

„starres“ Azid; das Pyridyl-imin kann durch Anlagerung an Triphenyl-phosphin abgefangen werden.

Überblickt man das hier zusammengetragene Material, so werden die Zwischenstufen mit Elektronensextett zum ordnenden Prinzip einer verwirrenden Vielfalt von Reaktionsabläufen. Das je nach ihrer Bildungsweise verschiedenenartige Verhalten dieser Zwischenstufen ist eine der reizvollsten, noch ungelösten Fragen. Die Vorstellung, daß hierfür ihr verschiedener Energieinhalt verantwortlich sei, bedarf weiterer kritischer Prüfung.

Eingegangen am 9. April 1959

[A 958]

## Zum Mechanismus der Autoxydation metallorganischer Verbindungen

Von Prof. Dr. Dr. h. c. H. HOCK, Dr. H. KROPF und Dr. F. ERNST

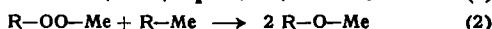
Institut für Brennstoffchemie der Bergakademie Clausthal

**Metallorganische Verbindungen reagieren in verschiedener Weise mit molekularem Sauerstoff. Alkyl-Metall-Verbindungen werden zu Metallalkyl-peroxyden oxydiert. Aus den Alkali-Addukten aromatischer Kohlenwasserstoffe entstehen Alkali-peroxyd und Kohlenwasserstoff. Aryl-Metall-Verbindungen schließlich ergeben als Hauptreaktionsprodukte Phenole und Diaryle. Die Mechanismen der primären Reaktion mit Sauerstoff sowie der Folge- und Nebenreaktionen werden diskutiert.**

### Einleitung

Bekanntlich sind zahlreiche metallorganische Verbindungen äußerst empfindlich gegen die Einwirkung von molekularem Sauerstoff. Nach Hydrolyse der Reaktionsprodukte entstehen häufig in recht guten Ausbeuten die entsprechenden Alkohole<sup>1)</sup>. Neuerdings konnten C. Walling und S. A. Buckler<sup>2)</sup> sowie H. Hock und F. Ernst<sup>3)</sup> unabhängig voneinander zeigen, daß die Autoxydation von Alkyl-Metall-Verbindungen vorzüglich zur Darstellung von Alkyl-hydroperoxyden geeignet ist, insbesondere solcher, die auf anderem Wege nicht (z. B. Indenyl-hydroperoxyd) oder nur schwer zugänglich sind. Auf diese Weise lassen sich auch mehrere Hydroperoxy-Gruppen in ein Molekül einführen.

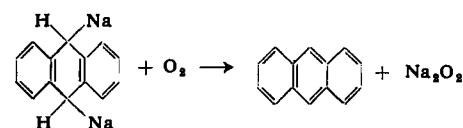
Wie bereits früher angenommen<sup>4)</sup>, wird die metallorganische Verbindung also zunächst durch molekularen Sauerstoff zum Metall-alkyl-peroxyd autoxydiert und dieses durch noch nicht umgesetzte metallorganische Verbindung zum Alkoholat reduziert.



Bei der Autoxydation lithium- oder magnesium-organischer Verbindungen bei Zimmertemperatur verläuft die sekundäre Reduktion (2) so rasch, daß die anfallenden Lösungen keine Peroxyde mehr enthalten. Zu deren Herstellung muß man daher bei tiefen Temperaturen ( $-70^{\circ}\text{C}$ ) arbeiten<sup>2,3)</sup>. Dagegen werden bei zink- oder cadmium-organischen Verbindungen selbst oberhalb  $0^{\circ}\text{C}$  noch ausgezeichnete Ausbeuten an Peroxyd erhalten; bei  $-70^{\circ}\text{C}$  verläuft hier auch die primäre Autoxydation (1) vergleichsweise recht langsam.

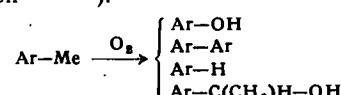
Übrigens konnten bereits E. Frankland<sup>5)</sup> sowie R. Demuth und V. Meyer<sup>6)</sup> bei der Autoxydation von Zink-diäthyl ein peroxydisches Primärprodukt isolieren. E. Frankland schrieb ihm allerdings die Konstitution eines Zinkdiäthylats zu, obwohl sein peroxydischer Charakter zweifellos aus der thermischen Unbeständigkeit – fast explosionsartige Zersetzung bei  $90^{\circ}\text{C}$  – hervorgeht. R. Demuth und V. Meyer formulierten das Primärprodukt schon als Peroxyd.

Im Unterschied zu den Alkyl-Metall-Verbindungen führt die Autoxydation der Alkali-Addukte aromatischer und olefinisch-aromatischer Kohlenwasserstoffe im wesentlichen zu Alkaliperoxyd und dem Ausgangs-Kohlenwasserstoff<sup>4,7)</sup>, z. B.



Daneben können u. U. Hydroperoxyde hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe isoliert werden<sup>7d)</sup>, die jedoch aus Nebenreaktionen mit dem als Lösungsmittel verwendeten Äther stammen.

Bei der Autoxydation von Aryl-Metall-Verbindungen, wie Phenyl-lithium, werden als Hauptreaktionsprodukte die entsprechenden Phenole und Diaryle erhalten. Weiterhin entstehen, z. T. in recht erheblichen Mengen, die monomeren Kohlenwasserstoffe, ferner durch Reaktion mit dem als Lösungsmittel verwendeten Äther, Aryl-alkyl-carbinole (z. B. Methyl-phenyl-carbinol) und sonstige Verbindungen<sup>2,4,7d,8)</sup>.



