

Absangreaktionen kurzlebiger Radikale, X¹⁾

Über die S_{H2}-Reaktion: Induzierter radikalischer Zerfall von Peroxiden und Estern α,β -ungesättigter Peroxycarbonsäuren durch Angriff von Stannyl-Radikalen am sp²- bzw. sp-hybridisierten Kohlenstoffatom

Udo Christen²⁾ und Wilhelm P. Neumann*

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund,
D-4600 Dortmund-Eichlinghofen, August-Schmidt-Str. 6

Eingegangen am 5. Juni 1972

Der radikalische Zerfall von Phenylpropioyl- und Cinnamoyl-peroxid (1, 2) bzw. Phenylperoxypropioolsäure- und Peroxymitsäure-tert.-butylester (5, 6) wird durch Stannyl-Radikale R₃Sn[•] aus R₃SnH sehr stark induziert. Alle entstehenden Produkte werden qualitativ und quantitativ erfaßt. Im Falle der beiden Perester konkurrieren zwei Mechanismen, eine S_{H2}-Reaktion an der Peroxidbrücke und ein Angriff am α -ständigen sp- bzw. sp²-hybridisierten C-Atom des aliphatischen π -Systems. Diesem folgt eine Fragmentierung unter Bildung von CO₂, tBuO[•] und Stannyl-alkin bzw. -alken. Senkung der Elektronendichte des π -Systems durch geeignete Substituenten begünstigt diesen Reaktionsweg, Erhöhung den konkurrierenden Angriff an der Peroxidbrücke. — Auch Silyl- und Stannylquecksilber-Verbindungen, 14 und 15, induzieren den Zerfall der genannten Acylperoxide. — Die Synthese von Phenylperoxypropioolsäureestern, die in 2-, 3- oder 4-Stellung CH₃-, Cl- oder NO₂-Reste tragen, wird beschrieben.

Reactions of Short-Life Radicals, X¹⁾

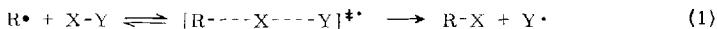
The S_{H2}-Reaction: Radical Degradation of Peroxides and Esters of α,β -Unsaturated Peroxycarboxylic Acids Induced by Attack of Stannyl Radicals at sp²- or sp-Carbon Atoms

Free-radical degradation of phenylpropioyl and cinnamoyl peroxides (1, 2) and of the *tert*-butyl esters of phenylperoxypropioic and cinnamic acid (5, 6) is strongly induced by stannyl radicals R₃Sn[•] (generated from R₃SnH). All products have been identified and quantitatively estimated. In the case of the peresters two competing mechanisms are involved, a S_{H2}-reaction at a peroxidic oxygen atom and an attack on the α -carbon atom with sp- or sp²-hybridisation. The latter reaction leads to fragmentation with formation of CO₂, tBuO[•] and stannylalkyne or -alkene; this reaction is favoured by a lowering of the electron density of the π -system by means of suitable substituents, while a high electron density of the π -system favours attack at the peroxide bridge. Silyl- or stannylmercury compounds, 14 or 15, also induce the degradation of these acyl peroxides. — The preparation of several phenylperoxypropioic acid esters with CH₃, Cl or NO₂ substituents in 2-, 3- or 4-positions is described.

¹⁾ IX. Mitteil.: H.-J. Albert, W. P. Neumann und K. Schneider, Chem. Ber. 106, 411 (1973), voranstehend.

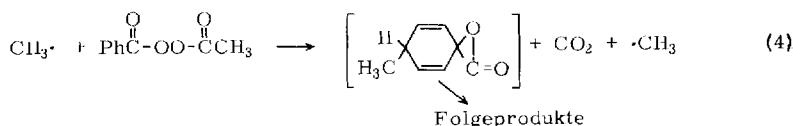
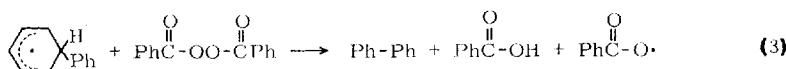
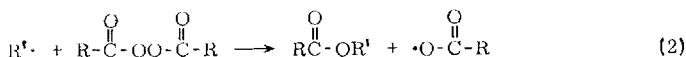
²⁾ Teil der Dissertation, Univ. Dortmund 1972.

Bimolekulare radikalische Substitutionen (S_{H2} -Reaktionen) folgen der allgemeinen Gl. (1). Über diesen Typ wurde erst in den letzten Jahren Näheres bekannt 3,4,10:



Der angegriffene Molekülteil X ist in den bisher bekannten Beispielen meistens ein gesättigtes Heteroatom (X = z. B. R' ₁O, R' ₂N), direkt mit Y verbunden. Es erhob sich nun die Frage, inwieweit auch Anlagerungen von Radikalen an entferntere Molekülteile zur Spaltung der Bindung X—Y führen.

Nur wenige Beispiele sind hierfür bekannt. So stießen wir bei Allyl⁵⁾ und Triazenyli-Stremen⁶⁾ auf SH₂γ-Reaktionen^{6a)}. Bei Diacylperoxiden fanden Walling et al., neben der zu Gl. (1) analogen Substitution, Gl. (2), und dem Wasserstoff-Transfer⁷⁾, Gl. (3), eine Addition des Methyl-Radikals in der 2- oder 4-Position des Phenylringes⁸⁾, Gl. (4):



Uns interessierte, ob auch ein radikalischer Angriff an einem aliphatischen sp- oder sp²-Kohlenstoffatom zur S_H2-Reaktion unter Zerfall von Peroxid führt, oder ob in diesem Fall ausschließlich eine Addition an das π -System stattfindet. Mit Organozinnhydriden war eine vollständige Stoffbilanz und damit ein klarer Überblick über das gesamte Geschehen zu erhoffen.

Nach früheren Erfahrungen^{1,10)} erschien uns der Einsatz von Organozinnhydriden R_3SnH hier zweckmäßig, da Stannyl-Radikale R_3Sn^\bullet einerseits im Sinne von R^\bullet in Gl. (1) bewährt,

³⁾ A. G. Davies und B. P. Roberts, Nature Physical Science **299**, 221 (1971).

4) *K. U. Ingold und B. P. Roberts, Free-Radical Substitution Reactions (SH2-Reactions), J. Wiley, London 1971 (dort weitere Lit.).*

5) *H. Albert, W. P. Neumann und H. P. Ritter, Liebigs Ann. Chem. 737, 152 (1970); H. Albert, W. P. Neumann, H. P. Ritter und W. Kaiser, Chem. Ber. 103, 1372 (1969).*

⁶⁾ *J. Hollaender und W. P. Neumann*, *Angew. Chem.* **83**, 850 (1971), *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 752 (1971).

^{6a)} Siehe hierzu: *R. K. Freidlina*, *Adv. Free-Radical C*

Chemistry 32, 2082 (1967).

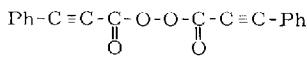
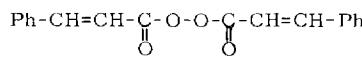
8) G. W. Kinsella and Z. Gulyas, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 6681 (1967).

8) C. Walling und Z. Čeković, J. Amer. chem. Soc. **89**, 6681 (1967).
 9) P. D. Bartlett und L. B. Gortler, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1864 (1963).
 10) K. Rübsamen, W. P. Neumann, Ra. Sommer und U. Frommer, Chem. Ber. **102**, 1290 (1969); dort weitere Zitate.

andererseits zur Addition sowohl an Alkenyl- wie Alkinyl-Gruppen fähig sind¹¹⁾. Außerdem ist die Hydridgruppierung als sehr starker Fänger für kurzlebige Radikale, die im Verlauf der Umsetzung zu erwarten sind, bekannt¹¹⁾. Für diese Studien erschienen Cinnamoyl- und Phenylpropioloyl-peroxid bzw. Peroxizimtsäure- und Phenylperoxypropiolsäure-ester geeignet.

