

Die Fehler in der Zeitmessung sind so groß, daß sich keine Geschwindigkeitskonstante errechnen läßt.

Tab. 4. Titrationen nach KAUFMANN, in je 5 ccm Methanol
(Vers. 1–4) bzw. Äthanol (Vers. 5–6)

Nr.	Einges. Menge Octalin in mg	zugesetzt ccm $n/10$ Brom	verbraucht ccm $n/10$ Brom	Ermittelte Menge an Octalin	
				in mg	in %
1.	$\Delta^{1.9.}$ 24.53	6.83	3.80	25.84	106
2.	$\Delta^{1.9.}$ 12.57	7.015	2.045	13.90	110
3.	$\Delta^{9.10.}$ 20.03	7.015	2.795	19.00	95
4.	$\Delta^{9.10.}$ 22.30	6.83	3.23	21.90	98
5.	$\Delta^{1.9.}$ 16.50	6.96	2.61	17.60	107
6.	$\Delta^{9.10.}$ 17.00	6.96	2.50	17.00	100

} 108

RUDOLF HÜTTEL, HANS SCHMID¹⁾ und HEINZ ROSS

Alkylhydroperoxyde aus Alkylhalogeniden, II²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 27. November 1958)

Der Ersatz von organisch gebundenem Chlor und Brom durch den Hydroperoxy-Rest des Wasserstoffperoxyds ist immer dann möglich, wenn das Alkylhalogenid genügend reaktionsfähig im Sinne des S_N1 -Schemas ist. Komplexbildner können die Reaktion erleichtern.

Tertiäre und sekundäre Alkyl- und Aralkylhalogenide können hochkonzentriertes Wasserstoffperoxyd schon in neutralem oder schwach saurem Medium in oft sehr guten Ausbeuten zu Alkyl- und Aralkylhydroperoxyden alkylieren²⁾. In der I. Mitteilung wurde auch über einen Versuch berichtet, ein primäres Halogenid, nämlich Benzylchlorid, als Alkylierungsmittel zu verwenden, doch war die erzielte Ausbeute von 3.7 % Benzylhydroperoxyd durchaus unzureichend.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich daher mit Versuchen, die Ausbeute dieser Reaktion zu steigern. Wie sich bald zeigte, wirkt sich eine Erhöhung der Reaktionstemperatur günstig aus. Allerdings sind dieser durch die Zersetzlichkeit des Reaktionsprodukts und die Gefährlichkeit der Mischung von 90-proz. Wasserstoffperoxyd mit organischer Substanz recht enge Grenzen gesetzt. Da wir aber festgestellt haben, daß bei aufmerksamer Versuchsführung eine unerwünschte Temperatursteigerung des Reaktionsgemisches bis 60° durch Kühlen, notfalls Verdünnen mit Wasser, abgefangen werden kann, haben wir 50° als noch vertretbare Reaktionstemperatur angesehen. Die höchste, titrimetrisch bestimmte Ausbeute

¹⁾ Diplomarb., Univ. München 1957.

²⁾ I. Mitteil.: R. HÜTTEL und H. ROSS, Chem. Ber. **89**, 2644 [1956].

(15.4 % d. Th.) an Benzylhydroperoxyd erhält man bei dieser Temperatur nach 8 Stdn. Bei längerer Versuchsdauer sinken die Ausbeuten infolge der Zersetzlichkeit des Reaktionsprodukts wieder ab.