<sup>1)</sup> F. Runge: *Organometallverbindungen*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1944, S. 229.

<sup>2)</sup> C. Walling u. S. A. Buckler, J. Amer. chem. Soc. 77, 6032 [1955].

<sup>3)</sup> H. Hock u. F. Ernst, Chem. Ber., im Druck; vgl. H. Hock u. H. Kropf, diese Ztschr. 69, 313 [1957].

<sup>4)</sup> a) H. Wuyts, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 148, 930 [1909]; b) C. W. Porter u. C. Steel, J. Amer. chem. Soc. 42, 2650 [1920]; c) D. Iwanow, Bull. soc. chim. France (4) 39, 47 [1926]; d) H. Wuyts, Bull. Soc. chim. Belgique 36, 222 [1927]; e) E. Müller u. T. Töpel, Ber. dtscr. chem. Ges. 72, 273 [1939].

<sup>5)</sup> E. Frankland, Ann. Chem. Pharm. 95, 28 [1855].

<sup>6)</sup> R. Demuth u. V. Meyer, Ber. dtscr. chem. Ges. 23, 394 [1890].

<sup>7)</sup> a) W. Schlenk, ebenda 47, 473 [1914]; b) W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 98 [1928]; c) N. D. Scott, J. F. Hansley u. V. L. Walker, J. Amer. chem. Soc. 58, 2442 [1936]; d) H. Hock u. F. Ernst, Chem. Ber., im Druck.

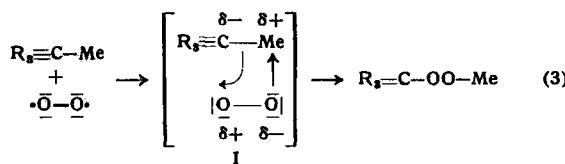
<sup>8)</sup> a) H. Gilman, A. Wood, J. Amer. chem. Soc. 48, 806 [1926]; b) H. Gilman, L. C. Cheney u. H. B. Willis, ebenda 61, 951 [1939]; c) H. A. Pacevitz u. H. Gilman, ebenda 61, 1603 [1939]; d) M. S. Kharasch u. W. B. Reynolds, ebenda 65, 501 [1943].

Dieses unterschiedliche Verhalten metallorganischer Verbindungen veranlaßt uns, den Mechanismus dieser Autoxydation einschließlich der Neben- und Folgereaktionen zu diskutieren, zumal die bisherigen Deutungen letztlich noch nicht befriedigen bzw. auch nicht das gesamte seinerzeit vorliegende Material umfassen. Im übrigen bedarf das hier behandelte Gebiet der weiteren Bearbeitung in experimenteller und theoretischer Hinsicht.

### I. Alkyl-Metall-Verbindungen

Primärprodukte der Autoxydation von Alkyl-Metall-Verbindungen (Metall z. B. = Lithium, Magnesium, Zink oder Cadmium) sind, wie bereits erwähnt, die Metall-alkylperoxyde, Sekundärprodukte die Alkoholate. Daneben würden in einigen Fällen geringe Mengen der entsprechenden dimeren Kohlenwasserstoffe erhalten<sup>4d, 8d</sup>), z. B. Dicyclohexyl aus Cyclohexyl-magnesiumbromid. Deren Ausbeute kann durch Zusatz von Kobalt(II)-chlorid erhöht werden<sup>8d</sup>).

In Analogie zu anderen Reaktionen metallorganischer Verbindungen erschien auch hier ein krypto-ionischer Mechanismus naheliegend und wurde bereits von E. Müller und T. Töpel<sup>4e</sup>) vorgeschlagen:



Danach wird der molekulare Sauerstoff durch die metallorganische Verbindung unter Bildung eines Komplexes (I) polarisiert, woraus durch Elektronenpaar-Verschiebung – spontan oder erst beim Zusammenstoß mit einem weiteren Molekül Metallalkyl bzw. Lösungsmittel – das Metall-alkylperoxyd entsteht.

Auch C. Walling und S. A. Buckler<sup>2</sup>) nehmen einen ionischen Mechanismus an, da Butanal bzw. Cumol bei der Autoxydation von tert.-Butyl-magnesiumchlorid ( $-70^\circ\text{C}$ ) nicht verändert wird und Diphenylamin die Reaktion nicht inhibiert.

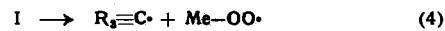
Daß ein Gl. (3) entsprechender Mechanismus tatsächlich vorliegen muß, zeigen neuere Ergebnisse von H. Hock und F. Ernst<sup>3</sup>): bei gegebenem Alkyl steigt die Autoxydations-Geschwindigkeit mit sinkender Elektronegativität des Metalls, d. h. sie ist der Polarität der Metall-Kohlenstoff-Bindung (ausgedrückt durch den prozentualen Ionencharakter<sup>9</sup>) proportional (s. Tabelle 1). Diese Beziehung entspricht der relativen Reaktivität metallorganischer Verbindungen bei anderen Additionsreaktionen<sup>10</sup>.

