

Houben-Weyl

Methods of Organic Chemistry

Additional and Supplementary Volumes to the 4th Edition

Editorial Board: K.H. Büchel, J. Falbe, H. Hagemann, M. Hanack, D. Klamann,
R. Kreher, H. Kropf, M. Regitz, E. Schaumann

Vol. E 13

Organic Peroxo Compounds

Publication Year
1988

ISBN (Print)
978-3-13-218304-9



Thieme

METHODEN DER
ORGANISCHEN CHEMIE

METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE

(HOUBEN-WEYL)

ERWEITERUNGS- UND FOLGEBÄNDE
ZUR VIERTEN AUFLAGE

HERAUSGEBER

K. H. BÜCHEL · J. FALBE · H. HAGEMANN
LEVERKUSEN DÜSSELDORF LEVERKUSEN

M. HANACK · D. KLAMANN · R. KREHER
TÜBINGEN HAMBURG DORTMUND

H. KROPF · M. REGITZ · E. SCHAUMANN
HAMBURG KAISERSLAUTERN HAMBURG

ZENTRALREDAKTION

H.-G. PADEKEN
STUTTGART



GEORG THIEME VERLAG STUTTGART · NEW YORK

BAND E13

ORGANISCHE PEROXO-VERBINDUNGEN

HERAUSGEGEBEN VON

HEINZ KROPF

HAMBURG

BEARBEITET VON

- | | | | | | | |
|-------------------------------|---|--------------------------------|---|--|---|--------------------------------|
| A. BLASCHETTE BRAUNSCHWEIG | · | E. BOLICK BERLIN-ADLERSHOF | · | J. DAHLMANN TELTOW-SEEHOF | · | M. DANKOWSKI HANAU-WOLFGANG |
| B. DOGAN FREIBURG | · | W. EDL HÖLLRIEGELSKREUTH | · | S. GÄB FREISING- WEIHENSTEPHAN | · | K. GRIESBAUM KARLSRUHE |
| E. HÄGEL HÖLLRIEGELSKREUTH | · | H. W. HENNIG HANAU-WOLFGANG | · | S. K. IVANOV SOFIA | · | H.-O. KALINOWSKI GIESSEN |
| W. A. KÖNIG HAMBURG | · | A. KREBS HAMBURG | · | H. KROPF HAMBURG | · | M. MAHER-DETWEILER HAMBURG |
| P. MARGARETHA HAMBURG | · | A. DE MEIJERE HAMBURG | · | S. MUNKE HAMBURG | · | W. NÜRNBERG HAMBURG |
| J. POSPÍŠIL PRAG | · | M. PRESCHER HANAU-WOLFGANG | · | C. RÜCHARDT FREIBURG | · | R. SIEGMEIER HANAU-WOLFGANG |
| A. TORKLER HAMBURG | · | F. TORKLER LÜBECK | · | W. V. TURNER FREISING- WEIHENSTEPHAN | · | H. WANICZEK LEVERKUSEN |
| | | O. WEIBERG HANAU-WOLFGANG | · | F. WOLF HAMBURG | · | K.-P. ZELLER TÜBINGEN |



19

88

GEORG THIEME VERLAG STUTTGART · NEW YORK

In diesem Handbuch sind zahlreiche Gebrauchs- und Handelsnamen, Warenzeichen u. dgl. (auch ohne besondere Kennzeichnung), Patente, Herstellungs- und Anwendungsverfahren aufgeführt. Herausgeber und Verlag machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß vor deren gewerblicher Nutzung in jedem Falle die Rechtslage sorgfältig geprüft werden muß. Industriell hergestellte Apparaturen und Geräte sind nur in Auswahl angeführt. Ein Werturteil über Fabrikate, die in diesem Band nicht erwähnt sind, ist damit nicht verbunden.

CIP-Titelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Methoden der organischen Chemie / (Houben-Weyl). –
Stuttgart ; New York : Thieme.

Teilw. begr. von Eugen Müller u. Otto Bayer. – Teilw. begr. von
Eugen Müller . . . Fortgef. von Heinz Kropf. – Erw.- u. Folgebd. zur
4. Aufl. hrsg. von K. H. Büchel . . . – Teilw. mit Erscheinungsort
Stuttgart

NE: Müller, Eugen [Begr.]; Houben, Josef [Begr.]; Kropf, Heinz
[Hrsg.]; Büchel, Karl H. [Hrsg.]

Erw.- u. Folgebd. zur 4. Aufl.

Bd. E 13. Organische Peroxo-Verbindungen / hrsg. von Heinz
Kropf. Bearb. von A. Blaschette . . .
Teilbd. 2. – (1988)

NE: Blaschette, Armand [Mitverf.]

