

ORGANISCHE PEROXIDE—IX¹

BASEN-KATALYSIERTE REAKTION VON HYDROPEROXIDEN UND WASSERSTOFFPEROXID MIT ELEKTRONENARMEN OLEFINEN

H. KROPF und M. BALL

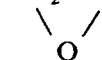
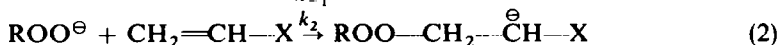
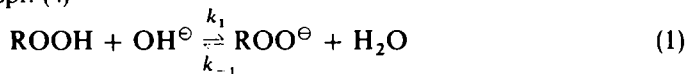
Institut für organische Chemie und Biochemie der Universität D-2 Hamburg

(Received in Germany 6 September 1971; Received in the UK for publication 13 September 1971)

Zusammenfassung—Optimale Ausbeuten an Peroxiden bei der Michael-Addition von Hydroperoxiden an elektronenarme Olefine (Vinylsulfonsäurephenylester, Divinylsulfon, Acrylnitril, Acrylsäuremethylester) werden bei Raumtemperatur im heterogenen System (z. B. Tetrachloräthylen/Wasser) unter Verwendung von Lithiumhydroxid als Base bei einem Molverhältnis von Hydroperoxid zu Alkali wie 1 : 1 erhalten. Mit Vinylmethylketon erfolgt die Umsetzung zweckmässig bei Temperaturen von -10 bis -5° in überschüssigem Hydroperoxid als Lösungsmittel. Mit Vinylphenylketon wird durchweg das Epoxid erhalten. Mit Wasserstoffperoxid ergeben nur Vinylsulfonsäurephenylester und Divinylsulfon das Michael-Addukt, sonst fallen die einschlägigen Epoxide an. Der Einfluss des Substituenten am Olefin auf die Reaktionsrichtung wird anhand der Protonierungsgeschwindigkeiten der intermediären Carbanionen diskutiert.

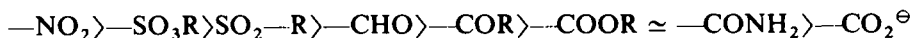
Abstract—The Michael addition of hydroperoxides on electron deficient olefines (phenyl vinylsulfonate; divinylsulfone, acrylic nitrile, methyl acrylate) resulted in optimal yields of peroxides at room temperature in a heterogeneous system (tetrachloroethylene/water) using lithium hydroxide and a hydroperoxide: base ratio of 1 : 1. The reaction with vinyl methyl ketone was carried out at -10 to -5° in excess of hydroperoxide as solvent. Vinyl phenylketone yielded the epoxide. With hydrogen peroxide only vinylsulfonic ester and divinylsulfone yielded the Michael adduct; otherwise the epoxides were obtained. The influence of the substituents on the olefines on the direction of reaction is discussed on the basis of the protonation rate of the intermediate carbanions.

KÜRZLICH hatten wir über die basenkatalysierte Addition von organischen Hydroperoxiden und Wasserstoffperoxid an Vinylsulfonsäureester und Divinylsulfon berichtet^{2,3} und dabei auch frühere Untersuchungen von Harmann⁴ bestätigen können. Unsere Ergebnisse stehen jedoch im Widerspruch zu einer Diskussion von Yang und Finnegan.⁵ Basierend auf dem von Bunton und Minkoff⁶ formulierten Reaktionsmechanismus der basenkatalysierten Epoxidierung α - β -ungesättigter Ketone⁷ mit Wasserstoffperoxid, grenzten die Autoren die Addition entspr. (3) und die gleichfalls bekannte Epoxidierung elektronenarmer Olefine mit organischen Hydroperoxiden^{5,8} entspr. (4)



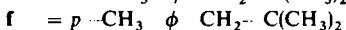
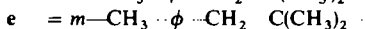
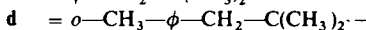
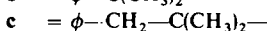
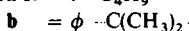
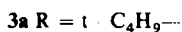
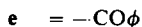
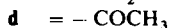
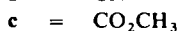
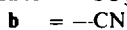
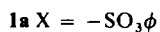
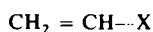
Reaktionschema A

aufgrund des acidifizierenden Effekts des Substituenten X,



d.h. letztlich der thermodynamischen Acidität der nach (3) erhaltenen Peroxide, ab. Dabei konnten sie allerdings nicht die Ergebnisse von Harmann reproduzieren. Wegen der erwähnten Diskrepanz haben wir unsere ursprünglich nur begrenzt geplanten Untersuchungen fortgeführt, um eine Abklärung des Problems zu erreichen.

