

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  $\text{CO}_2$ -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 ( $\text{Sdp}_{0.001}$  38–42°) und 37 g etwas gefärbtes, weniger reines Cumylchlorid.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}$  (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  $p_{\text{H}}$  von 1 gebracht ist, werden unter Rühren 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  $p_{\text{H}}$  soll während dieser Zeit stets im sauren Gebiet liegen. Nach 2stdg. Rühren 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  $\text{Sdp}_{13}$  54–56° und 70.6 g (93% d. Th.) reines Cumylhydroperoxyd vom  $\text{Sdp}_{0.01}$  49.5–51° gewonnen. Es ist, nach der NaJ/Isopropylalkohol-Methode 95.2-proz., nach der KJ/Eisessig-Methode 99.6-prozentig.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$  (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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ !) in ein Gemisch von 61.8 g Cumylchlorid und 42 g Natriumhydrogencarbonat bei –10° unter Rühren eingetropt wurden, wurden nach 2 Stdn. bei 0° 4.6 g  $\alpha$ -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 Mitteilung<sup>1)</sup> 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.<sup>1)</sup>) 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 angenommen<sup>2)</sup> – nicht nur tertiäre Halogenide mit drei aromatischen Resten, sondern selbst

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

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

Tafel 1. Umsetzung von Alkylhalogeniden mit 80–90-proz. Wasserstoffperoxyd

Ausgangsmaterial	Ausbeute % an Alkylhydroperoxyd
Triphenylchlormethan .	81
2-Chlor-2-phenyl-propan	93
tert.-Butylchlorid . . . . .	65 (+18% Di-tert.-butylperoxyd)
tert.-Butylbromid . . . . .	48
Diphenylchlormethan .	82
sek.-Butylchlorid . . . . .	37
Benzylchlorid . . . . .	3.7

rein aliphatische tertiäre und sekundäre Halogenide glatt mit konz. Wasserstoffperoxyd reagieren. Die erhaltenen Ausbeuten lassen sich sicher in den meisten Fällen noch erhöhen, wenn die Reaktionsbedingungen systematisch untersucht werden, wie wir es beim 2-Chlor-2-phenyl-propan<sup>1)</sup> bereits getan haben.

Als einziger Vertreter eines primären Halogenids wurde das Benzylchlorid untersucht. Die durch Titration des aktiven Sauerstoffs ermittelte Ausbeute ist zweifellos reell und nicht durch etwa verschlepptes Wasserstoffperoxyd vorgetäuscht. Aber die Frage der Umsetzung primärer Halogenide bedarf natürlich noch weiterer experimenteller Bearbeitung, bevor eine allgemeingültige Aussage möglich ist.

Jedenfalls kann schon jetzt gesagt werden, daß die Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Wasserstoffperoxyd über den Kreis der durch analoge Reaktion von Alkoholen zugänglichen Hydroperoxyde hinausführt, da nach dem letzteren Verfahren nur tertiäre Hydroperoxyde und  $\alpha$ -substituierte Benzylhydroperoxyde<sup>2)</sup> dargestellt werden können.

In manchen Fällen, vor allem bei den schwerer reagierenden Vertretern, erweist sich die Zugabe einer geringen Menge konz. Schwefelsäure zur Einleitung der Reaktion als zweckmäßig. Da andererseits fast alle Alkylhydroperoxyde säureempfindlich sind, kann man die Ausbeute häufig durch Zugabe von den entstehenden Halogenwasserstoff bindenden Mitteln, wie Natriumhydrogencarbonat, Calciumcarbonat, Magnesiumoxyd u. dgl. während der Reaktion verbessern. Im allgemeinen sind wohl die Alkylchloride als Ausgangsmaterialien am besten geeignet, weil bei den -bromiden und vor allem -jodiden der entstehende Halogenwasserstoff durch das Wasserstoffperoxyd weitgehend oxydiert wird, was zu Komplikationen durch das freie Halogen führen kann und einen höheren Verbrauch an Wasserstoffperoxyd verursacht. Aus technischen Gründen (Rührer) muß man bei den kleinen Ansätzen einen relativ großen Überschuß an Wasserstoffperoxyd (2–8 Moll.) verwenden, der aber im größeren Maßstab wesentlich verkleinert werden kann. Die Mitverwendung von organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Äther oder Petroläther ist möglich, was besonders dann angebracht erscheint, wenn ein relativ hochschmelzendes und deshalb mit dem Wasserstoffperoxyd schwer mischbares Alkylhalogenid umgesetzt werden soll.