Metall	Temp. [°C]	Geschwindigk.	Peroxyd-Ausb. [%]	Elektro-negativ. <sup>11</sup>	% Ionen-charakt. <sup>12</sup>
Li ....	-75	+++	31	1,0	32
MgCl ...	-75	+++	67	1,2	27
ZnCl ....	-75	+	90	1,5	20
	-20	++	93		
	0	+++	92		
	+15	+++	78		
CdCl ....	+10	+++	94	1,5	20

Tabelle 1. Autoxydation von n-Butyl-Metall-Verbindungen<sup>3</sup>)

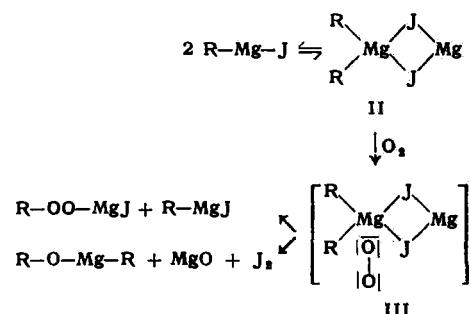
- <sup>9</sup>) Der von L. Pauling eingeführte Begriff des prozentualen Ionencharakters einer Bindung beinhaltet selbstverständlich keine absoluten, sondern nur relative Werte.
- <sup>10</sup>) H. Gilman: Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1943, Bd. 1, S. 520.
- <sup>11</sup>) Werte für Lithium und Magnesium nach L. Pauling, für Zink und Cadmium nach M. Haissinsky; vgl. E. G. Rochow, D. T. Hurd u. R. N. Lewis: The chemistry of organometallic compounds, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1957, S. 17.
- <sup>12</sup>) Berechnet mit dem Kohlenstoffwert 2,5 (L. Pauling<sup>11</sup>)) nach N. B. Hannay u. S. P. Smith, J. Amer. chem. Soc. 68, 171 (1946). Die Werte für die Magnesium-, Zink- und Cadmium-Verbindung liegen wegen des nicht berücksichtigten Halogens niedriger.

Untergeordnet verläuft daneben, wie die gelegentliche Bildung dimerer Kohlenwasserstoffe zeigt<sup>4d, 8d</sup>), noch eine radikalische Reaktion, wohl nach Gl. (4)–(5):



Daß ein Zusatz von Kobalt(II)-chlorid die Ausbeute an dimerem Kohlenwasserstoff erhöht, dürfte auf eine intermediär entstehende kobalt-organische Verbindung zurückzuführen sein<sup>13</sup>), die infolge der geringeren Polarität der Metall-Kohlenstoff-Bindung leichter radikalisch reagiert.

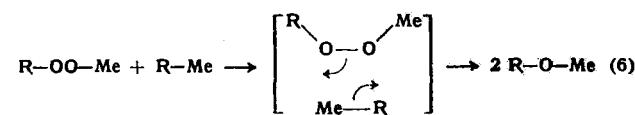
Zum Teil einen andersartigen Verlauf nimmt die Autoxydation von Alkyl- (und auch Aryl-)magnesiumjodiden<sup>14</sup>). Hier erhält man – mit abnehmender Konzentration der Grignard-Verbindung in zunehmender Menge – Alkyljodide. Da W. Treibs<sup>15</sup>) bei der Reduktion von Tetraethylhydroperoxyd und Ascaridol mit Methyl- und Äthylmagnesiumjodid niemals die entsprechenden Alkyljodide gefunden hat, können diese also nicht aus einer Sekundärreaktion stammen, sondern müssen Primärprodukte sein. Über den Mechanismus ihrer Bildung läßt sich ohne Kenntnis der verschiedenen Reaktionsordnungen nichts aussagen. Doch könnte diese Nebenreaktion auf der besonderen Struktur (z. B. II) der Grignard-Verbindungen<sup>16</sup>) beruhen, indem der Komplex III, infolge der leichten Oxydierbarkeit des Jodid-Ions, nach zwei Richtungen hin zerfällt:



Das dabei gebildete Jod könnte dann mit weiterer metallorganischer Verbindung in bekannter Weise zu Alkyljodid und Magnesiumjodid reagieren.

Bei Alkyl-magnesiumbromiden wurde eine wesentlich geringere Bildung von Alkylbromiden beobachtet<sup>14</sup>).

Die im Anschluß an die Autoxydation der metallorganischen Verbindung verlaufende Reduktion des primären Peroxyds durch noch nicht umgesetzte metallorganische Verbindung wurde bereits früher unabhängig von der Autoxydation untersucht<sup>2, 4e, 15, 17</sup>). Danach läßt sich die Reduktion durch heterolytische Spaltung der O–O-Bindung formulieren<sup>2, 4e, 17c</sup>):



Diese Auffassung wird durch unsere Ergebnisse<sup>3</sup>) (s. Tabelle 1) insofern bestätigt, als mit steigender Polarität der Metall-Kohlenstoff-Bindung die Peroxyd-Ausbeuten sinken

<sup>13</sup>) Vgl. M. S. Kharasch, S. C. Kleiger, J. A. Martin u. F. R. Mayo, J. Amer. chem. Soc. 63, 2305 [1941] sowie die folgenden Veröffentlichungen.

<sup>14</sup>) J. Meisenheimer u. W. Schlichenmaier, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 2029 [1928].

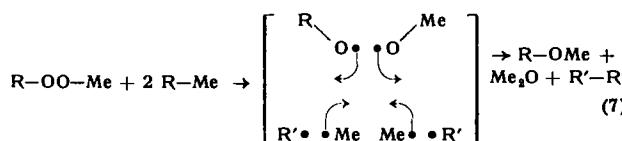
<sup>15</sup>) W. Treibs, Chem. Ber. 84, 438 [1951].

