

ZUR ALKYLIERUNG VON HYDROPEROXIDEN MIT DIAZOALKANEN¹

H. KROPF, C.-R. BERNERT und L. DAHLENBURG

Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Hamburg

(Received in Germany 25 February 1970; Received in the UK for publication 13 March 1970)

Zusammenfassung—Cumylhydroperoxid lässt sich mit Diazoäthan, Diazopropan, Diazobutan und Dimethyldiazomethan, nicht jedoch mit Vinyl Diazomethan, zu den entsprechenden Dialkylperoxiden alkylieren. 1-Hydroxy-1'-hydroperoxy-dicyclohexylperoxid und 1,1'-Dihydroperoxy-dicyclohexylperoxid ergeben mit Diazomethan 1-Methylperoxycyclohexylhydroperoxid bzw. 1-Hydroperoxy-1'-methylperoxydicyclohexylperoxid. Die NMR-Spektren werden diskutiert.

Abstract—Cumene hydroperoxide is alkylated by diazoethane, diazopropane, diazobutane and dimethyl diazomethane but not by vinyl diazomethane yielding the corresponding dialkylperoxides. 1-Hydroxy-1'-hydroperoxydicyclohexylperoxide and 1,1'-dihydroperoxydicyclohexylperoxide react with diazomethane to yield 1-methylperoxycyclohexylhydroperoxide and 1-hydroperoxy-1'-methylperoxydicyclohexylperoxide respectively. The NMR spectra are discussed.

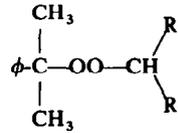
HYDROPEROXIDE lassen sich in Kohlenwasserstoff-Lösung mit Diazomethan glatt in die einschlägigen Methylalkylperoxide überführen;² die Umsetzung gelang jedoch nicht mit dem relativ stabilen Diazoessigester. Auch der Versuch, Benzylcumylperoxid durch Alkylierung von Cumylhydroperoxid mit Phenyl Diazomethan zu gewinnen, scheiterte.³

Es erschien uns daher notwendig, einige sonstige Diazoalkane auf ihre Eignung als Alkylierungsmittel für Hydroperoxide zu untersuchen, um so den Anwendungsbereich der Methode abgrenzen zu können.

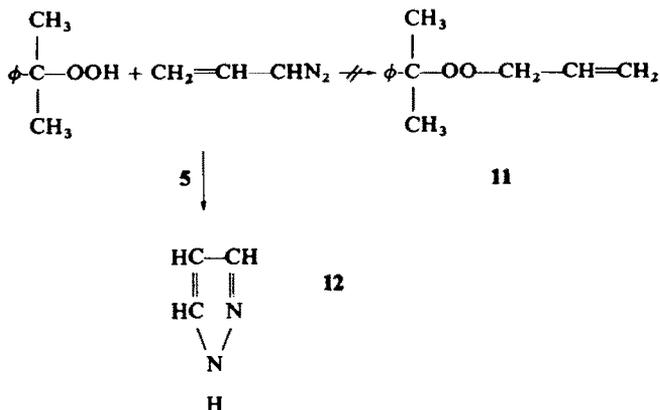
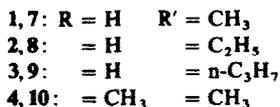
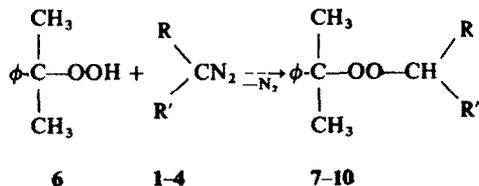
Als Diazoalkane verwendeten wir Diazoäthan **1**, Diazopropan **2**, Diazobutan **3**, Dimethyldiazomethan **4** und Vinyl Diazomethan **5** (sämtlich aus den entsprechenden β -N-Nitroso-N-alkylamino-isobutylmethylketonen⁴), die zur Umsetzung unter vermindertem Druck mit Stickstoff als Trägergas in die Lösung von Cumylhydroperoxid **6** in trockenem Cyclohexan oder Petroläther eingeleitet wurden. Mit den "gesättigten" Diazoalkanen **1-4** erhielten wir nach Abtrennen des nicht umgesetzten Hydroperoxids und anschließender destillativer Aufarbeitung sowie dünnschichtchromatographischer Reinigung die erwünschten Dialkylperoxide **7-10** in Ausbeuten von 40-65%, bezogen auf eingesetztes Hydroperoxid (s. Tab. 1). Ihre Identifizierung erfolgte durch Elementaranalyse, Molgewicht, IR- und NMR-Spektren (s. u.). Produkte, die einer Isomerisierung intermediärer Carbeniumionen entstammen, waren nicht bzw. höchstens in Spuren zu beobachten, was wohl durch das unpolare Lösungsmittel erklärt werden kann.⁵

