

DIALKYLPEROXIDE DURCH BASENKATALYSIERTE ADDITION VON HYDROPEROXIDEN AN ELEKTRONENARME OLEFINE¹

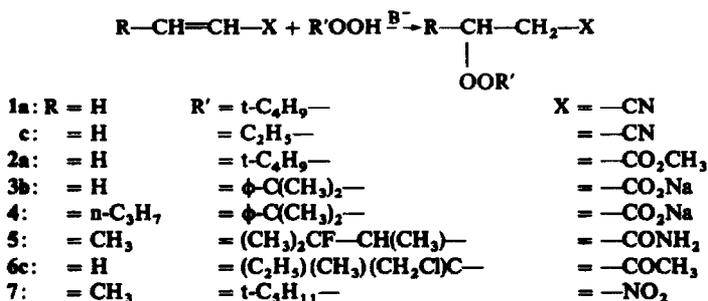
H. KROPF, C.-R. BERNERT, J. LÜTJENS, V. PAVICIC und T. WEISS
Institut für organische Chemie und Biochemie, Universität Hamburg

(Received in Germany 5 November 1969; Received in the UK for publication 20 November 1969)

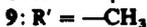
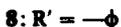
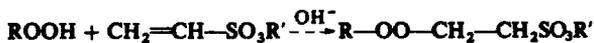
Zusammenfassung—Die basen-katalysierte Addition von Hydroperoxiden an Vinylsulfonsäurephenyl- und -methylester ergibt β -Alkylperoxyäthansulfonsäureester, deren thermischer Zerfall—untersucht vor allem am Beispiel des β -Cumylperoxyäthansulfonsäurephenylesters—nach einem ionischen Mechanismus erfolgt. Aus Natriumperoxid und Vinylsulfonsäurephenylester wird Bis-(β -phenoxy sulfonyläthyl)-peroxid erhalten. Einige in der Patentliteratur beschriebene Additionen werden am Beispiel der Umsetzungen von t-Butylhydroperoxid und Cumylhydroperoxid mit Acrylnitril, Acrylsäuremethylester, Methylvinylketon und Nitroäthylen überprüft. Die IR- und NMR-Spektren der Peroxide werden diskutiert.

Abstract—The base catalyzed addition of hydroperoxides to vinyl sulfonic phenyl ester and methyl ester results in β -alkylperoxyethane sulfonic ester. The thermal decomposition of the latter, based on β -cumylperoxyethane sulfonic phenyl ester, proceeds by an ionic mechanism. Sodium peroxide and vinylsulfonic phenyl ester yield bis (β -phenoxy sulfonyl ethyl)peroxide. Some other additions described in the literature were tested by the reactions of t-butyl hydroperoxide and α -cumyl hydroperoxide with acryl nitrile, methyl acrylate, methyl vinyl ketone and nitro ethylene. The IR and NMR spectra of the peroxides are discussed.

Die basen-katalysierte Addition nucleophiler Reagenzien an elektronenarme Olefine ist hinlänglich bekannt. Die entsprechende Verwendung von Hydroperoxiden als Addenden wurde bereits früher in der Patentliteratur zur Herstellung der Dialkylperoxide 1a, 1c, 2a, 3b, 4, 5, 6c und 7 beschrieben,² wobei allerdings nur die Peroxide 1a und 2a durch Elementaranalyse, Molgewicht, Gehalt an aktivem Sauerstoff, Brechungsindex und Dichte identifiziert und charakterisiert wurden.



Vinylsulfonsäureester sind bekanntlich ebenfalls einer nucleophilen Addition zugänglich.³ Wir fanden, dass auch diesfalls Alkylhydroperoxide in Ggw. von Alkali an die Doppelbindung addieren, wobei β -Alkylperoxyäthansulfonsäureester als eine neue Klasse von Peroxiden anfallen.



