

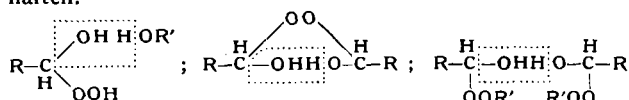
Synthesen von Peroxyden über Carbenium-Ionen

Von Prof. Dr. A. RIECHE*)

Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

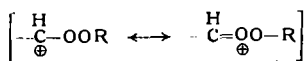
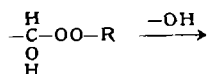
Eine Überprüfung bekannter Methoden zur Darstellung von Peroxyden ergab die beiden Reaktionswege: 1. über tertiäre Alkyl-Kationen, 2. über mesomeriefähige Kationen. Viele neue Peroxyde und Hydroperoxyde wurden hergestellt. Abschließend wird die „ionische Dimerisierung von Hydroperoxyden“ behandelt.

Vor vielen Jahren wurde von uns die sog. „Phosphor-pentoxyd-Methode“ in die Peroxyd-Chemie eingeführt. Durch längeres Stehen der ätherischen Lösungen von Peroxyden mit α -Hydroxy-Gruppen über P_4O_{10} konnten die Hydroxy-Gruppen mit ROH-Verbindungen „veräthert“ werden. So erhielten wir u. a. aus Hydroxyalkyl-hydroperoxyden und Alkoholen die ersten Ätherhydroperoxyde¹⁾, die bekanntlich erste Stufen der Ätherautoxydation sind. Ferner wurde mit der Methode das erste synthetische „Ozonid“ ohne Ozon aus Dihydroxyalkyl-peroxyden²⁾ und Dialkyl-peroxyäther³⁾ aus Hydroxydialkyl-peroxyden erhalten.



Wir nehmen heute an, daß alle diese Reaktionen über Carbenium-Ionen verlaufen, deren Bildung durch den Phosphorsäure-Katalysator begünstigt wird, wobei das P_4O_{10} das Reaktionswasser aus dem Gleichgewicht entfernt.

Die zur Peroxydgruppe in Nachbarschaft stehenden OH-Gruppen führen wahrscheinlich deshalb zu besonders energiearmen, reaktionsfähigen Kationen, weil Mesomerie mit Oxonium-Grenzformen besteht.

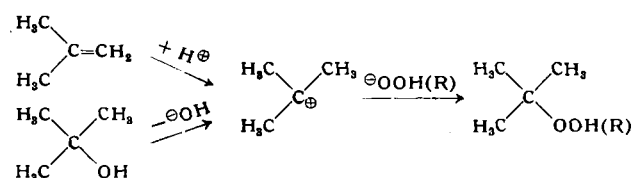


Das Kation reagiert dann mit einem Anion RO^- . Bei der eingehenden Untersuchung der Bildung von Peroxyden über Carbenium-Ionen fanden wir viele neue Möglichkeiten zur Synthese von Peroxyden.

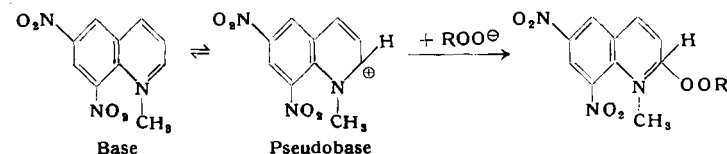
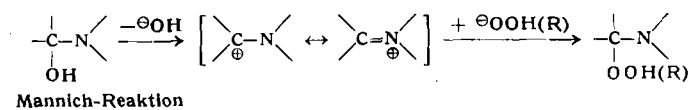
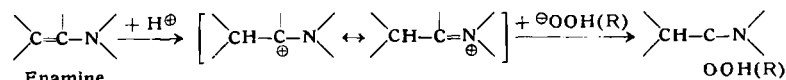
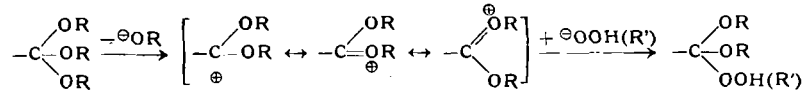
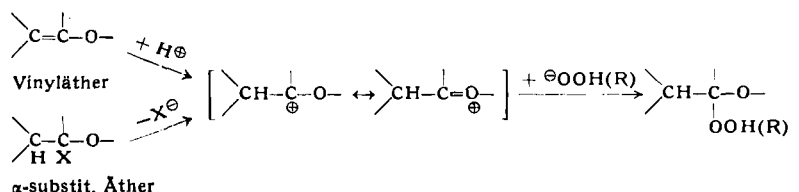
Die lange bekannte Herstellung von Peroxyden nach Milas durch Umsatz tertiärer Alkohole oder verzweigter Olefine mit H_2O_2 oder ROOH in Gegenwart von Mineralsäuren, z. B. die von tert.-Butylhydroperoxyd und Di-tert.-Butylperoxyd aus tert. Butanol oder Isobutylen, verläuft ebenfalls über Alkyl-Kationen >C^+ , die durch Säure gebildet werden. Das Alkyl-Kation verbindet sich mit HOOH und ROOH zu den Peroxyden.