Mit Vinyl Diazomethan **5** erfolgte dagegen keine Alkylierung des Hydroperoxids zum Allylcumylperoxid **11**. Während das Diazoalkan in bekannter Weise zum Pyrazol **12** abreagierte,⁶ wurde das Hydroperoxid quantitativ zurückerhalten.

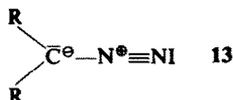
TABELLE 1. DIALKYLPEROXIDE DURCH ALKYLIERUNG VON CUMYLHYDROPEROXID MIT DIAZOALKANEN



	R	R'	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	—O—O— cm ⁻¹	Mol-Gew.	C		H	Ausbeute %	CHP zurück %
							oben ber.	unten gef.			
7	H	CH ₃	62/0.3	1.4841	868	180.25	73.30	8.95	55.0	43.5	
8	H	C ₂ H ₅	45/0.05	1.4844	868	182	73.33	8.53	65.1	17.9	
						194.28	74.19	9.34			
9	H	n-C ₃ H ₇	52/0.15	1.4848	871	197	74.33	9.44	61.6	13.8	
						208.31	74.89	9.68			
10	CH ₃	CH ₃	42/0.1	1.4881	876	203	74.78	9.96	41.2	30.5	
						194.28	74.19	9.34			
						199	73.62	9.35			

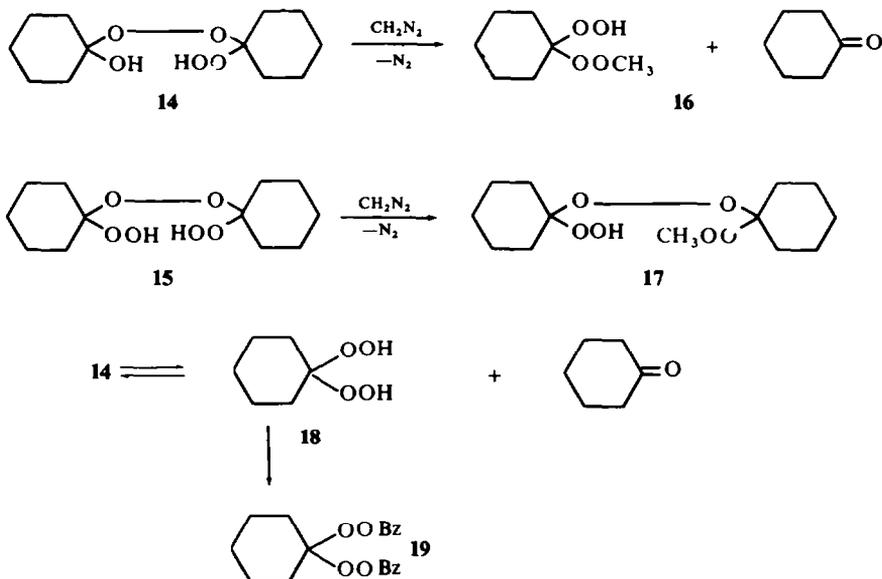


Insgesamt gesehen, d.h. unter Berücksichtigung auch der seinerzeitigen Alkylierungsversuche mit Diazoessigester² und Phenyldiazomethan,³ erscheint uns eine Alkylierung von Hydroperoxiden nur mit solchen Diazoalkanen möglich, die nicht mesomerie-stabilisiert sind und in denen die Grenzformel 13 sehr erheblich am Grundzustand beteiligt ist. Entsprechende Dialkylperoxide lassen sich nach dieser



Arbeitsweise bequem und in guten Ausbeuten erhalten, insbesondere solche, bei denen das Ausgangshydroperoxid primär oder sekundär ist. Hier versagen andere Methoden weitgehend. Die für unsere Arbeitsweise benötigten Diazoalkane lassen sich über die entsprechenden β -N-Nitroso-N-alkylamino-isobutylmethylketone jedoch besonders leicht gewinnen.⁴

