

Thermische Zersetzung von substituierten *tert*-Butyl-(2-phenyl-prop-2-yl)-peroxiden

W. Ya. Suprun

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

Eingegangen am 08. Oktober 1998 bzw. am 12. Februar 1999

Herrn Professor Dr. Wilhelm Pritzkow zum 70. Geburtstag gewidmet

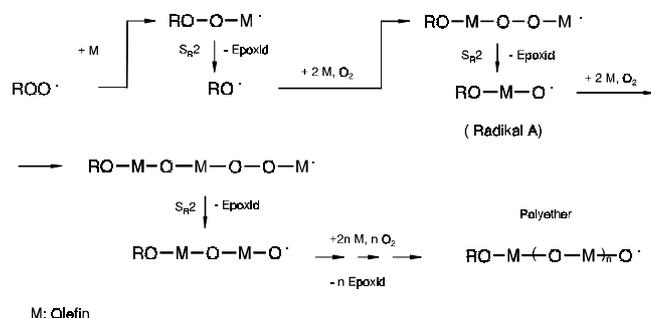
Keywords: Oxidations, Kinetics, Radicals, Thermochemistry, Peroxides

Thermolysis of Substituted *tert*-Butyl-(2-phenyl-prop-2-yl) Peroxides

Abstract. *tert*-Butyl-(2-phenyl-1-methoxy-prop-2-yl)-peroxide (**1a**), *tert*-butyl-(2-phenyl-1-acetoxy-prop-2-yl)-peroxide (**1b**) and *tert*-butyl-(1,2-diphenyl-prop-2-yl)-peroxide (**1c**) were prepared from *t*-BuOOH and 1-methoxy-2-phenyl-prop-2-ol (**a**), 2-phenyl-2-methyl-oxirane (**b**) and, respectively, 1,2-diphenyl-propan-2-ol (**c**). The peroxides **1a–c** were

characterized by NMR spectroscopy and elemental analysis. Kinetic data were determined and the products analyzed from thermolysis of **1a–c** at 110–155 °C in cumene as the solvent. The major thermolysis product from **1a–c** was acetophenone, formed *via* fragmentation of intermediate alkoxy radicals: R-CH₂-C(Ph)(Me)O· (R: MeO (**a**); AcO (**b**); Ph (**c**)).

Entsprechend den Vorstellungen von Twigg und Mayo zur Olefinoxidation [1] greifen die bei epoxidativer Fragmentierung von β -Peroxyalkylradikalen (β -PAR) gebildeten Alkoxyradikale bei der Kettenfortpflanzung an einer C=C-Bindung oder an allylständigen C–H-Bindungen an und liefern eine zur Epoxidausbeute äquivalente Menge an Polyetherverbindungen oder Allylalkoholen (Schema 1). So sollte nur eine maximale Epoxidausbeute von 50% erreicht werden. Bei der Oxidation von Olefinen, die keine aktivierten allylständigen C–H-Bindungen besitzen, wurden keine wesentlichen Mengen an Polyether erhalten; außerdem beträgt die Epoxidausbeute in einigen Fällen mehr als 50% [2–8]. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den Vorstellungen von Twigg und Mayo und können nicht befriedigend erklärt werden.



Schema 1 Bildung von Polyetherverbindungen bei der Oxidation von Olefinen, die nach dem Mechanismus von F. R. Mayo keine aktivierten C–H-Bindungen besitzen. (Bei einem Angriff der Alkoxyradikale an die C=C-Doppelbindungen beträgt die maximale Selektivität der Epoxidbildung 50% (1 mol Epoxid pro 2 mol umgesetztes Olefin)).

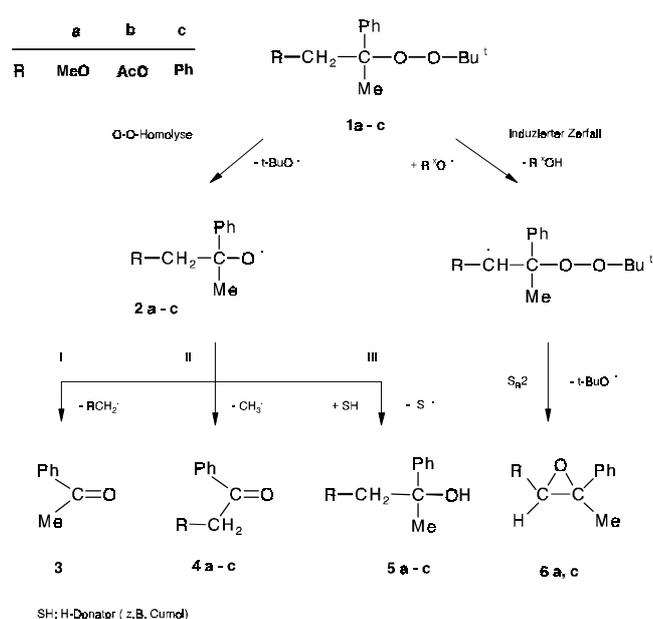
Die in der S_{R2} -Reaktion gebildeten β -Alkoxy- bzw. β -Acyl-alkoxyradikale (Radikal A, Schema 1) sind nach den Vorstellungen von Mayo die Intermediate, die für die Polyetherbildung verantwortlich sind [1, 8]. Alkoxyradikale können außerdem in Abhängigkeit von Struktur und Reaktionsbedingungen einer Fragmentierung unterliegen oder aus einem vorhandenen H-Donator ein H-Atom unter Bildung des entsprechenden Carbinols abstrahieren [9]. Die Literaturangaben zur Fragmentierung sind auf tertiäre Alkoxyradikale begrenzt, die in α -Stellung Alkyl-, Aryl- oder Arylalkyl-Gruppen enthalten [9–12].