A. Phenylpropioloyl- (1) und Cinnamoyl-peroxid (2)

Simamura et al.¹²⁾ fanden, daß der Zerfall der Peroxide **1** und **2** stark vom Lösungsmittel abhängt. Durch H-Abstraktion aus Lösungsmittel-Molekülen freiwerdende Radikale lösen den Zerfall aus und werden in den Produkten wiedergefunden.

**1****2**

Wir ermittelten die Produktverteilung des Zerfalls von **1** und **2** in Benzol und Toluol bei 80 bzw. 110°, s. Tab. 1 (PO = Peroxid). Der Verlauf zeigt, daß neben dem Spontanzerfall 1. Ordnung (k_1) ein induzierter Zerfall (k_i) abläuft. Die Gesamtgeschwindigkeit folgt der von Bartlett et al.¹³⁾ angegebenen Gl. (5).

$$-\frac{d[\text{PO}]}{dt} = k_1 [\text{PO}] + k_i [\text{PO}]^{3/2} \quad (5)$$

Wir finden für **1** bei 70° in Toluol, im Bereich $c = 0.01$ (HWZ 31 min) bis 0.10 m (HWZ 13 min)¹⁴⁾:

$$-\frac{d[\text{PO}]}{dt} = 6.0 \cdot 10^{-5} [\text{PO}] + 1.6 \cdot 10^{-3} [\text{PO}]^{3/2} \text{ mol/sec},$$

und für **2** bei 70° in Toluol, im Bereich $c = 0.05$ (HWZ 150 min) bis 0.20 m (HWZ 130 min):

$$-\frac{d[\text{PO}]}{dt} = 4.0 \cdot 10^{-5} [\text{PO}] + 2.8 \cdot 10^{-5} [\text{PO}]^{3/2} \text{ mol/sec}.$$

Tab. 1. Hauptprodukte des Zerfalls von **1** und **2** (mol/mol PO)
(PO = Peroxid)

| PO (mol/l) | $(\text{PhC}\equiv\text{CCO})_2$ 1 (0.16) | $(\text{PhCH}=\text{CHCO})_2$ 2 (0.16) | | |
|---|---|--|--------|--------|
| Lösungsmittel | Benzol | Toluol | Benzol | Toluol |
| Temp. | 80° | 80° | 80° | 110° |
| Produkte: | | | | |
| CO_2 | 0.63 | 0.52 | 0.47 | 0.59 |
| $\text{PhC}\equiv\text{CCH}_2\text{Ph}$ | — | 0.20 | — | — |
| $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ | 0.47 | — | — | — |
| $\text{PhC}\equiv\text{CCO}_2\text{H}$ | 0.51 | 0.85 | — | — |
| $\text{PhCH}=\text{CHCH}_2\text{Ph}$ | — | — | — | 0.63 |
| $\text{PhCH}=\text{CHPh}$ | — | — | 0.45 | — |
| $\text{PhCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ | — | — | 0.29 | 0.31 |

Eine drastische Beschleunigung des Zerfalls trat demgegenüber ein, als wir zur Peroxid-Lösung Triäthylzinnhydrid gaben. Die Halbwertszeiten (HWZ) sinken um das

¹¹⁾ Übersicht: W. P. Neumann, Die Organische Chemie des Zinns, Enke Verlag, Stuttgart 1967; The Organic Chemistry of Tin, J. Wiley, London 1970.

¹²⁾ N. Muramoto, T. Ochiai, O. Simamura und M. Yoshida, Chem. Commun. **1968**, 717; O. Simamura, Privatmitteilung.

¹³⁾ K. Nozaki und P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1686 (1946); P. D. Bartlett und K. Nozaki, ebenda **69**, 2299 (1947).

¹⁴⁾ O. Simamura et al.¹²⁾ gaben mit $5.9 \cdot 10^{-5}$ und $1.6 \cdot 10^{-3}$ praktisch identische Werte an.

10²–10³-fache ab, s. Tab. 2. Für eine gute Beobachtung mußten die Temperaturen von 50 bzw. 70° auf 20° gesenkt werden.

Tab. 2. Halbwertszeiten von **1** und **2**, mit und ohne (C₂H₅)₃SnH
(PO = Peroxid)

| PO: (C ₂ H ₅) ₃ SnH | Lösungs- mittel | (PhC ≡ CCO ₂) O (1) | | | (PhCH = CHCO ₂) O (2) | | |
|--|--------------------|------------------------------------|----------------------|--------------|--------------------------------------|----------------------|--------------|
| | | Temp. | Konz. an 1 | HWZ (min) | Temp. | Konz. an 2 | HWZ (min) |
| 1 : 0 | Benzol | 50° | 0.20 | 150 | Toluol | 70° | 0.10 |
| 1 : 2 | Benzol | 50° | 0.20 | 1.5 | Benzol | 40° | 0.10 |
| 1 : 2 | Benzol | 20° | 0.20 | 45 | Benzol | 20° | 0.05 |
| 1 : 4 | Benzol | 20° | 0.20 | 35 | Benzol | 20° | 0.05 |
| 1 : 8 | — | — | — | — | Benzol | 20° | 0.05 |
| | | | | | | | 20 |

Die entstehenden Produkte, s. Tab. 3, ergeben ein ganz anderes Bild als in Tab. 1. Bestandteile der Lösungsmittel-Moleküle spielen nun bei der Stoffbilanz keine Rolle mehr, dagegen sind fast alle Produkte durch Abstraktion von Wasserstoff aus dem Zinnhydrid oder durch Anlagerung des Stannylrestes entstanden. Das Entstehen von H₂ zeigt an, daß eine jeweils äquimolare Menge an freier Carbonsäure vorgelegen hat, die mit dem Zinnhydrid zum jeweiligen Stannylester, z. B. **4**, kondensierte (s. I. c.¹⁰).

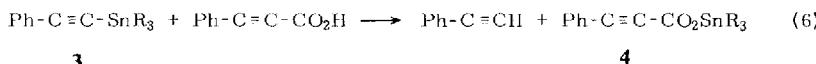
Tab. 3. Produkte der Umsetzung von **1** bzw. **2** mit (C₂H₅)₃SnH
(1 : 2) bei 50° (mol/mol PO)

| PO (mol/l) | (PhC ≡ CCO ₂) O (1) (0.1) | (PhCH = CHCO ₂) O (2) (0.1) |
|--|--|--|
| Lösungsmittel | Benzol | Toluol |
| PO: (C ₂ H ₅) ₃ SnH | 1 : 2 | 1 : 2 |
| Produkte: | | |
| CO ₂ | 0.21 | 0.12 |
| H ₂ | 0.15 | 0.66 |
| PhC ≡ CCO ₂ Sn(C ₂ H ₅) ₃ | 1.81 | — |
| PhC ≡ CSn(C ₂ H ₅) ₃ | 0.00 | — |
| PhCH = CHCO ₂ Sn(C ₂ H ₅) ₃ | — | 1.76 |
| PhCH = CHSn(C ₂ H ₅) ₃ | — | 0.00 |
| PhC ≡ CH | + a) | — |
| (C ₂ H ₅) ₃ Sn ₂ | 0.10 | 0.14 |
| PhCH = CH ₂ | — | + a) |
| PhC ≡ C — C ≡ CPh | 0.00 | — |
| PhCH = CH — CH = CHPh | — | 0.00 |

a) Nur qualitativ nachgewiesen.