Wir haben weiterhin 1-Hydroxy-1'-hydroperoxydicyclohexylperoxid **14** und 1,1'-Dihydroperoxydicyclohexylperoxid **15** mit Diazomethan umgesetzt und erhielten 1-Methylperoxycyclohexylhydroperoxid **16** (55% neben Cyclohexanon) bzw. 1-Hydroperoxy-1'-methylperoxydicyclohexylperoxid **17** (19%), deren Struktur sich ebenfalls aus Elementaranalyse, Molgewicht, IR- und NMR-Spektrum (s.u.) ergab. Die Überführung von **14** in **16** erklärt sich zwanglos auf Grund der Ergebnisse von R. Criegee *et al.*,⁷ die zeigen konnten, dass **14** in Lösung zu 1,1-Bishydroperoxycyclohexan **18** und Cyclohexanon zerfällt; die Benzoylierung von **14** ergibt entsprechend

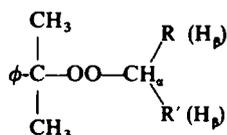


1,1-Bisbenzoylperoxycyclohexan **19**. Wir nehmen daher an, dass auch bei der Methylierung von **14** mit Diazomethan die Reaktion über **18** verläuft. In Übereinstimmung mit den früheren² und jetzt bestätigten Beobachtungen, dass die Alkylierung mit Diazomethan auch bei einem Überschuss desselben nur zu einem Teilumsatz führt, wird, wie bei der Reaktion von **15**, nur eine der beiden Hydroperoxygruppen methyliert.

NMR-Spektren

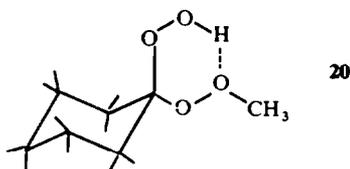
Die NMR-Spektren der Cumyl-alkylperoxide, die wir z.Tl. bereits an anderer Stelle diskutiert haben,⁸ sind typisch für Dialkylperoxide. Das Signal der β -Methylprotonen der Cumylgruppe liegt bei $\tau = 8.43\text{--}8.48$ ppm und zeigt damit die gegenüber den entsprechenden Alkoholen und Äthern charakteristische Verschiebung nach niederem Feld (Signal der β -Methylprotonen bei Dimethylphenylcarbinol bei $\tau = 8.54$ ppm). Diese Verschiebung ist noch deutlicher bei den α -Methyl-, α -Methylen- und α -Methinprotonen der Alkylgruppe, wie aus Tab. 2 ersichtlich. Zum Vergleich sind die Bereiche der chemischen Verschiebungen entsprechender Dialkyläther⁹ mitaufgeführt.

Das NMR-Spektrum des 1-Methylperoxycyclohexylhydroperoxids **16** (in CDCl_3) ist aus Abb. 1 ersichtlich. Es ist gekennzeichnet durch das Signal des Protons der Hydroperoxygruppe bei $\tau = 1.40$ ppm, der Methylprotonen bei $\tau = 6.03$ ppm und der Cyclohexylprotonen, bei denen sich die vier α -ständigen von den sechs anderen abheben ($\tau = 8.23$ ppm bzw. 8.44 ppm). In Deuteroaceton erscheint das Signal des Hydroperoxyprotons infolge der starken Wasserstoffbrücke mit dem Lösungsmittel bei niederen Feldstärken ($\tau = -0.25$ ppm). Gleichzeitig ist das Signal der Methylprotonen geringfügig, aber eindeutig nach höheren Feldstärken verschoben ($\tau = 6.11$ ppm). Dabei schliessen Messungen in Deuterochloroform in Ggw. von Hexadeuterodimethylsulfoxid (10 proz. an **16**; 1.25, 2.5 bzw. 5 proz. an D_6DMSO) einen Polaritätseinfluss des Lösungsmittels aus. Wir nehmen daher an, dass in **16** eine schwache

TABELLE 2. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (τ) VON α - UND β -STÄNDIGEN PROTONEN IN CUMYL-ALKYLPEROXIDEN