<sup>16</sup>) Vgl. E. G. Rochow, D. T. Hurd u. R. N. Lewis, The chemistry of organometallic compounds, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1957, S. 87–92, insbesondere S. 91.

<sup>17</sup>) a) H. Gilman u. C. E. Adams, J. Amer. chem. Soc. 47, 2816 [1925]; b) A. Mustafa, J. chem. Soc. [London] 1949, 1662; c) T. W. Campbell, W. Burney u. T. L. Jacobs, J. Amer. chem. Soc. 72, 2735 [1950].

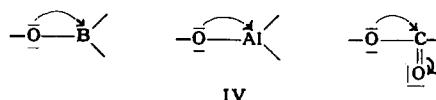
und die Alkoholat-Bildung stärker wird, d. h. auch die Geschwindigkeit der sekundären Reduktion ist der Polarität der Metall-Kohlenstoff-Bindung proportional.

Gelegentlich scheint auch hier die Reaktion radikalische Stufen zu durchlaufen. So erhielt W. Treibs<sup>15)</sup> bei der bereits erwähnten Reduktion von Tetralyl-hydroperoxyd mit Methyl-magnesiumjodid Tetralol und Äthan, aus Ascaridol und Methyl- bzw. Äthyl-magnesiumjodid das entsprechende Diol und dessen Dehydratisierungsprodukte sowie Äthan und Äthylen. Schon vordem konnten H. Gilman und C. E. Adams<sup>17a)</sup> bei der Reduktion von Diäthylperoxyd mit Phenyl-magnesiumbromid erhebliche Mengen Diphenyl isolieren. Nach A. Mustafa<sup>17b)</sup> schließlich führt die Reaktion einiger Photoperoxyde von 9,10-Diaryl-anthracenen mit Phenyl-magnesiumbromid zu den entsprechenden Diolen und Diphenyl. Es ist möglich, daß die Reduktion hier nach



verläuft, jedoch läßt sich bisher keine Abhängigkeit von der Struktur der metallorganischen Verbindung bzw. des Peroxyds oder den Reaktionsbedingungen erkennen.

Eine weitere Möglichkeit der sekundären Zersetzung ist bei den – ebenfalls durch Autoxydation entstehenden<sup>3,18)</sup> – Peroxyden der metalloiden bor-organischen Verbindungen gegeben. Auf Grund der geringen Polarität der Bor-Kohlenstoff-Bindung (prozentualer Ionencharakter 9 %) sind hier, bei niedriger Reaktionsgeschwindigkeit, sehr gute Ausbeuten an Peroxyd zu erwarten. H. Hock und F. Ernst<sup>19)</sup> erhielten bei der Autoxydation von n-Butyl-borchlorid-fluorid jedoch nur Peroxyd-Ausbeuten von rund 50 %. A. G. Davies und R. B. Moodie<sup>19b)</sup> konnten nun zeigen, daß sich beispielsweise  $\alpha$ -Phenyläthyl-peroxy-bordichlorid, analog den entsprechenden Hydroperoxyd-estern<sup>20)</sup>, zu Phenol und Acetaldehyd umlagert, was die Autoren auf die Überlappung der besetzten 2p-Orbitale des Sauerstoffs mit den unbesetzten 2p-Orbitalen des Bor-Atoms (IV) zurückführen:



IV

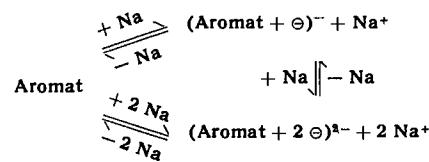
Analog verhalten sich auch die Alkylperoxy-Derivate von Aluminium<sup>3,21)</sup>. Dagegen werden bei der Autoxydation von cadmium-organischen Verbindungen, entgegen den Angaben von A. G. Davies und I. E. Packer<sup>22)</sup>, ausgezeichnete Ausbeuten an den entsprechenden Peroxyden erhalten<sup>9).</sup>

## II. Alkali-Addukte

Alkali-Addukte entstehen durch Addition von einem oder zwei Atomen Alkali an mehrkernige aromatische oder olefinisch-aromatische Kohlenwasserstoffe wie Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Diphenyl oder Stilben<sup>23)</sup>. Die Verbindungen besitzen merkliche elektrische Leitfähigkeit<sup>7c)</sup>; die Addukte mit einem Atom Alkali sind paramagnetisch, mit zwei Atomen Alkali diamagnetisch<sup>24)</sup>. Obwohl danach die 1:1-Addukte ein ungepaartes Elektron besitzen, findet keine Dimerisation statt, auch nicht zwischen zwei verschiedenen Addukten, d. h. das ungepaarte Elektron ist in die  $\pi$ -Elektronenwolke einbezogen, wodurch die Addukte nicht mehr die Reaktivität freier Radikale be-

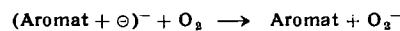
<sup>16)</sup> R. C. Petry u. F. H. Verhock, ebenda 78, 6416 [1956].  
<sup>17)</sup> A. G. Davies u. R. B. Moodie, J. chem. Soc. [London] 1958, 2372.  
<sup>18)</sup> H. Wieland u. J. Maier, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1205 [1931]; R. Criegee, ebenda 77, 722 [1944]; R. Criegee u. H. Zogel, Chem. Ber. 84, 215 [1951]; H. Hock u. H. Kropf, ebenda 88, 1544 [1955].  
<sup>21)</sup> A. G. Davies u. Mitarb., unveröffentl. vgl. 19).  
<sup>22)</sup> A. G. Davies u. I. E. Packer, unveröffentl. vgl. 19).  
<sup>23)</sup> F. Runge: Organo-Metallverbindungen, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH., Stuttgart 1944, S. 88 ff., 178 ff.  
<sup>24)</sup> T. L. Chu u. S. Ch. Yu, J. Amer. chem. Soc. 76, 3367 [1954].

sitzen. Nach allem werden wohl die Verhältnisse am besten durch folgende Gleichungen wiedergegeben:



Die Alkali-Ionen sind durch Solvatation weitgehend stabilisiert.

