

Synthese und Reaktivität von *tert*-Butyl-(2-aryl-3-methyl-but-2-yl)-peroxiden

W. Ya. Suprun und D. Schulze

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

Eingegangen am 12. Januar bzw. 07. Juni 1996

Synthesis and Reactivity of *tert*-Butyl-(2-aryl-3-methyl-but-2-yl) Peroxides

**Abstract.** *tert*-Butyl-(2-aryl-3-methyl-but-2-yl) peroxides (**2a–d**) were prepared from *t*-BuOOH and corresponding 2-aryl-methyl-butan-2-ols (**1a–d**) (Ar: *p*-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**a**); Ph (**b**); *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**c**); *m*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**d**)) and characterized by NMR, MS and elemental analysis.

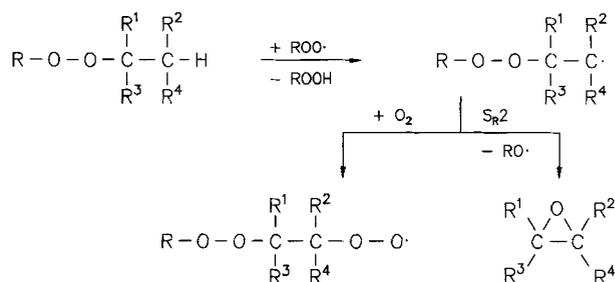
Kinetic data for the thermolysis of **2a–d** in cumene as the solvent were determined at 110–140 °C and the products analyzed. The rate constants satisfy the Hammett equation with

$\sigma$  giving a  $\rho$ -value of  $-0.73$ . Oxidation of **2a–d** at 80 °C gives the corresponding acetophenones **4**, epoxides **6** and hydroperoxides **8**. The products of the oxidation of **2a–2d** were analysed after reduction of the reaction mixtures with LiAlH<sub>4</sub>. Relative reactivities of the tertiary C–H bonds of peroxides **2** were determined by competitive oxidations. They amount to 0.115–0.275 (with respect to the tertiary C–H bond of cumene)

Bei der Autoxidation von Olefinen treten als Zwischenprodukte  $\beta$ -Peroxyalkylradikale ( $\beta$ -PAR) auf. Die  $\gamma$ -Fragmentierung dieser Radikale (Epoxidbildung) sowie ihre Reaktion mit molekularem Sauerstoff und Ausgangsolefin (Bildung von polymeren Peroxiden und/oder C=C-Spaltprodukten) sind für die Selektivität der Produktbildung bei der Olefinoxidation verantwortlich [1].

$\beta$ -PAR sollten sich bei der thermischen Zersetzung von Dialkylperoxiden mit vicinalen C–H-Bindungen bilden, weil die auftretenden Alkoxyradikale diese Bindungen angreifen. Tatsächlich wird beim thermischen und photoinitierten Zerfall von Di-*tert*-butylperoxid die Bildung von 2,2-Dimethyloxiran beobachtet [2, 3]. Wegen der niedrigen Reaktivität von primären C–H-Bindungen gegenüber Radikalen ist die Epoxidausbeute allerdings gering.

Wir synthetisierten deshalb unsymmetrische Di-*tert*-alkylperoxide (**2**) mit vicinalen *tert*-CH-Bindungen. Sowohl bei deren thermischer Zersetzung als auch bei deren Oxidation mit molekularem Sauerstoff werden  $\beta$ -PAR gebildet, deren Folgereaktionen wir studierten (Schema 1). In der vorliegenden Arbeit wurden Kinetik und Produktbildung bei der Thermolyse von Dialkylperoxiden (**2**) sowie bei ihrer Oxidation mit molekularem O<sub>2</sub> untersucht.



**Schema 1** Bildung und Umsetzung von  $\beta$ -Peroxyalkylradikalen bei der radikalischen Oxidation von Dialkylperoxiden, die vicinale *tert*-CH-Bindungen enthalten.

Die Dialkylperoxide (**2**) wurden aus *tert*-Butylhydroperoxid und ringsubstituierten 2-Aryl-3-methyl-butan-2-olen (**1**) (Ar: *p*-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1a**); Ph (**1b**); *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1c**); *m*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1d**)) in Dichlormethan–Essigsäure (3:1) in Gegenwart von Perchlorsäure (0,05 Mol-%, bezogen auf **1**) hergestellt. Unter diesen Bedingungen gelang es, die Peroxide **2a–d** mit einer Reinheit von 91–93% im Rohprodukt herzustellen. Die weitere Reinigung erfolgte entweder durch Hochvakuumdestillation (**2b–d**) oder durch Säulenchromatographie (**2a**).

