

Modellversuche zur Peroxygenierung von natürlichen ungesättigten Fetten und Ölen. III¹⁾²⁾

Peroxygenierung α,β -ungesättigter Alkohole

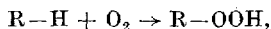
Von A. RIECHE und H.-E. SEYFARTH

Inhaltsübersicht

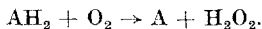
Wie an γ -Hydroxy-crotonsäuremethylester (III) und α -Hydroxy-vinyllessigsäuremethylester (IV) gezeigt wird, führt die Peroxygenierung α,β -ungesättigter Hydroxy-Verbindungen zu Wasserstoffperoxyd und den entsprechenden α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen.

Der aktivierende Einfluß der olefinischen Doppelbindung auf die Peroxygenierbarkeit von Hydroxy-Verbindungen wird an der Reihe Diäthylcarbinol, Äthyl-vinylcarbinol und Divinylcarbinol nachgewiesen. Auch α -ständige veresterte Carboxylgruppen wirken im geringen Maße aktivierend.

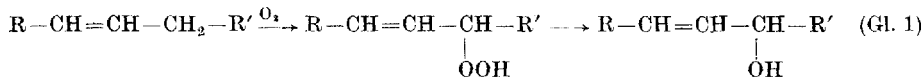
Im Verlaufe von Untersuchungen über die Peroxygenierung von Vinyl-essigsäuremethylester (I) und Crotonsäuremethylester (II)¹⁾²⁾ war aufgefallen, daß erhebliche Mengen Wasserstoffperoxyd und eine α,β -ungesättigte Carbonylverbindung gebildet wurden. Das Auftreten von Wasserstoffperoxyd war zunächst überraschend, da Peroxygenierungsreaktionen an einer C—H-Bindung stets zur Bildung von Alkylhydroperoxyden führen



während Wasserstoffperoxyd meist als Folge von Dehydrierungsprozessen auftritt



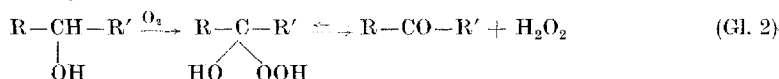
Eine Deutung dieser Beobachtung erscheint möglich, wenn man das intermediäre Auftreten α,β -ungesättigter Hydroxylverbindungen annimmt. Diese könnten aus primär gebildeten Hydroperoxyden hervorgehen



¹⁾ A. RIECHE, M. SCHULZ, H.-E. SEYFARTH u. G. GOTTSCHALK, Fette-Seifen-Anstrichmittel **64**, 198 (1962).

²⁾ H.-E. SEYFARTH u. M. SCHULZ, Monatsber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin **3**, 649 (1961); A. RIECHE u. H.-E. SEYFARTH, diese Zeitschr. **26**, 206 (1964).

Die Peroxygenierung der Hydroxylverbindungen würde nach einem von A. RIECHE³⁾ 1937 aufgestellten Schema zu Hydroxyalkyl-hydroperoxyden führen. Diese stehen im Gleichgewicht mit der Carbonylverbindung und Wasserstoffperoxyd

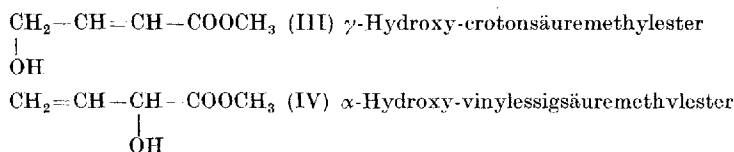


Zahlreiche Hydroxyalkyl-hydroperoxyde wurden von A. RIECHE und R. MEISTER⁴⁾ aus Aldehyden und Wasserstoffperoxyd synthetisiert. Die Reaktion von Ketonen mit Wasserstoffperoxyd führt in den meisten Fällen über Hydroxyalkyl-hydroperoxyde als Zwischenstufen zu mehrfachmolekularen Ketonperoxyden⁵⁾.

Die meisten Alkohole reagieren unter den Bedingungen einer „normalen“ Peroxygenierung nicht mit Sauerstoff.

