

Reaktivität und Selektivität bei der Oxidation von Styrolderivaten. V [1]

Untersuchungen zur Oxidation von α -substituierten Styrolen

W. Ya. Suprun*

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

Eingegangen am 10. Juli bzw. 15. Oktober 1998

Herrn Prof. Dr. W. Pritzkow zum 70. Geburtstag gewidmet

Keywords: Autoxidation, Styrenes, Epoxidations, Kinetics, Ionization potentials**Reactivity and Selectivity in the Oxidation of Styrene Derivatives. V. Studies on the Oxidation of α -Substituted Styrenes**

Abstract. The liquid phase oxidation of α -phenyl-**1a**, α -trimethylsilyloxy **1b**, α -cyclopropyl-**1c**, α -trifluoromethyl-**1d** styrene, and styrene **1e** with oxygen in chlorobenzene and cumene solution in the temperature range 55–125 °C was investigated. The product yields were determined gaschro-

matographically. The epoxide selectivity increases up to 90 °C with increasing temperature. The epoxides of **1a** and **1c** rearrange at higher temperatures, therefore their yield decreases. The relative chain propagation constants (k_p C=C) were determined by competitive oxidations of cumene.

In den ersten vier Publikationen dieser Reihe wurden Ergebnisse der Oxidation von α -substituierten (Br, Cl, *t*-Bu) Styrolen [2], von kernsubstituierten α -Methylstyrolen [3], von α,β,β -Trimethylstyrol [1] sowie von α - und β -Isopropenyl-naphthalin [4] beschrieben. Die Reaktivität dieser Styrolerivate beim Angriff von Peroxyradikalen an der C=C-Doppelbindung hängt sowohl von den elektronischen als auch von den sterischen Eigenschaften der jeweiligen Substituenten ab. Bei kernsubstituierten α -Methyl- und β,β -Dimethylstyrolen existieren LFE-Beziehungen zwischen der Reaktivität der C=C-Doppelbindung und ihrem Ionisierungspotential. Auch die Selektivität der Produktbildung wird durch Substituenten beeinflusst. Je stabiler das intermediäre β -Peroxyalkylradikal (β -PAR) ist, desto niedriger ist die Selektivität der Epoxidbildung.

In dieser Arbeit wird über die Oxidation von 1,1-Diphenylethylen **1a**, α -Trimethylsilyloxy-**1b**, α -Cyclopropyl-**1c** und α -Trifluormethylstyrol **1d** sowie von Styrol **1e** berichtet. Dabei interessieren die Einflüsse der α -ständigen Substituenten auf das Reaktionsverhalten der C=C-Doppelbindung und auf die Bildung der Oxidationsprodukte. Bei der Oxidation von α -Cyclopropylstyrol **1c** soll festgestellt werden, ob eine Öffnung des Dreiringes oder ein oxidativer Angriff an einer C-H-Bindung des Cyclopropylrestes auftritt [5].

Die mehrfach beschriebene [6–8] Autoxidation des Styrols wurde zum Vergleich der Substituenteneinflüsse einbezogen.

Bei der Autoxidation von 1,1-Diphenylethylen erhielt H. Staudinger Olefin-Sauerstoff-Mischpolymere und de-

ren Zerfallsprodukte [9]. J. A. Howard [10] stellte fest, daß 1,1-Diphenylethylen leichter oxidierbar ist als α - und β -Methylstyrol. Er machte aber keine Angaben über die Oxidationsprodukte.

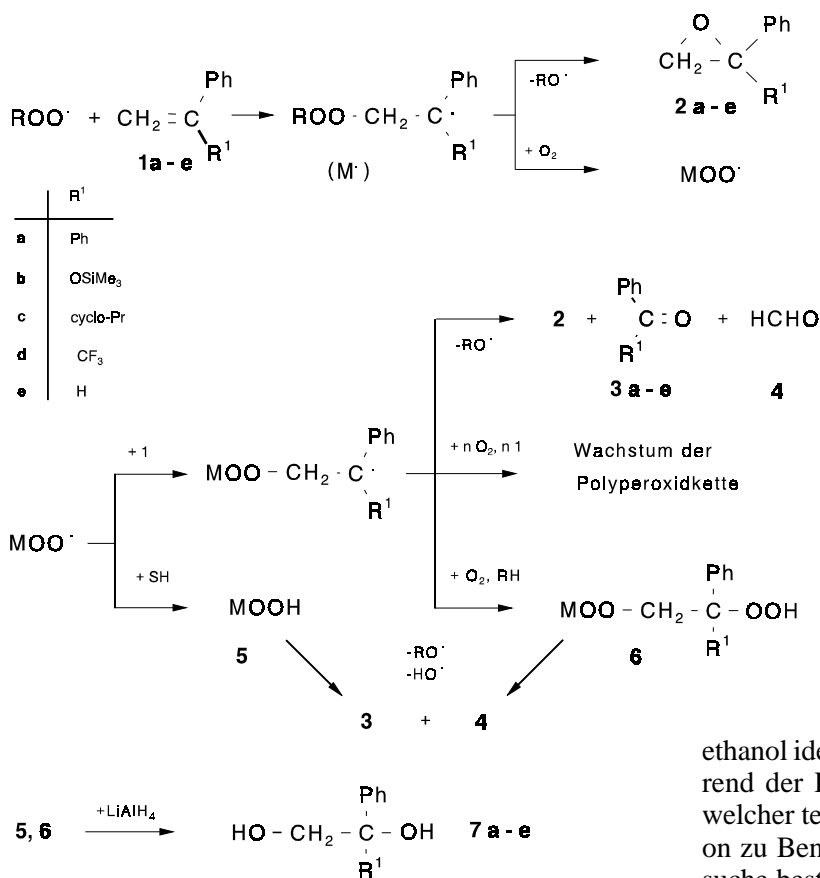
Bei der mit Ni(II)-Komplexen katalysierten Cooxidation von α -Trimethylsilyloxy-styrol und Isobutyraldehyd wurden Umlagerungsprodukte des entsprechenden Epoxids erhalten [11]. Die Autoxidation von **1c** und **1d** wird in der Literatur nicht beschrieben.

