

Darstellung und Eigenschaften von Di- bzw. Triperoxidverbindungen aus α -Methylstyrolen

W. Ya. Suprun und F. Vogt

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

Eingegangen am 20. Dezember 1994 bzw. 22. Februar 1995

Synthesis and Properties of Di- and Triperoxides from α -Methylstyrenes

Bei der Oxidation von Olefinen mit molekularem Sauerstoff entstehen nicht nur Hydroperoxide (Allyloxidation), Epoxide und C=C-Spaltprodukte, sondern auch oligomere und polymere Peroxide. Die Peroxyradikale greifen die C=C-Doppelbindungen an, und so werden intermediär β -Peroxyalkylradikale (β -PAR) gebildet, die dann entweder nach einem intramolekularen S_R2 -Reaktionsmechanismus zu Epoxiden fragmentieren oder durch Reaktion mit Sauerstoff und Olefin Mischpolymere (sogenannte Polyperoxide) bilden [1–3].

Die Arbeiten über die Oxidation von Styrol [4–7], α -Methylstyrol [8–10], β -Methylstyrol [11], α -Phenylacrylsäuremethylester [12] und 1,1-Diphenylethylen [13] weisen darauf hin, daß bei niedrigen Temperaturen (30–50°C) polymere Peroxide gebildet werden.

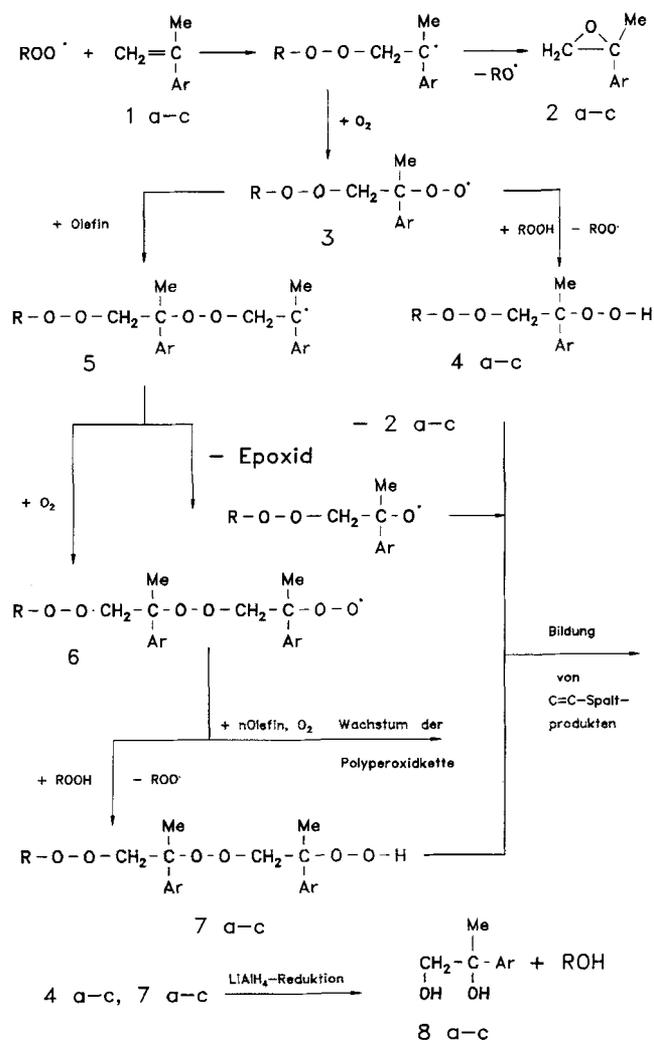
Bis heute wurde auf die Bildung von polymeren Peroxidverbindungen nur aus der IR-Spektroskopie bzw. der Elementaranalyse von Destillationsrückständen der Olefinoxidate [4, 13], der Bildung von C=C-Spaltprodukten beim Peroxidzerfall [13] oder aus der Anwesenheit von 1,2-Diolen in reduzierten Oxidaten [6, 10, 11] geschlossen.

Bei der Untersuchung der Cooxidation von α -Methylstyrol mit Cumol wurde festgestellt, daß bei 60°C bis 75% Peroxidverbindungen entstehen, die nach $LiAlH_4$ -Reduktion 2-Phenylpropan-1,2-diol liefern [14]. Wir nehmen an, daß bei der Kettenfortpflanzung in Gegenwart von Cumol bzw. Cumylhydroperoxid keine langkettigen Mischpolymere, sondern oligomere Peroxide entstehen. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, gezielt oligomere Peroxide herzustellen und ihre Struktur aufzuklären.

