

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

Untersuchungen zur Oxidation von substituierten β,β -Dimethylstyrolen

W. Y. Suprun

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

Eingegangen am 24. September bzw. 12. Dezember 1997

**Reactivity and Selectivity in the Oxidation of Styrene Derivatives. IV.
Studies on the Oxidation of Substituted β,β -Dimethylstyrenes**

Abstract. The liquid phase oxidation of substituted (*p*-MeO-, *p*-Cl-, *m*-CF₃-) 2-aryl-3-methyl-but-2-enes, of 1,1-diphenyl-2-methyl-propene, of 1-ethoxy-2-methyl-1-phenyl-propene and of 9-isopropylidene-fluorene with pure oxygen was investigated in chlorobenzene solution and in presence of cumene and of cumene hydroperoxide in the temperature range 65–125 °C. The product yields were determined gaschromatographically. The differences of the activation energies of ep-

oxide formation and the parallel reactions were calculated. They amount to 19–48 kJ/mol. The epoxide selectivity increases with increasing temperature and increasing concentration of olefin. The relative chain propagation constants ($k_{pC=C}$) were determined by competitive oxidation with cumene. The $k_{pC=C}$ values of substituted β,β -dimethylstyrenes can be correlated by a LFE-relationship with the ionisation energies of the olefins.

Die vorhergehenden Mitteilungen [2, 3] über die Oxidation von α - bzw. Ph-substituierten Styrolen lassen die Schlußfolgerung zu, daß die Reaktivität der C=C-Doppelbindung gegenüber Peroxyradikalen bei der Einführung von Elektronendonator-Substituenten steigt und bei der von Elektronenakzeptor-Substituenten abnimmt. Die kinetischen Daten der Oxidation von α -*t*-Butylstyrol [2] sowie von 1- und 2-Isopropenyl-naphthalin [1] verdeutlichen, daß nicht nur elektronische, sondern auch sterische Effekte (sterische Mesomeriebehinderung) sowohl die Reaktivität der C=C-Doppelbindung als auch das Reaktionsverhalten der intermediär gebildeten β -Peroxyalkylradikale (β -PAR) in konkurrierenden Reaktionen beeinflussen.

Für die Autoxidation von verzweigten Olefinen nimmt die Reaktivität der C=C-Doppelbindung gegenüber Peroxyradikalen in der Regel mit steigender Alkylsubstitution zu [4]:

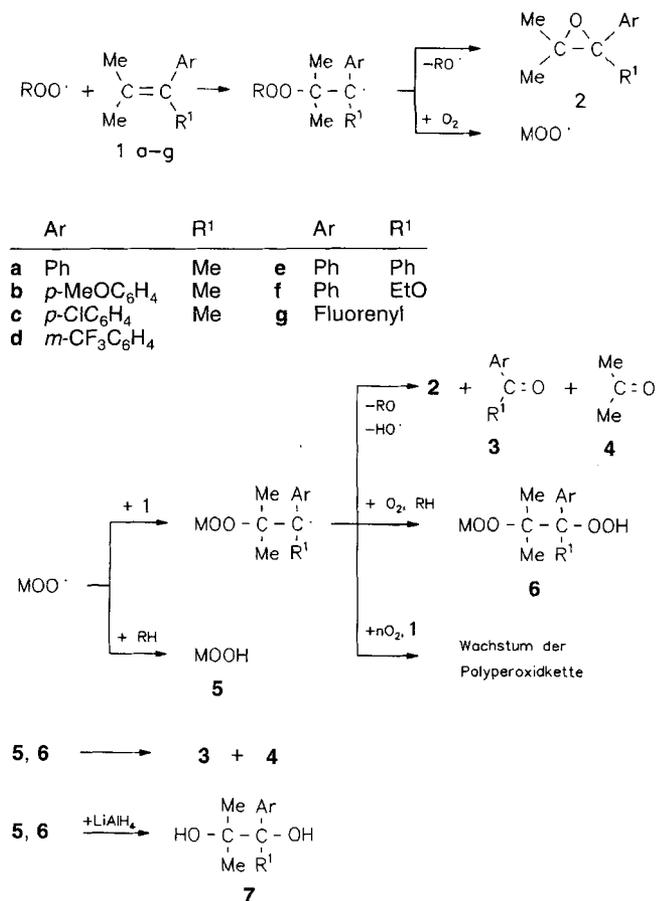


In dieser Arbeit wird über die Autoxidation von α - bzw. Ph-substituierten β,β -Dimethylstyrolen berichtet. In die Untersuchungen wurden die 2-Aryl-3-methyl-but-2-ene (Aryl = Phenyl (**1a**); *p*-Methoxyphenyl (**1b**); *p*-Chlorphenyl (**1c**); *m*-Trifluormethylphenyl (**1d**)) sowie 1,1-Diphenyl-2-methyl-propen (**1e**); 1-Ethoxy-2-methyl-1-phenyl-propen (**1f**) und 9-Isopropyliden-fluoren (**1g**) einbezogen.

Es sollte geprüft werden, ob die Reaktivität der genannten β,β -Dimethylstyrolerivate analog zur Oxidation von aliphatischen verzweigten Olefinen durch den von den β -ständigen Methylgruppen ausgehenden +I-Effekt vergrößert wird und ob ein Zusammenhang zwischen Olefinstruktur und Selektivität der Bildung von Oxidationsprodukten besteht.

Oxidationsprodukte. Die Oxidation von **1** wurde bei Normaldruck in einer geschlossenen Apparatur mit reinem Sauerstoff in Chlorbenzollösung im Temperaturbereich von 65–125 °C untersucht.

Entsprechend dem Twigg–Mayo-Mechanismus [5] erhält man als Produkte des oxidativen Angriffes auf die C=C-Doppelbindung von **1** nebeneinander die entsprechende Epoxide (**2**), die Produkte der oxidativen C=C-Spaltung (Aceton und die entsprechenden Acetophenonderivate (**3a–d**) bzw. Benzophenon (**3e**), Benzoesäureethylester (**3f**) oder Fluorenon (**3g**)) sowie die oligomeren Peroxidverbindungen **5,6** (Schema 1).

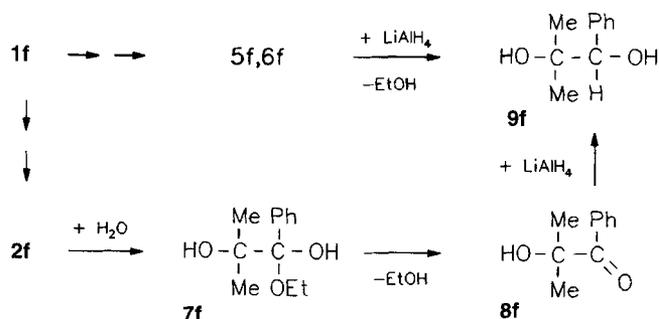


Schema 1 Bildung von Produkten des oxidativen Angriffes auf die C=C-Doppelbindung während der Autoxidation von substituierten β,β -Dimethylstyrolen.