Interessant ist, daß aus dem Alkin **1** keinerlei Alken entsteht, ebenso aus dem Alken **2** keinerlei gesättigtes Derivat. Die prinzipiell mögliche Hydrostannierung der C=C- bzw. C≡C-Gruppe findet hier nicht statt. Offenbar laufen also andere radikalische Reaktionen sehr viel schneller ab. (Eine Hydrostannierung ist zu erwarten bei Einsatz größerer Mengen an Organozinnhydrid.)

Für die Lokalisierung des Angriffs des Stannyl-Radikals auf **1** (siehe hierzu Abschnitt B) wäre nun das Auftreten von Stannylalkin **3** entscheidend. Es kann nicht gefunden werden, s. Tab. 3, statt dessen jedoch das freie Alkin und zusätzlicher Stannylester **4**. Es läuft also sehr rasch Reaktion (6) ab:



Analog wäre aus **2** β -Stannyl-styrol (**13**) zu erwarten, das jedoch analog zu Gl. (6) durch die auftretende freie Zimtsäure zerlegt wird. Nachdem an **1** und **2** der sehr rasche induzierte Abbau durch Stannyl-Radikale prinzipiell aufgezeigt ist, wurden zur Lokalisierung des Angriffsports und der Einzelheiten des Mechanismus die entsprechenden Perester herangezogen. Bei diesen war das störende Auftreten freier Carbonsäuren nicht zu erwarten.

B. Phenylperoxypropionsäure- (**5**) und Peroxyzimtsäure-tert.-butylester (**6**) (unter Mitwirkung von K. Schneider¹⁵⁾)

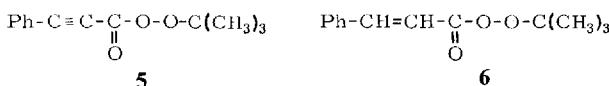
Die Zerfallsgeschwindigkeit der Perester **5** und **6** hängt von Konzentration und Lösungsmittel ab. Wir finden auch hier Gl. (5) erfüllt. Hieraus folgt für **5** bei 110° in Toluol, im Bereich $c = 0.01$ (HWZ 578 min) bis 0.12 mol (HWZ 444 min):

$$-\text{d}[\text{PO}]/\text{dt} = 8.8 \cdot 10^{-6} [\text{PO}] + 16.5 \cdot 10^{-6} [\text{PO}]^{3/2} \text{ mol/sec};$$

und für **6** bei 90° in Toluol, im Bereich $c = 0.01$ (HWZ 1050 min) bis 0.20 mol (HWZ 696 min):

$$-\text{d}[\text{PO}]/\text{dt} = 5.7 \cdot 10^{-6} [\text{PO}] + 10.0 \cdot 10^{-6} [\text{PO}]^{3/2} \text{ mol/sec}$$

Wir bestätigen somit den Hinweis von Simamura et al.¹²⁾, wonach ein induzierter Abbau der beiden Perester vorliegt, herbeigeführt durch freie Radikale aus dem Lösungsmittel. Tab. 4 gibt die Produktverteilung unter verschiedenen Bedingungen wieder.



Der thermische Zerfall in Cyclohexan bei 80° unterscheidet sich nur unwesentlich vom Ergebnis der Photolyse im selben Lösungsmittel bei 25° .

Tab. 4. Hauptprodukte des Zerfalls der Perester **5** und **6**
(mol/mol Perester)

| Perester | $\text{PhC}\equiv\text{CCO--O--O-tBu}$ 5 | $\text{PhCH=CHCO--O--O-tBu}$ 6 | |
|--|--|--|--------------------------|
| Lösungsmittel | Toluol | Cyclohexan | Cyclohexan |
| (mol/l) | 0.17 | 0.12 | 0.09 |
| Temp. | 110° | 80° | 25° ^{a)} |
| Produkte: | | | |
| CO_2 | 0.68 | 0.73 | 0.81 |
| $\text{PhC}\equiv\text{CCO}_2\text{H}$ | 0.27 | 0.20 | 0.12 |
| $\text{PhC}\equiv\text{CCCH}_2\text{Ph}$ | 0.39 | — | — |
| $\text{PhC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_{11}$ | — | 0.67 | 0.62 |
| $\text{PhCH=CHCH}_2\text{Ph}$ | — | — | — |
| $\text{PhCH=CHCO}_2\text{H}$ | — | — | 0.69 |
| | | | 0.18 |

^{a)} Photolyse: Hg-Niederdruck-Tauchbrenner TNN 15/32 (254 nm).

Daneben werden Stabilisierungsprodukte des tert.-Butyloxy-Radikals — tert.-Butylalkohol, Aceton und Methan — gefunden. Auf deren quantitative Untersuchung wurde im Rahmen der vorliegenden Fragestellung verzichtet.

Damit war die Voraussetzung zur näheren Untersuchung des Mechanismus des induzierten Zerfalls gegeben, zumal uns Ergebnisse des induzierten Zerfalls einfacher Perester verfügbar waren^{2, 16)}.

Gaben wir Lösungen der Perester **5** bzw. **6** mit Lösungen von Trialkylzinnhydrid zusammen, so beobachteten wir eine sehr starke Induzierung des Abbaus. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nur von der Zutropfgeschwindigkeit ab. Bei Senkung der Temperatur auf 30–50° erkennt man im Falle von **5**, daß die Halbwertszeiten gegenüber denjenigen des Zerfalls in Toluol um den Faktor 10³–10⁵ erniedrigt sind: HWZ = 25 min bei 30° (0.10 *m*, Perester/(CH₃)₃SnH = 1 : 2); 14 min bei 30° (0.10 *m*, Perester/(C₂H₅)₃SnH = 1 : 2). Tab. 5 bringt die Stoffbilanzen der entstehenden Produkte. (Triäthyl- induziert deutlich stärker als Trimethylzinnhydrid).

Der Reaktionsablauf kann anhand der CO₂-Entwicklung sowie IR-spektroskopisch anhand der Sn—H-Bande bei 1810 cm⁻¹ oder der C=O- und C≡C-Bande bei 1750 bzw. 2230 cm⁻¹ des verschwindenden Peresters verfolgt werden. Dabei treten neue Banden bei etwa 2135 cm⁻¹ für das Stannylalkin **3** und 2210 cm⁻¹ für den Stannylester **4** auf. Die Halbwertszeiten wurden anhand der CO₂-Entwicklung ermittelt. Durch Vergleichsversuche ist sichergestellt, daß einmal gebildeter Ester **4** im Reaktionsmedium stabil ist, also weder decarboxyliert noch mit weiterem Hydrid reagiert.

Katalysierte Fragmentierung nach Angriff am Peroxid-O, die wir z. B. beim Peroxypivalinsäureester beobachteten²⁾, tritt hier nicht auf: Es fehlen freies Alkin (bzw. hieraus H₂) und Alken.