Die Peroxide **2** sind bei Raumtemperatur wochenlang stabil und lassen sich bei Injektortemperaturen

**Tab. 1** Charakterisierung der *tert*-Butyl-(2-aryl-3-methyl-but-2-yl)-peroxide (**2**)<sup>a)</sup>

Nr.	Ar	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse, ber./gef.			akt.O b)	$n_D^{20}$	$K_p$ °C ( $10^{-3}$ Torr)	Ausb. % d.Th. c)
			C	H	Hal				
<b>2a</b>	<i>p</i> -MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> (262,4)	72,14	9,84		6,10	1,4909	–	72
			72,30	9,99		5,90			
<b>2b</b>	Ph	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> (236,3)	76,23	10,24		6,77	1,4828	48	85
			76,09	10,02		6,39			
<b>2c</b>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>2</sub> (270,8)	66,53	8,56	13,09	5,91	1,4923	58	83
			66,19	8,14	12,82	5,69			
<b>2d</b>	<i>m</i> -CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> F <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (304,3)	63,14	7,62	18,73	5,25	1,4486	42	90
			63,00	7,55	18,15	5,07			

a) Die MS- und NMR-Daten für **2a–d** können auf Wunsch beim Autor angefordert werden

b) Gehalt an aktivem Sauerstoff, ermittelt durch iodometrische Analyse

c) Es sind die Ausbeuten an Rohprodukt (Reinheit 91–93 %) bezogen auf Alkohol **1** angegeben; die destillative Reinigung führte zu beträchtlichen Verlusten

**Tab. 2** Kinetische Daten und Aktivierungsparameter der Thermolyse der *tert*-Butyl-(2-aryl-3-methyl-but-2-yl)-peroxide (**2**) in Chlorbenzol- und Cumollösung im Temperaturbereich von 110–140 °C.

Nr	Ar	$k_1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ bei 120 °C		$\Delta H^\ddagger$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$ $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$t_{1/2}/\text{h}$ bei 80 °C
		in Cumol <sup>a)</sup>	in Chlorbenzol			
<b>2a</b>	<i>p</i> -MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	12,03 ± 0,25	12,82 ± 0,31	133,5 ± 4,2	17 ± 7	192
<b>2b</b>	Ph	6,90 ± 0,13	7,60 ± 0,16	143,2 ± 4,7	40 ± 11	368
<b>2c</b>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5,96 ± 0,09	6,20 ± 0,12	160,2 ± 4,0	77 ± 10	1490
<b>2d</b>	<i>m</i> -CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3,45 ± 0,08	3,90 ± 0,10	163,9 ± 3,5	85 ± 9	1730
	Cum-OO-Cum [9]	2,71	–	141	22	–
	<i>t</i> -Bu-OO-Cum [10]	1,37	–	149	39	–

a) Auswertung der  $k_1$ -Werte nach der Hammett-Gleichung gegen  $s$  (H. McDaniel, H. C. Brown, J. Org. Chem. **23** (1958) 420) ergibt:  $\rho = -0,73$ ,  $r = 0,974$

unter 230 °C ohne Zersetzung gaschromatographisch analysieren. Eine vollständige Reduktion der Peroxide mit LiAlH<sub>4</sub> zu *tert*-Butanol und den entsprechenden Ausgangsalkoholen **1a–d** gelingt in Dioxan-Lösung bei zehnstündigem Erhitzen unter Rückfluß.

Die Peroxide wurden durch Elementaranalyse, Iodometrie (Tab. 1), Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie charakterisiert.

In den Massenspektren (Temperatur im Einlaßsystem 220 °C) von **2a–d** waren die Molekülpeaks mit relativen Intensitäten unter 1% deutlich zu beobachten. In allen Spektren traten Fragmente einer O–O-Spaltung (*i*-Pr, AcO, *t*-BuO) auf, außerdem wurde aus allen Peroxiden ein Fragment [*M*–*t*-BuOO] erhalten (**2a**:  $m/z = 177$  (100); **2b**:  $m/z = 147$  (87); **2c**:  $m/z = 181$  (83); **2d**:  $m/z = 215$  (57)).

Die <sup>13</sup>C-NMR Verschiebungen der  $\alpha$ -C-Atome des *tert*-Butylrestes erscheinen im Bereich 78–82 ppm und sind gegenüber denen entsprechender C-Atome aus dem Di-*tert*-butylperoxid [4] gering tieffeldverschoben. Im Vergleich zu Dicumylperoxid zeigen die Signale der  $\alpha$ -C-Atome der 2-Aryl-3-methyl-but-2-yl-reste erwar-

tungsgemäß eine Tieffeldverschiebung von 3–6 ppm. Die Protonen aus den Methylgruppen des Isopropylrestes sind wegen der Nachbarschaft zum asymmetrischen C-Atom nicht äquivalent. Ihre <sup>1</sup>H-NMR-Signale erscheinen als zwei Dubletts im Bereich von  $\delta = 0,73 \pm 0,01$  ppm bzw.  $0,86 \pm 0,01$  ppm ( $J^{\text{H-H}} = 6,8 \pm 0,1$  Hz).

