

DITERT.-DIALKYLPEROXIDE DURCH REAKTION VON TERT.-HYDROPEROXIDEN MIT  
BLEITETRAACETAT IN BENZOLKOHLENWASSERSTOFFEN (1).

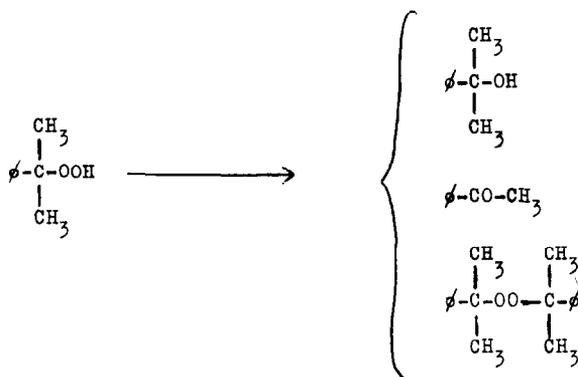
H. Kropf und D. Goschenhofer

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg

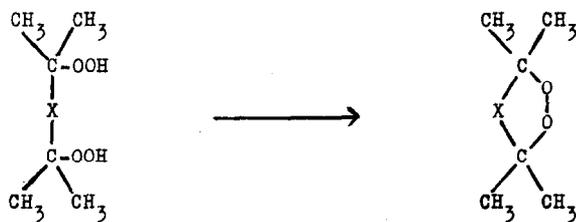
(Received in Germany 6 September 1967)

Bei unseren Untersuchungen über Reaktionen mit Bleitetraacetat griffen wir erneut dessen Umsetzung mit organischen Hydroperoxiden auf, die bereits früher in verschiedenen Arbeitskreisen sowie auch von dem einen von uns (H.K.) untersucht worden war (2).

Wie seinerzeit gezeigt werden konnte (3), verläuft die Reaktion von Bleitetraacetat mit Cumylhydroperoxid in Eisessig als Kettenreaktion unter Bildung von Dimethyl-phenylcarbinol sowie von Acetophenon als Produkt des Kettenabbruchs. Weiterhin entstehen geringe Mengen an Dicumylperoxid (rd. 5 %),



was völlig der bereits vordem von R. Criegee und Mitarb. (4) gefundenen Synthese von cyclischen Peroxiden durch Umsetzung von 1.3- oder 1.4-Ditert.-bishydroperoxiden mit Bleitetraacetat entspricht.



X =  $-\text{CH}_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_2-$ ,  $-\text{OO}-$

Die Ausbeuten an Dicumylperoxid lassen sich bei Zusatz von Cumol unter dessen Einbezug in die Reaktion auf 10 - 15 % steigern.

Auf letzterer Beobachtung basierend haben wir eine präparative Methode zur Herstellung von Dialkylperoxiden entspr. der Bruttogleichung



entwickelt.

Für die Reaktionsbedingungen ergab sich u. E. aus dem seinerzeit postulierten Reaktionsmechanismus (3) folgendes:

Arbeiten in reinem Kohlenwasserstoff sollte die erstrebte Bildung des Dialkylperoxids gegenüber der Reaktion zum Keton (im Falle der Umsetzung von Cumylhydroperoxid Acetophenon) begünstigen, wobei allerdings der Nachteil der Unlöslichkeit des Bleitetraacetats in Kauf zu nehmen war;

große Verdünnung des Hydroperoxids und inverse Reaktionsführung, d.h. Zutropfen einer verdünnten Hydroperoxid-Lösung zur Aufschlammung des Bleitetraacetats sollten die zum entsprechenden Alkohol führende Kettenreaktion zurückdrängen;

Tab. 1 Reaktion von Cumyl-hydroperoxid mit Bleitetraacetat; Abhängigkeit der Ausbeute an Dicumylperoxid von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches (Cumol/Eisessig) und von der Temperatur.

Vorgelegt 50 mMol  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  in 100 ml Lösungsmittel, eingetroppt 50 mMol CHP in 250 ml Lösungsmittel, Dauer 8 Stdn.

Lösungsmittel		Temp.	R-OO-R	ROH	C=O
Cumol : Eisessig		°C	%	%	%
0	100	20	3,7		
20	80	20	12,6		
40	60	20	16,3		
60	40	20	20,7		
80	20	20	25,2		
100	0	20	31,1	80,3	1,3
100		0	27,4	69,3	1,0
100		-20	30,4	62,0	1,0
100		-40	32,6	58,2	3,0
100		-60	40,8	50,1	1,8

schliesslich sollte durch tiefe Temperaturen die Reaktion des Bleitetraacetats mit dem als Substrat eingesetzten Kohlenwasserstoff vermieden werden.

Die Ergebnisse entsprechender Versuchsreihen, durchgeführt am Beispiel der Umsetzung von Cumylhydroperoxid mit Cumol als Substrat, sind aus Tab. 1 ersichtlich; sie bestätigen im wesentlichen unsere Arbeitshypothese und es resultiert die nachfolgende Arbeitsweise.

