

**Reaktivität und Selektivität bei der Oxidation von Styrolderivaten III [1]  
Untersuchungen zur Oxidation von 1- und 2-Isopropenyl-naphthalin****W. Ya. Suprun**

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

Eingegangen am 08. Januar bzw. 16. April 1997

**Reactivity and Selectivity in the Oxidation of Styrene Derivatives III  
Studies on the Oxidation of 1- and 2-Isopropenyl-naphthalene**

Im Gegensatz zu den zahlreichen Untersuchungen über die radikalische Polymerisation von 1- bzw. 2-Isopropenyl-naphthalin [2] gibt es keine Angaben über ihr Reaktionsverhalten bei der Oxidation mit molekularem Sauerstoff. Im Rahmen unserer Untersuchungen zu Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen bei der Oxidation von Styrolderivaten [1, 3] beschäftigten wir uns auch mit den Isopropenyl-naphthalinen. Bei den Untersuchungen ging es darum, ob sich die Reaktivitäten von 1- und 2-Isopropenyl-naphthalin (**1a** bzw. **1b**) bei der Autoxidation unterscheiden und welche Produkte jeweils gebildet werden.

**Oxidationsprodukte**

Die Oxidation von **1** wurde analog wie die von Styrolderivaten [1, 3] bei Normaldruck in einer geschlossenen Apparatur mit reinem Sauerstoff in Chlorbenzollösung untersucht.

Wie nach dem Twigg-Mayo-Mechanismus [4] zu erwarten war, entstehen bei der Autoxidation von **1a** bzw. **1b** die entsprechenden Epoxide (**2**), die C=C-Spaltprodukte Methyl-naphthylketone (**3**) und Formaldehyd sowie oligomere Peroxide (Schema 1). Um die peroxidischen Verbindungen quantitativ zu erfassen, wurden die Oxidate zunächst mit Lithiumalanat reduziert. Die Epoxide werden quantitativ zu 2-(1-Naphthyl)- bzw. 2-(2-Naphthyl)-propan-2-olen reduziert, **3** gehen in Methyl-naphthylcarbinole über, und die Peroxidverbindungen werden in 2-(1-Naphthyl)- bzw. 2-(2-Naphthyl)-propan-1,2-diol (**4a** bzw. **4b**) überführt [5].

In den reduzierten Oxidaten von **1a** wurden kleine Mengen (weniger als 5%) an 2-(1-Naphthyl)-allylalkohol erfaßt (Tab. 1), was einen Angriff auf die allylständigen C-H-Bindungen der Methyl-Gruppe beweist. Durch Modellversuche wurde nachgewiesen, daß das 2-Methyl-2-(1-naphthyl)-oxiran (**2a**) während des Reaktionsablaufes stabil bleibt. Seine Umlagerung zu 2-(1-Naphthyl)-propionaldehyd und 2-(1-Naphthyl)-allylalkohol tritt nur oberhalb 110 °C auf. Die Bildung von 2-(1-Naphthyl)-propionaldehyd während der Oxidation von **1a** konnte nicht festgestellt werden.

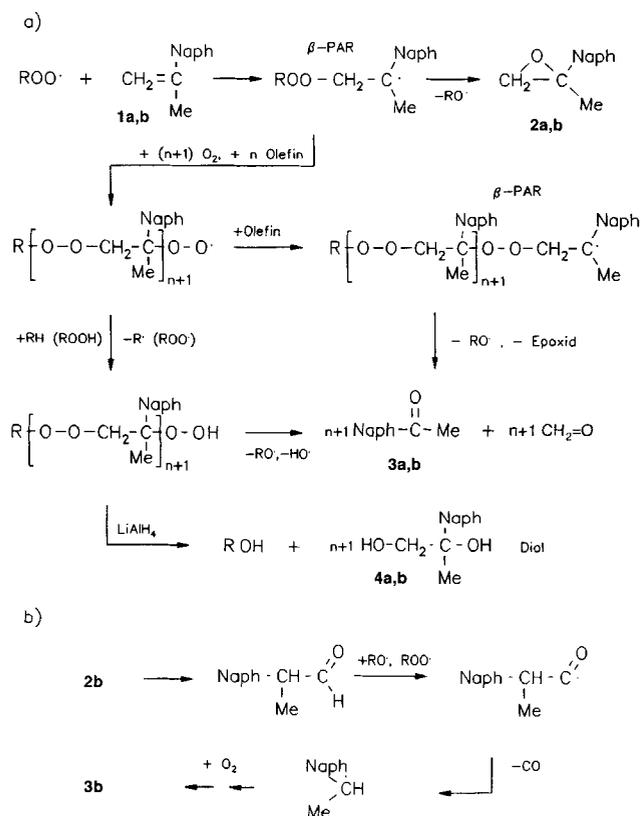
Bei der Oxidation von **1b** konnten Allyloxidationsprodukte bis zu einem Oxidationsgrad von 50 mol% nicht nachgewiesen werden.