Oxidationsprodukte

Bei der Autoxidation der Styrolerivate **1** ist mit einer Allyloxidation nicht zu rechnen. Deshalb kann man erwarten, daß die kettenfortpflanzenden Peroxyradikale nur die Doppelbindung angreifen und dabei Epoxide (**2**), C=C-Spaltprodukte (**3**, **4**) und Peroxidverbindungen (**5**, **6**) entstehen (Schema 1).

1,1-Diphenylethylen

Wie schon Staudinger feststellte, reagiert **1a** mit Sauerstoff unter Bildung von Benzophenon, Formaldehyd und "Sauerstoff-Olefin-Mischpolymeren" [9]. Wir fanden bei der Oxidation von **1a** außerdem 2,2-Diphenyloxiran **2a**. Als Folgeprodukt der Peroxidverbindungen wurde nach der Behandlung des Oxidats mit Lithiumalanat 1,1-Diphenylethylenglykol **7a** erfaßt. Abb. 1 zeigt, daß mit Erhöhung der Reaktionstemperatur die Selektivität der Epoxidbildung bei 90–100 °C einen Maximalwert erreicht. Im Rohoxidat wurden Diphenylacetaldehyd und nach LiAlH₄-Reduktion 2,2-Diphenyl-



Schema 1 Bildung von Produkten des oxidativen Angriffs an der C=C-Doppelbindung während der Autoxidation von α -substituierten Styrolen

ethanol identifiziert. Das spricht dafür, daß sich **2a** während der Reaktion zu Diphenylacetaldehyd umlagert, welcher teilweise unter Decarbonylierung und Oxidation zu Benzophenon abgebaut wird. Unabhängige Versuche bestätigten, daß die thermische Umlagerung von **2a** oberhalb von 90 °C in Gegenwart von Sauerstoff zu Benzophenon führt. Damit wird verständlich, weshalb Staudinger, der die Oxidation bei 50 bis 60 °C bis zu 90% Olefinumsätzen führte, kein Epoxid fand.

α -Trimethylsiloxystyrol

Die Autoxidation von **1b** liefert 1-Phenyl-2-trimethylsiloxy-ethanon sowie als Produkte der oxidativen C=C-Spaltung Benzoesäuretrimethylsilylester und Formaldehyd. Das 1-Phenyl-2-trimethylsiloxy-ethanon ist ein Produkt der anomalen Umlagerung von Epoxid **2b**. Nach [12] lagert sich **2b** schon bei Raumtemperatur rasch zu 1-Phenyl-2-trimethylsiloxy-ethanon um ¹⁾. Die während der Oxidation gebildeten Peroxidverbindungen **5** und **6** liefern bei der Reduktion mit Lithiumalanat Phenylglykol. Benzoesäuretrimethylsilylester und 1-Phenyl-2-trimethylsiloxy-ethanon werden dabei in Benzylalkohol bzw. 1-Phenyl-2-trimethylsiloxy-ethanol überführt. Unabhängige Versuche mit Testsubstanzen bestätigen diese Umwandlungen.

α -Cyclopropylstyrol

Als Oxidationsprodukte von **1c** wurden Phenylcyclopropylketon, Formaldehyd, 2-Cyclopropyl-2-phenyl-

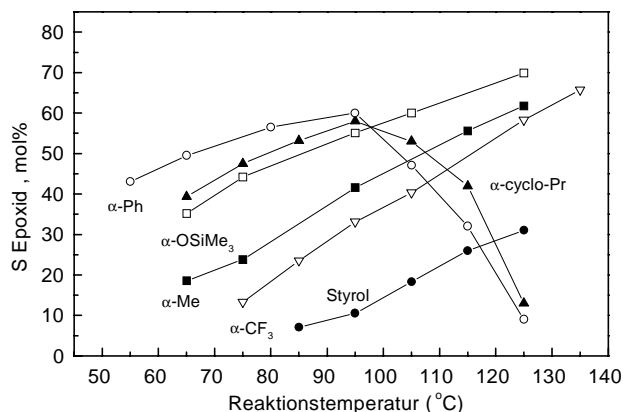


Abb. 1 Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Selektivität der Bildung von Epoxiden bei der Oxidation von α -substituierten Styrolen in PhCl-Lösung. ([Olefin]₀: 1,5 mol/l; Sauerstoff-Aufnahme: 21±1 mol O₂ pro 100 mol Olefin; pO₂: 101 kPa)

