

ORGANISCHE PEROXIDE—XI¹

ZUM LÖSUNGSMITTELEINFLUSS BEI DER EPOXIDIERUNG VON OLEFINEN MIT PERSÄUREN

H. KROPF* und M. R. YAZDANBACHSCH
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität D-2 Hamburg

(Received in Germany 10 December 1973; Received in the UK for publication 30 April 1974)

Zusammenfassung—Die Epoxidierung von Äthylen, Propylen, Trimethyläthylen (und Tetramethyläthylen) mit Peroxyessigsäure wird in 10 Lösungsmitteln unter sucht. In aprotischen, nicht basischen Lösungsmitteln ergibt sich eine Korrelation der Geschwindigkeits konstanten mit den E_T -Werten; in basischen Lösungsmitteln ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität fast unabhängig. Dies lässt sich auch auf weitere, aus der Literatur bekannte Epoxidierungen übertragen. Dagegen ist bei Olefinen mit benachbartem basischen Zentrum die Reaktionsgeschwindigkeit in nicht basischen Lösungsmitteln von der Polarität unabhängig, während sich in basischen Lösungsmitteln eine Abhängigkeit von den E_T -Werten zeigt.—Die Ergebnisse werden anhand des Bartlett-Mechanismus diskutiert.

Abstract—The epoxidation of ethylene, propylene, trimethyl-ethylene (and tetramethyl-ethylene) is studied in 10 solvents. In aprotic non basic solvents the rate constants can be correlated with the E_T -values; in basic solvents the reaction rate is independent of the polarity. This is also the case in other epoxidations known from the literature. In comparison the reaction rate of olefines with a neighbouring basic centre in non basic solvents is independent of the polarity, but in basic solvents there is a correlation with the E_T -values.—The results are discussed in connection with the Bartlett-mechanism.

Die Epoxidierung von Olefinen mit organischen Persäuren ist bekanntlich präparativ, zur Herstellung von Epoxiden, und analytisch, zur quantitativen Bestimmung von C-C-Doppelbindungen, von sehr erheblichem Interesse.² Dabei wurde auch häufig der Lösungsmiteleinfluss untersucht,³⁻⁶ wobei sich im allgemeinen eine "rohe" Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ergab.⁷ Weiterhin wurde auch ein Einfluss der Basizität des Lösungsmittels diskutiert.

Wir berichten im folgenden über Lösungsmiteffekte bei der Epoxidierung einfacher Olefine—Äthylen, Propylen, Trimethyläthylen und Tetramethyläthylen—mit Peroxyessigsäure. Als Lösungsmittel wurden Pentan, Methylcyclohexan, Dioxan, Essigsäure, Chloroform, Chlorbenzol, Essigsäureäthylester, Methylenchlorid, Acetanhydrid und Acetonitril verwendet.

VERSUCHSERGEBNISSE

Die Reaktionen wurden durchweg bei 20° durchgeführt. Der Reaktionsablauf wurde durch jodometrische Bestimmung der Peroxyessigsäure verfolgt.

Zur Epoxidierung von Äthylen und Propylen wurden die Olefine gasförmig mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1.8 l/h in 60 ml ei-

ner Peroxyessigsäurelösung ($C_0 = 9 \times 10^{-3}$ Mol/l) geleitet.

Die Reaktion verlief wegen des grossen Überschusses an Olefin und dessen konstanter Konzentration nach pseudomonomolekularer Ordnung. Aus den $\log [\text{Persäure}]/t$ -Diagrammen liessen sich daher direkt die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung k' ermitteln. Sie sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt.