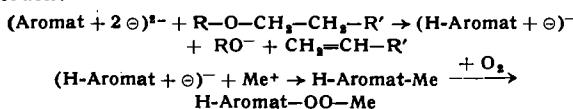
Durch Autoxydation, auch bei tiefen Temperaturen, werden aus den Addukten, unter Bildung von Alkaliperoxyd, die Ausgangskohlenwasserstoffe zurückgehalten<sup>4c, 7)</sup>,



d. h. die Autoxydation besteht hier nicht in einer „Einschiebung“ des molekularen Sauerstoffs, sondern in einer Elektronenabgabe vom Substrat an den Sauerstoff. Diese gegenüber den Alkyl-Metall-Verbindungen unterschiedliche Reaktionsweise ist wohl darauf zurückzuführen, daß hier freie Carbanionen reagieren, d. h. es wird nicht der Übergangskomplex I mit nur polarer Metall-Kohlenstoff-Bindung durchlaufen, der erst eine Polarisierung des Sauerstoff-Moleküls ermöglicht. Zudem entstehen durch Elektronenentzug die stabilen aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Ein gleicher Mechanismus, d. h. Elektronenübertragung von freien Anionen auf molekularen Sauerstoff, ist übrigens auch für die Autoxydation der Alkali-Addukte an  $-\text{C}=\text{O}$  (Ketyle) bzw.  $=\text{N}-\text{Bindungen}$ <sup>7d)</sup> sowie für Hydrochinone in alkalischer Lösung<sup>25)</sup> anzunehmen.

Gelegentlich wurden bei der Autoxydation der Addukte auch Hydroperoxyde hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe erhalten<sup>7d)</sup>. Wie H. Hock und F. Ernst zeigen konnten, ist dies jedoch darauf zurückzuführen, daß der als Lösungsmittel verwendete Äther vor der Autoxydation der Alkali-Addukte durch diese zersetzt wird, wobei u. a. Monometall-Verbindungen von Dihydro-aromataten entstehen, die zu den entsprechenden Peroxyden autoxydiert werden:



## III. $\alpha$ -Arylalkyl-Metall-Verbindungen

Die  $\alpha$ -Arylalkyl-Metall-Verbindungen, besonders die der Alkalimetalle, zeichnen sich gegenüber den Alkyl-Metall-Verbindungen durch eine größere Reaktivität bei (polaren) Additionen und nucleophilen Substitutionen (Wurtz-Reaktion)<sup>26)</sup>, jedoch durch eine geringere Reaktivität bei elektrophilen Substitutionen (Metallierung aromatischer Kerne)<sup>27)</sup> aus. Dies beruht auf einer stärkeren Polarität der Metall-Kohlenstoff-Bindung, die sich u. a. durch die intensive Farbe und die Leitfähigkeit<sup>28)</sup> dieser Verbindungen zu erkennen ergibt. Die  $\alpha$ -Arylalkyl-Metall-Verbindungen, insbesondere die Triarylmethyl-Alkali-Verbindungen, besitzen also bereits weitgehend salzartigen Charakter und stehen insofern zwischen den nur polaren Alkyl-Metall-Verbindungen und den ionischen Alkali-Addukten. Entsprechend kann aus den Triarylmethyl-Alkali-Verbindungen, analog den Addukten, mit metallischem Quecksilber,

<sup>25)</sup> W. Manchot, Liebigs Ann. Chem. 314, 177 [1901]; T. H. James u. W. Weissgerber, J. Amer. chem. Soc. 60, 98 [1938]; T. H. James, J. M. Snell u. A. Weissgerber, ebenda 60, 2084 [1938].  
<sup>26)</sup> F. Runge: Organo-Metallverbindungen, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH., Stuttgart 1944, S. 50, 169.  
<sup>27)</sup> G. Wittig, diese Ztschr. 66, 10 [1954].  
<sup>28)</sup> K. Ziegler u. H. Wolfschitt, Liebigs Ann. Chem. 479, 123 [1930].

also unter recht milden Bedingungen, das Alkali atomar abgespalten werden, wobei die entsprechenden Äthane bzw. freien Radikale entstehen<sup>29</sup>.

Für die Autoxydation war daher zu erwarten, daß

1. mit zunehmender  $\alpha$ -Arylierung die Bildung der entsprechenden Äthane (bzw. durch Weiteroxydation die der Bis-(triaryl-methyl)-peroxyde) gegenüber der Bildung von Metall-alkylperoxyden (bzw. Alkoholaten) in den Vordergrund tritt,

2. durch Zusatz von Kobalt(II)-chlorid die Ausbeute der Äthane nicht beeinflußt wird, da diese durch Elektronenabgabe aus den Anionen und nicht durch Radikalspaltung der polaren Metall-Kohlenstoff-Bindung entstehen,

3. die sekundäre Reduktion des Metall-alkylperoxyds durch noch nicht umgesetzte metallorganische Verbindung stärker und damit die Ausbeute an Peroxyd (bezogen auf die Summe Metall-alkylperoxyd + Alkoholat) geringer wird.