¹⁾ Die Herstellung von Epoxid **2b** durch Epoxidierung von **1b** mit Dimethyldioxiran-Lösung ist nach [14] denkbar. In dieser Arbeit wurde auf diese Synthese verzichtet, da wegen relativ hoher Reaktionstemperaturen dieses Epoxid im Oxidat nicht unverändert bleiben kann.

oxiran und Peroxidverbindungen (nach LiAlH_4 -Reduktion 1-Cyclopropyl-1-phenyl-ethan-1,2-diol) identifiziert. Analog zu **1a** beobachtet man einen anomalen Verlauf der Epoxid-Selektivität (S_{Ep}) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Auch hier ist eine Umlagerung des gebildeten 2-Cyclopropyl-2-phenyl-oxirans bei erhöhten Temperaturen zu Cyclopropyl-phenyl-acetaldehyd und dessen weiterer oxidativer Abbau zu **3a** entscheidend (Schema 2).

Bei 120 °C tritt bei der radikalischen Polymerisation von *p*-substituierten α -Cyclopropylstyrolen eine Öffnung des Dreiringes auf [5]. Der C_3 -Ring blieb bei der Autoxidation (65 bis 125 °C) erhalten. Offenbar reagiert das intermediär gebildete β -PAR extrem schnell mit Sauerstoff, so daß es nicht zur Öffnung des Cyclopropylringes kommt. Das radikalische Zwischenprodukt bei der Polymerisation von α -Cyclopropylstyrol hat eine wesentlich längere Lebensdauer und reagiert, wie für α -Cyclopropylalkylradikale typisch, unter Öffnung des Cyclopropylringes.

Ein Angriff von Peroxyradikalen an der tertiären C-H-Bindung des Cyclopropylringes konnte nicht nachgewiesen werden. Das steht im Einklang mit den Ergebnissen der Oxidation von Phenylcycloalkanen, in der sich Phenylcyclopropan als sehr schwer oxidierbar erwies [13].

α -Trifluormethylstyrol

1d ist eine schwer oxidierbare Verbindung; so konnte bei 75 °C eine Aufnahme von 20 mmol O_2 pro 100 mmol Olefin erst nach 22 h und viermaliger Zugabe von AIBN (jeweils 10 mmol/l alle 4 h) erreicht werden. Als Reak-

tionsprodukte wurden 1,1,1-Trifluoracetophenon (**3d**) und Formaldehyd (C=C-Spaltprodukte) sowie 2-(Trifluormethyl)-2-phenyl-oxiran (**2d**) identifiziert. Die Behandlung des Oxidates mit LiAlH_4 führt zur Reduktion von **3d** zu Phenyl-trifluor-methylcarbinol und von **2d** zu 2-Phenyl-2-trifluormethyl-ethanol. Die Peroxidverbindungen wurden in 1-Phenyl-1-(trifluormethyl)-ethan-1,2-diol überführt (**7d**).

Styrol

1e liefert bei der Oxidation in PhCl-Lösung bei 90–100 °C vorwiegend (85–90 Mol%) die Produkte der oxidativen C=C-Spaltung (Benzaldehyd und Formaldehyd) und 10–13 Mol% 1-Phenyl-oxiran; dies stimmt mit den Angaben in [8] überein.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Epoxidselektivitäten (S_{Ep}) im Bereich von 65–125 °C wurden die Differenzen zwischen den Aktivierungsenergien (ΔE_A) für die konkurrierenden Reaktionen berechnet²⁾. Wie bei anderen Styrolderivaten steigt die Epoxid-Selektivität mit steigender Temperatur; erwartungsgemäß ist also die Aktivierungsenergie der intramolekularen $\text{S}_{\text{R}2}$ Reaktion zum Epoxid größer als die der O_2 -Addition an β -Peroxyalkylradikale (Bildung von C=C-Spaltprodukten und Peroxidverbindungen).

Ein Vergleich der Selektivitäten der Epoxidbildung für **1a–e** im Temperaturintervall von 65–125 °C ist erschwert, weil die ΔE_A -Werte unterschiedlich sind. Im Bereich 65–90 °C steigt die Epoxid-Selektivität α -substituierter Styrole in der Reihe (Tab. 1):



Tab. 1 Selektivität der Bildung von Ketonen (C=C-Spaltprodukt), Diolen und Epoxiden bei der Oxidation von α -substituierten Styrolen in PhCl-Lösung (jeweils oberer Wert) und in Cumol-Lösung in Gegenwart von Cumolhydroperoxid ($[\text{ROOH}]_0 = 0,5 \text{ mol/l}$) (jeweils unterer Wert) 95 °C sowie Differenz zwischen den Aktivierungsenergien (ΔE_A) für die Epoxidbildung und die Bildung von C=C-Spaltprodukten bzw. oligomeren Peroxiden.

