

## Reaktivität und Selektivität bei der Oxidation von Styrolderivaten, II [1]

### Untersuchungen zur Oxidation von *p*-substituierten $\alpha$ -Methylstyrolen

Wladimir Suprun

Merseburg, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Eingegangen am 30. August bzw. 16. November 1995

### Reactivity and Selectivity in the Oxidation of Styrene Derivatives, II Studies on the Oxidation of *p*-Substituted $\alpha$ -Methylstyrenes

**Abstract.** The liquid phase oxidation of *p*-substituted (Br-, Cl-, *t*-Bu-, MeO-, CF<sub>3</sub>-)  $\alpha$ -methylstyrenes and of  $\alpha$ ,*p*-dimethoxystyrene with pure oxygen was investigated in chlorobenzene solution and in presence of cumene and of cumene hydroperoxide in the temperature range 65–125 °C. The product yields were determined gaschromatographically. The differences of the activation energies of the epoxide formation

and the parallel reactions amount to 19–48 kJ/mol. The epoxide selectivity increases with increasing temperature and concentration of olefine. The relative chain propagation constants  $k_p$ (C=C) were determined by competitive oxidation with cumene. The  $k_p$ (C=C) values of *p*-substituted  $\alpha$ -methylstyrenes can be correlated by the Hammett equation with both  $\sigma$  and  $\sigma^+$  substituent constants.

In [1] wurde gezeigt, daß sich  $\alpha$ -substituierte (*t*-Bu-, Br-, Cl-, Me-)Styrole bei der Oxidation mit molekularem Sauerstoff sowohl in der Reaktivität als auch in der Selektivität der Bildung von Oxidationsprodukten unterscheiden. Einen einfachen Zusammenhang zwischen der Reaktivität der C=C-Doppelbindung und der Selektivität der Bildung der verschiedenen Oxidationsprodukte gibt es nicht. Sowohl das extrem reaktive  $\alpha$ -Bromstyrol als auch das wenig aktive  $\alpha$ -*t*-Butylstyrol liefern bei der Oxidation relativ hohe Epoxidausbeuten (85–95%). Wahrscheinlich beeinflussen elektronische und sterische Effekte von  $\alpha$ -Substituenten sowohl die Reaktivität von C=C-Doppelbindungen als auch die Reaktivität von  $\beta$ -Peroxyalkylradikalen ( $\beta$ -PAR) in den konkurrierenden Reaktionen.

Dulog [2], Russell [3] und Howard [4] studierten den Einfluß von Kernsubstituenten auf die Oxidationsgeschwindigkeit von Styrolderivaten; die Produktverteilung wurde dabei nicht analysiert.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluß von *p*-ständigen Kernsubstituenten auf die Reaktivität von  $\alpha$ -Methylstyrolen gegenüber Peroxyradikalen und auf die Verteilung der Oxidationsprodukte zu untersuchen. Dabei ist zu erwarten, daß von den *p*-Substituenten keine sterischen Einflüsse ausgehen. In die Untersuchungen

wurden 2-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-propen (**1a**), 2-(*p*-Bromphenyl)-propen (**1b**), 2-(*p*-Chlorphenyl)-propen (**1c**), 2-(*p*-Methoxyphenyl)-propen (**1d**), 2-(*p*-Trifluor-methylphenyl)-propen (**1e**) und 1-Methoxy-1-(*p*-methoxyphenyl)-ethylen (**1f**) einbezogen.

Die Oxidation der kernsubstituierten  $\alpha$ -Methylstyrole **1a–f** wurde analog [1] untersucht. Dabei erhält man aus **1a–f** nebeneinander jeweils das entsprechende Epoxid, die Produkte der oxidativen C=C-Spaltung und oligomere Peroxidverbindungen (OPV). Um die oligomeren Peroxide quantitativ zu erfassen, wurden die Oxidate mit LiAlH<sub>4</sub> reduziert, wobei als Folgeprodukte der oligomeren Peroxide die entsprechenden 2-Arylpropan-1,2-diole entstanden [5]. Als C=C-Spaltprodukte von **1a–e** wurden die entsprechenden Acetophenonderivate und Formaldehyd identifiziert.

Die Epoxide aus **1a–c** und **1e** bleiben während der Oxidation stabil. Das Epoxid aus **1d** lagert sich oberhalb 75 °C teilweise in 2-(*p*-Methoxyphenyl)-propionaldehyd um und liefert nach LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion 2-(*p*-Methoxyphenyl)-propan-1-ol.

Bei der Oxidation von **1f** entstehen 1-Methoxy-1-(*p*-methoxyphenyl)-oxiran sowie als C=C-Spaltprodukte *p*-Methoxybenzoesäuremethylester und Formaldehyd. Das Epoxid aus **1f** geht teilweise unter Abspaltung von

Methanol in *p*-Methoxybenzylcarbinol über und liefert nach  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion *p*-Methoxyphenylglycol. Aus *p*-Methoxybenzoesäuremethylester entsteht bei der  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion *p*-Methoxybenzylalkohol.

Bei der  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion werden die Epoxide aus **1a–c** quantitativ in 2-Aryl-propan-2-ole überführt; die entsprechenden Acetophenonderivate liefern 1-Aryl-ethanole. Die Summen der Ausbeuten von Epoxid und Produkte der Epoxidumlagerung in den Rohoxidaten stimmen befriedigend mit der Summe der entsprechenden Reduktionsprodukte überein.

