

Neuere Untersuchungen über Oxydationen mit Bleitetraacetat¹⁾

Von Prof. Dr. R. CRIEGEE

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

Nach einem Plenarvortrag auf der GDCh-Hauptversammlung am 7. Oktober 1957 in Berlin

Nachdem zuletzt vor 17 Jahren¹⁾ zusammenfassend über Oxydationen mit Bleitetraacetat berichtet wurde, soll nunmehr ein erneuter, wenn auch unvollständiger Zwischenbericht gegeben werden, der sich im wesentlichen auf die Oxydation C-, H- und O-haltiger Verbindungen beschränkt. Im Gegensatz zu dem früheren Bericht wird diesmal auch auf die Reaktionsmechanismen eingegangen werden, da sie für das äußerst vielseitige Verhalten des behandelten Reagens von Wichtigkeit sind. Als Anhang werden einige ausgewählte Arbeitsvorschriften gegeben.

Das 1851 von *Jacquelin*²⁾ entdeckte Bleitetraacetat kann als Salz des 4-wertigen Bleis, besser aber als gemischtes Anhydrid von Orthobleisäure und Essigsäure aufgefaßt werden, denn es löst sich in vielen organischen Lösungsmitteln. Mit Wasser tritt bekanntlich momentan Hydrolyse zu braunem PbO₂ ein.

Otto Dimroth, der Bleitetraacetat 1920 als Reagenz in das organische Laboratorium einführt³⁾, sah in ihm zunächst nur ein lösliches Bleidioxid und benutzte es wie dieses — aber in homogener Lösung — zu Dehydrierungen. Erst drei Jahre später zeigte er in einer grundlegenden Arbeit mit *R. Schweizer*⁴⁾, daß mit seiner Hilfe auch Substitutionen von H gegen (durch Acetyl geschütztes) OH sowie Additionen von zwei (ebenfalls durch Acetyl geschützten) OH-Gruppen an Doppelbindungen möglich sind. Diese drei Wirkungsweisen entsprechen denen der Halogene und *Dimroth* sah im Bleitetraacetat ein mildes Halogen; sind doch die zwei abgegebenen Acetat-Reste Pseudohalogene im Sinne von *Birckenbach*. Allerdings sind die Acetat-Gruppen im Gegensatz zu den Halogenatomen nicht „ατομος“, unteilbar; darauf beruht einer der Unterschiede im Verhalten.

Die Aussage, daß Bleitetraacetat bei Oxydationen zwei Acetoxy-„Gruppen“ abgibt, und dabei in Bleidiacetat übergeht, ist nur eine formale Beschreibung der Oxydationsvorgänge, denn diese Abgabe kann in verschiedenartiger Weise vorstatten gehen. Erstens könnten zwei Acetoxy-Radikale herausgehen, zweitens je ein Acetoxy-Anion und ein Acetoxy-Kation (wobei dies letztere dann das oxydierende Spezies wäre) und drittens könnten unter Aufnahme von 2 Elektronen (wodurch die Oxydation zustande käme) 2 Acetat-Anionen abgegeben werden:

1. $\text{Pb}(\text{OAc})_4 = \text{Pb}(\text{OAc})_2 + 2 \text{AcO}^\cdot$
2. $\text{Pb}(\text{OAc})_4 = \text{Pb}(\text{OAc})_2 + \text{AcO}^\ominus + \text{AcO}^\oplus$
3. $\text{Pb}(\text{OAc})_4 + 2\text{e}^- = \text{Pb}(\text{OAc})_2 + 2 \text{AcO}^\ominus$

¹⁾ Vgl. *R. Criegee*, diese Ztschr. 53, 321 [1940].

²⁾ *J. prakt. Chem.* 53, 151 [1851].

³⁾ *O. Dimroth, O. Friedemann u. H. Kämmerer*, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 481 [1920]; *O. Dimroth u. V. Hilcken*, ebenda 54, 3050 [1921].

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1375 [1923].

Alle diese Schritte könnten ein- oder zweistufig erfolgen.

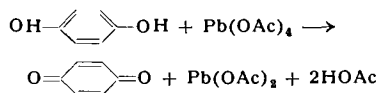
Mit Sicherheit verlaufen nicht alle Oxydationen, die zu besprechen sind, nach einem Mechanismus; dafür sind die Art der Substrate und die Reaktionsbedingungen zu verschieden. Bisher ist nur in wenigen Fällen ein tieferer Einblick gewonnen worden; bei vielen Reaktionen ist man auf Vermutungen oder Analogie-Schlüsse angewiesen.

Im folgenden sollen die Reaktionen von Bleitetraacetat mit drei verschiedenen Gruppierungen besprochen werden: 1. mit der OH-Gruppe; 2. mit bestimmten C—H-Gruppen und 3. mit der C=C-Doppelbindung. Diese Einteilung deckt sich teilweise, aber nicht vollständig mit der in Dehydrierung, Substitution und Addition.

Reaktionen mit Hydroxyl-Verbindungen

Alkohole, Phenole, Carbonsäuren und Hydroperoxyde können von Bleitetraacetat angegriffen werden. In vielen Fällen besteht die Reaktion in einer Dehydrierung. Diese gelingt am leichtesten, wenn noch eine geeignete zweite OH-Gruppe vorhanden ist und die Molekel nach Abgabe der beiden an Sauerstoff gebundenen H-Atome eine Stabilisierungsmöglichkeit besitzt.

Das ist in besonderem Maße der Fall bei Verbindungen vom Typ des Hydrochinons und Brenzcatechins. Chinone, Dichinone⁵⁾, Chinonimine⁵⁾ und chinoiden Farbstoffe entstehen daher in allen Fällen unter mildesten Bedingungen quantitativ. Das hohe Redoxpotential des 4-wertigen Bleis bewirkt ein stets völlig auf Seiten der chinoiden Verbindungen liegendes Gleichgewicht.

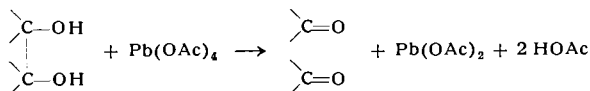


Formal, aber auch im Ablauf und im Wesen ähnlich ist die dehydrierende Spaltung von α-Glykolen⁶⁾ und anderer Verbindungsklassen, die in α-Stellung 2 OH-, 1 OH und 1 NH₂ oder 2 NH₂-Gruppen tragen. Sie ist ebenfalls in

⁵⁾ *Roger Adams* u. Mitarb., zahlreiche Arbeiten im J. Amer. chem. Soc. von 1950–1957.