Um die Peroxidverbindungen **5** und **6** quantitativ zu erfassen, wurden die Oxidate mit LiAlH₄ reduziert, wobei als Folgeprodukte der Peroxidverbindungen **5** und **6** [6] die entsprechenden 2-Methyl-3-aryl-butan-2,3-diole (**7a–d**), 2-Methyl-1,1-dimethyl-propan-1,2-diol (**7e**) oder 9-Hydroxy-9-(α -hydroxy-isopropyl)-fluoren (**7g**) entstanden. Als weitere LiAlH₄-Reduktionsprodukte wurden 1-Arylethanoole (Folgeprodukte der Acetophenone **3a–d**), 2-Aryl-3-methyl-butan-2-ole und 2-Aryl-

3-methyl-butan-3-ole (Reduktionsprodukte der 2-Aryl-2,3,3-trimethyl-oxirane **2a–d**) quantitativ erfaßt. **3f** liefert nach der Reduktion Benzylalkohol.

Die Auswertung der Analyse der Oxidationsprodukte von **1f** bereitete Schwierigkeiten. Der Enolether **1f** hydrolysiert während der Oxidation teilweise (zu 2–5%) zu Isobutyrophenon; das Epoxid **2f** geht teilweise unter Ethanolabspaltung in α -Hydroxy-isobutyrophenon **8f** über und liefert nach LiAlH₄-Reduktion 1-Phenyl-2-methyl-propan-1,2-diol **9f** (Schema 2) ¹⁾.



Schema 2 Folgeprodukte der Umlagerung und LiAlH₄-Reduktion von 2-Ethoxy-3,3-dimethyl-2-phenyl-oxiran (**2f**) und von Peroxidverbindungen.

Bei der Oxidation von **1f** oberhalb von 95 °C stimmt die Gesamtausbeute an **2f** und **8f** in den Rohoxidaten gut mit der Ausbeute an Diol **9f** aus reduzierten Oxidaten überein. Bei der Oxidation unterhalb 90 °C war die Ausbeute an Diol **9f** immer größer als die Gesamtausbeute an **2f** und **8f** (da die Peroxidverbindungen bei Temperaturen < 90 °C während der Reaktion erhalten bleiben und nach der LiAlH₄-Reduktion Diol **9f** liefern). Das Diol **9f** in den reduzierten Oxidaten von **1f** ist als Folgeprodukt von Peroxidverbindungen **5f**, **6f** anzusehen [3, 6].

Das intermediär gebildete α -Hydroxyhalbacetal (**7f**) geht unter Ethanolabspaltung in **8f** über und wird von überschüssigem LiAlH₄ zum Diol **9f** reduziert.

Außer dem Angriff auf die C=C-Doppelbindung findet bei der Oxidation von **1** auch ein Angriff von Peroxyradikalen auf allylständige primäre C-H-Bindungen statt. Aus der GC-Analyse der gewonnenen LiAlH₄-Reduktionsprodukte läßt sich die ursprüngliche Zusammensetzung des Oxidates berechnen, wenn man annimmt, daß alle Allyloxidationsprodukte zunächst als Allylhydroperoxide, Allylalkohole oder α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen vorliegen. Die Ausbeute der

¹⁾ In unabhängigen Versuchen wurde nachgewiesen, daß sich das Epoxid **2f** oberhalb 90 °C in Gegenwart von Wasser und 0,01 Gew.-% TosOH in α -Hydroxy-isobutyrophenon **6f** umlagert, dessen Reduktion mit LiAlH₄ zu 2-Methyl-1-phenyl-propan-1,2-diol (**4f**) führt.

bei der LiAlH_4 -Reduktion gebildeten Allylkohole (bezogen auf die Summe aller Oxidationsprodukte) beträgt für **1a–f** 10–15% (Tab. 1). Die Anteile an Allyloxidationsprodukten von **1a–d** sind niedriger als bei der Oxidation von 2,3-Dimethyl-but-2-en, das eine Methylgruppe mehr enthält [7]. Ein Angriff an allylständige C-H-Bindungen der α -Me-Gruppen ist (wie bei der Oxidation von α -Methylstyrolen [3, 8]) nicht nachweisbar. Offenbar bildet sich das entsprechende Allylradikal nicht, weil es durch die Arylgruppe in 2-Stellung kaum stabilisiert werden kann (gekreuzte Konjugation).

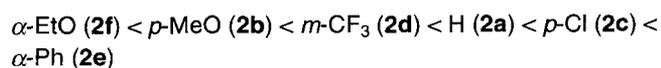
Die ausschließliche Bildung von 2-Methyl-3-aryl-but-2-en-1-olen aus **1a–d** spricht dafür, daß die intermediären α,β -Dimethyl- β -phenyl-allylradikale vom Sauerstoff nicht unter Aufhebung der Konjugation angegriffen werden.

Im Falle von 9-Isopropyliden-fluoren (**1g**) konnten keine Produkte der Allyloxidation gefunden werden.

Die Verteilungen der Oxidationsprodukte bei konstanter Anfangskonzentration der Olefine ($1,5 \text{ mol l}^{-1}$) und einer Sauerstoffaufnahme von 21 mmol O_2 pro 100 mmol Olefin im Temperaturbereich von 65 bis 125°C sind in den Abb. 1a–c dargestellt. Die Selektivitäten beziehen sich auf die Summe der GC-erfaßten C=C-Oxidationsprodukte. Die Bilanzversuche in Gegenwart eines inneren Standards zeigen, daß die Summen der Ausbeuten an Oxidationsprodukten (Epoxid bzw. Epoxidumlagerungsprodukte, C=C-Spaltprodukte und Diole (entspricht Peroxidverbindungen) und Allylkohole) befriedigend mit dem Olefinverbrauch übereinstimmen. Das Stoffdefizit ist nicht größer als 2 bis 5%. Es werden also keine signifikanten Mengen an gaschromatographisch nicht erfaßten Produkten gebildet.

Die in den Abb. 1a bis 1c dargestellten Abhängigkeiten der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur bestätigen die bekannten Gesetzmäßigkeiten [1–3, 5]: die Epoxidselektivität nimmt mit steigender Temperatur zu (Abb. 1a), und die Gesamtselektivität der Bildung von C=C-Spaltprodukten und von Diolen (oligomeren Peroxidverbindungen) nimmt entsprechend ab (Abb. 1b, c). Ein Grund dafür liegt darin, daß die Fragmentierung von β -PAR zu Epoxiden eine höhere Aktivierungsenergie als die Reaktion mit Sauerstoff benötigt. Die Differenzen zwischen den Aktivierungsenergien (ΔE_A) für diese konkurrierenden Reaktionen wurden aus der Änderung der Epoxidselektivitäten $S_{\text{Epoxid}}/(1-S_{\text{Epoxid}})$ im Temperaturbereich von 65 bis 125°C mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung ermittelt (Tab. 1).