2-(p-tert.-Butylphenyl)-propen (**1a**), 2-(p-Chlorphenyl)-propen (**1b**) und 2-Phenylpropen (**1c**) wurden bei relativ niedrigen Temperaturen in Cumollösung und in Gegenwart von Cumylhydroperoxid oxidiert.

Bei 50°C verliefen die Oxidationen langsam, z.B. waren für einen Oxidationsgrad von 30 mmol O_2 pro 100 mmol Olefin und Cumol 55 bis 80 h erforderlich. Zur Initiierung wurde teilweise (jeweils nach 10 h) Azobisisobutyronitril (AIBN) zugesetzt.

Die Ergebnisse der Oxidationen der drei Styrolerivate bei 50 und 115°C sind in Tab. 1 zusammengestellt. Als gaschromatographisch erfaßbare Reaktionsprodukte von **1a–1c** wurden die entsprechenden Epoxide (Epoxid), Acetophenonderi-



Formelbild 1 Bildung von vicinalen Di-(4) bzw. Triperoxidverbindungen (7) bei der Cooxidation von α -Methylstyrolen mit Cumol (RH) in Gegenwart von Cumylhydroperoxid (ROOH). Ar = p-tert.-Butylphenyl-(a); p-Chlorphenyl-(b); Phenyl-(c); R = Cumyl.

Tabelle 1 Produktausbeute bei der Oxidation von 2-(p-tert.-Butylphenyl)-(**1a**) und 2-(p-Chlorphenyl)-(**1b**) und 2-Phenyl-propen (**1c**) bei 50 und 115 °C in Cumollösung und in Gegenwart von 30 mmol O₂ pro 100 mmol Olefin + Cumol.

Styrol derivat	Reakt.- temp., °C	Reakt.- dauer, h	Produktausbeute, mmol				S _{Diol} , mol % d)	Olefin- umsatz, mol %
			Σ Keton a)	fr.Keton b)	Epoxid	Diol c)		
1a	50	75,0	27,4	15,2	2,2	11,8	40,3	43,2
	115	5,5	16,3	15,7	10,2	0,2	0,5	44,1
1b	50	65,0	22,0	6,0	8,4	15,2	50,5	52,2
	115	4,0	15,4	14,4	17,9	0,4	1,2	56,3
1c	50	80,0	21,0	10,8	3,4	9,0	38,6	39,5
	115	3,5	13,9	13,6	10,6	0,0	0,0	40,3

a) Bestimmung erfolgte gaschromatographisch aus Rohoxidaten. b) Bestimmung erfolgte nach LiAlH₄-Reduktion. c) bezogen auf die Summe der gaschromatographisch erfaßten Produkte; d) Selektivität der Bildung von 2-Aryl-propan-1,2-diolen: bezogen auf gaschromatographisch erfaßten Olefinrest.

Tabelle 2 Charakterisierung der vicinalen Di-(**4a–4c**) und Triperoxidverbindungen (**7a–7c**) aus den Oxidaten von 2-(p-tert.-Butylphenyl)-(**1a**), 2-(p-Chlorphenyl)-(**1b**) und 2-Phenyl-propen (**1c**).

Ver- bin- dung	Summenfor- mel, (Molmasse)	Elementar- analyse, ber./gef. %			akt. O ₂ a)	R _f b)	T _{DTA} , °C c)	T _{dTG} , °C d)	Δm _{ber.} , Ma- % ber./exp. e)	-ΔH ^Z , kJmol ⁻¹ f)
		C	H	Cl						
4a	C ₂₂ H ₃₀ O ₄ (358,5)	73,71	8,43		9,23	0,74	134,3	134,6	16,1	28,5
		73,15	8,25		8,55			215,0	14,5	
7a	C ₃₅ H ₄₈ O ₆ (564,7)	74,44	8,57		8,50	0,89	133,4	132,9	16,3	58,6
		73,95	8,20		7,68			217,9	17,7	
4b	C ₁₈ H ₂₁ Cl ₁ O ₄ (336,8)	64,19	6,28	10,52	9,50	0,59	127,9	127,3	18,4	26,5
		63,55	6,80	11,08	8,68			167,5	16,9	
7b	C ₂₇ H ₃₀ Cl ₂ O ₆ (521,4)	62,19	5,80	13,60	9,21	0,69	131,9	132,1	17,6	66,8
		61,83	6,05	14,29	8,53			167,1	16,1	
4c	C ₁₈ H ₂₂ O ₄ (302,4)	71,50	7,33		10,58	0,66	130,6	131,0	20,5	17,3
		72,10	7,50		9,74			184,6	19,0	
7c	C ₂₇ H ₃₂ O ₆ (452,5)	71,66	7,13		10,61	0,79	129,6	129,3	20,3	36,0
		72,04	6,98		9,75			185,0	18,8	

