

Reaktionen mit tert.-Butoxyradikalen. IV¹⁾

Die Darstellung von 1,2-Glykolen aus primären und sekundären Alkoholen

Von K. SCHWETLICK, W. GEYER und H. HARTMANN

Inhaltsübersicht

Bei der thermischen oder photolytischen Zersetzung von Di-tert.-butylperoxid in Methanol, Äthanol, n-Propanol, Isopropanol und Benzylalkohol werden Äthylenglykol, 2,3-Butylenglykol, 3,4-Hexylenglykol, Pinakol und Hydrobenzoin mit Ausbeuten von 15 bis 70% gebildet. Bei der thermischen Zersetzung von Di-tert.-butylperoxid in einem Methanol-Äthanol-Gemisch bzw. Methanol-Äthylenglykol-Gemisch entstehen 1,2-Propylenglykol neben Äthylenglykol und 2,3-Butylenglykol bzw. Glycerin neben Äthylenglykol und Erythrit.

Die Zersetzung von Peroxiden in primären und sekundären Alkoholen ist bereits mehrfach untersucht worden. Sowohl Diacylperoxide wie z. B. Dibenzoylperoxid²⁾, Acetylbenzoylperoxid³⁾ und Diacetylperoxid⁴⁾ als auch Alkylhydroperoxide, z. B. tert.-Butylhydroperoxid⁵⁾ und Cumylhydroperoxid⁵⁾⁶⁾, unterliegen dabei einem induziertem Zerfall unter Dehydrierung der Alkohole zu den entsprechenden Carbonylverbindungen.

Auch andere radikalische Oxydationsmittel, wie Fentons Reagens⁷⁾ oder Persulfation⁸⁾, dehydrieren Alkohole zu Carbonylverbindungen. Dagegen wird bei der Zersetzung von Bleitetramethyl oder Bleitetraäthyl in Gegen-

¹⁾ III. Mitteilung: J. prakt. Chem. **25**, 95 (1964).

²⁾ H. GELISSEN u. P. H. HERMANS, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 765 (1925); S. R. RAFLKOW u. W. S. KUDINOWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **87**, 987 (1952); G. A. RASUWAJEW, B. N. MORYGANOW u. W. A. STEPUSCHKINA, J. allgem. Chem. (UdSSR) **23** [85], 1376 (1953); W. A. SCHUSCHUNOW u. N. A. SSKOKOLOW, J. physik. Chem. (UdSSR) **32**, 1796 (1958).

³⁾ G. A. RASUWAJEW u. W. N. LATJAJEWA, J. allgem. Chem. **26** [88], 1986 (1956).

⁴⁾ M. S. KHARASCH, J. L. ROWE u. W. H. URRY, J. org. Chemistry **16**, 905 (1951).

⁵⁾ V. STANNETT u. R. B. MESROBIAN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4125 (1950).

⁶⁾ M. S. KHARASCH, A. FONO u. W. NUDEBERG, J. org. Chemistry **16**, 113 (1951).

⁷⁾ J. H. MERZ u. W. A. WATERS, Disc. Faraday Soc. **2**, 179 (1947); I. M. KOLTHOFF u. A. J. MEDALIA, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3777 (1949).

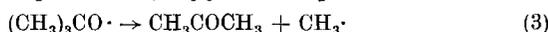
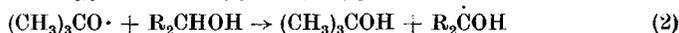
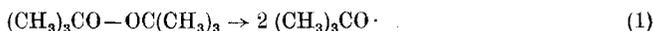
⁸⁾ Vgl. D. A. HOUSE, Chem. Reviews **62**, 185 (1962).

wart von Gold(III)-chlorid in Methanol hauptsächlich Äthylenglykol gebildet⁹⁾.

Die Photolyse¹⁰⁾ und Radiolyse¹¹⁾ von Alkoholen liefert ebenfalls neben Carbonylverbindungen auch 1,2-Glykole als Dehydrierungsprodukte. Dabei fällt das Verhältnis von Glykol zu Carbonylverbindung in der Reihe Methanol, Äthanol, Isopropanol ab.

