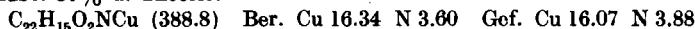
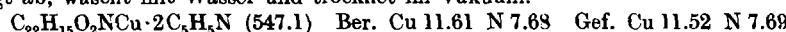


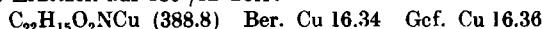
β -Hydroxy- α -naphthaldehyd-[β -hydroxy- α -naphthyl-methyliimid]-kupfer (VIII): Aus 330 mg IV, gelöst in 100 ccm Alkohol + 20 ccm 20-proz. NH_3 -Lösung, durch Zusatz von 3 ccm 0.4 m Kupferacetat-Lösung wie bei VI dargestellt. Braune Nadeln, Ausb. 80% d. Theorie.



Pyridin-Anlagerungsprodukt von VIII: In eine Suspension von 330 mg IV in 15 ccm Pyridin werden unter gutem Schütteln 3 ccm einer 0.4 m Kupferacetat-Lösung tropfenweise zugegeben. Beim Verdünnen der Lösung mit 10 ccm Wasser scheidet sich die Additionsverbindung in Form von grünen Tafeln ab. Man läßt über Nacht stehen, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum.



Nach 1 $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf 180°/12 Torr:



384. Heinz Ross und Rudolf Hüttel: Zur Darstellung des Cumylhydroperoxyds

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität München]

(Eingegangen am 20. August 1956)

Cumylhydroperoxyd läßt sich in praktisch quantitativer Ausbeute aus 2-Chlor-2-phenyl-propan und hochkonzentriertem Wasserstoffperoxyd darstellen.

In Versuchen zur Darstellung des Cumylhydroperoxyds unter Verwendung von Wasserstoffperoxyd haben wir festgestellt, daß die Veresterung von Dimethyl-phenyl-carbinol mit hochprozentigem Wasserstoffperoxyd nach dem Verfahren von R. Criegee und H. Dietrich¹⁾ mit ausgezeichneten Ausbeuten verläuft, wenn die Wasserstoffperoxydkonzentration mehr als 60% beträgt. Da jedoch die Gewinnung des Dimethyl-phenyl-carbinols umständlich und für größere Mengen wenig geeignet ist, haben wir einen Weg zur Gewinnung des Cumylhydroperoxyds ausgearbeitet, der über das 2-Chlor-2-phenyl-propan führt.

Diese Chlorverbindung, von A. Klages²⁾ erstmals aus Dimethyl-phenyl-carbinol und Chlorwasserstoff gewonnen, ist durch direkte Chlorierung von Cumol nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen zugänglich. Führt man die Halogenierung in der üblichen Weise durch, so enthält das Reaktionsprodukt infolge Chlorwasserstoffabspaltung stets zu wenig Chlor. Man kommt jedoch zu einem einheitlichen, reinen Cumylchlorid in quantitativer Ausbeute, wenn man die Reaktion in einer Raschig-Ring-Kolonne bei niedriger Temperatur unter UV-Bestrahlung vornimmt. Im Gegensatz zu den bisherigen Angaben ist die so hergestellte Verbindung nach sorgfältiger Entsäuerung und Trocknung ausreichend stabil, um sie i. Hochvak. destillieren zu können.

Die Umsetzung organischer Halogenide mit Wasserstoffperoxyd ist noch wenig bearbeitet worden. H. Wieland und J. Maier³⁾ haben Triphenylchlormethan in Gegenwart von Alkali in Triphenylmethyl-hydroperoxyd übergeführt. Eine analoge Reaktion haben Ch. Dufraisse, A. Etienne und J. Rigaudy⁴⁾ am 9-Chlor-9-phenyl-anthron-(10) vor-

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 560, 135 [1948]. ²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 2633 [1902].

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1205 [1931]. ⁴⁾ Bull. Soc. chim. France 15, 804 [1948].

genommen. C. Pinazzi⁵⁾ hat aus 9.10-Dichlor-9.10-diphenyl-mesodihydroanthracen mit 80-proz. Wasserstoffperoxyd und Pyridin das entsprechende 9.10-Dihydroperoxyd erhalten.