R	R'	H _{α}	H _{β}	H _{α} in Äthern ⁹
H	H	6.32 s		6.6-6.8
H	CH ₃	6.09 q	8.89 t	6.6-6.7
H	C ₂ H ₅	6.11 t	m	
H	n-C ₃ H ₇	6.09 t	m	
CH ₃	CH ₃	5.85 h	8.87 d	6.44

s = Singulett, q = Quartett, t = Triplett, m = Multiplett (zusammenfallend mit den Signalen der τ - und δ -ständigen Protonen), h = Heptett, d = Dublett



innere Wasserstoffbrücke entspr. 20 vorliegt. Die "normale" Lage der OH-Schwingung im IR-Spektrum bei 3450 cm^{-1} weist ebenfalls auf das Vorliegen einer Wasserstoffbrücke hin.¹⁰

Das abgesehen von den Intensitätsverhältnissen fast völlig analoge NMR-Spektrum des 1-Hydroperoxy-1'-methylperoxydicyclohexylperoxids 17 unterscheidet sich nur an einer Stelle: neben dem scharfen Singulett der Methylprotonen zeigt sich ein zweites, wesentlich schwächeres Signal (s. Abb. 2). Das aus den Integralen berechnete Ausmass dieser "Aufspaltung" ist temperaturabhängig (s. Tab. 3). Gleichzeitig verschiebt sich auch das Signal des Hydroperoxyprotons. Wir sind mit der weiteren Untersuchung dieses Effekts befasst.

TABELLE 3. TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN (τ) DER HOO- UND CH₃-SIGNALE VON 1-HYDROPEROXY-1'-METHYLPEROXYDICYCLOHEXYLPEROXID

Temp. (°C)	HOO— τ (ppm)	τ (ppm)	CH ₃ — τ (ppm)	%
-50	-0.05	5.89	5.94	83.8
+18	0.37	6.01	6.04	88.3
+40	0.55	6.04	6.06	91.1