Diese Tendenzen lassen sich bei den bislang untersuchten Reaktionen teilweise durchaus erkennen (s. Tabelle 2, oberer Teil), andererseits erhielten einige Autoren Ergebnisse, die keineswegs in dieses Schema passen (s. Tabelle 2, unterer Teil), so daß sich ein recht unübersichtliches Bild

R-Me	ROOH [%]	ROH [%]	R-R (bzw. ROOR) [%]	Lit.
$C_6H_5CH_2MgBr$ + $CoCl_3$		65 68	31 29	<sup>34</sup> )
$C_6H_5CH_2MgCl$	36	54		<sup>2</sup> ) <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> )
$C_6H_5CH_2CdCl$ $(C_6H_5)_2CHNa$ $(C_6H_5)_3CNa$	30–35	86	+ + spektr. (+) isoliert	<sup>3</sup> ) <sup>31</sup> ) <sup>32</sup> )
$(C_6H_5)_3CMgBr$		wenig	+ (16) (58) rd. 100	<sup>33</sup> ) <sup>34</sup> ) <sup>35</sup> ) <sup>36</sup> )
$CH_3(C_6H_5)_3CK$ $(C_6H_5)_3CLI$ $(C_6H_5)_3CNa$ $(C_6H_5)_3CMgBr$ $(p-NO_2-C_6H_4)_3CNa$ $\alpha-C_6H_4N-CH_2Li$		+	wenig — (4) (10)	<sup>37</sup> ) <sup>46</sup> ) <sup>38</sup> ) <sup>39</sup> ) <sup>40</sup> ) <sup>41</sup> )

Tabelle 2. Autoxydation von  $\alpha$ -Arylalkyl-Metall-Verbindungen

bietet. Zudem wurden häufig weder die Reaktionsbedingungen noch die Ausbeuten sämtlicher Reaktionsprodukte mitgeteilt.

Man könnte versuchen, die Bildung der Alkohole durch sekundäre Reduktion der Bis-(triaryl-methyl)-peroxyde und nachfolgende Ätherspaltung durch weitere metallorganische Verbindung<sup>30</sup>) unter Bevorzugung der anomalen Reduktion nach (7) zu erklären. Jedoch sollen nach W. Schlenk und E. Marcus<sup>32</sup>) die Organoperoxyde erst entstehen, wenn sämtliche  $\alpha$ -Arylalkyl-Metall-Verbindung in das Radikal und das Metallperoxyd übergeführt ist.

- <sup>29</sup>) Vgl. W. A. Waters: The chemistry of free radicals, University Press, Oxford 1948, S. 43.
- <sup>30</sup>) F. Runge: Organo-Metallverbindungen, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH., Stuttgart 1944, S. 474.
- <sup>31</sup>) C. B. Wooster, Chem. Rev. 17, 21 [1932].
- <sup>32</sup>) W. Schlenk u. E. Marcus, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1664 [1914].
- <sup>33</sup>) W. Schlenk u. J. Holtz, ebenda 47, 605 [1914].
- <sup>34</sup>) J. Schmidlin, ebenda 39, 631 [1906].
- <sup>35</sup>) J. Schmidlin, ebenda 39, 4184 [1906].
- <sup>36</sup>) C. R. Kinney u. M. L. Mayhue, J. Amer. chem. Soc. 53, 193 [1931].
- <sup>37</sup>) K. Ziegler u. B. Schnell, Liebigs Ann. Chem. 437, 227 [1924].
- <sup>38</sup>) W. E. Bachmann u. F. Y. Wiselogle, J. Amer. chem. Soc. 58, 1943 [1936].
- <sup>39</sup>) W. E. Bachmann u. R. F. Cockrill, ebenda 55, 2932 [1933].
- <sup>40</sup>) K. Ziegler u. E. Boye, Liebigs Ann. Chem. 458, 248 [1927]; vgl. O. Fischer u. G. Schmidt, Z. Farben- und Textilchemie 3, 1; Chem. Zbl. 1904, 460.
- <sup>41</sup>) W. M. Edwards u. P. C. Teague, J. Amer. chem. Soc. 71, 3548 [1949].

#### IV. Aryl-Metall-Verbindungen

Wie erwähnt, erhält man bei der Autoxydation der Aryl-Metall-Verbindungen, insbes. von Phenyl-magnesium-halogeniden, Gemische aus Phenolen, Diarylen, monomeren Kohlenwasserstoffen und Aryl-methyl-carbinolen<sup>2, 4, 7d, 8</sup>), gelegentlich treten auch zweiwertige Phenole und Chinone auf<sup>4b</sup>). Dabei können die Phenol-Ausbeuten (meist 20 bis 25 %) durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 45 %<sup>2, 7d, 8a</sup>), durch Zusatz von Alkyl-Metall-Verbindungen auf 74 %<sup>4c, 8d</sup>) oder durch Verwendung von Phenetol statt Diäthyläther als Lösungsmittel auf 45 %<sup>4e</sup>) erhöht werden. Umgekehrt werden die Ausbeuten an Diaryl beeinflußt, die zudem bei Verdünnung zugunsten des Aryl-methyl-carbinols abnehmen<sup>4d</sup>). Eingehendere Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses der Struktur des aromatischen Restes von Lithium-arylen auf die Zusammensetzung der Autoxydationsprodukte führten E. Müller und T. Töpel<sup>4e</sup>) durch (s. Tabelle 3).