Erscheinungstermin 1.12.1988

Alle Rechte, insbesondere das Recht der Vervielfältigung und Verbreitung sowie der Übersetzung, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (durch Photokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

© 1988, Georg Thieme Verlag, Rüdigerstraße 14, D-7000 Stuttgart 30 – Printed in Germany

Satz und Druck: Tutte Druckerei GmbH, 8391 Salzweg-Passau

ISBN 3-13-218304-0

Vorwort

Die **METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE** wurden 1909 von **THEODOR WEYL** begründet und 1913 von **HEINRICH J. HOUBEN** fortgeführt. Die 3. Auflage umfaßte vier Bände, die in der Zeit von 1923–1941 erschienen sind.

Die 4. Auflage wurde 1952 begonnen von dem Herausgeber-Kollegium

| | |
|----------------------------------|--------------|
| OTTO BAYER | EUGEN MÜLLER |
| HANS MEERWEIN | KARL ZIEGLER |
| HEINZ KROPF, Hamburg (seit 1975) | |

und wurde 1986 mit 67 Bänden und einem Generalregister (2 Bände, 1986/87) abgeschlossen.

Durch Zusammenarbeit von Hochschul- und Industrie-Chemikern war es möglich, die in Fachzeitschriften und in der Patentliteratur veröffentlichten Ergebnisse angemessen zu berücksichtigen und ein ausgewogenes Gesamtwerk zu gestalten. Der Houben-Weyl hat sich so zu einem wichtigen Standardwerk des chemischen Schrifttums entwickelt.

Die vollständige Beschreibung von Methoden und deren kritische Wertung haben die Bedeutung des Houben-Weyl begründet. Dabei wird die Herstellung einer Verbindungsklasse ausführlich und zusammenfassend beschrieben, Umwandlungen an typischen Beispielen abgehandelt.

Die 4. Auflage des **HOUBEN-WEYL** wird von dem Herausbergeremium

| | |
|-------------------------------|--------------------------------|
| KARL HEINZ BÜCHEL, Leverkusen | RICHARD KREHER, Dortmund |
| JÜRGEN FALBE, Düsseldorf | HEINZ KROPF, Hamburg |
| HERMANN HAGEMANN, Leverkusen | MANFRED REGITZ, Kaiserslautern |
| MICHAEL HANACK, Tübingen | ERNST SCHAUMANN, Hamburg |
| DIETER KLAMANN, Hamburg | |

in Erweiterungs- und Folgebänden mit dem Ziel fortgeführt, neue präparative Entwicklungen und methodische Fortschritte aufzuzeigen. In diesem Sinne werden behandelt:

Stoffklassen, die bisher nicht beschrieben wurden (z. B. 5- und 6-gliedrige Heteroarene)
Stoffklassen, bei deren Herstellung in der Zwischenzeit wesentliche Fortschritte und Verbesserungen erzielt wurden

(z. B. Kohlensäure-Derivate, Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate, Aldehyde, Carbonyl-Derivate, Halogen-Verbindungen, Peroxide, Schwefel-, Selen-, Tellur-, Stickstoff- und Phosphor-Verbindungen).

Die Erweiterungs- und Folgebände sind mit den Bänden der 4. Auflage des Houben-Weyl abgestimmt und durch Verweise miteinander verknüpft.

Für die Gliederung der Verbindungsklassen und damit für die Einteilung ihrer Herstellungsmethoden wurden systematische Leitlinien erstellt; diese sind in dem Sonderheft „Das Aufbauprinzip“ (s. a. Übersichtstafel) zusammengestellt.

Die Herausgeber

Vorwort zu Band E 13

Der vorliegende Band E13 Peroxo-Verbindungen unterscheidet sich im Aufbau von den bislang erschienenen Ergänzungs- und Erweiterungsbänden der 4. Auflage des Houben-Weyl.

Die Herstellungsmethoden der Peroxo-Verbindungen stehen im Vordergrund, ihre Umwandlung wird nur untergeordnet behandelt. Er erwies sich jedoch als notwendig, auch Literatur aus dem Zeitraum vor 1952 zu berücksichtigen, dem Erscheinungstermin des Artikels von R. Criegee über organische Peroxide im Bd. VIII des Houben-Weyl. Das Werk war seinerzeit auf nur 16 Bände konzipiert, dieses Konzept ist aber von der Literaturflut hoffnungslos überrollt worden.

Darüber hinaus wurden an den Anfang des Bandes die Abschnitte über Struktur, Assoziationsverhalten und Acidität von Peroxo-Verbindungen, über thermochemische Daten, über Peroxo-Verbindungen als Naturstoffe, sowie über Sicherheitsmaßnahmen und Toxizität gestellt. Die beiden letzten Abschnitte erscheinen uns besonders wesentlich.

An den Umwandlungsteil B, in dem nur solche Reaktionen besprochen werden, bei denen das Produkt aus dem Edukt Peroxo-Verbindung erhalten wird, schließt sich Teil C Organische Peroxo-Verbindungen als Reagenzien an. Dieser Teil ist im allgemeinen lediglich Ergänzung zu den entsprechenden Kapiteln in Bd. IV/1a.