a) Gehalt an aktivem Sauerstoff, ermittelt durch iodometrische Analyse; b) Rel. Retentionsfaktor aus der Dünnschichtchromatographie (Silufol; n-Hexan:MeOH 10:1); c) Temperatur, bei der das Temperaturmaximum des exothermen Zerfalls auftritt, bestimmt durch DTA; d) Temperatur, bei der der Zerfall eine maximale Zersetzungsgeschwindigkeit erreicht, ermittelt aus dTG -Kurven (s. Abb. 1); e) Δm_{ber.} berechneter Masseverlust für die Zersetzung von Di- bzw. Triperoxiden unter Annahme der Bildung von 1 mol MeOH und 1 bzw. 2 mol Formaldehyd; Δm_{exp.} - Masseverlust im Temperaturbereich von 95 bis 160 °C, ermittelt durch thermogravimetrische Analyse.; f) Brutto-Zersetzungsenthalpie - ermittelt aus der Peakfläche des exothermen Effektes im Bereich von 95 bis 160 °C durch DTA

vate (Keton) und Formaldehyd gefunden. Unter den LiAlH₄-Reduktionsprodukten der Oxidate von **1a**, **1b** und **1c** bei 50 °C wurden 2-(p-tert.-Butylphenyl)-, 2-(p-Chlorphenyl)- bzw. 2-Phenyl-propan-1,2-diol gefunden. Die GC-Analysen zeigen, daß der Ketongehalt aus Rohoxidaten bei 50 °C größer ist als der Gehalt der entsprechenden α-Arylethanoole nach der LiAlH₄-Reduktion und daß die Differenz zwischen diesen Werten dem Diolanteil entspricht. Dies deutet darauf hin, daß die Dirole Folgeprodukte der Reduktion von oligomeren Peroxidverbindungen sind, und daß der gaschromatographisch ermittelte Ketongehalt im Rohoxidat die Summe aus den vorhandenen und den durch die Pyrolyse der Peroxide im Verdampfer des Gaschromatographen gebildeten Ketonen darstellt.

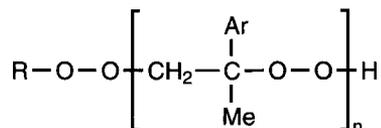
Die nach der Oxidation bei 115 °C und LiAlH₄-Reduktion erhaltenen Oxidate von **1a–1c** enthalten nur Spuren der

entsprechenden 1,2-Diole, d.h. die Peroxidverbindungen, die nach der Reduktion 1,2-Diole liefern, sind bei Temperaturen um 115 °C instabil und zersetzen sich während der Oxidation unter Bildung von C=C-Spaltprodukten.

Dünnschichtchromatographisch wurde festgestellt, daß die Rohoxidate (50 °C) von **1a–1c** jeweils zwei Peroxidverbindungen (R_f-Werte s. Tab. 2) enthalten. Die instabilen Peroxide wurden durch Säulenchromatographie isoliert und durch Gaschromatographie, iodometrische Analyse, Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und thermische Analyse charakterisiert.

Die Gaschromatographie (Injektion einer 5 %-igen Lösung in Chlorbenzol) der ersten Peroxidverbindung aus dem **1b**-Oxidat (R_f = 0,59) zeigte, daß im Verdampfer (245 °C) p-Chloracetophenon und Acetophenon im Verhältnis 1,95:1 gebildet wurden. Die zweite isolierte Peroxidverbindung mit R_f

= 0,69 ergab bei analoger Analyse ein Molverhältnis von 0,9:1. Ausgehend von den Ergebnissen der Elementaranalyse und der Bestimmung des aktiven Sauerstoffgehaltes wird angenommen, daß es sich um Peroxidverbindungen der allgemeinen Struktur



(bei $n = 1$: **4**; bei $n = 2$: **7**; wobei: R = Cumyl; Ar = p-tert.-Butylphenyl- **a**; p-Chlorphenyl- **b**; Phenyl- **c**) handelt.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von **4a-4c** bzw. **7a-7c** enthalten keinen Hinweis auf die Anwesenheit von C=O-Gruppen. Auf Grund der iodometrischen Analyse liegt die Reinheit der Peroxide bei mindestens 91–93%. Die Verhältnisse zwischen den gebildeten Peroxiden **4a-4c** und **7a-7c** in den Oxidaten von **1a-1c**, die durch säulenchromatographische Trennung ermittelt wurden, zeigen, daß die Bildung von Diperoxiden gegenüber den Triperoxiden bevorzugt (für **1a** – 2,4; für **1b** – 3,0 und für **1c** – 2,8) abläuft.

