

## Die Trocknung von *tert*-Butylhydroperoxid nach einem einfachen, erstmals gefahrlosen Verfahren

Heinz Langhals\*, Elke Fritz und Ingrid Mergelsberg

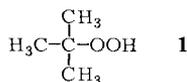
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 30. April 1980

### A Simple, Non-hazardous Procedure for the Preparation of Absolute *tert*-Butyl Hydroperoxide from 80% Aqueous Solutions

The preparation of absolute *tert*-butyl hydroperoxide ( $< 0.01$  mol/l  $H_2O$ ) from commercial 80% aqueous solutions is reduced to a simple experimental procedure by the use of  $3\text{\AA}$  molecular sieves. In contrast to the usual methods, there is no risk of explosion. A simple color test for the determination of the residual water content is described.

Wasserfreies *tert*-Butylhydroperoxid (**1**) wird für die Synthese von Percarbonsäure-*tert*-butylestern benötigt, die erhebliche Bedeutung für Synthesen und mechanistische Untersuchungen haben<sup>1)</sup>. Aus Sicherheitsgründen ist **1** jedoch nur als ca. 80proz. wäßrige Lösung im Handel erhältlich und muß daher vor Gebrauch wasserfrei gemacht werden. Hierfür wird (neben einem nicht näher beschriebenen Verfahren<sup>2)</sup> über eine Kristallisation) üblicherweise ein von *Bartlett* entwickeltes<sup>3)</sup> und von *Böck* verbessertes<sup>4)</sup> Verfahren verwendet, das **1** über azeotrope Vakuumdestillation entwässert. Bei dieser Methode muß jedoch **1** auf  $50-70^\circ\text{C}$  erwärmt werden, womit ein Explosionsrisiko verbunden ist<sup>5-7)</sup>. Weiterhin wird der Restwassergehalt über eine iodometrische Titration des Hydroperoxidgehaltes als Differenzverfahren bestimmt, das besonders im Bereich kleiner Wasserkonzentrationen erhebliche Unsicherheiten aufweist. Wünschenswert wäre daher ein Verfahren, mit dem **1** auf einfache und gefahrlose Weise getrocknet und sein Restwassergehalt anschließend mit einer einfachen Methode exakt bestimmt werden kann.



Die Trocknung von *tert*-Butylhydroperoxid mit üblichen Reagentien ist stark eingeschränkt, da mit basischen wie Calciumoxid oder Kaliumhydroxid wegen der Acidität von **1** Salzbildung erfolgt.

Saure Trocknungsmittel wie konz. Schwefelsäure oder Phosphorpentoxid führen zur Zersetzung von Peroxiden. Mit Calciumsulfat-Halbhydrat (Nr. 4) und Magnesiumsulfat (Nr. 3, Tab. 1) ist keinerlei oder nur eine sehr unzureichende Trocknung zu erreichen.

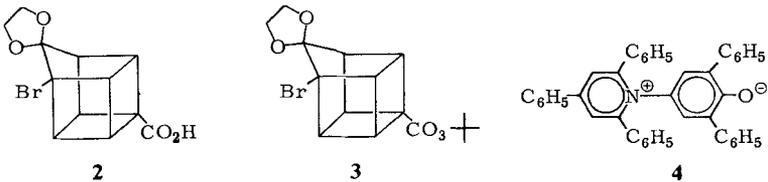
Sehr gute Ergebnisse können jedoch mit Molekularsieb (Nr. 1) erzielt werden. Wie aus dem experimentellen Teil zu ersehen ist, kann dieses Verfahren durch einfaches Zusammengeben von **1** und Molekularsieb sehr leicht und absolut gefahrlos ausgeführt werden. Die neue Methode liefert einen wesentlich geringeren Restwassergehalt von **1** als die übliche azeotrope Destillation (s. Tab. 1). Zur Kontrolle dient die Umsetzung von **2** zu **3**, die bei der Synthese von Cuban Bedeutung