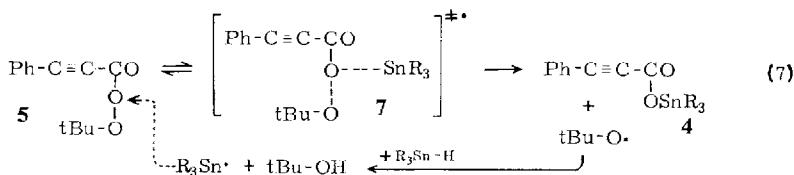
Tab. 5. Produkte der Umsetzung von **5** bzw. **6** mit R₃SnH 1 : 1, je 0.2 *m* (mol/mol Perester)

| Perester | PhC≡CCO—OO—tBu 5 | PhCH=CHCO—OO—tBu 6 | | |
|---|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| Lösungsmittel | Benzol | Benzol | Benzol | Cyclohexan |
| Temp. | 50° | 50° | 70° | 60° |
| R ₃ SnH, R = | C ₂ H ₅ | CH ₃ | C ₂ H ₅ | CH ₃ |
| Produkte: | | | | |
| CO ₂ | 0.66 | 0.58 | 0.40 | 0.27 |
| H ₂ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| PhC≡CSnR ₃ | 0.68 | 0.61 | — | — |
| PhC≡CCO ₂ SnR ₃ | 0.32 | 0.38 | — | — |
| tBuOH ^{a)} | 0.78 | 0.61 | 0.53 | 0.65 |
| PhCH=CHSnR ₃ | — | — | 0.36 | 0.22 |
| PhCH=CHCO ₂ SnR ₃ | — | — | 0.58 | 0.70 |
| PhC≡CH | 0.00 | 0.00 | — | — |
| PhC≡C—C≡CPh | 0.00 | 0.00 | — | — |
| PhCH=CH ₂ | — | — | 0.00 | 0.00 |
| PhCH=CH—CH=CHPh | — | — | 0.00 | 0.00 |
| R ₆ Sn ₂ | + b) | + b) | + b) | + b) |

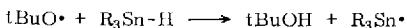
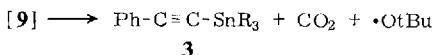
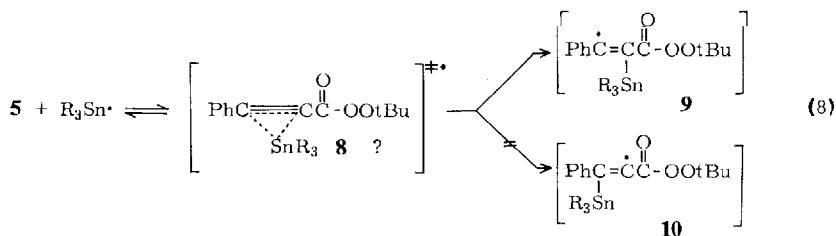
a) Hier bestanden dieselben Schwierigkeiten der Bestimmung, wie früher²⁾ (dort Ref. 9)) erwähnt.

b) Nur qualitativ nachgewiesen.

Wichtig ist die Abwesenheit von Wasserstoff sowie von Phenylacetylen. Hieraus ist zu schließen, daß Acyloxy-Radikale nicht in meßbarer Menge entstehen (siehe hierzu A.). Stannylester **4** und Stannylalkin **3** sind demnach hier als Primärprodukte des Angriffs von Stannyl-Radikalen an unveränderten Perester-Molekülen anzusehen. 7 folgt aus dem bei Perestern bekannten Angriff des Stannyl-Radikals an der Peroxidbrücke^{2,16}, Gl. (7).



Interessant und überraschend ist nun aber das Auftreten von 3. Es ist offensichtlich durch Angriff eines Stannyl-Radikals am π -Elektronensystem der Alkingruppe entstanden. Neben der Umsetzung (7) läuft demnach Umsetzung (8) ab¹⁷:



Es handelt sich also um eine radikalische Kettenreaktion mit dem Mechanismus $\text{S}_{\text{H}2}$. Zu klären bleibt noch, ob die Fragmentierung unter CO_2 -Austritt synchron oder in Stufen abläuft¹⁷⁾.

Polare Mechanismen oder Teilschritte (zumindest geschwindigkeitsbestimmende) sind auszuschließen, denn Geschwindigkeit und Produktzusammensetzung sind in Benzol die gleichen wie in Dimethoxyäthan, s. Tab. 6.

Für den Kettenstart nehmen wir die Bildung vereinzelter Radikale aus dem Perester, vielleicht unter Einfluß des Tageslichts, an.

Um das Stannyl-Radikal konkurrieren also der Peroxid-Sauerstoff, Gl. (7), und das aliphatische π -System, Gl. (8). Die Aktivierungsparameter müssen verschieden sein, denn bei höherer Temperatur ist Gl. (8) begünstigt: Während bei 30° aus dem

¹⁷⁾ Zum Problem der Reversibilität der ersten Schritte in Gl. (8) und (9) sowie der damit verbundenen *cis-trans*-Isomerisierung in Gl. (9) berichten wir nach Abschluß laufender Versuche.

Perester **5** mit $(C_2H_5)_3SnH$ (0.1 : 0.2 *m*) 0.49 mol CO_2 /mol **5** entstehen, sind es bei 40° bereits 0.58 mol. Analoges gilt, unter sonst gleichen Bedingungen, mit $(CH_3)_3SnH$: 0.54 und 0.60 mol CO_2 .

Tab. 6. Umsetzung von **5** mit $(C_2H_5)_3SnH$ (1 : 1; je 0.2 *m*) bei 50° in verschiedenen Lösungsmitteln (mol/mol Perester)

| Lösungsmittel | μ (D) | DK | CO_2 | 3 | 4 |
|-------------------------|-----------|-----|--------|----------|----------|
| Benzol | 0.00 | 2.3 | 0.66 | 0.68 | 0.33 |
| 1,2-Dimethoxy- äthan | 4.86 | 7.5 | 0.68 | 0.69 | 0.31 |

Das Stannyl-Radikal $R_3Sn\cdot$ ist deutlich nucleophil^{10,11)}. Deshalb könnte man zunächst annehmen, daß es am α -ständigen C-Atom gebunden wird zum intermediären Radikal **10**. Daß dieses C-Atom deutlich elektronenärmer ist als das β -ständige, folgt auch aus HMO-Berechnungen von *Polansky*¹⁸⁾. Jedoch wird kein Folgeprodukt von **10** gefunden, vielmehr ausschließlich das Stannylalkin **3** als Folgeprodukt der Fragmentierung von **9**¹⁹⁾. Hier ist für den Ort der radikalischen Addition also nicht die π -Elektronendichte im Ausgangsprodukt, sondern die höhere Stabilität des bei der Addition am β -C-Atom entstehenden Radikals **9** entscheidend. Vorher könnte das Stannyl-Radikal in Form eines „ π -Komplexes“ **8** gebunden werden. Auf die Frage, ob **9** echtes Zwischenprodukt oder lediglich als Übergangszustand anzusehen ist, wird später eingegangen¹⁷⁾.

Die Elektronendichte im π -System der Alkingruppe spielt eine wichtige Rolle bei der Konkurrenz der beiden Angriffsorte, Alkingruppe und Peroxid-Brücke, um das Einfangen des Stannyl-Radikals. Wird die Elektronendichte der Alkingruppe durch elektronenziehende Substituenten in 4-Stellung des Phenylrestes erniedrigt, so wird die S_H2 -Reaktion an der Alkingruppe, Gl. (8), deutlich bevorzugt gegenüber derjenigen am Peroxid-Sauerstoff, Gl. (7). Umgekehrt erhöht eine elektronenschiebende Gruppe im Phenylrest die Elektronendichte der Alkingruppe und begünstigt damit die S_H2 -Reaktion, Gl. (7), an der Peroxid-Gruppe, s. Tab. 7.