Auch unter den Zersetzungsprodukten von Dimethylperoxid in Methanol wurde Äthylenglykol festgestellt¹²⁾. Wir untersuchten in dieser Hinsicht das gut zugängliche und leicht zu handhabende Di-tert.-butylperoxid und fanden, daß primäre und sekundäre Alkohole durch dieses Peroxid hauptsächlich zu 1,2-Glykolen dehydriert werden. Einen Teil unserer Ergebnisse teilten wir bereits kurz mit¹³⁾. Nach dem Erscheinen unserer Mitteilung ist von LAWESSON und BERGLUND¹⁴⁾ die Synthese von Hydrobenzoin aus Benzylalkohol und Di-tert.-butylperoxid veröffentlicht worden.

Die thermische und photolytische Zersetzung von Di-tert.-butylperoxid (DTBP) in Alkoholen scheint bei geringen Peroxidkonzentrationen analog der in anderen Lösungsmitteln beobachteten nach folgendem Schema zu verlaufen:



Bei primären und sekundären Alkoholen werden durch tert.-Butoxyradikale nach Gl.2 und Methylradikale nach Gl. 4 bevorzugt die Wasserstoffatome des α -Kohlenstoffs abgespalten. Die dabei entstehenden Radikale kombinieren, wobei 1,2-Glykole gebildet werden, oder disproportionieren unter Bildung von Carbonylverbindungen und Alkoholen:



⁹⁾ U. BELLUCO, L. RICCOBONI u. G. TAGLIAVINI, *Ricerca sci.* **30**, 1255 (1960); *Ric. sci.*, Parte II, Sez. A [2] **2**, 323, 350 (1962).

¹⁰⁾ G. LEUSCHNER u. K. PFORDTE, *Liebigs Ann. Chem.* **619**, 1 (1959); R. P. PORTER u. W. A. NOYES, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 2307 (1959); vgl.: M. K. PHIBBS u. B. de B. DARWENT, *J. chem. Physics* **18**, 495 (1950); A. R. KNIGHT u. H. E. GUNNING, *Canad. J. Chem.* **39**, 1231 (1961).

¹¹⁾ Vgl. A. HENGLEIN, *Angew. Chem.* **72**, 603 (1960).

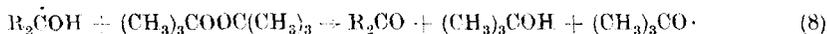
¹²⁾ Y. TAKEZAKI u. C. TAKEUCHI, *J. chem. Physics* **22**, 1527 (1954).

¹³⁾ K. SCHWETLICK, G. WEYER u. H. HARTMANN, *Angew. Chem.* **72**, 779 (1960).

¹⁴⁾ S.-O. LAWESSON u. C. BERGLUND, *Acta chem. Scand.* **15**, 36 (1961).

Im Gegensatz zu der von MERZ und WATERS⁷⁾ geäußerten Ansicht verläuft die Disproportionierung bei Radikalen primärer Alkohole nur in untergeordnetem Maße, und auch bei Radikalen sekundärer Alkohole stellt sie nicht die ausschließliche Reaktionsmöglichkeit dar.

Wie HUYSER und BREDEWEG¹⁵⁾ kürzlich zeigten, verläuft bei höheren DTBP-Konzentrationen die Zersetzung in Alkoholen induziert, wobei folgende Reaktionsschritte zusätzlich auftreten:



Hierbei wird der Alkohol zur Carbonylverbindung oxydiert; Glykole treten nur in untergeordnetem Maße auf.

Die präparative Durchführung der oben angedeuteten Glykolsynthese geschah

a) durch Erhitzen einer Mischung von DTBP und Alkohol im Molverhältnis 1:20 auf 135 bis 140 °C im Autoklaven oder unter Rückfluß oder

b) durch UV-Bestrahlung dieser Lösung mit einer Quecksilbertauchlampe HQV 120 des VEB BGW bei Zimmertemperatur.

Tabelle 1

Darstellung von Glykolen aus Alkoholen und Di-tert.-butylperoxid

Glykol	Alkohol	DTBP (Mol.-%)	Temp. ¹⁶⁾ (°C)	Zeit (h)	Ausb. ¹⁷⁾ (%)
Äthylenglykol	Methanol	4,8	140	10	26
		0,5	140	10	49
		4,8	photo	6	62
2,3-Butylenglykol ¹⁸⁾	Äthanol	4,8	140	10	41
		4,8	photo	6	15
3,4-Hexylenglykol ¹⁸⁾	n-Propanol	4,8	140	10	40
Pinakol	Isopropanol	4,8	140	10	14
		9,1	photo	5	68
Hydrobenzoin ¹⁸⁾	Benzylalkohol	4,8	140	10	69
Äthylenglykol	Methanol †	4,8	145	6	12
1,2-Prophylenglykol	Äthanol				22
2,3-Butylenglykol	(2:1 Mol)				14
Glycerin	Methanol †	3,8	140	10	28
Erythrit ¹⁸⁾	Glykol (4:1 Mol)				etwa 7

¹⁵⁾ E. S. HUYSER u. C. J. BREDEWEG, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2401 (1964).