⁶⁾ *R. Criegee* u. Mitarb., z. B. Liebigs Ann. Chem. 507, 159 [1933]; 599, 81 [1956].

verdünnter Lösung bei tiefen Temperaturen auszuführen und verläuft quantitativ und irreversibel, wenn auch mit verschiedener, vom Bau des Glykols und von den Reaktionsbedingungen abhängiger Geschwindigkeit.

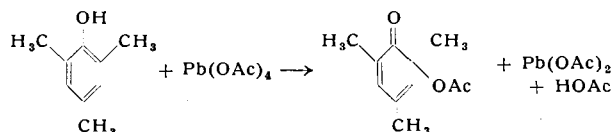


Die Besonderheit der Aufspaltung einer C—C-Einfachbindung hat hier zu einer eingehenden Beschäftigung mit dem Mechanismus geführt.

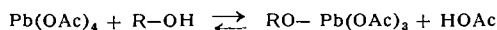
Die Dehydrierung von einwertigen primären und sekundären Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen verläuft dagegen erst bei höheren Temperaturen, wo die Reaktionsprodukte vielfach selbst leicht weiteroxydiert werden. Man kann aber manchmal doch mit guten Ausbeuten die entsprechenden Aldehyde oder Ketone gewinnen, wie *Mi-ćović*⁷⁾ am Beispiel der 3 Pyridyl-carbinole gezeigt hat. In andern Fällen, wie beim Benz-pinakolinalkohol, fand *Mosher*⁸⁾ Umlagerungen und Molekelspaltungen, denen er einen ionischen Mechanismus zugrunde legte.

Während die meisten Carbonsäuren gegen Bleitetraacetat weitgehend beständig sind (abgesehen von der reversiblen Bildung der entspr. Pb^{IV}-Salze) wird Ameisensäure glatt und quantitativ zu CO₂ dehydriert.

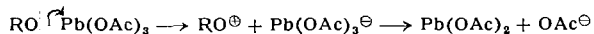
Einwertige Phenole besitzen kein zweites abzugeben- des H-Atom. Infolgedessen ist eine Stabilisierung des um ein H-Atom dehydrierten Phenols nur durch Aufnahme eines OAc-Restes möglich: Die Reaktionsprodukte sind, wie *Wessely*⁹⁾ und andere gezeigt haben, Chinole, gegebenenfalls durch Weiteroxydation auch Chinone:



Der gemeinsame Primärschritt bei den genannten Reaktionen dürfte eine schnelle reversible Alkoholyse von Bleitetraacetat sein.

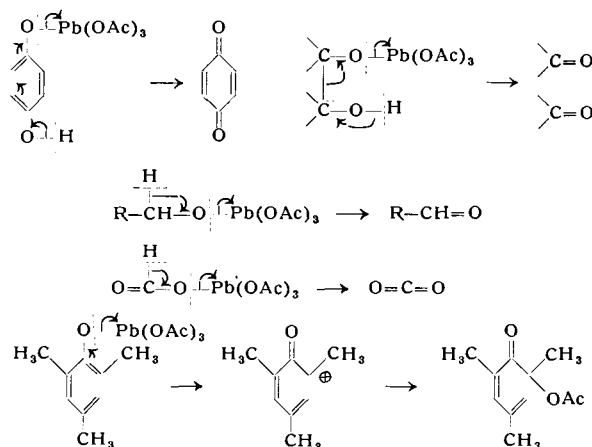


Ein solches Alkoholsenprodukt ((AcO)₃Pb $\begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$) ließ sich in einem Fall in Substanz⁹⁾ fassen. Die Weiterreaktion (also die eigentliche Oxydation) besteht nun in der (durch die hohe Elektronenaffinität des Pb^{IV} bedingten) Übernahme des Pb—O-Elektronenpaares durch das Blei, das dabei in Pb(OAc)₃[⊖] und damit in Pb(OAc)₂ + OAc[⊖] übergeht:



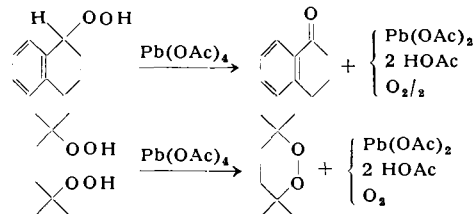
Diese Elektronenverschiebung ist aber nur möglich, wenn gleichzeitig das Elektronensextett am Sauerstoff aufgefüllt werden kann. Das wird, wenn man von allen Einzelheiten absieht, bei Hydrochinon und bei α-Glykolen letzten Endes durch eine Verschiebung des Elektronenpaares der zweiten O—H-Bindung, bei einwertigen Alkoholen (viel schwerer) und bei Ameisensäure

durch das Elektronenpaar einer C—H-Bindung ermöglicht. Bei einwertigen Phenolen wird das Sextett aus den Elektronen des Kerns ergänzt:



Daß im letztgenannten Fall daneben auch radikalische Mechanismen beteiligt sein können, zeigt das gelegentliche Auftreten von Dimerisierungsprodukten.

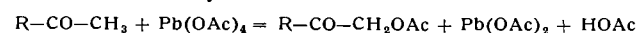
Eine Dehydrierung unter Beteiligung eines an Sauerstoff gebundenen H-Atoms liegt auch der Oxydation der Hydroperoxyde¹⁰⁾ zugrunde. Diese werden im Gegensatz zu allen andern Klassen von Peroxyden in der Kälte von Bleitetraacetat, meist unter stürmischer Sauerstoff-Entwicklung angegriffen, was u. a. für ihre Erkennung von Wichtigkeit geworden ist. Bei primären und sekundären Monohydroperoxyden sowie bei ditertiären Bishydroperoxyden ist der Verlauf relativ glatt, während tertiäre Monohydroperoxyde sehr verschiedenartige Reaktionsprodukte liefern. Beispiele für die ersten beiden Untergruppen sind folgende Reaktionen:



Ein Mechanismus, der auch das andersartige Verhalten vereinzelter Hydroperoxyde erklären müßte, ist noch nicht bekannt, wenn auch der Primärschritt ähnlich wie bei den Hydroxyl-Verbindungen zu sein scheint¹¹⁾.