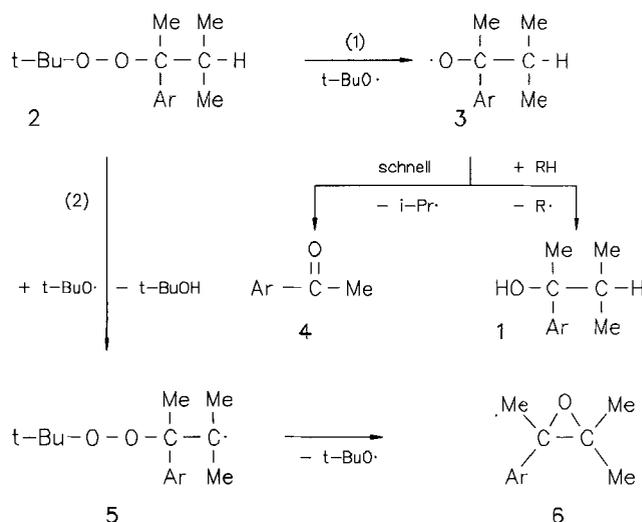
**Kinetische Untersuchungen.** Bei den Untersuchungen zur thermischen Zersetzung sollte geklärt werden, ob die Stabilität der Peroxide (**2**) und der  $\beta$ -arylststituierten Percarbonsäure-*tert*-butylester [5, 6] durch die Substituenten im Arylrest beeinflusst wird.

Die Thermolyse der Peroxide **2** wurde in Chlorbenzol und in Cumol im Temperaturbereich von 110 bis 140 °C nach der Ampullenmethode untersucht. Der Abfall der Peroxidkonzentration wurde gaschromatographisch verfolgt; er verlief bis zu einem Umsatz von etwa 80% entsprechend einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die Zerfallskonstanten in Cumol und in Chlorbenzol unterscheiden sich geringfügig (Tab. 2). Am Beispiel von **2d** wurde nachgewiesen, daß die RG-Konstante in Chlorbenzol in Gegenwart von 2,6-Di-*tert*-

butyl-*p*-cresol ( $[\text{InH}]_0 = 0,25 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{Peroxid}]_0 = 1,0 \text{ mol/l}$ ) um etwa 15% abnimmt, der Spontanzerfall des Peroxids (Reaktion (1)) also von einem induzierten Zerfall (Reaktion (2)) überlagert ist (vgl. Schema 2). Die Lösungsmittelabhängigkeit der RG-Konstanten deutet darauf hin, daß der induzierte Zerfall nur in Chlorbenzol, nicht aber in Cumol bedeutsam ist. Deshalb wurden die Aktivierungsparameter der Thermolyse in Cumol als Lösungsmittel bestimmt (Tab. 2). Ein Vergleich der Thermolysekonstanten von **2a–d** bei 120 °C mit entsprechenden Konstanten für Dicumylperoxid [7] und *tert*-Butyl-cumylperoxid [8] zeigt, daß die Peroxide **2** weniger stabil sind. Die Aktivierungsparameter sind mit denen von Dicumylperoxid und *tert*-Butylcumylperoxid vergleichbar und deuten darauf hin, daß beim Peroxidzerfall im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt lediglich die Peroxidbindung gespalten wird.

Die Peroxide **2c** und **2d** sind stabiler als **2a** und **2b**; dementsprechend liegen die Aktivierungsenthalpien für **2c** und **2d** um ca. 20–25 kJ/mol höher als für **2a** und **2d**. Der negative  $\rho$ -Wert für die Zerfallskonstanten ( $\rho = -0,73$  bezogen auf  $\sigma$ ) deutet darauf hin, daß die Homolyse der O–O-Bindung in den unsymmetrischen Dialkylperoxiden **2** durch Elektronendonatorsubstituenten begünstigt wird.

**Thermolyseprodukte.** Durch Thermolyse der Peroxide **2a–d** in Chlorbenzollösung entstehen Aceton, *tert*-Butanol, Methan, die entsprechenden Acetophenone **4** und 2,2,3-Trimethyl-3-aryl-oxirane **6** sowie Propan und Propylen (Tab. 3). Bei der Thermolyse in Cumollösung wurden neben den genannten Produkten auch die entsprechenden Alkohole **1** und Dicumyl nachgewiesen. Das Dicumyl entsteht offensichtlich durch Angriff von *tert*-BuO-Radikalen auf die tertiäre C–H-Bindung von Cumol und Kombination der dabei gebildeten Cumylradikale. Das Dicumyl wurde nicht in die Bilanz einbezogen. Die erhöhte Ausbeute von Propan, *tert*-Butanol



**Schema 2.** Hauptreaktionswege bei der Thermolyse von *tert*-Butyl-(2-aryl-3-methyl-but-2-yl)-peroxiden (**2**). (1) unimolekulare, (2) induzierte Zersetzung. (Ar = *p*-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**a**); Ph (**b**); *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**c**); *m*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**d**)).

und Methan, die Bildung der Alkohole **1** sowie die Bildung von Dicumyl in Cumol als Lösungsmittel beweisen, daß Kettenübertragungsreaktionen mit dem Lösungsmittel ablaufen. Schema 2 verdeutlicht den Peroxidzerfall. Hauptreaktionswege sind die homolytische O–O-Spaltung und die Fragmentierung der gebildeten *tert*-Butoxy- bzw. 2-Aryl-3-methyl-but-2-oxy-radikale.