Die Bildung von oligomeren Peroxiden bei der Oxidation von Styrolen in Gegenwart von Cumylhydroperoxid (ROOH) läßt sich erklären, wenn man konkurrierende Kettenfortpflanzungsreaktionen der β -Peroxyalkylperoxyradikale **3** berücksichtigt (Formelbild 1). Diese Radikale können entweder durch Addition von Olefinen (Kettenwachstum) zu vicinalen Peroxyalkylradikalen **5** reagieren oder durch H-Abstraktion aus ROOH (Kettenübertragung) Peroxyalkylhydroperoxide **4** bilden. Die neu entstandenen Peroxyalkylradikale **5** pflanzen die Peroxidkette fort, deren Wachstum durch Kettenübertragung auf Cumylhydroperoxid und Bildung von Triperoxiden **7** beendet wird. Die Ausbeuten an Peroxiden **4** und **7** in einer solchen Reihe von konkurrierenden Reaktionen hängen von den jeweiligen Konzentrationen an Olefin und Hydroperoxid und dem O_2 -Partialdruck ab.

Die Bildung von vicinalen Di- bzw. Triperoxiden bei der Oxidation von α -Methylstyrolen in Gegenwart von Cumol und von Cumylhydroperoxid zeigt, daß das Wachstum der Peroxidkette, die für den Aufbau von oligomeren und polymeren Peroxiden verantwortlich sind, durch H-Übertragung mit anwesenden Hydroperoxiden abgebrochen wird und daß die Copolymerisation des Olefins mit Sauerstoff bei Anwesenheit von Hydroperoxiden überwiegend zur Bildung von oligomeren Peroxiden führt. Es ist zu erwarten, daß bei der Oxidation von Olefinen mit allylständiger C-H-Bindung bzw. bei der Olefinoxidation in einem Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel bevorzugt oligomere Peroxide gebildet werden, in denen die im Reaktionsgemisch gebildeten Hydroperoxide die Rolle des in unseren Versuchen zugesetzten Cumylhydroperoxids übernehmen. Aus diesem Grund ist die Bildung von "dimeren Peroxiden" bei der Oxidation cyclischer Olefine verständlich [15]. Dagegen ist bei der Oxidation von Olefinen ohne aktivierte C-H-Bindungen (Styrol, α -Methylstyrol) und in einem inerten Lösungsmittel die Bildung echter Polyperoxide zu erwarten.

Um die thermische Stabilität von Peroxidverbindungen abzuschätzen, wurden thermogravimetrische und differentialthermoanalytische Untersuchungen ausgeführt. Abb. 1 gibt den typischen Verlauf der Zersetzung des Triperoxids **7a** wieder. Der Zerfall des Peroxids beginnt schon bei 90–95°C und ist mit einem Masseverlust und einem exothermen

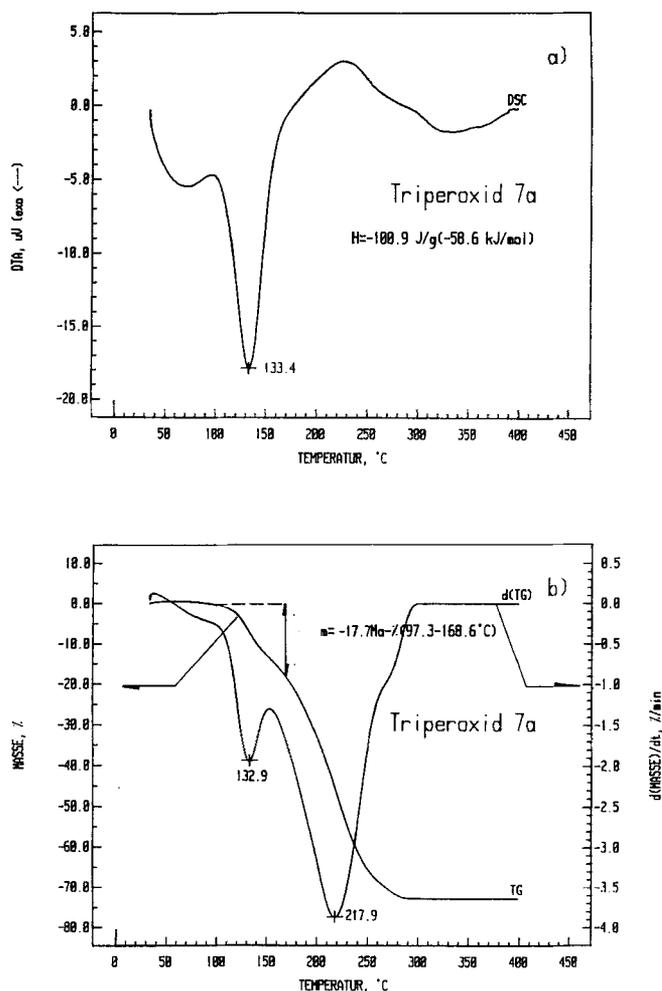


Abb. 1 DTA- (a) und TG/d(TG)-Kurven (b) für das Triperoxid **7a** im Temperaturbereich von 30–400°C (Heizrate 5 K·min⁻¹). Einwaage (mg): Probe – 55,0; Referenz α -Al₂O₃ – 99,06.