Abb. 1a zeigt, daß die Epoxidselektivität für die β,β -Dimethylstyrolerivate **1a–f** bei allen Versuchstemperaturen in der Reihe



steigt. α -Phenyl- β,β -dimethylstyrol (**1e**) liefert die größ-

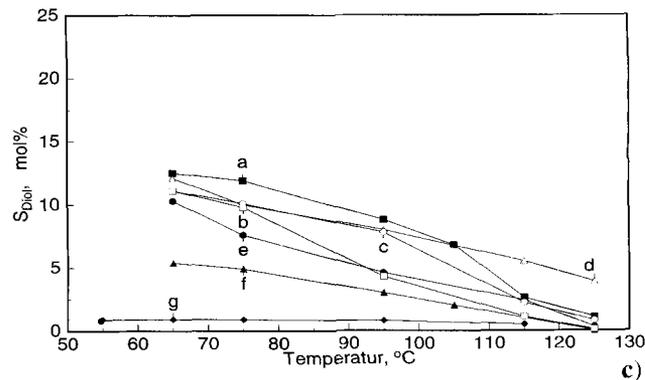
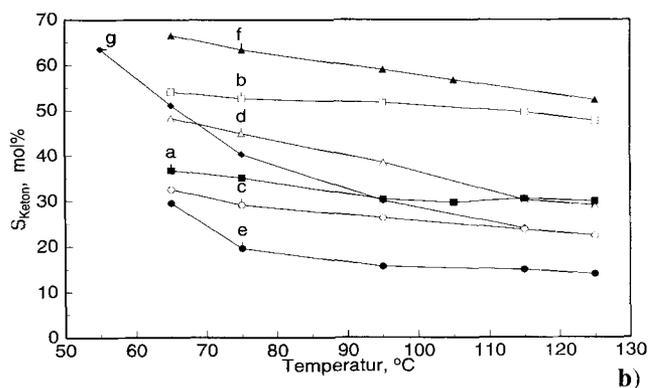
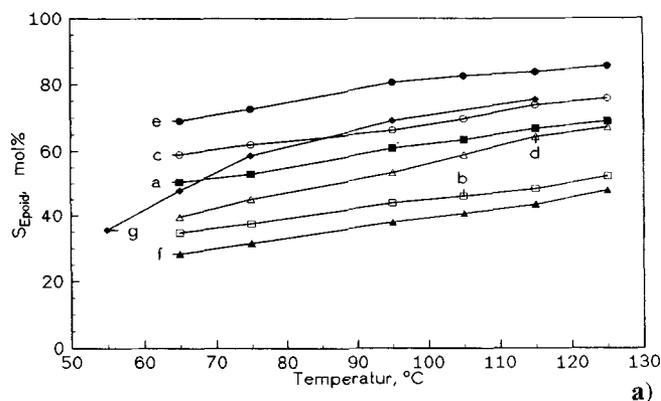


Abb. 1a–c Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Selektivität der Bildung von Epoxiden (a), Ketonen (C=C-Spaltprodukten) (b) und Diolen (oligomeren Peroxiden) (c) bei der Oxidation von substituierten β,β -Dimethylstyrolen in PhCl-Lösung. ($[\text{Olefin}]_0$: $1,5 \text{ mol l}^{-1}$; Oxidationsgrad: $21 \pm 1 \text{ mol O}_2$ pro 100 mol Olefin; p_{O_2} : 101 kPa)

te und der Enolether (**1f**) die niedrigste Epoxidausbeute. Bei den α,β,β -Trimethylstyrolen **1a–d** erkennt man nur geringe Einflüsse der Substituenten am Phenylring; analog zur Oxidation von α -Methylstyrolerivaten (α -MSD) erschwert die p -MeO-Gruppe die Epoxidbildung, während die p -Cl- und die m - CF_3 -Gruppe sie begünstigen.

Im Falle von **1g** fördert eine Erhöhung der Reaktionstemperatur die Epoxidbildung deutlicher als bei den α,β,β -Trimethylstyrol-Derivaten **1a–e**, entspre-

Tab. 1 Selektivität der Bildung von Produkten des oxidativen C=C-Angriffs (C=C-Spaltprodukte, Diole, Epoxide) und des Allylgriffs (Allylalkohole) bei der Oxidation von substituierten β,β -Dimethylstyrolen (**1a–g**) in PhCl-Lösung bei 95 °C sowie Differenz zwischen den Aktivierungsenergien (ΔE_A) für die radikalische Epoxidbildung und die Bildung von C=C-Spaltprodukten bzw. oligomeren Peroxiden. Oxidationsgrad: 21 ± 1 mmol O₂ pro mol Olefin **1**; [Olefin]₀ = 1,5 mol/l

	RZ (h)	ΔX (mol%) a)	ΣPi (mol%) b)	Selektivität (mol%) ^{c)}			AA ^{e)}	ΔE_A (kJ/mol)
				Keton	Diol ^{d)}	Epoxid		
1a	7,5	28,5	22,5	30,4	8,8	60,9	8,9	15,6 ± 0,8
1b	2,7	26,0	24,0	51,7	4,3	44,0	7,4	13,1 ± 0,5
1c	9,0	24,2	22,0	27,3	7,8	66,0	7,9	16,4 ± 0,7
1d	11	25,3	23,3	38,5	8,1	53,5	9,8	19,2 ± 1,7
1e	4,0	23,9	23,5	14,8	4,6	80,6	7,3	18,6 ± 1,0
1f	1,2	28,5	24,1	58,5 ^{f)}	3,5 ^{g)}	38,0	13,5	15,3 ± 0,5
1g	2,0	20,8	18,3	30,0	0,8	69,2	–	29,7 ± 3,4

a) Olefinumsatz (gaschromatographisch ermittelt); b) Summe der gaschromatographisch erfaßten Produkte in mmol pro 100 mmol eingesetzten Olefins **1**; c) bez. nur auf die Summe von Reaktionsprodukten des oxidativen C=C-Angriffs (d. h. Keton **2** + Epoxid **3** + Diol **7**; das Aceton wurde in die Bilanzierung nicht einbezogen); d) bestimmt nach LiAlH₄-Reduktion; e) Allylalkohole: bezogen auf b); f) Benzoesäureethylester; g) ermittelt als Differenz zwischen Ausbeute an Diol **9f** und der Summe der gesamten Ausbeuten an **2f** und **8f** aus dem Rohoxidat

chend ist der ΔE_A -Wert um ca. 15 kJ/mol größer. Dies kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß das aus **1g** gebildete β -PAR durch das π -Elektronensystem des Fluoren-Restes (zwei coplanare Phenylreste) wesentlich stärker stabilisiert ist als die aus **1a–e** gebildeten β -PAR.

Die Oxidation von **1** in Gegenwart von Cumol bzw. Cumolhydroperoxid führt zu einer deutlichen Veränderung der Selektivitäten der Bildung von C=C-Spaltprodukten und von Peroxidverbindungen (Abb 2). Ein vergleichbares Verhalten wurde bei der Oxidation von α -Methylstyrol-Derivaten beobachtet [2, 3]. Eine erhöhte Selektivität der Diol-Bildung bei Zusatz von Cumol bzw. Cumolhydroperoxid wird durch die begünstigte H-Abstraktion durch die oligomeren MOO-Radikale unter Bildung von oligomeren Peroxidverbindungen (Konkur-

renz zur Addition von MOO· an Olefine) hervorgerufen (Schema 1). Dies zeigt sich auch in einer niedrigen Selektivität der Bildung von C=C-Spaltprodukten bei Temperaturen unter 90 °C. Dagegen sind bei der Durchführung der Oxidation in Cumol-Lösung oberhalb 100 °C die Ausbeuten an C=C-Spaltprodukten nahezu gleich denen, die man in PhCl-Lösung erhält, da die zusätzlich gebildeten Peroxidverbindungen sich unter Bildung von Carbonylverbindungen (Aceton, Acetophenone) zersetzen. Die niedrigste Diol-Ausbeute wurde bei der Oxidation von **1b** (*p*-MeO) und **1f** (α -EtO) beobachtet.