Es folgen die Teile D Analytik und E Bibliographie.

Durchweg haben wir versucht, eine möglichst enge Verbindung zu den früheren Bänden der 4. Auflage herzustellen. So wird beispielsweise auf die Herstellungsvorschriften in diesen Bänden verwiesen.

Ich danke den Autoren dieses Bandes für ihre sorgfältige und mühevollen Arbeit sowie dem Georg Thieme Verlag für die wie immer hervorragende Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau Christine. Ohne ihr Verständnis und ihre tätige Unterstützung wäre die Arbeit an diesem Band nicht zu bewältigen gewesen.

Heinz Kropf

Organische Peroxo-Verbindungen

Teilband 1

| | |
|---|-----------|
| Systematik | 1 |
| Struktur, Assoziationsverhalten und Acidität | 5 |
| Thermochemische Daten | 25 |
| Natürlich vorkommende Peroxide | 39 |
| Sicherheitsmaßnahmen | 48 |
| Toxikologie | 57 |
| A. Herstellung | 59 |
| a) Alkylhydroperoxide | 59 |
| b) Alkyl-metall-peroxide | 176 |
| c) Alkyl-organoelement-peroxide | 214 |
| d) Alkylperoxyester anorganischer Sauerstoffsäuren | 237 |
| e) Dialkylperoxide | 310 |
| f) α -Hetero-subst. Alkylhydroperoxide | 521 |
| g) α -Hetero- bzw. α,α' -Dihetero-subst. Dialkylperoxide | 577 |
| h) Alkyl-vinyl-peroxide | 761 |
| i) Arylhydroperoxide, Alkyl-aryl-, Diaryl-peroxide | 762 |
| j) Percarbonsäuren, einschließlich der Metall-Salze | 763 |
| k) Acyl-alkyl-peroxide | 794 |
| l) Acyl(α -hetero-subst.-alkyl)-peroxide | 855 |
| m) Diacylperoxide | 877 |
| n) Peroxy-iminocarbonsäure | 898 |
| o) Alkyl-iminoacyl-peroxide | 899 |
| p) Alkyl-hetaryl-peroxide | 900 |
| q) Dihetarylperoxide | 905 |
| r) Monoperoxy-, Diperoxy-kohlensäure-Derivate | 905 |
| s) Derivate der Peroxy-dikohlensäure | 917 |
| t) Organo-peroxysulfonsäuren und deren Derivate | 931 |
| u) Perphosphinsäuren und Perphosphonsäuren sowie deren Derivate | 939 |
| v) Organoelement-hydroperoxide | 949 |
| w) Bis-[organoelement]-peroxide und polymere Organoelement-peroxide | 956 |
| x) Organo-hydrotrioxide, Diorgano-trioxide bzw. -tetroxide | 971 |

Teilband II

| | |
|--|------|
| B. Umwandlung | 991 |
| 1. thermische Reaktionen | 991 |
| 2. Metall-katalysierte und -induzierte Reaktionen | 1029 |
| 3. Photolyse und Radiolyse | 1043 |
| 4. Säure-Katalyse | 1059 |
| 5. Basen-Katalyse | 1068 |
| 6. Umlagerungsreaktionen | 1084 |
| 7. Reduktion | 1102 |
| 8. Oxidation | 1116 |
| 9. über Organo-hydrotrioxide verlaufende Ozonolysen | 1118 |
| C. Peroxo-Verbindungen als Reagenzien in der Organischen Chemie | 1123 |
| 1. Reaktionen am C-Atom | 1123 |
| 1.1. unter Erhalt des C-Gerüsts | 1123 |
| 1.2. unter Spaltung der C,C-Bindung | 1297 |
| 1.3. unter C,C-Bindungsbildung | 1313 |
| 2. Reaktionen am Hetero-Atom | 1321 |
| 2.1. unter Erhalt der C,X-Bindung | 1321 |
| 2.2. unter Spaltung der C,X-Bindung | 1375 |
| D. Analytik | 1386 |
| 1. chemische Methoden | 1386 |
| 2. physikalische und instrumentelle Methoden | 1402 |
| 3. spektroskopische Methoden | 1407 |
| 4. chromatographische Methoden | 1484 |
| E. Bibliographie | 1490 |
| Autorenregister | 1501 |
| Sachregister | 1592 |

Organische Peroxo-Verbindungen

herausgegeben von

HEINZ KROPF

Hamburg

bearbeitet von

ARMAND BLASCHETTE

Institut für Anorganische und
Analytische Chemie der Technischen
Universität, Braunschweig

ELISABETH BOLICK

Zentralinstitut für Organische
Chemie, Berlin-Adlershof

JÜRGEN DAHLMANN

Institut für Polymerenchemie
„Erich Correns“, Teltow-Seehof

MANFRED DANKOWSKI

Degussa, Hanau-Wolfgang

BARBARA DOGAN

Chemisches Laboratorium der
Universität, Freiburg

WOLFGANG EDL

Peroxid-Chemie GmbH,
Höllriegelskreuth

SIEGMAR GÄB

Lehrstuhl für Ökologische Chemie
Institut für Chemie Weihenstephan
Technische Universität, München