Tab. 1. Trocknungsverfahren von *tert*-Butylhydroperoxid (1)

Nr.	Trocknungsverfahren	$c^a)$	$\lambda_{\max}^b)$ (nm)	Farbe <sup>c)</sup>	Ausb. <sup>d)</sup>
1	Molekularsieb 3 Å	<0.01	575	blau	93.9
2	azeotrope Destillation <sup>e)</sup>	0.28	567	blauviolett	92.4
3	Magnesiumsulfat	1.2	551	rotviolett	23.7
4	Calciumsulfat <sup>f)</sup>	5.2	532	rot	24.8
–	(Ausgangsmaterial)	5.2	532	rot	–

a) Restwasserkonzentration in  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . – b) Absorptionsmaximum einer Lösung von **4** in **1**. – c) Visueller Farbeindruck einer Lösung von **4** in **1**. – d) Ausbeute in % an **3** bei der Umsetzung<sup>8)</sup> von **2** mit **1**. – e) Entsprechend Lit.<sup>3,4)</sup>. – f) Als Halbhydrat eingesetzt.

hat<sup>9,10)</sup>. Sie erfolgt nach Literaturangaben<sup>8)</sup> unter Verwendung von **1**, das nach verschiedenen Methoden getrocknet worden ist. Die Ausbeuten an isoliertem **3** (Tab. 1) zeigen, daß bei Trocknung mit Molekularsieb (Nr. 1) etwas bessere Ergebnisse erzielt werden als mit dem üblichen Trocknungsverfahren über azeotrope Destillation (Nr. 2).



Für die präparative Verwendung von **1** ist es wichtig, seinen Restwassergehalt exakt zu kennen. Als besonders günstig dafür hat sich das von *Dimroth* und *Reichardt*<sup>11)</sup> untersuchte Pyridiniumphenolbetain E<sub>T</sub>30 (**4**) herausgestellt, dessen starke Solvatochromie es ermöglicht, auch geringe Wasserkonzentrationen<sup>12)</sup> zu bestimmen. Abb. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen  $\lambda_{\max}$  der Solvatochromiebande von **4** und dem Wassergehalt von **1**. Über diese Kurve kann aus dem UV-Absorptionsspektrum einer Lösung von **4** in **1** der Wassergehalt von **1** genau ermittelt werden.

Günstig für die exakte Bestimmung ist die starke Krümmung der Kurve im Bereich kleiner Wasserkonzentrationen. Die Solvatochromie von **4** als Funktion des Restwassergehaltes von **1** ist so groß, daß der Restwassergehalt von **1** auch ohne Spektrometer, rein visuell, beurteilt werden kann. Nach Tab. 1 sind wasserfreie Lösungen von **4** in **1** rein blau, wenn ein verschwindend geringer Restwassergehalt vorliegt. Ein geringer, für präparative Arbeiten noch tolerierbarer Wassergehalt verschiebt den Farbton in Richtung blauviolett. Ein größerer, störender Wassergehalt läßt die Lösung rotviolett bis rot erscheinen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. C. *Rüchardt* für anregende Diskussionen und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

UV-Spektren: UV-Spektrometer DMR 21 der Firma Zeiss.

### *Trocknung von tert-Butylhydroperoxid (1)*

1) *Mit Molekularsieb*: Die zur Trocknung von **1** verwendeten Molekularsiebe 3Å, Stäbchenform<sup>\*)</sup>, wurden mehrfach abwechselnd mit Ethanol und Wasser ausgekocht und anschließend bei 160°C vorgetrocknet. Zur Entfernung des Restwassers wurde bei 0.1 Torr 5 h im Luftbad auf 360°C erhitzt.

45 g der käuflichen 80proz. wäßrigen Lösung von *tert*-Butylhydroperoxid wurden mit 4 g der vorbehandelten Molekularsiebe versetzt und bei -4°C 3 h unter Feuchtigkeitsausschluß stehengelassen. Anschließend wurde von den Molekularsieben dekantiert und die obige Prozedur wiederholt. Nach dem fünften Trocknungsschritt war das *tert*-Butylhydroperoxid absolut (Kontrolle mit **4**). Schmp. 6°C (Lit.<sup>13)</sup> 6°C)\*\*). Das Molekularsieb ist nach der oben angegebenen Vorschrift regenerierbar.