Die bereits in der I. Mitteil. ausgesprochene Vermutung, daß die Reaktion nach dem S_N1 -Schema verlaufe, führte uns dazu, solche Derivate des Benzylchlorids zu untersuchen, in denen durch entsprechende Substitution des Phenylrings eine Erleichterung der Dissoziation gemäß $R-Hal \rightarrow R^{\oplus} + Hal^{\ominus}$ bewirkt wird³⁾. Tatsächlich läßt sich beim 4-Methyl-benzylchlorid nach 8 Stdn. bei 50° die Bildung von 35.5 % 4-Methyl-benzylhydroperoxyd feststellen und das 2.4.6-Trimethyl-benzylchlorid liefert unter den gleichen Bedingungen 77.3 % Mesityl-methylhydroperoxyd. Bei der Umsetzung von 4-Methoxy-benzylchlorid verlangen sowohl die rasch verlaufende Reaktion als auch die große Zersetzlichkeit des 4-Methoxy-benzylhydroperoxyds die Einhaltung niedrigerer Temperaturen. Bei 10–20° haben sich nach 8 Stdn. 63.6 % umgesetzt.

4-Methyl-benzylhydroperoxyd ist bereits von H. HOCK und SH. LANG⁴⁾ durch Autoxydation von *p*-Xylol erhalten worden; durch Zusatz von Di-*t*.-butyl-peroxyd wird die Ausbeute gesteigert⁵⁾. Über Trimethyl- und 4-Methoxy-benzylhydroperoxyd ist unseres Wissens noch nicht berichtet worden.

Wir haben versucht, die erhaltenen rohen Benzylhydroperoxyde anzureichern und — wenn möglich — rein darzustellen. Die von H. HOCK und SH. LANG⁴⁾ beschriebene Reinigungsmethode (Extraktion mit 25-proz. Natronlauge) führte zu starker Zersetzung. Den besten Effekt hatte schließlich die Extraktion mit 2-proz. Lauge bei –3° und sofortige Neutralisation mit Trockeneis. Benzylhydroperoxyd ließ sich so bis auf 66 % Gehalt anreichern und durch anschließende Hochvak.-Destillation auf 72 % bringen⁶⁾. 4-Methyl-benzylhydroperoxyd konnte mit diesem Extraktionsverfahren immerhin noch auf 51 % angereichert werden, während es bei den beiden anderen Substanzen versagte. Auch die Hochvak.-Destillation in den uns zur Verfügung stehenden Geräten war bei allen drei substituierten Benzylhydroperoxyden mit sehr starkem Verlust an aktivem Sauerstoff verbunden. Da das Ziel unserer Arbeit die Abgrenzung des Umfanges der Reaktion war und weniger die Reindarstellung schon bekannter oder evtl. auch neuer Alkylhydroperoxyde, haben wir in dieser Richtung keine weiteren Versuche unternommen, zumal sie unter Umständen einen großen experimentellen Aufwand erfordert hätten⁷⁾; denn es besteht kein Zweifel, daß die verschiedenen Benzylhydroperoxyde um so zersetzlicher sind, je leichter sie sich bilden. Um aber Irrtümer über die Konstitution der hergestellten Hydroperoxyde auszuschließen, haben wir sie, wenn möglich nach Anreicherung, zu den Alkoholen reduziert⁸⁾ und diese identifiziert und gewogen.

Bei rein aliphatischen Alkylhalogeniden ist nur im Falle der tertiären mit einer genügend hohen Reaktionsgeschwindigkeit nach S_N1 zu rechnen. Die in der I. Mitteil.

3) Vgl. z. B. A. STREITWIESER jr., Chem. Reviews **56**, 571 [1956].

4) Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 169 [1943].

5) E. I. LORAND und E. I. EDWARDS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4035 [1955].

6) Vgl. CH. WALLING und S. A. BUCKLER, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6032 [1955].

7) Vgl. z. B. S. DYKSTRA und H. S. MOSHER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3474 [1957].

8) H. HOCK und SH. LANG, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 313 [1942].

angegebene Ausbeute von 37 % sek.-Butylhydroperoxyd aus sek.-Butylchlorid wurde — wie wir bei der Nacharbeitung festgestellt haben — durch Wasserstoffperoxyd vorgetäuscht, das bei der verwendeten Aufarbeitungsmethode⁹⁾ nur unvollkommen entfernt wird. 2-Brom-n-butan liefert nach 8 Std. bei 50° nur 4.8 % sek.-Butylhydroperoxyd.