Reaktionen mit C—H-Gruppen

Manche an Kohlenstoff gebundene H-Atome können durch acetylierte OH-Gruppen substituiert werden. Solche „Acetoxylierungen“ sind dann — und nur dann — möglich, wenn der CH-Bindung mindestens eine aktivierende Gruppe benachbart ist. Als solche können einmal Carbonyl-Gruppen aller Art wirken, wobei die Reaktionsfähigkeit von Carbonsäuren (die nur unter extremen Bedingungen eine Acetoxyl-Gruppe in α-Stellung aufnehmen) über die Säureanhydride zu den Ketonen hin zunimmt.



Besonders leicht reagieren natürlich, wie schon *O. Dimroth*⁴⁾ fand, β-Diketone und β-Ketosäureester. Die Reaktion gehorcht wie die Halogenierung von Ketonen den Ge-

⁷⁾ V. M. Mićović u. M. L. Mihailović, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 71, 970 [1952].

⁸⁾ W. A. Mosher u. H. A. Neidig, J. Amer. chem. Soc. 72, 4452 [1950].

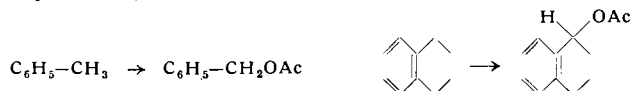
⁹⁾ F. Wessely u. F. Sinwel, Mh. Chem. 81, 1055 [1950]; vgl. ferner F. Wessely u. Mitarb., ebenda 83, 902 [1952]; 85, 69 [1954]; H. Schmid u. H. Burger, Helv. chim. acta 35, 928 [1952]; A. Ebner, Th. J. Meijer u. H. Schmid, ebenda 35, 910 [1952]; G. W. K. Cavill u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] 1954, 2785; R. R. Holmes u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 76, 2400 [1954].

¹⁰⁾ R. Criegee, H. Pilz u. H. Flygare, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1799 [1939]; R. Criegee u. G. Paulig, Chem. Ber. 88, 712 [1955].

¹¹⁾ Über die nur selten glatt verlaufende Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen und Heterocyclen zu aromatischen Systemen siehe R. Criegee, Liebigs Ann. Chem. 481, 263 [1930] sowie¹⁾; ferner H. Meerwein, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 227 [1944].

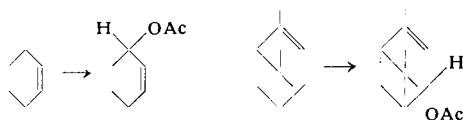
setzen erster Ordnung und soll daher nach *Ischikawa*¹²⁾ und nach *Cavill*¹³⁾ über die Enol-Formen verlaufen. Daß das freie Enol des Dimesitylacetalddehyds nach *Fuson*¹⁴⁾ ein entspr. Oxydationsprodukt liefert, wäre mit dieser Annahme im Einklang. Der Mechanismus würde dann entsprechend wie bei den einwertigen Phenolen sein. Allerdings treten auch hier gelegentlich Dimerisierungsprodukte auf¹⁵⁾.

Auch aromatische Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten reagieren in derselben Weise. So liefert Toluol Benzylacetat⁴⁾, Tetralin das Acetat des ac-Tetrahydronaphthols¹¹⁾.



Da Substituenten im Benzol-Kern einen starken Einfluß auf die Ausbeuten (zwischen 6 und 60%) ausüben und niemals Dimerisierungsprodukte gefaßt wurden, lehnt *Cavill*¹⁶⁾ einen radikalischen Mechanismus ab¹⁷⁾.

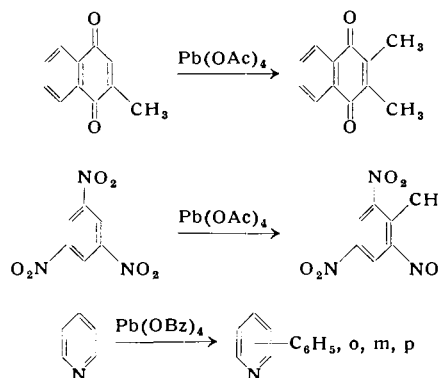
Die aktivierende Gruppe kann aber auch eine C=C-Doppelbindung sein. Olefine können daher in der Allyl-Stellung eine acetylierte OH-Gruppe aufnehmen, wofür Cyclohexen und α -Pinen Beispiele seien^{11, 18)}:



In beiden Fällen können die Ausbeuten 60–70% erreichen, in andern Fällen sind sie schlechter, weil Olefine auch, wie noch zu zeigen ist, ganz anders reagieren können. Anscheinend wandert die Doppel-Bindung nicht bei der Oxydation, was gegen das Auftreten mindestens von freien Radikalen spricht. Acetylene¹⁹⁾ geeigneter Struktur können unter verschärften Bedingungen in gleicher Weise reagieren. Die direkte Substitution von aromatisch gebundenem Wasserstoff durch Acetoxyl gelingt nur in seltenen Fällen bei ganz besonders reaktionsfähigen Kernwasserstoffatomen, wie sie in Benzanthracen oder in Benzpyren²⁰⁾ vorliegen. Auch in Anisol und andere Phenoläther kann nach *Cavill*²¹⁾ mit mäßiger Ausbeute eine p-ständige OAc-Gruppe eingeführt werden.

In allen genannten Beispielen verlaufen die Reaktionen um so glatter und einheitlicher und damit präparativ befriedigender, bei um so tieferen Temperaturen sie ausgeführt werden können. Stoffe, die erst beim Kochen mit Bleitetraacetat-Lösungen angegriffen werden, geben meist eine Fülle schwer zu trennender Oxydationsprodukte. Um so bemerkenswerter war der Befund von *Fieser*²²⁾, daß man unter diesen Bedingungen in manchen Fällen präpara-

tiv auswertbare Methylierungen erzielen kann. Beispiele sind die Methylierung von Methyl-naphthochinon zu Dimethyl-naphthochinon oder von Trinitrobenzol zu Trinitrotoluol. Mit andern aliphatischen Blei(IV)-salzen sind entsprechende Alkylierungen, mit Bleitetraabenzoat Phenylierungen möglich (*Hey*)²³⁾.

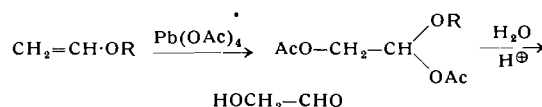


Es unterliegt keinem Zweifel, daß hier eine rein radikalische Reaktion vorliegt. Bleitetraacetat zerfällt unter den Reaktionsbedingungen in Bleidiacetat und Acetoxyl-Radikale, die ihrerseits Kohlendioxyd und Methylradikale liefern. Für diesen Verlauf spricht die (bei anderen Bleitetraacetat-Oxydationen nicht gefundene) völlig gleichartige Wirkungsweise von Diacylperoxyden sowie die Beobachtung einer Induktionsperiode, die man auf verschiedene Weise verkürzen kann.