Ziel dieser Arbeit war, ein β -Alkoxy- und ein β -Acyl-alkoxyradikal zu erzeugen und ihr Reaktionsverhalten zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden substituierte *tert*-Butyl-(2-phenyl-prop-2-yl)-peroxide (**1**) (Schema 2) synthetisiert und ihre Zerfallsprodukte sowie die Kinetik ihres Zerfalls untersucht. Es ist zu erwarten, daß beim thermischen Zerfall solcher Dialkylperoxide die O–O-Bindung homolytisch unter Bildung der gewünschten Alkoxyradikale gespalten wird.

Beim Zerfall von **1a** und **1b** sollten ähnliche β -substituierte Alkoxyradikale gebildet werden wie sie während der radikalischen Oxidation von Styrolderivaten mit molekularem Sauerstoff auftreten [6, 8]. **1c** wurde zum Vergleich untersucht, da das aus **1c** gebildete Alkoxyradikal bei der Fragmentierung ein mesomeriestabilisiertes Benzylradikal liefern kann.

Thermolyseprodukte

Die intermediär aus den Dialkylperoxiden **1a–c** entstehenden Alkoxyradikale (*t*-BuO· und **2a–c**) können unter Abspaltung eines Alkylradikals fragmentieren



Schema 2 Hauptreaktionswege bei der Zersetzung von substituierten *t*-Butyl-(2-phenyl-prop-2-yl)-peroxiden **1a–c**.

oder das Lösungsmittel unter H-Abspaltung und Bildung des entsprechenden Carbinols angreifen. Da die Peroxide **1a** und **1c** aus den tertiären Carbinolen **5a** bzw. **5c** hergestellt wurden, die auch beim Zerfall von **1a** und **1c** gebildet werden können, war es erforderlich, die Substanzen **1a** und **1c** mit hoher Reinheit herzustellen. Die in dieser Arbeit verwendeten Peroxide **1a** und **1c** enthalten maximal 0,1–0,2 Mol-% des Ausgangscarbinols **5a** bzw. **5c**. Die Reinheit von **1** wurde kapillargaschromatographisch ermittelt. Es wurde nachgewiesen, daß die Peroxide **1** bei Anwendung einer 10m Cp-Sil 5B-Säule und bei Temperaturen unter 190 °C im Injektor des GC-Apparates stabil bleiben und sich gaschromatographisch ohne Zersetzung quantitativ analysieren lassen.

Die Verbindungen **1a–c** sind bei Raumtemperatur wochenlang stabil. Ihr Zerfall tritt mit merklicher Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb 95 °C ein. Die Zersetzung der Peroxide **1a–c** wurde bei 105–170 °C in Cumol- bzw. Chlorbenzol-Lösung untersucht.

Als Hauptzerfallsprodukte von **1a–c** wurden Aceton, *t*-Butanol ¹⁾, Acetophenon (**3**) und Ketone **4** identifiziert und quantitativ erfaßt (Tab. 1). Bei der Thermolyse von **1a** und **1c** in Chlorbenzollösung wurde die Bildung der Epoxide **6a** bzw. **6c** nachgewiesen. Dies spricht für einen induzierten Zerfall durch einen Angriff von Alkoxyradikalen auf die CH₂-Gruppe von **1**. Das ist plausibel, weil ein Alkoxyradikal in einem inerten Lösungsmittel nur eine Möglichkeit hat, ein H-Atom zu abstrahieren: nämlich die Ausgangsperoxide **1** anzugreifen. Bedingt durch die niedrige Reaktivität von sekundären C–H-Bindungen sind die Epoxidausbeuten niedriger als bei der Zersetzung von *tert*-Butyl-(2-aryl-3-methyl-but-2-yl)-peroxiden [13] (dort erfolgt der induzierte Zerfall durch Angriff auf die tertiäre C–H-Bindung). Beim Zerfall von **1b** in PhCl-Lösung konnte keine Epoxidbildung nachgewiesen werden. Offenbar deaktiviert die Acetoxygruppe die sekundäre C–H-Bindung, so daß ihre Reaktivität beim Angriff von Alkoxyradikalen noch geringer als diejenige in **1a** und **1b** ist.

Bei der Thermolyse von **1a–c** in Cumollösung wurde keine Epoxidbildung beobachtet. Im Gegensatz zum Zerfall in PhCl-Lösung findet man die entsprechenden Carbinole **5a–c**, welche durch eine H-Abstraktion aus Cumol entstehen (Tab. 1, Schema 2.).

