

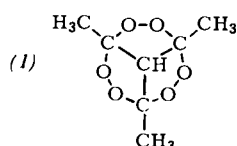
Chemie der organischen Peroxide

Vom 13.–15. September 1967 fand in Berlin-Adlershof das Internationale Symposium „Chemie der organischen Peroxide“ statt. Veranstalter der Tagung waren das Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin und die Chemische Gesellschaft in der DDR. Es wurden 32 Vorträge gehalten, das Symposium wurde von 250 Teilnehmern aus 20 Ländern besucht.

Peroxidsynthese

A. Rieche (Berlin-Adlershof) berichtete in einem Übersichtsvortrag über Syntheseprinzipien, die im Adlershofer Arbeitskreis zur Gewinnung zahlreicher Peroxyverbindungen angewendet wurden.

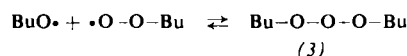
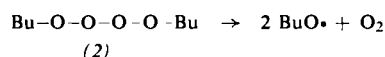
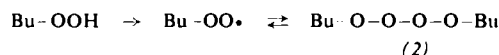
1. Addition von Wasserstoffperoxid oder Alkylhydroperoxiden an Carbonylverbindungen, Nitrile, Schiff'sche Basen oder Ketenacetale. Aus Triacetylmethan bildet sich mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Mineralsäure das Triacetyl-methanperoxid (1), das das Symbol des Peroxidsymposiums darstellte.
2. Reaktionen mesomeriestabilsierter Carbonium-Ionen mit H₂O₂ oder HOOR. Sie führen besonders glatt zu Peroxiden mit α -ständiger N- oder O-Funktion.



3. Reaktion elektrophiler Partner wie Halogene oder Hg(II)-acetat mit Olefinen in Gegenwart von Wasserstoffperoxid.
4. Austausch von funktionellen Gruppen (Cl, OR, OH, NH₂) in metallorganischen Verbindungen des Sn, Ge, Pb, As oder Sb gegen R-OO[•].

Kettenabbruchreaktionen: Trioxide, Tetroxide

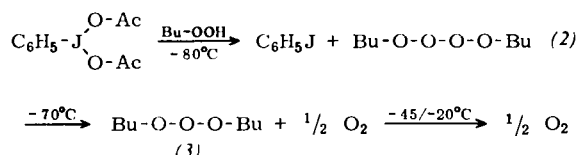
Nach P. D. Bartlett (Cambridge, Mass.) entsteht aus tert.-Butylhydroperoxid bei -95°C mit Blei(IV)-acetat eine Lösung des Di-tert.-butyltetroxids (2), das im Gleichgewicht mit dem Hydroperoxy-Radikal steht ($K = 5 \times 10^{-5}$ bei -95°C , Dissoziationswärme 6 kcal/mol). Bei höherer Temperatur entwickelt das Tetroxid Sauerstoff; durch Radikalkombination bildet sich Di-tert.-butyltrioxid (3), das bis -35°C stabil ist.



Oberhalb -35°C entstehen als stabile Endprodukte Sauerstoff und Di-tert.-butylperoxid. Die ESR-spektroskopisch über den gesamten Temperaturbereich verfolgte Radikalkonzentration zeigt Minima im Existenzbereich des Tetroxids und des Trioxids.

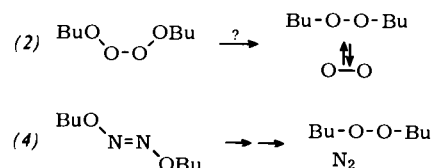
N. A. Milas (Cambridge, Mass.) fand, daß durch Reaktion von Jodosobenzol-diacetat mit tert.-Butylhydroperoxid bei

-80°C ohne Sauerstoffentwicklung Jodbenzol entsteht, so daß auch in diesen Lösungen das Tetroxid (2) vorliegen muß. Vorsichtiges Erwärmen führte bei -70°C zu Sauerstoffentwicklung und Bildung des Trioxids (3), das zwischen -45 und -20°C erneut O₂ entwickelt.

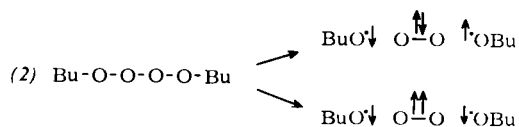


Die Temperaturbereiche des Auftretens von Tetroxid und Trioxid stimmen mit den von P. D. Bartlett gefundenen gut überein.