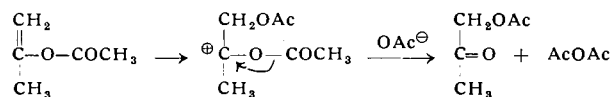
Reaktionen der C=C-Doppelbindung

Addition von 2 Acetoxyl-Gruppen

Die „normale“ Reaktionsweise ungesättigter Verbindungen mit Bleitetraacetat besteht in der Anlagerung zweier OAc-Gruppen unter Bildung der Diacetate von α -Glykolen⁴⁾. Allerdings tritt diese Reaktion bei einfachen aliphatischen oder cyclischen Olefinen hinter der schon erwähnten Substitution in Allyl-Stellung zurück. Im Gegensatz dazu geben Enoläther²⁴⁾, die infolge der elektronenspendenden Alkoxy-Gruppen schon bei Zimmertemperatur leicht angegriffen werden, glatt die Diacetate:



Bei Enolestern²⁵⁾ wird dabei häufig im Verlauf der Reaktionen der ursprünglich vorhandene Acyl-Rest abgespalten, so daß die freien Acetoxyl-ketone entstehen; den Verlauf kann man sich folgendermaßen vorstellen:



wobei die Bildung des kationischen Zwischenprodukts so verlaufen dürfte, wie es bei andern Olefinen noch gezeigt werden wird.

Bei Dienen kann 1.2- oder 1.4-Addition eintreten^{11, 26)}. Letzteres ist anscheinend ausschließlich der Fall bei Furan

¹²⁾ K. Ischikawa u. Y. Yamaguchi, J. chem. Soc. Japan 73, 415 [1952]; (C. 1956, 4095); weitere präparative Beispiele für Keton-Oxydationen siehe auch R. Criegee u. K. Klönk, Liebigs Ann. Chem. 564, 1 [1949]; L. F. Fieser u. R. Stevenson, J. Amer. chem. Soc. 76, 1728 [1954].

¹³⁾ G. W. K. Cavill u. D. H. Solomon, J. chem. Soc. [London] 1955, 4426.

¹⁴⁾ R. C. Fuson u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 79, 1938 [1957].

¹⁵⁾ W. Cocker u. J. C. P. Schwarz, Chem. and Ind. 1951, 390; C. 1952, 5727.

¹⁶⁾ G. W. K. Cavill u. D. H. Solomon, J. chem. Soc. [London] 1954, 3943; vgl. auch: G. W. K. Cavill, A. Robertson u. W. B. Whalley, ebenda 1949, 1567.

¹⁷⁾ Weitere Beispiele: W. S. Johnson u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 66, 218 [1944]; 78, 6312 [1956].

¹⁸⁾ C. Weis, Dissert., Karlsruhe 1953.

¹⁹⁾ V. Franzén, Chem. Ber. 87, 1478 [1954]; vgl. auch Diplomarb. Marktscheffel, Karlsruhe 1952.

²⁰⁾ L. F. Fieser u. Hershberg, J. Amer. chem. Soc. 60, 1893 [1938]; 61, 1565 [1939].

²¹⁾ G. W. K. Cavill u. D. H. Solomon, J. chem. Soc. [London] 1955, 1404; H. E. Barron u. Mitarb., Chem. and Ind. 1954, 76.

²²⁾ L. F. Fieser u. F. C. Chang, J. Amer. chem. Soc. 64, 2043 [1942]; L. F. Fieser, R. C. Clapp u. W. H. Daudt, ebenda 64, 2052 [1942]; vgl. auch J. W. Cornforth u. E. Cookson, J. chem. Soc. [London] 1952, 1085.

²³⁾ D. H. Hey, J. M. Stirling u. G. W. Williams, J. chem. Soc. [London] 1954, 2747, 1955, 3963.

²⁴⁾ R. Criegee, P. Dimroth, K. Noll, R. Simon u. C. Weis, Chem. Ber. 90, 1070 [1957]; vgl. auch M. Levas, Ann. Chimie [12] 7, 697 [1952].

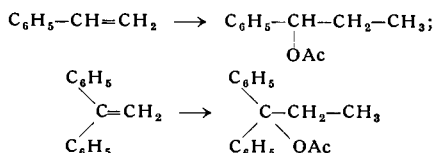
²⁵⁾ R. Simon, Dissert., Karlsruhe 1951; W. S. Johnson, B. Gastambide u. R. Pappo, J. Amer. chem. Soc. 79, 1991 [1957].

²⁶⁾ Th. Posternak u. H. Friedli, Helv. chim. Acta 36, 25 [1953].

und α -Acetoxystyrol (*Elming*²⁷⁾), deren Oxydationen präparative Anwendungen gefunden haben. Auch die Oxydation von Anthracen ist nach *L. F. Fieser* und *S. T. Putnam* in ihrer ersten Stufe eine 1.4-Addition²⁸⁾.

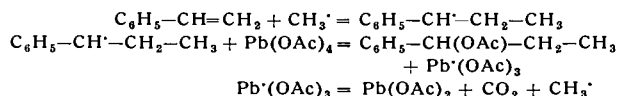
Addition von Methylacetat

Eine Art Kombination von Methylierung und Addition von Acetoxy-Gruppen beobachteten wir bei Styrol und beim unsymmetrischen Diphenyläthylen¹⁸⁾. Unter relativ milden Bedingungen, bei etwa 60 °C, also weit unter dem Zersetzungspunkt von Bleitetraacetat, entstanden in Benzol-Lösung mit guter Ausbeute die mit Essigsäure veresterten homologen Alkohole:



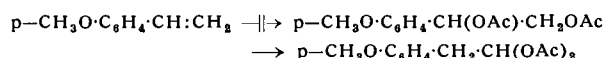
Die sonst noch kaum beobachtete Reaktion²⁹⁾ ist auch auf Bleitetraacetat übertragbar: In diesem Fall wird Phenyl und Benzoxyl addiert.

