

Jürgen Dahlmann und Alfred Rieche

Metallorganische Peroxyde, VI¹⁾

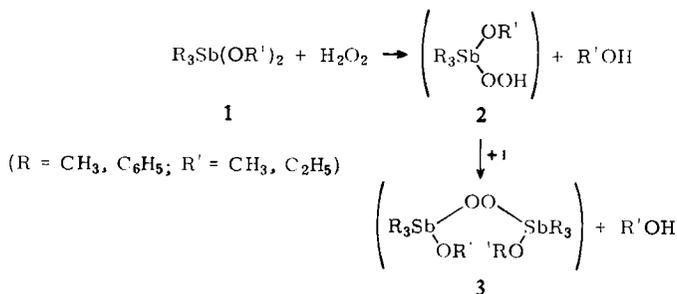
Bis-organoantimonyl-peroxyde und Organoantimonylhydroperoxyde

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 29. November 1966)

Durch Umsetzung von $R_3Sb(OR')X$ bzw. $R_3Sb(OR')_2$ mit H_2O_2 konnten Peroxyde bzw. Hydroperoxyde der Zusammensetzung **5** und **7** dargestellt und näher untersucht werden.

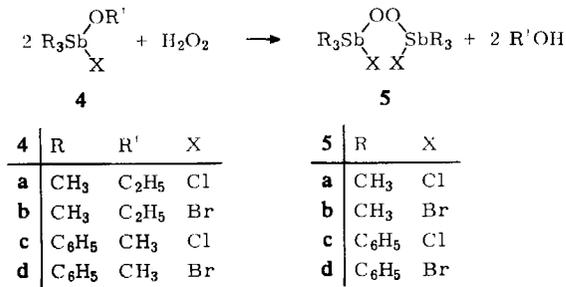
Wie gezeigt wurde, entstehen schwerlösliche höhermolekulare Peroxyde der Zusammensetzung $(R_3Sb\begin{matrix} \diagup \\ OO- \end{matrix})_n$, wenn die Lösung eines Triorgano-dialkoxyantimons (**1**) in einem wasserfreien indifferenten organischen Lösungsmittel mit H_2O_2 versetzt wird¹⁾; der Austausch der Alkoxygruppen gegen die Peroxygruppe erfolgt schon bei Raumtemperatur sehr schnell. Eine Isolierung des dabei primär sicher entstehenden Hydroperoxyds (**2**) gelingt nicht, da es sofort hauptsächlich mit noch nicht umgesetztem **1** zunächst unter Bildung des entsprechenden Bis-[triorganoalkoxyantimonyl]-peroxyds (**3**) weiterreagiert. Reines **3** konnte bisher nicht isoliert werden, in diesen Peroxyden sind die Alkoxygruppen noch sehr reaktionsfähig und



reagieren mit Hydroperoxydgruppen leicht unter Bildung höhermolekularer Peroxyde. Die Reaktion ist daher schwierig auf Stufe **3** anzuhalten, und man erhält beispielsweise auch bei vorsichtiger Zugabe von 1 Mol H_2O_2 zu 2 Mol Triphenyl-diäthoxyantimon immer einen beträchtlichen Anteil an höhermolekularen Peroxyden.

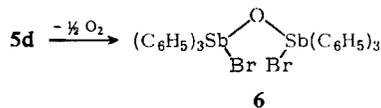
Bis-triorganoantimonyl-peroxyde (**5a—d**), die anstelle der Alkoxygruppen Halogen enthalten, entstehen dagegen in ganz glatter Reaktion mit sehr guter Ausbeute, wenn entsprechende Triorganoalkoxyantimonhalogenide (**4a—d**) mit H_2O_2 umgesetzt werden.

¹⁾ V. Mitteil.: A. Rieche, J. Dahlmann und D. List, Liebigs Ann. Chem. **678**, 167 (1964).