In den Diskussionen wurde verschiedentlich auf die Bedeutung der Spin-Erhaltung für Reaktionsmechanismen hingewiesen. So muß ein einstufiger Zerfall des Tetroxids (2) das O₂-Molekül als Singulett liefern. T. G. Traylor (San Diego, Californien) konnte diesen einstufigen Mechanismus jedoch durch Vergleich mit dem Zerfall von Di-tert.-butylhyponitrit (4) ausschließen. (4) liegt in der trans-Form vor und kann nicht in einem Schritt eine O-O-Bindung bilden. Der für den Zerfall von (2) und (4) fast identische Anteil von Bu-O-O-Bu unter den Zersetzungsprodukten deutet aber auf analoge Zerfallsmechanismen.



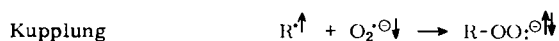
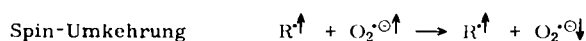
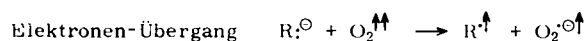
Anstelle des einstufigen Zerfalls des Tetroxids (2) wurde in den Vorträgen von Bartlett, Traylor und Hiatt die Bildung von O₂ und einem Radikalpaar angenommen. Die Spin-Erhaltungs-Regel erlaubt hier sowohl die Bildung von Singulett-O₂ neben einem Singulett-Radikalpaar als auch die Bildung des (normalen) Triplett-O₂ neben einem Triplett-Radikalpaar:



P. D. Bartlett wies darauf hin, daß eine experimentelle Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten bisher nicht gelang, da die Spin-Umkehr in Radikalpaaren schneller ist als die Kupplung der Radikale oder ihr Abdiffundieren, was durch die identischen Käfigeffekte von „Singulett“- und „Triplett“-Paaren von Methyl- oder Cumylradikalen angezeigt wird.

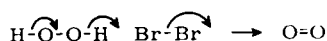
Autoxidation

G. A. Russell (Ames, Iowa) wies in seinem Vortrag darauf hin, daß Sauerstoff im Triplett-Grundzustand sich nicht einstufig an ein Carbanion addieren kann, da sonst die Spin-Erhaltungs-Regel verletzt würde. Seine Beobachtung, daß Triphenylmethyl- und Diphenylmethyl-Anion dennoch sehr schnell Sauerstoff aufnehmen, verlangt zur Deutung einen mehrstufigen Mechanismus:



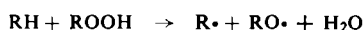
Je nach der Acidität des Kohlenwasserstoffs ist die Anionenbildung (z.B. Diphenylmethan) oder die Reaktion des Anions mit O_2 (Fluoren) geschwindigkeitsbestimmend.

Die Spin-Erhaltung läßt für O_2 -freisetzende Reaktionen, die nach polaren Mechanismen verlaufen, das Auftreten von Singulett-Sauerstoff erwarten. Der nach *W. A. Waters* (Oxford, England) beispielsweise durch Reaktion von Brom mit Wasserstoffperoxid freigesetzte Singulett- O_2 („Doppelbindungs“- O_2) kann Olefine unter Verschiebung der Doppelbindung angreifen oder 1,4-Additionen mit 1,3-Dienen oder



Kohlenwasserstoffen vom Anthracen-Typ eingehen. Singulett- O_2 ist auch als Schlüsselverbindung der von *G. O. Schenck* gefundenen photosensibilisierten O_2 -Reaktionen anzusehen. Auf Zusammenhänge mit der Co-carcinogenese wurde hingewiesen.

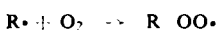
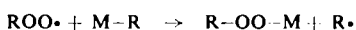
Frau *S. K. Maizus* (Moskau, UdSSR) beschäftigte sich mit der Rolle von Alkylhydroperoxiden und Peroxyradikalen bei der Flüssigphasenoxidation organischer Verbindungen. Als Radikale liefernder Prozeß muß neben dem Zerfall eines Alkylhydroperoxids die Reaktion



berücksichtigt werden, worauf die Abhängigkeit des Hydroperoxidzerfalls von der Stärke der C-H-Bindung in RH deutet. Der Einfluß des Reaktionsmediums und homogener Katalysatoren (Salze von Metallen variabler Wertigkeit) wurde behandelt. Komplexe von Alkylhydroperoxiden mit anderen Komponenten des Reaktionsgemisches spielen eine wichtige Rolle. Untersuchungen über die Bildung von Epoxiden bei der Cooxidation von Olefinen mit organischen Verbindungen zeigten, daß Acylperoxy-Radikale die epoxidierenden Agentien sind.