Bei unserer Chlorverbindung verbietet sich die Anwendung basischer Mittel, weil sich aus ihr so nur α -Methylstyrol bildet. Es sind aber zwei Fälle bekannt, bei denen die Umsetzung von Chlorverbindung und Wasserstoffperoxyd auch in saurem bis annähernd neutralem Milieu vor sich geht: C. S. Marvel und V. E. Nichols⁶⁾ erhielten – in sehr schlechter Ausbeute – aus Benzophenonchlorid mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd ein (dimeres) Peroxyd und P. D. Bartlett und J. D. Cotman⁷⁾ schließlich konnten die Ausbeute bei der Umsetzung von Mononitro-triphenylchlormethan mit 90-proz. Wasserstoffperoxyd auf 80 % steigern, als sie Zinn(IV)-chlorid zur Erleichterung der Dissoziation der Chlorverbindung zugaben.

In unserem Fall ist eine analoge Verwendung einer die Dissoziation födernden Substanz weder nötig noch zweckmäßig. Läßt man 2-Chlor-2-phenyl-propan bei -5 bis 0° in 86-proz. Wasserstoffperoxyd, dem eine ganz geringe Menge Schwefelsäure zugesetzt wurde, unter gleichzeitiger Zugabe von Natriumhydrogencarbonat (zur Bindung des entstehenden Chlorwasserstoffs) eintropfen, so erhält man neben sehr geringen Mengen α -Methylstyrol 93 % an reinem, destilliertem Cumylhydroperoxyd.

Der Elektrochemische Werke A.G., München, insbesondere Herrn Dr. ing. e.h. A. Pietzsch, danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit; Herrn Dr. G. Faber von der gleichen Firma verdanken wir wertvolle experimentelle Hinweise.

Beschreibung der Versuche

Cumylhydroperoxyd aus Dimethyl-phenyl-carbinol: In eine Mischung von 75 ccm Wasserstoffperoxyd (87-proz.) (2.3 Mol) und 0.4 ccm Schwefelsäure werden unter lebhaftem Rühren und Eis/Kochsalzkühlung im Verlauf von 1 Stde. 113 g Dimethyl-phenyl-carbinol (0.83 Mol) eingetragen. Die Temperatur soll 0° nicht übersteigen. Eine zu schnelle Zugabe kann eine Temperaturerhöhung auslösen, die mit dem Kältebad nicht mehr abgefangen werden kann. Das Reaktionsgemisch wird noch $3\frac{1}{2}$ Stdn. bei 0° gerührt und dann in die beiden entstandenen Schichten getrennt. Die leicht gelbliche organische Phase wird zweimal mit je 25 ccm Wasser gewaschen, dann mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Hochvak. über eine Spiralkolonne destilliert, wobei ein geringer Vorlauf von α -Methylstyrol abgetrennt wird. Sdp._{0,005} 43–44°. Ausb. 118 g (entspr. 94 % d. Th.), d_4^{25} 1.0545. Gehaltsbestimmung: NaJ/Isopropylalkohol-Methode⁸⁾: 95.0 %. KJ/Eisessig-Methode⁹⁾: 100.5 %¹⁰⁾.

⁵⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **226**, 929 [1948].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **60**, 1455 [1938]. ⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **72**, 3095 [1950].

⁸⁾ V. R. Kokatnur u. M. Jelling, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1432 [1941]. Das von Ch. D. Wagner, R. H. Smith u. E. D. Peters, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **19**, 976 [1947], vorgeschlagene Einleiten von CO₂ während und nach dem Kochen ist unnötig, wenn der Isopropylalkohol vorher einige Stunden im CO₂-Strom ausgekocht worden ist.

⁹⁾ R. Criegee, W. Schnorrenberg u. J. Becke, Liebigs Ann. Chem. **565**, 16 [1949]. Abweichend von der dort gegebenen Vorschrift wurde die Mischung jeweils 5 Min. am Rückflußkühler gekocht.

¹⁰⁾ Die mit der zweiten Methode gefundenen Werte scheinen der Wirklichkeit näher zu kommen, da sie auch nach der Arbeitsweise von F. H. Dickey, J. H. Raley, F. F. Rust, R. S. Treseder u. W. E. Vaughan, Ind. Engng. Chem. **41**, 1673 [1949], erhalten werden.