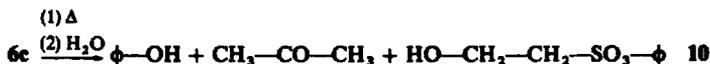
Die Reaktion verläuft in einfacher Weise durch Eintropfen der Dioxan-Lösung des Esters in die wässrige Lösung äquimolarer Mengen von Hydroperoxid und Natriumhydroxid bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung giesst man in Wasser und reinigt das ausgefallene Rohprodukt z.B. durch mehrfaches Lösen in Dioxan und Ausfällen mit Wasser. Besonders reine Präparate gewinnt man bei Feststoffen durch Umkristallisation, bei flüssigen Peroxiden durch präparative Dünnschichtchromatographie.

Der Umsetzung sind vor allem tertiäre Hydroperoxide zugänglich (s. Tab. 1). Die Ausbeuten an den entsprechenden β -Alkylperoxyäthansulfonsäureestern **8a-l**, **9** liegen im allgemeinen zwischen 50 und 70%; lediglich β -(*o*-Tolyl-*t*-butylperoxy)-äthansulfonsäurephenylester **8f** und β -(α -Naphthyl-*t*-butylperoxy)-äthansulfonsäurephenylester **8i** wurden mit geringeren Ausbeuten erhalten (rd. 18 bzw. 33%). Die geringere Ausbeute an β -Cumylperoxyäthansulfonsäuremethylester **9** (rd. 44%) gegenüber dem Cumylperoxyäthansulfonsäurephenylester **8c** (65–70%) führen wir auf die geringere Hydrolysestabilität von Sulfonsäuremethylestern im Vergleich zu den Phenylestern³ zurück.

Am Beispiel des α -Tetraalylhydroperoxids konnten wir zeigen, dass auch sekundäre Hydroperoxide trotz ihrer geringeren Alkali-Stabilität⁴ umgesetzt werden können. Der β -(α -Tetraalylperoxy)äthansulfonsäurephenylester **8k** wurde allerdings nur in 23 proz. Ausbeute erhalten. Die Reaktion primärer Hydroperoxide haben wir bislang nicht untersucht.

Die Konstitution der β -Alkylperoxyäthansulfonsäureester folgt aus Elementaranalyse, Molgewicht sowie IR- und NMR-Spektrum (s.u.). Mit Kaliumjodid/Eisessig reagieren sie äusserst träge, so dass bei der Herstellung das Ende der Umsetzung am Ausbleiben der Jodausscheidung zu erkennen ist.

Die thermische Zersetzung (4 proz. Lösung in Chlorbenzol, rd. 130°) von β -Cumylperoxyäthansulfonsäurephenylester **8c** führt zu Phenol und Aceton sowie β -Hydroxyäthansulfonsäurephenylester **10**, analog dem ionisch verlaufenden Prester-Zerfall.⁵



Auch beim längeren Stehen des Peroxids bei Raumtemperatur tritt nach einiger Zeit Phenolgeruch auf. In analoger Weise wird aus β -*t*-Butylperoxyäthansulfonsäurephenylester **8a** Aceton und β -Hydroxyäthansulfonsäurephenylester **10** erhalten. Methanol konnte nicht isoliert werden. Der Elektronenzug der Sulfonsäureestergruppe macht sich also rein induktiv über zwei gesättigte Kohlenstoffatome hin bemerkbar, was sich auch in den NMR-Spektren widerspiegelt. Es ist unseres Wissens der erste Fall, dass der thermische Zerfall eines Dialkylperoxids nicht radikalisch sondern ionisch verläuft.

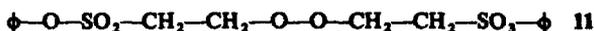
Wir haben Vinylsulfonsäurephenylester weiterhin mit Natriumperoxid umgesetzt