Ansatz: 20 mmol; $[\text{Olefin}]_0 = 1,5 \text{ mol/l}$; Sauerstoff-Aufnahme: $21 \pm 1 \text{ mmol O}_2$ pro 100 mol Olefin **1**

R in 1	t_{R} (h)	$U^a)$ (mol%)	Selektivität (mol%)			ΔE_A (kJ/mol)
			Keton	Diol ^{d)}	Epoxid	
a Ph	4,0	30,7	37,0	2,9	60,1	17 ± 2
	3,5	41,5	40,6	10,8	48,5	
b OSiMe ₃	5,9	35,0	43,4 ^{b)}	1,5	55,1 ^{e)}	27 ± 1
	5,0	42,0	45,6 ^{b)}	6,3	48,0 ^{e)}	
c cyclo-Pr	6,6	28,5	37,4	4,5	58,0	26 ± 2
	5,8	37,5	30,9	16,5	52,5	
d CF ₃	22	31,4	66,3	0,5	33,1	48 ± 3
	20	40,9	41,2	28,7	30,0	
e H	8,8	24,2	79,4 ^{e)}	10,5	10,5	57 ± 4
	7,2	33,0	67,0 ^{e)}	23,7	9,0	
Me ^{f)}	7,4	27,3	56,3	2,0	41,1	38 ± 2
	6,2	36,3	53,9	8,0	37,4	

^{a)} Olefinumsatz; ^{b)} Benzaldehyd; ^{c)} Benzoessäuretrimethylsilylester; ^{d)} Bestimmung erfolgte nach LiAlH_4 -Reduktion.

^{e)} 1-Phenyl-2-trimethylsilyloxy-ethanon; ^{f)} *a*-Methylstyrol [3]

²⁾ Wegen der Umlagerung der Epoxide **2a** und **2c** wurde die Arrhenius-Auswertung bei der Oxidation von **1a** und **1c** nur im Bereich von 55 bis 95 °C durchgeführt.

Die ΔE_A -Werte steigen in umgekehrter Reihenfolge. Für **1e** liegt der S_{Ep} -Wert niedriger als für α -Methylstyrol. Da aber ΔE_A für **1e** um etwa 20 kJ/mol höher ist als für α -Methylstyrol, steigt S_{Ep} wesentlich schneller und erreicht bei 125–135 °C 63–67%.

Für die radikalische Epoxidbildung soll nach Nonhebel [15] die Ausbeute umso geringer sein, je stabiler das intermediär gebildete β -PAR ist. Eine Stabilisierung des β -PAR erhöht die Aktivierungsenergie für die intramolekulare S_{R2} -Reaktion zum Epoxid, während die der O_2 -Addition unverändert ($\Delta E_A \sim 0$) bleibt. Überraschenderweise sind für die Styrole **1a** und **1b** (hier sollten die entsprechenden β -PAR besonders stabilisiert sein), die ΔE_A -Werte besonders niedrig und die Epoxidisaußen besonders hoch. Dagegen zeichnen sich die Oxidationen der Styrole **1e** und **1d** durch besonders große ΔE_A - bzw. besonders niedrige S_{Ep} -Werte aus.

Es ist zu erwarten, daß für die intramolekulare S_{R2} -Reaktion außer der Radikalstabilität auch die Konformation der β -PAR im Übergangszustand eine große Bedeutung hat. Zwei Ph-Gruppen oder eine Ph- und eine OSiMe₃-Gruppe am C-Radikal erschweren offenbar die Rotation um die aus der Doppelbindung entstandene C–C-Bindung der β -PAR, und damit bleibt die für den Epoxidringschluß notwendige Konformation erhalten. Im Fall von Styrol ist das β -PAR sicher weniger stabil als im Fall von **1a**. Offensichtlich spielt hier für die niedrige Epoxid-Selektivität (S_{Ep}) die relativ unbehinderte intramolekulare Rotation um die C–C-Bindung eine wesentliche Rolle. Die für die S_{R2} -Reaktion zum Epoxid günstige Konformation, welche unmittelbar nach der Addition des Peroxyradikals an die C=C-Doppelbindung vorhanden ist, wird durch Drehung um die neugebildete C–C-Einfachbindung schnell verändert.

An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß die Ausbeuten der Oxidationsprodukte nicht nur durch die Struktur der Ausgangsolefine und die Reaktionstemperatur bestimmt werden. Die Umsetzung von intermediär gebildeten β -Peroxyalkyl- und β -Peroxyalkylperoxy-Radikalen in konkurrierenden Reaktionen kann auch durch die Reaktanden-Konzentration [7, 8] und die Anwesenheit von Substanzen mit reaktionsfähigen C–H-Bindungen beeinflusst werden (Tab.1).

Am Beispiel der C=C-Spaltprodukte und der Peroxidverbindungen wurde die Abhängigkeit der Selektivität von der Reaktionstemperatur in Cumol-Lösung in Gegenwart von Cumolhydroperoxid untersucht. Die Bedingungen wurden so ausgewählt, daß die Bildung von oligomeren Peroxidverbindungen begünstigt wird [16]. Wie bei der Oxidation anderer Styrole [1–4], nimmt der Anteil an Peroxidverbindungen (Diolen) mit steigender Temperatur ab, und oberhalb von 115 °C findet man in LiAlH₄-reduzierten Oxidaten keine Dirole. Die relativen Ausbeuten an C=C-Spaltprodukten und Peroxidverbindungen werden durch die Stabilität der letzteren bestimmt.