Aus tertiären Alkoxyradikalen kann prinzipiell jeder der drei Substituenten abgespalten werden. Die Ausbeute der Fragmentierungsprodukte wird durch die Stabilität des abgespaltenen Radikals und die Reaktionsbedingungen (Temperatur; Anwesenheit von H-Donatoren) bestimmt [9–12].

Beim Zerfall von **1a–c** liegt der Anteil der Me-Abspaltung aus den Alkoxyradikalen **2** bei 0,5 bis 5%.

Tab. 1 Ausbeuten der Hauptreaktionsprodukte bei der Thermolyse von *tert*-Butyl-(2-phenyl-prop-2-yl)-peroxiden **1a–c** in Cumol- bzw. Chlorbenzol-Lösung bei 110 und 170 °C sowie Differenz zwischen den Aktivierungsenergien der Abspaltung von Alkylradikalen und der H-Abstraktion (Keton **3**- bzw. Keton **4**- und Carbinol **5**-Bildung); [Peroxid]₀ = 0,2 mol/l

R in 1	Produktausbeute bei 110°/175 °C (mmol pro 100 mmol umgesetzt 1 ^{a)})				ΔE_A (f-abs) (kJ/mol)	
	Keton 3 ^{b)}	Keton 4	Carbinol 5	Epoxid 6 ^{f)}	RCH ₂	Me
a MeO	97,8	0,95 ^{c)}	1,25	2,65	9,8±0,5	43,1±4,5
	95,4	3,85 ^{c)}	0,80	5,92		
b AcO	97,6	0,45 ^{d)}	2,81	–	21,2±1,6	50,6±5,8
	96,7	1,83 ^{d)}	1,21	–		
c Ph	96,8	0,88 ^{e)}	2,23	2,90	16,8± 1,0	56± 6
	94,2	4,70 ^{e)}	1,10	5,87		

^{a)} Peroxidumsatz > 98 mol%; ^{b)} Acetophenon; ^{c)} 2-Methoxy-1-phenylethanon;

^{d)} 2-Acetoxy-1-phenylethanon; ^{e)} 1,2-Diphenylethanon; ^{f)} in Chlorbenzol-Lösung [Peroxid]₀ = 0,6 mol/l.

¹⁾ Auf die Angabe der Ausbeuten an Aceton und *t*-Butanol wurde verzichtet.

Die hohe Ausbeute von Acetophenon (94–97%) deutet auf eine überwiegende Abspaltung der stabilisierten Alkylradikale MeOCH_2 (**1a**), AcOCH_2 (**1b**) und PhCH_2 (**1c**) hin. Eine Fragmentierung der Radikale **2a–c** unter Abspaltung von Ph-Radikalen konnte bei Temperaturen bis 170 °C nicht beobachtet werden. Nach [12] liegt die Aktivierungsenergie für die Ph-Abspaltung aus einem Alkoxyradikal um etwa 40 kJ/mol höher als die für die Me-Abspaltung.

Die Acetophenonausbeute sinkt mit steigender Temperatur, und gleichzeitig nimmt die Ausbeute an Ketonen **4** zu. Ein Grund dafür liegt offenbar darin, daß für die Abspaltung von Me-Radikalen höhere Aktivierungsenergien erforderlich sind als für die Abspaltung der stabilisierten Alkylradikale PhCH_2 , MeOCH_2 und AcOCH_2 .

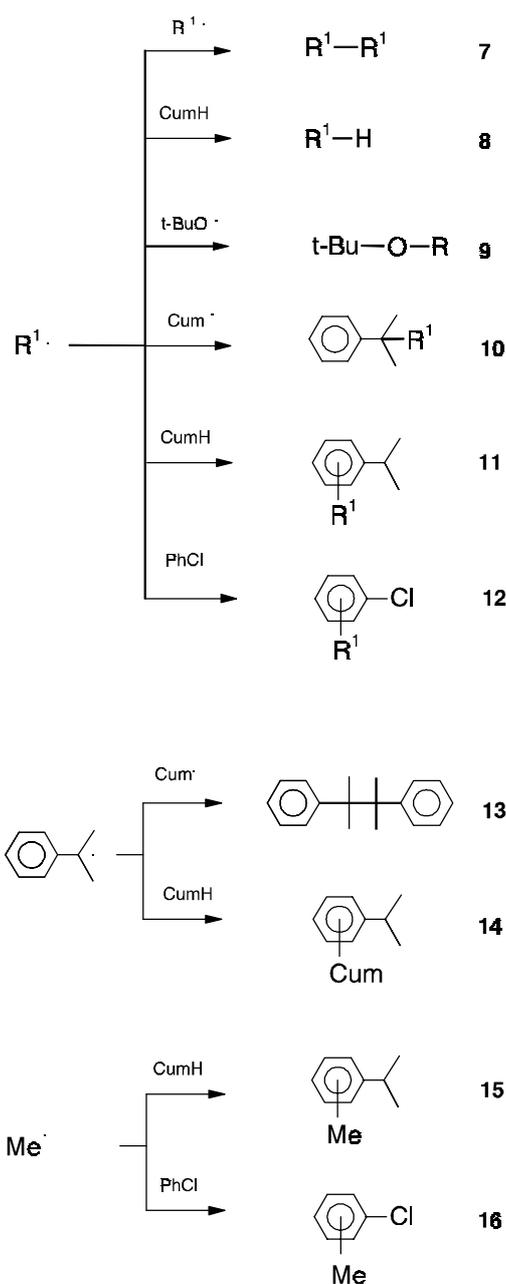
Zur Bestimmung der Differenz der Aktivierungsenergien der Reaktionswege I–III wurden die im Bereich von 110 bis 170 °C ermittelten Selektivitätsverhältnisse $S_{\text{Acetophenon}}/S_{\text{Carbinol}}$ und $S_{\text{Keton}}/S_{\text{Carbinol}}$ mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung ausgewertet (Tab. 1). Die Differenzen zwischen den Aktivierungsenergien für die Abspaltung von Radikalen (MeOCH_2 , PhCH_2 , AcOCH_2 und Me) und der H-Abstraktion durch das Alkoxyradikal **2** entsprechen dem Term ΔE_A (f-abs). Die erhaltenen ΔE_A -Werte für Me- und PhCH_2 -Radikale entsprechen den Angaben von Walling [10]. Allerdings liegen die hier ermittelten Werte ΔE_A für die Abspaltung von Methyl- bzw. Benzylradikalen (Tab. 1) um 3–5 kJ/mol höher als die beim Zerfall von Hypochloriten in Cyclohexanolösung [10].