Die geringe Ausbeute von Alkoholen **1** und die hohen Ausbeuten an Acetophenonen **4** bei der Zersetzung der Peroxide **2** in Cumol sprechen dafür, daß 2-Aryl-3-methyl-but-2-oxy-radikale im Temperaturbereich von 110–140 °C einer  $\beta$ -Fragmentierung unterliegen, ehe sie die C–H-Bindungen des Lösungsmittels angreifen können. Sowohl in Chlorbenzol wie in Cumol entstehen die den Ausgangsverbindungen **2** entsprechenden

**Tab. 3** Produktausbeuten (in mmol pro 100 mmol umgesetzten Peroxids) bei der Thermolyse von *tert*-Butyl-(2-aryl-3-methyl-but-2-yl)-peroxiden (**2**) bei 120 °C in Cumol- und in Chlorbenzollösung. Werte in Klammern beziehen sich auf Chlorbenzol als Lösungsmittel.

Peroxidumsatz: 96±2 %; Ansatz: 10 mmol; (Peroxid)<sub>0</sub> = 1,0 mol l<sup>-1</sup>.

Thermolyse-Produkte	<b>2a</b>		<b>2b</b>		<b>2c</b>		<b>2d</b>	
Aceton	82,9	(91,8)	84,1	(94,8)	79,5	(93,2)	80,0	(96,5)
<i>t</i> -BuOH	14,5	(4,8)	8,5	(4,0)	7,8	(3,0)	8,9	(2,5)
Methan	13,8	(4,2)	18,9	(3,8)	9,0	(4,8)	8,9	(2,2)
Propen	57	(75)	54	(69)	58	(72)	55	(79)
Propan	39	(22)	42	(25)	43	(24)	41	(22)
Keton <b>4</b>	90,2	(75,1)	91,7	(78,9)	93,3	(81,0)	94,0	(83,5)
Epoxid <b>6</b>	5,7	(23,6)	4,8	(20,2)	3,4	(18,0)	2,9	(15,2)
Alkohol <b>1</b>	3,6	(0,4)	3,1	(0,2)	2,3	(0,5)	2,5	(0,3)

**Tab. 4** Oxidation von *tert*-Butyl-(2-aryl-3-methyl-but-2-yl)-peroxiden (**2**) mit O<sub>2</sub> bei 101,3 kPa in Gegenwart von Cumol in Chlorbenzollösung bei 80 °C.

Reaktionsvolumen 10 ml. Ansatz (mmol): Peroxid 15; RH 15. AIBN = 0,05 mol l<sup>-1</sup> Oxidationsgrad: 15 ± 1 mmol O<sub>2</sub>-Aufnahme pro 100 mmol (Peroxid **2** + Cumol). Reaktionszeit: 10 bis 18 h.

Nr.	Aryl	Ausbeute, mol % <sup>a)</sup>			k <sub>p</sub> <sup>rel c)</sup>
		Keton <b>4</b>	Epoxid <b>6</b>	Diol <b>9</b> <sup>b)</sup>	
<b>2a</b>	<i>p</i> -MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	58,8	38,2	2,4	0,275 ± 0,014
<b>2b</b>	Ph	58,0	35,5	5,8	0,189 ± 0,010
<b>2c</b>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	42,2	40,5	16,8	0,149 ± 0,009
<b>2d</b>	<i>m</i> -CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	46,2	33,5	18,9	0,115 ± 0,007

<sup>a)</sup> Bezogen auf umgesetztes Peroxid. <sup>b)</sup> Bestimmung erfolgte nach der Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub>. <sup>c)</sup> Relative Geschwindigkeit des Angriffes von Peroxyradikalen (bezogen auf die *tert*-C-H-Bindung von Cumol). Mittelwerte aus 5 Oxidationen mit den Ansätzen Peroxid **2** + Cumol (mmol): 9+21, 12+18, 15+15, 18+12, 21+9.

Epoxide **6**, die als Produkte des induzierten Zerfalls anzusehen sind (Reaktion (2) im Formelschema 2). Wie auf Grund der kinetischen Untersuchungen zu erwarten, liegt die Epoxidselektivität in Chlorbenzol wesentlich höher als in Cumol (Tabelle 3).