¹⁶⁾ photo = Photolyse bei Zimmertemperatur.

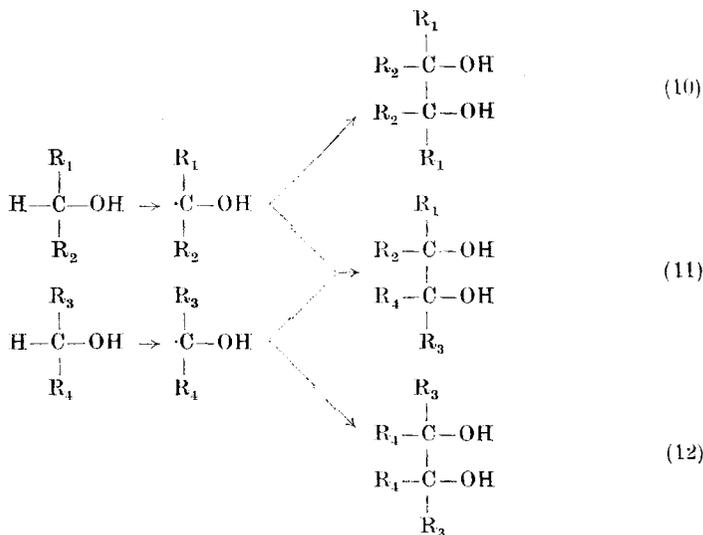
¹⁷⁾ Bezogen auf eingesetztes DTBP.

¹⁸⁾ Gemisch von Racemat und meso-Form, etwa 1:1.

Die erzielten Ausbeuten an Glykolen, die nach Abdampfen des überschüssigen Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes erhalten wurden, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Ausbeuten an 1,2-Glykolen hängen einmal vom Verhältnis von Kombination und Disproportionierung der intermediär gebildeten Alkoholradikale (Gl. 6 und 7) und von der Leichtigkeit der Wasserstoffabspaltung nach Gl. 2 und 4, zum anderen von der Konzentration des DTBP ab. Die Tendenz zur Kombination nimmt in der Reihenfolge Methanol-Äthanol-Isopropanol ab, die Reaktivität sowohl gegenüber Methyl-¹⁹⁾ als auch gegenüber tert.-Butoxyradikalen ²⁰⁾ dagegen in der gleichen Reihenfolge zu. Man findet daher ein Maximum der Glykolausbeute bei der thermischen Zersetzung von DTBP in Äthanol. Die Phenylgruppe im Benzylalkohol begünstigt die Dehydrodimerisation noch stärker. Mit steigender Verdünnung des DTBP erhöhen sich die Ausbeuten, da die H-Abspaltung nach Gl. 2 und 4 begünstigt und der induzierte Zerfall nach Gl. 8 zurückgedrängt wird.

Die Verhältnisse bei der photolytischen Zersetzung des DTBP sind weniger übersichtlich. In Methanol und Isopropanol findet man höhere Ausbeuten als bei der thermischen Zersetzung, während Äthanol schlechter dehydrodimerisiert wird. Bei der Photolyse von DTBP in Benzylalkohol wurden in der Dimerenfraktion keine definierten Produkte erhalten. In untergeordnetem Maße tritt bei der Photolyse noch eine Nebenreaktion ein, die auf die Photoreaktion des entstandenen Acetons mit dem Lösungsmittel



¹⁹⁾ A. F. TROTMAN-DICKENSON u. E. W. R. STEACIE, *J. chem. Physics* **19**, 329 (1951).

²⁰⁾ K. SCHWETLICK, R. KARL u. J. JENTZSCH, *J. prakt. Chem.* (4) **22**, 113 (1963).

zurückzuführen ist²¹⁾. Der Nachweis der so gebildeten Glykole erfolgte papierchromatographisch.

Bei der Zersetzung des DTBP in einem Gemisch zweier Alkohole entsteht neben den entsprechenden symmetrischen Glykolen, die in den reinen Lösungsmitteln erhalten wurden, auch das unsymmetrische Glykol (s. Schema S. 259).