In weiteren Versuchen (siehe Tafel 1) wurde die Ausbeute bei Verwendung von Wasserstoffperoxyd anderer Konzentrationen bestimmt (immer bei 0° und einem Mol.-Verhältnis von rund 3:1); in den letzten beiden Versuchen war die zugesetzte Menge H_2SO_4 auf das 4- bzw. 8fache erhöht.

Tafel 1. Abhängigkeit der Ausbeute an Cumylhydroperoxyd von der Konzentration des verwendeten Wasserstoffperoxyds (bei 0° und einem Mol.-Verhältnis Wasserstoffperoxyd: Dimethyl-phenyl-carbinol = 3:1)

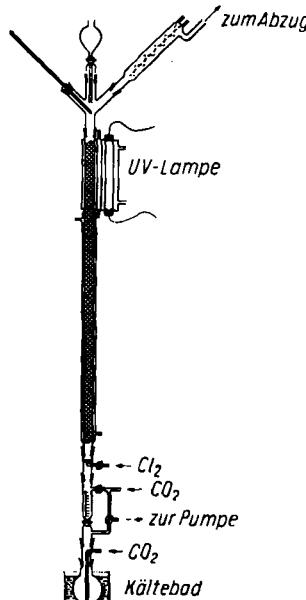
Konz. H_2O_2 (%)	Reaktionszeit (Std.)	Ausbeute (%)
91	16	96
87	16	94
75	16	93
63	15	89
50	15	66
35	25	0
15	25	0

Tafel 2. Abhängigkeit der Ausbeute an Cumylhydroperoxyd von der Temperatur (Mol.-Verhältnis und Schwefelsäuremengen wie in Tafel 1)

Konz. H_2O_2 (%)	Temp. (°C)	Zeit (Std.)	Ausbeute (%)
88	10	16	97
88	15	16	79
88	25	16	73
35	15-20	27	52
15	20	29	14

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluß der Temperatur auf die Ausbeute untersucht (Mol.-Verhältnis und Schwefelsäuremengen wie oben), wobei sich zeigte (vergl. Tafel 2), daß bei hohen Wasserstoffperoxydkonzentrationen Temperaturen von 10° nicht überschritten werden dürfen, während bei niedrigen Konzentrationen durch die höheren Temperaturen wenigstens ein Teilumsatz bewirkt wird.

2-Chlor-2-phenyl-propan: Die Chlorierung wird in der abgebildeten Apparatur (Abbild. 1) vorgenommen. Diese besteht aus einem 500-ccm-Kolben, der sich in einem Kältebad befindet, und in dem das Reaktionsprodukt gesammelt wird. Auf den Boden des Kolbens reicht ein Gaseinleitungsrohr für Kohlendioxid; auch in den darüber befindlichen Anschütz-Vorstoß kann CO_2 eingeblasen werden. Er besitzt eine Graduierung bis 50 ccm, mit der die Geschwindigkeit des Cumolzufusses überprüft werden kann. Darüber befindet sich ein Zwischenstück mit dem Einleitungsrohr für das Chlor. Die Kolonne, die jetzt folgt, ist 106 cm lang und hat einen Durchmesser von 3.2 cm. Sie ist mit Raschig-Ringen aus Glas gefüllt. Ein Kühlmantel wird mit auf 4-5° vorgekühltem Wasser gespeist. Am oberen Viertel der Kolonne ist eine kühlbare UV-Lampe angebracht, mit der die Kolonne auf eine Länge von 18 cm bestrahlt werden kann. Zwischen Brenner und Kolonne befindet sich ein kühlbares Quarzdoppelfenster. Auf der Kolonne sitzt ein Aufsatz mit Thermometer, Tropftrichter und Dephlegmator.