TABELLE 1. β -ALKYLPEROXYÄTHANSULFONÄURESTER AUS HYDROPEROXIDEN UND VINYL-SULFONÄURESTERN

R/R'	Ausbeute(%) ^a	Schmp. (°C)	$\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{OR}'$ n_D^{20}	Mol.-Gew. oben berechnet, unten gefunden	C	H	S
8a ϕ / $-t\text{-C}_4\text{H}_9$	50.9	41-43	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$	274.32	52.54	6.61	11.69
b $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	67.2	1,4638	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{S}$	288.0	52.63	6.81	11.24
c $\phi\text{-C}(\text{CH}_3)_2-$	65.1	54-56	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}$	302.37	55.63	7.28	10.60
d $\phi\text{-CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	70.1	1,5366	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{S}$	300.0	55.38	8.11	7.86
e $o\text{-CH}_3\text{-}\phi\text{-CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	17.8	1,5339	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{S}$	336.41	60.70	5.99	9.53
f $3\text{-S}(\text{CH}_3)_2\text{-}\phi\text{-CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	49.9	1,5241	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{S}$	331.0	61.13	6.02	9.38
g $\phi\text{-C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	60.0	49 ^b	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{S}$	350.43	61.71	6.29	9.14
h $\phi\text{-C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	55.2	1,5196	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{S}$	354.0	61.64	6.34	9.21
i $\alpha\text{-Naphthyl-CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	33.2	1,5660	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{S}$	364.46	62.61	6.64	8.79
k $\alpha\text{-Tetralyl}$	22.9	8-10	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}$	364.46	62.42	6.63	8.39
9 CH_3 / $\phi\text{-C}(\text{CH}_3)_2-$	43.6	1,5456	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$	378.49	63.46	6.92	8.47
				385.0	62.57	6.97	8.24
				364.46	62.61	6.64	8.79
				362.0	62.70	6.72	9.01
				378.49	63.46	6.92	8.47
				386.0	63.39	7.01	8.37
				400.49	65.98	6.04	8.01
				404.0	64.76	5.85	8.00
				324.39	59.24	6.20	9.88
				312.0	60.33	5.63	9.29
				274.31	52.53	6.61	11.68
				272.0	52.53	7.03	11.61

^a nach Dünnschichtchromatographie bzw. Umfällen.^b aus Äther umkristallisiert.

(Molverhältnis 2:1) und erhielten als Reaktionsprodukt das erwartete Bis-(β -phenoxy-sulfonyläthyl)-peroxid 11 in einer Ausbeute von 28%, dessen Konstitution ebenfalls durch Elementaranalyse, Molgewicht, IR- und NMR-Spektrum gesichert wurde.



Es erscheint uns möglich, ausgehend von Divinylsulfon und Divinylsulfoxid, auf diesem Wege die einschlägigen 7-gliedrigen Ringperoxide zu gewinnen.

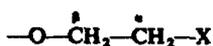
Schliesslich haben wir noch einige der in den zitierten Patentschriften² als geeignet angegebenen Vinylverbindungen mit t-Butyl- bzw. Cumylhydroperoxid zur Reaktion gebracht, und zwar Acrylnitril, Acrylsäuremethylester und Methylvinylketon sowie zusätzlich Nitroäthylen. Allerdings wurde bei den Umsetzungen von Methylvinylketon und Nitroäthylen bei niedrigeren Temperaturen gearbeitet ($-5-0^\circ$ gegenüber $30-35^\circ$), um Nebenreaktionen, vor allem Polymerisationen zu vermeiden bzw. hütenanzuhalten. Soweit wir die erwünschten Peroxide erhalten konnten, wurden sie in üblicher Weise isoliert und charakterisiert; die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Ausbeuten liegen danach durchweg geringer als mit Vinylsulfonsäureestern. Bei Verwendung von Nitroäthylen konnten wir keine Peroxide isolieren; trotz der erwähnten Temperaturniedrigung sowie auch einer zusätzlichen Verdünnung des Olefins fanden hier ausschliesslich Polymerisationen statt.

IR-Spektren. Die IR-Spektren der β -Alkylperoxyäthansulfonsäureester 8 und 9 sowie auch des Bis-(β -phenoxy-sulfonyläthyl)-peroxids 11 sind vor allem gekennzeichnet durch die starken Banden der Sulfonestergruppierung bei rd. 1360 und 1145 cm^{-1} . Daneben ist, zwar schwach aberleindeutig, die Bande der O—O—Schwingung bei $826-828\text{ cm}^{-1}$ erkennen. Schliesslich findet sich bei den Phenylestern 8 noch ein starker Peak im Bereich von $860-870\text{ cm}^{-1}$, nicht jedoch beim Methylester 9.