W. Pritzkow (Merseburg) leitete aus Konkurrenzversuchen ab, daß tertiäre CH-Bindungen am Cyclohexanring in äquatorialer Position mindestens um den Faktor 2 schneller autoxydiert werden als in axialer Position. *L. Novotný* (Prag, CSSR) diskutierte die Bildung von α,β -ungesättigten fünfgliedrigen Lactonen in der Pflanze (bei verschiedenen Petasitesarten) über peroxidische Zwischenstufen.

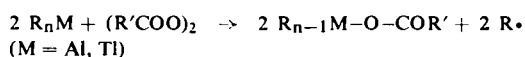
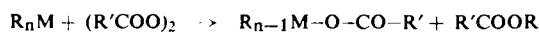
Die Autoxidation von metallorganischen Verbindungen verläuft nach *A. G. Davies* (London, England) über eine Radikalkette:



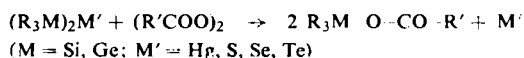
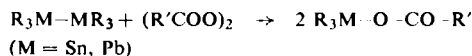
Im Falle R = optisch aktives α -Phenyläthyl und M = Bor erfolgt vollständige Racemisierung, was eine direkte Einschlebung von O_2 unwahrscheinlich macht. Ein Additions-Eliminierungsmechanismus wurde vorgeschlagen.

Metallorganische Peroxide

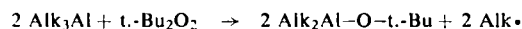
G. A. Razuwajew (Gorki, UdSSR) gab in einem Übersichtsvortrag Einblick in eigene sehr umfangreiche Untersuchungen über neue homolytische Reaktionen von Peroxyverbindungen. Viele metallorganische Verbindungen reagieren mit Diacylperoxiden schon unterhalb der Zerfallstemperatur der



Peroxide, wobei keine Decarboxylierung der Acylperoxy-Radikale eintritt. Metall-Metall-Bindungen werden durch Diacylperoxide gespalten.



Wesentlich schwerer reagieren Dialkylperoxide mit metallorganischen Verbindungen, nur mit Trialkylaluminium tritt schon bei Raumtemperatur hauptsächlich folgende Umsetzung ein:

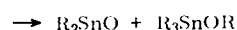
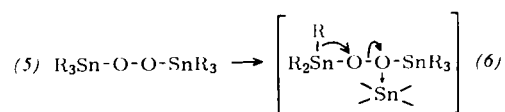


Beständige metallorganische Verbindungen wie die Tetraalkylverbindungen des Siliciums und Germaniums reagieren mit Dialkyl- oder Diacylperoxiden und Perestern erst oberhalb deren Zerfallstemperatur. Es tritt dann eine Reaktion der Alkylgruppen mit den freien Radikalen unter Angriff auf C-H-Bindungen ein.

Perester des Typs $R_3M-CH_2-CH_2-CO-OO-t\text{-Bu}$ wurden vom Si und Ge hergestellt und die Reaktionen der bei der thermischen Zersetzung entstehenden Radikale untersucht. Außerdem konnten erstmals Peroxide der Zusammensetzung $RHgOOR'$ und R_2TiOOR' synthetisiert und untersucht werden.

W. A. Schuschunow (Gorki, UdSSR) zeigte an organischen Peroxyderivaten des Zinns und Bleis, daß Alkylperoxyderivate des Typs $R_3M-OO-R$ erst oberhalb $100^\circ C$ homolytisch zerfallen. Die Acylperoxyderivate des Typs $R_3M-OO-CO-R'$ ($M = Sn, Pb$) zerfallen dagegen schon bei Raumtemperatur schnell heterolytisch. Beide Reaktionen verlaufen nach einem kinetischen Gesetz 1. Ordnung. Der Einfluß der Substituenten, des Metalls und des Lösungsmittels auf die Zerfallsreaktionen wurde untersucht.