Offenbar wird die Ausbeute an C=C-Spaltprodukten und Peroxidverbindungen **5**, **6** nicht nur durch die intramolekulare S_R2-Reaktion des β -PAR zum Epoxid und die konkurrierende Reaktion mit O₂ (beeinflusst durch den O₂-Partialdruck) bestimmt. Auch die Reaktionen des oligomeren MOO-Radikals, die H-Abstraktion aus Reaktionspartnern (Bildung von Hydroperoxiden **5**) und die konkurrierende Addition des Ausgangsolefins (Bildung höherer β -PAR) beeinflussen den Anteil an Spaltprodukten **3** und **4** sowie von oligomeren Hydroperoxiden **6**.

Vergleicht man die Selektivitäten der Bildung verschiedener C=C-Oxidationsprodukte bei der Autoxidation von α -substituierten β,β -Dimethylstyrolen mit entsprechenden Werten bei der Autoxidation von α -MSD bzw. anderen α -substituierten Styrolen, so lassen sich allgemeine Gesetzmäßigkeiten über den Einfluß von Substituenten erkennen:

- Alkoxy-Gruppen in α - oder *p*-Stellung unterdrücken die Epoxid- und die Peroxidbildung und begünstigen die Bildung von C=C-Spaltprodukten;
- eine α -Ph-Gruppe begünstigt die Epoxidbildung;
- die ΔE_A -Werte für **1a–f** liegen im Bereich 15–20 kJ/mol und sind um 12–18 kJ/mol niedriger, die Ep-

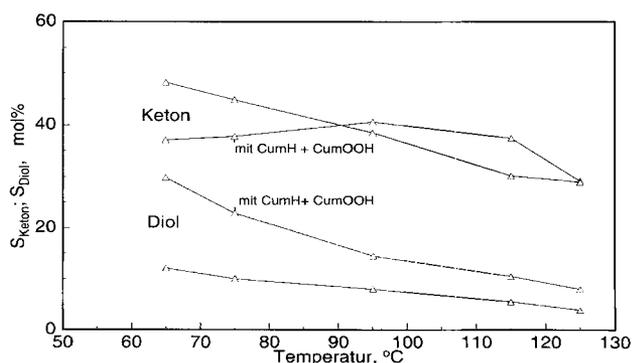


Abb. 2 Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Selektivität der Bildung von *m*-Trifluormethylacetophenon und 2-Methyl-3-(*m*-trifluormethylphenyl)-butan-1,2-diol bei der Oxidation von 2-(*m*-Trifluormethylphenyl)-3-methyl-but-2-en in PhCl-Lösung in Gegenwart von Cumol(RH) bzw. Cumolhydroperoxid (ROOH). (Oxidationsgrad: 21 ± 1 mol O₂ pro 100 mol (Olefin + RH); pO₂: 101 kPa; [Olefin]₀: 1,5 mol l⁻¹; [RH]₀: 1,5 mol l⁻¹; [ROOH]₀: 0,5 mol/l).

oxidselektivitäten sind entsprechend um 17–25% höher als bei der Oxidation von kernsubstituierten α -MSD.

Der letztgenannte Befund spricht dafür, daß die β -ständigen Methylgruppen die Energiebarriere im Übergangszustand der zur Epoxidbildung führenden intramolekularen S_R2 -Reaktion herabsetzen und damit den Epoxidringschluß unterstützen; sie dürften die für die Epoxidbildung erforderliche Konformation begünstigen.

Kalottenmodelle und Geometrieoptimierung²⁾ von β -PAR zeigen, daß bei **1a–d** wegen der Abstoßung zwischen den C-H-Bindungen der β -ständigen Methylgruppen und orthoständigen C-H-Bindungen die intramolekulare Beweglichkeit eingeschränkt ist. Der Ph-Ring ist um 22–25° aus der sp^2 -Ebene herausgedreht. Demzufolge kann beim Angriff von Peroxyradikalen an **1a–d** das intermediär gebildete β -PAR durch das π -Elektronensystem des Arylrestes nicht so stark stabilisiert werden wie beim entsprechenden Radikal aus α -MSD, und es reagiert deshalb leichter leichter unter Epoxidringschluß.

Dafür, daß die radikalische Epoxidbildung leichter aus weniger stabilisierten β -PAR erfolgen kann, spricht der Befund, daß die Differenz zwischen den Aktivierungsenergien der konkurrierenden Reaktionen (Epoxidbildung und O_2 -Addition) für **1g** um ca. 15 kJ/mol größer als bei der Oxidation von **1e** ist. Bei der Oxidation von 9-Isopropylidenfluoren **1g** (die zwei Ph-Ringe im Fluoren-Rest liegen in einer Ebene und bilden gemeinsam ein konjugiertes π -Elektronen-System) kann das intermediär auftretende β -PAR besser stabilisiert werden als im Falle von 1,1-Diphenyl-2-methyl-propen, folglich ist die Epoxidausbeute relativ gering.

Reaktivität. Wie man schon aus den Reaktionszeiten (RZ) Tab. 1 erkennt, die jeweils für die Aufnahme von 0,20 mol O_2 pro 1 mol Olefin erforderlich waren, sinken die Oxidationsgeschwindigkeiten in der Reihe:

α -EtO (**f**) > Fluoren (**g**) > *p*-MeO (**b**) > α -Ph (**e**) > H (**a**) > *p*-Cl (**c**) > *m*-CF₃ (**d**)

Die Reaktivitäten von **1** wurden durch Konkurrenzoxidation mit Cumol (Referenzkohlenwasserstoff) bestimmt [2]. Die bei 95 °C ermittelten relativen Kettenfortpflanzungskonstanten des Angriffs von Peroxyradikalen auf die Doppelbindung von **1** ($k_{pC=C}$) sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Der Parameter $k_{pC=C}$ gibt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Kettenfortpflanzungsreaktionen der intermediär auftretenden Peroxyradikalen mit Olefin und mit Cumol an und sagt aus, wieviel mal schneller das Peroxyradikal mit dem jeweiligen Styrolderivat als mit Cumol reagiert.

Der relative mittlere $k_{pC=C}$ -Wert für kernsubstituierte α, β, β -Trimethylstyrole **1a–d** liegt im Bereich von $6,8 \pm 2,3$. Die Reaktivität der C=C-Bindungen in diesen Styrolderivaten ist etwa halb so groß wie in analog substituierten α -Methylstyrolen, wo der mittlere $k_{pC=C}$ -Wert bei $12,1 \pm 5$ liegt [3]. Weiterhin erkennt man analoge Einflüsse von Substituenten am Ph-Ring: *p*-MeO-Gruppen erhöhen, *p*-Cl-, *p*-CF₃- und *m*-CF₃-Gruppen verringern die Reaktivität der C=C-Bindung.