Die Bilanzversuche (Tab. 1) in Gegenwart eines inneren Standards zeigten, daß der Anteil der gaschromatografisch nicht erfaßten Produkte nicht höher als 5% ist, deshalb werden nachfolgend die Anteile an Oxidationsprodukten als Selektivitäten bezeichnet.

Die Oxidationsversuche wurden im Bereich von 65–125 °C in Chlorbenzol- und Cumol-Lösung ausgeführt. Wie erwartet [4], steigt mit zunehmender Temperatur die Epoxid-Selektivität ( $S_{Ep}$ ), während der Anteil der C=C-Spaltprodukte und der peroxidischen Produkte abnimmt (Abb. 1). Offenbar ist die Aktivierungsenergie der intramolekularen  $S_R2$  Reaktion (Epoxidbildung) größer als die der  $O_2$ -Addition an die  $\beta$ -Peroxyalkylradikale (Bildung von C=C-Spaltprodukten und Peroxidverbindungen) [4]. Die Differenz zwischen den Aktivierungsenergien ( $E_{ak}$ ) der konkurrierenden Reaktionen wurde mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung nach [3] bestimmt (Tab. 2).

Der höhere  $S_{Ep}$ - und der niedrigere  $\Delta E_{ak}$ -Wert bei der Oxidation von **1a** entsprechen der Vorstellung von Nonhebel [6], daß die radikalische Epoxidbildung aus  $\beta$ -Peroxyalkylradikalen ( $\beta$ -PAR) umso leichter erfolgt, je weniger stabilisiert das Radikal ( $\beta$ -PAR) ist. Die berechneten Bildungsenthalpien für die aus **1a** bzw. **1b** gebildeten  $\beta$ -Peroxyalkylradikale betragen 92 kJ/mol und 71 kJ/mol; das  $\beta$ -PAR aus **1b** ist also um 21 kJ/mol stabiler als das aus **1a** gebildete Radikal. Darin drückt sich die sterische Hinderung der Mesomerie in dem  $\beta$ -PAR aus **1a** aus, in dem eine coplanare Anordnung des Naphthylrestes und der Substituenten am radikalischen C-Atom nicht möglich ist.

Die Selektivität der Epoxidbildung bei der Oxidation von **1a** steigt bis zu einer Temperatur von 125 °C an und ist vom Umsatz fast unabhängig (Abb. 1). Die Epoxidselektivität hat bei der Oxidation von **1b** bei 105 °C einen Maximalwert und nimmt oberhalb dieser Temperatur mit steigendem Oxidationsgrad ab. Offenbar lagert sich das aus **1b** gebildete Epoxid



**Schema 1** Autoxidation von Isopropenyl naphthalinen:  
a) Bildung von Epoxiden, C=C-Spaltprodukten und oligomeren Peroxiden nach dem Twigg-Mayo-Mechanismus  
b) Folgeoxidationsprodukte der Umlagerung von 2-Methyl-(2-naphthyl)-oxiran. Naph: 1-Naphthyl **a**); 2-Naphthyl **b**)

**Tab. 1** Bilanzversuche zur Autoxidation der Isopropenyl naphthaline mit Sauerstoff bei 101 kPa in einer geschlossenen Apparatur bei verschiedenen Temperaturen und Oxidationsgraden in Chlorbenzollösung. Ansatz: 20 mmol;  $c_0 = 1,5$  mol/l.

T (°C)	RZ (min)	O <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	ΔIPN (mol%) <sup>b)</sup>	SP <sub>1</sub> (mol%) <sup>c)</sup>	Selektivität, (mol%) <sup>d)</sup>		Diol <sup>e)</sup>	Allyl <sup>h)</sup>
					Keton <sup>e)</sup>	Epoxid <sup>f)</sup>		
1-Isopropenyl naphthalin								
75	450	9	12,5	10,0	58,1	32,2 ± 1,5	5,8	3,9
75	660	19	24,7	22,0	59,0	30,2 ± 1,4	6,6	4,2
75	920	45	53,0	49,2	56,3	29,6 ± 1,3	9,2	4,8
95	300	20	26,5	23,0	52,8	39,3 ± 1,6	3,2	4,7
125	180	11	14,3	13,7	47,8	46,6 ± 2,0	1,3	4,2
125	240	20	25,9	23,0	50,7	44,0 ± 2,1	0,5	4,7
125	350	52	60,0	54,5	51,1	43,7 ± 1,9	0,1	5,1
2-Isopropenyl naphthalin								
75	60	10	15,5	12,2	72,4	14,5 ± 0,5	13,5	–
75	95	21	24,8	23,0	68,6	13,8 ± 0,5	17,5	–
75	200	57	69,5	64,8	66,4	13,1 ± 0,7	20,4	–
95	65	20	23,5	20,0	68,6	25,0 ± 1,6	6,4	–
105	35	10	18,3	14,0	69,4	<b>28,0</b> (96,8) <sup>i)</sup>	2,5	–
105	50	26	31,5	28,0	78,2	<b>19,8</b> (70,2) <sup>i)</sup>	1,9	–
105	115	55	62,0	28,0	78,2	<b>7,9</b> (12,0) <sup>i)</sup>	3,1	–
α-Methylstrol <sup>k)</sup>								
95		25	42,7	36,0	56,3	41,7	2,0	–