Abb. 1. NMR-Spektrum von 1-Methylperoxycyclohexylhydroperoxid

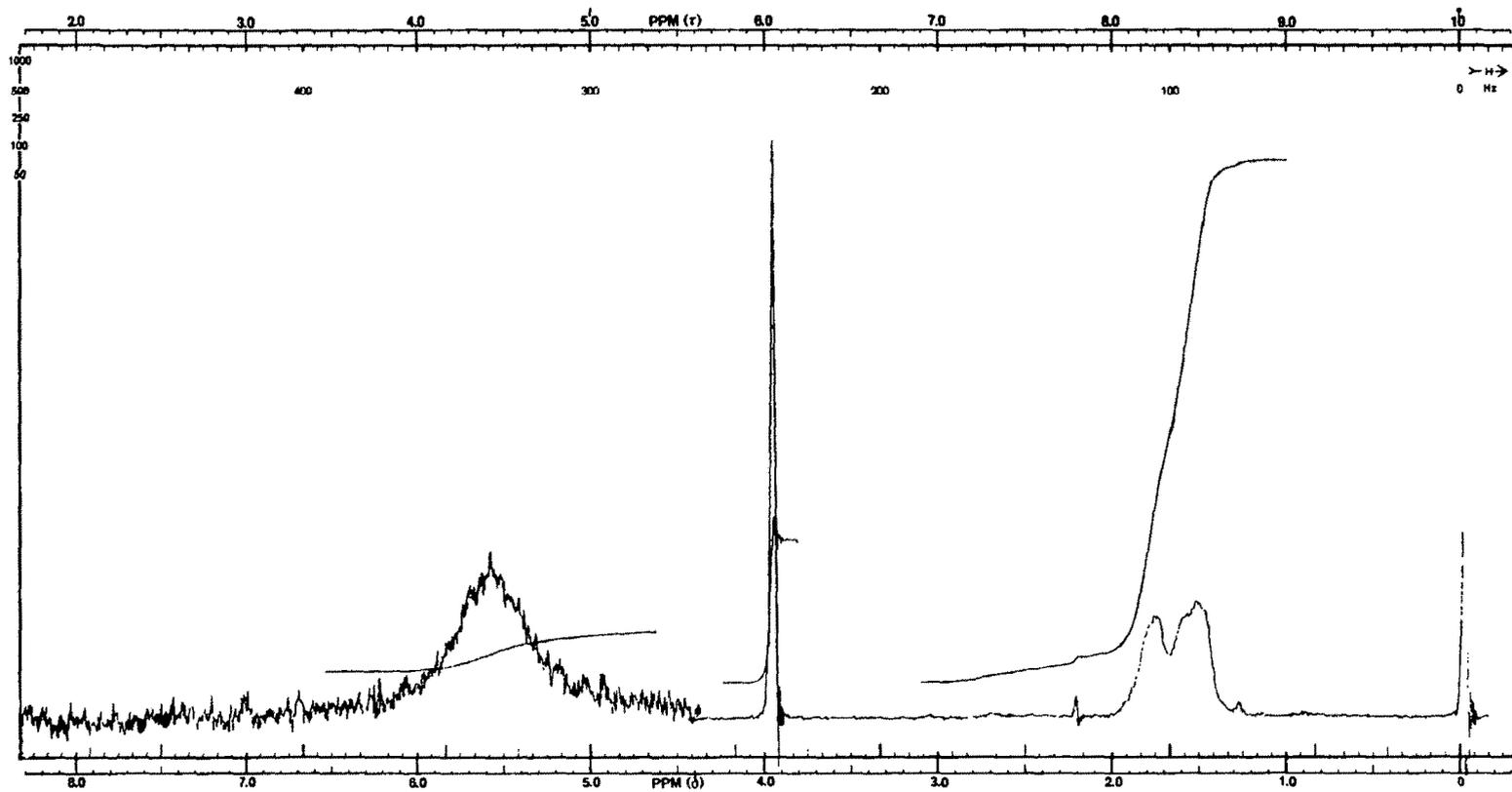
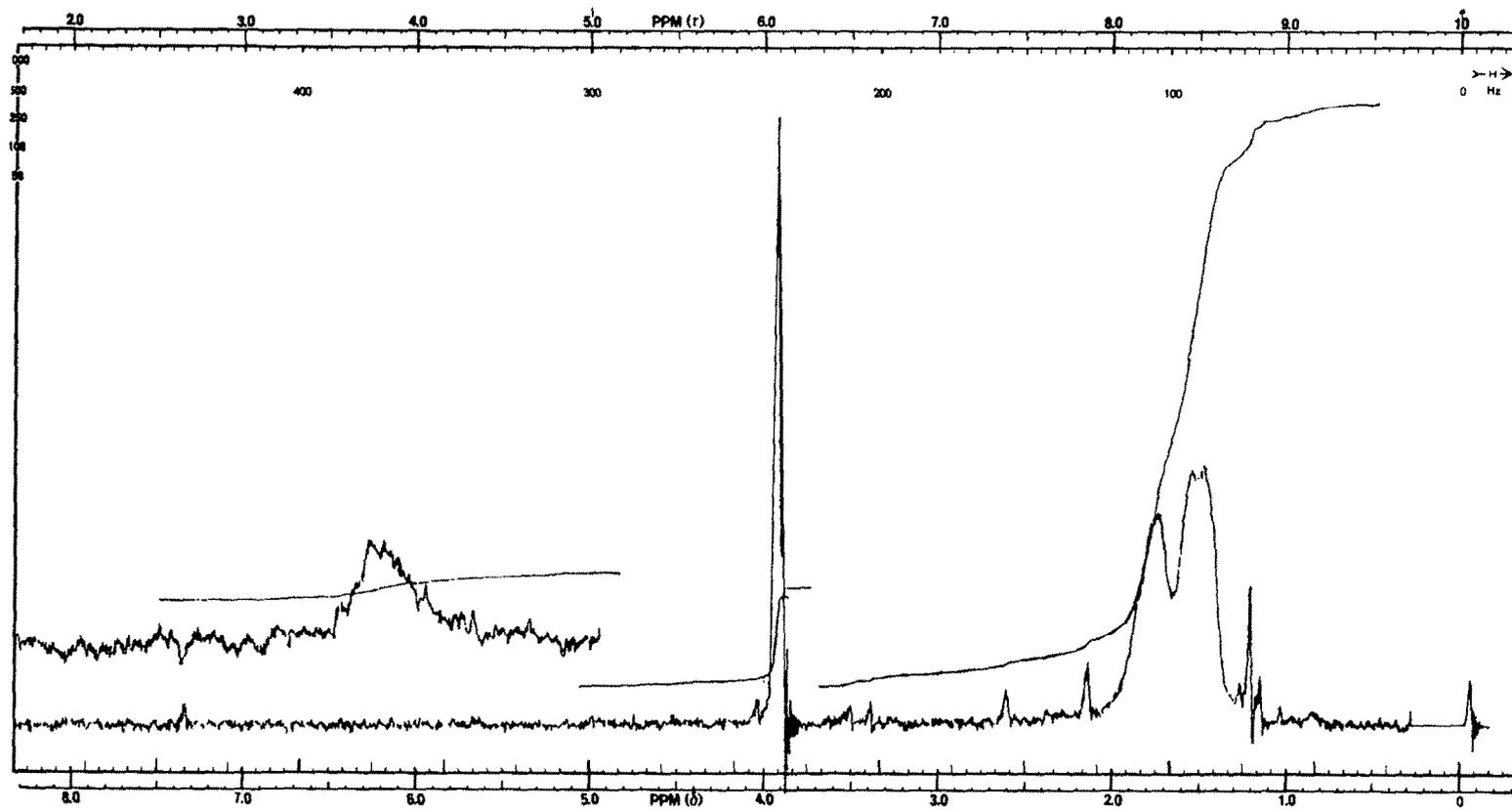