1g und **1f** zeigen eine größere Reaktivität als **1a–e**, EtO- und Fluoren-Gruppen an der C=C-Doppelbindung aktivieren diese stärker als Substituenten am Phenylring. Ursache für die aktivierende Wirkung der EtO-Gruppe ist der +M-Effekt des Ether-Sauerstoffs, der allerdings nur durch gekreuzte Konjugation wirkt. Die Fluoren-Gruppe bewirkt durch ihr ausgedehntes, in einer Ebene liegendes konjugiertes π -Elektronensystem eine Erhöhung der π -Elektronendichte der C=C-Doppelbindung. **1e** besitzt auch zwei Ph-Gruppen, aber die π -Elektronen der beiden Phenylreste an der C=C-Doppelbindung können sich aus sterischen Gründen weder im Ausgangsolefin noch im intermediär gebildeten β -PAR coplanar einstellen; so ist die Bildung eines gemeinsamen konjugierten π -Systems erschwert, und demzufolge oxidiert **1e** nur etwa halb so schnell wie **1g**.

Die Ergebnisse bestätigen das von Minisci entwickelte Konzept über die Elektrophilie von Peroxyradikalen, demzufolge die Reaktivität von Olefinen gegenüber Peroxyradikalen mit steigender Ionisierungsenergie der π -Elektronen sinken soll [9].

Die Lineare-Freie-Energie-Beziehung zwischen $\ln k_{pC=C}$ und der Ionisierungsenergie von **1**

$$\log k_{pC=C} = \log k_{p^{\circ}C=C} - \alpha \cdot IP$$

ist wie bei der Oxidation von α -Methylstyrolderivaten befriedigend erfüllt (Abb. 3). Der Proportionalitätsfaktor α hat für beide Typen von Styrolen den gleichen Wert. Das spricht dafür, daß ähnliche Substituenten ähnliche Aktivierungseffekte auf die Reaktivität der C=C-Doppelbindung ausüben.

Um das Verhalten von β -PAR in konkurrierenden Reaktionen zu charakterisieren, wurden aus den Produktzusammensetzungen bei der Cooxidation von **1** mit Cumol die relativen Geschwindigkeitskonstanten der epoxidbildenden Fragmentierung (k_{pEP}) und der Bildung von C=C-Spaltprodukten und oligomeren Peroxiden (k_{pSPP}) berechnet (Tab. 2). Das Verhältnis $k_{pEP}/k_{pC=C}$ gibt die Selektivität der Epoxidbildung wieder. Da die Epoxidausbeuten bei der Cooxidation durch das Verhältnis Cumol : Olefin beeinflusst werden, sind die k_{pEP} -Werte mit großen Fehlern (bis $\pm 10\%$) behaftet. Die Selektivität

²⁾ Die Geometrieoptimierung von β -PAR wurde mit der semiempirischen MO-Methode (PM3) im Programm MOPAC durchgeführt

Tab. 2 Relative Kettenfortpflanzungskonstanten ($k_{p,i}$) für die Oxidation von substituierten β,β -Dimethylstyrolen bei 95 °C in Chlorbenzollösung. Oxidationsgrad: 20 ± 1 mmol O_2 (**1a–g**) pro 100 mmol (Olefin **1** + Cumol)

	C=C ^{b)}	SPP ^{c)}	$k_{p,i}$ ^{a)} Ep ^{d)}	$k_{Ep}/k_{C=C}$	Allyl ^{e)}
1a	5,92 ± 0,18	1,56 ± 0,24	3,48 ± 0,20	0,59	0,092 ± 0,024
1b	8,58 ± 0,23	5,00 ± 0,12	3,59 ± 0,17	0,42	0,107 ± 0,007
1c	4,52 ± 0,18	1,66 ± 0,10	2,80 ± 0,14	0,62	0,087 ± 0,005
1d	3,58 ± 0,19	1,88 ± 0,09	1,78 ± 0,07	0,50	0,076 ± 0,006
1e	7,27 ± 0,23	1,49 ± 0,11	5,79 ± 0,19	0,80	0,113 ± 0,013
1f	13,0 ± 0,40	8,24 ± 0,20	4,72 ± 0,30	0,36	0,34 ± 0,04
1g	11,4 ± 0,7	3,73 ± 0,31	7,71 ± 0,46	0,68	–
α -MS ^{f)}	12,7	7,48	5,1	0,40	–

a) bezogen auf die tertiäre C-H-Bindung von Cumol; Mittelwerte aus 5 Oxidationen mit den Ansätzen Olefin + Cumol (mmol): 7+23, 11+19, 14+16, 17+23, 22+8. b) Angriff auf die C=C-Doppelbindung; c) Bildung von oligomeren Peroxiden und C=C-Spaltprodukten; d) Epoxidbildung aus β -PAR; e) Allylgriff auf die primären C-H-Bindungen der β -ständigen Methylgruppen; f) α -Methylstyrol; entnommen aus [3]

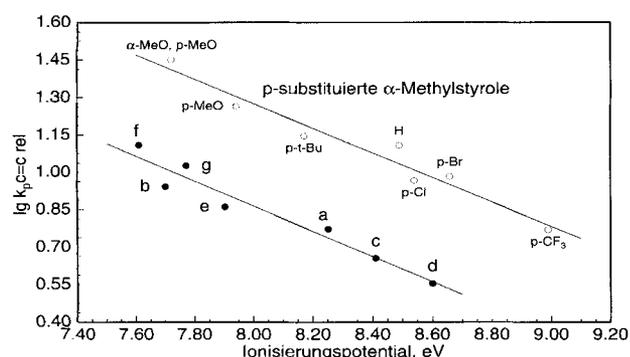


Abb. 3 Lineare-Freie-Energie-Beziehungen für die Oxidation von p-substituierten α -Methylstyrolen und substituierten β,β -Dimethylstyrolen. a) p-substituierte α -Methylstyrole: $\log k_{pC=C} = (5,197 \pm 0,412) - (0,558 \pm 0,049) \cdot IP$; $r = 0,976$
b) substituierte β,β -Dimethylstyrole: $\log k_{pC=C} = (4,978 \pm 0,464) - (0,509 \pm 0,057) \cdot IP$; $r = 0,969$
 $k_{pC=C}$: relative RG-Konstante für den Angriff von Peroxyradikalen auf die C=C-Bindung (bei 95°C, bezogen auf die tertiäre C-H-Bindung von Cumol); IP: erstes vertikales Ionisierungspotential von Styrolderivaten

täten der Epoxidbildung aus den intermediären β -PAR nehmen in folgender Reihe zu:

α -EtO (**f**) < p-MeO (**b**) < m-CF₃ (**d**) < H (**a**) < p-Cl (**c**) < Fluoren (**g**) < α -Ph (**e**)

Die relativen RG-Konstanten (in Bezug auf die tertiäre C-H-Bindung des Cumols) für den oxidativen Angriff auf eine C-H-Bindung der β -ständigen CH₃-Gruppen liegen für **1a–e** im Bereich 0,08–0,11 und für **1f** bei 0,34.

Die Ergebnisse der Oxidation von Derivaten des β,β -Dimethylstyrols **1** kann man folgendermaßen zusammenfassen: je größer die Reaktivität von **1** beim Angriff von Peroxyradikalen ist, desto kleiner ist die Reaktivität des entsprechenden β -PAR bei der Epoxidbildung.