**Oxidation.** Die Oxidation der Peroxide **2** wurde in Chlorbenzollösung in Gegenwart von Cumol bei 80 °C ausgeführt. Die berechneten Halbwertszeiten für die Thermolyse bei 80 °C (Tab. 2) zeigen, daß der spontane Zerfall bei dieser Temperatur vernachlässigt werden kann. In Chlorbenzol verlief die initiierte Oxidation sehr langsam, so wurde z.B. für **2d** eine Sauerstoffaufnahme von 20 mmol O<sub>2</sub> pro 100 mmol Peroxid erst nach 24 h erreicht. Dabei wurde nur solange Sauerstoff aufgenommen, wie Initiator (AIBN) im Reaktionsgemisch vorhanden war.

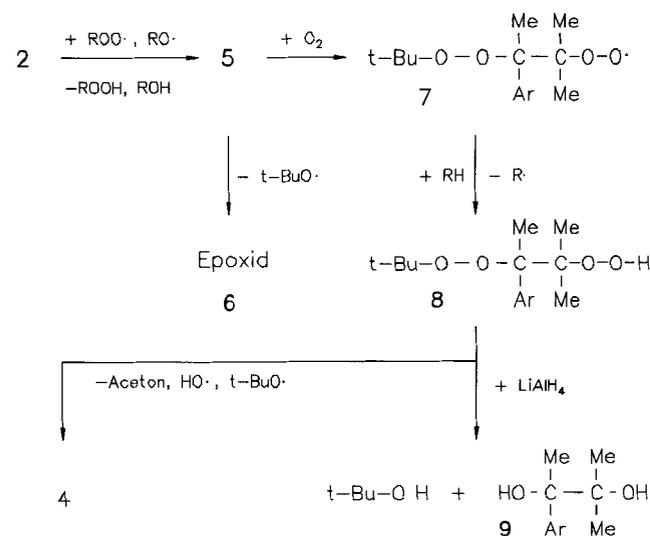
Als Oxidationsprodukte der Peroxide **2** in Cumollösung wurden Aceton und *tert*-Butanol sowie die entsprechenden Acetophenone **4** und Epoxide **6** identifiziert (Tab. 4). Die Anwesenheit der Epoxide **6** in den Oxidationsprodukten läßt auf eine intermediäre Bildung von  $\beta$ -PAR infolge eines Angriffes von Alkoxy- bzw. Peroxyradikalen auf die *tertiäre* C-H-Bindung der Peroxide **2** schließen (Schema 3).

Die Rohoxidate wurden mit LiAlH<sub>4</sub> reduziert und anschließend gaschromatographisch analysiert. Unter den LiAlH<sub>4</sub>-Reduktionsprodukten wurden neben 1-Aryl-ethanolen (Reduktionsprodukte der Acetophenone **4**), 2-Aryl-3-methyl-butan-2-olen **1** und 2-Methyl-3-aryl-butan-2-olen (Reduktionsprodukte der Epoxide **6**) auch 2-Aryl-3-methyl-butan-1,2-diole **9** gefunden. Diese Dirole sind Reduktionsprodukte von  $\beta$ -*tert*-Butylperoxy-alkylhydroperoxiden **8**, die aus intermediär gebildeten  $\beta$ -PAR entstehen [9, 10]. Die hohen Ausbeuten an 1-Aryl-ethanolen in den reduzierten Oxidaten weisen darauf hin, daß die Peroxide **8** im weiteren Reaktionsverlauf unter C-C-Spaltung zu Acetophenonen **4** zerfallen.

Bloodworth u.a. [11] fanden, daß bei der Reaktion von  $\beta$ -Bromalkyl-*tert*-butyl-peroxiden mit Bu<sub>3</sub>Sn/Bu<sub>3</sub>SnH die relativen RG-Konstanten der Epoxidbildung in der Reihe



abnehmen (350:20:1). Beim Vergleich der Oxidationsprodukte der Peroxide **2** (Tab. 4) lassen sich nur geringe Unterschiede in der Selektivität der Epoxidbildung erkennen. Die Reaktivität der *tertiären* C-H-Bindungen von **2a-d** gegenüber Peroxyradikalen wurde durch Konkurrenzoxidation mit Cumol bestimmt [10]. Die relativen RG-Konstanten (k<sub>p</sub><sup>rel</sup>, Tab. 4) zeigen, daß die Reaktivitäten der *tertiären* CH-Bindungen in den Peroxiden **2** ähnlich der Reaktivität der *tertiären* C-H-Bindung von Isobutylbenzol [12] liegen. Elektronenziehende Substituenten am Phenylring verringern, Elektronendonatorsubstituenten vergrößern die Reaktivität der



**Schema 3.** Reaktionsablauf bei der Oxidation von *tert*-Butyl-(2-aryl-3-methyl-but-2-yl)-peroxiden (**2**) in Gegenwart von Cumol

tertiären C–H-Bindung in **2**, wie das von der Autoxidation von Alkylaromaten bekannt ist [13,14].