Wir fanden, daß dieser Umsatz von Alkyl-Kationen dann besonders leicht verläuft, wenn das Carbenium-Ion mesomeriefähig ist. Reaktionsfähige Kationen entstehen aus α -substituierten Äthern⁴⁾, Vinyläthern⁵⁾, Acetalen⁶⁾, Orthoestern⁷⁾, Ketenacetalen⁸⁾, den Zwischenverbindungen der Mannich-Reaktion⁹⁾, Enaminen¹⁰⁾ und Pseudobasen¹¹⁾. Sie setzen sich mit Peroxy-Anionen um und ermöglichen eine Fülle von Peroxyd-Synthesen, deren Prinzip in der folgenden Formelübersicht dargestellt ist.

1. Synthese von Peroxyden über tert. Alkyl-Kationen (Säurekatalysierte Anlagerungen an Olefine, Umsetzung tert. Alkohole)



2. Synthese von Peroxyden über mesomeriefähige Kationen (Vinyläther, α -subst. Äther, Orthoester, Enamine, Mannich-Reaktion, Pseudobasen)



*) Nach einem in verschiedenen Ortsverbänden der Gesellschaft Deutscher Chemiker im Juni 1960 gehaltenen Vortrag.

1) A. Rieche u. R. Meister, Angew. Chem. 49, 101 [1936]; Übersicht über Peroxyde der Äther und Carbonylverbindungen, ebenda 70, 251 [1958].

2) A. Rieche u. R. Meister, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1274 [1932]; dieselben mit H. Sauthoff, Liebigs Ann. Chem. 553, 203 [1942].

3) A. Rieche u. R. Meister, Angew. Chem. 49, 101 [1936]; Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1935 [1939].

4) A. Rieche u. E. Schmitz, Chem. Ber. 90, 1094 [1957].

5) N. A. Milas, R. S. Peeler jr. u. O. L. Mageli, J. Amer. chem. Soc. 76, 2322 [1954].

6) A. Rieche u. Chr. Bischoff, unveröffentlicht.

7) A. Rieche u. E. Schmitz, Chem. Ber. 91, 1942 [1958].

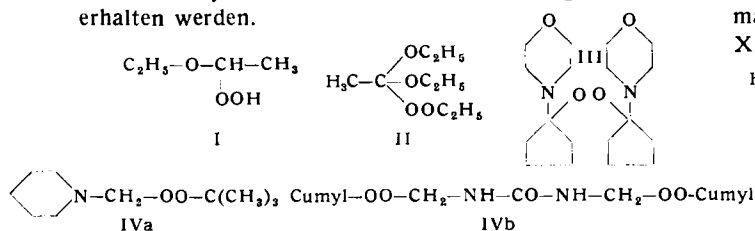
8) A. Rieche u. E. Schmitz, demnächst in Chem. Ber. .

9) A. Rieche u. E. Schmitz, Chem. Ber. 92, 1206 [1959].

10) A. Rieche u. E. Schmitz, ebenda 92, 1212 [1959].

11) A. Rieche, E. Schmitz u. P. Dietrich, ebenda 92, 2239 [1959]; H.-G. Dässler, Liebigs Ann. Chem. 622, 194 [1959]; A. G. Davies u. J. E. Packer, Chem. and Ind. 1960, 1165.

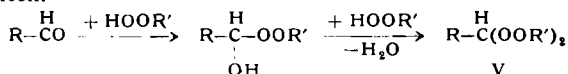
Die Peroxyde I bis IVb konnten nach obigem Schema erhalten werden.