Im Falle von Styrol tritt keinerlei Polymerisation des Kohlenwasserstoffs als Nebenreaktion ein; die Wirkung von Bleitetraacetat ist also völlig verschieden von der des Diacetylperoxyds. Trotzdem und trotz der relativ milden Bedingungen kann man einen Radikalkettenmechanismus nicht mit Sicherheit ausschließen, der etwa folgendermaßen verlaufen könnte:



Oxydationen unter Umlagerung

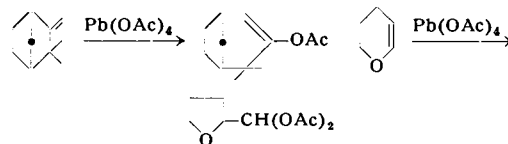
Einen tieferen Einblick in das Reaktionsgeschehen gibt die Untersuchung eines Styrol-Derivats, nämlich des p-Methoxy-styrols²⁴⁾. Dies Beispiel zeigt zugleich, wie sehr scheinbar kleine Änderungen in der Struktur des Substrats zu völlig geänderten Reaktionsverläufen führen können. p-Methoxystyrol wurde untersucht, um zu prüfen, ob sich der schon erwähnte aktivierende Einfluß einer Methoxy-Gruppe auf eine Doppelbindung durch einen Benzol-Kern fortpflanzen läßt. Tatsächlich reagiert p-Methoxystyrol schon bei Zimmertemperatur stürmisch mit dem Oxydationsmittel, aber das in 90% Ausbeute erhaltene kristallisierte Reaktionsprodukt war nicht das erwartete Addukt, sondern das isomere Aldehyd-diacetat des p-Methoxy-phenylacetaldehyds:



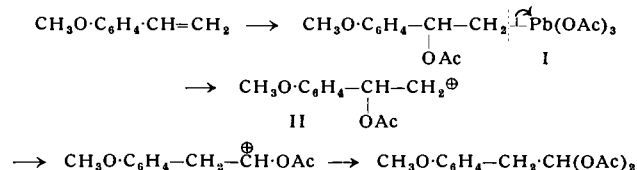
Dieselbe Reaktion fand auch mit o-Methoxy-styrol statt. Daß in den Reaktionsprodukten ein gegenüber den Ausgangssubstanzen verändertes C-Gerüst vorlag, ergab sich aus dem Verhalten der in der α -Stellung mit Methyl- oder mit einer zweiten Methoxyphenyl-Gruppe „markierten“ Styrol-Derivate: Die markierende Gruppe fand sich in den Reaktionsprodukten in β -Stellung. Offenbar war also in allen Fällen ein Methoxyphenyl-Rest vom α - an das β -C-Atom gewandert.

Ähnliche Umlagerungen bei Oxydationen mit Bleitetraacetat waren allerdings schon gelegentlich beobachtet wor-

den. So entsteht nach *W. Hückel*³⁰⁾ aus Camphen unter Ringerweiterung ein Homocamphenilon, nach *Hurd*³¹⁾ aus Dihydropyran unter Ringverengung das Diacetat des Tetrahydrofurfurals³²⁾:



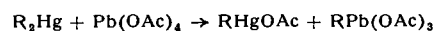
Eine Hypothese über den Verlauf dieser Umlagerungsreaktionen und darüber hinaus über andere Oxydationsreaktionen des Bleitetraacetats wurde mit *C. Weis* und *Peter Dimroth*²⁴⁾ entwickelt. Danach wirkt Bleitetraacetat in der ersten Reaktionsphase so, wie es von Quecksilberacetat her lange bekannt ist, nämlich unter Addition der Bruchstücke $\text{Pb(OAc)}_3^\oplus \dots \text{OAc}^\ominus$ an die Doppelbindung. Die dabei zu erwartende blei-organische Verbindung ist aber wegen der großen Elektronenaffinität des vierwertigen Bleis nicht beständig, sondern zerfällt momentan unter Herausnahme eines Elektronenpaares aus dem Substrat in Pb(OAc)_3^\ominus (das seinerseits in Pb(OAc)_2 und OAc^\ominus zerfällt) und ein organisches Kation, in dem sofort eine Wanderung des Methoxyphenyl-Restes eintritt. Die endgültige Stabilisierung wird durch Aufnahme eines Acetat-Anions erreicht:



Man könnte daran denken, daß die Zwischenstufe II auch direkt aus dem Styrol-Derivat durch Einwirkung eines aus dem Bleitetraacetat abgespaltenen OAc^\oplus -Kations entstanden wäre, wie es *W. A. Mosher*³³⁾ bei bestimmten Oxydationen als reaktionsfähiges Agens angenommen hat. In diesem Fall müßte aber der OAc-Rest an das β - und nicht an das α -C-Atom treten^{33a)}.

Reaktionen mit Quecksilber-Verbindungen

Der eben geschilderte Mechanismus benutzt als Zwischenprodukt blei-organische Verbindungen vom Typ RPb(OAc)_3 . Solche Verbindungen wurden erst vor kurzem von *J. M. Panow* und *K. A. Kotscheschkow*³⁴⁾ entdeckt, wobei R ein aromatischer Rest war. Da I sehr kurzlebig sein muß – es konnte niemals isoliert werden – sollte ein großer Unterschied in der Beständigkeit von Verbindungen RPb(OAc)_3 , je nach der Art von R vorhanden sein. Wir fanden in der Umsetzung von Diaryl-quecksilber-Verbindungen mit Bleitetraacetat³⁵⁾ einen Weg, um die Verbindungen dieses Typs unter milden Bedingungen herzustellen. Sie erwiesen sich im Einklang mit den Angaben der russischen Autoren als durchaus stabil.



³⁰⁾ Chem. Ber. 80, 41 [1947].

³¹⁾ C. D. Hurd u. O. E. Edwards, J. org. Chemistry 19, 1319 [1954].

³²⁾ Ein weiterer interessanter Fall liegt beim Longifolen vor: P. Naffa u. G. Ourisson, Bull. Soc. chim. France 1954, 1115.

³³⁾ W. A. Mosher u. C. L. Kehr, J. Amer. chem. Soc. 75, 3172 [1953].

^{33a)} Anm. bei der Korrektur: In vollem Einklang mit diesen Vorstellungen verläuft die Bleitetraacetat-Oxydation von Bicyclo-[1.2.2]-hepten und -heptadien: K. Alder, F. H. Flock u. H. Wirtz, Chem. Ber. 91 [1958], im Druck.

³⁴⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR 85, 1037 [1952]; Chem. Zbl. 1953, 1798.

³⁵⁾ R. Criegee, P. Dimroth u. R. Schempf, Chem. Ber. 90, 1337 [1957].