Die ermittelten relativen RG-Konstanten und die Ausbeuten an Reaktionsprodukten bei der Oxidation der Peroxide **2** zeigen, daß Arylsybsubstituenten in  $\gamma$ -Position zum Reaktionszentrum nur geringen Einfluß auf die Reaktivität von tertiären C–H-Bindungen und von  $\beta$ -PAR ausüben.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung unserer Arbeit. Herrn Prof. Dr. W. Pritzkow danken wir für wertvolle Diskussionen.

### Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Gerät „Gemini 300“ (Varian) ( $^1\text{H-NMR}$ : 300 MHz;  $^{13}\text{C-NMR}$ : 75 MHz) in  $\text{CDCl}_3$  mit HMDS als innerem Standard aufgenommen. Die GC/MS-Untersuchungen wurden mit einem MS-Gerät „Saturn II“ (Varian) (70 eV Ionisierungsenergie), gekoppelt mit einem GC-Gerät „Star 3400“ (25 m Kapillarsäule DB-5; TP: 100–200 °C; 10 K  $\text{min}^{-1}$ ) durchgeführt.

2-Aryl-3-methyl-butan-2-ole (**1a–d**) wurden durch Grignard-Reaktionen aus den entsprechenden Arylmagnesiumbromiden und Methylisopropylketon erhalten [15].

### *tert*-Butyl-[2-aryl-3-methyl-butyl]-peroxide (**2a–d**) (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zu einem Gemisch aus 90 ml Dichlormethan, 30 ml Eisessig, 22,5g (0,25mol) *tert*-BuOOH und 0,85g (6 mmol) 70%iger  $\text{HClO}_4$  werden 0,125 mol des entsprechenden Alkohols **1** zugeotropft. Man rührt 8h im Wasserbad bei 40 °C, läßt die Reaktionsmischung über Nacht stehen und versetzt mit Eiswasser. Die Phasen werden getrennt, und die wäßrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit 5%-iger Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Hochvakuum fraktioniert. Bei der Synthese von **2a** wurde statt Perchlorsäure 20 mmol konz. Ameisensäure eingesetzt. Die Reinigung von **2a** erfolgte durch Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid (Elution mit Dichlormethan/*n*-Hexan 2:10). Ausbeuten und Charakterisierung siehe Tabelle 1.

2-Aryl-3-methyl-but-2-ene wurden durch Dehydratisierung der entsprechenden tertiären Alkohole **1a–d** in Essigsäure in Gegenwart von Schwefelsäure [15] dargestellt.

### 2,2,3-Trimethyl-3-(4-methoxyphenyl)-oxiran (**6a**)

**6a** wurde durch Umsetzung von 2-(*p*-Methoxyphenyl)-3-methyl-but-2-en mit Dimethyldioxiran *in situ* hergestellt. Zu einer kräftig gerührten Mischung aus 25 ml Aceton, 10 ml Wasser, 2,30 g  $\text{NaHCO}_3$  und 10 mmol Olefin wurden bei 20 °C innerhalb von 2 h 25 mmol Kaliummonopersulfat ( $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ) (Merck) in 65 ml Wasser getropft. Nach 2 h Rühren bei 25 °C wurde das Reaktionsgemisch über

eine Glasfritte filtriert und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; Laufmittel *n*-Hexan/Essigester 10:1) gereinigt.

Ausb. 85% d.Th. –  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (192,3) Ber./Gef. C 74,97/74,35 H 8,39/8,24. –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  = 20,5 (q), 21,3 (q), 29,4 (q), 54,9 (q), 63,5 (s), 65,9 (s), 116,2 (d), 126,8 (d), 133,6 (s), 156,4 (s). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  = 0,95 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,43 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,57 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,47 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 6,82 u. 7,20 (2xd,  $J$  = 6,8 Hz, 4H, arom).

Die Epoxide **6b** und **6c** wurden durch Oxidation der entsprechenden 2-Aryl-3-methyl-but-2-ene mit Perbenzoesäure erhalten [16].

### 2,2,3-Trimethyl-3-phenyl-oxiran (**6b**)

Ausb. 65% d.Th.  $n_D^{20}$  = 1,5046 [17]. –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  = 20,8 (q), 21,3 (q), 21,6 (q), 63,5 (s), 66,5 (s), 126,0 (d), 126,6 (d), 127,9 (s), 142,3 (s). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  = 0,91 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,41 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,55 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7,23 (s, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

### 2,2,3-Trimethyl-3-(4-chlorphenyl)-oxiran (**6c**)

Ausb. 65% d.Th.  $K_p$ . 71 °C/2,5 Torr,  $n_D^{20}$  = 1,5170. –  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClO}$  (196,7) Ber./Gef. C 67,18/66,90 H 6,66/6,55 Cl 18,03/17,90. –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  = 20,7 (q), 21,1 (q), 21,5 (q), 63,7 (s), 65,9 (s), 127,6 (d), 128,2 (d), 132,6 (s), 140,9 (s). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  = 0,93 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,43 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,57 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7,24 (s, 4H, arom).