N. BROWN, M. J. HARTIG, M. J. ROEDEL, A. W. ANDERSON und C. E. SCHWEITZER⁶⁾ untersuchten die Peroxygenierung von Cyclohexanon bei 125°. Diese führt zu einem Gemisch der bekannten Cyclohexanonperoxyde. Für deren Bildung nimmt man als ersten Schritt eine Reaktion nach Gl. 2 an. Cycloheptanol verhält sich bei der Peroxygenierung wie Cyclohexanol⁷⁾. G. O. SCHENCK, H. D. BECKER, K. H. SCHULTE-ELTE und C. H. KRAUCH⁸⁾ konnten eine Reihe von α -Hydroxyalkyl-hydroperoxyden nach der „photosensibilisierten Autoxydation“ von sekundären Alkoholen isolieren.

Wir unterwarfen nun die hydroxylsubstituierten Abkömmlinge der seinerzeit von uns untersuchten ungesättigten Ester I und II der Peroxygenierung. Untersucht wurden zunächst



Beide Verbindungen erwiesen sich als peroxygenierbar.

Sie reagieren bereits bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhter Temperatur (35°) mit molekularem Sauerstoff. Zur Peroxygenierung wurden die reinen Substanzen mehrere Tage unter getrocknetem Sauerstoff geschüttelt.

³⁾ A. RIECHE, *Angew. Chem.* **50**, 520 (1937), **51**, 707 (1938); *Wiss. Ann.* **2**, 721 (1953).

⁴⁾ A. RIECHE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **64**, 2328 (1931); A. RIECHE u. R. MEISTER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **68**, 1465 (1935); A. RIECHE, *Angew. Chem.* **70**, 251 (1958).

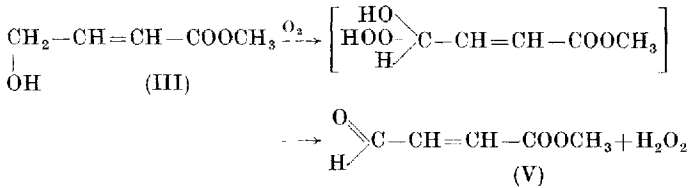
⁵⁾ R. CRIEGEE, W. SCHNORRENBERG u. J. BECKE, *Liebigs Ann. Chem.* **565**, 7 (1949).

⁶⁾ N. BROWN, H. J. HARTIG, M. J. ROEDEL, A. W. ANDERSON u. C. E. SCHWEITZER, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 1756 (1955).

⁷⁾ N. BROWN, A. W. ANDERSON u. C. E. SCHWEITZER, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 1760 (1955).

⁸⁾ G. O. SCHENCK u. H. D. BECKER, *Angew. Chem.* **70**, 504 (1958); G. O. SCHENCK, H. D. BECKER, K. H. SCHULTE-ELTE u. C. H. KRAUCH, *Chem. Ber.* **96**, 509 (1963).

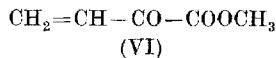
Im Peroxygenat von γ -Hydroxy-crotonsäuremethylester (III) war papierchromatographisch als einzige peroxydische Verbindung Wasserstoffperoxyd nachweisbar. Neben unumgesetzter Ausgangssubstanz enthält das Reaktionsprodukt ferner einen Aldehyd. Dieser wurde mit Hilfe von 2,4-Dinitrophenylhydrazin als Fumaraldehydsäuremethylester (V) identifiziert. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich durch folgende Reaktionsgleichung deuten:



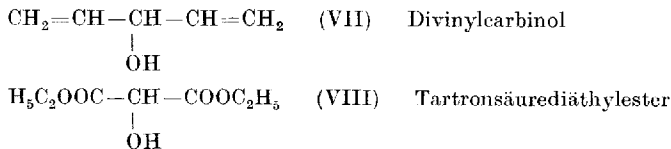
Als primäres Peroxygenierungsprodukt ist γ -Hydroperoxy- γ -hydroxy-crotonsäuremethylester anzunehmen.

Das Peroxygenat von α -Hydroxy-vinylelessigsäuremethylester (IV) enthielt ein polymeres Produkt. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff war geringer als auf Grund der Sauerstoffaufnahme berechnet wurde. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß das zunächst entstandene Peroxyd Sekundärreaktionen eingegangen ist. Papierchromatographisch war neben Wasserstoffperoxyd noch ein weiteres Peroxyd nachweisbar, allerdings nur in geringer Menge.