Abb. 2 NMR-Spektrum von 1-Hydroperoxy-1'-methylperoxydicyclohexylperoxid



EXPERIMENTELLES

Diazomethan wurde aus N-Nitroso-N-methyl-p-toluolsulfonamid durch Zersetzen mit Natriumglykolat hergestellt¹¹ und im mässigen Stickstoffstrom durch eine mit Eis-Kochsalz gekühlte Kühlfalle in die mit Eiswasser gekühlte Lösung bzw. Suspension des umzusetzenden Hydroperoxids in Cyclohexan geleitet.

Die höheren Diazoalkane wurden aus den entsprechenden β -N-Nitroso-N-alkylaminoisobutylmethylketonen (durch Destillation im Feinvakuum bei rd. 0.05 Torr gereinigt) mit Natriumcyclohexanolat gewonnen.⁴ Der Diazoalkan-Stickstoff-Strom wurde i.V. durch eine Kühlfalle (Eis-Kochsalz) und ein mit Ätzkali beschicktes Trockenrohr in die gekühlte Lösung von Cumylhydroperoxid in Cyclohexan bzw. Petroläther geleitet.

1-Hydroxy-1'-hydroperoxydicyclohexylperoxid und 1,1'-Dihydroperoxydicyclohexylperoxid wurden nach R. Criegee *et al.*⁷ aus Cyclohexanon und Perhydrol bzw. äther. Wasserstoffperoxid-Lsg. erhalten. Schmp. 70–71° bzw. 79–83°; Lit.⁷ 76° bzw. 82–83°. Die IR-Spektren wurden am Perkin-Elmer 137 Infracord Spektrophotometer, die NMR-Spektren am Varian A 60 aufgenommen.

Alkylierung von Cumylhydroperoxid mit Diazoalkanen. In die Lösung von 7.6 g Cumylhydroperoxid (0.05 Mol) in 200 ml abs. Cyclohexan bzw. Petroläther wurde Diazoalkan aus 0.2–0.3 Mol Nitroverbindung geleitet (Diazoäthan 0° bei 400 Torr; Diazopropan, Diazobutan, Dimethyldiazomethan –70° bei 30 Torr). Man liess die Lösung gegebenenfalls bis zur Entfärbung stehen, füllte das nicht umgesetzte Cumylhydroperoxid mit 30 proz. Natronlauge und saugte das Natriumcumylhydroperoxid ab. Das mit Petroläther gewaschene Salz wurde im Messkolben in Eisessig gelöst und in einem aliquoten Anteil der Peroxidgehalt jodometrisch ermittelt. Vom Filtrat wurde die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der verbleibende Rückstand i.V. destilliert. Das Destillat wurde dünn-schichtchromatographisch gereinigt (Kieselgel PF₂₅₄, Laufmittel Tetrachlorkohlenstoff 3mal).

