Zum Mechanismus der Hydroxylierung bei der Autoxidation von Zinn(II)phosphat-Lösungen

V. ULLRICH, E. AMADORI* und HJ. STAUDINGER

Physiologisch-Chemisches Institut der Justus Liebig-Universität Gießen

(Z. Naturforschg. **22 b**, 226 [1967]; eingegangen am 20. Dezember 1966)

Die bei der Autoxidation vieler Komplexe niederwertiger Schwermetalle (z. B. $\text{Fe}^{2+}/\text{EDTA}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Diphosphat}$, Cu^{+} , Ti^{3+} , V^{2+} , Sn^{2+}) auftretenden Sauerstoffradikale sind in der Lage, OH-Gruppen in organische Verbindungen einzuführen. Reaktionen dieser Art wurden im Hinblick auf ihre Eignung als Modellsysteme für mischfunktionelle Oxygenasen bereits eingehend untersucht^{1, 2}.

Es ließ sich zeigen, daß die Hydroxylierung in diesen Modellsystemen über mindestens zwei Mechanismen verläuft. Einmal entstehen aus intermediär gebildetem H_2O_2 durch weitere Reduktion OH-Radikale, die Aromaten mit Substituenten 1. Ordnung elektrophil fast ausschließlich in *ortho*- und *para*-Stellung angreifen³.

Für den zweiten Mechanismus, der zu einer mehr statistischen Verteilung der Isomeren führt, wird der Angriff eines carben-analogen O-Atoms („Oxen“) diskutiert^{2, 4}. Meistens sind beide Mechanismen gleichzeitig zu beobachten.

Bei der Autoxidation von $\text{Sn}(\text{II})$ -phosphat-Lösungen scheint die Hydroxylierung jedoch nur nach dem „Oxen-Mechanismus“ zu erfolgen, da die aus Acetanilid, Anisol, Phenetol, Toluol und Phenacetin entstehenden Phenole die für diesen Mechanismus charakteristische, rein statistische Verteilung zeigen (Tab. 1). Auch Aromaten mit Substituenten 2. Ordnung, die mit OH-Radikalen schlechter reagieren, werden in gleicher Weise umgesetzt (Tab. 2). Weiterhin findet man beim 2-Methylbutan, dessen primäre und sekundäre CH-Bindungen von OH-Radikalen nicht angegriffen werden, mit diesem System eine Verteilung der C_5 -Alkohole, wie sie für die Einschlebung von O-Atomen in CH-Bindungen zu erwarten ist (Tab. 3). Die Sonderstellung des Systems $\text{Sn}^{2+}/\text{HPO}_4^{2-}/\text{O}_2$ erklärt sich daraus, daß H_2O_2 als eines der Zwischenprodukte der Sauerstoffreduktion nicht wie in den übrigen Systemen zu OH-Radikalen, sondern sofort zu H_2O reduziert wird. Einzelheiten dieser Ergebnisse werden an anderer Stelle veröffentlicht.

* Aus der Dissertationsarbeit von E. AMADORI.

¹ S. UDENFRIEND, C. T. CLARK, J. AXELROD u. B. B. BRODIE, J. biol. Chemistry **208**, 731 [1954].

² HJ. STAUDINGER u. V. ULLRICH, Angew. Chem. **77**, 924 [1965].

System	Hydroxylierungsprodukte [%]	Acetanilid	Anisol	Toluol
$\text{Fe}^{2+}/\text{EDTA}/\text{Ascorbinsäure}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{N}_2$ = OH-Radikale	<i>ortho</i>	46,5 ⁵	66	59
	<i>meta</i>	2,5	0	10
	<i>para</i>	51,0	34	31
$\text{Sn}^{2+}/\text{HPO}_4^{2-}/\text{O}_2$ = „Oxen“ [O, OH ⁻]	<i>ortho</i>	34	36	46
	<i>meta</i>	44	47	37
	<i>para</i>	22	17	17

Tab. 1. Bestimmung der Isomerenverteilung. Acetanilid: HJ. STAUDINGER u. V. ULLRICH, Z. Naturforschg. **19 b**, 409 [1964]. Anisol: gaschromatographisch mit Perkin Elmer F 6, Säule: 5% Äthylenglycolsuccinat auf Chromosorb 60/80 mesh, 200 cm; Trägergas N_2 , 170 °C, FID (E. AMADORI, Diss., in Vorbereitung). Toluol: gaschromatographisch mit Perkin Elmer F 6, abgewandeltes Verfahren (Trägergas N_2 , FID) von W. SASSENBERG u. K. WRABETZ, Z. analyt. Chem. **184**, 423 [1961].

System	hydroxylierendes Teilchen	Relative Reaktivitäten Acetanilid/Benzoesäure
Trifluorperessigsäure $\text{Fe}^{2+}/\text{EDTA}/\text{Asc.}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{N}_2$ $\text{Sn}^{2+}/\text{HPO}_4^{2-}/\text{O}_2$	[OH ⁺]	55
	·OH	3,5
	[O, OH ⁻]	1,2

Tab. 2. Bestimmung der Hydroxybenzoesäuren: dünnschichtchromatographisch (V. ULLRICH, unveröff. Versuche). Asc. = Ascorbinsäure.

System	hydroxylierendes Teilchen	Reaktivitäten gegen 2-Methylbutan		
		CH	CH	CH
$\text{Fe}^{2+}/\text{EDTA}/\text{Asc.}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{N}_2$ $\text{Sn}^{2+}/\text{HPO}_4^{2-}/\text{O}_2$ $\text{N}_2\text{O} + h\nu$ (Gasphase)	·OH	—	—	1,0
	[O, OH ⁻]	1,2	1,0	2,8
	O(¹ S), O(¹ D)	1,1	1,0	1,0

Tab. 3. Bestimmung der Isopentanoole: gaschromatographisch, Verfahren von B. DREWS, H. SPECHT u. G. OFFER, Z. analyt. Chem. **189**, 325 [1962]. Asc. = Ascorbinsäure.

³ R. O. C. NORMAN u. J. R. LINDSAY SMITH, in: Oxidases and Related Redox Systems. Wiley, New York 1965, Bd. I, S. 131 ff.

⁴ G. A. HAMILTON, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3391 [1964].

⁵ HJ. STAUDINGER u. V. ULLRICH, Z. Naturforschg. **19 b**, 409 [1964].