Tab. 7. Umsetzung von Phenylperoxypropiolsäureestern $4-R-C_6H_4C=CCO-O-O-tBu$ mit $(C_2H_5)_3SnH$ (1 : 1; je 0.2 *m*) bei 50° in Benzol (mol/mol Perester)

| R | CO_2 | $4-R-C_6H_4-C=C$ $(C_2H_5)_3Sn-C$ | $4-R-C_6H_4-C=C$ $(C_2H_5)_3SnO_2C-C$ | Konkurrenz Gl. (8) : Gl. (7) |
|-----------------|--------|--------------------------------------|--|---------------------------------|
| CH ₃ | 0.51 | 0.50 | 0.48 | 1.0 |
| H | 0.66 | 0.68 | 0.32 | 2.0 |
| Cl | 0.78 | 0.77 | 0.21 | 3.6 |

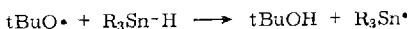
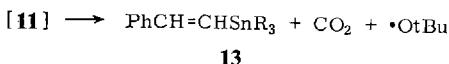
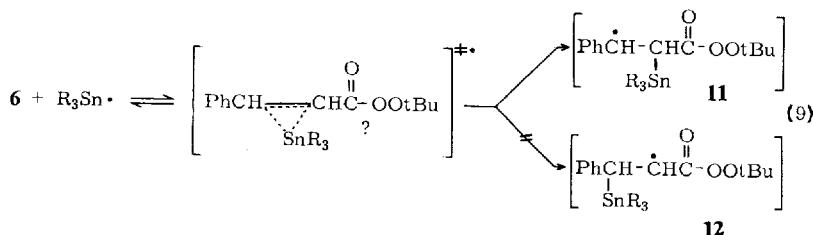
Auch die Art des angreifenden Stannyl-Radikals ist wichtig. Wie aus Tab. 5 hervorgeht, bevorzugt das Radikal $(C_2H_5)_3Sn\cdot$ die Alkingruppe (Gl. (8)) stärker.

¹⁸⁾ O. E. Polansky, Wien, Privatmitteilung.

¹⁹⁾ Allerdings ist auch eine Fragmentierung von **10** zu **3** unter Phenylwanderung an das β -C-Atom denkbar, aber wohl nicht wahrscheinlich.

Die benötigten Perester $R-C_6H_4-C=CCO-O-O-tBu$ waren unseres Wissens bisher nicht bekannt. Wir haben sie mit $R = 4-CH_3, 4-Cl, 4-NO_2, 3-Cl, 3-NO_2, 2-Cl$ und $2-NO_2$ dargestellt, siehe im Versuchsteil. Die kristalline 4-Nitroverbindung ist in Substanz längere Zeit haltbar, während die nichtdestillierbaren flüssigen Verbindungen, alle bei ca. -30° fest, relativ zersetzbaren sind. Schon geringe Verunreinigungen fördern die Zersetzung. In allen Perestern kann aktiver Sauerstoff in bekannter Weise²⁰⁾ bestimmt werden. Für die in Tab. 7 genannten Versuche konnte die Nitroverbindung nicht eingesetzt werden, da die Nitrogruppe selbst mit Organozinnhydrid reagieren kann.

Analoge Ergebnisse wie mit dem Alkinperester **5** erhielten wir mit dem entsprechenden olefinischen Derivat, dem Peroxyzimtsäureester **6**. Auch hier wird durch Organozinnhydrid die Halbwertszeit des Zerfalls drastisch reduziert. Mit Triäthylzinnhydrid (1 : 2) ist bei 60° die Gasentwicklung schon nach 60 min beendet, die Halbwertszeit beträgt also ca. 15 min. Mit Trimethylzinnhydrid (1 : 2) bei 60° dauert die Gasentwicklung 90 min, die Halbwertszeit liegt also etwa bei 20 min. Die Stoffbilanzen sind in Tab. 5 enthalten. Wasserstoff und Styrol (oder Folgeprodukte davon) sind nicht vorhanden. Aufschlußreich ist das Auftreten von β -Stannylstyrol **13**, das als Primärprodukt anzusprechen ist. Auch hier konkurrieren also zwei S_H2 -Reaktionen miteinander, die zu Gl. (7) analoge nach Angriff des Stannyl-Radikals am Perester-Sauerstoff, sowie eine neuartige, nach Angriff des Stannyl-Radikals an der olefinischen Gruppe¹⁷⁾, Gl. (9):



Ein Folgeprodukt von **12** ist nicht vorhanden. Demnach entsteht auch hier, analog zu Gl. (8), das stabilere intermediäre Benzyl-Radikal **11**, das nach Fragmentierung zu **13** führt.

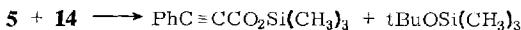
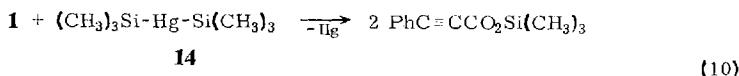
Nun war zu klären, ob **11** nur als Übergangszustand anzusprechen oder ein echtes Zwischenprodukt ist. Wenn es eine endliche Lebensdauer hat, müßte es **6** zurückbilden können. Prinzipiell ist bekannt, daß mittelständige $C=C$ -Gruppen Stannyl-Radikale reversibel anlagern. So wird z. B. reines *cis*-Pentadien-(1,3) durch Stannyl-Radikal rasch in das dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechende *cis-trans*-Isomeren-Gemisch umgewandelt⁵⁾. Das intermediäre Radikal hat statt der $C=C$ -Bindung nur eine Einfachbindung. Entsprechend müßte in Gl. (9), wenn **11** existent ist, **6** der *cis-trans*-Isomerisierung unterworfen sein¹⁷⁾.

C. Orientierende Versuche mit Quecksilber-Verbindungen

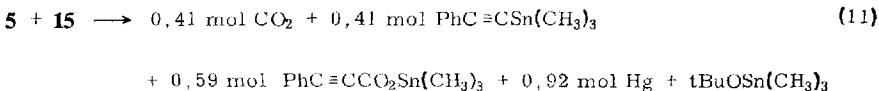
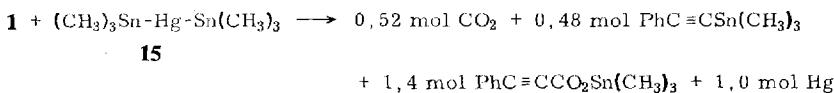
Bis(trimethylsilyl)-quecksilber (**14**), das uns im Zusammenhang mit präparativen Fragestellungen²¹⁾ interessierte, baut sowohl das Diacylperoxid **1** wie auch den ent-

²⁰⁾ L. S. Silbert und D. Swern, Analytic. Chem. **30**, 385 (1958).

sprechenden Perester **5** in Benzol schon bei Raumtemperatur exotherm ab, interessanterweise ohne daß gasförmige Produkte entstehen. Ausschließlich werden folgende Derivate gefunden, Gl. (10):



Ähnlich reagieren die beiden Peroxy-Verbindungen, wenn man sie mit Bis(trimethylstanny)-quecksilber (**15**) (in situ aus tert.-Butylquecksilber und Organozinnhydrid hergestellt²²⁾ umsetzt, Gl. (11).



Über Teilschritte sowie Reaktionsmechanismen kann noch nichts Sichereres ausgesagt werden. Bei bisher untersuchten Reaktionen dieser Dimetallyverbindingen wurden sowohl polare wie radikalische Mechanismen gefunden²¹⁾.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß sowohl bei Diacylperoxiden wie auch Perestern die Zahl der einen Zerfall induzierenden Agentien größer ist als bisher vermutet, und daß auch die Vielfalt der Mechanismen noch nicht abgegrenzt ist.