Effekt (charakterisiert durch ein Maximum der Temperatur-T_{DTA}; Tab. 2) verbunden. Diese T_{DTA}-Werte kann man als Maß der thermischen Stabilität betrachten. Die T_{DTA}-Werte für die Peroxide **4a** und **7a** liegen bei 133, 0±0,4°C und sind um 4–5 Grad höher als die für die Peroxide **4b**, **4c** bzw. **7b**, **7c**; die p-tert.-butylsubstituierten Peroxide sind also stabiler als p-chlor- bzw. unsubstituierte analoge Verbindungen. Unter gleichen Meßbedingungen lag der T_{DTA}-Wert für Cumylhydroperoxid bei 168,3°C. Die im Temperaturbereich von 95–160°C ermittelten Masseverluste (Δm_{exp}) stimmen befriedigend mit den berechneten Werten überein. Dies gilt unter der Annahme, daß beim Peroxidzerfall aus 1 mol Diperoxid 1 mol MeOH und 1 mol Formaldehyd, aus 1 mol Triperoxid aber 1 mol MeOH und 2 mol Formaldehyd gebildet werden.

Der ermittelte exotherme Effekt ($-\Delta H^2$) im Bereich von 95–160°C ist für die Triperoxide **7a-7c** etwa doppelt so groß wie für die Diperoxide **4a-4c**. Das ist plausibel, weil die Triperoxide im Vergleich zu den Diperoxiden noch eine zweite peroxidische Struktureinheit (-OO-CH₂-C(Me)Ar-) enthalten, deren Zersetzung mit der Spaltung von O-O-bzw. C-C-Bindungen verbunden ist und einen zusätzlichen exothermen Effekt verursacht. Die ΔH^2 -Werte (Tab. 2) für die p-tert-

butyl- (**4a**, **7a**) und die p-chlor-substituierten (**4c**, **7c**) Peroxide sind größer als die für die nicht substituierten Peroxide **4c**, **7c**. Die ermittelten ΔH^\ddagger -Werte resultieren aus den O-O- bzw. C-C-Bindung-Dissoziationsenthalpien, aus den Bildungsenthalpien der Acetophenonderivate und des Formaldehyds sowie aus den Verdampfungsenthalpien von Formaldehyd und Methanol.

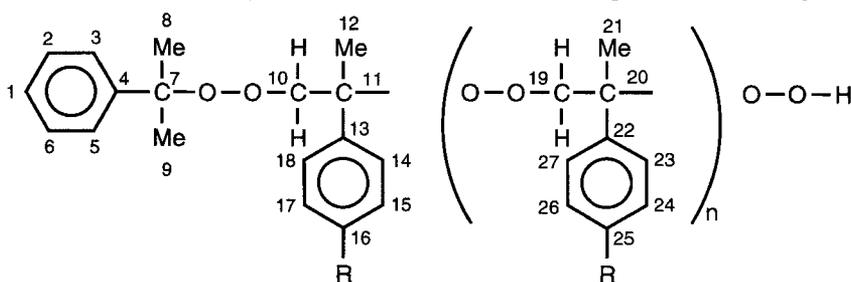
Die dTG-Kurven zeigen (Abb. 1), daß im Bereich 50–400 °C sowohl für Di- wie auch für Triperoxide zwei Extremwerte auftreten, bei denen die Geschwindigkeiten der Masseverluste (dm/dt) ein Maximum erreichen. In Tab. 2 sind die Temperaturen (T_{dTG}) zusammengefaßt, bei denen sich die maximalen Geschwindigkeiten dm/dt einstellen. Wahrscheinlich handelt es sich bei der ersten, exothermen Stufe um die O-O- bzw. C-C-Bindungspaltung unter Formaldehydabgabe, während in der zweiten, endothermen Stufe das gebildete Acetophenonderivat verdampft. Für diese Aussage spricht, daß die T_{dTG} -Temperatur des ersten Maximums mit der T_{DTA} -Temperatur (Minimum der DTA-Kurve) übereinstimmt und daß die T_{dTG} -Temperatur des zweiten Maximums in der Nähe der Siedetemperatur der Acetophenonderivate liegt. Bei allen Peroxiden wurde das Auftreten von koksartigen Zersetzungsprodukten nach der DTA-Messung beobachtet.