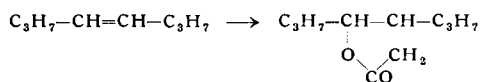
Verbindungen vom Typ $\text{R}_2\text{Pb(OAc)}_3$ wurden auf diesem Weg schon von M. M. Nad' u. K. A. Kotscheschkow, J. allg. Chem. (USSR) 12, 409 [1942]; C. A. 37, 3068 [1943] sowie von A. N. Nessmejanow, R. Ch. Freidina u. A. Kotscheschkow, Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim. 1948, 127; Chem. Zbl. 1949, 11, 742 hergestellt.

²⁷⁾ N. Elming u. N. Clauson-Kaas, Acta chem. scand. 6, 535, 565 [1952]; wesentlich anders verläuft die Oxydation von 2.5-Diaryl-furanen: Chi-Kang Dien u. R. E. Lutz, J. org. Chemistry 22, 1355 [1957].

²⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 69, 1038 [1947].

²⁹⁾ St. Goldschmidt u. E. Stöckl, Chem. Ber. 85, 630 [1952].

kommen. Im Falle des Octens-4 hat das Reaktionsprodukt folgenden, durch Synthese bewiesenen Bau:



Auch hier ist — wie bei der im vorigen Abschnitt besprochenen Bildung der Glykolsäureester — die reagierende OCO-CH_3 -Gruppe in ihrem Methyl-Teil verändert. Man kann einige Mechanismen für diese Reaktion formulieren, aber eine sichere Entscheidung ist noch nicht möglich.

Schlußbemerkungen

Es soll noch einmal versucht werden, vom Mechanismus her Ordnung in das vielgestaltige Tatsachenmaterial zu bringen. Folgende Aussagen erscheinen möglich:

1. In allen Fällen, in denen Bleitetraacetat schon unter milden Bedingungen reagiert, ist der Primärschritt der Oxydation ein elektrophiler Angriff von $\text{Pb}(\text{OAc})_3$ ⁶ (oder von $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ selber, gefolgt oder begleitet von einer Abgabe eines Acetat-Anions) auf das Substrat. Dieses kann sein:

- a) eine Verbindung mit einem Heteroatom, an dessen Elektronenpaar $\text{Pb}(\text{OAc})_3$ tritt,
- b) ein Olefin, das $\text{Pb}(\text{OAc})_3 \dots \text{OAc}$ anlagert,
- c) eine aromatische Verbindung mit stark elektronenspendenden Gruppen,
- d) eine metallorganische Verbindung wie Diphenylquecksilber.

2. Die hierdurch entstehenden Verbindungen sind vom Typ $\text{R-Pb}(\text{OAc})_3$ oder $\text{R-O-Pb}(\text{OAc})_3$. Der erste dieser Typen (mit Pb-C -Bindung) ist nur beständig, wenn R ein aromatischer (oder vielleicht auch ein vinyl-artiger) Rest ist, der zweite (mit Pb-O -Bindung) nur, wenn R der Rest einer Carbonsäure (außer Ameisensäure) oder ein tert. Alkyl-Rest ist. In allen andern Fällen übernimmt die $\text{Pb}(\text{OAc})_3$ -Gruppe mehr oder weniger leicht das bis dahin zum Substrat gehörige Elektronenpaar. In diesem häufig eintretenden Fall besteht also die Oxydation mit Bleitetraacetat nur in der (indirekten) Fortnahme eines Elektronenpaares. Sie fällt damit in die große Gruppe von Oxydationsreaktionen organischer Verbindungen, die L. S. Levitt⁴²) vor kurzem unter diesem Gesichtspunkt zusammengefaßt hat.

3. Diese Übernahme des Elektronenpaares kann bei der O-Pb -Bindung nur dadurch geschehen, daß das O-Atom gleichzeitig Elektronen aus dem Substrat erhält; die Leichtigkeit, mit der das möglich ist, ist für die Leichtigkeit der Oxydation entscheidend.

4. Auch bei dem aus der C-Pb -Bindung entstehenden Carbenium-Ion muß eine Stabilisierung erfolgen, die auf mehrere Weisen möglich ist:

- a) durch Übernahme eines Acetat-Anions, entweder aus dem $\text{Pb}(\text{OAc})_3$ -Rest oder aus dem Lösungsmittel unter Bildung eines „normalen“ Diacetats.
- b) Bildung eines Dioxolenium-Kations durch Ringschluß mit einer schon vorhandenen $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O}$ -Gruppe. Bei genügender Beständigkeit des neuen Kations kann dies zur Bildung von Estern der Glykol- und Glyoxylsäure führen.

c) durch Umlagerung, gefolgt von einer Aufnahme eines Acetat-Anions. Das Eintreten der Umlagerung hängt von der „Wanderungsleichtigkeit“ der vorhandenen Substituenten ab.

5. Die Methylierung aromatischer Verbindungen ist eine typische Radikalreaktion. Sie benötigt Temperaturen, bei

denen Bleitetraacetat zu zerfallen beginnt, wird also nur beobachtet bei Substanzen, die infolge Fehlens nucleophiler Stellen nur sehr schwer mit Bleitetraacetat reagieren.

6. Eine Anzahl von Oxydationsreaktionen des Bleitetraacetats sind noch nicht ohne weiteres in das Schema einzuordnen. Hierher gehören z. B. a) die Substitution in Allyl-Stellung, b) die Addition von Methylacetat, c) die Bildung von γ -Lactonen.

Voraussagen über das Verhalten bestimmter Verbindungen gegenüber Bleitetraacetat haben einstweilen nur beschränkte Gültigkeit. Die Möglichkeit, das Reaktionsgeschehen durch die Wahl des Lösungsmittels oder durch Katalysatoren⁴³), z. B. BF_3 zu beeinflussen, ist vorhanden, aber in den meisten Fällen noch nicht systematisch untersucht.

Otto Dimroth hat als ein Ziel der organischen Chemie die Abkehr von der Empirie gefordert. Er wollte aus der Kenntnis der Energiegrößen, von kinetischen Daten und von Reaktionsmechanismen (die alle drei ihrerseits voneinander nicht unabhängig sind) den Verlauf einer Reaktion voraussagen und die Wahl geeigneter Reaktionspartner berechenbar machen. Die gegebene Übersicht über ein ganz kleines Teilgebiet der organischen Chemie zeigt, wie weit wir heute noch von dieser Möglichkeit entfernt sind. Es wird der engen Zusammenarbeit von Experimentator und Theoretiker bedürfen, um der Vielgestaltigkeit der Tatsachen Herr zu werden.