Bei den Peroxiden aus Acrylnitril, Acrylsäuremethylester und Methylvinylketon zeigten sich die Banden für die C=N-Schwingung bei $2250-2260\text{ cm}^{-1}$ und für die C=O-Schwingung bei 1740 cm^{-1} (Estercarbonylgruppierung) bzw. $1720-1725\text{ cm}^{-1}$ (ketogruppierung). Der Peak der O—O-Schwingung war hier nicht eindeutig zuzuordnen.

NMR-Spektren. Die NMR-Spektren der β -Alkylperoxyäthansulfonsäureester setzen sich, wie aus den in Abb. 1-3 gezeigten Beispielen des β -t-Butylperoxyäthansulfonsäurephenylesters 8a, des β -(3,5-Dimethylphenyl-t-butyl peroxy)-äthansulfonsäurephenylesters 8f und des β -Cumylperoxyäthansulfonsäuremethylesters 9 ersichtlich, additiv aus den Spektren der Alkylperoxy-Gruppierung und der β -substituierten Äthansulfonsäureester zusammen. Analoges gilt für die Spektren der β -Alkylperoxypropionitrile 1a, b, der β -Alkylperoxypropionsäuremethylester 2a, b und der β -Alkylperoxyäthyl-methylketone 6a, b. Die chemischen Verschiebungen der Protonen der Alkylperoxy-Gruppen entsprechen denen der jeweiligen Hydroperoxide oder auch Dialkylperoxide; es ist also im allgemeinen die gleiche Verschiebung der Signale im Vergleich zu denen der Alkohole und Äther hin zu beobachten.⁶

Für die chemischen Verschiebungen der Protonen der Gruppierung



ergibt sich eine charakteristische Abhängigkeit vom Substituenten X. Die entsprechenden Werte sind in Tab. 3 zusammengefasst.

TABELLE 3. CHEMISCHE VERSCHIBUNGEN (τ) VON VERBINDUNGEN

X	R—OO— $\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}_2$ — $\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2$ —X	
	H _{α} (ppm)	H _{β} (ppm)
—H ⁷		6.09
—SO ₃ — ϕ	6.47–6.57	5.57–5.79
—SO ₃ —CH ₃	6.66	5.77
—CN	7.41–7.50	5.86–6.03
—CO ₂ CH ₃	7.40–7.42	5.82–5.89
—COCH ₃	7.40–7.44	5.85

Danach heben sich also die β -Alkylperoxyäthansulfonsäureester eindeutig von den sonstigen Verbindungen ab: die Signale der α - und insbesondere auch der β -Protonen,

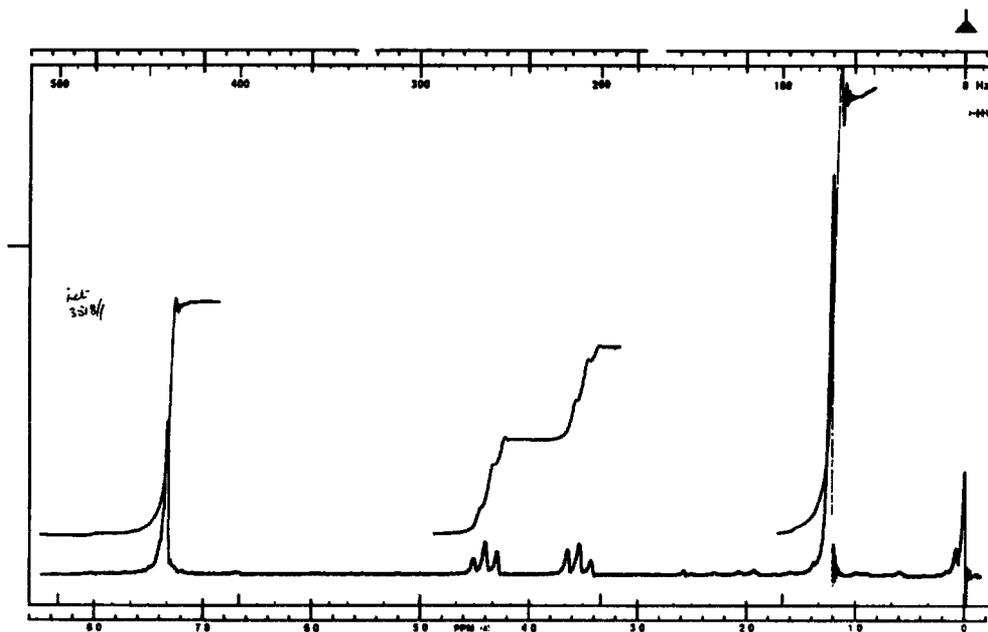
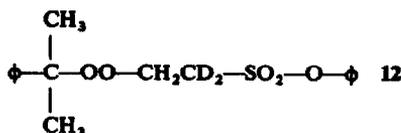