Für die Berechnung von HMO-Moleküldiagrammen danken wir Herrn Prof. Dr. O. E. Polansky und Mitarbb., Wien, Herrn Prof. Dr. O. Simamura, Tokio, für freundliche Mitteilung experimenteller Einzelheiten¹²⁾, Herrn Dr. D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, für massenspektrometrische Gasanalysen, Herrn H. Mayer für geschickte experimentelle Mitarbeit, mehreren wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern im Institut für spektroskopische Messungen und Elementaranalysen. Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie bedanken wir uns für Sachbeihilfen, bei den Firmen Elektrochemische Werke München und Schering AG, Bergkamen, für wertvolle Chemikalien.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in einer trockenen Argonatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturmethoden gereinigt und unter Argon destilliert bzw. umkristallisiert.

Bezüglich weiterer experimenteller Einzelheiten sei auf frühere Mitteilungen¹⁾ verwiesen. Gase leiteten wir oberhalb des 10-cm-Kühlers über einen Mikro-Blasenzähler in eine Bürette (Sperrflüssigkeit Quecksilber). Sie wurden massenspektroskopisch oder mittels GC analysiert.

²¹⁾ H. P. Becker und W. P. Neumann, J. organomet. Chem. **37**, 57 (1972), dort weitere Zitate; G. Neumann und W. P. Neumann, ebenda **42**, 277, 293 (1972).

²²⁾ U. Blaukat, Dissertation, Univ. Dortmund 1971; U. Blaukat und W. P. Neumann, J. organomet. Chem., im Druck.

Produktanalysen mittels GC wurden auf 1-, 2-, 4-m SE 30-Säulen 1% oder 3% auf Chrom W zwischen 100 und 300° durchgeführt, bei Identifizierung durch Retentionszeit-Vergleich mit authentischen Proben. Carbonsäure wurde mittels 5proz. Soda-Lösung ausgeschüttelt, mit verd. Salzsäure freigesetzt und in Benzol mit methanolischer KOH (Indikator Phenolphthalein) titriert.

Die ausgeschiedenen Säuren können auch direkt gewogen und mit authentischen Proben durch IR- oder UV-Spektroskopie verglichen werden.

Organozinnhydride wurden gasvolumetrisch mit Dichloressigsäure bestimmt¹¹⁾. Für halbquantitative Bestimmungen diente die IR-Bande bei 1810–1835 cm⁻¹. Stannylalkine und Stannylester der Phenylpropionsäure ließen sich mittels der C≡C-Bande bei 2100–2300 cm⁻¹ bestimmen. Desgleichen wurde hier die NMR-Analyse herangezogen.

Kinetische Messungen und Auswertung: Standardisierte kinetische Messungen wurden im 10–25-ml-NS-14.5-Zweihalskolben mit Magnetrührer (Teflonüberzug), Tropftrichter und 10-cm-Rückflußkühler mittels „Haake“ Ultrathermostat (Konstanz \pm 0.02) durchgeführt. Gute Durchmischung der Reaktionspartner besorgte ein hochtouriger, außerhalb angebrachter Magnetrührer. Gasvolumina V_t bis V_e (Endmenge) wurden in Abhängigkeit von der Zeit registriert, wobei nach Beendigung der Reaktion auf Ausgangsbedingungen abgekühlt wurde (vor Eintauchen in den Thermostaten). Bestimmung der Halbwertszeiten (HWZ) und Geschwindigkeitskonstanten aus dem $\log(V_e - V_t/V_e)$ gegen t -Diagramm²³⁾. Induzierte Zerfallsreaktionen in Gegenwart von R_3SnH , die über einen weiten Bereich eine nahezu lineare Zeitabhängigkeit (log) zeigten, wurden ebenso durch HWZ charakterisiert.

Die Peroxidzersetzungen können auch jodometrisch verfolgt werden²⁰⁾. Anwesendes Organozinnhydrid muß vorher mit Dichloressigsäure zerstört werden¹¹⁾.

Spontanzerfall von 1, 2, 5 und 6

- Durch jodometrische Titration HWZ bei 70° von 1 in Toluol (0.1 m): 13 min; (0.05 m): 16 min und (0.01 m): 31 min.
- HWZ von 2 bei 70° in Toluol (0.2 m): 130 min; (0.1 m): 140 min und (0.05 m): 150 min.
- Bei 110° ergeben 1.31 g (6.0 mmol) 5 in 50 ml Toluol (0.12 m) die HWZ 444 min; 1.09 g (5.0 mmol) 5 in 100 ml Toluol (0.05 m) bei 110° die HWZ 559 min und 1.09 g (5.0 mmol) 5 in 500 ml Toluol (0.01 m) bei 110° die HWZ 578 min.
- 2.20 g (10.0 mmol) 6 ergeben in 50 ml Toluol (0.2 m) bei 90° die HWZ 696 min; 1.10 g (5.0 mmol) 6 in 100 ml Toluol (0.05 m) bei 90° die HWZ 886 min und 1.10 g (5.0 mmol) 6 in 500 ml Toluol (0.01 m) bei 90° die HWZ – 1050 min.

Man erhält befriedigende Geraden, wenn man $[PO]^{-1/2} = 1/\sqrt{[PO]}$ gegen die Zeit aufträgt. Die Geschwindigkeitskonstanten 3/2. Ordnung k_{10} folgen aus der Steigung dieser Geraden. Sie verändern sich mit der Anfangskonzentration des Peroxides, da die Reaktionen nicht 1. Ordnung sind. Trägt man k_{10} gegen $[PO]^{-1/2}$ auf, so erhält man wiederum Geraden. Deren Steigungen ergeben die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung des unimolekularen Zerfalls, k_1 , und die Ordinatenabschnitte die Geschwindigkeitskonstanten des induzierten Zerfalls, k_i :

$$k_{10} = k_1 + k_i [PO]^{-1/2}$$

Die Zerfallsgeschwindigkeiten werden so annähernd durch Gl. (5) wiedergegeben¹³⁾.

Hauptprodukte des Spontanzerfalls von 1, 2, 5 und 6

- 2.32 g (8.0 mmol) 1 werden bei 80° in 50 ml Benzol (c 0.16 m) 20 h bei angeschlossener Quecksilber-Gasbürette gerührt, bis kein Gas mehr entweicht. Gasvolumen 113.0 Nml –

²³⁾ A. Frost und R. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

5.05 mmol. Kein Phenylacetylen (GC) und kein 1,4-Diphenyl-butadiin (GC und UV) nachweisbar. Tab. 1 enthält die weiteren Ergebnisse.

Gleicher Ansatz, nur in Toluol bei 80°: Ebenfalls kein $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ und $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ mittels GC (und UV), im übrigen siehe Tab. 1.

b) 0.94 g (3.2 mmol) 2 in 20 ml Benzol 20 h bei 80°; kein Styrol und kein 1,4-Diphenylbutadien-(1,3), keine nichtflüchtigen Rückstände (Polymerisate), weiteres siehe Tab. 1.

Gleicher Ansatz, nur in Toluol bei 110° (20 h): kein Styrol und kein 1,4-Diphenylbutadien-(1,3), keine Polymerisate, weiteres siehe Tab. 1.

c) 1.16 g (5.3 mmol) 5 in 30 ml Toluol bei 110° (0.17 m); tBuOH, Aceton und Methan (qualitat.); kein $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ und $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$, siehe weiter Tab. 4.

d) 1.10 g (5.0 mmol) 6 in 50 ml Toluol bei 110° (0.1 m); kein $\text{PhCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHPh}$ und kein $\text{PhCH}=\text{CH}_2$, weiteres siehe Tab. 4.