Die Epoxidierung von Trimethyläthylen wurde bei $[\text{Olefin}]_0 = 7.5 \times 10^{-3}$ Mol/l und $[\text{Persäure}]_0 = 6 \times 10^{-3}$ Mol/l durchgeführt. Zwar verlief auch unter diesen Bedingungen die Epoxidierung zu Beginn der Reaktion sehr rasch. Für den anschliessenden Bereich liessen sich jedoch aus den $\log ([\text{Olefin}]_0 -$

Tabelle 1. Pseudomonomolekulare Geschwindigkeitskonstanten der Epoxidierung von Äthylen mit Peroxyessigsäure; $\vartheta = 19.5^\circ$, Reaktionsdauer 540 Min.

Lösungsmittel	$k' \times 10^3$ (Min^{-1})
Chlorbenzol	0.136
Methylenchlorid	0.115
Chloroform	0.99

Tabelle 2. Pseudomonomolekulare Geschwindigkeitskonstanten der Epoxidierung von Propylen mit Peroxyessigsäure; $\vartheta = 20^\circ$, Reaktionsdauer 540 Min.

Lösungsmittel	$k' \times 10^3$ (Min ⁻¹)
Chloroform*	4.05
Chlorbenzol	1.36
Methylenchlorid	1.26
Methylcyclohexan	0.96
Essigsäure	0.58
Pentan	0.49
Dioxan	0.34
Essigester	0.16
Acetonitril	0.14

*Die Reaktionsdauer betrug abweichend 210 Min.

X/[Persäure]₀ - X) t-Diagrammen die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung ermitteln, wobei extrapolierte Anfangskonzentrationen [Olefin]₀ und [Persäure]₀ eingesetzt werden; X ist die Differenz zwischen [Persäure]₀ und [Persäure]. Die Geschwindigkeitskonstanten k sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten k der Epoxidierung von Trimethyläthylen mit Peroxyessigsäure; $\vartheta = 20^\circ$.

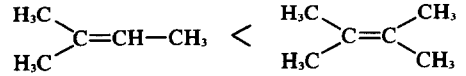
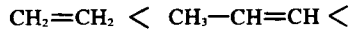
Lösungsmittel	Reaktionsdauer Min	$k \times 10^3$ l.Mol ⁻¹ .Min ⁻¹
Chloroform	177	11.566
Methylenchlorid	435	2.042
Chlorbenzol	285	1.173
Essigsäure	295	471
Methylcyclohexan	263	383
Acetonitril	510	177
Pentan	354	176
Essigester	258	174
Dioxan	265	143
Acetanhydrid	315	142

Bei Versuchen, die Umsetzung bei [Olefin]₀ = 1.5×10^{-2} Mol/l, [Persäure]₀ = 1.8×10^{-2} Mol/l und [Olefin]₀ = 5×10^{-3} Mol/l, [Persäure]₀ = 6×10^{-3} Mol/l durchzuführen, waren bereits nach 20 sec ca. 75% bzw. 40% der eingesetzten Persäure umgesetzt; eine kinetische Analyse mit einfachen Mitteln erschien daher nicht möglich.

Die Epoxidierung von Tetramethyläthylen verlief in Übereinstimmung mit Literaturangaben⁸ unmessbar rasch. Auch durch Herabsetzen der Anfangskonzentrationen und Änderung der Konzentrationsverhältnisse wurde die Reaktionsgeschwindigkeit nicht so erniedrigt, dass die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden könnten.

DISKUSSION

In Übereinstimmung mit den bisherigen Befunden⁸ wurde eine starke Abstufung der Reaktivität der eingesetzten Olefine in der Reihenfolge



beobachtet. Allerdings sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Äthylen und Propylen mit denen der Reaktion von Trimethyläthylen nicht vergleichbar, da es im ersten Fall Konstanten 1. Ordnung, im zweiten Fall solche 2. Ordnung sind.

Auch bezüglich des Einflusses des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich der bislang beobachtete Trend erkennen:⁹ In chlorhaltigen Lösungsmitteln verläuft die Epoxidierung i. allg. rasch, in basischen Lösungsmitteln dagegen recht langsam; in Alkoholen wird eine besonders niedere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Durchweg zeigt sich jedoch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels und der Reaktionsgeschwindigkeit.