Dicumylperoxid. In eine Aufschlämmung von 22,2 g Bleitetraacetat (50 mMol) in 100 ml Cumol tropft man bei  $-60^{\circ}$  unter kräftigem Rühren im Verlauf von 8 Stdn. eine Lsg. von 7,6 g Cumylhydroperoxid (50 mMol) in 250 ml Cumol. Nach Zerstörung nicht umgesetzten Bleitetraacetats mittels Äthylenglykol lässt man auf Zimmertemperatur kommen, entfernt das Blei(II)-acetat und destilliert i.V. zunächst das Cumol, sodann Dimethyl-phenylcarbinol mit geringen Mengen Acetophenon ab. Als Rückstand verbleiben 5,0 - 6,0 g rohes Dicumylperoxid, entspr. 37 - 45 % d. Th., die beim Stehen kristallisieren. Schmp. (Äthanol) und Mischschmp.  $39,5^{\circ}$ , Absorption der -O-O- Schwingung  $860\text{ cm}^{-1}$ .

Durch Variation des Hydroperoxids bzw. des Kohlenwasserstoffs liessen sich in gleicher Weise auch gemischte Dialkylperoxide gewinnen (s. Tab. 2), wobei man nach Abziehen des Kohlenwasserstoffs i.V. zur Reinigung entweder destillierte (Methode A) oder an neutralem Aluminiumoxid chromatographierte (Methode B). - Die Reaktionsbedingungen sind wohl noch zu optimieren.

Die z. Tl. bislang unbekanntten Peroxide wurden durch Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektren (6) charakterisiert.

Mit Kaliumjodid/Eisessig reagieren die Peroxide nur äusserst träge, sodass eine quantitative Bestimmung des akt. Sauerstoffs nicht möglich ist. Dagegen lassen sie sich mit Na-Pulver in abs. Äther fast quantitativ zu den einschlägigen Alkoholen reduzieren (7).

Tab. 2 Ditert.-Dialkylperoxide durch Reaktion von tert.-Hydroperoxiden mit Bleitetracetat in Kohlenwasserstoffen mit tertiärem benzylischem C-Atom.

ROOH	R'H	R-OO-R'	Arbeitsweise	Ausbeute %	Schmp. °C	Sdp. °C/Torr	$n_D^{20}$	$\nu$ -O-O- <sup>a)</sup> cm <sup>-1</sup>
tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	$\phi$ -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -OO-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - $\phi$	A	21		31/0,025	1,4790	874
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	$\phi$ -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	tert.-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -OO-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - $\phi$	A	19		57/0,035	1,4797	867
$\phi$ -C(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	$\phi$ -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	$\phi$ -C(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -OO-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - $\phi$	B	$\left. \begin{matrix} 46 \\ 34 \end{matrix} \right\}$	66-7			863
$\phi$ -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	$\phi$ -C(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	$\phi$ -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -OO-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - $\phi$	B <sup>b)</sup>					
tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	$\phi$ -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -OO-C(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - $\phi$	B	22	70			873

a) Lit. (5): 820-890 cm<sup>-1</sup>

b) Wegen des Schmelzpunkts von Phenylcyclohexan wurde die Reaktion bei +10° durchgeführt

Wie aus Tab. 2 ersichtlich, wurden durchweg tertiäre Hydroperoxide und Kohlenwasserstoffe mit tertiärem benzylichem C-Atom in die Reaktion eingesetzt. Wir glauben, dass in diesen Fällen die Methode allgemein anwendbar ist. Dagegen waren Versuche mit sekundären Hydroperoxiden (Tetraalylhydroperoxid) bzw. Kohlenwasserstoffen mit sekundärem oder primärem benzylichem C-Atom (Tetralin, Äthylbenzol, Toluol) bislang wenig ermutigend. Mit der weiteren diesbezüglichen Untersuchung sind wir befasst.

Den Mechanismus der Reaktion werden wir demnächst im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Substituenteneinfluß diskutieren.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie für eine Sachbeihilfe. Herrn Dr.

H. Sodomann, Phenolchemie GmbH., Gladbeck sind wir für die Bereitstellung von Cumol und Cumylhydroperoxid verbunden.

- 1) III. Mitt. über Reaktionen mit Bleitetraacetat . - II. Mitt. H. Kropf und R. Lambeck, Liebigs Ann. Chem. 700, 18 (1966).
- 2) Vergl. R. Criegee in K.B. Wiberg, Oxidation in organic chemistry, Part A, S 302, Academic Press, New York, London (1965)
- 3) H. Hock u. H. Kropf, Chem. Ber. 91, 1681 (1958).
- 4) R. Criegee u. Mitarb., Chem. Ber. 88, 712 (1955); ebenda 89, 1714 (1956).
- 5) H.J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und Chemische Konstitution S. 91, Dr. Th. Steinkopf, Darmstadt (1966).
- 6) H. Kropf in Vorbereitung.
- 7) M.S. Kharasch, A. Fono u. W. Nudenberg, J. org. Chem. 15, 753 (1950).