Induzierter Zerfall mit R_3SnH

a) Bei 20° mischt man rasch 1.45 g (5.0 mmol) 1 in 20 ml Benzol mit 2.07 g (10.0 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$ in 5 ml Benzol (0.2 m an Peroxid) und verfolgt die Peroxid-Konz.-Abnahme durch Jodometr. Titration²⁰⁾, nachdem man vorher mit 2 ml Dichloressigsäure noch vorhandenes Hydrid in der jeweils entnommenen Probe zerstört hat. HWZ = 45 min.

Bei 50° ist die Zersetzung zu schnell (HWZ ca. 1.5 min). Bei 20° ergeben 1.45 g (5.0 mmol) 1 und 4.14 g (20.0 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$ in 25 ml Benzol die HWZ = 35 min.

b) Bei 20° Mischung von 1.47 g (5.0 mmol) 2 in 80 ml Benzol und 2.07 g (10.0 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$ in 20 ml Benzol und Bestimmung der HWZ wie oben: 150 min. Gleicher Ansatz bei 40°: HWZ = 15 min.

1.47 g (5.0 mmol) 2 und 4.14 g (20.0 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$ werden in 100 ml Benzol bei 20° gemischt; HWZ = 55 min.

5.0 mmol und 40 mmol $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$ bei 20° in 100 ml Benzol: HWZ = 20 min.

c) 1.09 g (5.0 mmol) 5 und 2.07 g (10.0 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$ in 50 ml Benzol; HWZ-Bestimmung anhand der CO_2 -Entwicklung: HWZ bei 30°: 13 min; 1.09 g (5.0 mmol) 5 und 1.65 g (10.0 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$ in 50 ml Benzol; HWZ bei 30°: 25 min.

d) 1.10 g (5.0 mmol) 6 und 2.07 g (10.0 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$ in 25 ml Benzol; HWZ bei 60°: 15 min; 1.10 g (5.0 mmol) 6 und 1.65 g (10.0 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$ in 25 ml Benzol; HWZ bei 60°: 20 min.

Stoffbilanz des induzierten Zerfalls von 1, 2, 5 und 6

a) 3.77 g (13.0 mmol) 1 und 4.23 ml (26.0 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$ werden in 130 ml Benzol gemischt und bei 50° bei angeschlossener Hg-Gasbürette zu den Endprodukten umgesetzt, s. Tab. 3. Phenylpropiolsäure-triäthylstannylyester (4, R = C_2H_5): Schmp. 140–141° (aus Cyclohexan).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Sn}$ (350.7) Ber. C 51.35 H 5.70 Gef. C 51.17 H 5.68

IR (KBr): 2210 (C≡C), 1590 cm^{-1} (C=O).

Kein $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$, kein 3, aber $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ (GC).

b) 4.41 g (15.0 mmol) 2 und 6.21 g (30.0 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$ in 150 ml Benzol bei 50° (20 h). Ergebnis siehe Tab. 3; Zimtsäure-triäthylstannylyester, $\text{PhCH}=\text{CHCO}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, Schmp. 107° (Misch-Schmp. 107–108°) (aus Petroläther 50–70°).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Sn}$ (352.7) Ber. C 51.00 H 6.24 Gef. C 50.68 H 6.30

Daneben etwas $\text{PhCH}=\text{CH}_2$, aber kein 13 und kein $\text{PhCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHPh}$ (GC).

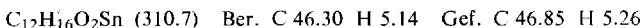
c) 1.09 g (5.0 mmol) 5 und 1.04 g (5.0 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$ in 25 ml Benzol, 20 h bei 50°; $V_O = 74 \text{ Nml} = 3.3 \text{ mmol Gas}$; Ergebnis s. Tab. 5; Triäthylstannylyl-phenyl-acetylen (3, R = C_2H_5) mittels GC, IR, NMR, Titration mit 0.1 m J_2 in Benzol. Sdp._{0.15} 89°. Reaktion

mit Essigsäure zu $(C_2H_5)_3SnO_2CCH_3$ (Schmp. 132°) und $PhC\equiv CH$. **4** ($R = C_2H_5$), IR-Vergleich (Verhältnis der Banden bei 2210 und 2135 cm^{-1} ergibt Mengenverhältnis zu **3**): 32%: 68% (gleiches Ergebnis mittels NMR); Schmp. 141°; tBuOH (GC, Zumischmethode).

Desgleichen 1.09 g (5.0 mmol) **5** und 0.82 g (5.0 mmol) $(CH_3)_3SnH$ in 25 ml Benzol (*c* 0.2 *m* an Perester und $(CH_3)_3SnH$) 20 h bei 50°; $V_O = 65$ Nml = 2.9 mmol Gas (Ergebnis s. Tab. 5); Trimethylstannyln-phenyl-acetylen (**3**, $R = CH_3$) mittels GC, IR, NMR, Titration; Phenyl-propiolsäure-trimethylstannylester (**4**, $R = CH_3$), durch IR-Vergleich (2130 und 2210 cm^{-1}), gleiches Ergebnis mittels NMR; Schmp. 181°.

d) 1.10 g (5.0 mmol) **6** und 1.03 g (5.0 mmol) $(C_2H_5)_3SnH$ in 25 ml Benzol 24 h bei 70° (Werte s. Tab. 5). β -Triäthylstannyln-styrol (**13**, $R = C_2H_5$) mittels GC, NMR, $Sdp_{12-0.15}$ 86–87°, IR (unverdünnt): 988 cm^{-1} , n_D^{20} 1.58; Zimtsäure-triäthylstannylester, Schmp. 106°; tBuOH (GC).

Desgleichen 1.10 g (5.0 mmol) **6** und 0.82 g (5.0 mmol) $(CH_3)_3SnH$ in 25 ml Cyclohexan 24 h bei 60° (Werte s. Tab. 5); tBuOH (GC); Zimtsäure-triäthylstannylester, Schmp. 164° (aus Cyclohexan).



Reaktionen von **3** bzw. **13** mit Phenylpropiolsäure bzw. Zimtsäure

a) 1.41 g (5.0 mmol) **3** reagieren in 10 ml Cyclohexan mit 0.73 g (5.0 mmol) $PhC\equiv CCO_2H$ augenblicklich und exotherm zu einem farblosen Kristallbrei. Nach kurzem Aufkochen und Abkühlen saugt man die Kristalle ab: **4** ($R = C_2H_5$), Schmp. 141°, Misch-Schmp. 141°; Ausb. 1.74 g (98%). Aus der Mutterlauge destilliert man Phenylacetylen: Sdp_{12} 40° (IR, NMR).

b) 3.09 g (10.0 mmol) **13** und 1.44 g (10.0 mmol) $PhCH=CHCO_2H$ in 10 ml Methanol ergeben bei 20° 3.5 g (99%) $PhCH=CHCO_2Sn(C_2H_5)_3$, Schmp. 106°, und Styrol (IR, NMR).

Zerfall von **1** bzw. **5** in Gegenwart von **14** bzw. **15**

a) 1.45 g (5.0 mmol) **1** scheiden mit 1.73 g (5.0 mmol) **14** in 10 ml Benzol bei 20° Hg ab (2 h; 0.90 g, 90%); keine Gasentwicklung; Bildung von $PhC\equiv CCO_2Si(CH_3)_3$ (IR, NMR).

b) 1.09 g (5.0 mmol) **5** scheiden mit 1.73 g (5.0 mmol) **14** in 10 ml Benzol bei 20° exotherm Hg ab (2 h; 0.99 g Hg, 99%); Nachweis von $PhC\equiv CCO_2Si(CH_3)_3$ und $tBuOSi(CH_3)_3$ mittels IR und NMR; keine CO_2 -Entwicklung.

c) 0.72 g (2.5 mmol) **1** und 0.82 g (5.0 mmol) $(CH_3)_3SnH$ werden in 10 ml Toluol durch einen kühlbaren Tropftrichter (ca. –10°) zu 0.78 g (2.5 mmol) tBu_2Hg in 3.5 ml Hexan (20°) getropft. Sofort entstehen Isobutan²²⁾ und die in Gl. (11) genannten Produkte (tBu_2Hg reagiert schon bei –10° mit $(CH_3)_3SnH$; bei 20° reagiert tBu_2Hg auch mit **1**).

d) Zu 1.09 g (5.0 mmol) **5** und 1.57 g (5 mmol) tBu_2Hg in 10 ml Cyclohexan (tBu_2Hg reagiert mit **5** erst oberhalb 50°) werden bei 20° innerhalb 10 min 1.65 g (10.0 mmol) $(CH_3)_3SnH$ in 5 ml Cyclohexan getropft. Sofort entstehen Isobutan und Produkte gemäß Gl. (11) (GC, IR und Schmp.).