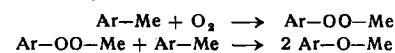
Aryl	Reaktionsprodukte [%]			
	Phenol	Diaryl <sup>*)</sup>	Monom. KW	Carbinol
Phenyl	18	65 (4)		6
Diphenyl	3	85 (!)		
p-Tolyl	37	35	8	11
m-Tolyl	46	17	12	22
o-Tolyl	46	5	10	28
p-Anisyl	35	26	36	nicht gesucht
2,4-Dimethoxy-phenyl	40	0	54	
$\alpha$ -Naphthyl	28	5 (4)		
ar- $\alpha$ -Tetralyl	47			

<sup>\*)</sup> Die eingeklammerten Mengen entstanden bei der Herstellung des Lithium-aryls.

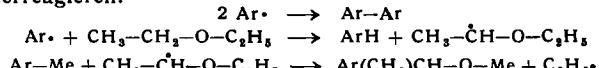
Tabelle 3. Autoxydation von Aryl-Lithium-Verbindungen<sup>4e</sup>)

Dagegen gelang die Isolierung von Aryl-hydroperoxyden bisher nicht; in einigen Fällen wurde zwar nach Zusatz von Kaliumjodid, die Ausscheidung von Jod beobachtet<sup>2, 4d, 7d</sup>), doch läßt sich das teilweise auf die Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd zurückführen<sup>7d</sup>). Der nach dessen Abtrennung im organischen Anteil verbleibende aktive Sauerstoff nimmt beim Stehen sehr rasch ab<sup>7d</sup>), d. h. eventuell vorliegende organische Peroxyde sind äußerst instabil. Zudem können auch Verbindungen ohne peroxydischen Sauerstoff, z. B. Chinone, die Jod-Ausscheidung hervorrufen haben.

Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus ist anzunehmen, daß die Phenole, analog der Bildung der Alkohole bei der Autoxydation von Alkyl-Metall-Verbindungen, durch primäre Oxydation zu den Aryl-Metall-Peroxyden und deren sekundäre Reduktion entstehen:



Die weiteren Reaktionsprodukte können nur über intermediäre Aryl-Radikale gebildet werden, die zu Diarylen, zu monomeren Aromaten und zu Aryl-methyl-carbinolen weiteragieren.



Offensichtlich müssen also mit zunehmender Verdünnung die Ausbeuten an Diaryl zugunsten der Ausbeuten an Aryl-methyl-carbinol abnehmen.

Gelegentlich wurde die Entstehung der Aryl-methyl-carbinole auf die intermediäre Bildung eines Ätherperoxyds zurückgeführt<sup>8</sup>). Dieses sollte zu Acetaldehyd zerfallen, der seinerseits mit der metallorganischen Verbindung zum Carbinol reagiert. Ein solches, relativ stabiles Peroxyd hätte sich jedoch nach der Tieftemperatur-Autoxydation zumindest in kleinen Mengen in den Endprodukten nachweisen lassen müssen.

Der Mechanismus der Entstehung der Aryl-Radikale sowie, damit in Zusammenhang, der Grund für das starke Hervortreten dieser Reaktionsweise bei den Aryl-Metall-Verbindungen ist noch ungeklärt. E. Müller und T. Töpel<sup>4e)</sup> nehmen eine primäre Bildung der Aryl-Radikale, also letztlich entsprechend Gl. (4), an. Phenyl-lithium und p-Diphenyl-lithium sollen danach krypto-radikalisch mit Sauerstoff reagieren; durch Einführung negativierender Gruppen, wie Methyl (–F-Effekt) oder Methoxyl (–E-Effekt), soll die krypto-ionische Reaktion wieder in den Vordergrund gerückt werden. Die Autoren berücksichtigen jedoch nicht, daß auch die Phenyl-Gruppe durch ihren –E-Effekt ein Substituent 1. Ordnung ist, also einen negativierenden Einfluß auf den Benzolkern ausübt. Bei Einführung der p-ständigen Phenyl-Gruppe müßte also die krypto-ionische Reaktionsfolge (3), (6) in den Vordergrund treten, was jedoch keineswegs der Fall ist.

Eine primäre Entstehung von Aryl-Radikalen ist daher wohl nur in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid anzunehmen, zumal dann auch die Bildung von Nebenprodukten weitgehend zurückgedrängt wird, so daß praktisch nur noch die der Autoxydation von Alkyl-Metall-Verbindungen entsprechenden Produkte entstehen, d. h. Oxy-Verbindung und dimerer Kohlenwasserstoff<sup>8d)</sup>.

Eine sekundäre Bildung von Aryl-Radikalen erscheint durch Bevorzugung der anomalen Reduktion nach Gl. (7) möglich, wonach die Aryl-Radikale der reduzierenden me-

tallorganischen Verbindung entstammen würden. Bei den bisher beobachteten anomalen Reduktionen wurden jedoch immer nur die dimeren Kohlenwasserstoffe erhalten und nicht Produkte, die durch Reaktion mit dem Lösungsmittel entstehen<sup>15, 17a, b)</sup>. Zudem führt auch die Reaktion von Tetralyl-hydroperoxyd mit Lithium-phenyl praktisch quantitativ zu Phenol<sup>4e)</sup>.