Versuchsergebnisse. Als Olefine verwendeten wir, wie früher, Vinylsulfonsäurephenylester **1a**, Divinylsulfon **2**, Acrylnitril **1b**, Acrylsäuremethylester **1c**, Vinylmethylketon **1d** sowie darüber hinaus Vinylphenylketon **1e**, aus dem allerdings durchweg nur das Epoxid erhalten wurde. Als Hydroperoxide setzten wir ein: *t*-Butylhydroperoxid **3a**, Cumylhydroperoxid **3b**, Phenyl-*t*-butylhydroperoxid **3c** sowie *o*-, *m*- und *p*-Tolyl-*t*-butylhydroperoxid **3d-f**, schliesslich Wasserstoffperoxid.



2

Da wir gleichzeitig die Ausbeuten an Peroxid optimieren wollten, haben wir im wesentlichen den diesbezüglichen Einfluss der Reaktionsbedingungen untersucht. Wegen der Vielzahl der Parameter—Temperatur, Reaktionsdauer, Lösungsmittel, Art und Konzentration des Alkalis sowie schliesslich das Verhältnis der Reaktionspartner—haben wir gelegentlich mehrere gleichzeitig variiert, um so die Untersuchungen abzukürzen. Wie sich zeigt, ist dies möglich, ohne dass die Aussagekraft der Ergebnisse vermindert wird. Vielmehr ist eine solche Arbeitsweise durchaus üblich.

Die Ergebnisse sind z. T. in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt, weiterhin vergl. Lit.⁹ Die darin angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf isoliertes Peroxid bzw. im Falle des Vinylphenylketons auf isoliertes Epoxid; die Ausbeuten an nebenbei anfallendem Carbinol wurden NMR-spektroskopisch ermittelt. Das Ende der Reaktion wurde am Ausbleiben der Jodausscheidung mit Kaliumjodid/Eisessig überprüft.

Die Umsetzungen erfolgten im allgemeinen bei *Raumtemperatur*. Mit Acrylnitril zeigte sich, dass bei Erhöhung der Temperatur zwar die Reaktionsdauer verkürzt werden kann, gleichzeitig jedoch die Ausbeute an Peroxid vermindert wird. Das entsprechende Epoxid konnte nicht isoliert werden (s. Tab. 1). Dass aber mit steigender Temperatur eine Erhöhung der Epoxidausbeuten eintritt, ergab sich bei der Umsetzung des Vinylphenylketons (s. Tab. 2). Vinylmethylketon wurde wegen seiner grossen Polymerisationsneigung durchweg bei -10 bis -5° umgesetzt.

TABELLE 1. BASENKATALYSIERTE UMSETZUNG VON ACRYLNITRIL MIT HYDROPEROXIDEN

Abhängigkeit der Ausbeuten an Peroxid von der *Temperatur* und *Reaktionsdauer*: Lösungsmittelsystem: Tetrachloräthylen/Wasser (150:1), Olefinkonzentration: 0.18 Mol/l, Hydroperoxidkonzentration: 16.7 Mol% (bez. auf Olefin). Alkalikonzentration: KOH äquimolar zum Hydroperoxid.

ROOH	Temp. [°C]	Dauer [Stdn.]	Ausbeute	
			Peroxid [% bez. auf ROOH]	Carbinol
3c	30	2	12.2	13.2
		6	16.1	15.5
		66	31.6	15.6
		144	34.4	16.8
3e	45	6	17.1	16.3
		20	18.8	16.7
		30	20.1	19.3
		54	24.8	20.6
		78	23.9	21.8
		150	24.1	23.2
3c	60	232	25.2	23.5
		2	19.1	20.1
		6	20.3	25.2
		66	21.4	26.9
		144	28.1	30.3

TABELLE 2. BASENKATALYSIERTE UMSETZUNG VON VINYLPHENYLKETON MIT PHENYL-1-BUTYLHYDROPEROXID (3c)

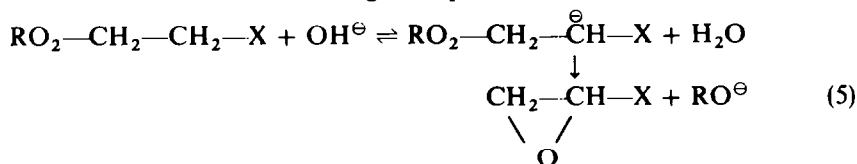
Abhängigkeit der Ausbeute an Epoxid von der *Temperatur*: Alkalikonzentration: äquimolar zum Olefin; Reaktionsdauer: 30 min.