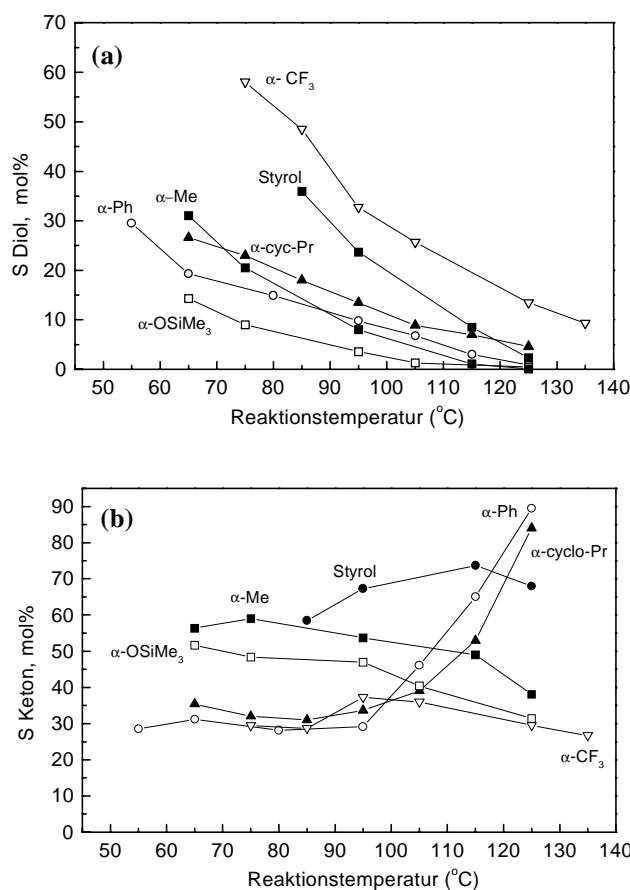


Abb. 2 Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Selektivität der Bildung von Diolen (oligomeren Peroxiden) (a) und Ketonen (C=C-Spaltprodukten) (b) bei der Oxidation von α -substituierten Styrolen in Cumol-Lösung in Gegenwart von Cumolhydroperoxid: $[ROOH]_0$: 0,5 mol/l. Andere Bedingungen siehe Abb. 1.

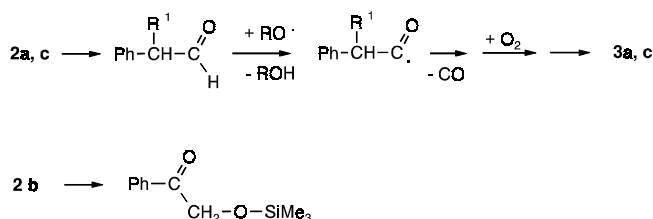
Bei niedrigen Temperaturen (unter 80 °C) bleiben die Peroxide **5** und **6** stabil und liefern bei der LiAlH₄-Reduktion Dirole, während sie sich bei höheren Temperaturen unter C–C-Spaltung zu den Carbonylverbindungen **3** und **4** zersetzen (Abb.2a).

Im Temperaturbereich um 90 °C beobachtet man für **2a**, **3a** und **2c**, **3c** einen Knick der die Abhängigkeit zwischen S_{Ep} bzw. S_{Keton} und Temperatur darstellenden Kurven (Abb. 1, 2b). Das weist auf die Umlagerung der Epoxide **2a** und **2c** zu Diphenyl- bzw. Cyclopropylphenylacetaldehyd und deren weitere Oxidation zu **3a** und **3c** hin. Die größte Diol-Selektivität (S_{Diols}) wurde bei der Oxidation von **1d** beobachtet.

Da auch die Ausbeuten an ω -Trifluoracetophenon niedrig liegen, sind wahrscheinlich die α -CF₃-substituierten Peroxide **5**, **6** besonders stabil.

Reaktivität

Während sich **1a** mit merklicher Reaktionsgeschwindigkeit bereits bei 55 °C oxidieren läßt, reagiert **1d** erst



Schema 2 Folgeprodukte der Umlagerung von Epoxiden **2a**, **c** während der Oxidation von **1a**, **c**

oberhalb von 70 °C. Eine Sauerstoffaufnahme von 20 mmol O₂ pro 100 mmol Olefin wurde bei 75 °C nur bei mehrfacher Zugabe von AIBN erreicht (nach Initiatorverbrauch kam die O₂-Aufnahme zum Stillstand).