Die Ergebnisse der Oxidation von **1a–f** im Temperaturbereich von 65 bis 125 °C sind in den Abb. 1a und 1b dargestellt. Dabei sind die C=C-Spaltprodukte als Ketone und die oligomeren Peroxide als Diole angegeben. Alle in den Abbildungen dargestellten Prozentwerte (Selektivitäten) beziehen sich auf die Summe der gaschromatographisch erfaßten Produkte. Die auf das verbrauchte Olefin bezogenen Selektivitäten sind etwas niedriger, weil neben den gaschromatographisch erfaßbaren Produkten auch hochsiedende bzw. nichtflüchtige oligomere und polymere Produkte entstehen. Die

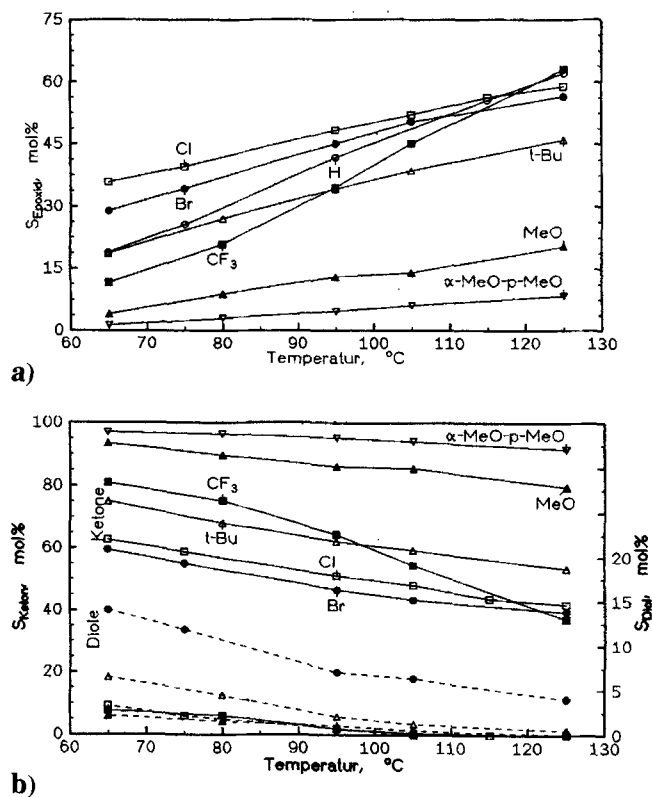
Differenz zwischen der Summe der gaschromatographisch erfaßten Produkte und dem Olefinverbrauch ist nicht größer als 2 bis 5%. In dieser Größenordnung muß der Anteil der gaschromatographisch nicht erfaßten Produkte liegen.

Aus den Abbildungen **1a** und **1b** ist ersichtlich, daß die Epoxidselektivität mit steigender Temperatur ansteigt und daß die Selektivität der Keton- und der Diolbildung entsprechend abnimmt. Offenbar hat die Fragmentierung von  $\beta$ -PAR zu Epoxiden eine höhere Aktivierungsenergie als die Reaktion der  $\beta$ -PAR mit Sauerstoff, die zu oligomeren Peroxidverbindungen bzw. Produkten der oxidativen C=C-Spaltung führt. Die Differenz zwischen den Aktivierungsenergien ( $\Delta E_a$ ) für diese konkurrierenden Reaktionen wurde aus den Epoxidselektivitäten  $S_{\text{Epoxid}}/(1-S_{\text{Epoxid}})$  im Temperaturbereich von 65–125 °C mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung berechnet (Tab.1). für *p*-substituierte  $\alpha$ -Methylstyrole steigt die Epoxidselektivität bei 95 °C in der Reihe

$\text{MeO}-(\alpha\text{-MeO}) < \text{MeO} < t\text{-Bu} \approx \text{CF}_3 < \text{H} < \text{Br} < \text{Cl}$

(Abb. 1a und Tab. 1). Diese Reihenfolge beobachtet man im gesamten Temperaturbereich; nur oberhalb 105 °C stellt  $\alpha$ -Methylstyrol eine Ausnahme dar, da  $\Delta E_a$  für dieses Olefin am größten ist.

Aus den Werten der Tab. 1 folgt, daß bei der Oxidation in Chlorbenzol die Epoxidselektivität mit steigendem  $\Delta E_a$  sinkt. Die niedrigen  $\Delta E_a$ - und hohen  $S_{\text{Epoxid}}$ -Werte für **1a** und **1b** weisen darauf hin, daß Halogensubstituenten im Vergleich zu *t*-Bu-,  $\text{CF}_3$ - und MeO-Substituenten die Energiebarriere im Übergangszustand

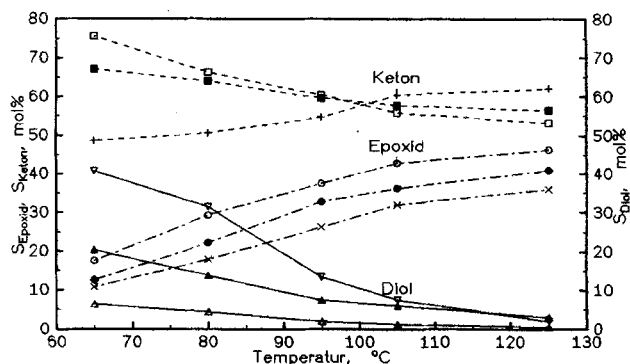


**Abb. 1** Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Selektivität der Bildung von Epoxiden (**1a**) und C=C-Spaltprodukten bzw. oligomeren Peroxiden (**1b**) bei der Oxidation von *p*-substituierten  $\alpha$ -Methylstyrolen in Chlorbenzollösung. (Oxidationsgrad: 25 mol  $\text{O}_2$ /100 mol Olefin;  $p\text{O}_2 = 101$  kPa;  $[\text{Olefin}]_0 = 1,5$  mol/l)