<sup>a)</sup> mmol O<sub>2</sub>-Aufnahme pro 100 mmol Olefin; <sup>b)</sup> Olefinumsatz, bez. auf verbrauchtes Olefin; <sup>c)</sup> Produktsomme: mmol pro 100 mmol eingesetzten **1**; <sup>d)</sup> bez. auf die Summe der GC-erfaßten Produkte; <sup>e)</sup> Methyl naphthyl ketone; <sup>f)</sup> 2-Methyl-2-naphthyl-oxirane; der Formaldehyd wurde nicht quantitativ erfaßt; <sup>g)</sup> 2-Naphthyl-propan-1,2-diol; bestimmt nach LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion; <sup>h)</sup> 2-(1-Naphthyl)-allylalkohol; <sup>i)</sup> fett gedruckte Werte: Summe aus Epoxid und 2-(2-Naphthyl)-propionaldehyd; Werte in Klammern: Epoxid-Anteil (mol%), bez. auf die genannten Summen. <sup>k)</sup> [1]; Keton: Acetophenon; Epoxid: 2-Methyl-2-phenyl-oxiran; Diol: 2-Methyl-2-phenyl-propan-1,2-diol

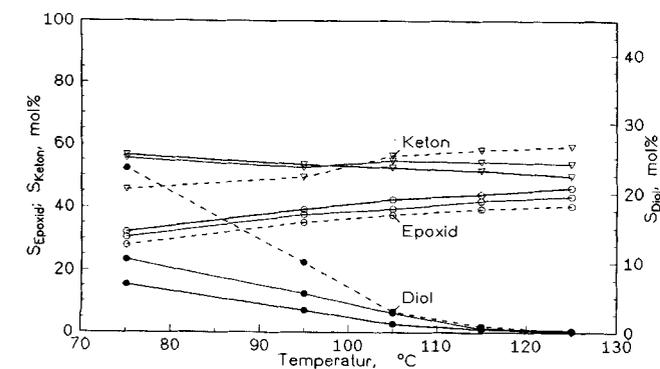
**Tab. 2** Differenz zwischen den Aktivierungsenergien für die Epoxidbildung und die Bildung von C=C-Spaltprodukten und oligomeren Peroxiden ( $\Delta E_{ak}$ ), relative Kettenfortpflanzungskonstanten ( $k_{pC=C}$ ) für die Oxidation von 1- bzw. 2-Isopropenyl naphthalinen (**1a** bzw. **1b**) bei 95 °C in Chlorbenzollösung und ihre Ionisierungspotentiale (IP<sub>1</sub>). Oxidationsgrad: 20 ± 1 mmol O<sub>2</sub> pro 100 mmol **1**.

Olefin	$\Delta E_{ak}$ (kJ/mol)	$k_{pC=C}$ <sup>d)</sup>	IP <sub>1</sub> (eV) <sup>e)</sup>
<b>1a</b>	13,9 ± 1,0 <sup>a)</sup>	4,01 ± 0,18	7,90 ± 0,01
<b>1b</b>	34,0 ± 2,6 <sup>b)</sup>	28,3 ± 1,7	7,88 ± 0,01
α-Methylstyrol	37,6 ± 1,0 <sup>c)</sup>	12,8 ± 0,53	8,52 ± 0,02

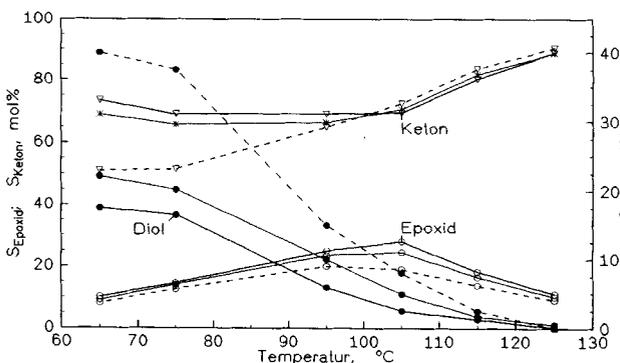
<sup>a)</sup> ermittelt im Temperaturbereich von 75–125 °C, siehe Abb. 1a; <sup>b)</sup> ermittelt im Temperaturbereich von 65–105 °C, siehe Abb. 1b; <sup>c)</sup> entnommen aus [2], <sup>d)</sup> bezogen auf die tert C-H-Bindung von Cumol. <sup>e)</sup> erstes vertikales Ionisierungspotential.