Lösungsmittel	[Olefin] [Mol/l]	Alkali	Temp. [°C]	Ausbeute %
Dioxan/Wasser (1:1)	0.133	NaOH	0-5	12.7
Dioxan/Wasser (1:1)	0.133	NaOH	15	24.3
Hydroperoxid	0.167 ^b	KOH	25	26.7

^a bezogen auf eingesetztes Olefin

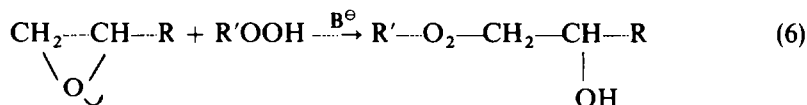
^b in Mol/Mol ROOH

Ein Einfluss der *Reaktionsdauer* auf die Ausbeuten sowohl an Peroxid als auch an Epoxid war aus zwei Gründen von vornherein nicht auszuschließen. Da das Epoxid entspr. Reaktionsschema A in einer irreversiblen, das Peroxid jedoch in einer reversiblen Reaktion entsteht, ist zunächst eine basenkatalysierte 1,3-Eliminierung von Alkohol aus dem Peroxid—unter Bildung des Epoxids—zu diskutieren.



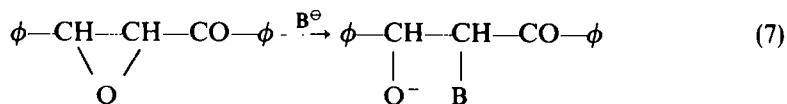
Im heterogenen System Tetrachloräthylen/Wasser konnte mit β -Alkylperoxyäthansulfonsäurephenylestern jedoch keine Umsetzung nachgewiesen werden. Auch bei der Herstellung der β -Alkylperoxypropionitrile wurde selbst bei sehr langer Reaktionsdauer keine Verminderung der Ausbeuten beobachtet. Dagegen zeigte das Gemisch aus β -Cumylperoxyäthansulfonsäurephenylester und Natronlauge in Dioxan/Wasser bei 20° schon nach drei Stunden deutlich saure Reaktion ($p_H \sim 4$). Die nähere Untersuchung wurde zunächst zurückgestellt. Der beobachtete Lösungsmiteleinfluss wird weiter unten diskutiert.

Weiterhin war nicht auszuschliessen, dass die Epoxide weiter reagieren. Bekanntlich erleiden Epoxide eine basenkatalysierte Ringöffnung, was zur Herstellung von β -Hydroxydialkylperoxiden ausgenutzt werden kann.¹⁰



Eigene vorläufige Versuche zeigten jedoch, dass Epoxide mit elektronenabziehenden Substituenten äusserst reaktionsträge sind, so dass sie hier nicht weiterreagieren.

Unterschiedlich dazu beschrieb Temple¹¹ eine ringöffnende Addition von Hydroxyl- und Hydroperoxyanionen an β -Aryl- α - β -epoxyketone



→ Folgeprodukte

Diese Reaktion, die einer Retro-Darzens-Kondensation analog ist, konnte jedoch nur bei β -arylstituierten Epoxyketonen nachgewiesen werden und wurde bei den hier beschriebenen Verbindungen nicht beobachtet.

Beim Wechsel vom früher verwendeten Lösungsmittelsystem Dioxan/Wasser zum heterogenen System Tetrachloräthylen beobachteten wir durchweg eine Erhöhung der Ausbeuten an Peroxid (s. Tab. 3), z. B. bei der Herstellung von β -Cumylperoxyäthansulfonsäurephenylester von 65 auf 75 bis 90%, in Abhängigkeit von der Art des Alkalis—Kalium-, Natrium- oder Lithiumhydroxid. Das geringe Ausmass (rd. 2%) bei der Herstellung von β -(Phenyl-*t*-butylperoxy)propionsäuremethylester lässt sich wohl darauf zurückführen, dass gleichzeitig anstelle von Natriumhydroxid als Base Kaliumhydroxid verwendet wurde (s. u.). Ähnliche Beobachtungen hatte übrigens bereits Payne⁸ gemacht: er erhielt aus Zimtaldehyd mit *t*-Butylhydroperoxid in Methanol das Epoxid, im heterogenen System Benzol/Wasser ein nicht näher untersuchtes Peroxid. Auch nach unseren Ergebnissen ist Methanol bzw. Methanol/Wasser bei der Herstellung der Peroxide völlig ungeeignet. Allerdings ist es gelegentlich zweckmässig, die Umsetzung im Hydroperoxid selbst als Lösungsmittel durchzuführen. In diesem Fall wird die Reaktionsdauer erheblich vermindert, und damit werden mögliche Neben- oder Folgereaktionen zurückgedrängt.

Die Basenkonzentration beeinflusst die Ausbeuten an Peroxid zwar nur relativ geringfügig (s. Tab. 4), aber doch so eindeutig, dass es sich empfiehlt, mit einem Molverhältnis von Hydroperoxid zu Alkali wie 1:1 zu arbeiten. Insbesondere beim Acrylnitril zeigten sich bei einem Verhältnis von 1:0.1 sehr erhebliche Verlängerungen der Reaktionsdauer.