Eine Korrelation der Polarität des Lösungsmittels mit der Geschwindigkeitskonstanten der Epoxidierung erhält man jedoch bei Verwendung der E_T -Werte nach Dimroth und Reichardt,¹⁰ wobei auch die früher untersuchten Systeme—Cyclohexen/Peroxybenzoesäure (20°),³ *trans*-Stilben—Crotonsäureäthylester/*m*-Chlorperoxybenzoesäure (30 bzw. 25°),⁴ Ölsäuremethylester/Peroxyaurinsäure (30°)⁵ und Allylalkohol - Allylmethyläther - Allylchlorid/Peroxyessigsäure (20°, 30°, 30°)⁶—einbezogen wurden. Dabei ist entsprechend der Struktur der Olefine zu unterscheiden zwischen "einfachen" Olefinen (Äthylen, Propylen, Trimethyläthylen, Cyclohexen, *trans*-Stilben, Ölsäuremethylester) und Olefinen, die ein basisches Zentrum neben der Doppelbindung haben (Crotonsäureester, Allylalkohol, Allylmethyläther, Allylchlorid). Bezüglich der Lösungsmittel ist zu unterscheiden zwischen (polaren und unpolaren) aprotischen, nicht basischen Lösungsmitteln, basischen Lösungsmitteln und protischen Lösungsmitteln.

Im einzelnen zeigt sich folgendes, wobei in den Abb. die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten über den Wert in Methylenchlorid $k_{\text{rel}} \equiv 1$ normiert wurden.

(1) Bei "einfachen" Olefinen nimmt in aprotischen, nicht basischen Lösungsmitteln die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Polarität des Lösungsmittels zu. Extreme Epoxidierungsgeschwindigkeiten werden in Chloroform beobachtet (Abb 1a).

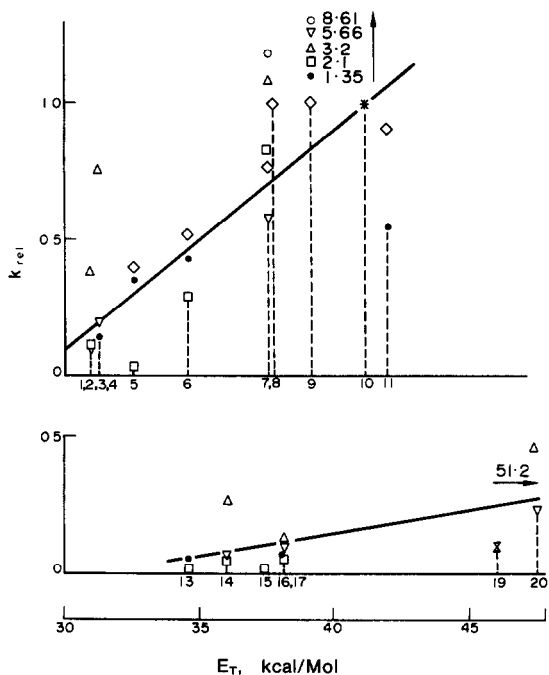


Abb 1. Epoxidierung von "einfachen" Olefinen mit Persäuren in aprotischen, nicht basischen (a) und basischen (b) Lösungsmitteln; Korrelation zwischen E_T -Wert und k_{rel} : Äthylen \circ , Propylen \triangle , Trimethyläthylen ∇ , Cyclohexen \square , *trans*-Stilben \diamond , Ölsäuremethylester \bullet ; n-Pentan (1),* n-Hexan (2), Cyclohexan (3), Methylcyclohexan (4), † Tetrachlorkohlenstoff (5), Benzol (6), Chlorbenzol (7), 1,2-Dichlorbenzol (8), ‡ Chloroform (9), Methylenechlorid (10), 1,2-Dichloräthan (11), Diäthyläther (13), Dioxan (14), Tetrahydrofuran (15), Essigsäuremethylester (16), Essigsäureäthylester (17), Acetonitril (19), Essigsäure (20).