<sup>3)</sup> A. G. Davies, R. V. Foster u. A. M. White, J. chem. Soc. [London] 1953, 1541.

## Ergebnisse

Nr.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> g % Geh.	Alkylhalogenid g	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Tropf.	Puffer g	Zugabe		Nachreaktion		Lösungs- mittel ccm	Rohprodukt		% Ausb.
					Zeit Min.	Temp. °C	Zeit Min.	Temp. °C		g	% akt. O NaJ/Iso- propylal- kohol KJ/Eisessig	
1	12.4 83	Triphenylchlormethan 13.9	—	NaHCO <sub>3</sub> 5.2	20	1-2	60	max. 19	Benzol 8	11.2	5.66	81 <sup>8)</sup>
2	15.5 90	tert.-Butylchlorid 9.2	1	—	10	2	60	max. 25	—	7.3	13.63 15.75	62.5 19 <sup>9)</sup>
3	7.75 90	tert.-Butylchlorid 9.2	3	—	10	2	60	max. 38	—	5.7	16.17	58
4	7.75 90	tert.-Butylchlorid 9.2	3	—	5	2-5	50	max. 36	—	7.35	16.14 14.00	65 18 <sup>9)</sup>
5	16.5 83	tert.-Butylchlorid 9.2 <sup>10)</sup>	—	CaCO <sub>3</sub> 6.0	20	1-2	60	max. 26	—	4.9	15.90	46
6	16.5 83	tert.-Butylbromid 13.7	—	NaHCO <sub>3</sub> 10.0	18	0	60	max. 33	—	6.7	11.44	48
7	15.0 90	Diphenylchlormethan 5.05	1	—	10	10	60	max. 33	Äther 7	5.2	6.31	82 <sup>11)</sup>
8	15.0 90	sek.-Butylchlorid 4.6	1	—	3	22	45	max. 28	—	1.71 <sup>12)</sup>	17.1	37
9	15.0 90	Benzylchlorid 6.3	1	—	10	20-24	120 1 Tag	max. 40 20	—	1 <sup>13)</sup>	—	3.7

<sup>8)</sup> Schmp. 81-83°. <sup>9)</sup> Di-tert.-butylperoxyd. <sup>10)</sup> Wasserstoffperoxyd ließ man in das vorgelegte tert.-Butylchlorid eintropfen.

<sup>11)</sup> Schmp. 46-49°, nach Umkristallisieren aus Petroläther 51-52°.

<sup>12)</sup> Aufarbeitung durch dreimaliges Ausschütteln mit Äther nach Zusatz von festem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (E. G. Lindstrom, J. Amer. chem. Soc. 75, 5123 [1953]).

<sup>13)</sup> Aufarbeitung: Einstellen mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung auf pH 4, abtrennen der organischen Schicht, diese zweimal mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung waschen und über MgSO<sub>4</sub> und CaCl<sub>2</sub> trocknen: 5.44 g, enthaltend 0.40% akt. O. Die Wasserphase mit Petroläther ausschütteln und diesen über MgSO<sub>4</sub> und CaCl<sub>2</sub> trocknen: 6.8 g, enthaltend 0.12% akt. O.

In letzter Zeit wurde in mehreren Fällen nachgewiesen, daß der Ersatz der Hydroxy- durch die Peroxygruppe eine  $S_N1$ -Reaktion darstellt, die über primär gebildete Alkyl-carboniumionen verläuft<sup>4)</sup>. Man darf mit Sicherheit annehmen, daß auch die Umsetzung der tertiären Alkylhalogenide dem gleichen Reaktionstyp angehört. Ob darüber hinaus bei den sekundären und evtl. bei den primären Halogeniden auch der  $S_N2$ -Typus eine Rolle spielt, muß durch kinetische Messungen geklärt werden.