TABELLE 3. BASENKATALYSIERTE UMSETZUNG VON HYDROPEROXIDEN MIT ELEKTRONENARMEN OLEFINEN; EINFLUSS DES LÖSUNGSMITTELS AUF DIE AUSBEUTEN AN PEROXID

Olefin	ROOH	Dauer [Stdn.]	Temp. [°C]	Me	$\frac{[\text{OH}^\ominus]}{\text{Mol ROOH}}$	Lösungsmittel	Ausbeute ^a [%]
1a	3c	3				Dioxan/Wasser 1:1	62.0
	3c	14				Methanol/Wasser 1:1	16.3
	3c	24	25	Na	1	Methanol (abs.)	12.6
	3b	14				Tetrachloräthylen/Wasser 150: 3	78.9
	3b	17				Tetrachloräthylen/Wasser 150:25	79.0
1b	3d	1	30		0.2	ROOH	18.4 ^b
	3f	2	20		0.2	ROOH	28.8 ^b
	3a	2	10	K	0.2	ROOH/Wasser 4:1	40.3 ^b
	3b	24	25		1	Tetrachloräthylen/Wasser 150:1	31.8
	3b	48	25		0.1	Tetrachloräthylen/Wasser 150:1	31.1
1c	3a	2	0			ROOH	32.3 ^b
	3c	10	20	Na	1	Dioxan/Wasser 1:1	24.3
	3b	43	25			Tetrachloräthylen/Wasser 100:8	28.9

^a bezogen auf eingesetztes Hydroperoxid^b bezogen auf eingesetztes Olefin

Dagegen hat das jeweilige Kation—Kalium, Natrium, Lithium—einen sehr deutlichen Einfluss (s. Tab. 5). Während mit Natriumhydroxid gegenüber Kaliumhydroxid die Ausbeuten an Peroxid nicht oder nur wenig verbessert wurden, erhöhen sie sich bei Verwendung von Lithiumhydroxid ganz entscheidend.

TABELLE 4. BASENKATALYSIERTE UMSETZUNG VON ELEKTRONENARMEN OLEFINEN MIT CUMYLHYDROPEROXID (3b)

Abhängigkeit der Ausbeuten von der Alkalikonzentration: Lösungsmittel: Tetrachloräthylen/Wasser (6:1); Temperatur: 25°; Olefinkonzentration: 0.216 Mol/l; Hydroperoxidkonzentration: äquimolar bezogen auf das Olefin.

Olefin	Dauer [Stdn.]	Kation	$\frac{[\text{OH}^-]}{\text{Mol ROOH}}$	Ausbeute (%) ^a	
				Peroxid	Carbinol
1a	41	Li	1	91.4	7.8
	44	Li	0.1	87.2	8.8
	41	Na	1	88.2	9.8
	44	Na	0.1	83.7	11.0
	41	K	1	87.2	9.9
	44	K	0.1	83.5	10.8
1b	24	Li	1	61.8	22.7
	48	Li	0.1	43.4	30.8
	24	Na	1	36.3	31.1
	48	Na	0.1	32.8	40.2
	24	K	1	31.8	38.7
	48	K	0.1	31.1	43.5

^a bezogen auf eingesetztes Olefin

TABELLE 5. BASENKATALYSIERTE UMSETZUNG VON ELEKTRONENARMEN OLEFINEN MIT CUMYLHYDROPEROXID (3b)

Abhängigkeit der Ausbeuten von der Art des Kations

Olefin	Temp. [°C]	Dauer [Std.]	Lösungsmittel	[Olefin] [Mol/l]	$\frac{[\text{ROOH}]}{\text{Mol Olefin}}$	$\frac{[\text{OH}^\ominus]}{\text{Mol ROOH}}$	Me	Ausbeuten (%)	
								Peroxid	Carbinol
1a	25	17	Tetrachloräthylen/ Wasser 150:125	0.216	1	1	Li	90.5	6.2
							Na	79.0	6.6
							K	78.1	6.9
1b	25	43	Tetrachloräthylen/ Wasser 150:1	0.396	1	1	Li	34.2	28.8
							Na	28.9	30.7
							K	28.6	31.4
1c	25	24	Tetrachloräthylen/ Wasser 100:8	0.216	1	1	Li	61.8	22.7
							Na	36.3	31.1
							K	31.8	38.7

Ein Zusammenhang zwischen den eingesetzten durchweg tertiären *Hydroperoxiden* und den Peroxidausbeuten ist nicht ohne weiteres zu erkennen. Lediglich mit sekundären (und wohl auch primären) Hydroperoxiden vermindern sich infolge deren Instabilität gegenüber Basen die Ausbeuten wesentlich.²

Mit *Wasserstoffperoxid* wird jedoch die Reaktion weitgehend in Richtung Epoxid gedrängt, wie vor allem die Umsetzung α - β -ungesättigter Ketone zeigt. Nur mit Sulfonsäureestern werden auch diesfalls Peroxide erhalten; Sulfone scheinen in verschiedenen Richtungen zu reagieren. So hatten wir früher die Umsetzung von Divinylsulfon zum 1-Thia-4,5-dioxacycloheptan-S,S-dioxid beschrieben,³ bei einer neuerlichen Überprüfung konnten wir kein Epoxid isolieren. Demgegenüber erhielten Zwanenburg und ter Wiel¹² aus Phenyl- β -styryl-sulfon das entsprechende Epoxid. Bohlmann und Haffer¹³ beobachteten schliesslich mit 1-Phenyl-6-phenylsulfonylheptadiin-(1,3)-en(5) keinerlei Reaktion.