Die Reaktivität der C=C-Doppelbindungen gegenüber Peroxyradikalen wurde durch Cooxidation der Olefine und Cumol (Referenzkohlenwasserstoff) bestimmt [2]. Alle Styrolerivate liefern unabhängig von den Anfangsverhältnissen Olefin : Cumol (Bereich 0,3 bis 3,0) konsistente relative Kettenfortpflanzungskonstanten ($k_pC=C$). Der Parameter $k_pC=C$ sagt aus, wieviel mal

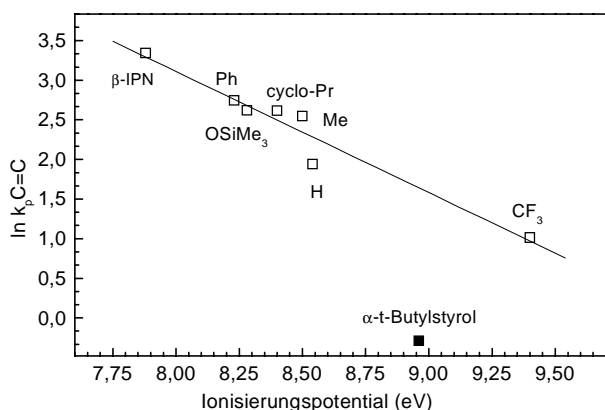


Abb. 3 Lineare-Freie-Energie-Beziehung für die Oxidation von α -substituierten Styrolen: $\ln k_pC=C = (15,3 \pm 1,4) - (1,53 \pm 0,2) \cdot IP$; $r = 0,976$; $k_pC=C$: relative RG-Konstante für den Angriff von Peroxyradikalen an der C=C-Bindung (bei 95 °C, bezogen auf die tertiäre C-H-Bindung von Cumol); IP: erstes vertikales Ionisierungspotential der Styrolerivate (α -t-Butylstyrol wurde nicht in die Auswertung einbezogen; β -IPN: β -Isopropenyl-naphthalin; IP: 7,88 eV [4])

schneller als die Kette fortplanzende Peroxyradikal mit der C=C-Doppelbindung des jeweiligen Olefins als mit Cumol reagiert.

Zwischen $\ln k_pC=C$ und der Ionisierungsenergie von **1a–e** besteht eine lineare Freie-Energie-Beziehung (Abb. 3). Das bestätigt die Elektrophilie von Peroxyradikalen [17].

Die im Vergleich zu α -Methylstyrol wesentlich höhere Reaktivität von **1a** beweist, daß die zwei Ph-Gruppen das intermediär gebildete β -PAR stärker stabilisie-

ren als eine Ph-Gruppe. Die im Vergleich zum 2-Isopropenyl-naphthalin geringere Reaktivität von **1a** spricht dafür, daß das konjugierte System der β -Naphthyl-Gruppe β -PAR stärker stabilisiert als zwei α -Ph-Gruppen. Das der HOMO-Energie entsprechende Ionisierungspotential von **1a** liegt um 0,35 eV (33 kJ/mol) höher als das von β -Isopropenyl-naphthalin [4].

Der $k_pC=C$ -Wert des α -OSiMe₃-substituierten Styrols ist nur um etwa 8% größer als der des α -Methylstyrols. Offenbar ist wegen der vorhandenen Wechselwirkung zwischen den freien d-Orbitalen am Si-Atom und den p-Elektronen des Sauerstoffes die Elektronendonatoreigenschaft der OSiMe₃-Gruppe weniger ausgeprägt als die der MeO-Gruppe.

Im Vergleich zu α -Methylstyrol wird **1d** um 4,5 mal langsamer oxidiert, dieser Befund korreliert mit den Ionisierungspotentialen. Die CF₃-Gruppe setzt wegen ihres starken -I-Effektes die HOMO-Energie des Olefins herab und erschwert den Angriff des elektrophilen Peroxyradikals an der C=C-Doppelbindung.

Der +I-Effekt der Cyclopropyl-Gruppe ist offenbar etwas größer als der der Me-Gruppe. Die relative Oxidierbarkeit von **1c** ist um etwa 10–15% größer als die von α -Methylstyrol. Dies spiegelt sich auch in den Ionisierungspotentialen wider (IP (eV): **1a** 8,23; **1b** 8,29; **1c** 8,40; **1d** 9,40; **1e** 8,54; α -Methylstyrol 8,50).

Die Reaktivität von α -t-Butylstyrol fällt aus dieser Reihe heraus (IP 8,96 eV; $k_pC=C$: 0,75 [2]). Das deutet auf einen starken sterischen Effekt der t-Bu-Gruppe hin. Schon im Ausgangszustand ist eine coplanare Anordnung der C=C-Doppelbindung und der Phenylgruppe nicht möglich [18]. Auch in dem entsprechenden β -PAR ist die coplanare Anordnung der Substituenten um das sp²-hybridisierte radikalische C-Atom unmöglich.

Herrn Dipl. Chem. A. Flatow und Herrn Prof. Dr. R Gleiter aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg sei für die Aufnahme der PES-Spektren, Herrn Prof. Dr. W. Pritzkow für wertvolle Diskussionen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit gedankt.

Beschreibung der Versuche

Darstellung definierter Testsubstanzen

2,2-Diphenyl-oxiran (**2a**)

Wurde durch Epoxidierung von **1a** mit Peroxybenzimidssäure [19] gewonnen. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Toluol/MeOH (10:1)); Ausb. 65%; Fp. 54 °C (n-Hexan) [19].

1,2-Diole (**7a**, **7c**)

Wurden durch Epoxidierung der entsprechenden Olefine mit Dimethyldioxiran synthetisiert [3]. Die intermediär gebildeten Epoxide (**2a**, **2c**) hydrolysierten unter den Reaktionsbedingungen (pH-Wert 8,0–8,5) zu 1,2-Diolen.