Es läßt sich zeigen, daß das Maximum an unsymmetrischem Glykol (11) dann zu erwarten ist, wenn die Konzentrationen der beiden Alkohole im umgekehrten Verhältnis ihrer Reaktivitäten bei der H-Abspaltung stehen. Tab. 1 gibt Aufschluß über die günstigsten Konzentrationsverhältnisse und die dabei erzielten Ausbeuten.

Wie wir bereits mitteilten, gelingt auch die gemeinsame Dehydrodimerisierung von Alkoholen und geeigneten Kohlenwasserstoffen, wobei als unsymmetrische Dehydrodimere die entsprechenden hydroxyalkylierten Kohlenwasserstoffe entstehen²²⁾.

Beschreibung der Versuche

Vorschrift zur Darstellung von 1,2-Glykolen aus Alkoholen

1 Liter eines Gemisches, das auf 1 Mol DTBP 20 Mol Alkohol und 0,5 g Äthylendiamintetraessigsäure (Chelaplex II) enthält, wird entweder 10 bis 12 Stunden im Autoklaven oder unter Rückfluß auf 135 bis 145 °C erwärmt oder bei Zimmertemperatur 5 Stunden mit einer UV-Tauchlampe (Quecksilberhochdrucklampe HQV 120 des VEB BGW) bestrahlt. Aus dem Reaktionsgemisch destilliert man zunächst die niedrig siedenden Lösungsmittel ab (bei Benzylalkohol im Vakuum) und fraktioniert den Rückstand über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen im Wasserstrahlvakuum oder kristallisiert ihn um. Entsteht ein Gemisch von meso-Form und Racemat, so werden die Isomeren durch Fraktionierung mit einer wirksamen Kolonne (1 m-Drehbandkolonne) oder durch fraktionierte Kristallisation getrennt.

Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Glykole wurden durch Elementaranalysen und folgende physikalische Konstanten und Derivate charakterisiert:

Äthylenglykol: Kp.₁₄ 93 °C; Dibenzolat F. 73 °C.

2,3-Butylenglykol: Trennung von Racemat und meso-Verbindung durch Destillation über eine Drehbandkolonne. Racemat: Kp.₁₂ 82 °C; Bis-p-brombenzoat F. 207 °C. Meso-Form: Kp.₁₂ 86 °C; Bis-p-brombenzoat F. 139 °C.

3,4-Hexylenglykol: Trennung von Racemat und meso-Verbindung durch Destillation über eine Drehbandkolonne. Racemat: Kp.₁₆ 101,5 °C; Bis-3,5-dinitrobenzoat F. 168 °C. Meso-Form: F. 88 °C; Bis-3,5-dinitrobenzoat F. 190 °C.

Pinakol (2,3-Dimethylbutandiol-2,3): Kp.₁₁ 74–76 °C; F. 37 °C (aus Hexan); Hydrat F. 43 °C (aus Wasser). Beim Erhitzen mit Oxalsäure entsteht Pinakolin, Oxim F. 74 °C (aus Äthanol).

Hydrobenzoin (2,3-Diphenylbutandiol-2,3): Der nach dem Abdestillieren des überschüssigen Benzylalkohols erhaltene Rückstand kristallisiert und wird mehrmals mit Petrol-

²¹⁾ G. CIAMICIAN u. P. SILBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1280 (1911).

²²⁾ K. SCHWETLICK u. H. HARTMANN, Z. Chem. **1**, 375 (1961).

äther ausgekocht. Der in Petroläther unlösliche Teil ist die meso-Verbindung, F. 138 °C (aus Alkohol); der lösliche Anteil besteht aus dem Racemat (Isohydrobenzoin), F. 120 °C (aus Hexan), F. 95 °C (Hydrat, aus Wasser). Oxydation beider Formen mit Salpetersäure ergibt Benzil, F. 93–94 °C.

1,2-Propylenglykol: Kp.₁₂ 88,5–89,0 °C; Bis-p-brombenzoat F. 177–178 °C, Bis-p-nitrobenzoat F. 123–124 °C.

Glycerin: Kp.₁₁ 170 °C; Tris-p-nitrobenzoat F. 188–193 °C.

Erythrit (Butantetrol-1,2,3,4): Dibenzylidenderivat F. 200–210 °C (wahrscheinlich Gemisch von Racemat, F. 220 °C, und meso-Form, F. 202 °C).

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. September 1964.