**Tab. 1** Selektivität der Bildung von Epoxiden bzw. Diolen bei der Oxidation von *p*-substituierten  $\alpha$ -Methylstyrolen und Differenz zwischen den Aktivierungsenergien ( $\Delta E_a$ ) für die radikalische Epoxidbildung und die Bildung von C=C-Spaltprodukten bzw. oligomeren Peroxiden

$\alpha$ -Methylstyrol <i>p</i> -Substituent	Selektivität [mol %]		$\Delta E_a$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	
	Epoxid <sup>a)</sup> (95 °C)	Diol <sup>b)</sup> (65 °C)	a)	b)
<b>1e</b> (MeO)				
MeO <sup>c)</sup>	5,3	0,8	34,8±1,6	36,1±3,6
<b>1d</b> MeO	10,0	4,2	33,8±3,3	26,7±1,0
<b>1a</b> <i>t</i> -Bu	34,9	20,5	24,5±2,0	27,7±2,5
H <sup>d)</sup>	41,1	21,9	37,6±1,0	34,1±1,3
<b>1b</b> Br	45,0	33,9	21,5±1,0	23,3±1,3
<b>1c</b> Cl	48,5	13,4	19,0±0,5	19,0±1,8
<b>1f</b> $\text{CF}_3$	34,5	81,9	46,5±2,2	48,4±3,0

a) in Chlorbenzollösung; b) in Chlorbenzollösung in Gegenwart von Cumol ( $[\text{Cumol}]_0 = 1,5$  mol/l); Bestimmung nach  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion; <sup>a)</sup> und <sup>b)</sup>  $[\text{Olefin}]_0 = 1,5$  mol/l; c)  $\alpha$ -, *p*-Dimethoxystyrol; d) entnommen aus [1]

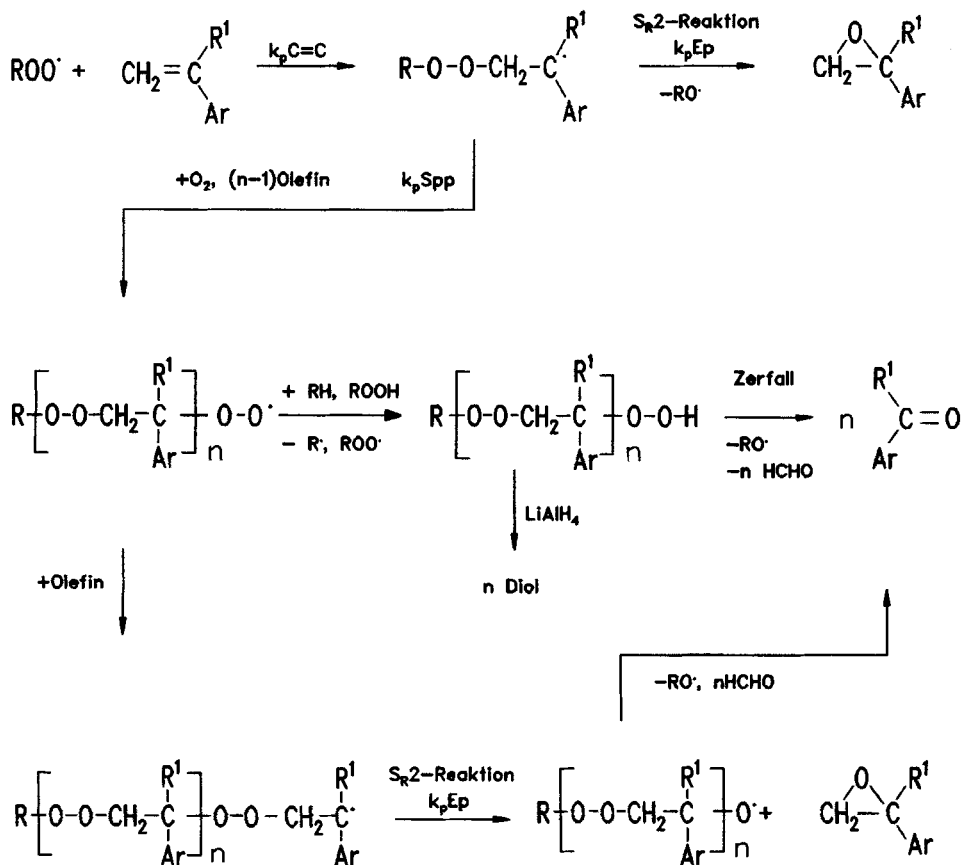


**Abb. 2** Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Selektivität der Bildung von Epoxiden, C=C-Spaltprodukten und oligomeren Peroxiden (OPV) bei der Oxidation von 2-(*p-t*-Butylphenyl)-propen in Chlorbenzollösung und in Gegenwart von Cumol (RH) bzw. Cumolhydroperoxyd (ROOH). – (Oxidationsgrad: 25 mol O<sub>2</sub>/100 mol Olefin + RH, pO<sub>2</sub> = 101 kPa; [Olefin]<sub>0</sub> 1,5 mol/l; [RH]<sub>0</sub> 1,5 mol/l; [ROOH]<sub>0</sub> 0,5 mol/l).  
 ○, △, □: in Chlorbenzol  
 ●, ▲, ■: in Gegenwart von Cumol  
 ×, ▽, +: in Gegenwart von Cumol + Cumolhydroperoxid (OPV = Diol: GC-Analyse nach LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion)

der intramolekularen S<sub>R</sub>2-Reaktion herabsetzen und damit den Epoxidringschluß begünstigen.

*p*-Cl- bzw. *p*-Br-Substituenten mit ihren relativ kleinen +M-Effekten unterstützen die Epoxidbildung, allerdings ist dieser Effekt im Vergleich zur Oxidation von α-Brom- bzw. α-Chlorstyrol [1] weniger ausgeprägt.