1,1-Diphenyl-ethan-1,2-diol (7a)

Ausb. 75%; *Fp.* 120–122 °C (*n*-Heptan) [21].

1-Phenyl-2-trimethylsiloxy-ethanon

Wurde durch Epoxidierung von **1b** mit *m*-Chlorperbenzoesäure nach [27] gewonnen. Ausb. 92%; *Kp.* 73–74 °C/2 Torr [12].

Benzoessäuretrimethylsilylester (3b)

Wurde durch Umsetzung von Silberbenzoat mit Trimethylsilylchlorid erhalten [22]. Ausb. 80%; *Kp.* 65 °C/2Torr.

 α -Cyclopropylstyrol (1c)

Wurde durch Dehydratisierung von 1-Cyclopropyl-1-phenylethanol in siedendem Toluol in Gegenwart von KHSO_4 gewonnen. Aus 70 g (0,43 mol) Alkohol erhält man 48 g Olefin. Ausb. 78%; *Kp.* 79 °C/6 Torr; n_D^{20} : 1,5499 [23].

1-Cyclopropyl-1-phenylethanol

Wurde durch Grignard-Synthese aus Brombenzol und Cyclopropylmethylketon hergestellt. Ausb. 85%; *Kp.* 68°C/1Torr; n_D^{20} : 1,5353 [23].

2-Cyclopropyl-2-phenyl-oxiran (2c)

Wurde durch Epoxidierung von **1c** mit Dimethyl-dioxiran in Acetonlösung nach [14] gewonnen. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel/ CH_2Cl_2). Aus 0,288 g (2 mmol) Olefin erhält man 0,27 g Oxiran. Ausb. 85%.

1-Cyclopropyl-1-phenyl-ethan-1,2-diol (7c)

Ausb. 90%; *Fp.* 50–52 °C (*n*-Hexan) [23].

Cyclopropyl-phenylacetaldehyd

Wurde durch 15 h Erwärmung von 0,32g (2 mmol) **2c** in 30 ml Benzol in Gegenwart von 0,01% TsOH unter Rückflußkühlung und Schutzgas gewonnen. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Toluol/MeOH (10 : 1)). Ausb. 84%. [24]

2-Cyclopropyl-2-phenylethanol

Wurde durch Reduktion von 2-Cyclopropyl-phenylacetaldehyd mit LiAlH_4 in Ether erhalten. Ausb. 95% [25].

1,1,1-Trifluormethyl-2-phenyl-propan-2-ol

wurde durch Grignard-Synthese aus Brombenzol und Trifluoraceton hergestellt. *Kp.* 92 °C/20 Torr; n_D^{20} : 1,4657 [26].

3,3,3-Trifluor-2-phenyl-propen (1d)

wurde durch Dehydratisierung von 1,1,1-Trifluormethyl-2-phenyl-propan-2-ol in Gegenwart von P_2O_5 gewonnen. Aus 95 g (0,50 mol) Alkohol erhält man 60 g Olefin. Ausb. 70%; *Kp.* 148–149 °C/760 Torr; n_D^{20} : 1,4605 [26].

2-Trifluormethyl-2-phenyl-ethan-1,2-diol (7d)

wurde durch Umsetzung von **1d** mit Perameisensäure und anschließende Hydrolyse der Monoformiate synthetisiert [27]. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan CH_2Cl_2 10 : 1). Ausb. 84% [28].

2-Trifluormethyl-2-phenyl-oxiran (2d)

wurde durch Epoxidierung von 1,03 g (6 mmol) **1d** in CH_2Cl_2 mit *m*-Chlorperbenzoesäure [27] (sechsmalige Zugabe von jeweils 1,5 mmol *m*-CPBS innerhalb von 36 h bei 20 °C)

gewonnen. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel/*n*-Hexan: CH_2Cl_2 (10:1)). Ausb. 85%. $^1\text{H-NMR}$: δ/ppm = 2,87 und 3,35 (2d, J = 5,1 Hz; 2H, $\text{CH}_2<$), 7,33–7,50 (m, 5H, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$: δ/ppm = 50,8 (t), 57,9 (q, $^2J_{\text{C-F}}$ = 37 Hz), 127,1 (q, $^1J_{\text{C-F}}$ = 276 Hz), 139,5 (s), 129,5 (d), 128,5 (d), 127,6 (d). $^{19}\text{F-NMR}$: δ/ppm = – 78,1. – MS: m/z = 188 (36, M+), 167(16), 158(21), 138(15), 119(18), 91(100), 89(19), 77(12), 63(14), 51(17).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{F}_3\text{O}$ Ber.: C 57,45 H 3,75 F 30,29
(188,15) Gef.: C 57,35 H 3,69 F 30,00.

Oxidationsversuche

Die Oxidation der Styrolerivate **1** wurde in einer geschlossenen Apparatur durchgeführt. (Normaldruck; reiner Sauerstoff; PhCl oder Cumol als Lösungsmittel; 65 bis 125 °C; O_2 -Aufnahme 25 ± 1 mmol O_2 pro 100 mmol Olefin). Die Aufarbeitung der Oxidate durch LiAlH_4 -Reduktion sowie die Durchführung und die Auswertung der Cooxidationsversuche wurden bereits beschrieben [1–4].