Darstellung der Ausgangs- und Vergleichsprodukte

Phenylpropioyl-peroxid (**1**): aus dem Säurechlorid²⁴⁾ und Na_2O_2 analog I. c.^{12, 25)}; Cinnamoyl-peroxid (**2**): aus dem Säurechlorid²⁶⁾ und H_2O_2 in wäbr. $NaOH$ ²⁷⁾; Phenylperoxypropiolsäure-tert.-butylester (**5**): analog mit tert.-Butylhydroperoxid und Pyridin^{12, 25)}.

²⁴⁾ F. Bergmann und L. Haskelberg, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2243 (1941); Vorsicht! Nur frisch dest. $SOCl_2$ darf verwendet werden, da sonst Explosionsgefahr besteht.

²⁵⁾ C. C. Price und E. Krebs, Org. Synth. **23**, 65 (1943); C. Bischoff und K.-H. Platz, J. prakt. Chem. **312**, 2 (1970).

²⁶⁾ Analog zu Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 10. Aufl., S. 468, Berlin 1971.

²⁷⁾ N. G. Saha, U. S. Naudi und S. R. Palit, J. chem. Soc. [London] **1956**, 427; H. C. J. H. Gelissen, Friedl. **16**, 373 (1931).

Die 2- bzw. 3- oder 4-substituierten Derivate von **5** erhält man, indem in bekannter Weise entsprechend substituierte Aldehyde mit Malonsäure und Pyridin zur substit. Zimtsäure umgesetzt werden, welche in CCl_4 mit Brom behandelt und dann zur Propiolsäure dehydriert wird. Diese wird in das Säurechlorid übergeführt, worauf man wie folgt verfährt: Zu 40 mmol Säurechlorid und 64 mmol (7.56 g) tert.-Butylhydroperoxid in 200 ml absol. Petroläther ($30-50^\circ$) tropft man bei -10° unter kräftigem Rühren innerhalb von 90 min 42 mmol (3.32 g) absol. Pyridin in 100 ml absol. Petroläther ($30-50^\circ$). Nach 2 h bei 20° wird mit 300 ml Eiswasser versetzt, die organische Phase 5 mal mit je 40 ml 5 proz. kalter NaHCO_3 -Lösung gewaschen und nach Neutralwaschen mit Wasser über MgSO_4 getrocknet. Nach Absaugen des Lösungsmittels bei 12 Torr hinterbleibt ein Öl. Nur das 4-Nitro-Derivat ist fest. Wegen der hohen Zersetzungskinetik der Produkte scheiterten C,H-Analysen ganz oder ergaben unbefriedigende Werte (siehe a)). Die nachfolgenden IR-Werte sind bei flüssigen Substanzen ohne Lösungsmittel zwischen KBr-Platten, bei festen mittels KBr-Preßlingen erhalten worden.

a) *Phenylperoxypropiolsäure-tert.-butylester* (**5**): 77%; Öl, n_D^{20} 1.5322; IR (unverdünnt): 1750 (CO), 2230 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$); NMR (CCl_4): $\tau = 8.65$ (s) $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2.3–2.75 ppm (m) C_6H_5 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (218.2) Ber. C 71.52 H 6.46 Gef. C 70.66 H 6.19; aktiv. O²⁰: 97.5% d.Th.

b) *p-Tolyl-peroxypropiolsäure-tert.-butylester* ($\text{R} = 4\text{-CH}_3$): 68%; IR (unverdünnt): 1755 (CO), 2230 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$); NMR (CCl_4): $\tau = 8.67$ (s) $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2.1–2.8 ppm (m) C_6H_4 .

c) *[2-Chlor-phenyl]-peroxypropiolsäure-tert.-butylester* ($\text{R} = 2\text{-Cl}$): 70%; IR (unverdünnt): 1750 (CO), 2225 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$); NMR (CCl_4): $\tau = 8.65$ (s) $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2.2–2.6 ppm (m) C_6H_4 .

d) *[3-Chlor-phenyl]-peroxypropiolsäure-tert.-butylester* ($\text{R} = 3\text{-Cl}$): 92%; n_D^{20} 1.5378; IR (unverdünnt): 1750 (CO), 2225 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$); NMR (CCl_4): $\tau = 8.65$ (s) $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2.2–2.6 ppm (m) C_6H_4 .

e) *[4-Chlor-phenyl]-peroxypropiolsäure-tert.-butylester* ($\text{R} = 4\text{-Cl}$): 90%; IR (unverdünnt): 1750 (CO), 2230 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$); NMR (CCl_4): $\tau = 8.65$ (s) $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2.2–2.7 ppm (m) C_6H_4 .

f) *[2-Nitro-phenyl]-peroxypropiolsäure-tert.-butylester* ($\text{R} = 2\text{-NO}_2$): 4%; n_D^{20} 1.5358; IR (unverdünnt) 1750 (CO), 2220 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$); NMR (CCl_4): $\tau = 8.65$ (s) $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 1.0–2.7 ppm (m) C_6H_4 .

g) *[3-Nitro-phenyl]-peroxypropiolsäure-tert.-butylester* ($\text{R} = 3\text{-NO}_2$): 9%; IR (unverdünnt): 1750 (CO), 2220 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$); NMR (CCl_4): $\tau = 8.65$ (s) $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 1.0–2.7 ppm (m) C_6H_4 .

h) *[4-Nitro-phenyl]-peroxypropiolsäure-tert.-butylester* ($\text{R} = 4\text{-NO}_2$): 28%; Schmp. 84° (Petroläther $30-50^\circ$); IR (KBr): 1760 (CO), 2230 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$); NMR (CCl_4): $\tau = 8.66$ (s) $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 0.0–2.3 ppm (m) C_6H_4 .

Peroxyzimtsäure-tert.-butylester (**6**): Aus Cinnamoylchlorid²⁶ und tert.-Butylhydroperoxid in Pyridin²⁸.

Stannylalkine: aus Stannoxyanen mit Alkinen in Benzol durch Entfernung des entstehenden Wassers mittels azeotroper Destillation^{11,29}. **13**: Addition von Organozinnhydrid an Phenylacetylen¹¹. Tetraalkylzinn-Verbindungen und Stannoxyane waren meistens Handelspräparate der Fa. Schering, Bergkamen. tBuOOH stammte von den Elektrochem. Werken München. Die als Vergleichssubstanzen verwendeten ungesättigten Verbindungen waren meistens Handelsprodukte der Fa. EGA-Chemie. **14** war ein Laborpräparat²¹, ebenso (t-Bu)₂Hg²².

²⁸) P. D. Bartlett und R. R. Hiatt, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1398 (1958).

²⁹) F. G. Kleiner und W. P. Neumann, Liebigs Ann. Chem. **716**, 19 (1968).