Aus den Abb. 1b und 2 ist zu erkennen, daß die Selektivität der Bildung von Diolen (S<sub>Diol</sub>) bzw. von oligomeren Peroxidverbindungen im Temperaturbereich 65–125 °C abnimmt; oberhalb von 115 °C findet man nach der LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion der Oxidate kaum Diole. Wahrscheinlich zersetzen sich die oligomeren Peroxidverbindungen bei höheren Reaktionstemperaturen unter Bildung von C=C-Spaltprodukten. Die Unterschiede in den Selektivitäten der Bildung von oligomeren Peroxidverbindungen (Abb. 1b, Tab. 1) bei der Oxidation von 1a–c beruhen offenbar darauf, daß *p*-substituierte Peroxidverbindungen unterschiedliche Stabilitäten besitzen [5]. Die niedrigste Diolselektivität wurde bei der Oxidation von 1d beobachtet. Das wird verständlich, wenn man den Einfluß der *p*-MeO-Substituenten in den Peroxiden betrachtet. Swain u.a. [6] fanden, daß



R=Cumyl; Ar = *p-t*-Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (a); *p*-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b); *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (c); *p*-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (d); *p*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (e); R<sup>1</sup> = MeO, Ar = *p*-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (f)

Schema

der thermische Zerfall von substituierten Dibenzoylperoxiden bei der Einführung von Donorsubstituenten in den Phenylring beschleunigt wird. Entsprechend [6, 7] besteht der Einfluß von *p*-MeO-Gruppen darin, daß die +M-Substituenten die Elektronendichte am peroxidischen Sauerstoff erhöhen und dadurch destabilisierend auf die O–O-Bindung wirken.

Die Änderungen der Selektivitäten im Temperaturbereich 65–125 °C in Chlorbenzollösung sowie in Gegenwart von Cumol bzw. Cumol und Cumylhydroperoxid (RH + ROOH) sind in Abb. 2 am Beispiel von **1a** dargestellt. Die Selektivität der Epoxidbildung ( $S_{\text{Epoxid}}$ ) liegt bei der Cooxidation mit Cumol niedriger als bei der Oxidation in Chlorbenzol. Andererseits ist die Selektivität der Bildung von oligomeren Peroxidverbindungen ( $S_{\text{Diol}}$ ) bei der Cooxidation mit Cumol und in Gegenwart von Cumol (RH) und Cumylhydroperoxid (ROOH) größer als bei der Oxidation in Chlorbenzollösung. Diese experimentellen Befunde lassen sich dadurch erklären, daß die radikalische Epoxidbildung nicht nur aus  $\beta$ -PAR, sondern auch aus oligomeren  $\beta$ -Peroxyalkylradikalen erfolgen kann (Formelschema). Bei Anwesenheit von Verbindungen mit reaktionsfähigen C-H-Bindungen bzw. von Hydroperoxiden im Reaktionsmedium wird der Aufbau von Polyperoxiden aus Peroxyalkylperoxyradikalen durch H-Abstraktion abgebrochen, so daß in einer konkurrierenden Kettenfortpflanzungsreaktion statt eines oligomeren Peroxyalkylradikals (eines potentiellen Ausgangsproduktes für die Epoxidbildung) oligomere Peroxide gebildet werden [5], deren Zerfall C=C-Spaltprodukte liefert.

Die Cooxidationsversuche von **1a–e** mit verschiedenen Cumolmengen (Abb. 3) zeigen, daß  $S_{\text{Epoxid}}$  mit steigendem Cumol-Anteil sinkt und bei einem Olefinanteil von 20 bis 25% um 4 bis 10% (je nach Art des angesetzten Olefins) niedriger als bei der Oxidation in Chlorbenzol ist.

Bei der Cooxidation von **1a** mit Cumol in Gegenwart von Cumylhydroperoxid ( $c_o = 0,5$  mol/l) sinkt  $S_{\text{Epoxid}}$  um weitere 3 bis 5%, und  $S_{\text{Diol}}$  steigt entsprechend um 6 bis 10% an. Bei derart hohen Hydroperoxidkonzentrationen wird offenbar die Bildung von oligomeren Peroxidverbindungen begünstigt. Gleichzeitig werden die Zwischenprodukte, die zur Bildung von Epoxiden führen, zurückgedrängt. Der Vergleich der Selektivitäten  $S_{\text{Epoxid}}$  bzw.  $S_{\text{Diol}}$  bei der Oxidation von **1a–e** zeigt, daß der Hauptanteil der Epoxide aus „monomeren“  $\beta$ -Peroxyalkylradikalen gebildet wird und nur ca. 10–25% aus oligomeren  $\beta$ -Peroxyalkylradikalen entstehen.

Die Reaktivitäten von Styrolderivaten beim Angriff von Peroxyradikalen auf die Doppelbindung wurden durch Konkurrenzoxidation mit Cumol (Referenzkohlenwasserstoff) bestimmt [1, 8]. Die bei 95 °C ermittelten relativen Kettenfortpflanzungskonstanten  $k_{p(\text{rel})}(\text{C}=\text{C})$

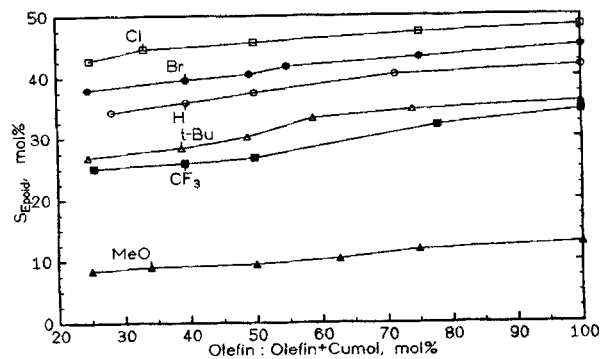
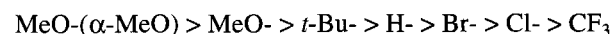