Bei Cycloalkylhalogeniden ist die Reaktionsgeschwindigkeit nach S_N1 von der Ringgröße abhängig³⁾. Während beim Sechsring die Ausbildung des Carboniumions wegen der dabei auftretenden Pitzer-Spannung erschwert ist, tritt beim Fünfring (und bei mittleren Ringgrößen) durch die Ionisierung eine Verminderung dieser Spannung gegenüber dem Ausgangszustand ein. Tatsächlich haben wir aus Brom-cyclohexan nach 8 Std. bei 50° nur 5.4 % Hydroperoxyd erhalten können, während Cyclopentyl-hydroperoxyd bei einem 6 1/2 Std. dauernden Versuch bei der gleichen Temperatur aus Brom-cyclopentan immerhin zu 18.9 % entstand.

Auf H. MEERWEIN geht die Erkenntnis zurück, daß die Dissoziationsneigung organischer Halogenide durch komplexbildende Zusätze verstärkt werden könne. P. D. BARTLETT und J. D. COTMAN¹⁰⁾ berichten über einen günstigen Einfluß von Zinn(IV)-chlorid auf die Umsetzung von 4-Nitro-triphenylchlormethan und 90-proz. Wasserstoffperoxyd in Äther. Wir können mit diesem Zusatz beim Benzylchlorid aber nur einen Teilerfolg konstatieren insofern, als er nur in lösungsmittelfreien Ansätzen wirksam war, diese dann aber sehr zu Explosionen neigten. Dagegen haben wir mit den Salzen des zweiwertigen Quecksilbers¹¹⁾ gute Erfahrungen gemacht. Die beste Ausbeute an Benzylhydroperoxyd erbrachte die Anwendung von 0.2 Moll. Quecksilber(II)-acetat. Größere Mengen dieses Salzes erhöhen zwar weiter die Umsetzungsgeschwindigkeit, doch ist es dann schwierig den richtigen Zeitpunkt zum Abbruch der Reaktion zu finden, bevor die gleichzeitig verstärkten Nebenreaktionen die Ausbeute wieder vermindern. Bei der Verwendung anorganischer Salze des Quecksilbers treten solche Nebenreaktionen in stärkerem Maße auf. Jedenfalls erhöhen, wie die Tab. 1 zeigt, 0.2 Moll. Quecksilber(II)-acetat auch bei sekundären aliphatischen Alkylhalogeniden die Ausbeuten beträchtlich, aber wir wollen nicht aussagen, daß damit das Optimum bereits erreicht ist.

Tab. 1. Prozentuale Ausb. bei 8stdg. Umsetzung von 1 Mol. Alkylhalogenid mit 8 Moll. (87-proz.) Wasserstoffperoxyd bei 50° unter Zusatz von wenig Schwefelsäure (a) bzw. 0.2 Moll. Quecksilber(II)-acetat (b)

Alkylhalogenid	a	b
Benzylchlorid	15.4	37.0
2-Brom-n-butan	4.8	33.2
2-Brom-n-pentan		33.8
Brom-cyclohexan	5.4	16.2

Der ELEKTROCHEMISCHE WERKE MÜNCHEN AG. danken wir für die Überlassung von hochproz. Wasserstoffperoxyd, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für finanzielle Unterstützung der Arbeit.

⁹⁾ E. G. LINDSTROM, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5123 [1953].

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. **72**, 3095 [1950].

¹¹⁾ K. BODENDORF und H. BÖHME, Liebigs Ann. Chem. **516**, 1 [1935]; J. ROBERTS und L. P. HAMMETT, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1063 [1937].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeines zur Durchführung der Alkylierungen