In Analogie zur Peroxygenierung von γ -Hydroxy-crotonsäuremethylester (III) ist neben Wasserstoffperoxyd Vinylglyoxylsäuremethylester

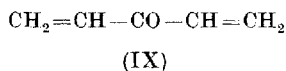


zu erwarten. Aus dieser bisher noch nicht beschriebenen Verbindung kann das polymere Produkt entstanden sein. Zur Klärung der Peroxygenierungsreaktion von α -Hydroxy-vinylelessigsäuremethylester (IV) wurden Verbindungen ähnlicher Struktur untersucht. In IV wird die Carbinolgruppierung von einer Vinyl- und einer veresterten Carboxylgruppe flankiert. Gelang es, in den Peroxygenaten der Verbindungen mit zwei Vinylgruppen bzw. zwei veresterten Carboxylgruppen



definierte Produkte nachzuweisen, so konnte daraus direkt auf das Verhalten von IV geschlossen werden.

Divinylcarbinol (VII) ist leicht peroxygenierbar. Die starke Peroxydreaktion war allein auf Wasserstoffperoxyd zurückzuführen. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurde eine Carbonylgruppe nachgewiesen. Das vermutete Divinylketon

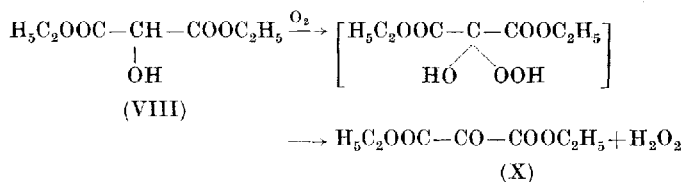
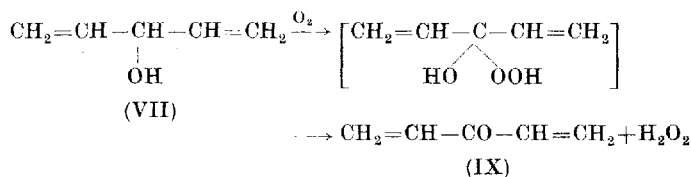


ist eine leicht polymerisierbare Flüssigkeit⁹⁾ und wurde indirekt nachgewiesen:

Das Wasserstoffperoxyd wurde an Platinpulver zersetzt und anschließend das Peroxygenat einer selektiven Hydrierung am frischen Platinkontakt unterworfen. Aus dem hydrierten Peroxygenat ließ sich ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon fällen, das mit dem des Diäthylketons identisch ist. Die Identität wurde durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt sowie durch vergleichende papierchromatographische Untersuchung bewiesen¹⁰⁾.

Tartronsäurediäthylester (VIII) ist wesentlich schlechter peroxygenierbar als die entsprechenden Verbindungen mit ein oder zwei Vinylgruppen. Doch auch hier wurde nach 10tägigem Schütteln unter Sauerstoff bei 70° Wasserstoffperoxyd gefunden. Die Bildung von Mesoxalsäurediäthylester (X) als weiterem Reaktionsprodukt konnte durch einige charakteristische Farbreaktionen nachgewiesen werden¹¹⁾.

Damit ist der Reaktionsverlauf der Peroxygenierung von VII und VIII bewiesen:



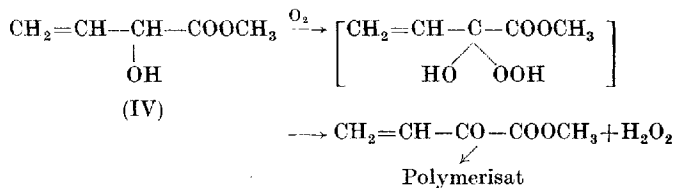
Bei Berücksichtigung dieser Vergleichsversuche und der sonstigen Befunde kann nunmehr für die Peroxygenierung von α -Hydroxy-vinyllessig-

⁹⁾ J. N. NAZAROV u. J. V. TORGOV, Bull. acad. sci. U. R. S. S. Classe sci. chim. 1946, 495. CA 1948, 7735.