bei höheren Temperaturen zu 2-(2-Naphthyl)-propionaldehyd um, und dieser Aldehyd wird leicht weiter oxidiert, wobei das intermediär auftretende Acylradikal zum 1-(2-Naphthyl)-ethylradikal decarboxyliert. Dessen weitere Oxidation liefert Methyl-(2-naphthyl)-keton (**3b**). Unabhängige Versuche bestätigten, daß die thermische Umlagerung von **2b** oberhalb von 100 °C in Gegenwart von Sauerstoff mit quantitativer Ausbeute zu Keton **3b** führt. In Rohoxidaten von **1b** wurde 2-(2-Naphthyl)-propionaldehyd nachgewiesen, der mit LiAlH<sub>4</sub> zu 2-(2-Naphthyl)-propan-1-ol reduziert und quantitativ erfaßt wurde.

Die Selektivität der Bildung von Oxidationsprodukten in Chlorbenzol- und Cumollösung im Temperaturbereich von 65 bis 125 °C (Abb. 1) zeigt erhebliche Unterschiede im Anteil



a)



b)

**Abb. 1** Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Selektivität der Bildung von 2-Methyl-2-naphthyl-oxirane (Epoxid), Methyl-naphthylketonen (Keton) und oligomeren Peroxiden (2-Naphthyl-propan-1,2-diol entspricht Diol) bei der Oxidation von 1- (a) bzw. 2-Isopropenyl-naphthalinen (b) in Chlorbenzollösung, in Gegenwart von Cumol (RH) und Cumolhydroperoxid (ROOH). (Oxidationsgrad:  $20 \pm 1$  mol  $O_2$ /100 mol Olefin,  $\rho_{O_2} = 101$  kPa;  $[Olefin]_0$  1,5 mol/l;  $[RH]_0$  1,5 mol/l;  $[ROOH]_0$  0,5 mol/l).

— in Chlorbenzol;

..... in Gegenwart von RH;

--- in Gegenwart von RH und ROOH

der Methyl-naphthylketone und der Dirole (4). Führt man die Oxidation in Gegenwart von Cumolhydroperoxid aus, so ist die Selektivität der Diol-Bildung (entspricht Peroxidbildung) um 15-20% höher als in Cumollösung<sup>1)</sup>. Der Anstieg des Peroxid-Anteils unter diesen Reaktionsbedingungen hat wahrscheinlich die gleichen Ursachen wie im Fall der Oxidation von  $\alpha$ -Methylstyrolen [1, 5]. Durch Reaktion mit Sauerstoff werden aus  $\beta$ -PAR oligomere Peroxidverbindungen gebildet. Diese bleiben bei Temperaturen unter 80 °C stabil und liefern mit  $LiAlH_4$  2-Naphthyl-propan-1,2-diole, bei höheren Temperaturen zersetzen sie sich unter C-C-Spaltung zu Formaldehyd und Methyl-naphthylketonen (Schema 1).

## Reaktivität

Während sich **1b** mit merklicher Reaktionsgeschwindigkeit bereits bei 50 °C oxidieren läßt, reagiert **1a** erst oberhalb von 70 °C, wobei die mehrfache Zugabe eines Initiators (AIBN) erforderlich war; nach Initiatorverbrauch kam die  $O_2$ -Aufnahme zum Stillstand.

Die Reaktivität der **1** bei der Oxidation wurde durch Co-oxidation mit Cumol (Referenzkohlenwasserstoff) bestimmt [3] (Tab. 2). Der Parameter  $k_{pC=C}$  sagt aus, wieviel mal schneller als mit Cumol das Cumylperoxyradikal mit der C=C-Doppelbindung des jeweiligen Olefins reagiert. Die im Vergleich zu  $\alpha$ -Methylstyrol wesentlich höhere Reaktivität von **1b** beweist, daß die 2-Naphthylgruppe (10  $\pi$ -Elektronen) das intermediär gebildete  $\beta$ -PAR stärker stabilisiert als die Phenylgruppe (6  $\pi$ -Elektronen). Die der HOMO-Energie entsprechende Ionisierungsenergie von **1b** (Tab. 2) liegt um 0,6 eV (57 kJ/mol) tiefer als die von  $\alpha$ -Methylstyrol. Diese Ergebnisse entsprechen dem von Minisci entwickelten Konzept der Elektrophilie von Peroxyradikalen [7], demzufolge die Reaktionsgeschwindigkeit von Peroxyradikalen mit der olefinischen Doppelbindung von deren Ionisierungsenergie abhängig sein sollte.