Ausgewählte Arbeitsvorschriften

Pyridin-aldehyde⁷)

In einen mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührwerk versehenen 1-l-Dreihalskolben gibt man 53,2 g (0,12 Mol) über P_2O_5 getrocknetes Bleitetraacetat und 200 cm³ absol. Benzol. Die Mischung wird unter Rühren zum Sieden erhitzt, dann gibt man — nach Entfernen der Heizquelle — aus dem Tropftrichter in 3–5 min die Lösung von 13,1 g (0,12 Mol) des frisch destillierten Pyridylcarbinols in 50 cm³ absol. Benzol zu. Die braune Lösung siedet einige Minuten, dann wird sie blaßgelb oder farblos und scheidet das entstandene Blei(II)-acetat ab. Man erhitzt noch 45 min und entfernt dann etwaiges überschüssiges Bleitetraacetat durch Zugabe einiger Tropfen Glykol. Die gekühlte Mischung wird abgesaugt, das Bleisalz dann zweimal mit Benzol nachgewaschen. Die vereinigten Benzol-Lösungen schüttelt man zur Entfernung der Essigsäure mit einer Lösung von 20 g Kaliumcarbonat in 200 cm³ Wasser, die wäßrige Schicht danach fünfmal mit Chloroform oder Äther aus.

Die vereinigten Lösungen werden getrocknet und von den Lösungsmitteln befreit. Die zurückbleibenden Aldehyde werden im Vakuum fraktioniert.

Pyridin-2-aldehyd	Kp ₁₃	70–73 °C, Ausbeute 65,4 %
Pyridin-3-aldehyd	Kp ₁₃	86–89 °C, Ausbeute 77,8 %
Pyridin-4-aldehyd	Kp ₂₀	90–91 °C, Ausbeute 68,4 %

3.3.6.6-Tetramethyl-1.2-dioxacyclohexan¹⁰)

14,6 g techn. Tetramethyl-butandiol-(1,4) werden mit 57 cm³ 50proz. Wasserstoffperoxyd ($d^{18}_4 = 1,200$) verrührt und unter Kühlen und Turbinieren mit 45,5 cm³ 70proz. Schwefelsäure versetzt. Man rührt weitere 40 min bei 25–30 °C, gibt das dreifache Volumen Eiswasser zu, saugt ab und wäscht gut mit Eiswasser und etwas Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Ausbeute nach dem Trocknen im Exsiccator 10,5 g = 59 % d. Th. Fp (aus Benzol) 105 °C.

17,8 g des Bishydroperoxyds in 150 cm³ Eisessig werden bei 25–30 °C zu einer turbinierten Suspension von 45 g Bleitetraacetat in 200 cm³ Eisessig getropft. Nach Beendigung der starken Sauerstoff-Entwicklung wird mit 2n NaOH neutralisiert und angesäuert. Die Vakuumdestillation gibt 6,8 g (= 47 % d. Th.) an Tetramethyl-dioxacyclohexan vom Kp₁₄ 48–49 °C; n_D^{20} 1,4251.

trans-Verbenol-acetat¹⁸)

20 g α -Pinen in 450 cm³ absol. Benzol werden unter Turbinieren bei 70 °C mit 64 g Bleitetraacetat in 2 h oxydiert. Nach dem Erkalten filtriert man vom Blei(II)-acetat und wäscht mit etwas

⁴²) J. org. Chemistry 20, 1297 [1955].

⁴³) M. Finkelstein, Chem. Ber. 90, 2097 [1957].

Benzol nach. Im Filtrat destilliert man das Benzol bei etwa 100 Torr in einem Bad von 30–40 °C unter Verwendung einer kleinen Kolonne ab, wobei sich weiteres Blei(II)-acetat abscheidet. Man filtriert noch einmal und destilliert das Reaktionsprodukt im Vakuum. Nach einem aus Eisessig und 3 g unverbrauchtem Pinen bestehenden Vorlauf erhält man 18,5 g (74 %) Verbenolacetat vom $K_{p_{2,5}}$ 70–71 °C; n_D^{25} 1,4730, α_D^{25} –11,2°. Die Verseifung liefert trans-Verbenol vom $K_{p_{0,7}}$ 56–57 °C, p-Nitrobenzoat Fp 82 °C. — Führt man die Oxydation von α -Pinen in Eisessig als Lösungsmittel aus, so erhält man nur 34 % Verbenolacetat, daneben Verbenen und Sorberol-diacetat.

2.3-Dimethyl-1.4-naphthochinon²²⁾

Eine Lösung von 0,86 g 2-Methyl-1.4-naphthochinon und 0,6 g Malonsäure (als Promotor) in 15 cm³ Eisessig werden mit 5 g Bleitetraacetat versetzt und im Wasserbad erst 1 h auf 50–60 °C, dann eine weitere auf 70 °C erwärmt. Ein erst gebildeter Niederschlag (eines Bleimalonats?) verschwindet dabei. Nun gibt man bei derselben Temperatur noch 2–3 mal je 2 g Bleitetraacetat hinzu, bis erneute Zugabe keine Gasentwicklung mehr hervorruft. Ein Überschuß des Oxydationsmittels wird mit einigen Tropfen Glycerin zerstört. Man gießt in Wasser und kristallisiert den gelben Niederschlag aus Methanol. Fp 122–124 °C. Ausbeute 0,45 g = 49 % d. Th.

1.2-Diacetoxy-2-äthoxy-äthan¹⁸⁾

30 g frisch destillierter Vinyläthyläther werden innerhalb 40 min einer turbinierten Suspension von 185 g Bleitetraacetat in 600 cm³ absol. Benzol zugetropft. Durch Kühlen hält man dabei die Temperatur um 30 °C. Man arbeitet wie bei Verbenolacetat auf. Die Destillation ergibt 72 g (89 % d. Th.) der Diacetoxy-Verbindung vom K_{p_2} 76–77 °C, n_D^{25} 1,4133.

Durch Schütteln mit einer wäßrigen Lösung von Semicarbazidhydrochlorid erhält man das Semicarbazon des Acetyl-glykolaldehyds vom Fp 170 °C.