### 2,2,3-Trimethyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-oxiran (**6d**)

Analog **6a** aus 3-Methyl-(*m*-trifluormethylphenyl)-but-2-en.

Ausb. 90% d.Th.  $n_D^{20}$  = 1,4515. –  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}$  (230,3) Ber./Gef. C 62,60/62,32 H 5,89/5,77 F 24,76/24,65. –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  = 20,5 (q), 20,9 (q), 21,5 (q), 63,9 (s), 66,0 (s), 120,6 (g,  $^1J_{\text{C-F}}$  = 271 Hz), 123,0 (q,  $^3J_{\text{C-F}}$  = 3,8 Hz), 123,8 (q,  $^3J_{\text{C-F}}$  = 4,0 Hz), 130,6 (q,  $^2J_{\text{C-F}}$  = 32 Hz), 128,6 (d), 129,6 (d), 143,4 (s). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  = 0,92 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,46 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,61 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7,38–7,55 (s, 4H, arom). –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  = –61,7.

Die Synthese der Diole **9** erfolgte nach [16] durch Umsetzung der 2-Aryl-3-methyl-but-2-ene mit Perameisensäure und anschließende Hydrolyse der Monoformiate.

### 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methyl-butan-2,3-diol (**9a**)

Ausb. 53% d.Th.,  $F$ . 80,5–82 °C (Toluol/*n*-Hexan 1:10) [18]. –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  = 24,4 (q), 24,8 (q), 25,2 (q), 55,2 (s), 75,4 (s), 78,3 (s), 112,9 (d), 127,8 (d), 136,9 (s), 158,4 (s). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  = 1,04 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,24 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,50 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,20 (s, br., 1H, OH), 2,58 (s, br., 1H, OH), 3,77 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 6,83 u. 7,38 (2xd,  $J$  = 6,7 Hz, 4H, arom). – MS:  $m/z$  = 43 (100 MeCO), 59 (11 Me<sub>2</sub>COH), 109 (9), 151 (48), 151 (20), 193 (26 M–OH).

### 3-Methyl-2-phenyl-butan-2,3-diol (**9b**)

Ausb. 60% d.Th.,  $F$ . 82,5–83,5 °C (*n*-Hexan) [18]. –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  = 24,4 (q), 24,8 (q), 25,3 (q), 75,7 (s), 79,4 (s), 126,8 (d), 126,7 (d), 127,6 (s), 145,9 (s). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  = 1,04 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,23 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,61 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,03

(s, br., 1H, OH), 2,65 (s, br., 1H, OH), 7,19–7,47 (m, 5H, Ph). – MS:  $m/z$  = 43 (100 MeCO), 51 (12), 59 (49, Me<sub>2</sub>COH), 77 (43, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 105 (26), 107 (54), 121 (62 M–Me<sub>2</sub>COH), 122 (98), 147 (7).

#### 2-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-butan-2,3-diol (9c)

Ausb. 73% d.Th., *F.* 72,5–73 °C (*n*-Hexan) [18]. – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$ /ppm = 24,3 (q), 25,3 (q), 25,9 (q), 73,6 (s), 76,9 (s), 126,6 (d), 129,1 (d), 130,6 (s), 146,2 (s). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$ /ppm = 1,04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,95 (s, br., 1H, OH), 2,61 (s, br., 1H, OH), 7,25–7,40 (2×d, *J* = 8,6 Hz, 4H, arom). – MS:  $m/z$  = 43 (100 MeCO), 59 (62, Me<sub>2</sub>CO–H), 75 (15), 111 (12), 121 (23), 139 (22), 141 (14), 155 (20, M–Me<sub>2</sub>C–OH), 156 (32).

#### 2-Methyl-3-(*p*-trifluormethylphenyl)-butan-2,3-diol (9d)

Ausb. 54% d.Th., *F.* 74,5–77 °C (*n*-Hexan) [19]. – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$ /ppm = 24,8 (q), 24,9 (q), 25,1 (q), 75,2 (s), 78,2 (s), 121,0 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>C–F</sub> = 265 Hz), 123,6 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>C–F</sub> = 3,5 Hz), 127,9 (d), 130,1 (d), 145,7 (s). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$ /ppm = 1,04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,04 (s, br., 1H, OH), 2,75 (s, br., 1H, OH), 7,48–7,67 (m, 4H, arom). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$ /ppm = –61,6. – MS:  $m/z$  = 43 (39, MeCO), 59 (88, Me<sub>2</sub>COH), 121 (17), 145 (10, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>), 173 (10), 189 (11, M–Me<sub>2</sub>COH), 190 (40), 213 (15, M–MeCO), 231 (100, M–OH).