**1a** wird trotz nahezu gleicher Ionisierungsenergie (Tab. 2) um sieben mal langsamer oxidiert als **1b**. Das aus **1a** gebildete  $\beta$ -Peroxyalkylradikal ist den aus *o*-substituierten  $\alpha$ -Methylstyrolen gebildeten Radikalen vergleichbar: die coplanare Einstellung des Arylrestes mit den Substituenten am radikalischen C-Atom ist sterisch behindert. Demzufolge ist die Bildung eines konjugierten Systems erschwert, und das  $\beta$ -PAR wird nur unwesentlich durch Mesomerie stabilisiert. In dem aus **1b** gebildeten  $\beta$ -PAR liegen der Naphthylrest und die Substituenten am radikalischen C-Atom fast planar, das Radikal ist deshalb stark durch Mesomerie stabilisiert.

Die erhaltenen Ergebnisse zur Reaktivität von **1a** und **1b** bei der Oxidation stehen im Einklang mit Angaben über die Oxidation von 1- bzw. 2-Isopropyl-naphthalin [8, 9], nach denen das  $\beta$ -Isomer auch wesentlich reaktiver ist als das  $\alpha$ -Isomer. Auch die Zusammensetzung der Oxidationsprodukte von **1a** und **1b** wird durch die diskutierte Mesomeriebehinderung im  $\beta$ -PAR des **1a** beeinflusst. Die Tatsache, daß das leicht oxidierbare **1b** geringere Epoxidausbeuten und höhere Ausbeuten an C-C-Spalt- und Peroxidprodukten liefert, läßt sich durch die verschiedenen Stabilitäten der intermediär gebildeten  $\beta$ -PAR erklären: je stärker mesomeriestabilisiert das bei der Addition von Peroxyradikalen an die C=C-Doppelbindung entstehende  $\beta$ -Peroxyalkylradikal ist, umso schwerer erfolgt der intramolekulare  $S_R2$ -Ringschluß zum Epoxid. Die Reaktion mit Sauerstoff, die keine wesentliche Aktivierungsenergie benötigt, bleibt nahezu unbeeinflusst.

Herrn Dipl. Chem. A. Flatow und Herrn Prof. Dr. R. Gleiter aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg danke ich für die Aufnahme und Auswertung der Pho-

<sup>1)</sup> Die nucleophile Reaktion von gebildeten Epoxiden mit Cumolhydroperoxid kann nicht für die nachfolgende Bildung von Peroxidverbindungen während der Oxidation verantwortlich gemacht werden. Durch Zugabe von Cumolhydroperoxid zu Oxidaten von IPN in PhCl-Lösung ( $c_{oEpoxid} = 0,20$  mol/l;  $c_{oROOH} = 0,4$  mol/l; 10h Erwärmung bei 50 °C;  $O_2$ -Ausschluß) und anschließender Reduktion mit  $LiAlH_4$  konnte keine Bildung von 2-Naphthyl-propan-1,2-diolen festgestellt werden.

toelektronenspektren, Herrn Prof. Dr. W. Pritzkow für wertvolle Diskussionen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

### Darstellung definierter Testsubstanzen

*2-(1-Naphthyl)-propan-2-ol* wurde durch Grignard-Synthese aus  $\alpha$ -Bromnaphthalin und Aceton hergestellt. *F.* 82,5–84 °C (*n*-Hexan) [10].

*2-(2-Naphthyl)-propan-2-ol* wurde durch Grignard-Synthese aus  $\beta$ -Bromnaphthalin und Aceton hergestellt. *F.* 63–64 °C (*n*-Hexan) [10]. 1- und 2-IPN wurden durch Dehydratisierung der entsprechenden tertiären Alkohole in siedendem Toluol in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure (TosOH) gewonnen. *1-Isopropenyl-naphthalin (1a)* *Kp.* 92 °C/3 Torr,  $n_D^{20} = 1,6088$  [11].

*2-Isopropenyl-naphthalin (1b)* *F.* 53 °C (*n*-Hexan) [12].

*2-Methyl-2-(1-naphthyl)-oxiran (2a)* wurde durch Epoxidierung von **1a** mit Perbenzoesäure in Chloroform bei 10 °C synthetisiert. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/Ethylacetat (10:1)  $R_f = 0,56$ ). Ausb. 70%. –  $C_{13}H_{12}O(184,24)$  Ber./Gef.: C 84,75/84,50; H 6,57/6,35. –  $^1H$ -NMR:  $\delta/ppm = 1,80$  (s, 3H,  $CH_3$ ), 2,97 und 3,15 (2xd,  $J = 5,1$  Hz, 1H, >  $CH_2$ ), 7,31–8,18 (m, 7H, arom.). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta/ppm = 24,3$  (q), 54,7 (t), 58,0 (s), 124,2 C-8, 124,4 C-2, 125,4 C-3, 125,7 C-6, 126,3 C-7, 128,1 C-4, 128,8 C-5, 131,6 C-9, 133,5 C-10, 137,8 C-1. – MS ( $m/z$ ): 184 (92,  $M^+$ ), 169 (33,  $M^+ - CH_3$ ), 154 (96), 153 (100,  $M^+ - CH_2O$ ), 152 (60), 141 (50), 128 (18), 127 (19).