(ca. 30 Ma- % Rückstand). Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen für C_1 - C_9 stimmen mit denen der entsprechenden C-Atome der Cumylgruppe in Cumylhydroperoxid überein [16] und sind in Tab. 3 nicht aufgeführt. Die Triperoxide **7** besitzen zwei asymmetrische C-Atome 11 und 20. Die Anwesenheit von jeweils zwei Diastereomeren zeigt sich in den ^{13}C -NMR-Spektren durch Auftreten von jeweils zwei Signalen der C-Atome 10 bis 13 und 19 bis 22, die in Nachbarschaft zu den asymmetrischen C-Atomen stehen. Dies kann als ein Beweis für die Konstitution der isolierten Triperoxide angesehen werden. Die C-Atome 1 bis 8, die weiter vom Asymmetriezentrum entfernt sind, liefern in den ^{13}C -NMR-Spektren einzelne, nicht aufgespaltene Signale.

Die ^1H -NMR-Signale der Hydroperoxidprotonen erscheinen im Bereich von $\delta = 8,15$ bis $9,15$ ppm. Die beiden Protonen aus den Methylengruppen, die in Nachbarschaft zum asymmetrischen C-Atom stehen, sind diastereotrop und koppeln deshalb miteinander. Dies macht sich auch bei den Triperoxiden **7** durch die Anwesenheit von vier Paaren von Dubletts mit Kopplungskonstanten von $J_{\text{H-H}} = 13,1$ – $14,2$ Hz bemerkbar (Tab. 3).

In den Massenspektren treten bei allen Peroxidverbindungen die M^+ -Peaks der Acetophenone ($m/z = 176$ für **4a**, **7a**;

Tabelle 3 ^{13}C -NMR-Spektren der vicinalen Di- bzw. Triperoxidverbindungen des Typs



Verbindung R; n a)	^{13}C -chemische Verschiebungen (75 MHz, δ in ppm; bezogen auf HMDS; CDCl_3 ; 25 °C)									
	4	7	8/9	10/19 b)	11/20 b)	12/21 b)	13/22 b)	14/18 23/27	15/17 24/26	16/25
4b R = H; n = 0	144,6	82,38	26,4	77,5	84,9	22,4	140,2	127,2	128,1	136,4
7b R = H; n = 1	145,1	82,45	26,60 26,45	77,05 77,10 78,73 78,93	83,38 83,86 84,89 85,97	21,11 21,26 22,33 22,39	139,88 139,98 140,22 141,38	127,18 127,21 127,37 127,42	128,13 128,26 128,36 128,39	133,35 133,40 133,53 133,60

Verbindung R; n a)	^1H -NMR-Signal (300 MHz, δ in ppm bezogen auf HMDS; CDCl_3 ; 25 °C)						
	$>\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$>\text{C} \text{CH}_3$	$>\text{CH}_2$; d; 2H		Aryl; d bzw. m; δ ; J, Hz	Phenyl 5H m;	00H c) s; 1h
			δ	J, Hz			
4b R = H; n = 0	1,61	1,48	4,46; 4,55	13,4	7,33; d; 8,2 7,47; d; 8,2	7,26	8,22
7b R = H; n = 1	1,60	1,45 1,46 1,54 1,55	4,02; 4,10 4,15; 4,17 4,23; 4,29 4,32; 4,47	13,4 13,6 14,7 14,8	7,16; d; 8,4 7,18; d; 9,5 7,28; d; 8,4 7,30; d; 9,5	7,24	8,93 9,01

a) Die vollständigen NMR-Daten für alle anderen Peroxidverbindungen (**4a**, **4c**, **7a** und **7c**) können auf Wunsch bei den Autoren angefordert werden.; b) Zuordnung nicht sicher, kann auch vertauscht werden. c) mit D_2O rascher H/D-Austausch

$m/z = 154$ für **4b**, **7b**) und Fragmente mit m/z -Werten 43 ($\text{CH}_3\text{-C}^+\equiv$), 77 (C_6H_5^+), 119 (Cumyl $^+$), 120 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{O}$) und 121 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{O}^+\text{H}$) auf. Für *p*-tert.-butyl- bzw. *p*-chlorsubstituierte Di- und Triperoxide wurde die Bildung von protonierten Ketonen der allgemeinen Struktur: Aryl- $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O}^+\text{H}$ (mit $m/z = 177$ für **4a** und **7a** und $m/z = 155$ für **4b** und **7b**) nachgewiesen. Diese Fragmente erscheinen mit einer Intensität von 7–11%. Eine sekundäre Fragmentierung von protonierten Ketonen und Keton-Ionen ergibt durch Methan-Eliminierung bzw. Abspaltung des Methylradikals Benzoyl-Ionen (Aryl- $\text{C}\equiv\text{O}^+$), die die Basispeaks $m/z = 161$ für **4a**, **7a**, $m/z = 139$ für **4b**, **7b** und $m/z = 105$ für **4c**, **7c** liefern. Der weitere Zerfall der Benzoyl-Ionen erfolgt unter Verlust von CO und dem üblichen Abbau des aromatischen Restes, der den Charakter der Spektren im unteren Massenzahlbereich bestimmt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. W. Pritzkow gilt unser Dank für sein stetes Interesse bei der Durchführung der Arbeit. Außerdem gilt unser Dank Herrn Dr. W. Kubak vom Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg für die Aufnahme der Massenspektren.