(2) In basischen Lösungsmitteln ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels fast unabhängig. Sie entspricht etwa derjenigen in unpolar aprotischen Lösungsmitteln (Abb 1b).

(3) Alkohole als Lösungsmittel verzögern die Epoxidierung sehr erheblich.

(4) Bei Olefinen mit benachbartem basischen Zentrum ist in aprotischen, nicht basischen

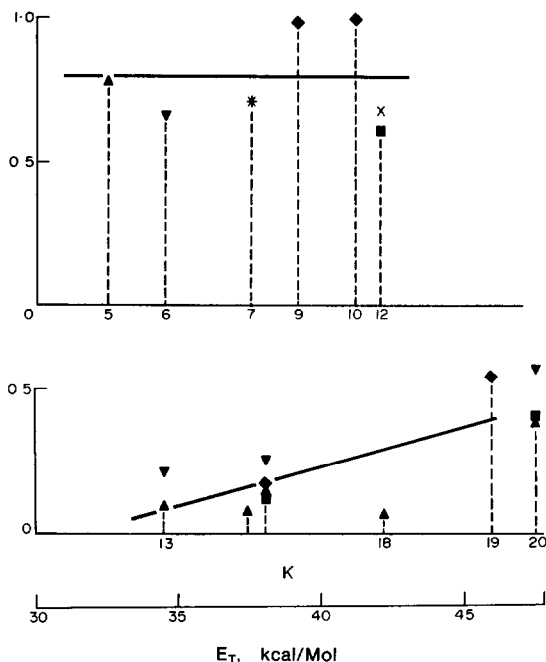


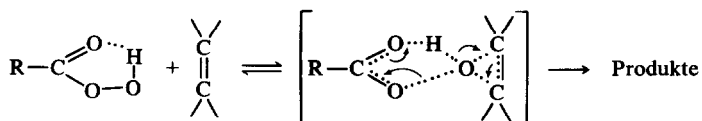
Abb 2. Epoxidierung von Olefinen mit benachbartem basischen Zentrum mit Persäuren in aprotischen, nicht basischen (a) und basischen (b) Lösungsmitteln; Korrelation zwischen E_T -Wert und k_{rel} : Allylkohol \blacktriangle , Allylmethyläther \blacktriangledown , Allylchlorid \blacksquare , Crotonsäureäthylester \blacklozenge , Lösungsmittel s. Abb 1, zuzüglich Nitrobenzol (12), Aceton (18).

Lösungsmitteln die Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität unabhängig (Abb. 2a).

(5) In basischen Lösungsmitteln steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Polarität. Sie ist wesentlich niedriger als in nicht basischen Lösungsmitteln (Abb. 2b).

Diese Ergebnisse stimmen mit dem von Bartlett¹¹ vorgeschlagenen "molekularen" Mechanismus der Epoxidierung überein. Der hierbei formulierte Übergangskomplex ist polarer als die Ausgangsverbindungen, d.h. er wird durch polare Lösungsmittel stabilisiert, woraus zwanglos die raschere Reaktion "einfacher" Olefine in polaren gegenüber unpolaren, nicht basischen Lösungsmitteln folgt. Ungeklärt bleibt vorläufig die überraschend hohe Reaktionsgeschwindigkeit in Chloroform; mit der Untersuchung sind wir derzeit befasst.

Durch basische Lösungsmittel IS_6 wird die intramolekulare Wasserstoffbrücke der Persäure auf-



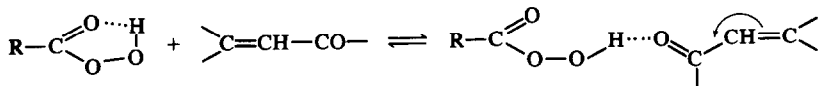
*Als E_T -Wert der von n-Hexan angenommen.

†Als E_T -Wert der von Cyclohexan angenommen.

