Polyhalogenaroxyle, eine neue Klasse sauerstoff-unempfindlicher Radikale

Von EUGEN MÜLLER, ANTON RIEKER und WERNER BECKERT

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. 17 b, 567—569 [1962]; eingegangen am 18. Mai 1962)

Die Dehydrierung von Polyhalogenphenolen, in den vergangenen hundert Jahren von zahlreichen Autoren eingehend untersucht, wurde neuerdings als über pri-

märe Polyhalogenaroxyle verlaufend gedeutet¹⁻⁶. Ein exakter Nachweis solcher sterisch wenig behinderter „Sauerstoffradikale“ stand jedoch bislang noch aus.

Durch Einwirkung von Bleidioxid bei 20° bzw. von rauchender Salpetersäure bei -25° auf geeignete Polyhalogenphenole erhielten wir indessen paramagnetische Substanzen, die nach ihren Elektronenresonanz-Spektren eindeutig als Polyhalogenphenoxyle charakterisiert werden konnten. Über die Variationsmöglichkeiten des Halogensubstituenten und die zugehörigen EPR-Spektren unterrichtet die Tab. 1.

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	EPR-Linienzahl	Isolierbare dimere Aroxylo ^f	Schmelzpunkte der Dimeren
I	Cl	H	Cl	H	Cl	3	—	—
II	Cl	H	Cl	H	J	1 ^a	—	—
III	Cl	Cl	Cl	H	Cl	2	+	Öl
IV	Br	Br	Br	H	Br	1 ^a	—	—
V	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	1	+	175° ^b
VI	Br	Br	Br	Br	Br	1	—	—
VII	Cl	Br	Cl	Br	Cl	1	—	—
VIII	Cl	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl	1 ^a	+	122° ^c
IX	Cl	Cl	CH ₃	Cl	Cl	4	+	^d
X	Cl	Cl		Cl	Cl	1	+	105—130° ^e

Tab. 1. Aroxylo·O

a) Unaufgelöste Hyperfeinstruktur, b) C₁₂Cl₁₀O₂ (265) Ber. C 27,16 Cl 66,81 O 6,04; Gef. C 27,04 Cl 66,92 O 6,42. c) C₁₆H₁₂Cl₆O₂ (449,0) Ber. C 42,80 H 2,70 Cl 47,38; Gef. C 43,05 H 3,11 Cl 47,71. d) Zersetzt sich im Bereich von 180—270°, vgl. l. c. ². e) Mit 1 Mol CCl₄ (gaschromatographisch nachgewiesen); C₂₄Cl₁₈O₄·CCl₄ (1144,3) Ber. Cl 68,2; Gef. Cl 68,11. f) Im folgenden mit einem a bezeichnet, z. B. Xa.

Die mit + bezeichneten Radikale lassen sich in dimerer Form isolieren. Die Dimeren selbst sind als Chinoläther aufzufassen (Chinol-Bande bei 1705 cm⁻¹); in Lösung reagieren sie dementsprechend meist über das zugehörige monomere Aroxylo, dessen Existenz wir bevorzugt auf den positiv mesomeren Effekt des Halogens zurückführen möchten.

Die dimeren Radikale Va bzw. IXa stimmen mit zwei in der Literatur bereits beschriebenen Verbindungen^{4,2} überein. Die Angaben PUMMERERS² bezüglich einer quantitativen Dissoziation der dimeren Verbindung IXa in ihr (vom Autor nur durch chemische Umsetzungen „nachgewiesenes“) Monomeres können

nicht bestätigt werden: Die Dissoziationsgrade (20 °C) der meisten Polyhalogenphenoxyle liegen unterhalb 1 Prozent.

Die Polyhalogenphenoxyle, insbesondere V, sind im festen Zustand wie in Lösung gegen Sauerstoff unempfindlich. Gegenüber organischen Verbindungen erweisen sie sich andererseits als überaus reaktionsfreudig. Über die Umsetzung mit Phenolen, Thiophenolen, Oximen und Aminen, wie auch mit Alkoholen und Kohlenwasserstoffen unter Bildung kristalliner Produkte nach der allgemeinen Gleichung

werden wir später ausführlicher berichten.