Auch hier erfolgt der Austausch der Alkoxygruppen gegen die Peroxygruppe schon bei Raumtemperatur sehr schnell, während das Halogen in Abwesenheit von Basen auch von überschüssigem H₂O₂ nicht angegriffen wird. Die Umsetzung wird zweckmäßig in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel wie Diäthyläther oder Benzol durchgeführt, in dem diese Peroxyde verhältnismäßig schwer löslich sind und daher aus der Reaktionslösung unmittelbar fast analysenrein als farblose Kristalle ausfallen. Für die Synthese von **5c** und **5d** ist Diäthyläther besonders geeignet, da diese aus anderen Lösungsmitteln, z. B. aus Benzol und Chloroform, mit je 1 Mol Kristall-Lösungsmittel kristallisieren, von dem man sie nur durch längere Behandlung i. Vak. annähernd vollständig befreien kann.

In Chloroform und Bromoform sind **5a–d** recht gut löslich. Die chlorhaltigen Peroxyde **5a** und **5c** können, wenn längeres Erhitzen vermieden wird, aus siedendem Benzol unzersetzt umkristallisiert werden. Im Gegensatz dazu verliert das bromhaltige Peroxyd **5d** schon bei kurzzeitigem Erhitzen in siedendem Benzol den größten Teil seines aktiven Sauerstoffs und geht unter Sauerstoffabspaltung fast quantitativ in das entsprechende Oxyd (**6**) über, das nach Erkalten aus der Lösung auskristallisiert.



Ganz analog verhält sich die entsprechende Methylverbindung **5b**. In reinem kristallinem Zustand können diese Peroxyde mit Ausnahme von **5b** dagegen lange Zeit bei Raumtemperatur aufbewahrt werden, ohne daß eine merkliche Zersetzung eintritt. Bei raschem Erhitzen verpuffen sie, während bei allmählichem Erhitzen langsame Zersetzung erfolgt, wobei die methylgruppenhaltigen Peroxyde **5a** und **5b** bis 300° nicht, die phenylgruppenhaltigen **5c** und **5d** dagegen bei 170–172° bzw. langsam oberhalb 190° schmelzen.

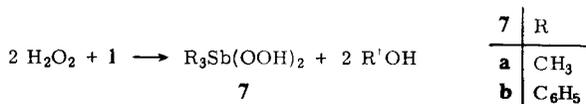
In letzter Zeit wurde über die Synthese der ersten metallorganischen Hydroperoxyde von Silicium²⁾, Germanium³⁾ und Zinn⁴⁾ berichtet. Auch von Antimon können entsprechende Hydroperoxyde gewonnen werden. Während bei der Zugabe von H₂O₂

²⁾ R. L. Dannley und G. Jalics, *J. org. Chemistry* **30**, 2417 (1965).

³⁾ R. L. Dannley und G. Farrant, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 627 (1966).

⁴⁾ R. L. Dannley und W. A. Aue, *J. org. Chemistry* **30**, 3845 (1965).

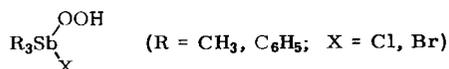
zu **1** die intermediär entstehenden Hydroperoxyde **2** sofort weiterreagieren und nicht isoliert werden können, bilden sich, wenn man umgekehrt verfährt und zu einer kalten Lösung von überschüssigem H_2O_2 in absol. Diäthyläther unter Rühren eine Lösung von **1** in absolutem Benzol tropft, die entsprechenden Bis-hydroperoxyde (**7**).



7a und **7b** sind in Benzol und Äther ziemlich schwer löslich und kristallisieren daher aus der Reaktionslösung je nach den Konzentrationsverhältnissen fast vollständig aus. **7a** bildet farblose Kristalle, die bei $60-62^\circ$ unter Zers. und Gasentwicklung schmelzen (anschließend erstarrt die Schmelze wieder). Arbeitet man schnell genug, so können die Kristalle aus siedendem Chloroform fast unzersetzt umkristallisiert werden. **7b** ist beständiger, die farblosen Kristalle trüben sich beim Erhitzen oberhalb 120° und schmelzen dann bei ca. $210-215^\circ$ unter Zers. Aus siedendem Chloroform oder Benzol, in dem es allerdings nur wenig löslich ist, oder aus warmem Bromoform kann **7b** umkristallisiert werden. Es baut dabei, ähnlich wie die phenylgruppenhaltigen Peroxyde **5c** und **5d** Lösungsmittelmoleküle in den Kristall ein, deren anschließende vollständige Entfernung nicht gelang. Auch nach längerer Behandlung bei Raumtemperatur i. Vak. blieb noch immer $\frac{1}{3}$ Mol Lösungsmittel pro Mol Hydroperoxyd gebunden. Beim Versuch, dies bei 60° zu entfernen, trat Verpuffung ein.