Die Reaktion mit Pseudobasen ist vielfach quantitativ und führt zu schwer löslichen kristallinen Peroxyden. Sie ist eine vielseitig anwendbare Fällungs- und Identifizierungs-Reaktion für H_2O_2 und Alkylhydroperoxyde¹¹⁾.

Aus Acetalen können durch Austausch einer $\ominus\text{OR}$ -Gruppe gegen $\ominus\text{OOH}$ oder $\ominus\text{OOR}$ beliebige Äther-hydroperoxyde und Alkylperoxyäther hergestellt werden (I)^{4,6)}. Die Reaktion des Kations mit dem Alkylperoxy-Anion ist so bevorzugt, daß der gebildete Alkohol aus dem Reaktionsgleichgewicht nicht entfernt zu werden braucht.

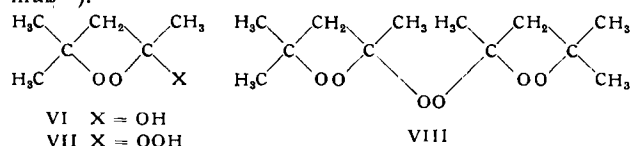
Unter Anwendung von etwas 35-proz. Perchlorsäure als Katalysator gelang es auch, die nicht bekannten Di-peroxyacetale (V) aus Aldehyden und Alkyl-hydroperoxyden herzustellen⁶⁾. Es sind verhältnismäßig beständige, im Vakuum unzerstört destillierbare, wenig explosive Flüssigkeiten.



Aus den eingangs erörterten Gründen sind OH-Gruppen, die in α -Stellung zu Peroxyd-Gruppen stehen, z. B. in Hydroxydialkyl-peroxyden, gegen $\ominus\text{OOH}$ und $\ominus\text{OOR}$ besonders leicht austauschbar.

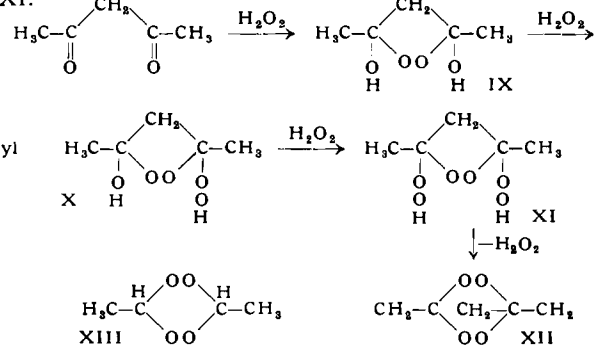
Eine ganze Reihe von Synthesen bekannter Peroxyde, wie die der mehrfachmolekularen Aldehydperoxyde¹²⁾, des dimeren und trimeren Acetonperoxyds¹³⁾, der Cyclohexanon-peroxyde¹⁴⁾ werden hierdurch in ihrem Verlauf zwanglos erklärt.

Wir haben den säurekatalysierten Austausch von OH-Gruppen besonders in cyclischen Peroxyden untersucht, weil hierbei gut definierte und beständige Peroxyde zu erwarten waren. So konnte im 3.5.5-Trimethyl-3-hydroxy-1.2-dioxolan (VI), das bereits von *Payne*¹⁵⁾ als Nebenprodukt bei der Epoxydierung von Mesityloxyd mit H_2O_2 erhalten wurde, die OH-Gruppe gegen $-\text{OOH}$ ausgetauscht werden, wobei das entsprechende 3-Hydroxyperoxy-1.2-dioxolan (VII) gefaßt werden konnte. Das Hydroxy-dioxolan VI geht mit H_2O_2 und das Hydroperoxy-dioxolan VII für sich im sauren Medium in das zwar schon vor langer Zeit aus Mesityloxyd hergestellte, aber in seiner Konstitution bisher noch unbekannte Mesityloxyd-peroxyd über, dem daher die Konstitution VIII zuerkannt werden muß¹⁶⁾.



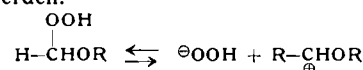
In diesem Zusammenhang stellten wir auch die H_2O_2 -Addukte von 1.3- und 1.4-Diketonen her¹⁷⁾. Aus Acetylaceton erhielten wir das cyclische Peroxyd 3.5-Dimethyl-3.5-dihydroxy-1.2-dioxolan (IX). Die Hydroxy-Gruppen

dieses Peroxyds lassen sich stufenweise austauschen, und man erhält die kristallinen Hydroperoxy-dioxolane X und XI.



