α - und β -Kohlenstoffatomen. **5** bildet mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat in Äthanol Aceton, Formaldehyd und Isobutyleneoxid.

6) Zusammenfassung: *W. Stumpf* „Chemie und Anwendung des 1,4-Dioxans“, Monographie zu „Angew. Chem.“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“, Nr. 68, S. 40, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1956.

7) *O. Hessel* und *J. Hvelslef*, Acta chem. scand. 8, 873 (1954).

8) β -Chlor-alkylhydroperoxide lassen sich dagegen unter Eiskühlung über ihre Natriumsalze reinigen⁵⁾.

Zusatz von Silberperchlorat zu einer auf -10° abgekühlten benzolischen Lösung von **7** veranlaßt sofortige quantitative Abscheidung von Silberbromid und Bildung von Aceton.

Diese neuartige Peroxidzersetzung, insbesondere die Frage, ob die Zersetzungsreaktion über ein Vierring-Peroxid verläuft, wird zur Zeit eingehender untersucht*).

Beschreibung der Versuche

1-Brommethyl-1-chlormethyl-äthylhydroperoxid (3): 9.2 g (0.10 Mol) *Methallylchlorid* und 90 ccm 27-proz. *Wasserstoffperoxid*-Lösung (0.74 Mol) in Dioxan⁹⁾ wurden bei $5-10^{\circ}$ tropfenweise mit 16 g (0.20 Mol) *Brom* in 120 ccm Dioxan versetzt. Nach Zugabe von 100 ccm Wasser wurde ausgeäthert und die ätherische Phase mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser wasserstoffperoxidfrei gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Vertreiben des Äthers wurden durch Destillation 11.4 g (54%, ber. auf eingesetztes *Methallylchlorid*) **3** erhalten. Sdp._{0.01} 56° , n_D^{25} 1.5093, aktiver Sauerstoff 96% d. Th. (jodometr.).

Identifiziert wurde **3** als *6.8-Dinitro-1-methyl-2-[1-brommethyl-1-chlormethyl-äthylperoxy]-1.2-dihydro-chinolin*, Schmp. 77° (Lit.²⁾: 77°), und als [*1-Brommethyl-1-chlormethyl-äthyl*]-*triphenylmethylperoxid*, Schmp. 61.5° (Lit.²⁾: 61.5°). Die gaschromatographische Analyse des Vorlaufs ergab, daß noch *1.2-Dibrom-3-chlor-2-methyl-propan* (37%, ber. auf eingesetztes *Methallylchlorid*) und *1-Brom-3-chlor-2-methyl-propan* (8%, ber. auf eingesetztes *Methallylchlorid*) entstanden waren (10% Silicongummi auf Kieselgur, Säulenlänge 1 m, Säulendurchmesser 6 mm, Säulentemp. 100° , Trägergas Wasserstoff, Gasdruck 0.16 atü).

1-Methyl-1-brommethyl-butylhydroperoxid (6) wurde analog **3** aus 8.4 g (0.10 Mol) *2-Methyl-penten-(1)* in 90 ccm 27-proz. *Wasserstoffperoxid*-Lösung (0.74 Mol) in Dioxan und Zugabe von 16 g (0.20 Mol) *Brom* in 120 ccm Dioxan bereitet. Der Rückstand enthielt 7.52 g **6** (38%, ber. auf eingesetztes *2-Methyl-penten-(1)*). Das Hydroperoxid konnte auch nach dreimaliger Destillation (10-cm-Dornenkolonne) nur in 82-proz. Reinheit (jodometr.) erhalten werden. Sdp._{0.05} $56-57^{\circ}$. Identifiziert wurde **6** durch Reduktion mit Kaliumjodid in Essigsäure zu *1-Brom-2-methyl-pentanol-(2)*, das gaschromatographisch mit der authent. Verbindung²⁾ verglichen wurde.

Brom-tert.-butylhydroperoxid (5): In einen Kolben, der mit Einleitungsrohr, Rührer, Thermometer und Ableitungsrohr versehen war, wurden 45 ccm einer 27-proz. *Wasserstoffperoxid*-Lösung (0.37 Mol) in Dioxan gegeben. Während bei $5-10^{\circ}$ *Isobutylen* durch die Lösung perlte, ließ man aus einem Tropftrichter eine auf $5-10^{\circ}$ gekühlte Lösung von 5.6 g (0.07 Mol) *Brom* in 40 ccm Dioxan nach Maßgabe der Entfärbung zufließen, fügte 100 ccm Wasser zu und ätherte aus. Die Ätherphase wurde mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser wasserstoffperoxidfrei gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther i. Vak. abgezogen, der Rückstand destillativ aufgearbeitet: 2.8 g (47%, ber. auf eingesetztes *Brom*) **5** vom Sdp._{0.05} 33° , n_D^{25} 1.4770.