J. Dahlmann (Berlin-Adlershof) berichtete über die Synthese und Zersetzung von Bis-organometallyl-peroxiden $R_3M-OO-MR_3$ ($M = Ge, Sn$ oder Pb). Bei der schon unterhalb Raumtemperatur verlaufenden Zersetzung der Zinnperoxide zeigen die Kinetik und der Einfluß von Substituenten, Lösungsmittel und zugesetzten Zinnverbindungen, daß der Zerfall durch die bei der Zersetzung gebildeten Diorganozinnoxide induziert wird.



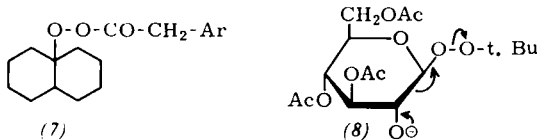
W. P. Neumann (Gießen) berichtete über die Reaktion von Diacylperoxiden mit Organozinnhydriden. Es erfolgt Angriff von R_3Sn -Radikalen auf den Peroxidsauerstoff und Kettenfortpflanzung durch das dabei gebildete Acyloxy-Radikal. Das Stannyl-Radikal ist nucleophil und greift stets den elektronenärmsten Peroxidsauerstoff an.

Polare Peroxidspaltungen

Eine kinetische Untersuchung der Reaktion von Aminen mit Dibenzoylperoxid (*O. A. Tschaltykjan*, Jerewan, UdSSR) zeigte, daß die Amine in zwei Gruppen einzuteilen sind, die mit der O-O-Bindung entweder vorwiegend heterolytisch oder vorwiegend homolytisch reagieren.

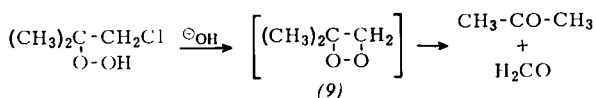
C. Rüchardt (München) untersuchte den thermischen Zerfall substituierter 9-Decalyl-perphenylacetate (7) in polaren und

unpolaren Lösungsmitteln. Es wurde durch kinetische Verfolgung des Peresterverbrauchs und der Radikalbildung (Abfangen mit Galvinoxyl) gefunden, daß Heterolyse und Homolyse der O-O-Bindung in (7) echte Konkurrenzreaktionen sind. Die Radikalbildung wird durch elektronenliefernde Substituenten (S \cdots *p*-OCH₃) gefördert.

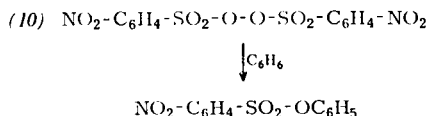


Mit der heterolytischen Fragmentierung des Systems (8) befaßte sich *M. Schulz* (Berlin-Adlershof). Diese Zerfallsreaktion wurde bei der basenkatalysierten Zersetzung von acylierten tert.-Butylperoxyglykosiden, Zuckerazohydroperoxiden und acetylierten Zuckerperoxycarbonsäureestern untersucht. Die 5-Zentren-Fragmentierung von Peroxyglykosiden hat präparative Bedeutung als Zuckerabbaureaktion. *E. Schmitz* (Berlin-Adlershof) gab mehrere Beispiele für die heterolytische Fragmentierung stickstoffhaltiger Peroxide, bei denen γ -ständig zur Peroxygruppe ein basisches N-Atom oder deprotonierter Säureamidstickstoff die Fragmentierung auslöst.

W. H. R. Richardson (San Diego, Californien) diskutierte den Zerfall des Chlor-tert.-butylhydroperoxids mit Basen in Aceton und Formaldehyd über eine Zwischenstufe (9) mit viergliedrigem Ring. Kinetische Daten für die Nachbargruppenbeteiligung der Peroxidgruppe wurden gebracht.

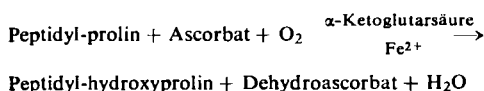


R. L. Dannley (Cleveland, Ohio) untersuchte die elektrophile Substitution von Aromaten mit Nitrophenylsulfonylperoxiden (10). Die Reaktion führt mit sehr guter Ausbeute über Sulfonsäureester direkt zu Phenolen.