Beschreibung der Versuche

Die Ausgangsolefine **1a** und **1b** wurden durch Dehydratisierung von 2-(*p*-tert.-Butylphenyl)- bzw. 2-(*p*-Chlorphenyl)-propan-2-ol [17] dargestellt.

Herstellung von Epoxiden

Die Epoxide **2a–2c** wurden aus den entstandenen Styrolen durch Epoxidierung mit Perbenzoesäure erhalten [18].

1-(*p*-tert.-Butylphenyl)-1-methyl-oxiran (**2a**)

Ausb.: 68% d.Th. F: 109°C (n-Hexan)
 $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}$ (191,3) ber./gef. C 81,62/82,03; H 10,01/9,90
 $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1,31$ (s, 9H, $3\times\text{CH}_3$), 1,34 (s, 3H, CH_3), 3,87 und 4,06 (d, 1H $J=5\text{Hz}$, $>\text{CH}_2$), 7,25–7,52 (m, 4H, C_6H_4).
 $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 22,4$ (q), 31,3 (g), 34,5 (s), 70,6 (t), 73,3 (s), 125,5 (d), 129,6 (d), 138,6 (s), 150,4 (s).

1-(*p*-Chlorphenyl)-1-methyl-oxiran (**2b**)

Ausb.: 78% d.Th., kp.: 71–72°C / 2 Torr; n_D^{20} : 1,5370
 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClO}$ (169,6); ber./gef. C 63,72/63,19; H 5,94/6,04; Cl 20,90/21,12
 $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1,64$ (s, 3H, CH_3), 2,69 und 2,92 (d, 1H, $J=5,7$ Hz, $>\text{CH}_2$), 7,24 (m, 4H, C_6H_4). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 22,5$ (q), 56,2 (s), 56,8 (d), 126,4 (d), 128,4 (d), 133,2 (s), 139,8 (s).

Herstellung der 1,2-Diole **8a**; **8c**

Die Synthese erfolgte nach [18] durch Umsetzung der Olefine mit Perameisensäure und anschließende Hydrolyse der Monoformiate. Die Zielprodukte wurden aus n-Hexan umkristallisiert.

2-(*p*-tert.-Butylphenyl)-propan-1,2-diol (**8a**)

Ausb.: 53% d.Th. F: 107°C
 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (208,3); ber./gef.: C 74,96/75,30; H 9,98/9,50

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1,30$ (s, 9H, $3\times\text{CH}_3$), 1,49 (s, 3H, CH_3), 2,33 (s, br., 1H, OH), 2,71 (s, br., 1H, OH), 3,57 und 3,74 (d, $J=11,0$ Hz, 1H, $>\text{CH}_2$), 7,35 (s, 4H, C_6H_4). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 25,9$ (q), 34,4 (s), 71,1 (t), 74,7 (s), 124,8 (d), 125,3 (d), 141,9 (s), 150,0 (s).

MS: m/z 208 ($2,5\text{M}^+$), 177 ($100, \text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$), 147 (11), 121 (31), 91 (9), 57 (29, $(\text{CH}_3)\text{C}^+$), 43 (73, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{O}^+$).

2-(*p*-Chlorphenyl)-propan-1,2-diol (**8b**)

Ausb.: 37% d.Th. F: 89°C
 $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ (186,62); ber./gef. C 57,92/58,09; H 5,93/5,85; Cl 19,00/19,20

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1,37$ (s, 3H, CH_3), 3,85 und 4,24 (d, 1H, $J=11,3$ Hz, $>\text{CH}_2$), 3,70 (s, br, 1H, OH), 5,07 (s, br., 1H, OH), 7,31 und 8,42 (dd, $2\times 2\text{H}$, C_6H_4). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 26,3$ (q), 70,6 (t), 73,6 (s), 127,7 (d), 127,9 (d), 131,1 (s), 146,7 (s). MS: m/z 186 ($-, \text{M}^+$), 157 (26), 155 (77, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$), 139 (10), 125 (6, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2^+$), 111 (7, ClC_6H_5), 43 (100, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{O}^+$).