Aktiver Sauerstoff 99% (jodometr.), Mol.-Gew. 167 (kryoskop. in Benzol).

*) *Anm. während der Korr. (17. 11. 66)*: W. H. Richardson, J. W. Peters und W. P. Konopka, Tetrahedron Letters [London] 1966, 5531, beschrieben inzwischen die Basenzersetzung des Chlor-tert.-butylhydroperoxids. Auch diese Autoren finden als Zersetzungsprodukte Aceton und Formaldehyd und diskutieren einen peroxidischen Vierring als instabile Zwischenstufe.

9) Hergestellt durch Vermischen von 30 ccm 84-proz. Wasserstoffperoxid (Handelsprodukt der Elektrochemischen Werke Höllriegelskreuth bei München) mit 60 ccm absol. Dioxan.

Zur Identifizierung wurde **5** mit Kaliumjodid in essigsaurer Lösung zu Brom-tert.-butylalkohol reduziert, der gaschromatographisch mit authent. Substanz¹⁰⁾ verglichen wurde (Silicongummi auf Kieselsgur, Säulenlänge 1 m, Säulendurchmesser 6 mm, Säulentemp. 100°, Trägergas Wasserstoff, Gasdruck 0.16 atü).

2-Brom-1.1.2-trimethyl-propylhydroperoxid (7): 8.4 g (0.10 Mol) *Tetramethyläthylen* und 90 ccm 27-proz. *Wasserstoffperoxid*-Lösung (0.74 Mol) in Dioxan wurden bei 5–10° tropfenweise mit 12 g (0.15 Mol) *Brom* in 90 ccm Dioxan versetzt. Nach Zugabe von 50 ccm Wasser fiel 2.3-Dibrom-2.3-dimethyl-butan aus (Schmp. 163–164° (Zers.), Lit.¹¹⁾: 166–168° (Zers.)). Das Filtrat des Niederschlages wurde nach Zusatz von 100 ccm Wasser zweimal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt, die Ätherphase dann zweimal mit je 25 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und mit 25 ccm Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther abgezogen, der kristalline Rückstand ergab aus Petroläther 2.6 g (12%, ber. auf eingesetztes Tetramethyläthylen) *Hydroperoxid 7*. Schmp. 95–96°.

$C_6H_{13}BrO_2$ (197.1) Ber. Br 40.44 Gef. Br 39.85

Aktiver Sauerstoff 100% (jodometr.), Mol.-Gew. 186 (kryoskop. in Benzol).

2-Brom-cyclohexylhydroperoxid (8): 8.2 g (0.10 Mol) *Cyclohexen* und 90 ccm 27-proz *Wasserstoffperoxid*-Lösung (0.74 Mol) in Dioxan wurden bei 5–10° mit 16 g (0.20 Mol) *Brom* in 120 ccm Dioxan versetzt. Nach Zugabe von 100 ccm Wasser wurde ausgeäthert, die Ätherphase mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser geschüttelt. Der Äther wurde nach dem Trocknen über Natriumsulfat i. Vak. abgezogen. (Beim Versuch, den Rückstand destillativ aufzuarbeiten, trat Explosion ein! Badtemp. ca. 65°.) Der Rückstand wurde mit 60 ccm Petroläther versetzt und die Lösung viermal mit je 25 ccm 50-proz. wäbr. Methanol ausgeschüttelt. Die Methanolphase wurde dann zweimal mit je 25 ccm Petroläther geschüttelt und anschließend mit 50 ccm Wasser versetzt. Die wäbr.-methanolische Lösung wurde ausgeäthert, die Ätherphase mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Es hinterblieben 5.3 g (27%, ber. auf eingesetztes Cyclohexen) dünn-schichtchromatographisch einheitliches **8**.

$C_6H_{11}BrO_2$ (195.1) Ber. Br 40.96 Gef. Br 40.15

Aktiver Sauerstoff 92% (jodometr.).