Wegen der relativ hohen Temperaturen, bei denen — besonders im Hinblick auf die notwendigen langen Reaktionszeiten — die Flüchtigkeit vieler Alkylhalogenide störend in Erscheinung tritt, kann meistens nicht wie früher¹²⁾ im offenen Kölbchen gearbeitet werden, sondern es wird ein 100-ccm-Dreihalskölbchen mit Schliffen verwendet, bei dem ein Hals so angesetzt ist, daß durch ihn ein Schliffthermometer in die Flüssigkeit eingeführt werden kann, ohne daß es von dem kleinen, mit Teflon überzogenen Magnetrührstab berührt wird. Die beiden anderen Hälse dienen zum Aufsetzen eines Rückflußkühlers und eines Tropftrichters. Der Kolben befindet sich in einem Wasserbad auf einem mit einer Heizplatte versehenen Magnetrührgerät. Die Heizung wird durch ein Relais mit Kontaktthermometer, das sich im Wasserbad befindet, gesteuert.

In dieser Apparatur dürfen nur solche Ansätze durchgeführt werden, von denen durch Vorversuche festgestellt ist, daß sie nicht zu schnell verlaufen und keiner äußeren Kühlung bedürfen. Steigt die Temperatur im Kölbchen dennoch über die des Heizbads an, so kann die Reaktion durch Übergießen mit kaltem Wasser gemäßig werden, übersteigt sie jedoch die vorgesehene Sicherheitsgrenze (55°), so muß der Ansatz durch rasche Zugabe von Wasser in den Kolben zerstört werden.

Sämtliche Versuche müssen hinter einem Schutzschild aus Plexidur¹²⁾ durchgeführt werden. Es sollen nur reinste Substanzen zur Verwendung kommen, und man muß peinlich darauf achten, daß kein Fett oder keine sonstigen Verunreinigungen in die Apparatur gelangen.

Bei etwa 100 auf diese Weise durchgeführten Versuchen sind nur 3 Explosionen vorgekommen, und zwar nur bei Ansätzen mit SnCl_4 .

Im Normalfall wird so verfahren, daß man das Alkylhalogenid dem im Kolben vorgelegten 87- bis 91-proz. Wasserstoffperoxyd, das gegebenenfalls etwas konz. Schwefelsäure (1 Tropfen auf etwa 15 ccm) oder den Katalysator enthält, zutropfen läßt. Nur im Falle des SnCl_4 ist die vorherige Mischung des anorganischen Chlorids mit dem organischen vorteilhafter, weil sicherer. Die Temperatur des H_2O_2 vor dem Zutropfen des Alkylhalogenids soll so gewählt werden, daß noch während der Zugabe das Einsetzen der Reaktion durch Temperaturanstieg bemerkbar wird. Je leichter das Halogenid reagiert, desto tiefer soll die Anfangstemperatur liegen, z. B. beim 4-Methoxy-benzylchlorid bei 0° und dauernder Eiskühlung, beim Mesityl-methylchlorid bei 30°. Der nach der Zugabe langsam herbeizuführende Temperaturanstieg muß sorgfältig überwacht und — falls er zu rasch wird — verlangsamt oder gestoppt werden. Die nicht katalysierten Ansätze von Benzylchlorid und den sek. aliphatischen Halogeniden können bereits bei 50° vereinigt werden, bei den katalysierten empfiehlt sich anfänglich eine Temperatur von 20–30°.

Nach beendeter Reaktion wird die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt und 2mal mit gesätt. Na_2SO_4 -Lösung gewaschen. Beim zweiten Auswaschen werden zwecks vollständiger Entsäuerung einige Tropfen gesätt. NaHCO_3 -Lösung zugesetzt. Dann wird die Substanz über MgSO_4 , das auf 450° erhitzt worden war, getrocknet. Die Waschlösungen werden mit der zuerst abgetrennten Wasserstoffperoxydschicht im Scheidetrichter vereinigt und 2mal mit Petroläther (40–80°) ausgezogen.

In der organischen Schicht wie im Petrolätherauszug wird der Peroxydsauerstoff nach der Methode von R. CRIGEE und Mitarbb.¹³⁾ bestimmt. Um auch Dialkylperoxyde möglichst quantitativ zu erfassen, wird die NaI /Eisessig-Mischung nach Zugabe der zu analysierenden Substanz 20 Min. zu ganz schwachem Sieden erwärmt.