DISKUSSION

In Tab. 6 sind die bislang bekannten Ergebnisse der Reaktion elektronenarmer Olefine mit Hydroperoxiden und Wasserstoffperoxid schematisch zusammengefasst. Bei einer Diskussion ist zu beachten, dass einige Umsetzungen noch nicht durchgeführt sind.

Bezüglich der Reaktion der Olefine mit *Hydroperoxiden* ergibt sich, dass fast durchweg die Michael-Addukte erhalten werden. Abweichungen zeigen sich gelegentlich bei α - β -ungesättigten Ketonen und Aldehyden: das Verhalten von Nitroolefinen ist noch nicht klar. Dagegen werden mit Wasserstoffperoxid überwiegend die Epoxide erhalten. Lediglich Sulfonsäureester reagieren auch hier zu den Peroxiden.

Eine Korrelation dieser Ergebnisse mit den acidifizierenden Effekten des Substituenten X, wie sie von Yang und Finnegan⁵ diskutiert wurde, gelingt weder in der von Arndt-Eistert bzw. Ebel¹⁴



noch der von Pearson und Dillon¹⁵

TABELLE 6. ABHÄNGIGKEIT DER REAKTIONSRICHTUNG VON DEN SUBSTITUENTEN

Umsetzung mit: X	R'OOH		HOOH	
	Peroxid	Epoxid	Peroxid	Epoxid
—SO ₂ —O—φ	+	—	+	
—SO ₂ —O—CH ₃	+			
—SO ₂ —R	+ ^a		+	+ ^b
—CO ₂ ^c	+			
—CONH ₂	+			
—CN	+			(+)
—COOR	+			+
—CO—CH ₃	+	+ ^c	+ ^d	+
—CO—φ	—	+	—	+
—CHO	+ ^e	+ ^f		+
—NO ₂	(+) ^g			

^a R = Vinyl bzw. CH₂=CH₂—OOR', da Divinylsulfon eingesetzt wurde.

^b Bisher nur beim Phenyl-β-styrylsulfon erhalten.¹²

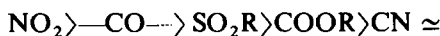
^c Nur von Yang und Finnegan⁵ gefunden.

^d Beim Mesityloxid nachgewiesen.¹⁶

^e Mit Zimtaldehyd in Benzol/Wasser.⁸

^f Mit Zimtaldehyd in Methanol/Wasser.⁸

^g Von Harmann⁴ beim 1-Nitropropen durchgeführt, für das Nitroäthylen bisher nicht reproduzierbar.



ermittelten Reihenfolge, da vor allem die Sulfonsäureester und Sulfone völlig abweichen. Die obigen Reihen ergeben sich aus den thermodynamischen Aciditäten. Die hierfür zugänglichen Werte der Verbindungen CH₃—X sind in Tab. 7 zusammengestellt. Dabei ist zu beachten, dass die von Pearson und Dillon¹⁵ gefundenen Werte, abgesehen

TABELLE 7. THERMODYNAMISCHE UND KINETISCHE ACIDITÄTEN VON VERBINDUNGEN DES TYPUS CH₃—X

X	CH ₃ —X + B ^e $\xrightleftharpoons[k_{-8}]{k_8}$ CH ₂ —X + HB		(8)	
	pK _a		k ₈	k ₋₈
	a	b	[sec ⁻¹]	[sec ⁻¹] ^c
—NO ₂	15.9	10.2	2.6 · 10 ⁻⁶	4.1 · 10 ⁴
—CO—φ	19.1			
—CO—CH ₃		20	2.8 · 10 ⁻⁸	3.0 · 10 ¹²
—SO ₂ —CH ₃	28.5	23	2 · 10 ⁻¹⁰	(2 · 10 ¹³)
—COOR		24.5		
—CN		25	4 · 10 ⁻¹²	(4 · 10 ¹³)
—CONH ₂		25	2 · 10 ⁻¹²	(2 · 10 ¹³)

^a Direkt gemessene Werte.

^b Von Pearson und Dillon¹⁵ angegebene Aciditäten.

^c In Klammern gesetzte Werte wurden nach

$$k_{-8} = \frac{k_8}{K_a} \quad (\text{Gl. 1})$$

berechnet.

von Nitromethan, nur Relativwerte sind.¹⁴ Die Anordnung bleibt also bestehen, obwohl der Absolutwert für Dimethylsulfon mit $pK_a = 28.5$ durch direkte Messungen erhalten wurde.