KARL GRIESBAUM

Engler-Bunte-Institut,
Karlsruhe

Ernst HÄGEL

Peroxid-Chemie GmbH,
Höllriegelskreuth

HEINZ-WERNER HENNIG

Degussa, Hanau-Wolfgang

SLAVI K. IVANOV

Institut für Organische Chemie
der Bulgarischen Akademie
der Wissenschaften, Sofia

HANS-OTTO KALINOWSKI

Institut für Organische Chemie
der Universität, Gießen

WILFRIED A. KÖNIG

Institut für Organische Chemie
der Universität Hamburg

ADOLF KREBS

Institut für Organische Chemie
der Universität, Hamburg

HEINZ KROPF

Institut für Organische Chemie
der Universität, Hamburg

MITRA MAHER-DETWEILER

Institut für Organische Chemie
der Universität, Hamburg

PAUL MARGARETHA

Institut für Organische Chemie
der Universität, Hamburg

ARMIN DE MEIJERE

Institut für Organische Chemie
der Universität, Hamburg

SVEN MUNKE

Institut für Organische Chemie
der Universität, Hamburg

WOLFGANG NÜRNBERG

Institut für Organische Chemie
der Universität, Hamburg

JAN POSPÍŠIL

Institute of Macromolecular Chemistry
Czechoslovak Academy of Sciences, Prag

GÜNTER PRESCHER

Degussa, Hanau-Wolfgang

CHRISTOPH RÜCHARDT

Chemisches Laboratorium der
Universität, Freiburg

RAINER SIEGMEIER

Degussa, Hanau-Wolfgang

ANDREAS TORKLER

Institut für Physikalische Chemie
der Universität, Hamburg

FRAUKE TORKLER

Institut für Biologie der
Medizinischen Universität zu Lübeck

Walter V. TURNER

Lehrstuhl für Ökologische Chemie
Institut für Chemie Weihenstephan
Technische Universität, München

HELMUT WANICZEK

Bayer AG, Leverkusen

OTTO WEIBERG

Degussa, Hanau-Wolfgang

FLORIAN WOLF

Institut für Organische Chemie
der Universität, Hamburg

KLAUS-PETER ZELLER

Institut für Organische Chemie
der Universität, Tübingen

mit 164 Tabellen und 21 Abbildungen

Organische Peroxo-Verbindungen

Inhalt

| | |
|--|----|
| a) Systematik | 1 |
| (bearbeitet von H. Kropf) | |
| b) Struktur, Assoziationsverhalten und Acidität | 5 |
| (bearbeitet von H.-O. Kalinowski) | |
| α) Struktur von Peroxo-Verbindungen | 5 |
| β) Assoziationsverhalten von Alkylhydroperoxiden und Percarbonsäuren | 16 |
| β_1) Selbstassoziation | 16 |
| $\beta\beta_1$) von Alkylhydroperoxiden | 16 |
| $\beta\beta_2$) von Percarbonsäuren | 17 |
| β_2) intramolekulare Assoziation | 17 |
| $\beta\beta_1$) bei Alkylhydroperoxiden | 17 |
| $\beta\beta_2$) bei Percarbonsäuren | 18 |
| β_3) Assoziation mit Fremdmolekülen | 19 |
| $\beta\beta_1$) von Alkylhydroperoxiden | 19 |
| $\beta\beta_2$) von Percarbonsäuren | 21 |
| β_4) Komplexierung von Alkylhydroperoxiden mit Schwermetall-Verbindungen | 22 |
| γ) Acidität von Alkylhydroperoxiden und Percarbonsäuren | 23 |
| γ_1) von Alkylhydroperoxiden | 23 |
| γ_2) von Percarbonsäuren | 23 |
| c) Thermochemische Daten | 25 |
| (bearbeitet von H. Kropf) | |
| d) natürlich vorkommende Hydroperoxide und Peroxide | 39 |
| (bearbeitet von H. Kropf u. F. Torkler) | |
| e) Sicherheitsmaßnahmen beim Umgang mit organischen Peroxo-Verbindungen sowie bei der Lagerung und beim Transport; sicherheitstechnische Kennzahlen | 48 |
| (bearbeitet von M. Dankowski u. G. Prescher) | |
| 1) Sicherheitsmaßnahmen im Laboratorium | 50 |
| 2) Lagerung | 52 |
| 3) sicherheitstechnische Kennzahlen und Prüfmethode | 52 |
| f) Toxikologie von Peroxo-Verbindungen | 57 |
| (bearbeitet von O. Weiberg) | |
| A. Herstellung | 59 |
| a) Alkylhydroperoxide | 59 |
| 1. aus Alkanen mit Sauerstoff | 59 |
| (bearbeitet von H. Kropf u. S. Munke) | |
| 2. aus Alkenen, Cycloalkenen, (1-Alkenyl)-cyclopropanen bzw. (1-Alkenyl)-arenen | 64 |
| 2.1. mit Sauerstoff | 64 |
| 2.1.1. mit Tripletsauerstoff | 64 |
| (bearbeitet von H. Kropf u. S. Munke) | |
| 2.1.1.1. aus Alkenen | 65 |
| 2.1.1.2. aus Cycloalkenen | 66 |
| 2.1.1.3. aus (1-Alkenyl)-arenen | 70 |
| 2.1.2. mit Singuletsauerstoff | 71 |
| (bearbeitet von P. Margaretha) | |