Die berechneten Reaktionsenthalpien für die Abspaltung von Alkylradikalen aus Alkoxyradikalen **2** (Reaktionswege I und II, Schema 2) betragen für das PhCH_2 -Radikal -83 ± 15 kJ/mol, für das Me-Radikal -5 ± 5 kJ/mol und für das Ph-Radikal $+28 \pm 4$ kJ/mol. Demzufolge wird verständlich, warum eine Abspaltung von Ph-Radikalen im untersuchten Temperaturintervall nicht beobachtet werden konnte.

Außer den Hauptzerfallsprodukten von **1** wurde noch eine Reihe von Nebenprodukten erfaßt, welche aus den Alkylradikalen (RCH_2 und Methyl, Fragmentierungsprodukte der Alkoxyradikale **2** bzw. *t*-Butyloxyradikale) entstehen (Schema 3).

Die Ausbeuten an Mischdimerisierungsprodukten von *t*-Butoxyradikalen mit MeOCH_2 - bzw. PhCH_2 -Radikalen (Produkt **9**) sind sowohl in Cumol- als auch in Chlorbenzol-Lösung überraschend hoch: 34–40 Mol-% bzw. 12–17 Mol-% (Tab. 2)

Das spricht dafür, daß ihre Bildung in einem Lösungsmittelkäfig unmittelbar nach der O–O-Homolyse und der Fragmentierung der Alkoxyradikale **2a** bzw. **2c** stattfindet. Bei der Thermolyse von **1b** wurde die Bildung von Essigsäure (10 mmol pro 100 mmol umgesetztes **1b**), Formaldehyd und *i*-Butylen nachgewiesen. Diese Produkte entstehen offenbar durch die Zersetzung des



Schema 3 Bildung von sekundären Reaktionsprodukten bei der Thermolyse von *t*-Butyl-(2-phenyl-prop-2-yl)-peroxiden **1a–c** in Cumol- bzw. Chlorbenzol-Lösung

intermediär gebildeten Essigsäure-*t*-butoxymethylesters (Mischdimerisierungsprodukt von AcOCH_2 - und *t*-BuO-Radikalen), welcher oberhalb von 100 °C instabil ist [14].

Weiterhin wurden Produkte des Angriffs von RCH_2 - bzw. von Me-Radikalen auf das jeweilige Lösungsmittel nachgewiesen (Produkte **11**, **15** bzw. **12**, **16**). Bei der Thermolyse in Cumollösung findet man in hohen Ausbeuten (43–52 mmol pro 100 mmol umgesetztes **1**) Dicumyl (**13**). Offensichtlich wird der größte Anteil der Me- und *t*-Butoxyradikale durch Reaktion mit Cumol

Tab. 2 Produktausbeuten von sekundären Reaktionsprodukten bei der Thermolyse der von *t*-Butyl-(2-phenyl-prop-2-yl)-peroxiden **1a–c** in Cumol- bzw. Chlorbenzol-Lösung (s. Schema 3)

Produkt Nr.	Ausbeute, mmol pro 100 mmol umgesetztes 1 ^{a)}		
	R ¹ : MeOCH ₂	AcOCH ₂	PhCH ₂
7	17 (28)	4 (2)	2 (3)
8	14	22	52
9	34 (40)	–	12 (17)
10	2,8	6	13
11 ^{b)}	4	2	3
12 ^{b)}	4	5	9
13	43	46	52
14 ^{b)}	4	5	7,5
15 ^{b)}	2,5	1,8	1,3
16 ^{b)}	6	3	4

^{a)} Werte in Klammern beziehen sich auf Chlorbenzol-Lösung;

^{b)} jeweils Summe von *m,p*-Isomeren.

unter Bildung von Methan bzw. *t*-BuOH abgefangen²⁾. Dicumyl entsteht durch Kombination zweier Cumylradikale.