Tab. 2 Bedingungen der gaschromatographischen Analyse der Oxidationsprodukte aus α -substituierten Styrolen **1a–e** (50 m Kapillarsäule: Cp-Sil 5B (Chrompack); (ID = 0,25 mm); FID; 2 ml/min N_2)

Verbindung	Retentionszeit (min)				
	a ^{a)}	b ^{b)}	c ^{b)}	d ^{b)}	e ^{a)}
Olefin 1	28,1	21,7	21,3	12,7	13,6
CumOH ^{c)}	19,9	17,6	17,6	17,6	19,9
Keton 3	30,7	21,9	23,5	12,5	15,7 ^{b)}
Epoxid 2	31,1		23,9	15,9	18,5
Umlagerungsprodukt von 2	31,7 ^{d)}	25,6 ^{e)}	23,1 ^{f)}		
Diol 7	37,4	18,0	27,9	21,5	19,0
α -Methylnaphthalin ^{g)}	27,9	24,3	24,3	24,3	27,9

^{a)} Heizrate: 5 K/min; ^{b)} Heizrate: 7 K/min; ^{c)} Dimethylphenylcarbinol: LiAlH_4 -Reduktionsprodukt von Cumylhydroperoxid (für Cooxidationsversuche von **1** mit Cumol); ^{d)} Diphenylacetaldehyd; ^{e)} 1-Phenyl-2-trimethylsiloxyethanon; ^{f)} Cyclopropyl-phenyl-acetaldehyd; ^{g)} Standard; ^{h)} Benzaldehyd

Gaschromatographie

Die anfallenden Oxidate sowie ihre LiAlH_4 -Reduktionsprodukte wurden mit einem GC-Gerät CP 9000 (Chrompack) analysiert (Tab. 2).

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 CDCl_3 gegen HMDS als inneren Standard aufgenommen. Die GC/MS-Untersuchungen der Oxidationsprodukte 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. Die vollständigen IP-Daten der untersuchten Styrolerivate sowie die NMR-Spektren der Testsubstanzen können auf Wunsch beim Autor angefordert werden.

Literatur

- [1] W. Ya. Suprun, J. Prakt. Chem. **1998**, 340, 247
[2] W. Ya. Suprun, K. Blau, K. Reinker, J. Prakt. Chem. **1995**, 337, 496
[3] W. Ya. Suprun, J. Prakt. Chem. **1996**, 338, 231
[4] W. Ya. Suprun, J. Prakt. Chem. **1997**, 339, 664
[5] S. Fumio, T. Toshikazu, Takeshi E, *Macromolecules* **1993**, 26, 5748
[6] A. K. Badev., Problemy sinteza epokisi i karbonilnykh soedinenij v processe zhidkophasnogo okisleniya stirolov, NIITE-KHIM (Wissenschaftliches Forschungsinstitut für technisch-ökonomische Untersuchungen) (russ.), Bd. 6, Moskau 1983, S. 144
[7] F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc. **1958**, 80, 2465
[8] K. P. Fuchs, M. Futu-Tangu, A. Gadziev, W. Pritzkow, *Militizer Berichte* **1980**, 7
[9] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58, 1075
[10] A. J. Howard, *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 2298
[11] T. Takai, Y. Tohru, O. Rhode, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1991**, 2, 281
[12] G. M. Rubottom, M. A. Vazques, D. R. Pelegrina, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 49/50, 4319
[13] B. Bathke, G. Lauterbach, W. Pritzkow, V. Voerckel, *J. Prakt. Chem.* **1989**, 331, 424
[14] W. Adam, L. Hadjyavapogolou, A. Schmetz, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 227
[15] D. C. Nonhebel, J. C. Walton, *Free-radical Chemistry*, University Press, Cambridge 1974, S.405
[16] W. Ya. Suprun, F. Vogt, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 601
[17] F. Minisci, *Forschr. Chem. Forsch.* **1976**, 62, 1
[18] I. O. Opejda, W. Ya. Suprun, O. F. Dmytruk, *Theor. Exp. Khim* **1998**, 34, 36
[19] C. H. Gagnieu, A. V. Grouiller, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* **1982**, 1009
[20] S. J. Cristol, J. R. Douglas, J. S. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 816
[21] Th. Wieland, J. Lewalter, Ch. Birr., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 740, 31
[22] H. H. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 75, 2371
[23] M. Gerst, J. Morgenthaler, Ch. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 691
[24] J. A. Donnelly, J. G. Hoey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* **1975**, 2364
[25] M. Hanack, H.-M. Ensslin, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4445
[26] P. Tarrant, R. E. Taylor, *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 23
[27] *Organikum, Autorenkollektiv*, 16 Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1986, S. 258.
[28] Y. L. Bennani, K. P. Vanhessche, K. B. Sharpless, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 1473

Korrespondenzanschrift:

Dr. W. Ya. Suprun
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
Martin-Luther-Universität
D-06099 Halle
FAX: Intern. code (0) 3461 462080
e-mail: suprun@chemie.uni-halle.de