| | |
|--|------------|
| 2.1.2.1. zu primären 2-Alkenylhydroperoxiden..... | 72 |
| 2.1.2.2. zu sekundären 2-Alkenylhydroperoxiden..... | 74 |
| 2.1.2.2.1. acyclische..... | 74 |
| 2.1.2.2.2. cyclische..... | 77 |
| 2.1.2.2.2.1. mit <i>exo</i> -cyclischer C,C-Doppelbindung . | 77 |
| 2.1.2.2.2.2. mit <i>endo</i> -cyclischer C,C-Doppelbindung. | 78 |
| 2.1.2.3. zu tertiären 2-Alkenyl-hydroperoxiden..... | 81 |
| 2.1.2.3.1. acyclische..... | 82 |
| 2.1.2.3.2. cyclische..... | 84 |
| 2.1.2.3.2.1. mit <i>exo</i> -cyclischer C,C-Doppelbindung . | 85 |
| 2.1.2.3.2.2. mit <i>endo</i> -cyclischer C,C-Doppelbindung. | 87 |
| 2.1.2.3.2.3. mit der C,C-Doppelbindung in einem zweiten unabhängigen Ring..... | 89 |
| 2.1.2.4. zu Bis-hydroperoxiden bzw. Epidioxy-hydroperoxiden..... | 90 |
| 2.1.3. enzymatisch mit Triplett-Sauerstoff..... | 92 |
| (bearbeitet von H. Kropf u. S. Munke) | |
| 2.1.4. durch lichtinduzierte Elektronen-Transfer-Reaktionen..... | 94 |
| (bearbeitet von P. Margaretha) | |
| 2.1.5. mit Triplett-Sauerstoff/Brom bzw. Hydrogenbromid..... | 97 |
| (bearbeitet von H. Kropf u. S. Munke) | |
| 2.1.6. mit Triplett-Sauerstoff/Thiophenol..... | 98 |
| (bearbeitet von H. Kropf u. S. Munke) | |
| 2.2. mit Dihydrogenperoxid..... | 99 |
| (bearbeitet von E. Hägel, H. Kropf u. S. Munke) | |
| 2.2.1. durch Säure-Katalyse..... | 99 |
| 2.2.2. durch Peroxymercurierung..... | 101 |
| 2.2.3. in Gegenwart von Halogenen..... | 101 |
| 2.2.4. in Gegenwart von Alkalimetall- und Erdalkalimetallhypochloriten ... | 102 |
| 2.2.5. in Gegenwart von Verbindungen mit positivem Halogen-Atom..... | 102 |
| 2.2.6. durch Basen-Katalyse..... | 104 |
| 3. aus Cyclopropanen..... | 105 |
| (bearbeitet von H. Kropf u. S. Munke) | |
| 3.1. mit Dihydrogenperoxid/Phosphorsäure..... | 105 |
| 3.2. mit Dihydrogenperoxid/N-Brom-succinimid bzw. 1,3-Dibrom-5,5- dimethyl-2,4-dioxo-imidazolidin..... | 105 |
| 3.3. mit Dihydrogenperoxid/Silber(I)-trifluoracetat..... | 106 |
| 4. aus Alkinen bzw. En-inen mit Sauerstoff..... | 107 |
| (bearbeitet von H. Kropf u. S. Munke) | |
| 5. aus Aryl- bzw. Hetaryl-alkanen mit Sauerstoff..... | 111 |
| (bearbeitet von H. Kropf u. S. Munke) | |
| 5.1. unkatalysierte Peroxygenierungen..... | 111 |
| 5.2. Schwermetall-katalysierte Peroxygenierungen..... | 117 |
| 6. aus Polyaryl-ethanen unter C,C-Spaltung..... | 120 |
| (bearbeitet von H. Kropf u. S. Munke) | |
| 7. aus CH-aciden Verbindungen [Ketonen, Iminen (einschließlich von Enolen und Enaminen), Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivaten]..... | 121 |
| (bearbeitet von H. Kropf u. S. Munke) | |
| 8. aus Phenolen..... | 126 |
| (bearbeitet von J. Pospíšil) | |
| 8.1. mit Sauerstoff..... | 127 |
| 8.1.1. mit Triplett-Sauerstoff..... | 127 |
| 8.1.1.1. in Abwesenheit von Katalysatoren..... | 127 |
| 8.1.1.2. in Gegenwart von Basen..... | 128 |
| 8.1.1.3. in Gegenwart von Schwermetall-Komplexen..... | 131 |
| 8.1.2. mit Singulett-Sauerstoff..... | 134 |
| 8.1.2.1. photochemisch erzeugt..... | 135 |