Kinetik

Zur Überprüfung des Einflusses von MeO-, AcO- und Ph-Gruppen, die durch zwei gesättigte C-Atome vom Reaktionszentrum getrennt sind, auf die Stabilität von Peroxidverbindungen wurde die Kinetik der Thermolyse untersucht. Um einen induzierten Zerfall von **1** auszuschließen, wurden die kinetischen Untersuchungen in Cumol-Lösung durchgeführt. In Cumol als Lösungsmittel läuft die Reaktion III (Schema 2) dem induzierten Zerfall den Rang ab.

Der Zerfall der Peroxide **1a–c** im Temperaturbereich von 110–155 °C verläuft bis zu 75–85% Umsatz nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung.

Das Peroxid **1b** zeigt sich als stabilste Verbindung; die Aktivierungsenthalpie liegt um ca. 15 kJ/mol höher als die von **1a** (Tab. 3).

Tab. 3 Kinetische Daten und Aktivierungsparameter der thermischen Zersetzung von *tert*-Butyl-(2-phenyl-prop-2-yl)-peroxiden **1a–c** in Cumollösung im Temperaturbereich von 110–155 °C; [Peroxid]₀ = 0,2 mol/l.

Temperatur (°C)	k ₁ · 10 ⁶ (s ⁻¹)		
	1a	1b	1c
110	32,6 ± 0,5	–	14,4 ± 0,3
115	60,9 ± 0,9	9,81 ± 0,33	29,1 ± 0,5
120	88,1 ± 2,2	17,6 ± 0,52	46,2 ± 0,8
130	245 ± 6	56,5 ± 1,4	135 ± 3
140	567 ± 20	–136 ± 4	409 ± 10
147	1173 ± 22	297 ± 9	887 ± 16
155	–	600 ± 16	–
log k ₀	12,8 ± 0,3	14,1 ± 0,3	15,2 ± 0,4
ΔH [#] , kJ/mol	123 ± 3	138 ± 3	143 ± 3
ΔS [#] , J/mol·K	–10 ± 5	14 ± 6	34 ± 7

²⁾ Methan wurde als Hauptbestandteil der gasförmigen Produkte identifiziert, aber nicht quantitativ erfaßt.

ΔH[#] für **1c** hat zwar einen höheren Wert als für **1b**, aber im Vergleich zu ihm sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für **1c** durchweg größer.

Zwischen den Aktivierungsparametern des Peroxidzerfalls besteht ein linearer Zusammenhang im Sinne des Kompensationseffektes (Abb. 1). Die Aktivierungsparameter ΔH[#] und ΔS[#] ändern sich bei der Variation der Substituenten proportional zueinander.

Aus der niedrigen Aktivierungsentropie kann man schließen, daß beim Zerfall von **1a** im Übergangszustand gleichzeitig die O–O- und die C–C-Bindung ge-

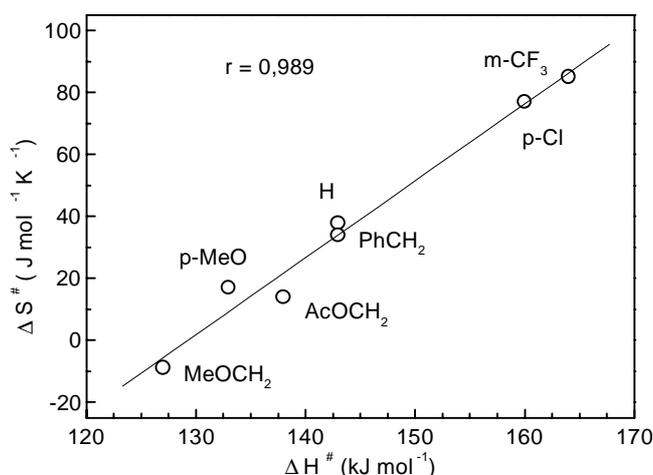


Abb. 1 Zusammenhang zwischen den Aktivierungsparametern ΔH[#] und ΔS[#] bei der Thermolyse von substituierten *t*-Butyl-(2-phenyl-prop-2-yl)-peroxiden **1a–c** und *t*-Butyl-(2-aryl-3-methyl-but-2-yl)-peroxiden.

Abkürzungen: MeOCH₂ **1a**; AcOCH₂ **1b**; PhCH₂ **1c**; p-Cl; p-MeO; m-CF₃ und H: *t*-Butyl-(2-aryl-3-methyl-but-2-yl)-peroxide [13]; wobei Aryl: p-Cl-C₆H₄; p-MeO-C₆H₄; m-CF₃-C₆H₄ und C₆H₅

spalten werden. Auch bei der Thermolyse von kernsubstituierten *t*-Butylperbenzoaten [9, 15] diskutiert man für ΔS[#]- und ΔH[#]-Werte im Bereich von 20 bis –12 J/mol·K bzw. 125–100 kJ/mol einen konzertierten Mechanismus [15].

In Cumol als Lösungsmittel werden aus den intermediär gebildeten Alkoxyradikalen **2a–c** die stabilisierten Radikale (MeOCH₂·, AcOCH₂· bzw. PhCH₂·) bevorzugt vor Methyl und Phenyl unter Bildung von Carbonylverbindungen abgespalten. Die durch H-Abstraktion aus Cumol gebildeten Alkohole **5a–c** treten nur untergeordnet auf.