Die bei gleicher Ionisierungsenergie im Vergleich zur α -MSD niedrigere Reaktivität von **1** spricht dafür, daß beim Angriff von Peroxyradikalen auf die C=C-Bindung im Übergangszustand eine Abstoßung zwischen den beiden β -Me-Gruppen im intermediär gebildeten β -PAR wirksam wird (die Bildung einer neuen O–C-Bindung erfordert eine Verkleinerung des Bindungswinkels am β -C-Atom von 120° auf 109°: Übergang von sp² zu sp³). Das heißt, die sterischen Effekte der β -Me-Gruppen unterdrücken die Reaktivität der C=C-Doppelbindungen stärker, als ihre +M-Effekte sie vergrößern. Andererseits beweist die niedrige Reaktivität von **1** im Vergleich zu α -MSD, daß die aus **1a–d** intermediär gebildeten β -PAR durch Hyperkonjugation (der antiperiplanare-Effekt: Donor-Akzeptor-Wechselwirkung eines π -Elektrons mit einem unbesetzten antibindenden σ^* -Orbital) mit den σ -Elektronenpaaren weniger stabilisiert werden als im Falle von α -MSD, da **1a–d** drei α -C-H Bindungen und α -MSD entsprechend fünf α -C-H-Bindungen besitzen.

Die hohen Ausbeuten an Epoxiden bei der Oxidation von kernsubstituierten α,β,β -Trimethylstyrolen im Vergleich zur Oxidation von α -MSD deuten darauf, daß die Einführung von zwei β -ständigen Methylgruppen die für die Epoxidbildung erforderliche Konformation des β -PAR begünstigt. Die Epoxidselektivitäten bei der Oxidation von **1** sind um 15 bis 25% höher, die ΔE_A -Werte liegen um 10 bis 15 kJ/mol niedriger als bei der Oxidation von α - und p-substituierten α -Methylstyrolen mit entsprechenden Gruppen. Die Kalotten-Modelle für β -PAR aus β,β -Dimethylstyrolen sprechen dafür, daß die Vorzugskonformation den Epoxidringschluß erleichtert.

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

Beschreibung der Versuche

Darstellung definierter Testsubstanzen

Über die Herstellung von **1a–d**, der entsprechenden Epoxide **2a–d** und der Diole **7a–d** wurde bereits in [11] berichtet.

2-Methyl-1,1-diphenyl-propen (**1e**)

wurde durch Dehydratisierung von 2-Methyl-1,1-diphenylpropan-2-ol in Essigsäure in Gegenwart von 0,5 Gew-% H_2SO_4 hergestellt. Aus 85,5 g (0,35 mol) des tertiären Alkohols erhält man 65 g Styrolderivat **1e**. Ausb. 81%; *Kp.* 123–125 °C/1 Torr; $n_{\text{d}}^{20} = 1,5912$ [12].

2-Methyl-1,1-diphenyl-propan-2-ol

wurde durch Grignard-Reaktion aus Phenylmagnesiumbromid und 2-Methyl-1-phenylpropan-1-on synthetisiert. Aus 95 g (0,64 mol) Keton und 150 g (0,75 mol) Phenylbromid erhält man 162 g Carbinol. Ausb. 75%; *Kp.* 139–140 °C/3 Torr [12].

2,2-Dimethyl-3,3-diphenyl-oxiran (**2e**)

wurde durch Epoxidierung von **1e** mit 12-proz. Peressigsäure gewonnen. Aus 10,4 g (0,05 mol) **1e** erhält man 7,8 g Oxiran. Ausb. 70%; *F.* 60–61 °C (MeOH) [13]. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta/\text{ppm} = 1,20$ (s, 6H, 2CH₃), 7,10–7,75 (m, 10H, 2Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta/\text{ppm} = 21,9$ (q), 65,1 (s), 71,5 (s), 127,0 (d), 128,1 (d), 140,4 (s). – MS: *m/e* (%) = 51(23), 77(46), 105(136), 166(51), 181(13), 184(10), 223(8), 224(10).

2-Methyl-1,1-diphenyl-propan-1,2-diol (**4e**)

wurde nach [14] durch Epoxidierung von **1e** mit Perameisensäure und anschließende Hydrolyse der Monoformiate gewonnen. Ausb. 82%; *F.* 90–91 °C (*n*-Hexan) [15]. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta/\text{ppm} = 1,16$ (s, 6H, 2CH₃), 4,0 u. 5,4 (s, br., 2H, 2OH), 7,10–7,75 (m, 10H, 2Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta/\text{ppm} = 26,9$ (q), 75,3 (s), 80,5(s), 125,6(d), 127,9(d), 128,1(d), 146,3(s). – MS: *m/e* (%) = 59(31), 77(72), 105(100), 165(15), 182(13), 183(33); $\text{M}^+ - \text{Me}_2\text{COH}$), 184(41).

2-Methyl-3,3-diphenyl-allylalkohol

wurde durch Oxidation von **1e** mit Sauerstoff bei 100 °C in PhCl-Lösung (Oxidationsgrad 50 mmol O₂ pro 100 mmol Olefin) und anschließende Reduktion des Oxidats mit LiAlH₄ hergestellt. Die Isolierung erfolgte durch Flash-Chromatographie (*R_f* = 0,35; Silikagel; *n*-Hexan: CH₂Cl₂ 10:1). Aus 4,16 g (20 mmol) **1e** erhält man 0,12 g Allylalkohol. Ausb. 13%; *F.* 66–68 °C (*n*-Hexan) [16]. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta/\text{ppm} = 1,89$ (s, 3H, CH₃), 4,15 (s, 2H, CH₂), 4,36 (s, br., 1H, OH), 7,12–7,47 (m, 10H, 2Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta/\text{ppm} = 17,9$ (q), 64,8 (t), 133,3 (s), 126,5 (d), 127,9 (d), 129,4 (d), 144,5 (s). – MS: *m/e* (%) = 51(20), 77(42), 91(29), 105(41), 115(42), 165(49), 167(100), 191(28), 206(27), 224(28); M^+).

1-Ethoxy-2-methyl-1-phenyl-propen (**1f**)

wurde durch Acetalisierung von Isobutyrophenon mit Orthoameisensäuretriethylester und anschließende Ethanol-Abspaltung aus dem Diethylacetal gewonnen. Zu einem Gemisch aus 30 g (0,20 mol) Isobutyrophenon und 90 g (0,61 mol) Orthoameisensäuretriethylester tropft man bei 20 °C innerhalb von

30 min 7,6 g konz. Schwefelsäure und läßt das Reaktionsgemisch 30 h bei Raumtemperatur stehen. Zu Aufarbeitung destilliert man bei 20 Torr das überschüssige Formiat ab. Der im Sumpf verbliebene Enoether wird im Vakuum fraktioniert. Ausb. 24 g (64%); *Kp.* 63–65 °C/3 Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1,5179$ [17]. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta/\text{ppm} = 1,13$ (t, 3H, *J* = 6,9 Hz, CH₃CH₂), 1,63 (s, 3H, CH₃), 1,82 (s, 3H, CH₃), 3,43 (g, *J* = 6,9 Hz, 2H, CH₂), 7,12–7,30 (m, 5H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta/\text{ppm} = 15,1$ (q), 17,7 (q), 19,6 (q), 64,5 (t), 115,7 (s, C₂=), 136,2 (s, C₁=), 127,2(d), 129,5 (d), 127,8 (d) 147,6 (s).