¹²⁾ Wir danken der Fa. RÖHM & HAAS GmbH., Darmstadt, für die freundliche Überlassung zweier Plexidur-Scheiben. ¹³⁾ Liebigs Ann. Chem. **565**, 7 [1949].

a) *Nicht katalysierte Umsetzungen:* 0.4 Mol H_2O_2 (rd. 90-proz.),
0.05 Mol Halogenid, 1 Tropfen konz. Schwefelsäure

Alkylhalogenid	Zeit (Std.)	Temperatur (°C)	Ausb. (% d. Th.)
Benzylchlorid	2	40	4.2
Benzylchlorid	2	50	6.1
Benzylchlorid	8	50	15.4
Benzylchlorid	15	50	11.9
Benzylbromid	2	40	6.0
Benzylbromid	8	40	11.7
4-Methyl-benzylchlorid	7	40	27.9
4-Methyl-benzylchlorid	8	50	35.5
Mesityl-methylchlorid	8	40	55.0
Mesityl-methylchlorid	8	50	77.3
4-Methoxy-benzylchlorid	0.5 ¹⁴⁾	0—10 ¹⁵⁾	
	1.5	10—20	22.6
4-Methoxy-benzylchlorid	1 ¹⁴⁾	0—9 ¹⁵⁾	
	8	10—20	63.6
4-Methoxy-benzylchlorid	1.5 ¹⁴⁾	0—3 ¹⁵⁾	
	5	10—20	
	2	40	55.8
2-Brom-n-butan	8	50	4.8
Brom-cyclohexan	8	50	5.4
Brom-cyclopentan	8	50	18.9
1-Brom-decan	8	50	0.4
1-Brom-decan	7	50	
	1	90 (!)	5.6

b) *Katalysierte Umsetzungen:* 0.4 Mol H_2O_2 (rd. 90-proz.), 0.05 Mol Halogenid

Halogenid	Art	Zusatz Menge (Mol)	Zeit (Std.)	Temp. (°C)	Ausb. (% d. Th.)
Benzylchlorid	SnCl_4	0.01	0.33 ¹⁴⁾	0 ¹⁵⁾	
			4	40	13.6
Benzylchlorid	SnCl_4	0.01	0.16 ¹⁴⁾	0 ¹⁵⁾	
			8	50	23.4
Benzylchlorid	HgAc_2	0.0015	8	50	29.6
Benzylchlorid	HgAc_2	0.01	0.5 ¹⁴⁾	19—22 ¹⁵⁾	
			8	50	37.0
Benzylchlorid	HgAc_2	0.025	0.66 ¹⁴⁾	18—24 ¹⁵⁾	
			8	50	15.1
Benzylchlorid	HgAc_2	0.025	0.5 ¹⁴⁾	18—24 ¹⁵⁾	
			0.33	30	35.3
Benzylchlorid	HgCl_2	0.0015	8	50	19.4
Benzylchlorid	HgCl_2	0.025	0.33 ¹⁴⁾	20 ¹⁵⁾	
			8	50	34.0
Benzylchlorid	HgSO_4	0.0015	8	50	25.9
Benzylchlorid	HgSO_4	0.01	4	40—44	
			4	50	12.0
Benzylchlorid	HgSO_4	0.025	0.5 ¹⁴⁾	19—27 ¹⁵⁾	
			6	20—40	6.2
Benzylchlorid	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	0.0015	8	50	25.2
Benzylchlorid	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	0.025	0.5 ¹⁴⁾	19—24 ¹⁵⁾	
			4	40—50	7.6
2-Brom-n-butan	HgAc_2	0.01	0.25 ¹⁴⁾	18—22 ¹⁵⁾	
			8	50	33.2
2-Brom-n-pentan	HgAc_2	0.01	8	50	33.8
Brom-cyclohexan	HgAc_2	0.01	8	50	16.2
1-Brom-decan	HgAc_2	0.01	8	50	2.0

¹⁴⁾ Eintropfzeit.