Eine dominierende Fragmentierung von β-Alkoxy- bzw. β-Acyloxyradikalen wurde in dieser Arbeit für Cumol-Lösung nachgewiesen. Ein analoges Reaktionsverhalten ist auch bei Anwesenheit von Styrolen zu erwarten, da die Addition von Alkoxyradikalen an C=C-Bindungen mit vergleichbarer Reaktionsgeschwindig-

keit wie die H-Abstraktion aus aktivierten C–H-Bindungen abläuft [16].

Bei Übertragung auf die Bedingungen der radikalischen Olefinoxidation kann man schlußfolgern, daß die bevorzugte Fragmentierung von sekundär gebildeten β -Alkoxy- bzw. β -Acyloxyalkoxyradikalen vom Typ **2** wesentlich schneller verläuft als ihre Addition an die C=C-Bindungen. So kommt es bei der Olefinoxidation nicht zu einer bedeutenden Bildung von Polyetherverbindungen.

Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse eröffnen neue alternative Reaktionswege bei der radikalischen Oxidation von Olefinkohlenwasserstoffen und können zur Ergänzung des Twigg-Mayo-Mechanismus [1] beitragen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung dieser Arbeit und Herrn Prof. Dr. W. Pritzkow für aufschlußreiche Diskussionen gedankt. Prof. Dr. J. A. Opeida aus dem Institut für Physikalisch-Organische Chemie und Kohlechemie der Akademie der Wissenschaften der Ukraine für die Hilfe bei quantenchemischen Berechnungen.

Beschreibung der Versuche

Die Synthese von **1a** und **1c** erfolgte durch säurekatalysierte Alkylierung von *t*-Butylhydroperoxid mit den entsprechenden tertiären Carbinolen **5a** bzw. **5c** (5 Mol-% HClO₄ bez. auf das Carbinol) in Essigsäure–Methylenchlorid-Lösung bei 20 °C nach [13]. Die Synthese von **1b** wurde in zwei Stufen durchgeführt. Zuerst wurde 2-Phenyl-2-methyl-oxiran mit 97%igem *t*-Butylhydroperoxid (Epoxid : *t*-BuOOH 1:3) in CH₂Cl₂-Lösung in Gegenwart von Borfluoridetherat (5 × 10⁻⁵ Mol-% bez. auf das Epoxid) bei 20 °C umgesetzt (Reaktionszeit: 30 min). Das gebildete 2-*t*-Butylperoxy-2-phenylpropan-1-ol [17] wurde nach Waschen mit Wasser und 2%iger wäßriger NaHCO₃-Lösung und nach Abdestillieren des Lösungsmittels (Reinheit des Rohproduktes 89%) mit Acetanhydrid in CH₂Cl₂-Lösung bei 20 °C verestert. Die Reinigung von **1a–c** erfolgte durch eine Flash-Chromatographie (Kieselgel: 30–60 µm; Fa. J. T. Baker.)

tert-Butyl-(2-phenyl-1-methoxy-prop-2-yl)-peroxid (**1a**)

Aus 1,33 g (8 mmol) **5a** und 1,26 g (14 mmol) *t*-BuOOH erhält man 1,14 g Peroxid **1a**. Ausb: 60%; Kieselgel (30–60 mm), Toluol:MeOH 20:1; *R*_f = 0,48; *n*_D²⁰ = 1,4852. – ¹³C-NMR: δ /ppm = 21,5 (q), 26,5 (q), 77,6 (t), 79,1 (s), 83,7 (s), 126,1 (d), 127,1 (d), 127,9 (d), 143,3 (s). – ¹H-NMR: δ /ppm = 1,21 (s, 9H, 3CH₃), 1,60 (s, 3H, CH₃O), 3,61 u. 3,67 (2d, *J*_{H-H}: 8,3 Hz, 2H, CH₂), 7,27–7,47 (m, 5H, C₆H₅).
C₁₄H₂₂O₃ Ber.: C 70,56 H 9,30
(238,33) Gef.: C 70,50 H 9,25.

tert-Butyl-(2-phenyl-1-acetoxy-prop-2-yl)-peroxid (**1b**)

Aus 1,12 g (5 mmol) 2-*t*-Butylperoxy-2-phenylpropan-1-ol und 0,86 g (7,8 mmol) Acetanhydrid erhält man 0,91 g Peroxid **1c**. Ausb: 68%; Kieselgel/Toluol:MeOH 25:1; *R*_f = 0,40. – ¹³C-NMR: δ /ppm = 21,6 (q), 26,4 (q), 26,5 (q), 67,3 (t), 79,2 (s), 81,9 (s), 125,7 (d), 127,2 (d), 127,8 (d), 141,9 (s),

170,6 (s). – ¹H-NMR: δ /ppm = 1,23 (s, 9H, 3CH₃), 1,58 (s, 3H, CH₃), 2,00 (s, 3H, CH₃), 4,39 (s; 2H, CH₂), 7,24–7,44 (m, 5H, C₆H₅).