ABB. 1 NMR-Spektrum von β -t-Butylperoxyäthansulfonsäurephenylester 8a (CCl₄; TMS als innerer Standard).

deren Zuordnung über den α -D₂- β -Cumylperoxyäthansulfonsäurephenylester* erfolgte



liegen bei niederen Feldstärken. Der starke induktive Effekt der Sulfonestergruppierung, der den heterolytischen Zerfall der Peroxy-Gruppierung bewirkt, ist auch im NMR-Spektrum zu erkennen. Es ergibt sich also ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Reaktivität und NMR-Spektrum.

Beim Bis-(β -phenoxy-sulfonyläthyl)-peroxid ist das Signal der α -Protonen gegenüber den β -Alkylperoxyäthansulfonsäureestern zu niederen Feldstärken hin verschoben ($\tau = 6.36$ ppm), das der β -Protonen zu höheren Feldstärken hin ($\tau = 5.93$ ppm).

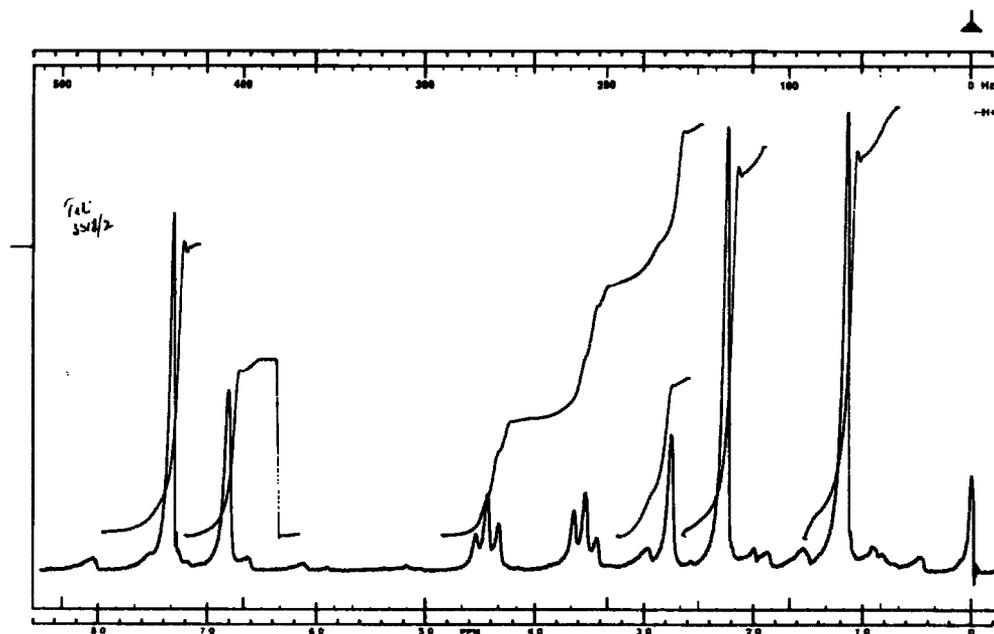


ABB. 2 NMR-Spektrum von β -(3,5-Dimethylphenyl-*t*-butylperoxy)-äthansulfonsäurephenylester **12** (CCl₄; TMS als innerer Standard).