| | |
|---|-----|
| 8.1.2.2. chemisch erzeugt | 137 |
| 8.2. aus Phenoxyl-Radikalen mit Schwermetall-Superoxo-Komplexen | 138 |
| 8.3. mit Dihydrogenperoxid | 139 |
| 9. aus Alkylhalogeniden mit Dihydrogenperoxid | 140 |
| (bearbeitet von E. Hägel, H. Kropf u. S. Munke) | |
| 9.1. in saurem Milieu | 140 |
| 9.2. in Gegenwart von Basen | 141 |
| 9.3. in Gegenwart von Silber-trifluoracetat | 143 |
| 10. aus Alkoholen mit Dihydrogenperoxid | 144 |
| (bearbeitet von E. Hägel, H. Kropf u. S. Munke) | |
| 10.1. ohne Katalysator | 144 |
| 10.2. unter Säure-Katalyse | 146 |
| 11. aus Dialkylethern mit Dihydrogenperoxid | 159 |
| (bearbeitet von E. Hägel, H. Kropf u. S. Munke) | |
| 11.1. aus acyclischen Dialkylethern | 159 |
| 11.2. aus cyclischen Dialkylethern | 160 |
| 12. aus Carbonsäure-estern mit Dihydrogenperoxid | 161 |
| (bearbeitet von E. Hägel, H. Kropf u. S. Munke) | |
| 13. aus Schwefelsäure-dialkylestern mit Dihydrogenperoxid | 162 |
| (bearbeitet von E. Hägel, H. Kropf u. S. Munke) | |
| 14. aus Methansulfonsäure-alkylestern mit Dihydrogenperoxid | 163 |
| (bearbeitet von E. Hägel, H. Kropf u. S. Munke) | |
| 15. aus 14-Aryl-(dibenzo[a;j]xanthylium)-perchloraten mit Dihydrogenperoxid | 165 |
| (bearbeitet von E. Hägel, H. Kropf u. S. Munke) | |
| 16. aus 2-Alkyl-1-tosyl-hydrazinen mit Dihydrogenperoxid/Dinatrium-peroxid | 166 |
| (bearbeitet von E. Hägel, H. Kropf u. S. Munke) | |
| 17. aus Azo-alkanen | 168 |
| (bearbeitet von H. Kropf) | |
| 18. aus Alkyl-metall- und Alkyl-metalloid-peroxiden durch Hydrolyse | 168 |
| (bearbeitet von H. Kropf) | |
| 19. aus anderen Peroxo-Gruppierungen | 169 |
| (bearbeitet von H. Kropf) | |
| 20. aus Alkylhydroperoxiden durch Peroxo-Gruppen-ferne Reaktionen | 170 |
| (bearbeitet von H. Kropf) | |
| 21. polymere Alkylhydroperoxide | 174 |
| (bearbeitet von H. Kropf u. H. Waniczek) | |
| | |
| b) Alkyl-metall-peroxide (einschließlich der Addukte von Alkylhydroperoxiden mit Amino-Verbindungen) | 176 |
| (bearbeitet von M. Maher-Detweiler) | |
| α) mit Metallen der I. Hauptgruppe (einschließlich der Addukte von Alkylhydroperoxiden mit Amino-Verbindungen) | 177 |
| α ₁) <i>Alkyl-lithium-peroxide</i> | 177 |
| α ₂) <i>Alkyl-natrium-peroxide</i> | 177 |
| 1. aus Natriumhydrid mit Alkylhydroperoxiden | 177 |
| 2. aus Natriumhydroxid mit Alkylhydroperoxiden | 178 |
| 3. aus Natrium-tert.-butylalkoholat mit Alkylhydroperoxiden | 179 |
| 4. aus Natriumamiden mit Alkylhydroperoxiden | 179 |
| α ₃) <i>Alkyl-kalium-peroxide</i> | 180 |
| α ₄) <i>Addukte aus Alkylhydroperoxiden und Amino-Verbindungen</i> | 180 |
| β) mit Metallen der II. Hauptgruppe | 180 |
| β ₁) <i>Alkyl-halogenmagnesium-peroxide</i> | 180 |
| 1. aus Organo-magnesiumhalogeniden mit Sauerstoff | 181 |
| 2. aus Organo-magnesiumhalogeniden mit Alkylhydroperoxiden | 181 |
| β ₂) <i>Alkyl-strontium-peroxide</i> | 181 |
| β ₃) <i>Alkyl-barium-peroxide</i> | 182 |

