

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.

Tafel 1. Umsetzung von Alkyhalogeniden mit
80-90-proz. Wasserstoffperoxyd

Ausgangsmaterial	Ausbeute % an Alkyhydroperoxyd
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-propan¹⁾ 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 Alkyhalogeniden mit Wasserstoffperoxyd über den Kreis der durch analoge Reaktion von Alkoholen zugänglichen Hydroperoxyde hinausführt, da nach dem letzteren Verfahren nur tertiäre Hydroperoxyde und α -substituierte Benzylhydroperoxyde³⁾ 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 Alkyhydroperoxyde 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 Alkyl-chloride 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 Alkyhalogenid umgesetzt werden soll.

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

Ergebnisse

Nr.	H ₂ O ₂ g % Geh.	Alkyhalogenid g	H ₂ SO ₄ Tropf.	Puffer g	Zugabe		Nachreaktion		Rohprodukt		
					Zeit Min.	Temp. °C	Zeit Min.	Temp. °C	Lösungs- mittel ccm	kg	% akt. O Na ₂ SO ₄ - Isopropyl- kohol KJ/Eisessig
1	12.4 83	Triphenylchlormethan 13.9	—	NaHCO ₃ 5.2	20	1-2	60	max. 19	Benzol 8	11.2	5.66 —
2	15.5 90	tert.-Butylchlorid 9.2	1	—	10	2	60	max. 25	—	7.3	13.63 15.75
3	7.75 90	tert.-Butylchlorid 9.2	3	—	10	2	60	max. 38	—	5.7	16.17 19°)
4	7.75 90	tert.-Butylchlorid 9.2	3	—	5	2-5	50	max. 36	—	7.35	16.14 14.00
5	16.5 83	tert.-Butylchlorid 9.2 ¹⁰⁾	—	CaCO ₃ 6.0	20	1-2	60	max. 26	—	4.9	14.29 46
6	16.5 83	tert.-Butylbromid 13.7	—	NaHCO ₃ 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	Ather 7	5.2	—
8	15.0 90	sek.-Butylchlorid 4.6	1	—	3	22	45	max. 28	—	1.711 ¹²⁾	17.1 —
9	15.0 90	Benzylchlorid 6.3	1	—	10	20-24	120	max. 40	—	13)	—
							1 Ta _g	20			3.7

⁸⁾ Schimp. 81-83°.⁹⁾ Di-tert.-butylperoxyd.¹⁰⁾ Wasserstoffperoxyd ließ man in das vorgelegte *tert.*-Butylchlorid eintropfen.¹¹⁾ Schimp. 46-49°, nach Umkristallisieren aus Petroläther 51-52°.¹²⁾ Aufarbeitung durch dreimaliges Ausschütteln mit Äther nach Zusatz von festem Na₂SO₄ (E. G. Lindstrom, J. Amer. chem. Soc. 51, 123 [1953]).¹³⁾ Aufarbeitung: Einstellen mit NaHCO₃-Lösung auf pH 4, abtrennen der organischen Schicht, diese zwöimal mit Na₂SO₄-Lösung waschen und über MgSO₄ und CaCl₂ trocknen: 5.44 g, enthaltend 0.49% akt. O. Die Wassерphase mit Petroläther ausschütteln und diesen über MgSO₄ und CaCl₂ 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 verläuft⁴⁾. 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 konnte⁴⁾, wird meist durch Umsetzung der Alkalisalze mit Alkylierungsmitteln bewirkt⁵⁾. 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 Zusage 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 Röhren und Kühlung das Alkylhalogenid im Verlauf von einigen Minuten bis zu einer Stunde vorsichtig zugetropft bzw. eingeträgen 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. $NaHCO_3$, eingetragen.

Nach der Vereinigung der Reaktionsteilnehmer läßt man unter vorsichtiger Aufhebung der Kühlung nachreagieren, wobei man eine langsame Steigerung der Temperatur eintragen 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 $MgSO_4$, Na_2SO_4 bzw. $CaCl_2$ auf ihren Gehalt an aktivem Sauerstoff titriert. Der nach der NaJ /Isopropylalkohol-Methode⁶⁾ gefundene Gehalt wurde als Hydroperoxyd, ein nach der KJ/Eisessig-Methode⁷⁾ evtl. vorhandener Überschuß an akt. O als Dialkylperoxyd gewertet.

⁴⁾ 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.

⁵⁾ 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].

⁶⁾ Vergl. l. c.¹⁾, Fußnote 8. ⁷⁾ Vergl. l. c.¹⁾, Fußnote 9.