*2-Methyl-2-(2-naphthyl)-oxiran (2b)* wurde durch Epoxidierung von **1b** mit Peroxybenzimidssäure *in situ* [13] gewonnen. Die Reinigung erfolgte durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Toluol/MeOH (10:1)  $R_f = 0,53$ ). Ausb. 52%. *F.* 76,5–78 °C (*n*-Hexan). –  $C_{13}H_{12}O(184,24)$  Ber./Gef.: C 84,75/84,51; H 6,57/6,39. –  $^1H$ -NMR:  $\delta/ppm = 1,77$  (s, 3H,  $CH_3$ ), 2,84 und 3,00 (2 d,  $J = 1,8$  Hz, 1H, >  $CH_2$ ), 7,30–7,81 (m, 7H, arom.). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta/ppm = 24,8$  (q), 57,0 (t), 70,0 (s), 130,1 C-1, 132,7 C-9, 133,1 C-10, 138,6 C-2; C-3 bis C-8 nicht zugeordnet: 123,1, 124,4, 125,9, 126,1, 127,5, 127,8. – MS ( $m/z$ ): 184 (37,  $M^+$ ), 156 (13), 155 (100), 154 (31,  $M^+ - CH_2O$ ), 141 (5), 128 (14), 127 (9), 115 (11).

### 2-Naphthyl-propan-1,2-diole

Zu einer kräftig gerührten Mischung aus 25 ml Aceton, 10 ml Wasser, 2,30 g  $NaHCO_3$  und 1,68 g (10 mmol) **1** werden bei 20 °C innerhalb von 2 h 15,3 g (25 mmol) Kaliummonopersulfat (Merck) ( $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ ) in 60 ml Wasser getropft, die Mischung wird noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über eine Glasfritte filtriert und mit Methylenchlorid extrahiert. Man trocknet die vereinigten Extrakte über  $Na_2CO_3$  und dampft das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird entweder aus *n*-Hexan umkristallisiert oder säulenchromatographisch gereinigt.

*2-(1-Naphthyl)-propan-1,2-diol (4a)*

Ausb. 85% (Kieselgel; Toluol/MeOH (10:1).  $R_f = 0,23$ ).

$C_{13}H_{14}O_2$  (202,25) Ber./Gef.: C 77,20/77,10; H 6,98/6,75. –  $^1H$ -NMR:  $\delta/ppm = 1,68$  (s, 3H,  $CH_3$ ), 2,35 (s, br., 1H, OH), 3,05 (s, br., 1H, OH), 3,70 und 4,14 (2 d,  $J = 10,9$  Hz, 1H, >  $CH_2$ ), 7,31–8,57 (m, 7H, arom.). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta/ppm = 26,1$  (q), 69,7 (t), 76,1 (s), 123,7 C-8, 124,8 C-2, 125,2 C-3, 125,4 C-6, 126,4 C-7, 128,9 C-4, 129,2 C-5, 130,9 C-9, 134,8 C-10, 139,6 C-1. MS ( $m/z$ ): 202 (10,  $M^+$ ), 184 (17,  $M^+ - OH$ ), 171 (29,  $M^+ - CH_2OH$ ), 155 (9), 141 (4), 127 (11), 115 (4), 43 (100).

*2-(2-Naphthyl)-propan-1,2-diol (4b)*

Ausb. 90%. *F.* 94–95 °C (*n*-Hexan) [10]. –  $^1H$ -NMR:  $\delta/ppm = 1,54$  (s, 3H,  $CH_3$ ), 2,54 (s, br., 1H, OH), 3,17 (s, br., 1H, OH), 3,62 und 3,81 (2 d,  $J = 11,3$  Hz, 1H, >  $CH_2$ ), 7,44–7,89 (m, 7H, arom.). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta/ppm = 25,9$  (q), 70,8 (t), 74,9 (s); C-3 bis C-8 nicht zugeordnet: 123,3, 123,9, 125,9, 126,0, 127,4, 129,4 C-1, 132,4 C-10, 133,1 C-9, 142,3 C-2. – MS ( $m/z$ ): 202 (21,  $M^+$ ), 184 (7), 172 (13), 171 (100,  $M^+ - CH_2OH$ ), 155 (20), 128 (12), 127 (10), 43 (57).