¹⁰⁾ L. HOENER u. W. KIRMSE, Liebigs Ann. Chem. 597, 61 (1955).

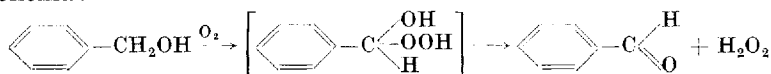
¹¹⁾ V. I. SIHVONEN, Ann. Acad. Sci. fennicae (A) 16, 45, 48, 49 (Chem Zbl. 1922 III 867).

säuremethylester (IV) folgender Reaktionsverlauf als gesichert angenommen werden:



Die Untersuchung der drei sekundären Alkohole Diäthylcarbinol, Äthyl-vinylcarbinol und Divinylcarbinol (VII) hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff läßt den Einfluß der Doppelbindung erkennen. Diäthylcarbinol, das nach G. O. SCHENCK und Mitarb.⁸⁾ bei der „photosensibilisierten Autoxydation“ ein α -Hydroxy-hydroperoxyd bildet, nimmt beim Schütteln unter Sauerstoff im diffusen Tageslicht bei 50° keinen Sauerstoff auf. Nach 10tägiger Behandlung war die Probe völlig peroxydfrei. Als bei 40° gut peroxygenierbar erwies sich dagegen die Verbindung mit einer Doppelbindung: Äthylvinylcarbinol, während Divinylcarbinol (VII) sich schon bei Raumtemperatur leicht mit Sauerstoff umsetzt.

Auch die primären Alkohole Allyl- und Benzylalkohol reagieren mit Sauerstoff. Der zur Verfügung stehende Benzylalkohol war bereits schwach peroxydhaltig. Die gereinigte Verbindung wurde bei 50° peroxygeniert. Nach sechs Tagen waren etwa 4% des Benzylalkohols umgesetzt. Neben Wasserstoffperoxyd wurde Benzaldehyd nachgewiesen. Die Reaktion verläuft also auch beim Benzylalkohol nach dem bereits mehrfach diskutierten Reaktionsschema:



Allylalkohol bildet nach fünftägigem Schütteln unter Sauerstoff bei 70° Wasserstoffperoxyd und ein polymeres Produkt.

Auf Grund dieser Ergebnisse kann in natürlichen Fetten und Ölen eine bevorzugte Peroxygenierung von durch Sekundärreaktionen entstandenen α,β -ungesättigten Hydroxy-Verbindungen angenommen werden. Dabei bilden sich Wasserstoffperoxyd und α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen.

Beschreibung der Versuche

Herstellung der Verbindungen

γ -Hydroxy-crotonsäuremethylester (III)¹²⁾¹³⁾ wurde aus Crotonsäuremethylester über γ -Brom-crotonsäuremethylester hergestellt.

¹²⁾ K. ZIEGLER, A. SPÄHT, E. SCHAAF, W. SCHUMANN u. E. WINKELMANN, Liebigs Ann. Chem. **551**, 80 (1942); H. SCHMID u. P. KARRER, Helv. chim. Acta **29**, 573 (1946).

¹³⁾ R. RAMBAND, Bull. Soc. chim. France (5) **1**, 1317 (1934).

α -Hydroxy-vinylelessigsäuremethylester (IV): Acrolein und Blausäure ergeben Acrolein-cyanhydrin¹⁴). Gleiche Volumina des rohen Acrolein-cyanhydrins und abs. Methanols werden vermischt und bei -15° bis -20° mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, nach dreistündigem Stehen wird mit Wasser (1:1) versetzt und das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen. Man saugt vom abgeschiedenen Ammoniumchlorid ab und fraktioniert das Filtrat. Kp. 15 mm: 61° .

Tartronsäurediäthylester (VIII):¹⁵) ist aus Malonsäurediäthylester über Chlor-malonsäurediäthylester zugänglich.

Diäthylcarbinol¹⁶), Äthyl-vinylcarbinol¹⁷), Divinylcarbinol (VII)¹⁸). Die Darstellung der Verbindungen erfolgt über GRIGNARD-Reaktionen.