Es bleibt schließlich die Möglichkeit, daß Aryl-Radikale sekundär aus hypothetischen Aryl-Metall-Peroxyden entstehen, was auch bereits von D. Iwanow<sup>1c)</sup> M. S. Kharasch und W. B. Reynolds<sup>8d)</sup> sowie C. Walling und S. A. Buckler<sup>2)</sup> angenommen wurde. Dafür spricht auch, daß bei der Autoxydation von Aryl-Metall-Verbindungen bisher Aryl-Metall-Peroxyde nicht mit Sicherheit erhalten werden konnten, selbst nicht bei –150 °C. Wegen der gegenüber Alkyl-Metall-Verbindungen geringeren Reduktionstendenz der Aryl-Metall-Verbindungen<sup>17c)</sup> kann dies nicht auf deren besondere Reaktivität zurückgeführt werden. Zudem müßten bei einer Reduktion die entsprechenden Phenole entstehen. Die intermediären Aryl-Metall-Peroxyde müssen also äußerst instabil sein, was sich auch aus einem Vergleich der Beständigkeit von Alkyl- und Aryl-hypochloriten und der Reaktivität von Alkyl- und Aryl-halogeniden und -hydroxy-Verbindungen ergibt<sup>4a)</sup>.

Eingegangen am 1. Juni 1959 [A 968]

<sup>4a)</sup> F. Ernst, Dissertation Bergakademie Clausthal, 1957.

### Analytisch-technische Untersuchungen

## Über ein neues Verfahren zur spektralen Gasanalyse

Von Prof. Dr. WALTER KOCH, Dr. S. ECKHARD und Dr. F. STRICKER  
Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

Es wird ein registrierendes spektrometrisches Verfahren zur Analyse von Gasgemischen beschrieben. Die Gase werden elektrodenlos in einem Hochfrequenzfeld angeregt. Während des Absaugens der Gase wird die Emission verschiedener Banden registriert. Die Intensitäten durchlaufen beim Absaugen ein Maximum, das ein Bild der Anregungsfunktion ist. Unter gleichen Anregungsbedingungen besteht bei Gasgemischen eine Proportionalität zwischen der im Maximum gemessenen Intensität und der Konzentration der Gase. Darauf beruht das entwickelte Analysenverfahren. Es fordert für Gase unterschiedlichen Drucks lediglich, daß der Druck vor der Messung einen Mindestwert überschreitet, bei der beschriebenen Anordnung 0,2 Torr. Es wurden Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd bestimmt, die aus Stählen extrahiert wurden; gemessen wurde im sichtbaren Spektralbereich. Der Vorteil des Verfahrens wird in der hohen Nachweisempfindlichkeit und schnellen Ausführbarkeit gesehen. Die Bestimmung der drei Gase in Metallen ist in 2,5 bis 4 min möglich. Das Versuchsgerät bedarf für Reihenuntersuchungen einer konstruktiven Vervollkommenung. Das Verfahren läßt sich über die Bestimmung des Kohlenoxyds, Stickstoffs und Wasserstoffs hinaus auf andere Gasgemische ausdehnen und kann zur kontinuierlichen Überprüfung der Gaszusammensetzung bei Herstellungsprozessen dienen.

Die entscheidenden Abschnitte metallurgischer Prozesse werden durch Vorprobenanalysen überwacht. Diese müssen sehr schnell ausgeführt werden, da die Schmelzen aus verschiedenen Gründen nicht lange stehen dürfen und die metallurgischen Reaktionen am Ende schnell ablaufen. Durch die direkt anzeigenenden bzw. registrierenden Spektralapparate lassen sich für eine Reihe metallischer Begleitelemente des Stahls die Vorprobenanalysen in wenigen Minuten vornehmen. Auch für Kohlenstoff und Schwefel sind durch die Vakuumspektrometrie<sup>1)</sup> oder die Leitfähigkeitsdifferenzmessung<sup>2)</sup> heute die zu beschreitenden Wege

vorgezeigt. Für die Analyse von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff erfordert aber selbst das Heißextraktionsverfahren in seiner neuesten Ausführung<sup>3)</sup> noch mehr als 10 min Zeit. Dabei liegt der größte Zeitaufwand nicht bei der Extraktion der kleinen Gasmengen (90 sec bei 1700 °C und 2-g-Proben), sondern bei der nachfolgenden Analyse. Man kann also die Heißextraktionsapparatur zur Grundlage eines Schnellanalysenverfahrens machen, wenn es nur gelingt, die kleinen Gasmengen schnell genug zu analysieren.

Vor einigen Jahren<sup>4)</sup> wurde eine spektrographische Gasanalyse durch Aufschmelzen einer Stahlprobe im Lichtbogen unter Argon beschrieben. Da Argon durch sein linien-

<sup>1)</sup> E. Lüscher, Chimia 9, 298 [1955]; S. Eckhard, G. Graue u. R. Marotz, Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind., im Druck.

<sup>2)</sup> W. Koch, S. Eckhard u. H. Malissa, Arch. Eisenhüttenwes. 29, 543 [1958].

<sup>3)</sup> H. Feichtinger, Berg- u. hüttenmänn. Monatsh. 100, 230 [1955].  
<sup>4)</sup> B. Rosen, Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. 9, 445 [1953].