### Thermische Zersetzung der Peroxide

*Kinetische Messungen.* Proben von je 1 ml einer 1,0 molaren Peroxidlösung wurden auf 10 mit Stickstoff gespülte Ampullen verteilt und abgeschmolzen. 9 Ampullen wurden gleichzeitig in den auf ±0,1 °C konstant gehaltenen Thermostaten eingebracht und nacheinander zu definierten Zeiten entnommen; der Peroxidgehalt wurde gaschromatographisch bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung wurden durch lineare Ausgleichsrechnung ermittelt.

*Produktanalysen.* Die vollständige Zersetzung der Peroxide wurde in einem 25 ml Mikroreaktor mit angeschlossener 200 ml Gasbürette über einen Zeitraum von mehr als 4 Halbwertszeiten durchgeführt (Umsatz > 95%). Die flüssigen Produkte wurden nach Zuwaage des inneren Standards ( $\alpha$ -Methylnaphthalin) direkt gaschromatographisch analysiert.

### Oxidation der Peroxide

Die Oxidation der Peroxide **2**, die LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion der Oxidate und die Ermittlung der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten wurden wie in [10] ausgeführt.

Der aktive Sauerstoff wurde iodometrisch bestimmt. Die Probe wurde in 30 ml Eisessig mit 2 ml gesättigter KI-Lösung und 2 ml konz. Salzsäure 10 min unter Rückfluß und Schutzgas erhitzt. Das ausgeschiedene Iod wurde nach Abkühlen und Zusatz von 30 ml Wasser mit 0,1N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titriert.

### GC-Analyse

Die Zersetzungsgemische, die Oxidate sowie ihre LiAlH<sub>4</sub>-Reduktionsprodukte wurden mit einem Gaschromatographen CP 9000 (FID) (Chrompack) mit Hilfe einer Kapillarsäule in Gegenwart von  $\alpha$ -Methylnaphthalin als innerem Standard

analysiert (für **2a** und **2b**: 25 m Säule CP-43-CB; TP 50–185 °C; 5 K min<sup>-1</sup>; für **2d** und **2c**: 10m Säule CP-5CB; TP 40–195 °C; 4 K min<sup>-1</sup>). Die gasförmigen Produkte wurden mit einem GC-Gerät GCHF 18.3 (Chromatron) (WLD) auf einer 2m-Säule mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 30 °C analysiert.

### Literatur

- [1] W. Pritzkow, *Wiss. Z. Techn. Hochschule Leuna-Merseburg* **29** (1987) 25
- [2] L. Batt, S. W. Benson, *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 895
- [3] E. R. Bell, F. F. Rust, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 337
- [4] H.–O. Kalinowski: in: *Methoden der Organischen Chemie* (Houben–Weyl), 2. Aufl., Bd. 13/2, S. 1441, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1988
- [5] P. D. Bartlett, Ch. Ruchardt, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 1756
- [6] J. P. Engstrom, J. C. DuBose, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 3817
- [7] H. C. Bailey, G. W. Godin, *Trans. Farad. Soc.* **52** (1956) 68
- [8] V. L. Antonovskii, A. D. Bezborodova, *Zh. Phys. Khim.* **44** (1970) 1224
- [9] W. Suprun, F. Vogt, *J. Prakt. Chem.* **337** (1995) 601
- [10] W. Suprun, K. Blau, K. Reinker, *J. Prakt. Chem.* **337** (1995) 496
- [11] A. J. Bloodworth, A. G. Davies, J. M. Griffin, B. Muggelton, B. P. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 7599. A. J. Bloodworth, J. L. Courtneidge, A. G. Davies, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans II* **1984**, 523
- [12] V. A. Belyakov, G. Lauterbach, W. Pritzkow, V. Voerckel, *J. Prakt. Chem.* **334** (1992) 373
- [13] J. A. Howard, K. U. Ingold, *Can. J. Chem.* **46** (1968) 1017
- [14] W. Pritzkow, H. Rosner, *J. Prakt. Chem.* **317** (1975) 990
- [15] A. P. Kieboom, H. V. Bekkum, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **88** (1969) 1424
- [16] *Organikum*, Autorenkollektiv, 16. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1986, s. 258
- [17] K. N. Gurudutt, A. K. Shaw, *Indian J. Chem. Sect. B* **28** (1989) 422
- [18] N. K. Kochetkov, N. V. Dudykina, *Zh. Obshch. Khim.* **30** (1960) 3054
- [19] N. Sharghi, I. Lalezari, A. Shafii, *J. Chem. Eng. Data* **9** (1964) 385

Korrespondenzanschrift:

Dr. W. Ya. Suprun  
 Institut für Technische und Makromolekulare Chemie  
 Fachbereich Chemie  
 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
 D-06099 Halle