Allerdings war ein derartiger Zusammenhang von vornherein nicht zu erwarten. Da die Bildung der beiden Produkte—Peroxid und Epoxid—entspr. Reaktionsschema A als Konkurrenzreaktion aus dem Carbanion als gemeinsamem Zwischenprodukt aufzufassen ist, ist das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten k_{-3} und k_4 für das Verhältnis der Ausbeuten massgebend.

Unter der vereinfachenden Voraussetzung, dass k_4 unabhängig vom Substituenten X ist, ist somit k_{-3} , d.h. die Lebensdauer des Carbanions, entscheidend. Vergleicht man dementsprechend die in Tab. 7 wiedergegebenen Protonierungsgeschwindigkeiten k_{-8} mit den Versuchsergebnissen, so zeigt sich ein weitaus besserer Zusammenhang; das Verhalten von Sulfonsäureestern und Sulfonen fügt sich jetzt befriedigend in eine entsprechende Reihenfolge ein.

Eine Bestimmung der kinetischen CH-Aciditäten der Peroxide war nicht möglich. Der HD-Austausch verläuft bei den β -Alkylperoxyäthansulfonsäureestern äusserst rasch, während bei den Propionitrilen kein Austausch bemerkt wurde. Eine C-Methylierung des Sulfonsäureesters und des 1-Thia-4,5-dioxa-cycloheptan-S,S-dioxids mit Diazomethan (in Cyclohexan) liess sich nicht durchführen.

Unser Postulat wird weiterhin durch die Abhängigkeit der Ausbeuten an Peroxid von der Alkalikonzentration gestützt.

In Analogie zu Bunton und Minkoff⁶ ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion die Bildung des intermediären Anions entspr. (2). Damit wird als Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung des Peroxids (PO)

$$\frac{d[\text{PO}]}{dt} = k_{-3}k_2 [\text{Olefin}] [\text{RO}_2^\ominus] \quad (\text{Gl.2})$$

erhalten. Die Substitution von

$$[\text{RO}_2^\ominus] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{RO}_2\text{H}] [\text{OH}^\ominus] \quad (\text{Gl.3})$$

führt zu

$$\frac{d[\text{PO}]}{dt} = k_{-3}k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Olefin}] [\text{RO}_2\text{H}] [\text{OH}^\ominus] \quad (\text{Gl.4})$$

Analog wird für die Bildung des Epoxids (EP)

$$\frac{d[\text{EP}]}{dt} = k_4k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Olefin}] [\text{RO}_2\text{H}] [\text{OH}^\ominus] \quad (\text{Gl.5})$$

erhalten, d.h. die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit erhöht sich in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden mit der Konzentration an Hydroxylionen.

Für das Verhältnis von Peroxid zu Epoxid ergibt sich

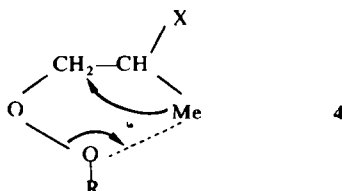
$$\frac{[\text{PO}]}{[\text{EP}]} = \frac{k_{-3}k_2k_1/k_{-1} [\text{Olefin}] [\text{RO}_2\text{H}] [\text{OH}^\ominus]}{k_4k_2k_1/k_{-1} [\text{Olefin}] [\text{RO}_2\text{H}] [\text{OH}^\ominus]} = \frac{k_{-3}}{k_4} \quad (\text{Gl.6})$$

Das Ausbeuteverhältnis ist also von der Alkalikonzentration unabhängig. Demgegenüber haben wir mit steigender Alkalikonzentration eine Erhöhung der Peroxid- ausbeuten beobachtet, was sich u. E. dadurch erklärt, dass infolge der verminderten Reaktionsdauer Neben- und Folgereaktionen zurückgedrängt werden.

Unterschiedlich hierzu sollten bei einem Zusammenhang von Reaktionsrichtung und *thermodynamischer* Acidität durch Erhöhung der Alkalikonzentration gegen- teilig zu unseren Befunden die Ausbeuten an Epoxid gesteigert werden.

Unsere Behandlungsweise wird weiterhin durch die Ergebnisse beim Arbeiten im heterogenen System untermauert. Bekanntlich vermag Tetrachloräthylen nur schwer Ionen zu solvatisieren. Damit wird das Gleichgewicht (3) zugunsten des Peroxids verschoben, was wohl durch Erniedrigung der Deprotonierungsgeschwindigkeit RG_3 und gleichzeitige Erhöhung der Protonierungsgeschwindigkeit RG_{-3} bewirkt wird. Das bedeutet, das intermediäre Carbanion hat eine geringere Lebensdauer, was zu einer erleichterten Protonierung unter gleichzeitigem Übertritt in die organische Phase führt; andererseits ist der Übergang des gebildeten Peroxids in die wässrig-alkalische Phase unter Deprotonierung erschwert.