Abb. 3 Einfluß der Variation des Olefin-Anteil bei der Cooxidation von *p*-substituierten  $\alpha$ -Methylstyrolen mit Cumol auf die Epoxidselektivität ( $c_o$  Olefin + Cumol: 3,0 mol/l). Temperatur: 95 °C, Lösungsmittel: Chlorbenzol; , Oxidationsgrad 25 mmol  $O_2$ /100 mmol Olefin + Cumol

für **1a–f** sind in der Tab. 2 zusammengestellt. Der Parameter  $k_{p(\text{rel})}(\text{C}=\text{C})$  gibt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Kettenfortpflanzungsreaktionen der Cumylperoxyradikale mit Olefin und Cumol an und sagt aus, wieviel mal schneller das Peroxyradikal mit dem jeweiligen Styrolderivat als mit Cumol reagiert. Die  $k_{p(\text{rel})}(\text{C}=\text{C})$ -Werte für **1b** und **1c** liegen im Bereich von 9,2 bis 9,6, die C=C-Doppelbindungen *p*-halogensubstituierter  $\alpha$ -Methylstyrole haben also sehr ähnliche Reaktivitäten; diese sind niedriger als die Reaktivität von  $\alpha$ -Methylstyrol (12,8). Die Olefine **1d** und **1f** sind wesentlich reaktiver als **1a–c**. Die Reaktivitäten der *p*-substituierten  $\alpha$ -Methylstyrole sinken in folgender Reihenfolge:



Offenbar verringern die *p*-MeO- bzw. *t*-Bu-Substituenten die Ionisierungsenergie der  $\pi$ -Elektronen und erleichtern damit den Angriff von elektrophilen Peroxyradikalen auf die C=C-Doppelbindung [9]. Die Abstufung der Reaktivitäten bei der Oxidation von *p*-substituierten  $\alpha$ -Methylstyrolen entspricht der bei der Oxidation von *p*-substituierten Styrolen [2, 3].

Um die Reaktivität von  $\beta$ -PAR in konkurrierenden Reaktionen abzuschätzen, wurden aus den  $k_{p(\text{rel})}(\text{C}=\text{C})$  und den Selektivitäten die relativen Geschwindigkeitskonstanten der epoxidativen Fragmentierung  $k_{p(\text{rel})}(\text{Ep})$  und der Bildung von C=C-Spaltprodukten und oligomeren Peroxiden  $k_{p(\text{rel})}(\text{SPP})$  berechnet (Tab. 2). Die Reaktivität von Cum-OO-CH<sub>2</sub>-C-Ar(Me)-Radikalen gegenüber molekularem Sauerstoff  $k_p(\text{SPP})$  nehmen in folgender Reihe ab:



Die Werte  $k_p(\text{Ep})$  (Bildung von Epoxiden durch Fragmentierung der genannten Radikale) nehmen in der angegebenen Reihenfolge zu.

Die  $k_{p(\text{rel})}(\text{C}=\text{C})$ -Werte korrelieren entsprechend der Hammett-Gleichung sowohl mit  $\sigma_p$  [10] als auch mit  $\sigma_p^+$  [11] (Tab. 2), man erhält dabei negative Werte für die Reaktionskonstante  $\rho$ :  $-0,54$  (für  $\sigma_p$ ),  $-0,34$  (für  $\sigma_p^+$ ). Aus den negativen  $\rho$ -Werten kann auf elektrophile Eigenschaften von Cumylperoxyradikalen geschlossen werden. Diese Ergebnisse bestätigen die Annahme von Denisov und Pliss [12, 13], daß die Addition von Peroxyradikalen an Olefine über einen polaren Übergangszustand ( $\text{R}-\text{O}-\text{O}^{\cdot-}\cdots^+\text{CH}_2=\text{C}^*(\text{Me})\text{Ar}$ ) verläuft.

Die Ergebnisse zur Oxidation von *p*-substituierten  $\alpha$ -Methylstyrolen kann man zusammenfassen:

– Je größer die Reaktivität von  $\alpha$ -Methylstyrolderivaten beim Angriff von Peroxyradikalen ist, desto größer ist die Reaktivität der entsprechenden  $\beta$ -Peroxyalkylradikale zur  $\text{O}_2$ -Addition, und entsprechend niedriger ist die Selektivität der Epoxidbildung.

– Die hohe Reaktivität von **1d** und **1e** deutet darauf hin, daß starke +M-Substituenten die Reaktivität der Styrolerivate erhöhen und gleichzeitig die  $\text{O}_2$ -Addition am  $\beta$ -Peroxyalkylradikal begünstigen.

– Die Unterschiede der Epoxidselektivitäten bei der Oxidation von **1a–d** sind offenbar auf Spin-Delokalisierungseffekte von *p*-Substituenten auf die  $\beta$ -Peroxyalkylradikale zurückzuführen [1, 14]. Die *p*-Substituenten können durch Konjugation über das  $\pi$ -Elektronensystem des Phenylrings die Elektronendichte am Kohlenstoffradikal ändern und die Einstellung der günstigsten Konformation im Übergangszustand der Epoxidbildung behindern.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. W. Pritzkow danke ich für wertvolle Diskussionen.

**Tab. 2** Relative Kettenfortpflanzungskonstanten ( $k_{pi}$ ) für die Oxidation von *p*-substituierten  $\alpha$ -Methylstyrolen bei 95 °C.