Im Vergleich mit anderen antimonorganischen Peroxyden sind diese Hydroperoxyde thermisch weniger beständig. So zersetzt sich **7b** bei Raumtemperatur schon innerhalb weniger Wochen merklich, es verfärbt sich, und es tritt ein starker Phenolgeruch auf. Bei der Zersetzung erfolgt also offensichtlich eine Spaltung der OO-Bindung unter gleichzeitiger Wanderung eines Phenylrestes vom Antimon zum Sauerstoff.

Es wurde auch versucht, nach der gleichen Methode wie die Bis-hydroperoxyde **7** durch Einwirkung von Triorgano-alkoxy-antimonhalogeniden (**4**) auf überschüssiges H_2O_2 halogenhaltige Peroxyde des Typs



herzustellen. Die in der Reaktionslösung primär sicher vorhandenen Hydroperoxyde konnten aber bisher nicht rein isoliert werden, die auskristallisierenden Reaktionsprodukte enthielten immer nur einen sehr geringen Anteil Hydroperoxyd und bestanden hauptsächlich aus den entsprechenden Bis-antimonylperoxyden **5**. Es besteht also hier ebenfalls eine große Neigung zur Dimerisation, genau wie bei den analogen Hydroxyverbindungen, an deren Stelle bei der partiellen Hydrolyse von Triorgano-antimonidihalogeniden oder Triorgano-alkoxy-antimonhalogeniden aus der Lösung

immer die entsprechenden Oxyde $\text{R}_3\text{Sb} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{X} \quad \text{X} \end{array} \text{SbR}_3$ isoliert werden⁵⁾.

⁵⁾ L. Kolditz, M. Gitter und E. Rösel, Z. anorg. allg. Chem. **316**, 270 (1962).

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen wurden, da die Ausgangsverbindungen genau so leicht mit Wasser wie mit Wasserstoffperoxyd reagieren, in absolut wasserfreien Lösungsmitteln unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt; die entstehenden Peroxyde sind dagegen kaum hydrolyseempfindlich.

Ausgehend von den entsprechenden *Trimethyl-* bzw. *Triphenylantimonidihalogeniden* wurden die als Ausgangsverbindungen benötigten *Alkoxyhalogenide 4a–d* durch Umsetzung mit der berechneten Menge *Natriumalkoholat* und die *Dialkoxyverbindungen 1* durch Reaktion mit etwas mehr als der berechneten Menge *Alkohol* in Gegenwart von wasserfreiem NH_3 -Gas in Chloroform oder Benzol als Lösungsmittel dargestellt.

Das H_2O_2 wurde in Form einer, ausgehend von 84-proz. Wasserstoffperoxyd hergestellten, ca. 6-proz. ätherischen Lösung verwendet, die wiederholt über frisch geglühtem Natrium- und Magnesiumsulfat getrocknet wurde. Der genaue Gehalt der Lösung wurde jeweils jodometrisch bestimmt, die benötigte Menge dann abpipettiert und meist für die Umsetzung noch mit weiterem Äther verdünnt.

Der *aktive Sauerstoff* wurde in allen Fällen jodometrisch mit Natriumjodid in Eisessig bestimmt.