2) *Über azeotrope Destillation*: Die Trocknung wurde entsprechend Literaturangaben<sup>3-4)</sup> ausgeführt.

3) *Mit Magnesiumsulfat*: Käufliches *tert*-Butylhydroperoxid wurde mit ca. 5 Vol.-% an geglühtem Magnesiumsulfat versetzt und anschließend 2 h unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. stehengelassen. Das Magnesiumsulfat wurde abfiltriert und der Vorgang noch dreimal wiederholt.

4) *Mit Calciumsulfat-Halbhydrat*: Die Trocknung erfolgt analog 3).

1'-Bromspiro[1,3-dioxolan-2,9'-pentacyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>6,7</sup>]nonan]-4'-percarbonsäure-*tert*-butylester (3): 5.0 g (16.7 mmol) 1'-Bromspiro[1,3-dioxolan-2,9'-pentacyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>6,7</sup>]-

\*) Molekularsieb der Fa. Fluka. Es muß darauf geachtet werden, daß die verwendeten Molekularsiebe frei von löslichen Schwermetallverbindungen sind.

\*\*) Bei einem Stabilitätstest wurde gefunden, daß **1**, wasserfrei gemacht nach Methode 1) ebenso wie nach Methode 2), in einem Glasgefäß 15 min ohne Zersetzung auf 90°C erwärmt werden kann.

nonan]-4'-carbonsäure (**2**), 2.25 g (25 mmol) absol. *tert*-Butylhydroperoxid und 2.0 g (25 mmol) absol. Pyridin wurden entsprechend Literaturangaben<sup>9)</sup> zu **3** umgesetzt. Die Ausbeuten wurden nach Chromatographie des Reaktionsproduktes bestimmt und sind in Tab. 1 angegeben.

*Die Bereitung der Lösungen von 4 in 1:* Kristallisiertes **4**<sup>11)</sup> wurde unter Schütteln bei Raumtemp. (21 °C) in **1** gelöst. Die Lösungen wurden für spektroskopische Untersuchungen stets frisch bereitet. Unterhalb von Raumtemp. löst sich **4** in **1** nur sehr langsam. Oberhalb von ca. 30–35 °C wird **4** von **1** rasch zerstört.

## Literatur

- 1) C. Rüchardt, Fortschr. Chem. Forsch. **6**, 251 (1966).
- 2) J. H. Howard, K. Adamic und K. U. Ingold, Can. J. Chem. **47**, 3793 (1969).
- 3) P. D. Bartlett und R. R. Hiatt, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1398 (1958).
- 4) H. Böck, Dissertation, Univ. München 1968.
- 5) J. B. Armitage und H. W. Strauss, Ind. Eng. Chem. **56** (12), 28 (1964).
- 6) D. C. Noller, S. J. Mazurowski, G. F. Linden, J. G. De Leeuw und O. L. Mageli, Ind. Eng. Chem. **56** (12), 18 (1964).
- 7) A. G. Davies und K. J. Hunter, J. Chem. Soc. **1953**, 1808.
- 8) H. Langhals und C. Rüchardt, Chem. Ber. **108**, 370 (1975).
- 9) P. E. Eaton und T. W. Cole jr., J. Am. Chem. Soc. **86**, 3157 (1964).
- 10) N. B. Chapman, J. M. Key und K. J. Toyne, J. Org. Chem. **35**, 3860 (1970).
- 11) C. Reichardt, Angew. Chem. **91**, 119 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 98 (1979).
- 12) K. Dimroth und C. Reichardt, Z. Anal. Chem. **215**, 344 (1966).
- 13) R. Criegee und H. Dietrich, Liebigs Ann. Chem. **560**, 135 (1948).