$\alpha$ -Methylstyrol <i>p</i> -Substituent	$k_{pi}$ <sup>a)</sup> C=C <sup>b)</sup>	SPP <sup>c)</sup>	EP <sup>d)</sup>
<b>1e</b> (MeO $\alpha$ -MeO) <sup>e)</sup>	28,3±1,7	25,6±1,6	1,4±0,1
<b>1d</b> MeO	18,4±0,9	16,6±1,1	1,81±0,16
<b>1a</b> <i>t</i> -Bu	14,0±0,2	7,70±0,87	4,3±0,2
H	12,7	7,48	5,1
<b>1b</b> Br	9,6±0,4	6,40±0,4	3,1±0,2
<b>1c</b> Cl	9,2±0,6	4,2±0,4	5,0±0,3
<b>1f</b> CF <sub>3</sub>	5,9±0,3	4,2±0,3	1,6±0,1

<sup>a)</sup> bezogen auf die tertiäre C-H-Bindung von Cumol; <sup>b)</sup> Angriff auf die C=C-Doppelbindung; Auswertung von  $k_{p(\text{rel})}(\text{C}=\text{C})$  nach der Hammett-Gleichung ergibt: vs.  $\sigma$ -Konstanten [10]:  $\log k_0 = 1,088 \pm 0,014$ ;  $\rho = -0,558$ ,  $r = 0,984$ ; vs.  $\sigma^+$ -Konstanten [11]:  $\log k_0 = 1,029 \pm 0,021$ ,  $\rho = -0,357$ ,  $r = 0,965$ . <sup>c)</sup> Bildung von oligomeren Peroxiden und C=C-Spaltprodukten; <sup>d)</sup> radikalische Epoxidbildung aus  $\beta$ -Peroxyalkylradikalen; <sup>e)</sup>  $\alpha$ -,*p*-Dimethoxystyrol

## Beschreibung der Versuche

### Darstellung definierter Testsubstanzen

Über die Herstellung von **1a** und **1c** und der entsprechenden Epoxide bzw. Diole wurde bereits in [5] berichtet.

**1d** wurde durch Dehydratisierung von 2-(*p*-Methoxyphenyl)propan-2-ol in siedendem Benzol in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure (TsH) hergestellt.

Aus 90 g (0,54 mol) tertiärem Alkohol erhält man 65 g (82%) Styrolerivat. Kp. 79–80 °C/3 Torr; Fp. 33 °C [15]

### 2-(*p*-Methoxyphenyl)propan-1,2-diol

Zu einer kräftig gerührten Mischung aus 25 ml Aceton, 10 ml Wasser, 2,30 g NaHCO<sub>3</sub> und 10 mmol **1d** wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 2 h 25 mmol Kaliummonopersulfat (Fa. Merck)(2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in 60 ml Wasser getropft. Nach 20 h Rühren bei 20 °C wurde das Reaktionsgemisch über eine Glasfritte filtriert und mit Methylenchlorid extrahiert. Man trocknet über Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dampft das Lösungsmittel ab und kristallisiert der Rückstand aus *n*-Hexan um. Ausb.: 75% d. Th. Fp. 84 °C.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (182,2) Ber./Gef.: C 65,92/65,75; H 7,74/7,65. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1,48$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,06 (s, br., 1H, OH), 2,65 (s, br., m 1H, OH), 3,54 und 3,70 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,77 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 6,87 und 7,34 (2×d, J=8,5 Hz, 4H, Aryl). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 26,01$  (q), 55,25 (q), 71,22 (t), 74,50 (s), 113,75 (d), 126,28 (d), 137,04 (s), 158,69 (s). – MS: *m/z* 182 (10, M<sup>+</sup>), 165 (17, M<sup>+</sup>-OH), 152(29), 151 (100, M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OH), 135 (100), 135 (15), 121 (7), 109 (10), 94 (5), 77 (8), 43 (79).

### 1-Methyl-1-(*p*-methoxyphenyl)-oxiran

Zu einem Gemisch aus 10 mmol **1d** und 20 mmol NaHCO<sub>3</sub> in 10 ml Methylenchlorid wurden unter Rühren bei 20 °C 13 mmol *m*-Chlorperbenzoesäure in 30 ml Methylenchlorid getropft. Es wurde über Nacht bei 20 °C gerührt und danach mit 50 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde mit 5%iger Sodalösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und nach Abdestillieren des Lösungsmittels säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Hexan : Toluol 10 : 1) gereinigt. Ausb.: 82% d. Th. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 2,15$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3,20 und 3,23 (2×s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,17 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 6,78–7,54 (2×d; J=8,4 Hz, 4H, Aryl). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 24,96$  (q), 55,20 (q), 69,87 (t), 75,76 (s), 113,79 (d), 125,78 (d), 126,60 (d), 158,92 (s).

### 2-(*p*-Methoxyphenyl)propionaldehyd.

Eine Lösung von 10% 1-(*p*-Methoxyphenyl)-1-methyl-oxiran und 0,01% TsOH in Toluol wurde 3 h bei 100 °C erwärmt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan : Ethylacetat 15 : 1). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1,45$  (d, J=6,4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 4,82 (2d, J=6,4 Hz und J=8,9 Hz, 1H, CH), 8,12 (d, J=8,9 Hz, 1H, HC=O), 6,88 und 7,48 (2×d; 4H, J=8,7 Hz, Aryl). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 14,9$  (q), 49,5(d), 55,34 (q), 113,68 (d), 126,21 (s), 130,54 (d), 163,40 (s), 199,95 (s). **1b** wurde durch Dehydratisierung von 2-(*p*-Bromphenyl)propan-2-ol in siedendem Benzol in Gegenwart von TsOH hergestellt. Aus 107,5 g (0,5 mol) tertiärem Alkohol erhält man 80 g (81%) Styrolerivat. Kp.: 86 °C/4,5 Torr;  $n_D^{20} = 1,5828$  [16].