Durchführung der Oxidationen

Die Oxidation wurde in einer geschlossenen Glasapparatur (50 ml Reaktor, Gasbürette 200 ml) durchgeführt. Die Arbeitsmethode sowie die Durchführung GC-Analysen von rohen bzw. LiAlH_4 -reduzierten Oxidaten wurden bereits in [14] beschrieben. Die Bestimmung von aktivem Sauerstoff erfolgte durch iodometrische Analyse, bei der die Reaktion mit KI in siedender Essigsäure (5 min) unter Zusatz von 0,5 Ma-% Phosphorsäure ausgeführt wurde.

Säulen- und Dünnschichtchromatographie

Für die säulenchromatographische Trennung der oligomeren Peroxide wurde als stationäre Phase Kieselgel (Merck) (Korngröße 0,063–0,200 mm) verwendet (Glassäule 70 \times 2,2 cm; Toluol : Methanol 10:1). Der Ablauf der Trennung wurde durch Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Die Dünnschichtchromatographie wurde auf DC-Silufol-Fertigfolie (Fa. Kavalir, Votice, CSSR) durchgeführt. Die Flecken peroxidischer Produkte wurden durch Ansprühen mit einer iodidhaltigen Lösung (Sprühhlösung I: Essigsäure + 5 Ma-% HCl (37%), Sprühhlösung II: 5% KI in Methanol) und Erwärmen auf 90°C sichtbar gemacht.

Gaschromatographie

Die Styroloxidate sowie ihre LiAlH_4 -Reduktionsprodukte wurden mit einem GC-Gerät CP 9000 (FID) (Chrompack) mit Hilfe eine Kapillarsäule in Gegenwart von α -Methylnaphthalin als innerem Standard analysiert (für **1a**-, **1b**-Oxidate: 25m Säule CO-43-CB (Chrompack); Temperaturprogramm: 50–185°C; Heizrate – 5 K/min; für **1c**-Oxidat: 25m Säule CW 20M (Macherey-Nagel) Temperaturprogramm: 40–195°C; Heizrate 4 K/min).

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 massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an einem MS-Gerät AMD 402 (Innecra GmbH) durchgeführt. Es wurde mit 70 eV Ionisierungsenergie und einem direkten

Einlaßsystem bei einer Ionenquellentemperatur von 200°C gearbeitet.

TG/DTA-Untersuchungen

Die thermoanalytischen Untersuchungen wurden mit einem Simultanthermoanalysegerät STA 409 (Netzsch Gerätebau GmbH) durchgeführt. Die Probeneinwaagen betragen 30–50 mg, und es wurde gegen einen Korundstandard gemessen. Die Apparatur wurde nach dem Einbringen der Probe 10 min evakuiert (1,3 Pa) und danach unter Reinststickstoff auf Normaldruck gebracht. Die TG/DTA-Kurven wurden in strömendem Stickstoff (6 l/h) von 30 bis 400°C dynamisch mit einer Heizrate von 5 K/min registriert.

Literatur

- [1] F.R. Mayo, *Acc. Chem. Res.* **2** (1968) 193
 [2] R. Ceresa in S. Patai, *The Chemistry of Peroxides*, S. 417. John Wiley & Sons. Chichester-New-York-Brisane-Toronto 1983.
 [3] W. Pritzkow, *Wiss. Z. Techn. Hochschule Leuna-Merseburg* **29** (1987) 25
 [4] F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 2465
 [5] F.A. Bovey, I.M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 2143
 [6] H.D. Holtz, P.W. Solomon, J.E. Mohan, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 3175
 [7] A.A. Miller, F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 1017
 [8] M. Nukui, K. Yoshio, Y. Ohkatsu, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **38** (1979) 523
 [9] K. Yoshio, *Tetrahedron. Lett.* **48** (1968) 4965
 [10] K.P. Fuchs, W. Pritzkow, *J. Prakt. Chem.* **322** (1980) 353
 [11] F.R. Mayo, A.A. Miller, G.A. Russel, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 2500
 [12] T.O. Craig, E. Trall, *J. Polym. Sci. B5* (1967) 955
 [13] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **58** (1925) 1075
 [14] W. Ya. Suprun, K. Blau, K. Reinker, *J. Prakt. Chem.* **337** (1995) 496
 [15] D.E. Sickle, F.R. Mayo, M. Arluck *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 4824
 [16] H.-O. Kalinowski in: *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), 2. Aufl., Bd. 13/01, S. 1422. Georg Thieme Verlag. Stuttgart 1988
 [17] D. Seymour, K.B. Wolfstirn, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 1177
 [18] S. Danilow, E. Venus-Danilowa, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **60** (1927) 1050

Korrespondenzanschrift:
 Dr. W. Ya. Suprun
 Institut für Technische und
 Makromolekulare Chemie
 der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
 Geusaer Straße
 D-06217 Merseburg, Germany