Die Überführung von Alkylhydroperoxyden in Dialkylperoxyde, für die ebenfalls ein  $S_N1$ -Mechanismus bewiesen werden konnte<sup>4)</sup>, wird meist durch Umsetzung der Alkalisalze mit Alkylierungsmitteln bewirkt<sup>5)</sup>. Wir haben in orientierenden Versuchen gefunden, daß auch freies *tert.*-Butylhydroperoxyd bereits mit *tert.*-Butylchlorid bzw. -bromid reagiert unter Abspaltung von Halogenwasserstoff, den man zweckmäßigerweise durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat abfängt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Unterstützung dieser Arbeit durch einen Sachkredit.

### Beschreibung der Versuche

Die allgemeine Arbeitsweise besteht darin, daß 80–90-proz. Wasserstoffperoxyd, dem man gegebenenfalls eine geringe Menge konz. Schwefelsäure zugefügt hat, auf 0–5° gekühlt und nun unter Rühren und Kühlung das Alkylhalogenid im Verlauf von einigen Minuten bis zu einer Stunde vorsichtig zugetropft bzw. eingetragen wird. Unter Umständen kann das Halogenid in Benzol oder Äther gelöst werden, oder es können diese Lösungsmittel vor oder während des Eintragens dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden. Das Wasserstoffperoxyd wird in 2- bis 8-fachem Überschuß angewendet. Auch das umgekehrte Vorgehen (Zugabe des Wasserstoffperoxyds zum vorgelegten Alkylhalogenid) führt zum Ziel. Gegebenenfalls wird während der Zugabe die berechnete Menge des Puffers, z. B.  $\text{NaHCO}_3$ , eingetragen.

Nach der Vereinigung der Reaktionsteilnehmer läßt man unter vorsichtiger Aufhebung der Kühlung nachreagieren, wobei man eine langsame Steigerung der Temperatur eintreten läßt, die man aber durch Wiederansetzen der Kühlung in mäßigen Grenzen hält. Dann wird aufgearbeitet, wozu man das gebildete Hydroperoxyd entweder durch Zusatz von Wasser zur Abscheidung bringt oder mit Petroläther oder Äther ausschüttelt, bei wasserlöslichen Reaktionsprodukten nach Zusatz von Natrium- oder Magnesiumsulfat. Die erhaltenen Hydroperoxyde wurden, wenn sie fest waren, durch den Schmelzpunkt identifiziert. Waren sie flüssig, so wurden sie nach sorgfältiger Entfernung evtl. vorhandenen Wasserstoffperoxyds und Wassers mittels  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{CaCl}_2$  auf ihren Gehalt an aktivem Sauerstoff titriert. Der nach der  $\text{NaJ}$ /Isopropylalkohol-Methode<sup>6)</sup> gefundene Gehalt wurde als Hydroperoxyd, ein nach der  $\text{KJ}$ /Eisessig-Methode<sup>7)</sup> evtl. vorhandener Überschuß an akt. O als Dialkylperoxyd gewertet.

<sup>4)</sup> M. Bassey, C. A. Bunton, A. G. Davies, T. A. Lewis u. D. R. Llewellyn, J. chem. Soc. [London] 1955, 2471; A. G. Davies u. R. Feld, ebenda 1956, 665.

<sup>5)</sup> K. Ziegler u. P. Herte, Liebigs Ann. Chem. 551, 206 [1942]; T. W. Campbell u. G. M. Coppinger, J. Amer. chem. Soc. 73, 1788 [1951]; N. Kornblum u. H. E. de la Mare, ebenda 74, 3079 [1952].

<sup>6)</sup> Vergl. l. c. <sup>1)</sup>, Fußnote 8.

<sup>7)</sup> Vergl. l. c. <sup>1)</sup>, Fußnote 9.