* Bei der Darstellung von **12** aus Cumylhydroperoxid und Vinylsulfonsäurephenylester in Deuteriumoxid in Ggw. von Natriumdeuterooxid tauschte infolge des acidifizierenden Effektes der Sulfonestergruppierung auch das zweite α -ständige Proton gegen ein Deuteron aus, so dass das Signal der β -Protonen nur als Singulett erscheint. Die α -Protonen geben entsprechend kein Signal.

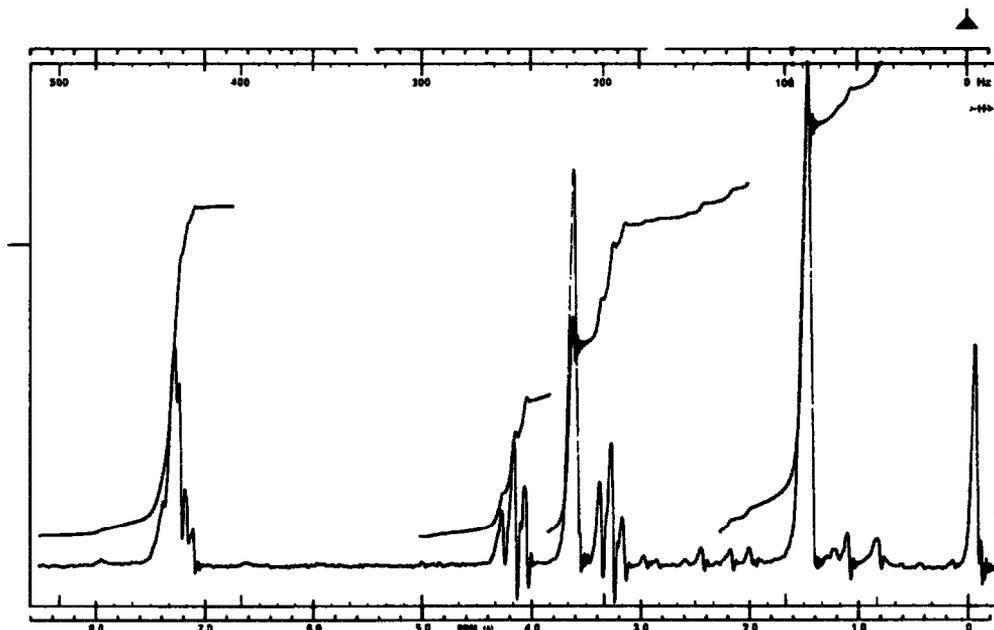


Abb. 3 NMR-Spektrum von β -Cumylperoxyäthansulfonsäuremethylester 9 (CCl_4 ; TMS als innerer Standard).

EXPERIMENTELLES

Cumylhydroperoxid wurde uns von der Phenolchemie GmbH, Vinylsulfonsäurephenylester von der BASF zur Verfügung gestellt. Die sonstigen Hydroperoxide und z.Tl. auch die Vinylverbindungen wurden nach bekannten Methoden hergestellt. Soweit die Hydroperoxide bislang in der Literatur nicht beschrieben sind, werden wir über ihre Darstellung und Eigenschaften demnächst berichten. Die IR-Spektren wurden am Perkin Elmer 137 Infracord Spektrophotometer, die NMR-Spektren am Varian T60 aufgenommen.

Herstellung von β -Alkylperoxyäthansulfonsäureestern. 25 mMol Hydroperoxid werden mit 25 mMol Natriumhydroxid in 30 ml Wasser gelöst. Man lässt bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 25 mMol Vinylsulfonsäureester in 30 ml Dioxan eintropfen, wobei eine leichte Erwärmung eintritt, und rührt, bis kein Hydroperoxid mehr nachzuweisen ist (Kaliumjodid/Eisessig). Zur Aufarbeitung gießt man in Wasser, trennt den rohen β -Alkylperoxyäthansulfonester ab und reinigt.