*1-(p-Bromphenyl)-1-methyl-oxiran*

Durch Epoxidierung von **1b** mit Dimethyldioxiran „in situ“ analog wie 1-(*p*-Methoxyphenyl)-1-methyl-oxiran. Ausb. 85% d. Th., Kp. 78 °C/1,5 Torr;  $n_D^{20} = 1,5746$ .

$C_9H_9BrO$  (182,22) Ber./Gef.: C 50,73/50,72; Br 37,50/37,23; H 7,51/7,47. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1,67$  (s, 3H,  $CH_3$ ), 2,73 und 2,95 (2×d,  $J = 5,3$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 7,22 und 7,84 (2×d;  $J = 5,3$  Hz, 4H, Aryl). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 21,41$  (q), 69,85 (t), 72,89 (s), 126,90 (d), 131,27 (d), 133,12 (s), 140,17 (s).

*2-(p-Bromphenyl)-propan-1,2-diol*

Nach [18] durch Epoxidierung von **1b** mit Perameisensäure und anschließende Hydrolyse der Monoformiate. Ausb.: 63% d. Th., Fp. 62 °C (*n*-Hexan).

$C_9H_{11}BrO_2$  (231,09) Ber./Gef.: C 46,78/46,59; H 4,80/4,72; Br 34,58/34,47. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1,45$  (s, 3H,  $CH_3$ ), 2,33 (s, br., 1H, OH), 2,89 (s, br., 1H, OH), 3,54 und 3,67 (2×d,  $J = 11,1$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 7,27 und 7,45 (2×d,  $J = 8,6$  Hz, 4H, Aryl). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 25,87$  (q), 70,59 (t), 74,59 (s), 121,09 (s), 126,97 (d), 131,37 (d), 144,04 (s). – MS:  $m/z$  231 (2,  $M^+$ ), 201 (97), 199 (100,  $M^+ - CH_2OH$ ), 187 (7), 185 (19), 183 (14), 157 (7), 77 (8), 43 (31).

**1e** wurde durch Dehydratisierung von 2-(*p*-Trifluormethylphenyl)-propan-2-ol in siedendem Benzol (Ölbad 180 °C) in Gegenwart von  $KHSO_4$  hergestellt. Aus 120 g (0,58 mol) tertiärem Alkohol erhält man 98 g (91%) Olefin.

Kp. 63 °C/15 Torr;  $n_D^{20} = 1,4668$  [18].

$^1H$ -NMR:  $\delta = 2,12$  (s, 3H,  $CH_3$ ), 5,15 u. 5,39 (2×s, 2H,  $=CH_2$ ), 7,51 u. 7,54 (2×s, 4H, Aryl). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 21,58$  (q), 114,50 (t) 124,28 (t,  $J_{C-F} = 272$  Hz), 125,15 (d), 125,78 (d), 128,63 (t,  $J_{C-F} = 37$  Hz), 142,24 (s). –  $^{19}F$ -NMR:  $\delta = -61,62$ .

*1-(p-Trifluormethylphenyl)-1-methyl-oxiran*

Durch Epoxidierung von **1e** mit Perbenzoesäure in Chloroform bei 20 °C. Ausb. 90% d. Th., Kp. 78 °C/5 Torr;  $n_D^{20} = 1,4763$ .

$C_{10}H_9F_3O$  (202,18) Ber./Gef.: C 59,41/59,35; H 4,49/4,51; F 28,19/28,10. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1,71$  (s, 3H,  $CH_3$ ), 2,73 u. 2,97 (2×d,  $J = 5,3$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 7,44 u. 7,56 (2×d,  $J = 8,2$  Hz, 4H, Aryl). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 21,09$  (q), 56,02 (s), 56,63 (t), 123,76 (q,  $J_{C-F} = 272$  Hz), 123,36 (d), 124,98 (d), 144,99 (s). –  $^{19}F$ -NMR:  $\delta = -61,75$ .

*2-(p-Trifluorphenyl)-propan-1,2-diol*

Analog wie 2-(*p*-Methoxy)-propan-1,2-diol. Ausb. 82% d. Th., Fp. 57,5 °C (*n*-Hexan).

$C_{10}H_{11}F_3O_2$  (220,19) Ber./Gef.: C 54,55/54,42; H 5,04/5,11; F 25,88/25,72. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1,44$  (s, 3H,  $CH_3$ ), 2,82 (s, br, 1H, OH), 3,31 (s, br, 1H, OH), 3,67 u. 3,55 (2×d,  $J = 11,1$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 7,47 u. 7,56 (2×d,  $J = 8,4$  Hz; 4H, Aryl). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 25,92$  (q), 70,59 (t), 74,76 (t), 124,05 (q,  $J_{C-F} = 271$  Hz), 125,26 (d), 125,54 (d), 129,41 (q,  $J_{C-F} = 32$  Hz), 149,07 (s). –  $^{19}F$ -NMR:  $\delta = -61,75$ . MS:  $m/z$  220 (7,  $M^+$ ), 203 ( $M^+ - OH$ ), 190 (13), 189 (100,  $M^+ - CH_2OH$ ), 173 (8), 159 (6), 145 (7), 43 (39).

**1f** wurde durch Umsetzung von *p*-Methoxyacetophenon mit Trimethylorthoformiat in Gegenwart von TsOH synthetisiert. Das intermediär gebildete Dimethylketal spaltet bei der De-

stillation Methanol ab und liefert den gewünschten Enoether. Aus 15,0 g (0,10 mol) Keton und 23,3 g (0,22 mol) Triethylorthoformiat wurden 5,7 g (35%) Enoether erhalten. Kp. 81–82°/1,5 Torr;  $n_D^{20} = 1,5464$ . –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 3,68$  (s, 3H,  $CH_3O$ ), 3,76 (s, 3H,  $CH_3O$ ), 4,14 und 4,54 (2d,  $J = 4,5$  Hz, 2H,  $=CH_2$ ), 6,83 und 7,55 (2×d,  $J = 14,6$  Hz, 4H, Aryl). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 55,03$  (q), 55,02 (q), 80,06 (t,  $CH_2=$ ), 113,62 (d), 126,52 (d), 129,13 (s), 159,00 (s), 160,65 (s, C=).