Zur Identifizierung wurde **8** mit Natriumsulfit zu *2-Brom-cyclohexanol* reduziert, das gaschromatographisch²⁾ mit einer Testsubstanz identifiziert wurde.

1.1-Bis-chlormethyl-äthylhydroperoxid (4): In eine Mischung von 9.2 g (0.10 Mol) *Methallylchlorid* und 45 ccm 27-proz. *Wasserstoffperoxid*-Lösung (0.37 Mol) in Dioxan wurde *Chlor* so eingeleitet, daß die Reaktionstemp. bei Eiskühlung zwischen 10 und 15° blieb. Die Reaktion ist beendet, wenn ein Temperaturabfall eintritt und sich die Lösung durch unumgesetztes Chlor grün färbt. Danach wurden 100 ccm Wasser zugesetzt, dann die organische Phase abgetrennt. Die wäbr. Phase wurde ausgeäthert und der Ätherauszug mit der zuerst erhaltenen organischen Phase vereinigt. Es wurde erst mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser wasserstoffperoxidfrei gewaschen. Nach Abziehen des Äthers lieferte die Destillation 8.8 g **4** (55%, ber. auf eingesetztes Methallylchlorid), Sdp._{0.01} 50°.

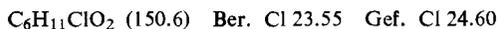
$C_4H_8Cl_2O_2$ (159.0) Ber. Cl 44.60 Gef. Cl 44.54

Aktiver Sauerstoff 98% (jodometrisch), Mol.-Gew. 165 (kryoskop. in Benzol).

¹⁰⁾ M. Suter und H. D. Zook, J. Amer. chem. Soc. **66**, 741 (1944).

¹¹⁾ Beilsteins Handb. der org. Chemie, 4. Aufl., 3. Ergänzungswerk, Bd. I, S. 414, Springer-Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg — New York 1958.

2-Chlor-cyclohexylhydroperoxid (9) wurde analog 4 aus 8.2 g (0.10 Mol) Cyclohexen in 45 ccm 27-proz. Wasserstoffperoxid-Lösung (0.37 Mol) in Dioxan und Einleiten von Chlor gewonnen. Durch Destillation wurden 4.8 g (32%, ber. auf eingesetztes Cyclohexen) 9 erhalten. Sdp._{0.03} 64–66° (Lit.⁹⁾; Sdp._{0.01} 61°, n_D^{20} 1.4879 (Lit.¹²⁾: 1.4885).



Aktiver Sauerstoff 100% (jodometr.).

Ergänzung b. d. Korr. (17. 11. 66)

Basenzersetzung von 5¹⁾: 1.54 g 5 in 5 ccm Äthanol wurden unter Eiskühlung mit einer Natriumäthylat-Lösung aus 210 mg Natrium in 15 ccm Äthanol vereinigt. Die Lösung wurde dann unter Rühren 1 Stde. bei 30° gehalten. Es hatten sich 91% 5 zersetzt (bestimmt durch jodometr. Titration). Wir fanden (ber. auf zersetztes 5):

98% Natriumbromid (durch Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser und potentiometrische Titration des Bromids)

42% Formaldehyd (durch Fällung mit Dimedon)

41% Aceton und

19% Isobutylenoxid (durch gaschromatographische Analyse an 2 m × 6 mm-Säule mit 20% Reoplex 400 auf Kieselgur, 70°, 0.2 atü Wasserstoff)

Spuren Acetaldehyd (papierchromatographisch als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon)

Zersetzung von 7 mit Silberperchlorat¹⁾: 754 mg 7 in 5 ccm Benzol wurden bei –10° mit einer vorgekühlten Lösung von 741 mg Silberperchlorat in 20 ccm Benzol versetzt. Es erfolgt sofort quantitative Abscheidung von Silberbromid (660 mg). Die erhaltene rotbraune Lösung war stark sauer. In dieser Lösung ließen sich ca. 30% Aceton nachweisen (ber. auf 7, wenn 1 Mol. 7 in 2 Moll. Aceton zerfällt; gaschromatographische Analyse an 20% Reoplex 400 auf Kieselgur, 1 m × 6 mm-Säule, 50°, 0.2 atü Wasserstoff).

¹²⁾ K. Weissermel und M. Lederer, DAS 1079635.