C₁₅H₂₂O₄ Ber.: C 67,65 H 8,33
(266,34) Gef.: C 67,58 H 8,20.

tert-Butyl-(1,2-diphenyl-prop-2-yl)-peroxid (**1c**)

Aus 1,70 g (8 mmol) **5c** und 1,26 g (14 mmol) *t*-BuOOH erhält man 1,97 g Peroxid **1c**. Ausb. 87%; Kieselgel. 30–60 mm) Toluol: MeOH 20:1, *R*_f = 0,85; *Fp.* 40–41 °C (*n*-Hexan). – ¹³C-NMR: δ /ppm = 22,6 (q), 26,7 (q), 47,8 (t), 78,9 (s), C₆H₄CH₂: 126,0 (d), 126,1 (d), 127,7 (d), 137,0 (s); C₆H₄: 126,6 (d), 127,4 (d), 130,8 (d), 144,9 (s). – ¹H-NMR: δ /ppm = 1,21 (s, 9H, 3CH₃), 1,58 (s, 3H, CH₃), 2,97 u. 3,08 (2d, *J*_{H-H}: 13,5 Hz, 2H, CH₂), 6,93–7,33 (m, 10H; 2C₆H₅).

C₁₉H₂₄O₂ Ber.: C 80,24 H 8,51
(284,40) Gef.: C 80,30 H 8,40.

1-Methoxy-2-phenyl-propan-2-ol (**5a**) [18]

wurde durch Grignard-Synthese aus α -Methoxyacetophenon und MeMgI hergestellt. Ausb. 94 %. *Kp.* 97 °C/5 Torr.

1-Acetoxy-2-phenyl-propan-2-ol (**5b**) [19]

wurde durch Epoxidierung von α -Methylstyrol mit 10%iger Peressigsäure bei 20 °C in CH₃Cl-Lösung synthetisiert. Das intermediär gebildete 2-Phenyl-2-methyl-oxiran reagiert mit Essigsäure weiter zu **5b**. Ausb. 65%. Reinigung erfolgte durch Flash-Chromatographie: (Kieselgel: 30–60 µm); Toluol: Aceton 15:1; *R*_f: 0,65. *Kp.* 97–98 °C/5 Torr, *n*_D²⁰ = 1,5140.

1,2-Diphenyl-propan-2-ol (**5c**) [20]

wurde durch Grignard-Synthese aus Phenylbenzylketon und MeMgI hergestellt. Ausb. 95%. *Fp.* 47 °C (*n*-Hexan).

3-Methoxy-2-methyl-2-phenyl-oxiran (**6a**) [21]

wurde durch Epoxidierung von α -Methyl- β -methoxy-styrol mit Dimethyldioxiran nach [22] synthetisiert. Ausb. 87%. –

Tab. 4 Bedingungen der gaschromatographischen Analyse der Zerfallsprodukte von *tert*-Butyl-(2-phenyl-prop-2-yl)-peroxiden **1a–c**

Produkt	Retentionszeit (min)		
	a	b	c
Acetophenon ^{a)}	2,83	2,83	2,83
Epoxid 6 ^{a)}	5,30	5,97	12,45
Carbinol 5 ^{a)}	5,42	8,19	12,60
Keton 4 ^{a)}	5,70	8,47	13,10
Peroxid 1 ^{a)}	9,10	11,25	14,80
7 ^{b)}	2,18	3,35	16,40
8 ^{b)}	1,06	1,78	3,00
9 ^{b)}	2,75	2,57	9,84
10 ^{b)}	4,63	14,64	19,53
11 ^{b), c)}	6,15/6,60	6,15/6,60	6,15/6,60
12 ^{b), c)}	9,56/9,82	9,56/9,82	9,56/9,82
13 ^{b)}	21,23	21,23	21,23
14 ^{b), c)}	18,13/19,54	18,13/19,54	18,13/19,54
15 ^{b), c)}	6,88/7,18	6,88/7,18	6,88/7,18
16 ^{b), c)}	5,46/5,70	5,46/5,70	5,46/6,570

^{a)} Hauptprodukte (s. Schema 2): 10 m Kapillarsäule: Cp-Sil 5B; ID = 0,25 mm; Film: 0,12 mm; FID; 3 ml/min N₂; *T*_{Injekt.}: 185 °C; *T*_{Detek.}: 270 °C *TP*: 50–170 °C; 7 K · min⁻¹

^{b)} Sekundäre Reaktionsprodukten (s. Schema 3): 30 m Kapillarsäule: HP 5; ID = 0,25 mm; Film: 0,12 mm; FID; 3 ml/min N₂; *T*_{Injekt.}: °C; *T*_{Detek.}: 270 °C Temp. Programm: 45–250 °C; 5 K · min⁻¹;
^{c)} *m,p*-Isomere

^{13}C -NMR: $\delta/\text{ppm} = 27,6$ (q), 54,5 (q), 71,7 (s), 64,8 (d), 124,8 (s), 127,3 (d), 127,9 (d), 149,0 (s); 144,9 (s). – ^1H -NMR: $\delta/\text{ppm} = 1,58$ (s, 3H, CH_3), 3,11 (s, 1H, CH), 3,84 (s, 3H, CH_3O), 7,08–7,23 (m, 5H; C_6H_5).