¹⁵⁾ Temperatur während des Zutropfens.

Anreicherung von Benzylhydroperoxyd: 19.5 g Flüssigkeit, die 8.8 % Benzylhydroperoxyd enthielten, wurden mit 50 ccm Toluol versetzt und bei -3° 3mal mit je 15 ccm 2-proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Der Extrakt wurde mit 10 ccm Toluol gewaschen, dann mit Trockeneis bei 0° neutralisiert und 2mal mit je 15 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieben 1.6 g eines hellgelben Öls mit einem Gehalt von 66.3 % Benzylhydroperoxyd. Ausb. 62 %.

Die anschließende Destillation dieses Präparats bei 0.01 Torr lieferte eine farblose Flüssigkeit mit einem Gehalt von 72 % Benzylhydroperoxyd.

Auch das rohe Benzylhydroperoxyd, das hauptsächlich durch Benzylchlorid verunreinigt ist, kann durch Hochvak.-Destillation stark angereichert werden, z. B. von 11.5 auf 66.6 %.

Reduktion von angereichertem Benzylhydroperoxyd: 4 g angereichertes Benzylhydroperoxyd (70.3 % Gehalt) läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur einer Lösung von 10 g krist. Na_2SO_3 in 50 ccm Wasser zutropfen. Dabei erwärmt sich das Gemisch auf etwa 40° . Es wird noch 1 Stde. gerührt, dann kurz auf 60° erwärmt und nach dem Abkühlen 2mal mit je 10 ccm Äther extrahiert. Der Rückstand des Ätherextrakts (2.6 g) wird in 8 ccm trockenem Pyridin mit 4.5 g 4-Nitro-benzoylchlorid 1 Min. erwärmt und in 30 ccm Wasser gegossen. Es entstehen 5.2 g eines gelben Pulvers vom Schmp. 80° , nach Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 83° .

Reduktion von rohem Mesityl-methylhydroperoxyd: 7.4 g Öl mit einem Gehalt von 69.8 % werden mit 12 g krist. Na_2SO_3 wie vorstehend reduziert. Der Ätherextrakt (5.5 g) liefert 4.4 g Mesitylcarbinol vom Schmp. 88° (Lit.¹⁶⁾: $88-89^{\circ}$).

¹⁶⁾ Beilsteins Handbuch, 1. Erg.-Werk, Bd. 6, S. 268.

KURT ISSLEIB und ALFRED TZSCHACH

Darstellung sekundärer aliphatischer Phosphine

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Jena

(Eingegangen am 1. Dezember 1958)

Alkylmagnesiumhalogenide reagieren unter geeigneten Bedingungen mit Phosphorthiochlorid vorzugsweise unter Bildung von Tetraalkyldiphosphin-disulfiden, $[\text{R}_2\text{PS}]_2$, deren Reduktion mittels LiAlH_4 in Äther eine einfache, rasche Darstellung sekundärer aliphatischer Phosphine ermöglicht. Außerdem wird ein Darstellungsverfahren für Dicyclohexylphosphin beschrieben.

Im Rahmen von Studien über das komplexchemische Verhalten sekundärer Phosphine gegenüber Schwermetallsalzen sowie Versuchen zur Synthese von Alkaliphosphorverbindungen, $\text{R}_2\text{PMe}^{1)}$, interessierte ein einfaches Verfahren zur Herstellung sekundärer aliphatischer Phosphine. Nach den recht erfolgreichen Lithiumalanatreduktionen in der Phosphorchemie, bei denen man u. a. von Dicyclohexylphosphinsäurechlorid zu Dicyclohexylphosphin oder von tertiären Phosphinsulfiden glatt zu den entsprechenden Phosphinen²⁾ gelangt, wurde versucht, diese Methode

¹⁾ K. ISSLEIB, unveröffentlicht.

²⁾ FR. HEIN, K. ISSLEIB und H. RABOLD, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 208 [1956].