Bezüglich des Einflusses des Kations der Base diskutieren wir einen 5-gliedrigen Übergangskomplex 4



dessen Bildungstendenz durch die Solvationsneigung des Metalls bestimmt wird. In diesem Komplex kann die O—O-Bindung heterolytisch gespalten werden, was zum Austritt des Metallalkoxids unter Bildung des Epoxids führt. Die Neigung zur Eliminierung wird weitgehend durch die "Acidität" des Metallions bestimmt. Weiterhin spielt auch die Basizität des austretenden Alkoholations eine Rolle. Die Unterschiede in den Basizitäten der einzelnen Alkoholate sind jedoch zu gering, um sich auszuwirken. Erst mit dem Hydroxylion als Austrittsgruppe, d. h. bei Einsatz von Wasserstoffperoxid, macht sich die Basizitätsdifferenz bemerkbar (tertiäre Alkohole $pK_s \sim 19$, Wasser 14). Damit wird die Epoxidbildung bevorzugt.

EXPERIMENTELLES

1. Ausgangsverbindungen

Vinylsulfonsäurephenylester wurde uns von der BASF, Cumylhydroperoxid von der Phenolchemie GmbH zur Verfügung gestellt.

Divinylsulfon, Acrylnitril, Acrylsäuremethylester und t-Butylhydroperoxid waren Handelsprodukte.

Vinylmethylketon und Vinylphenylketon wurden in bekannter Weise durch Mannich-Kondensation und nachfolgende Eliminierung hergestellt. Die Herstellung des Vinylphenylketons wurde jeweils kurz vor der Umsetzung durchgeführt, da es auch in der Tiefkühltruhe nicht über längere Zeit stabil ist. Cumylhydroperoxid wurde über das Natriumsalz, t-Butylhydroperoxid durch Destillation gereinigt. Die übrigen Hydroperoxide (3c-f) wurden durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit 50%igem Wasserstoffperoxid und 85%iger Phosphorsäure als *Katalysator* hergestellt.¹⁷

Die NMR-Spektren wurden am Varian T60 aufgenommen.

2. Allgemeine Arbeitsvorschriften

(a) *Umsetzungen im homogenen System Dioxan/Wasser.* Zu einer Suspension von 30 mMol des Hydroperoxids in 50 ml Wasser wird unter Kühlung die entsprechende Menge Alkali, gelöst in 25 ml Wasser,

gegeben. In dieses Gemisch werden 20 mMol des entsprechenden Olefins in 75 ml Dioxan innerhalb von 30–45 Minuten unter kräftigem Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung wird so lange weitergerührt, bis sie homogen ist, und dann stehengelassen, bis die Probe auf Hydroperoxid mit KJ/Eisessig negativ verläuft. Danach wird die Lösung in Eiswasser gegossen und das Produkt mit Äther extrahiert. Das Rohprodukt wird durch Umfällen aus Dioxan oder durch Dünnschicht- bzw. Säulenchromatographie gereinigt.

(b) *Umsetzung im Hydroperoxid als Lösungsmittel.* 90 mMol des Hydroperoxids werden unter Kühlung mit 20 mMol Alkalihydroxid als 40%ige wässrige Lösung versetzt. In das Reaktionsgemisch werden unter kräftigem Rühren—gegebenenfalls unter Kühlung— 20 mMol des Olefins getropft. Die Mischung wird 1–3 Stunden nachgerührt und je nach eingesetztem Hydroperoxid aufgearbeitet. Reaktionsansätze mit *t*-Butylhydroperoxid werden mit Wasser gewaschen, bis in der wässrigen Phase kein Hydroperoxid mehr nachzuweisen ist. Ansätze mit den Hydroperoxiden **3b** bis **3f** werden dünn-schichtchromatographisch getrennt.

(c) *Umsetzungen im heterogenen System Tetrachloräthylen/Wasser.* 20 mMol Hydroperoxid werden in 100 g Tetrachloräthylen gelöst und mit einer wässrigen Alkalihydroxidlösung überschichtet. Dazu werden innerhalb von 30 Minuten unter kräftigem Rühren 20–100 mMol Olefin in 50 g Tetrachloräthylen getropft. Die Reaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt und der Ansatz nach der jeweiligen Reaktionsdauer aufgearbeitet, indem zuerst die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet wird. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand umkristallisiert oder säulenchromatographisch gereinigt.