Abbild. 1. Apparatur zur Chlorierung von Cumol

Die Apparatur wird mit einem Chlorstrom von 40–50 l/Stde. betrieben, der Zufluß des Cumols ist auf etwa 1 Tropfen/Sek. eingestellt, durchschnittlich 170 g/Stde. Die Temperatur kann durch den CO₂-Strom geregelt werden und beträgt im Kolonnenkopf 20–23°. Die Anlage kann kontinuierlich betrieben werden, da der Anschütz-Vorstoß das rasche Auswechseln der Vorlage gestattet. Zur Vermeidung jeglicher Säureeinwirkung auf das Cumylchlorid werden in die Vorlage vor ihrem Einbau 10 g festes Natriumhydrogencarbonat eingebracht.

Das Reaktionsprodukt wird zweimal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und dann mit geschmolzenem Calciumchlorid bei 0–5° getrocknet. 200 g dieses Produkts liefern, bei 0.001 Torr destilliert, etwa 1.5 g Vorlauf, 156 g reines Cumylchlorid (Sdp._{0.001} 38–42°) und 37 g etwas gefärbtes, weniger reines Cumylchlorid.

C₉H₁₁Cl (154.6) Ber. C 69.90 H 7.17 Cl 22.93 Gef. C 70.09 H 6.93 Cl 22.71

Cumylhydroperoxyd aus 2-Chlor-2-phenyl-propan: In 66 ccm (2.4 Mol.) 86-proz. Wasserstoffperoxyd, das durch Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure auf ein p_H von 1 gebracht ist, werden unter Röhren und unter Kühlung auf –5 bis 0° 77.3 g (0.5 Mol) Cumylchlorid innerhalb von 80 Min. eingetragen. Gleichzeitig werden portionsweise 65 g Natriumhydrogencarbonat zugegeben. Das p_H soll während dieser Zeit stets im sauren Gebiet liegen. Nach 2 stdg. Röhren bleibt das Gemisch noch 3 Stdn. bei –5° stehen. Es bilden sich zwei Schichten, die, wie beim ersten Versuch beschrieben, aufgearbeitet werden. Aus 74.8 g Rohprodukt werden durch Destillation 2.8 g Methylstyrol vom Sdp.₁₃ 54–56° und 70.6 g (93% d. Th.) reines Cumylhydroperoxyd vom Sdp._{0.01} 49.5–51° gewonnen. Es ist, nach der NaJ/Isopropylalkohol-Methode 95.2-proz., nach der KJ/Eisessig-Methode 99.6-prozentig.

C₉H₁₂O₂ (152.2) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 71.34 H 8.14

In einem anderen Versuch, bei dem 50 ccm 86-proz. Wasserstoffperoxyd (ohne H₂SO₄!) in ein Gemisch von 61.8 g Cumylchlorid und 42 g Natriumhydrogencarbonat bei –10° unter Röhren eingetropft wurden, wurden nach 2 Stdn. bei 0° 4.6 g α-Methylstyrol und 53 g (87%) reines, dest. Cumylhydroperoxyd erhalten.

385. Rudolf Hüttel und Heinz Ross: Alkylhydroperoxyde aus Alkylhalogeniden

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität München]
(Eingegangen am 20. August 1956)

Sekundäre und tertiäre Alkylhalogenide lassen sich allgemein mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxyd zu Alkylhydroperoxyden umsetzen, wobei die Anwendung säurebindender Mittel nicht immer nötig ist.

Die in der vorstehenden Mitteilung¹⁾ beschriebene, so überraschend glatt verlaufende Umsetzung von 2-Chlor-2-phenyl-propan mit Wasserstoffperoxyd wirft die Frage nach dem Umfang dieser bisher wenig behandelten Reaktion der Alkylhalogenide (Lit. vergl. l. c.¹⁾) auf. Wir haben deshalb eine Anzahl von Halogeniden auf ihre Reaktionsfähigkeit untersucht. In allen Fällen trat die gewünschte Umsetzung ein, zum größeren Teil in guten und sehr guten Ausbeuten, wie Tafel 1 zeigt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß – anders als bisher angenommen²⁾ – nicht nur tertiäre Halogenide mit drei aromatischen Resten, sondern selbst

¹⁾ H. Ross u. R. Hüttel, Chem. Ber. 89, 2641 [1956].

²⁾ R. Criegee in Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VIII, S. 33, Thieme Verlag, Stuttgart 1952.