‡ E_T -Wert berechnet aus dem Z-Wert aufgrund des linearen Zusammenhangs, vergl. E. M. Kosower, Physical Organic chemistry (John Wiley & Sons, Inc. 1968), S. 303.

gebrochen. Diese Solvatisierung ist wegen der sehr grossen Konzentration des Lösungsmittels gegenüber der des Olefins als bevorzugte Konkurrenzreaktion zur Bildung des Übergangskomplexes aufzufassen, was zwangsläufig zur Verzögerung der Reaktion führt. Ebenfalls wegen der hohen Lösungsmittelkonzentrationen spielen Unterschiede in der Basizität und Polarität der Lösungsmittel eine untergeordnete Rolle, und die Reaktionsgeschwindigkeit ist vom Lösungsmittel nur wenig abhängig. Die Effizienz von Essigsäure ist in dieser Lösungsmittelgruppe am geringsten, da sie wesentlich polarer als die sonstigen Solventien und zudem durch zwei Wasserstoffbrücken in ihrer dimeren Form stabilisiert ist.

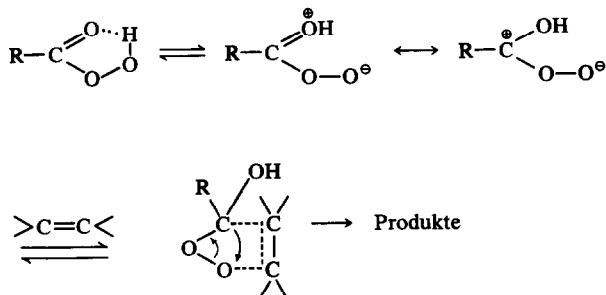
Bei Olefinen mit benachbartem basischen Zentrum komplexiert die Persäure durchweg mit diesem und steht damit nicht mehr für die Reaktion zur Verfügung. Durch Erhöhung der Persäurekonzentration sollte dieser Effekt überspielt werden, was jedoch nicht der Fall ist.⁴ Zu diskutieren ist daher, dass durch die Komplexbildung die Elektronendichte in der Doppelbindung verringert und das Olefin damit zu reaktionsträge wird. In Übereinstimmung damit beobachtet man beim Ölsäuremethylester—mit entfernt liegendem basischen Zentrum—einen "normalen" Lösungsmittelleffekt.



In basischen Lösungsmitteln ist die Komplexbildung der Persäure mit dem Lösungsmittel bevorzugt, wodurch die Beeinflussung der Elektronendichte der Doppelbindung entfällt. Dadurch wird, insgesamt gesehen, zwar die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert, ist aber gleichzeitig von der Polarität des Lösungsmittels abhängig.

Dagegen erscheinen diese Ergebnisse mit dem von Kwart und Hoffman¹² diskutierten, über eine 1,3-dipolare Spezies ablaufenden Mechanismus nicht vereinbar.

Bei einem solchen 1,3-dipolaren Mechanismus, der besonders von Bingham und Witham¹³ kritisiert wurde, sollte sich nicht die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeits - Polaritäts - Beziehung ergeben.



Die Geschwindigkeit 1,3-dipolarer Additionen ist bekanntlich nicht oder nur wenig vom Lösungsmittel abhängig.¹⁴ Die von Swern diskutierte Möglichkeit, dass in unpolarem Medium der "molekulare" Mechanismus, in polarem Medium der 1,3-dipolare Mechanismus ablaufen könnte,¹⁵ erscheint ebenfalls wenig wahrscheinlich, da sich dann eine Abhängigkeit der Spektren vom Lösungsmittel zeigen sollte.

EXPERIMENTELLES

Die Olefine waren Handelsprodukte. Äthylen und Propylen wurden über Calciumchlorid, Schwefelsäure und Kupfersulfat getrocknet. Trimethyläthylen und Tetramethyläthylen wurden destilliert.