Divinylcarbinol: Von den beiden Reaktionswegen: Umsetzen von Vinyl-Magnesiumbromid mit Acrolein und Reaktion von zwei Mol Vinyl-Magnesiumbromid mit Ameisensäureäthylester ist der letztere zu bevorzugen, da die durch Acrolein bedingte Bildung polymerer Produkte ausbleibt.

25 g Magnesium werden mit 150 ml abs. Tetrahydrofuran überschichtet. Im Laufe von 10 Stunden läßt man unter Rühren 80 g Vinylbromid in 250 ml abs. Tetrahydrofuran zutropfen. Das Reaktionsgefäß wird durch Kühlung auf Raumtemperatur gehalten. Anschließend gibt man 20 g frisch dest. Ameisensäureäthylester im Laufe einer halben Stunde zu, über Nacht stehen lassen, mit ges. Ammoniumchloridlösung zersetzen und mit Salzsäure ansäuern, die organische Phase abtrennen und die wäßrige Lösung zweimal ausäthern. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat werden die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand bei 60 mm Hg fraktioniert.

Kp. 60—70 mm: $40-45^{\circ}$.

Ausbeute: 60% d. Th.

Fumaraldehydsäuremethylester (V)¹⁹) wurde aus Crotonsäuremethylester durch Oxydation mit Selenioxyd hergestellt.

Peroxygenierung und papierchromatographische Untersuchung des Peroxygenats

Vgl. Veröffentlichung II²).

Analytische Daten

Nachweis von Carbonylverbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin²⁰)

- | | |
|---|-----------------|
| 1. Fumaraldehydsäuremethylester-2,4-dinitrophenylhydrazon | F 193° |
| 2. 2,4-Dinitrophenylhydrazon aus dem Peroxygenat von γ -Hydroxy-crotonsäuremethylester | F 194° |
| 3. Mischschmelzpunkt aus 1. und 2. | 194° |
| 4. Diäthylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon | F 153° |
| 5. 2,4-Dinitrophenylhydrazon des hydrierten Peroxygenats von Divinylcarbinol | F 153° |
| 6. Mischschmelzpunkt aus 4. und 5. | 153° |

¹⁴) J. W. E. GLATTFELD u. E. C. LEE, J. Amer. chem. Soc. **62**, 354 (1940).

¹⁵) M. CONRAD, C. A. BISCHOFF u. M. GUTHZEIT, Liebigs Ann. Chem. **209**, 218 (1881); M. FREUND, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 780 (1884).

¹⁶) M. S. KHARASCH, C. WALLING u. F. R. MAYO, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1559 (1939).

¹⁷) C. D. HURD u. R. W. MCNAMEE, J. Amer. chem. Soc. **59**, 104 (1937).

¹⁸) H. NORMANT, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **239**, 1510 (1954); **240**, 1111 (1955).

¹⁹) J. COLONGE u. M. REYMERMIER, Bull. Soc. chim. France 1956, 195.

²⁰) R. L. SHRINER, R. C. FUSON u. D. Y. CURTIN, The Systematic Identification of Organic Compounds, New York, 4. Aufl. 1956, S. 111.

7. Benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon F 237—238°
(2 × umkrist.)
8. 2,4-Dinitrophenylhydrazon aus dem Peroxygenat von Benzylalkohol F 237—238°
(2 × umkrist.)
9. Mischschmelzpunkt aus 7. und 8. 237°

Nachweis von Mesoxalsäurediäthylester¹¹⁾.

Reagenzien:	Benzol + H ₂ SO ₄	Resorzin + H ₂ SO ₄	Pyrogallol + H ₂ SO ₄
Farbe der Reagenz-Lösung	schwach gelb	schwach gelb	farblos
+ Mesoxalsäurediäthylester	intensiv rot	beinahe undurchsichtig grün	tief dunkelblau
Tartronsäurediäthylester	gelbbraun	gelbbraun	gelbbraun
Peroxygenat v. Tartronsäurediäthylester	intensiv rot	intensiv grün	dunkelblau

Quantitative Bestimmung von aktivem Sauerstoff nach B. D. SULLY²¹⁾.

²¹⁾ B. D. SULLY, Analyst **79**, 86 (1954).

Jena, Institut für technische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 1964.