2.5-Diacetoxy-2.5-dihydrofuran²⁷⁾

Man bringt in einen mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler versehenen 1-l-Dreihalskolben 580 cm³ Eisessig und 230 cm³

Acetanhydrid und fügt unter starkem Rühren 300 g Mennige in 10–20 g-Portionen zu. Die Temperatur wird um 50 °C gehalten. Nach etwa 3 1/2 h ist die Umsetzung beendet. Man gibt nun 29,8 g Furan hinzu, steigert die Temperatur auf 60 °C und entfernt das Heizbad. In den nächsten 10 min steigt die Temperatur auf 65 °C. Man hält, erst durch Kühlen, dann durch Erwärmen 75 min auf 60–65 °C, entfernt dann die Hauptmenge des Lösungsmittels im Wasserbad von 60–65 °C bei 10 Torr und fügt zum pastenähnlichen Rückstand 400 cm³ absol. Äther. Durch Schütteln und Rühren wird das ausgefällte Blei(II)-acetat (415 g) filtrierbar. Das gelbbraune Filtrat wird vom Äther befreit und im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge (56 g = 69 %) hat den $K_{p_{0,5}}$ 89–93 °C, n_D^{25} 1,4536. Die Substanz ist ein Gemisch der cis- und trans-Form, aus dem sich das Isomere vom Fp 51–52 °C durch Kristallisation aus Methanol bei –20 °C erhalten läßt. Hydrolyse beider Formen führt zu Malein-dialdehyd.

Phenyläthylcarbinol-acetat¹⁹⁾

23,5 g frisch destilliertes Styrol werden in 500 cm³ absol. Benzol unter Rühren bei 75–80 °C Badtemperatur mit 100 g Bleitetraacetat oxydiert; Aufarbeitung wie bei Verbenolacetat. Durch Destillation erhält man 30 g = 82 % Phenyläthylcarbinol-acetat vom $K_{p_{12}}$ 103–110 °C. (Redestillation: K_{p_2} 77–78 °C). Alkalische Verseifung liefert mit 90 % Ausbeute Phenyläthylcarbinol vom $K_{p_{16}}$ 105–106 °C, n_D^{25} 1,5208; p-Nitrobenzoat Fp 56 °C.

p-Methoxy-phenylacetaldehyd-diacetat²⁴⁾

15 g frisch destilliertes p-Methoxystyrol werden unter Turbinieren in eine Suspension von 52 g Bleitetraacetat in 80 cm³ Eisessig zugetropft; die Temperatur hält man dabei durch Außenkühlung um 25 °C. Nach Beendigung der Reaktion (Probe mit Leukomalachitgrün) gießt man in 400 cm³ Wasser. Das ausfallende gelbe Öl erstarrt nach einiger Zeit und wird nach dem Abfiltrieren im Exsiccator getrocknet. Das Rohprodukt (23,5 g = 94 % d. Th.) wird aus Petroläther (K_p 40–60 °C) umkristallisiert; Fp 52 °C. Die Substanz ist an der (sauren) Laboratoriumsluft nicht unbeschränkt haltbar, man schmilzt sie daher zweckmäßigerweise ein.

Eingegangen am 15. Oktober 1957 [A 836]

Über Silane

Von Dr. rer. nat. H. CLASEN

Metallgesellschaft AG., Frankfurt/M.

Es wird ein einfaches Verfahren angegeben, nach dem SiH₄ durch Umsetzung von Mg₂Si mit NH₄Cl in siedendem NH₃ bei Raumtemperatur gefahrlos gewonnen werden kann. (C₂H₅)₂SiH₂ wird am günstigsten durch Hochdruckanlagerung von Äthylen an SiH₄ dargestellt. Über das Hydrolyse- und Oxydationsverhalten dieser Silane wird einiges mitgeteilt. SiH₂Cl₂ ist leicht zugänglich durch Copropionierung von SiH₄ und SiCl₄. Diese Silane sind auch von technischem Interesse. Reines SiH₄ kann leicht thermisch zu reinem Silicium gespalten werden. Auf dem Wege über das SiH₂Cl₂ können Dialkylsilicone hergestellt werden.

Siliciumwasserstoff

SiH₄ läßt sich aus Mg₂Si und NH₄Cl¹⁾ statt NH₄Br²⁾ in flüssigem Ammoniak herstellen, wenn man die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur, bei der die Löslichkeit des NH₄Cl ebenfalls beträchtlich ist, statt bei der Siedetemperatur des NH₃ (–33 °C) oder darunter ablaufen läßt. Es hat sich gezeigt, daß das SiH₄:H₂-Verhältnis bei geschlossenem Entwicklungsgefäß zuerst schnell und dann langsam bis 0 abfällt. Es wurden nur bei geringer Verweilzeit des SiH₄ im Entwicklungsgefäß und geringem SiH₄-Druck Ausbeuten über 50 % erhalten.

Labormäßig kann man in zwar nicht optimaler Weise, aber in bequemer Vereinfachung wie folgt vorgehen. Ein eiserner, 2 l fassender, verschließbarer Rührautoklav wird mit 100 g NH₄Cl beschickt und am Rührer ein dünnwandiges Glasgefäß mit einem Gemisch von 20 g Mg₂Si (2 Mg + Si-Pulver bei 300 bis 500 °C 6 h im langsamen H₂-Strom; auch aus dem Schmelzfluß erzeugtes Mg₂Si ist bei der Zer-

setzung bei Raumtemperatur brauchbar) und 100 g Paraffinöl geeignet befestigt. Etwa 0,5 kg wasserfreies NH₃ (Kältemaschinenqualität) läßt man aus einer auf den Kopf gestellten und schwach erwärmten Stahlflasche einfließen (Autoklavenausgangsventil nach Luftverdrängung geschlossen) und rührt dann langsam, so daß das Glasgefäß zerbricht. Das SiH₄ wird schnell und so gleichmäßig entwickelt, daß es gemeinsam mit absiedendem NH₃ in Fußballblasen aufgefangen werden kann. Zur Reinigung des SiH₄ kondensiert man zunächst die Hauptmenge NH₃ mit Hilfe von Trockeneis, wäscht sodann in verdünnter HCl und kondensiert das SiH₄ mit flüssigen Stickstoff. Eine Destillation wird angeschlossen.

Bei zahlreichen Untersuchungen wurden außer der Ablassgeschwindigkeit des Gases die Dosiergeschwindigkeit für Mg₂Si bzw. NH₄Cl, die NH₄Cl (oder NH₄Br)-Konzentration, das Mg₂Si:NH₄Cl-Verhältnis, die Rehrzeit, die Silicid-Qualität (Ausgangsmaterialien, Mg:Si-Verhältnis, Herstellungsverfahren, Korngröße), die Größe des Ansatzes, Größe und Material des Entwicklungsgefäßes, Was-

¹⁾ H. Clasen, DBP. 926069 vom 17. 9. 1952.

²⁾ W. C. Johnson u. S. Isenberg, J. Amer. chem. Soc. 57, 1349 [1935].