2-Ethoxy-3,3-dimethyl-2-phenyl-oxiran (**2f**)

Zu 43,5 g (0,19 mol) α -Brom-isobutyrophenon in 150 ml abs. Ether tropft man unter Rühren 0,20 mol Natriumethanolat in 70 ml Ethanol bei 20 °C zu und rührt noch 1 h bei Raumtemperatur. Das ausgefallene Natriumbromid filtriert man ab und wäscht den Filterkuchen zweimal mit je 50 ml Ether. Das Filtrat wird kurz mit Wasser gewaschen, über Soda getrocknet und nach Abdestillieren des Lösungsmittels in Vakuum fraktioniert. Ausb. 13,5 g (37%); *Kp.* 62 °C/0,5 Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4862$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta/\text{ppm} = 0,95$ (s, 3H, CH₃), 1,10 (t, 3H, *J* = 7,1 Hz, CH₃CH₂), 1,52 (s, 3H, CH₃), 3,34 u. 3,50 (g, *J* = 7,1 Hz, 2H, CH₂), 7,18–7,33 (m, 5H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta/\text{ppm} = 15,12$ (q), 19,9 (q), 19,7 (q), 60,8 (t), 66,5 (s, C₃), 90,7 (s, C₂), 127,8 (d), 128,0 (d), 128,3 (d), 135,4 (s). – MS: *m/e* (%) = 43(9), 51(8), 77(40), 105(100), 119(4), 192(2); M^+).

1-Hydroxy-2-methyl-3-phenyl-propan-1-on

wurde durch säurekatalysierte Umlagerung von Epoxid **2f** bei 100 °C in THF-Lösung in Gegenwart von Wasser gewonnen [18]. Aus 1,92 g (0,01) **2f** erhält man 1,46 g α -Hydroxyketon. Ausb. 89%; *F.* 85 °C (*n*-Hexan). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta/\text{ppm} = 1,61$ (s, 6H, 2CH₃), 3,94 (s, br., 1H, OH) 7,25–7,60 (m, 5H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta/\text{ppm} = 28,4$ (q), 76,4 (s), 128,4 (d), 129,6 (d), 132,8 (d), 133,9 (s), 204,7 (s). – MS: *m/e* (%) = 43(26), 51(20), 59(100), 77(32), 105(26), 106(19).

2-Methyl-1-phenyl-propan-1,2-diol (**9f**)

wurde durch Reduktion von Epoxid **2f** mit Lithiumalanat in THF-Lösung hergestellt. Aus 2,5 g (13 mmol) Epoxid erhält man 2,09 g Diol. Ausb. 98%; *F.* 62 °C (*n*-Pentan) [19]. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta/\text{ppm} = 1,09$ (s, 6H, 2CH₃), 3,26 (s, 1H, CH), 4,42 u. 4,85 (s, br., 2H, 2OH) 7,18–7,50 (m, 5H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta/\text{ppm} = 25,3$ (q), 26,6 (q), 74,3 (s), 128,5 (d), 128,9 (d), 129,2 (d), 143,2 (s). – MS: *m/e* (%) = 59(84), 77(100), 79(53), 105(72), 106(34), 107(44).

2-Methyl-3-ethoxy-3-phenyl-allylalkohol

wurde durch Oxidation von **1f** mit Sauerstoff bei 100 °C in PhCl-Lösung (Oxidationsgrad 50 mmol O₂ pro 100 mmol Olefin) und anschließende Reduktion des Oxidats mit LiAlH₄ hergestellt. Die Isolierung erfolgte durch Flash-Chromatographie (*R_f* = 0,30; Silikagel; *n*-Hexan: CH₂Cl₂ 10:1). Aus 3,1 g (18 mmol) **1f** Allylalkohol. Ausb. 18%. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta/\text{ppm} = 1,05$ (t, *J* = 7,1 Hz, 3H, CH₃CH₂), 1,20 (s, 3H, CH₃), 1,83 (s, 2H, CH₂OH), 7,21–7,50 (m, 5H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta/\text{ppm} = 15,4$ (q), 23,7 (q), 58,6 (t), 76,9 (t, CH₂OH), 80,6 (s, C₂=), 139,6 (s, C₃=), 127,4 (d), 127,9 (d), 128,6 (d), 140,8 (s). –

Tab. 3 Bedingungen der gaschromatographischen Analyse der Oxidationsprodukte aus substituierten β,β -Dimethylstyrolen **1a–g** mit Hilfe von Kapillarsäulen (ID = 0,25 mm). FID. T_{Det.}: 250°C; T_{Injekt.}: 240°C; Trägergas: 3 ml/min N₂

Verbindung	Retentionszeit (min)						
	1a ^{a)}	1b ^{b)}	1c ^{c)}	1d ^{a)}	1e ^{b)}	1f ^{d)}	1g ^{c)}
Acetophenon	5,7	13,7	19,2	5,8	18,2 ^{f)}	11,2 ^{h)}	21,5 ⁱ⁾
CumOH ^{k)}	6,7	7,6	12,5	6,7	6,7	7,5	8,6
Olefin	8,4	9,7	20,2	9,1	14,3	15,3	26,5
Epoxid	9,3	11,8	21,6	9,7	16,3	16,3	24,9
Allylalkohole	14,6	17,4	29,8	17,5	26,9	22,9	–
Diol	19,6	26,4	33,4	20,7	29,7	29,3	32,3
Standard	13,1	10,3	12,0	13,1	13,1	30,2	13,4

^{a)} 10 m, Cp-Sil 5B TP: 45–150 °C, Heizrate: 5 K/min; α -Methylnaphthalin; ^{b)} 25 m, Cp-Sil 43 TP: 70–185 °C, Heizrate: 7 K/min; α -Methylnaphthalin; ^{c)} 25 m, Cp-Sil 43 TP: 50–185 °C, Heizrate: 5 K/min; *n*-Tridecan; ^{d)} 10 m, Cp-Sil 5B TP: 40–140 °C, Heizrate: 4 K/min; *n*-Hexadecan; ^{e)} 30 m, DB-5; TP 50–250 °C; Heizrate: 7 K/min; α -Methylnaphthalin; ^{f)} Benzophenon; ^{h)} Benzoessäureethylester; ⁱ⁾ Fluorenol; ^{k)} Dimethylphenylcarbinol: LiAlH₄-Reduktionsprodukt von Cumylhydroperoxid

MS: *m/e* (%) = 43(100), 51(28), 77(63), 86(32), 105(85), 119(54), 147(18), 177(9), 911(23), 192(3; M⁺).

9-Isopropyliden-fluoren (**1g**)

wurde durch Dehydratisierung von 9-Oxy-isopropylfluoren in siedendem Toluol in Gegenwart von TosOH gewonnen. Aus 44,9 g (0,2 mol) *tert.* Alkohol erhält man 36,2 g Olefin. Ausb. 88%; *F.* 112–114 °C (*n*-Hexan) [20].