Umsetzung von Vinyl diazomethan mit Cumylhydroperoxid. Die wie oben erhaltene Lösung (0°, 300 Torr) wurde wie üblich aufgearbeitet. Der Peroxidgehalt des Natriumcumylperoxids entsprach 94% des eingesetzten Hydroperoxids. Aus dem Filtrat erhielt man 2.2 g Pyrazol; Schmp. und Mischschmp. 68–69°.

1-Methylperoxycyclohexylhydroperoxid. In die Suspension von 24.6 g 1-Hydroxy-1'-hydroperoxydicyclohexylperoxid (0.1 Mol) in 200 ml Cyclohexan wurde Diazomethan aus rd. 85 g Nitroverbindung geleitet, wobei das Ausgangsprodukt in Lösung ging. Das Cyclohexan wurde i.V. abgezogen und der Rückstand bei 0.1 Torr und einer Badtemperatur von 30–40° von weiteren flüchtigen Bestandteilen befreit. Aus dem Kühlfallenkondensat isolierte man 6.1 g Cyclohexanon, entspr. 62% d. Th.—Der nunmehrige Rückstand wurde dünn-schichtchromatographisch aufgetrennt (Kieselgel PF₂₅₄, Laufmittel Methylenchlorid). Man erhielt das 1-Methylperoxycyclohexylhydroperoxid in einer Ausbeute von 60%. Sdp._{0.1} 73°; n_D^{25} 1.4670. (C₇H₁₄O₄ (162.19) Ber: C, 51.58; H, 8.70; akt. O, 19.7; Gef: C, 52.10; H, 9.02%; akt. O, 18.6; Mol-Gew. 159.0); IR: —OH 3450 cm⁻¹, —O—O— 872 cm⁻¹.

1-Hydroperoxy-1'-methylperoxydicyclohexylperoxid. 2 g 1,1'-Dihydroperoxydicyclohexylperoxid (7.5 mMol) in 50 ml Cyclohexan wurden mit Diazomethan aus 20 g Nitroverbindung umgesetzt. Die dünn-schichtchromatographische Aufarbeitung des nach Abziehen des Cyclohexans verbleibenden Rückstandes (Kieselgel PF₂₅₄, Laufmittel Tetrachlorkohlenstoff anschliessend Methylenchlorid) ergab 290 mg 1-Hydroperoxy-1'-methylperoxydicyclohexylperoxid, entspr. 19% d.Th. als viskoses Öl. (C₁₃H₂₄O₆ (276.33) Ber: C, 56.51; H, 8.75; akt. O, 17.4; Gef. C, 56.50; H, 8.70%; akt. O, 14.8; Mol-Gew. 252.0); IR: —OH 3450 cm⁻¹, —O—O— 874 cm⁻¹.

Danksagung—Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie für eine Sachbeihilfe sowie Herrn Dr. H. Sodomann, Phenolchemie GmbH, Gladbeck für die Überlassung von Cumylhydroperoxid.

LITERATUR

- 1 V. Mitt. über organische Peroxide—IV. Mitt. H. Kropf, C.-R. Bernert, J. Lütjens, V. Pavicic u. T. Weiss, *Tetrahedron*
- 2 H. Hock u. H. Kropf, *Chem. Ber.* **88**, 1544 (1955)
- 3 H. Kropf u. D. Witt, unveröffentlicht
- 4 D. W. Adamson u. J. W. Kenner, *J. Chem. Soc.* 1551 (1937)
- 5 Vergl. die Diskussion bei H. Zollinger, *Azo and diazo chemistry*, S. 123 ff. Interscience, New York (1961)
- 6 D. W. Adamson u. J. W. Kenner, *J. Chem. Soc.* 289 (1935); Ch. D. Hurd u. S. C. Lui, *J. Am. chem. Soc.* **57**, 2656 (1935)

- ⁷ R. Criegee, W. Schnorrenberg u. J. Becke, *Liebigs Ann.* **565**, 7 (1950)
- ⁸ H. Kropf u. C.-R. Bernert, *Ztschrift. Analyt. Chem.* **248**, 35 (1969)
- ⁹ Entnommen H. Suhr, *Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie* S. 118. Springer-Verlag (1965)
- ¹⁰ H. R. Williams u. H. S. Mosher, *Analyt. Chem.* **27**, 517 (1955)
- ¹¹ Th. J. DeBoer u. H. J. Backer, *Rec. Trav. Chim.* **73**, 229 (1954)