*2-(1-Naphthyl)-allylalkohol* wurde durch 10 h Erhitzen von 2 mmol **2a** in 20 ml Toluol in Gegenwart von 0,01 mmol Tos OH unter Rückflußkühlung erhalten. Dabei entstanden 35% des Zielproduktes und 60% 2-(1-Naphthyl)-propionaldehyd. Die Reinigung erfolgte durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Toluol/MeOH (10:1).  $R_f = 0,32$ ). –  $C_{13}H_{12}O(184,24)$  Ber./Gef.: C 84,75/84,50; H 6,57/6,40. –  $^1H$ -NMR:  $\delta/ppm = 4,45$  (s, 2H,  $CH_2$ ), 5,27 und 5,60 (2 d,  $J = 2,9$  Hz, 1H, =  $CH_2$ ), 5,70 (s, br., 1H, OH), 7,40–8,17 (m, 7H, arom.). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta/ppm = 66,7$  (t), 105,8 (t), 114,8 (s), 122,9 C-8, 125,2 C-2, 125,3 C-3, 125,9 C-6, 126,2 C-7, 127,1 C-5, 129,4 C-4, 132,0 C-10, 134,1 C-9, 141,3 C-1. – MS ( $m/z$ ): 184 (42,  $M^+$ ), 164 (24), 165 (40), 154 (24), 153 (100,  $M^+ - CH_2OH$ ), 152 (76), 141 (8), 128 (9), 127 (8), 63 (10).

*2-(2-Naphthyl)-propionaldehyd* wurde durch 2 h Erhitzen von 5 mmol **2b** in 20 ml Toluol in Gegenwart von 0,01 mmol Tos OH unter Rückflußkühlung und Schutzgas gewonnen. Die Reinigung erfolgte durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Toluol/MeOH (10 : 1).  $R_f = 0,38$ ). Ausb. 75%. *F.* 134 °C (*n*-Hexan) [14]. –  $^1H$ -NMR:  $\delta/ppm = 1,53$  (d,  $J = 6,9$  Hz, 3H,  $CH_3$ ), 3,78 (m, 1H, CH), 7,30–7,87 (m, 7H, arom.), 9,72 (d,  $J = 3,3$  Hz, 1H, CHO). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta/ppm = 14,5$  (q), 52,9 (d), 201,2 (s), 132,7 C-10, 133,7 C-9, 135,2 C-2; C-1 und C-3 bis C-8 nicht zugeordnet: 128,9, 127,6, 127,2, 126,2, 126,0.

*2-(2-Naphthyl)-propan-1-ol* wurde durch Reduktion von 2-(2-Naphthyl)-propionaldehyd mit  $LiAlH_4$  in Ether erhalten. *F.* 60 °C (*n*-Hexan) [10]. –  $^1H$ -NMR:  $\delta/ppm = 1,35$  (d,  $J = 6,9$  Hz, 3H,  $CH_3$ ), 3,08 (m, 1H, CH), 3,74 (d,  $J = 6,5$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 3,40 (s, br., 1H, OH), 7,30–7,85 (m, 7H, arom.). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta/ppm = 17,4$  (q), 42,4 (d), 68,4 (t), 132,2 C-2, 132,5 C-10, 133,4 C-9, 140,6 C-1; C-1 und C-3 bis C-8 nicht zugeordnet: 128,5, 127,9, 127,6, 125,8, 124,0, 123,8.

### Oxidationsversuche

Die Oxidationsversuche wurden in einer geschlossenen Apparatur ausgeführt: Ansatz 20 mmol; [Olefin] $_0$  1,5 mol/l. Die Reaktionen wurden nach einer definierten  $O_2$ -Aufnahme ( $10 \pm 1$ ,  $20 \pm 1$  bzw.  $50 \pm 2$  mmol  $O_2$  pro 100 mmol Olefin) abgebrochen und die Produktausbeuten nach Zugabe von

$\alpha$ -Methylnaphthalin (innerer Standard) direkt und nach  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion gaschromatographisch analysiert.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion sowie die Auswertung der Cooxidationsversuche wurden bereits beschrieben [3].

Bestimmung und Strukturklärung der Oxidationsprodukte erfolgten durch Gaschromatographie, GC/MS-Kupplung, säulenchromatographische Abtrennung und NMR-Spektroskopie.

### Gaschromatographie

Die anfallenden Oxidate sowie ihre  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktionsprodukte wurden mit einem GC-Gerät „Star 3400“ (Varian) analysiert (Tab. 3).