| | |
|---|-----|
| γ) mit Metallen der III. Hauptgruppe | 182 |
| γ ₁) <i>Alkyl-aluminium-peroxide</i> | 182 |
| 1. aus Organo-aluminium-Verbindungen mit Sauerstoff | 182 |
| 2. aus Organo-aluminium-Verbindungen mit Alkylhydroperoxiden | 183 |
| 3. aus Aluminium-alkanolaten mit Alkylhydroperoxiden | 183 |
| 4. aus Dialkoxy-aluminiumchlorid mit Alkyl-metall-peroxiden | 183 |
| γ ₂) <i>Alkyl-gallium-peroxide</i> | 183 |
| γ ₃) <i>Alkyl-indium-peroxide</i> | 183 |
| γ ₄) <i>Alkyl-thallium-peroxide</i> | 184 |
| δ) mit Metallen der IV. Hauptgruppe | 184 |
| δ ₁) <i>Alkyl-germanium-peroxide</i> | 184 |
| δδ ₁) <i>Alkylperoxy-triorgano-germane</i> | 184 |
| 1. aus Triorgano-germaniumhalogeniden mit Alkylhydro- | |
| peroxiden in Gegenwart von Ammoniak und tert. Aminen | 184 |
| 2. aus Triorgano-germaniumhalogeniden mit Alkalimetall- | |
| alkylperoxiden | 185 |
| 3. aus Alkoxy-triorgano-germanen mit Alkylhydroperoxiden | 185 |
| 4. aus Amino-triorgano-germanen mit Alkylhydroperoxiden | 186 |
| δδ ₂) <i>Bis-[alkylperoxy]-diorgano-germane</i> | 186 |
| δδ ₃) <i>Bis-[bis-(alkylperoxy)-organo-germanyl]-oxide</i> | 186 |
| δδ ₄) <i>Tetrakis-[alkylperoxy]-germane</i> | 186 |
| δ ₂) <i>Alkyl-zinn-peroxide</i> | 187 |
| δδ ₁) <i>Alkylperoxy-triorgano-stannane</i> | 187 |
| 1. aus Triorganostannanen mit Alkylhydroperoxiden | 187 |
| 2. aus Triorgano-zinnhalogeniden mit Alkylhydroperoxiden | |
| in Gegenwart von Ammoniak | 188 |
| 3. aus Triorgano-zinnhalogeniden mit Alkalimetall-alkylperoxiden | 188 |
| 4. aus Hexaorgano-distannoxanen mit Alkylhydroperoxiden | 189 |
| 5. aus Triorgano-zinnhydroxiden mit Alkylhydroperoxiden | 189 |
| 6. aus Alkoxy-triorgano-stannanen mit Alkylhydroperoxiden | 190 |
| 7. aus Dialkylamino-triorgano-stannanen mit Alkyl- | |
| hydroperoxiden | 191 |
| 8. aus Cyan-triorgano-stannanen mit Alkylhydroperoxiden | 191 |
| δδ ₂) <i>Bis-[alkylperoxy]-diorgano-stannane</i> | 191 |
| δδ ₃) <i>1,3-Bis-[alkylperoxy]-1,1,3,3-tetraorgano-distannoxane</i> | 191 |
| δδ ₄) <i>1-Alkylperoxy-3-chlor-1,1,3,3-tetraorgano-distannoxane</i> | 192 |
| δ ₃) <i>Alkyl-blei-peroxide</i> | 193 |
| 1. aus Triorgano-bleihalogeniden mit Alkalimetall-alkyl-peroxiden | 193 |
| 2. aus Bis-[triorganoblei]-oxiden mit Alkylhydroperoxiden | 194 |
| 3. aus Alkoxy-triorgano-blei-Verbindungen mit Alkylhydroperoxiden | 194 |
| ε) mit Metallen der II. Nebengruppe | 194 |
| ε ₁) <i>Alkyl-zink-peroxide</i> | 194 |
| ε ₂) <i>Alkyl-quecksilber-peroxide</i> | 195 |
| εε ₁) <i>Alkylperoxy-organo-quecksilber-Verbindungen</i> | 196 |
| εε ₂) <i>Bis-[alkylperoxy]-quecksilber-Verbindungen</i> | 197 |
| ζ) mit Metallen der IV. Nebengruppe | 197 |
| ζ ₁) <i>Alkyl-titan-peroxide</i> | 197 |
| ζ ₂) <i>Alkyl-zirkonium-peroxide</i> | 197 |
| ζ ₃) <i>Alkyl-hafnium-peroxide</i> | 197 |
| η) mit Metallen der V. Nebengruppe | 199 |
| θ) mit Metallen der VI. Nebengruppe | 200 |
| ι) mit Metallen der VIII. Nebengruppe | 200 |
| ι ₁) <i>Alkyl-cobalt-peroxide</i> | 200 |
| 1. aus Organo-cobaloximen mit Sauerstoff | 200 |
| 2. aus Cobalt(II)-Komplexen mit Alkylhydroperoxiden | 205 |
| 3. aus Cobalt(II)-Komplexen und Sauerstoff mit Phenolen | 207 |