Bis-[chlor-trimethyl-antimonyl]-peroxyd (5a): Zu einer Lösung von 8.5 g (34.4 mMol) *Äthoxy-trimethyl-antimonchlorid (4a)* in 75 ccm Äther wurde bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 0.584 g (17.2 mMol) H_2O_2 in 30 ccm Äther getropft. Anschließend wurde zur Vervollständigung der Umsetzung noch eine Stde. nachgerührt, dann das abgeschiedene *Peroxyd* abgesaugt. Aus dem Filtrat kristallisierte nach Zusatz von Pentan und längerem Stehenlassen im Kühlschrank noch weiteres Produkt aus. Das Rohprodukt wurde aus siedendem Benzol umkristallisiert und dann i. Vak. getrocknet. Das Peroxyd kristallisiert in farblosen Kristallen, die sich beim Erhitzen trüben, (Zers.) aber bis 300° nicht schmelzen. Ausb. 5.0 g (67%).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Sb}_2$ (436.6) Ber. C 16.51 H 4.15 Cl 16.24 akt. O 3.66
Gef. C 16.81 H 3.98 Cl 16.20 akt. O 3.56

Bis-[brom-trimethyl-antimonyl]-peroxyd (5b): Eine Lösung von 10.45 g (37.1 mMol) *Äthoxy-trimethyl-antimonbromid (4b)* in 75 ccm Benzol wurde mit Eis/Wasser gekühlt und unter Rühren innerhalb von 5 Min. tropfenweise mit einer Lösung von 0.68 g (20 mMol) H_2O_2 in 11 ccm Äther versetzt. Es begann sofort die Abscheidung des Peroxyds. Nach beendetem Zutropfen wurden noch 50 ccm Pentan zugesetzt und 15 Min. nachgerührt. Dann wurde das *Peroxyd* abgesaugt. Die mit Pentan gewaschenen und i. Vak. getrockneten farblosen Kristalle trüben sich beim Erhitzen (Zers.), schmelzen aber bis 300° nicht. Ausb. 7.2 g (74%).

Das Peroxyd kann durch Lösen in Chloroform bei 20°, in dem es gut löslich ist, Versetzen der Lösung mit wenig Benzol oder Äther und anschließendes Kühlen umgelöst werden.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_2\text{Sb}_2$ (525.6) Ber. Br 30.41 akt. O 3.04 Gef. Br 30.30 akt. O 2.95

Beim Versuch, das Peroxyd aus heißem Benzol umzukristallisieren, trat auch bereits bei schnellem Arbeiten teilweise Zersetzung unter O_2 -Abspaltung ein. Lagerung des Peroxyds bei Raumtemp. führte schon nach wenigen Tagen zu einer deutlichen Abnahme des akt. O.

Bis-[chlor-triphenyl-antimonyl]-peroxyd (5c): Eine Lösung von 8.15 g (19.4 mMol) *Methoxy-triphenyl-antimonchlorid (4c)* in 160 ccm Diäthyläther wurde unter Rühren bei 20° mit einer

Lösung von 0.331 g (9.75 mMol) H_2O_2 in 5 ccm Äther umgesetzt. Kurze Zeit, nachdem alles H_2O_2 zugesetzt war, begann das Peroxyd auszukristallisieren und wurde am andern Morgen abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Schmp. 170–172° (Zers.). Ausb. 6.4 g (81%).

$C_{36}H_{30}Cl_2O_2Sb_2$ (809.1) Ber. C 53.44 H 3.74 Cl 8.76 akt. O 1.98
Gef. C 53.58 H 3.54 Cl 8.72 akt. O 2.03

Das Peroxyd kann aus viel Benzol in der Siedehitze oder aus wenig Chloroform umkristallisiert werden. Es fällt dann aber mit Kristall-Lösungsmittel an, von dem man es nur durch längere Behandlung i. Vak. annähernd befreien kann.

Bis-[brom-triphenyl-antimonyl]-peroxyd (5d): Eine Lösung von 7.00 g (15.1 mMol) *Methoxy-triphenyl-antimonbromid (4d)* in 200 ccm Äther wurde wie oben mit einer Lösung von 0.257 g (7.55 mMol) H_2O_2 in ca. 10 ccm Äther umgesetzt. Nach kurzer Zeit begann die Abscheidung des Peroxyds, das nach beendeter Zugabe des H_2O_2 und 5stdg. Stehenlassen abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. Vak. längere Zeit getrocknet wurde. Die farblosen Kristalle erweichen oberhalb 190° und schmelzen bei 205–210° unter Zers. Ausb. 5.43 g (80.2%).