3-Phenyl-2-methyl-2-phenyl-oxiran (**6c**) [23]

wurde durch Epoxidierung von α -Methyl- β -phenyl-styrol mit *m*-Chlorperbenzoesäure gewonnen. Ausb. 90%. *Fp.* 46–47 °C (*n*-Hexan)

2-Acetoxy-1-phenyl-ethanon (**4b**) [24]

wurde durch Umsetzung von Phenacylbromid mit Ammoniumacetat hergestellt. Ausb. 88%: $n_{\text{D}}^{20} = 1,5258$.

Thermische Zersetzung der Peroxide

Die Thermolyse der Peroxide **1** und die kinetischen Untersuchungen erfolgten analog [13]. Die Reaktionsprodukte wurden durch Vergleich mit authentischen Verbindungen durch GC/MS-Untersuchungen identifiziert: GC/MS-Gerät: G 1800 A; GCD System (Hewlett Packard); 30 m Kapillarsäule HP-5; ID=0,25). Die quantitative Bestimmung der Zersetzungsprodukte erfolgte mit einem GC-Gerät CP 9000 (Chrom-pack) (Tab.4).

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 mit HMDS als Standard aufgenommen.

Die Berechnung der Bildungsenthalpien der Alkoxyradikale und Carbonylverbindungen erfolgte mit dem Programm MOPAC/PM3 (für Alkyl- bzw. Alkyloxyradikale: UHF; für Moleküle: RHF) [25].

Literatur

- [1] A. A. Miller, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78 1017; F. R. Mayo, ebenda **1958**, 80, 2456; F. R. Mayo, *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 1; G. H. Twigg, *Chem. Eng. Sci. Special. suppl.* **3** (1954) 5
- [2] G. M. Shakhnazaryan, B. E. Bayatyan, R. S. Avoyan, *Neftekhimiya* **1984**, 24, 531
- [3] V. V. Voronenkov, Ju. N. Shapiro, L. D. Sukhov, E. A. Lazurin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1974**, 215, 101
- [4] R. G. Naick, W. Pritzkow, J. Rasche, *J. Prakt. Chem.* **1982**, 324, 465, 512
- [5] T. V. Filippova, E. A. Blyumberg, L. I. Kasyan, Ja. L. Letuchij, L. A. Silchenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1973**, 210, 644

- [6] W. Ya. Suprun, K. Blau, K. Reinker, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 496, Ya, Suprun, ebenda **1996**, 338, 231; **1997**, 339, 644, **1998**, 340, 247, **1999**, 341, 52
- [7] H. Waldmann, K. G. Wilms, O. Schmid, G. Siekmann, H. Keiser, *Chem. Ing. Tech.* **1989**, 61, 967
- [8] W. Pritzkow, *Wiss. Z. Techn. Hochschule Leuna-Merseburg* **1987**, 29, 25
- [9] Th. Koenig, *The Decomposition of Peroxides and Azolkanes; in Free Radicals*; Edit. J. K. Kochi; Vol. I: Verlag John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1973, S. 131
- [10] C. Walling, A. Padwa, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1593
- [11] W. H. Richardson, M. B. Yelvington, A. H. Andrist, E. W. Ertley, R. S. Smith, T. D. Johnson, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 4219
- [12] L. M. German, *Usp. Khim.* **1965**, 34, 434
- [13] W. Ya. Suprun, D. Schulze, *J. Prakt. Chem.* **1997**, 339, 71
- [14] F. Leimu, H. Lethinen, *Suomen Kemistilehti, B* **1950**, 50, 24
- [15] C. Wentrup, *Reaktive Zwischenstufen I. Radikale, Carbene, Nitrene, gespannte Ringe*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979, S. 62
- [16] J. A. Howard, J. C. Scaiano, *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, B 13, Kinetische Konstanten von Radikalen in Flüssigkeiten, Teil a, b, d*, Springer-Verlag Berlin 1984
- [17] Y. Ogata, Y. Sawaki, H. Shimizu, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 1760
- [18] E. Taeger, E. Kahlert H. Walter, *J. Prakt. Chem.* **1965**, 28, 13
- [19] J. T. Gupton, S. J. Durancean, J. F. Miller, M. L. Koshiba, *Synth. Commun.* **1988**, 18(9), 937
- [20] G. Schwachhofer, J. Chopin, *Bull. Soc. Chem. Fr.* **1962**, 835
- [21] T. Shono, M. Yoshihiro, K. Inoue, F. Iwasaki, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1986**, 1, 73
- [22] R. W. Murray, M. Singh, *Org. Synth.* **1996**, 74, 91
- [23] A. P. Schaap, S. Siddigui, G. Prasad, P. Girija, M. Sandison, *Tetrahedron* **1985**, 41, 2229
- [24] A. R. Katritzky, Z. Yang, J.-M. Moutan, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 841
- [25] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209

Korrespondenzanschrift:

Dr. W. Ya. Suprun

Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

D-06099 Halle

Fax: Internat. code (0) 3461-462073

e-mail: suprun@chemie.uni-halle.de