Peroxyessigsäure wurde aus Boressigsäureanhydrid und hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid hergestellt.¹⁶ Man erhielt nach Destillation i. Vak. ca. 80 proz. Lösungen von Peroxyessigsäure in Essigsäure, die keine Mineralsäure enthielten.

Epoxidierung von Äthylen und Propylen

In ein zylindrisches, thermostatisierbares Reaktionsgefäss (ca. 75 ml) mit Gaseinleitungsrohr, Rückflusskühler (Aceton/Trockeneis), Magnetrührung und Probenehmer wurden 58 ml des Lösungsmittels gegeben und nach Durchleiten des Olefins auf konstante Temperatur gebracht. Sodann wurde durch den Probenehmer 2 ml der Peroxyessigsäurelösung (0.2 ml einer

77.2 proz. Persäure in einem 10 ml Messkolben mit dem jeweiligen Lösungsmittel aufgefüllt) zugesetzt und sofort die erste Probe (1 ml) entnommen. Die weiteren Proben wurden in Zeitabständen von 30–60 Min. entnommen.

Epoxidierung von Trimethyläthylen und Tetramethyläthylen

Im abgeschlossenen Reaktionsgefäss wurden 58 ml Lösungsmittel und 1 ml Persäurelösung (s.o.) auf konstante Temperatur gebracht. Sodann wurde vor Zugabe des Olefins eine Probe zur Bestimmung der Anfangskonzentration der Persäure (0.5 ml) entnommen. Nach Zugabe von 1 ml Olefinlösung (0.3 ml Olefin im 10 ml Messkolben mit dem jeweiligen Lösungsmittel aufgefüllt) durch den Probenehmer wurde sofort (20 sec) die erste Probe zur Bestimmung der scheinbaren An-

fangskonzentration der Persäure entnommen. Die weitere Probenahme erfolgte in Zeitabständen von 30–60 Min.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie für eine Sachbeihilfe. Herrn Dr. Beling, BP Forschungszentrum, Hamburg-Wedel, sind wir für die Überlassung von Chemikalien verbunden.

LITERATUR

¹X. Mitteil.: H. Kropf, M. Ball, H. Schröder und G. Witte, *Tetrahedron* **30**, 2945 (1974)

²Vergl. D. Swern, *Organic Peroxide*, Vol. II (Wiley Intersc. 1971), S. 355 ff.

³P. Renolen und J. Ugelstad, *J. Chim. Phys.* **57**, 634 (1960)

⁴N. N. Schwartz und J. N. Blumbergs, *J. Org. Chem.* **29**, 1976 (1964)

⁵V. N. Sapanow und N. N. Lebedov, *Izv. Vysshik Ucheba Zavedenic Khim i. Khim Tekhnol* **8**, 771 (1965)

⁶L. S. Silbert und D. A. Konen, Middle Atlantic Regional Meeting, *Am. Chem. Soc. Philadelphia*, 1. Febr. (1968)

⁷Vergl. Lit.², S. 460

⁸D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1692 (1947)

⁹Vergl. Lit.², S. 450 ff

¹⁰Vergl. Chr. Reichardt, *Lösungsmittelleffekte in der Organischen Chemie*, (Verlag Chemie 1969)

¹¹P. D. Bartlett, *Rec. Chem. Progr.* **11**, 47 (1950), vergl. auch Lit.², S. 472

¹²H. Kwart und D. M. Hoffman, *J. Org. Chem.* **31**, 419 (1966); H. Kwart, P. S. Starcher und S. W. Tinsley, *Chem. Comm.* 335 (1967)

¹³K. D. Bingham, G. D. Meakins und G. H. Witham, *Chem. Comm.* 445 (1966) vergl. auch J. B. Lee und B. C. Uff, *Quart. Rev.* **21**, 431 (1967), Lit, S. 473

¹⁴R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 742 (1963)

¹⁵Vergl. Lit.², S. 475

¹⁶J. d'Ans und W. Frey, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **45**, 1852 (1912)