$C_{36}H_{30}Br_2O_2Sb_2$ (898.0) Ber. C 48.15 H 3.37 Br 17.80 akt. O 1.78
Gef. C 48.28 H 3.67 Br 17.42 akt. O 1.82

Durch Lösen in Chloroform bei 20° und anschließendes Kühlen der Lösung kann das Peroxyd umgelöst werden. Die Kristalle bauen dabei aber Lösungsmittelmoleküle ein, von denen sie anschließend nur durch lange Behandlung i. Vak. annähernd befreit werden können. Beim Versuch, das Peroxyd aus siedendem Benzol umzukristallisieren, trat Zersetzung ein, aus der kalten Lösung kristallisierte nur *Br(C₆H₅)₃Sb—O—Sb(C₆H₅)₃Br (6)*, Schmp. 260 bis 263°, aus.

Trimethyl-antimon-bis-hydroperoxyd (7a): Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 3.4 g (100 mMol) H_2O_2 in 60 ccm Äther wurde unter Rühren innerhalb von 20 Min. eine Lösung von 7.1 g (31 mMol) *Dimethoxy-trimethyl-antimon* in 75 ccm Benzol getropft. Als ca. $\frac{1}{3}$ der Lösung zugesetzt war, begann die Abscheidung einer farblosen Substanz, die nach beendeter Umsetzung und kurzem Nachrühren abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. Schmp. 60–62° unter Zers. (Gasentwicklung, Schmelze erstarrt wieder). Ausb. 6.65 g (92%).

$C_3H_{11}O_4Sb$ (232.9) Ber. C 15.47 H 4.76 akt. O 13.74 Gef. C 15.16 H 4.72 akt. O 14.07

Durch schnelles Lösen in siedendem $CHCl_3$, sofortiges Absaugen und Kühlen kann das Peroxyd fast unzerstört umkristallisiert werden.

Triphenyl-antimon-bis-hydroperoxyd (7b): Eine Lösung von 2.72 g (80 mMol) H_2O_2 in 50 ccm Äther und 50 ccm Benzol wurde unter Rühren bei ca. 20° tropfenweise mit einer Lösung von 6.3 g (14.2 mMol) *Diäthoxy-triphenyl-antimon* in 300 ccm Benzol versetzt. Nach kurzer Zeit begann die Abscheidung des kristallinen Peroxyds, das nach beendeter Zugabe der Lösung und kurzem Nachrühren abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. Beim Erhitzen trüben sich die farblosen Kristalle oberhalb 120°, färben sich ab ca. 170° leicht braun und schmelzen bei 210–215° unter Zers. Ausb. 4.2 g (85%). Das Rohprodukt wurde aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisiert. Das in farblosen Kristallen anfallende Peroxyd enthielt aber auch nach längerer Behandlung i. Vak. immer noch jeweils $\frac{1}{3}$ Mol Kristall-Lösungsmittel, das ohne Zersetzung des Peroxyds nicht entfernt werden konnte. Die Analyse ergab die folgenden Werte:

a) aus siedendem Benzol umkristallisiert.

$C_{18}H_{17}O_4Sb \cdot 1/3 C_6H_6$ (445.5) Ber. C 53.93 H 4.30 akt. O 7.18
Gef. C 54.14 H 4.21 akt. O 7.11

b) aus siedendem Chloroform umkristallisiert.

$C_{18}H_{17}O_4Sb \cdot 1/3 CHCl_3$ (458.9) Ber. C 47.99 H 3.81 Cl 7.73 akt. O 6.97
Gef. C 47.98 H 3.83 Cl 7.67 akt. O 6.89

c) aus heißem (nicht siedendem!) Bromoform umkristallisiert.

$C_{18}H_{17}O_4Sb \cdot 1/3 CHBr_3$ (503.4) Ber. C 43.75 H 3.47 Br 15.88 akt. O 6.36
Gef. C 43.89 H 3.50 Br 15.09 akt. O 6.40

[508/66]