9-Hydroxy-9-isopropyl-fluoren

wurde durch Grignard-Reaktion von Fluorenol mit Isopropylmagnesiumbromid hergestellt. Aus 78 g (0,42 mol) Fluorenol und 103,3 g (0,84 mol) Isopropylbromid erhält man 46,7 g Alkohol. Ausb. 54%; *F.* 123–124 °C (*n*-Heptan) [21].

2,2-Dimethyl-3,3-dibenzofulven-oxiran (**2g**)

wurde durch Epoxidierung von **1g** mit Dimethyldioxiran *in situ* gewonnen. Zu einer kräftig gerührten Mischung aus 25 ml Aceton, 10 ml Wasser, 2,30 g NaHCO₃ und 2,02 g (10 mmol) **1g** wurden bei 15 °C innerhalb von 30 min 25 mmol Kaliummonopersulfat (2KHSO₅ · KHSO₄ · K₂SO₄) in 60 ml Wasser getropft, dann wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches wird durch Zugabe von NaHCO₃ bei 7,0–7,5 gehalten. Das Reaktionsgemisch wird über eine Glasfritte filtriert und mit Methylenechlorid extrahiert. Man trocknet über Na₂CO₃, dampft das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol um. Ausb. 85%; *F.* 82–83 °C (EtOH) [22]. – ¹H-NMR: δ /ppm = 1,66 (s, 6H, 2CH₃), 7,21–7,73 (m, 8H, Fluorenyl). – ¹³C-NMR: δ /ppm = 22,1 (q), 64,3 (s), 72,3 (s), 120,1 (d), 124,7 (d), 126,4 (d), 128,6 (d), 141,1 (s), 142,0 (s). – MS: *m/e* (%) = 43(39), 63(10), 152(34), 164(41; M⁺–Me₂C=O), 179(100; M⁺–MeCO), 207(42), 222(90; M⁺).

9-Hydroxy-9-(α -hydroxy-isopropyl)-fluoren (**7g**)

wurde durch Epoxidierung von **1g** mit Dimethyldioxiran *in situ* und anschließende Hydrolyse des Epoxids gewonnen. Die Synthese des Epoxids erfolgte wie bei **2g**, aber bei einem pH-Wert von 4,5–5,0 ohne zusätzliche Zugabe von NaHCO₃. Die gesamte Reaktionsdauer bei Raumtemperatur betrug 24 h. Ausb. 92%; *F.* 99–100 °C (EtOH) [23]. – ¹H-NMR: δ /ppm =

1,11 (s, 6H, 2CH₃), 2,65 u. 2,76 (s, br. 2H, 2OH), 7,20–7,64 (m, 8H, Fluorenyl). – ¹³C-NMR: δ /ppm = 24,5 (q), 75,8 (s), 87,0 (s), 119,8 (d), 125,5 (d), 127,4 (d), 129,0 (d), 140,7 (s), 147,3 (s). – MS: *m/e* (%) = 43(17), 59(52), 1126(5), 152(41), 182(100; M⁺–Me₂C=O), 207(8), 223(39; M⁺–OH).

Oxidationsversuche. Die Durchführung der Oxidation von Styrolen in einer geschlossenen Apparatur, die Aufarbeitung der Oxidate durch LiAlH₄-Reduktion und die Auswertung der Cooxidationsversuche erfolgten wie in [2].

Die Identifizierung der einzelnen Oxidationsprodukte erfolgte durch Vergleich des Gaschromatogramms des Oxidates mit den authentischen Verbindungen durch GC/MS-Untersuchungen. Die Strukturauflösung der Allyloxidationsprodukte erfolgte nach säulenchromatografischer Abtrennung durch GC/MS bzw. NMR-Spektroskopie.

Gaschromatographie. Die Styroloxidate sowie ihre LiAlH₄-Reduktionsprodukte wurden mit einem GC-Gerät CP 9000 (Chrompack) analysiert (Tab. 3).

Spektroskopische Methoden. Die NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Gerät „Gemini 300“ (Varian) (¹H-NMR: 300 MHz; ¹³C-NMR: 75 MHz) in CDCl₃ mit HMDS als innerem Standard aufgenommen. Als externer Standard für ¹⁹F-NMR (282 MHz) wurde BF₃ verwendet. Die GC/MS-Untersuchung der Oxidationsprodukte wurde mit einem GC/MS-Gerät „Star 3400“+“Saturn II“ (Varian) (25 m Kapillarsäule Cp-Sil 43CB, TP 50–200 °C) durchgeführt.

Die Photoelektronenspektren der Styrolderivate wurden mit einem IP-Spektrometer PS18 (Perkin-Elmer) mit HeI α -Strahlung als Energiequelle gemessen und mittels der ersten Ionisierungsenergien von Ar (15,75 eV) und Xe (12,13 eV) geeicht. Die vollständigen IP-Daten der in Abb. 3 zusammengestellten Styrolderivate können auf Wunsch beim Autor angefordert werden.

Literatur

- [1] W. Suprun, J. Prakt. Chem. **1997**, 339, 669
- [2] W. Suprun, K. Blau, K. Reinker, J. Prakt. Chem. **1995**, 337, 496
- [3] W. Suprun, J. Prakt. Chem. **1996**, 338, 231

- [4] W. Bilas, W. Pritzkow, *J. Prakt. Chem.* **1982**, 324, 512
- [5] G. H. Twigg, *Chem. Eng. Sci., special Suppl.* **1954**, 3, 5; A. A. Miller, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 72, 1017; F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2465; W. Pritzkow, *Wiss. Z. Techn. Hochschule Leuna-Merseburg* **1987**, 29, 25 und dort zitierte Literatur
- [6] W. Ya. Suprun, F. Vogt, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 601
- [7] W. Bilas, W. Höbold, W. Pritzkow, W. Willecke *J. Prakt. Chem.* **1982**, 324, 512
- [8] K. P. Fuchs, W. Pritzkow, *J. Prakt. Chem.* **1980**, 322, 353
- [9] F. Minisci, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1976**, 62, 1
- [10] A. Zschunke, *Molekülstruktur. Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1994*, S. 220; K. Peter, C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie. 2 Aufl. VCH-Verlag, Weinheim, New York, Basel, 1995*, S. 75
- [11] W. Ya. Suprun, D. Schulze, *J. Prakt. Chem.* **1997**, 339, 71
- [12] W. Edgar, Jr. Garbisch, *J. Chem. Soc.* **1961**, 26, 4165
- [13] Y. Ogata, Y. Sawaki, H. Shimizu, *J. Chem. Soc.* **1978**, 43, 1760
- [14] Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Aufl. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1986, S. 258
- [15] W. Adam, B. Walther, *Tetrahedron* **1996**, 52, 10399
- [16] E. A. Braude, E. A. Evans, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3333
- [17] C. L. Stevens, J. Tazuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 715
- [18] C. L. Stevens, E. Farkas, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 618
- [19] D. A. Shearer, G. F. Wright, *Can. J. Chem.* **1955**, 33, 1002, 1025
- [20] J. L. Kice, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 348
- [21] J. Douris, A. Mathieu, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 709
- [22] J. C. Scaino, W. G. McGipsey, H. L. Casal, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7204
- [23] J. Rouzaud, G. Canguil, J. Boyer, *Bull. Chem. Soc. Fr.* **1965**, 2345

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