¹ W. H. HUNTER u. G. H. WOOLLETT, J. Amer. chem. Soc. **43**, 135 [1921]; G. H. WOOLLETT, F. M. DAVIS, C. N. JONES u. M. NEILL, J. Amer. chem. Soc. **59**, 861 [1937], sowie die dort referierte Literatur.

² R. PUMMERER, G. SCHMIDTZ u. H. SEIFERT, Chem. Ber. **85**, 535 [1952].

³ E. MÜLLER, K. LEY u. G. SCHLECHTE, Chem. Ber. **90**, 2660 [1957].

⁴ R. REED JR., J. Amer. chem. Soc. **80**, 219 [1958]; vgl. auch L. DENIVELLE, R. FORT u. Ph. VAN HAI, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **248**, 2766 [1959], und frühere Arbeiten.

⁵ C. D. COOK u. N. D. GILMOUR, J. org. Chemistry **25**, 1429 [1960].

⁶ M. KULKA, Canad. J. Chem. **39**, 1973 [1961].

Besonderes Interesse für den Mechanismus der „Dehydrierung“ mit Aroxylen beansprucht die Umsetzung von Halogenphenoxylen mit metallorganischen Verbindungen. X zum Beispiel reagiert momentan mit Diphenylmagnesium in Benzol/Äther. Als Reaktionsprodukte isoliert man neben 3% *Diphenyl* (bei Verwendung von Toluol/Äther außerdem bis zu 50% d. Th. Benzol) 21 Gewichtsprozent Pentachlorphenol und 66% eines Polymeren. Aus letzterem läßt sich durch frak-

tionierte Umfällung zu 30% ein Polydiphenyläther vom Mol.-Gew. 2650 gewinnen, der mit einer kürzlich in der Literatur⁷ beschriebenen Verbindung der Art

⁷ M. HEDAYATULLAH u. L. DENIVELLE, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **254**, 2369 [1962].

weitgehend übereinstimmt. Auf Grund des IR-Spektrums und der H-Bestimmung⁸ müssen in dieses Polymere außerdem pro 10 Chlorphenoxyreste durchschnittlich 3 Phenylreste eingebaut worden sein (ber. C 36,5 H 0,58 Cl 56,66; gef. C 35,5 H 0,65 Cl 56,83). Die Anwesenheit von *para*-Diphenyläther-Verknüpfungen im Polymeren wird durch Aufspaltung zu Chloranil (30% d. Th.) mittels rauchender Salpetersäure bewiesen.

Die Entstehung der Reaktionsprodukte läßt sich befriedigend deuten, wenn man für die Dissoziation des Dimeren Xa gekoppelte Gleichgewichtssysteme vorstehender Art annimmt, die sich normalerweise zugunsten des Monomeren X einstellen, wie aus der EPR-Messung hervorgeht.

Die im Gleichgewicht vorhandenen verschiedenen polymeren Radikale $\text{ArO}\cdot$, nach der Menge des isolierten Pentachlorphenols zu schließen insbesondere aber V,

vermögen nun dem Diphenylmagnesium ein Elektron zu entreißen und werden so zum entsprechenden Phenolat abgesättigt.

Die neu gebildeten Phenylradikale stabilisieren sich durch Dimerisierung zum Diphenyl bzw. durch Abstraktion von Wasserstoff aus dem Lösungsmittel (Äther) zu Benzol. Ein Teil der Phenylradikale wird in vorerst unbekannter Weise durch Reaktion mit den verschiedenen polymeren Aroxylen des Gleichgewichtssystems in den wachsenden Polydiphenyläther eingebaut.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

⁸ Die Durchführung der H-Bestimmung verdanken wir Herrn Dr. W. WALISCH, Saarbrücken.