*1-Methoxy-1-(p-methoxyphenyl)-oxiran*

Durch Epoxidierung von **1e** mit Dimethyldioxiran in Acetonlösung nach [19]. Aus 0,17 g (1 mmol) **1e** erhält man 0,14 g (78%) Epoxid. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 3,84$  (s, 3H,  $CH_3O$ ), 3,91 (s, 3H,  $CH_3O$ ), 4,14 und 4,54 (2×d,  $J = 4,5$  Hz, 2H,  $=CH_2$ ), 6,89 und 7,53 (2×d,  $J = 12$  Hz, 4H, Aryl). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 51,66$  (t,  $CH_2$ ), 55,29 (q), 51,90 (q), 64,90 (s, quart. C), 113,60 (d), 126,45 (d), 128,40 (s), 163,29 (s).

*1-Hydroxy-1-(p-methoxyphenyl)-ethanon*

Durch dreistündige Erwärmung einer Lösung von 5% 1-Methoxy-1-(*p*-methoxyphenyl)-oxiran und 0,01% von TsOH auf 75 °C. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan : Diethylether (2:1)). Ausb. 77% d. Th., Fp. 105 °C (*n*-Hexan) [20]. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 3,35$  (t,  $J = 4,2$  Hz, 1H, OH), 4,58 (d,  $J = 4,2$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 3,77 (s, 3H,  $CH_3O$ ), 6,80 und 7,88 (2×d; 4H,  $J = 8,8$  Hz, Aryl).  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 65,90$  (t), 114,45 (d), 125,55 (s), 126,63 (d), 169,95 (s).

**Oxidationsversuche**

Die Oxidation von Styrolen in einer geschlossenen Apparatur, die Aufarbeitung der Oxidate durch  $LiAlH_4$ -Reduktion und die Auswertung der Cooxidationsversuche erfolgten wie in [1].

**Gaschromatographie**

Die anfallenden Styroloxidate sowie ihre  $LiAlH_4$ -Reduktionsprodukte wurden mit einem GC-Gerät CP 9000 (Chrompack) analysiert; **1a–1d** und **1f**: 25 m Kapillarsäule Cp-Sil 43CB, TP 50–200 °C; **1e**: 50 m Kapillarsäule Cp-Sil 5CB, TP 65–250 °C; Trägergas- $N_2$ ; FID.

**Spektroskopische Methoden**

Die NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Gerät „Gemini 300“ (Varian) ( $^1H$ -NMR: 300 MHz;  $^{13}C$ -NMR: 75 MHz) in  $CDCl_3$  gegen HMDS als innerem Standard aufgenommen. Als Standard für  $^{19}F$ -NMR (282 MHz) wurde  $BF_3$  (extern) verwendet. Die MS-Spektren der reinen Testsubstanzen wurden mit einem MS-Gerät AMD 402 (Innecetra) aufgenommen. Die GC/MS-Untersuchungen von Oxidationsprodukten wurden mit einem GC/MS-Gerät „Star 3400“+„Saturn II“ (Varian) (25 m Kapillarsäule Cp-Sil 43CB, TP 50–200 °C) durchgeführt.

**Literatur**

- [1] W. Ya. Suprun, K. Blau, K. Reinker, J. Prakt. Chem. **337** (1995) 496

- [2] L. Dulog, J. Szita, W. Kern, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **65** (1963) 108
- [3] G. A. Russell, R. C. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 2357
- [4] J. A. Howard, K. U. Ingold, *Can. J. Chem.* **43** (1965) 2737
- [5] W. Ya. Suprun, F. Vogt, *J. Prakt. Chem.* **337** (1995) 601
- [6] C. G. Swain, W. T. Stockmayer, J. T. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 5426
- [7] D. C. Nonhebel, J. C. Walton, *Free-Radical Chemistry*. University Press, Cambridge 1974, S. 76
- [8] V. A. Belyakov, G. Lauterbach, W. Pritzkow, V. Voerke, *J. Prakt. Chem.* **334** (1992) 373
- [9] F. Minisci, *Fortschr. Chem. Forsch.* **62** (1976) 1
- [10] H. McDaniel, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **23** (1958) 420
- [11] Y. Okamoto, T. Inukai, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 4979
- [12] V. A. Machtin, A. V. Sokolov, E. M. Pliss, E. T. Denisov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **3** (1985) 543
- [13] M. M. Mogilevich, E. M. Pliss. *Okislenie i okislitel'naya polimerizatsiya nepredelnykh soedinenij*. Khimiya, Moskva, 1990, S. 88
- [14] Kui Jiang, Wayne Wei-Zhong, *J. Phys. Org. Chem.* **7** (1994) 96
- [15] N. C. Deno, F. A. Kish, H. J. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 2157
- [16] L. C. King, R. M. Dodson, L. A. Sublusky, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 1178
- [17] Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Aufl. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1986, S. 258
- [18] R. Popielarz, D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 3068
- [19] W. Adam, L. Hadjiavapoglou, A. Smerz, *Chem. Ber.* **124** (1991) 227
- [20] R. M. Moriarty, O. Prakash, M. Duncan, *Synthesis* **1985**, 943

Korrespondenzanschrift:

Dr. W. Suprun

Institut für Technische und Makromolekulare Chemie

Martin-Luther-Universität

Geusaer Straße

D-06217 Merseburg, Germany