| | |
|---|-----|
| 4. aus Cobalt(III)-superoxo-Komplexen mit stabilen Phenoxy-Radikalen ... | 208 |
| <i>l</i> ₂) Alkyl-iridium-peroxide | 208 |
| <i>l</i> ₃) Alkyl-palladium-peroxide | 210 |
| 1. aus Palladium(II)-acetat mit Alkylhydroperoxiden | 210 |
| 2. aus Alkyl-bis-[triorganophosphan]-hydroxy-palladium(II)-Verbindungen mit Alkylhydroperoxiden | 210 |
| 3. aus Bis-[triphenylphosphan]-dioxygen-palladium mit Elektronen-armen Alkenen | 211 |
| 4. aus Bis-[triphenylphosphan]-palladium-olefin-Komplexen mit Sauerstoff .. | 211 |
| <i>l</i> ₄) Alkyl-platin-peroxide | 212 |
| 1. aus Bis-[triorganophosphan]-hydroxy-organo-platin(II)-Verbindungen mit Alkylhydroperoxiden | 212 |
| 2. aus Bis-[triphenylphosphan]-dioxygen-platin mit Elektronen-armen Alkenen | 213 |
| c) Alkyl-organoelement-peroxide | 214 |
| (bearbeitet von A. Blaschette, H. Kropf u. M. Maher-Detweiler) | |
| α) Alkylperoxy-borane | 214 |
| 1. aus Trialkylboranen mit Sauerstoff | 214 |
| 2. aus Alkoxy-alkyl-chlor-boranen mit Alkylhydroperoxiden | 215 |
| 3. aus Alkoxy-dialkyl-boranen mit Alkylhydroperoxiden | 216 |
| β) Alkylperoxy-silane | 216 |
| β ₁) Alkylperoxy-silane | 217 |
| ββ ₁) Alkylperoxy-triorgano-silane | 217 |
| 1. aus Triorganosilyl-enoethern mit Singulett-sauerstoff | 217 |
| 2. aus Chlor-triorgano-silanen mit Alkylhydroperoxiden | 218 |
| 3. aus N,N-Bis-[triorganosilyl]-acetamiden mit Alkylhydroperoxiden .. | 221 |
| 4. aus Hexaalkyldisilazanen mit Alkylhydroperoxiden | 221 |
| ββ ₂) Alkylperoxy-diorgano-hydrido-silane | 221 |
| ββ ₃) Alkylperoxy-chlor-diorgano-silane | 221 |
| ββ ₄) Alkylperoxy-dichlor-organo-silane | 222 |
| ββ ₅) Alkylperoxy-diorgano-oxy-silane | 222 |
| <i>i</i> ₁) Alkylperoxy-diorgano-organooxy-silane | 223 |
| <i>i</i> ₂) Alkylperoxy-diorgano-triorganosilyloxy-silane (Alkylperoxy-pentaorgano-disiloxane) | 224 |
| <i>i</i> ₃) Alkylperoxy-diorgano-(hetero-subst.-silyloxy)-silane | 225 |
| ββ ₆) Alkylperoxy-dioxy-organo-silane | 225 |
| ββ ₇) Alkylperoxy-amino-diorgano-silane | 226 |
| β ₂) Bis-[alkylperoxy]-silane | 226 |
| ββ ₁) Bis-[alkylperoxy]-diorgano-silane | 226 |
| ββ ₂) Bis-[alkylperoxy]-hydrido-organo-silane | 229 |
| ββ ₃) Bis-[alkylperoxy]-chlor-organo-silane | 229 |
| ββ ₄) Bis-[alkylperoxy]-organo-oxy-silane | 229 |
| β ₃) Organo-tris-[alkylperoxy]-silane | 229 |
| β ₄) Bis-[triorganosilylperoxy]-alkane | 230 |
| β ₅) Bis-, Tris- und Tetrakis-[alkylperoxy-diorgano-silyloxy]-alkane .. | 230 |
| β ₆) Bis-[alkylperoxy-diorgano-silyl]-peroxide | 231 |
| β ₇) 1,ω-Bis-[alkylperoxy]-siloxane | 231 |
| β ₈) 1,ω-Bis-[alkylperoxy]-silazane | 232 |
| β ₉) Cyclo-(alkylperoxy-organo)-siloxane | 232 |
| γ) Alkylperoxy-organo-arsorane | 232 |
| δ) Alkylperoxy-organo-stiborane | 234 |
| δ ₁) Alkylperoxy-tetraorgano-stiborane | 234 |
| δ ₂) Alkylperoxy-halogen-triorgano-stiborane | 234 |
| δ ₃) Alkoxy-alkylperoxy-triorgano-stiborane | 235 |
| δ ₄) Dialkylperoxy-triorgano-stiborane | 235 |
| δ ₅) Bis-[alkylperoxy-triorgano-stibium(V)]-oxide | 236 |