Elektronenresonanz-Untersuchungen von Nachreaktionen in einem röntgenbestrahlten Faserprotein¹

Von B. RAJEWSKY und A. REDHARDT

Max Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. 17 b, 569—570 [1962]; eingegangen am 9. Mai 1962)

Nachdem in einer Reihe von Arbeiten^{1–5} gezeigt wurde, daß die Wirkung von Röntgenstrahlen auf bestimmte feste Systeme von Milieubedingungen abhing, nahm die Bedeutung dieser Substanzen als Modelle für Strahlenreaktionen in Geweben und Organismen weiter zu. Der Einsatz der Elektronenresonanz als Meßmethode ist hier vorteilhaft, da feste Substanzen mit guter Genauigkeit zerstörungsfrei untersucht werden können und zudem unter bestimmten Bedingungen⁶ Aussagen über Einzelprozesse⁷ möglich sind.

Schwefelhaltige biologische Festkörper sind in diesem Zusammenhang von besonderem Interesse, da sie nach Bestrahlung mit ionisierenden Strahlen ein auf ein schwefelhaltiges Radikal (vgl. jedoch unten) zurückgeführtes charakteristisches ESR Signal liefern (Abb. 1), und damit möglicherweise als Modelle für Schutzreaktionen in biologischen Systemen in Betracht kommen.

Es wurde hier das Zeitverhalten dieses Signals (A in Abb. 1) in Federkeratinen (Cystingehalt 6–8%⁸) untersucht, das eine Röntgenstrahlendosis von 2,8 Mrad

Abb. 1. Elektronenspinresonanz von röntgenbestrahlten Federkielen bei 9523 MHz, 13 Min. nach Bestrahlungsende. Die flüchtige Linie am Ort des freien Spins¹⁴ ist noch nicht abgeklungen.

in 7 Min. erhalten hatte⁹. Die Strahlenqualität betrug hierbei 10 mm HWS Wasser.

Die Signale wurden mit einem selbstgebauten Gerät¹⁰ im x-Band beobachtet, der Reflexionsresonator enthielt, wie bereits beschrieben^{11, 12}, stets einen passend orientierten CuSO_4 -Einkristall als Intensitätsstandard.

Es ergab sich, daß die Amplitude A^x der Linie am niederfrequenten Ende des Keratinspektrums mit der

* Gewidmet dem Max Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt, aus Anlaß seines 25-jährigen Bestehens.

¹ E. C. POLLARD, W. R. GUILD, F. HUTCHINSON u. R. B. SETLOW, Progr. Biophysics biophysic. Chem. 5, 72 [1955].

² C. S. BACKOFER, C. F. EHRET, F. MAYERS u. E. L. POWERS, Proc. Acad. Sci. USA 39, 744 [1953].

³ P. ALEXANDER, R. M. BLACK u. A. CHARLESBY, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 232, 31 [1955].

⁴ H. PAULY u. B. RAJEWSKY, Progress in Radiobiology, Oliver and Boyd, Edinburgh 1956; H. PAULY, Habilitationsschrift, Frankfurt/M. 1960.

⁵ H. KÜHN, Z. Naturforschg. 15 b, 277 [1960].

⁶ W. GORDY, W. B. ARD u. H. SHIELDS, Proc. nat. Acad. Sci. USA 41, 983 [1955].

⁷ A. REDHARDT, Montreux-Symposium über Strahlenwirkung und Milieu. Strahlentherapie 109, I, 133 [1959].

⁸ D. W. WARD u. H. P. LUNDGREN, Adv. Prot. Chemistry, Bd. 9, 1954.

⁹ O. HEUSE, Z. angew. Physik 7, 387 [1955].

¹⁰ A. REDHARDT, Strahlentherapie 109, I, 133 [1959].

¹¹ H. POHLIT, B. RAJEWSKY u. A. REDHARDT, Free Radicals in Biol. Systems, Acad. Press 1961.

¹² B. RAJEWSKY u. A. REDHARDT, Nature [London] 193, 365 [1962].