**Tab. 3** Bedingungen der GC-Analyse der Oxidationsprodukte aus 1- und 2-Isopropenyl-naphthalin (**1a** bzw. **1b**) und ihrer Reduktionsprodukte. 50 m Kapillarsäule: Cp - Sil 5 CB (Fa. Chrompack): ID = 0,32 mm; df = 1,2 mm. TP: 65–260 °C; Heizrate: 7 K/min; isotherm. Nachlauf: 15 min.  $T_{\text{Det}}$ : 275 °C;  $T_{\text{inj}}$ : 265 °C. FID. Trägergas: 2 ml/min  $\text{N}_2$ . ( $t_{\text{R}}$ -Retentionszeit (min);  $f_i$ -Flächenfaktor bezogen auf  $\alpha$ -Methylnaphthalin;  $t_{\text{R}}$ : 23,80 min).

Verbindung	<b>1a</b>		<b>1b</b>	
	$t_{\text{R}}$	$f_i$	$t_{\text{R}}$	$f_i$
2-Phenyl-propan-2-ol <sup>a)</sup>	17,70	1,05	17,70	1,05
Isopropenyl-naphthalin	26,50	1,10	28,55	1,08
Methylnaphthylketon	29,05	1,14	30,55	1,12
2-Methyl-2-naphthyl-oxiran	30,30	1,16	31,20	1,17
Methylnaphthylcarbinol	30,65	1,14	30,15	1,15
2-(2-Naphthyl)-propionaldehyd	–	–	31,90	1,19
2-(2-Naphthyl)-propan-1-ol	–	–	33,50	1,31
2-Naphthyl-propan-2-ol	31,55	1,24	31,50	1,27
2-(1-Naphthyl)-allylalkohol	32,20	1,30	–	–
2-Naphthyl-propan-1,2-diol	38,20	1,50	38,40	1,53

<sup>a)</sup> Reduktionsprodukt von Cumolhydroperoxid

### Spektroskopische Methoden

Die NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Gerät „Gemini 300“ (Varian) ( $^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz;  $^{13}\text{C}$ -NMR: 75 MHz) in  $\text{CDCl}_3$  gegen HMDS als inneren Standard aufgenommen. Die GC/MS-Untersuchungen von Oxidationsprodukten wurden mit einem GC/MS-Gerät „Star 3400“+“Saturn II“ (Varian) ausgeführt: EI (70 eV), (25 m Kapillarsäule Cp-Sil 43CB). Die Photoelektronenspektren der Olefine wurden mit einem PE-Spektrometer: PS-18 (Perkin-Elmer) aufgenommen.

### Literatur

- [1] W. Suprun, J. Prakt. Chem. **338** (1996) 231
- [2] K. W. Doak, M. A. Deahl, I. H. Christmas, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. **1** (1960) 151; D. Engel, R. C. Schulz, Makromol. Chem., **180** (1979) 2987; A. Akimoto, D. Engel, R. C. Schulz, Makromol. Chem., Rapid Commun. **2** (1981) 673; K. Neubecker, K. E. Müller, R. C. Schulz, Makromol. Chem., Rapid Commun. **5** (1984) 145; T. Rhein, R. C. Schulz, Makromol. Chem. **186** (1985) 2301
- [3] W. Suprun, K. Blau, K. Reinker, J. Prakt. Chem. **337** (1995) 496
- [4] G. H. Twigg, Chem. Eng. Sci., special Suppl. **3** (1954) 5; A. A. Miller, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc. **72** (1956) 1017; F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc. **80** (1958) 2465; W. Pritzkow, Wiss. Z. Techn. Hochschule Leuna-Merseburg **29** (1987) 25 und dort zitierte Literatur
- [5] W. Ya. Suprun, F. Vogt, J. Prakt. Chem. **337** (1995) 601
- [6] D. C. Nonhebel, J. C. Walton: Free-radical Chemistry. University Press, Cambridge 1974, S. 405
- [7] F. Minisci, Forsch. Chem. Forsch. **62** (1976) 1
- [8] A. Heinze, G. Lauterbach, W. Pritzkow, V. Voerckel, W. Schmidt-Renner, J. Prakt. Chem. **329** (1987) 434
- [9] M. I. Farberov, A. V. Bondarenko, V. M. Obukhov, G. I. Karakulieva, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **179** (1968) 1359; M. I. Farberov, A. V. Bondarenko, G. N. Schustovskaya, ebenda **187** (1969) 831
- [10] T. Matsumoto, Y. Takeda, E. Iwata, M. Sakamoto, T. Ishiba, Chem. Pharm. Bull. **42** (1994) 1191
- [11] S. I. Sergievskaya, T. S. Safonova, Zh. Obshch. Khim. **26** (1956) 3479
- [12] M. J. S. Dewar, R. J. Sampson, J. Chem. Soc. **1957**, 2952
- [13] C. H. Gagnieu, A. V. Grouiller, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. **1982**, 1009
- [14] G. Parrinello, J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc. **109** (1987) 7122

Korrespondenzanschrift:

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