α -D₂- β -Cumylperoxyäthansulfonsäurephenylester. Die Darstellung erfolgte in der obigen Weise aus Cumylhydroperoxid und Vinylsulfonsäurephenylester unter Verwendung von Natriumdeuteroxid und Deuteriumoxid. NMR-Spektrum: Signal der β -Protonen als Singulett bei $\tau = 5.64$ ppm.

Thermische Zersetzung von β -Alkylperoxyäthansulfonsäurephenylestern. 2 g β -t-Butylperoxyäthansulfonsäurephenylester 8a bzw. β -Cumylperoxyäthansulfonsäurephenylester 8c wurden in je 50 ml abs. Chlorbenzol 10 Stdn. auf 125–130° erhitzt. Zum Nachweis des gebildeten Acetons wurde jeweils ein Anteil des Rohproduktes mit Wasserdampf destilliert und das Destillat in einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin aufgefangen. Man erhielt in beiden Fällen Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon, Schmp. und Mischschmp. 126–128°. Phenol wurde aus dem Rohprodukt der Zersetzung von 8c durch Extraktion mit Alkali isoliert. Schmp. 39°; das IR-Spektrum war mit dem von Phenol identisch. Aus dem Rohprodukt der Zersetzung von 8a liess sich kein Phenol isolieren. Aus der neutralen Phase erhielt man nach Trocknen und Abziehen des Chlorbenzols einen Rückstand der IR-spektroskopisch als β -Hydroxyäthansulfonsäurephenylester identifiziert wurde: 3450 cm^{-1} ($-\text{OH}$) 1365 und 1125 cm^{-1} ($-\text{SO}_3-\text{R}$), 870 cm^{-1} ($\text{O}-\phi$;

s. Diskussion der IR-Spektren); keine $\text{C}=\text{C}$ -Bande, sonst identisch mit dem IR-Spektrum von Vinylsulfonsäurephenylester.

Addition von t-Butylhydroperoxid und Cumylhydroperoxid an Acrylnitril, Acrylsäuremethylester und Methylvinylketon. In ein Gemisch aus 90 mMol Hydroperoxid, 0-6 ml Wasser und 0-6 ml 40 proz. Kalilauge lässt man unter Rühren 20 mMol Olefin eintropfen. Die Reaktion wird im Falle des Acrylnitrils und des Acrylsäureesters bei Raumtemperatur, im Falle des Methylvinylketons bei -5° durchgeführt; durchweg ist eine Temperaturerhöhung von $5-8^{\circ}$ zu beobachten. Man rührt 2-3 Stdn. nach, extrahiert mit Methylenchlorid, trocknet die organische Phase mit Magnesiumsulfat und reinigt das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt dünnschichtchromatographisch.

LITERATUR

- ¹ IV. Mitt. über organische Peroxide.—III. Mitt.: H. Kropf u. C.-R. Bernert, *Z. analyt. Chem.* **298**, 35 (1969).
- ² Shell Development Co, AP 2 508 256 v. 6.12.1948, BP 658 816 v. 22.6.1948.
- ³ Vergl. H. Distler, *Angew. Chem.* **77**, 291 (1965).
- ⁴ H. Hock u. W. Susemihl, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **66**, 61 (1933).
- ⁵ Vergl. R. Criegee, *Ibid.* **77**, 722 (1944); R. Criegee u. H. Zogel, *Chem. Ber.* **84**, 215 (1951); R. Criegee, *Liebigs Ann.* **560**, 127 (1947); H. Hock u. H. Kropf, *Chem. Ber.* **88**, 1544 (1955).
- ⁶ H. Kropf u. C.-R. Bernert, *Z. analyt. Chem.* **248**, 35 (1969).
- ⁷ H. Kropf, C.-R. Bernert u. L. Dahlenburg, in Vorbereitung.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Verband der Chemischen Industrie für die Bereitstellung einer Sachbeihilfe, Herrn Prof. Dr. Pommer, BASF, und Herrn Dr. Sodomann, Phenolchemie GmbH, Gladbeck, für die Überlassung von Chemikalien. Einer von uns (C.-R.B.) ist der Schering AG., Bergkamen, ein anderer (J.L.) der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie für ein Stipendium verbunden.