(d) *Aufarbeitung der Reaktionsprodukte.* Häufig ist das Peroxid durch nicht umgesetztes Hydroperoxid (aus heterogenen Ansätzen) und Alkohole verunreinigt. Da die Reinigung durch Umfällen der Peroxide mit grossen Verlusten verbunden ist, ist die Säulen- bzw. Dünnschichtchromatographie vorzuziehen. Als Laufmittel ist Methylchlorid geeignet. Zur säulenchromatographischen Abtrennung des Peroxids empfiehlt es sich, die Säule bis zur Hälfte mit Kieselgel (nach Herrmann) zu füllen und dann mit Aluminiumoxid (basisch) aufzufüllen. Die Trennung des Carbinols vom Hydroperoxid ist aufgrund der ähnlichen R_f -Werte auf diesem Weg nicht möglich, hier ist die NMR-spektroskopische Gehaltsbestimmung vorzuziehen, mit der anhand der β -Methyl- und β -Methylensignale auch am Varian T 60 Alkohole neben Hydroperoxiden und Peroxiden bis herab zu 5% quantitativ bestimmt werden können.¹⁸

3. Umsetzungen mit Wasserstoffperoxid

Das Olefin wird in 100 ml Dioxan gelöst und mit 10 Mol% Alkalihydroxid in 40 ml Wasser versetzt. Dazu wird unter kräftigem Rühren die entsprechende Menge Wasserstoffperoxid getropft. Die Temperatur darf dabei nicht über 35° steigen. Nach 18 Stunden wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Das Produkt wird destilliert oder umkristallisiert.

Ausbeuten:

Mit Vinylsulfonsäurephenylester wurde das symmetrische Peroxid in 26.8 bzw. 29.3%iger Ausbeute erhalten.

Divinylsulfon ergibt bei der Umsetzung in Wasser das 1-Thia-4,5-dioxacyloheptan-S,S-dioxid in 50%iger Ausbeute. Die Identifizierung beider Verbindungen erfolgte anhand der bekannten NMR-Spektren.³ Versuche zur Isolierung des Epoxids waren erfolglos. Mit Acrylsäuremethylester wird in 34.3%iger Ausbeute der Glycidsäuremethylester erhalten, dessen NMR-Spektrum dem der freien Säure¹⁹ entspricht. Bei der Umsetzung mit Acrylnitril konnte das Epoxid nur NMR-spektroskopisch¹⁹ in einem CCl₄-Auszug nachgewiesen werden.

Darstellung von Epoxypropiofenon

Vinylphenylketon (20 mMol) wird in 50 g Tetrachloräthylen gelöst und unter kräftigem Rühren zu einer Mischung von 20 mMol Wasserstoffperoxid (bzw. Hydroperoxid), 20 mMol Alkalihydroxid und 100 g Tetrachloräthylen getropft. Nach der jeweiligen Reaktionsdauer wird die organische Phase abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen; das Produkt wird aus Petroläther 60/70 umkristallisiert. F.: 51° (Lit.²⁰ F.: 50–52°). Bei Verwendung von Hydroperoxiden statt Wasserstoffperoxid wird das Rohprodukt (bestehend aus Epoxid und entsprechendem Alkohol) über eine 20-cm-Säule mit Aluminiumoxid (basisch) und Kieselgel vorgereinigt.

Danksagung. 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.

LITERATUR

- ¹ VIII. Mitteil. H. Kropf und C.-R. Bernert, *Liebigs Ann.* **751**, 121 (1971)
- ² H. Kropf, C.-R. Bernert, J. Lütjens, V. Pavičić und T. Weiss, *Tetrahedron* **26**, 1347 (1970)
- ³ H. Kropf und C.-R. Bernert, *Liebigs Ann.* **743**, 151 (1971)
- ⁴ AP 2 508 256 v. 6.12.1948; BP 658 816 v. 22.6.1948; Shell Development Co
- ⁵ N. C. Yang und R. A. Finnegan, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5845 (1958)
- ⁶ C. A. Bunton und G. J. Minkoff, *J. Chem. Soc.* 665 (1949)
- ⁷ E. Weitz und A. Scheffer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **54**, 2327 (1921)
- ⁸ G. B. Payne, *J. Org. Chem.* **25**, 275 (1960)
- ⁹ M. Ball, Dipl.-Arbeit Univ. Hamburg (1971)
- ¹⁰ M. R. Barusch und J. Q. Payne, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1987 (1953)
- ¹¹ R. D. Temple, *J. Org. Chem.* **35**, 1275 (1970)
- ¹² B. Zwanenburg und J. ter Wiel, *Tetrahedron Letters* 935 (1970)
- ¹³ F. Bohlmann und G. Haffer, *Chem. Ber.* **102**, 4017 (1969)
- ¹⁴ F. Arndt und B. Eistert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **74**, 423 (1941); H. F. Ebel, *Die Acidität der CH-Säuren* S. 77, Stuttgart (1969)
- ¹⁵ R. G. Pearson und R. L. Dillon, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2439 (1953)
- ¹⁶ G. B. Payne, *J. Org. Chem.* **23**, 310 (1958)
- ¹⁷ C.-R. Bernert, Diss. Hamburg (1971)
- ¹⁸ G. A. Ward, R. D. Mair, *Analyt. Chem.* **41**, 538 (1969); H. Kropf, C.-R. Bernert, *Z. Anal. Chem.* **248**, 35 (1969)
- ¹⁹ K. L. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 762 (1964)
- ²⁰ F. Cahnmann, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (5) **4**, 226 (1937)