Peroxyd XI ist infolge der Anhäufung von Peroxydgruppen sehr explosiv.

Auch Hydroperoxy-Gruppen in α -Stellung zum Äthersauerstoff-Atom können wie Hydroxygruppen unter Bildung von mesomeriestabilisierten Carbenium-Kationen abgespalten werden.



Ebenso verhalten sich Hydroperoxy-Gruppen in α -Stellung zu einer Peroxyd-Gruppe (siehe z. B. die Überführung von XI in XII). Das unter dem Einfluß von Protonen gebildete Kation reagiert mit dem im Gleichgewicht befindlichen Hydroperoxy-Anion unter Bildung von Dialkylperoxyd und H_2O_2 .



Wir bezeichnen diesen sehr häufig auftretenden Vorgang als „ionische Dimerisierung von Hydroperoxyden“. Sie ist gekennzeichnet durch die Abspaltung von 1 Mol Wasserstoffperoxyd aus 2 Molen Hydroperoxyd und kann leicht durch Papierchromatographie analytisch verfolgt werden¹⁸⁾. Das Wasserstoffperoxyd wurde quantitativ gefunden. Dies erscheint uns wichtig, da Dimerisierungen von Alkylhydroperoxyden auch nach einem radikalischen Mechanismus verlaufen können, wie *Treibs* und *Pellmann* zeigten¹⁹⁾. Sie gehen unter dem Einfluß von Metallsalz-Katalysatoren vor sich. Die ionische Dimerisierungsreaktion verläuft besonders leicht bei α -Hydroperoxyden cyclischer Äther, wie z. B. beim Isochroman²⁰⁾, bei den Phthalanen²¹⁾, aber auch bei dem schon erwähnten Hydroperoxyd des 1.2-Dioxolans (VII). Die Bildung des dimeren Peroxyds wird besonders begünstigt, wenn dieses infolge Schwerlöslichkeit durch Ausfallen aus dem Gleichgewicht ausscheidet. So wird auch die rasche Entstehung des Mesityloxyd-peroxyds (VIII) aus VII beim Ansäuern verständlich.

Die Dimerisierung unter Abspaltung von H_2O_2 konnten wir auch zur Herstellung eines interessanten cyclischen Alkyliden-peroxyds mit Endomethylen-Brücke (XII) ausnutzen¹⁷⁾, das dem früher beschriebenen Di-äthylidenperoxyd²²⁾ (XIII) in seinen Eigenschaften nahesteht. Dihydro-peroxyddioxolan (XI) bildet durch Erwärmen in etwas Eisessig unter H_2O_2 -Abspaltung glatt das kristalline Peroxyd XII. Es ist wie dimeres Äthylidenperoxyd (XIII) eines der reibungsempfindlichsten und explosivsten Peroxyde, das wir kennen.

Eingegangen am 31. August 1960 [A 102]

¹²⁾ A. Rieche u. R. Meister, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1274 [1932]; 66, 718 [1933]; 72, 1933 [1939]; 72, 1938 [1939].

¹³⁾ A. Rieche u. K. Koch, ebenda 75, 1016 [1942].

¹⁴⁾ R. Criegee, W. Schnorrenberg u. J. Becke, Liebigs Ann. Chem. 565, 7 [1949].

¹⁵⁾ G. B. Payne, J. org. Chemistry 23, 310 [1958].

¹⁶⁾ A. Rieche, E. Schmitz u. E. Gründemann, Chem. Ber. 93, 2443 [1960].

¹⁷⁾ A. Rieche u. Chr. Bischoff, unveröffentlicht.

¹⁸⁾ A. Rieche u. M. Schulz, Angew. Chem. 70, 694 [1958].

¹⁹⁾ W. Treibs u. G. Pellmann, Chem. Ber. 87, 1201 [1954].

²⁰⁾ A. Rieche u. E. Schmitz, ebenda 90, 1082 [1957].

²¹⁾ A. Rieche u. M. Schulz, unveröffentlicht.

²²⁾ A. Rieche u. R. Meister, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1933 [1939]; R. Criegee u. G. Lohaus, Chem. Ber. 86, 1 [1953].