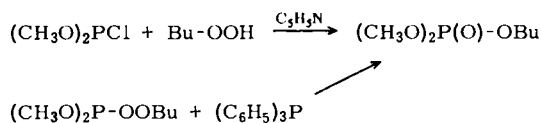


RUNDSCHAU

Den Cofaktor-Bedarf der Collagenprolin-Hydroxylase haben *J. J. Hutton*, *A. L. Tappel* und *S. Udenfriend* bestimmt. Sie fanden, daß außer Sauerstoff Eisen(II)-Ionen, α -Ketoglutarat und Ascorbat nötig sind. Die Michaelis-Konstanten wurden zu $3 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-6}$ bzw. $2 \cdot 10^{-4}$ bestimmt in einem Standardansatz, der (abgesehen von der zu messenden Substanz) 10^{-4} M Eisen(II)-Ion, 10^{-4} M α -Ketoglutarat und $5 \cdot 10^{-4}$ M Ascorbat enthält. Dem α -Ketoglutarat wird eine regulatorische Funktion zugeschrieben. Obwohl in den Testansätzen α -Ketoglutarat verbraucht wurde, konnte keine Korrelation zur Hydroxyprolin-Bildung gefunden werden. Das Enzym aus Hühnerembryonen wurde so weit gereinigt, daß ohne Cofaktorzugabe keine Reaktion beobachtet wurde. Dabei trat aber nur eine geringe Erhöhung der spezifischen Aktivität ein; auch genügte die Reinheit noch nicht zur Klärung der Stöchiometrie. Das Enzym katalysiert die Hydroxylierung bestimmter Prolinreste in prolin-reichen aber hydroxyprolin-armen Polypeptiden, die durch Collagenase zerlegbar sind.



Nach *G. Sosnovsky* (Milwaukee, Wisconsin) reagieren Monochloride des dreiwertigen Phosphors mit tert.-Butylhydroperoxid in Pyridin zu einem Phosphorsäureester, der auch aus dem Phosphorsäureperester mit Triphenylphosphin erhalten wurde.



Ozonreaktionen: Ozonide

P. S. Bailey (Austin, Texas) gab eine Übersicht über die Reaktion des Ozons mit organischen Verbindungen. Es werden vier Reaktionstypen unterschieden: 1. Cycloaddition mit Olefinen zu Primärozoniden, 2. elektrophiler Angriff, beispielsweise auf Phosphine und Amine, 3. nucleophiler Angriff, beispielsweise auf Schiffsche Basen und 4. 1,3-dipolare Einschüben in CH-Bindungen, beispielsweise beim Benzaldehyd. *R. W. Murray* (Murray Hill, New Jersey) diskutierte an einem umfangreichen Versuchsmaterial den Weg vom Primärozonid zu den Ozoniden. Der Criegee-Mechanismus bedarf einiger Ergänzungen. Auf Grund von stereochemischen Experimenten und Kreuzversuchen, sowie Markierung mit Deuterium oder ¹⁸O werden die Zwischenstufen (11) und (12) in die Diskussion einbezogen.



R. Criegee (Karlsruhe) zeigte, daß Aldozone aus Styrol und substituierten Styrolen durch einige Lösungsmittel, besonders schnell durch Methanol, in Aldehyd und Säure gespalten werden. Ein Diozonid isomerisiert unter Säurekatalyse zu einer Verbindung, die zwei Peroxidgruppen und zwei acetalische Sauerstoffatome enthält.

Die Analytik von Peroxiden behandelten u. a. *G. Öhlmann*, Berlin-Adlershof (Gaschromatographie) und *T. Urbanski*, Warschau (Kernresonanz). [VB 104]

Die Messung der Hydroxylase-Aktivität beruht auf der Bestimmung von Tritium im Wasser des Reaktionsansatzes, das bei der Hydroxylierung peptid-gebundenen [3,4-T₂]-Prolins freigesetzt wird. Die Peptide werden ebenfalls aus Hühnerembryonen gewonnen, oder synthetisiert. Die für Collagen charakteristische Tripelhelix-Struktur ist keine Voraussetzung für seine Eignung als Hydroxylase-Substrat. / Arch. Biochem. Biophysics 118, 231 (1967) / -Hö. [Rd 708]

Ein kristallisiertes Antimon-Ylid, Tetraphenylcyclopentadienyliden-triphenylstiboran (1), synthetisierten erstmals *D. Lloyd* und *M. I. C. Singer* durch Erhitzen von Diazotetraphenylcyclopentadien in geschmolzenem Triphenylstibin unter N₂ auf 140 °C (Isolierung durch Ätherzusatz); Fp =

