

A. Oxydation in Methanol

Mangelnde Löslichkeit von Hydrazobenzol verhindert eine kinetische Verfolgung der Autoxydation in Äthanol/Wasser + Base durch Gasabsorptionsmessungen. Die Ergebnisse der Tab. 1 und Abbild. 1 zeigen, daß in Methanol/Natriummethylat das Hydrazobenzol-Monoanion oxydiert wird.

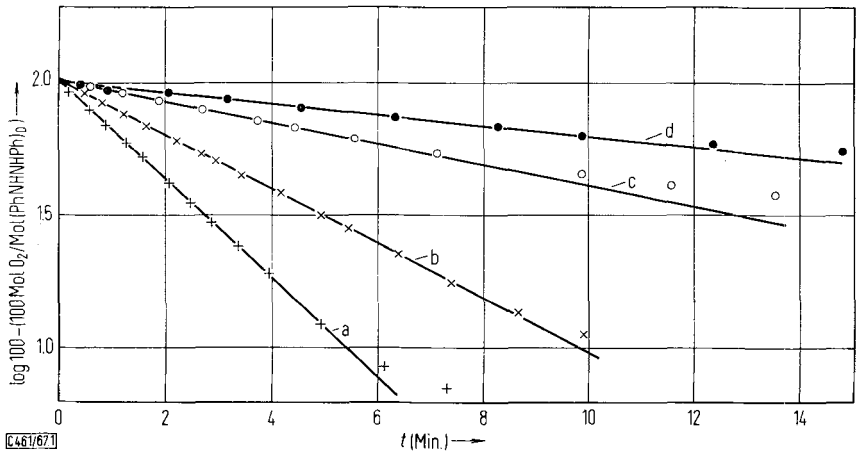
Tab. 1. Autoxydation von Hydrazobenzol ($c_0 = 0,0636$ Mol/l) in 15,0 ccm Methanol in Gegenwart von Natriummethylat bei $27 \pm 0,2^\circ$

Vers. Bez.	p_{gesamt} (Torr)	p_{O_2} (Torr)	$(c_{\text{NaOCH}_3})_0$ (Mol/l)	k_{\downarrow} (min^{-1})	$10^3 k_{\downarrow} / (c_{\text{NaOCH}_3})_0 p_{\text{O}_2}$ ($l/\text{min} \cdot \text{Mol} \cdot \text{Torr}$)	O ₂ -Aufnahme (%) (1:1-Stöchiometrie)	Azobenzol-Ausbeute %
a	751	617	0.634	0.42	1.1	93	100
b	751	617	0.317	0.23	1.2	93	98
a'	751	617	0.634	0.45 *)	1.15	93	101
c	739	127 **)	0.634	0.09 ***)	1.1	—	99
d	739	127 **)	0.317	0.05 ***)	1.2	—	98

*) Zur Schüttelapparatur vgl. Abbild. 22⁶⁾; der den Kolben tragende Hebel wurde bei diesem Versuch von 11 auf 16 cm verlängert.

**) Oxydation mit trockener methanol-gesätt. Luft.

***) Vgl. Abbild. 1.



Abbild. 1. Kinetik der Autoxydation von Hydrazobenzol in Methanol durch Messung der Sauerstoffabsorption. Der Reaktionsbeginn ist nicht sehr genau definiert (Einspritzvorgang). Daher streuen die Ordinatenmittelpunkte geringfügig. Vgl. Tab. 1 wegen Konzentrationsbedingungen und Zahlenwerten der Geschwindigkeitskonstanten

Die Funktionen a und b sind bis zu einem Umsatz von etwa 90% linear, entsprechend Reaktionsabläufen erster Ordnung. Die Sauerstoffaufnahme erreicht (unter Standardbedingungen auf $\pm 1\%$ reproduzierbar) 93% einer 1:1-Stöchiometrie, während die Azobenzol-Ausbeuten quantitativ sind. Der Grund für diese Diskrepanz

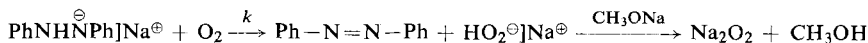
⁶⁾ G. A. Russell, E. G. Janzen, A. G. Bemis, E. J. Geels, A. J. Moye, S. Mak und E. T. Strom, „Oxidation of Hydrocarbons in Basic Solution“ in R. T. Gould, editor, „Advances in Chemistry Series“, No. 51, S. 112, American Chemical Society, Washington, D. C. 1965.

ist möglicherweise konkurrierende Oxydation von Hydrazobenzol durch Natriumperoxid³⁾ unter Bildung von Azobenzol und Natriumhydroxid. Jedoch ist der Effekt nicht bedeutend genug, um dies hier zu beweisen. Da Kontrolleexperimente *völlige Abwesenheit* von Lösungsmitteloxydation und basenfreier Hydrazobenzol-Autoxydation in 60 Min. anzeigen, und weil die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Schüttelgeschwindigkeit ist, können die gemessenen Daten nach pseudo-erster Ordnung ausgewertet werden. Die Basenkonzentration geht in den k_{ψ} -Wert mit der ersten Potenz ein; Konstanz der Sauerstoffkonzentration in Lösung ist erforderlich. Die Meßpunkte der Versuche c und d der Abbild. 1 (bei Luftoxydation) weichen mit zunehmendem Umsatz von der Geraden in Richtung auf kleiner werdende k_{ψ} -Werte ab, weil im geschlossenen System der Sauerstoffpartialdruck dauernd abnimmt.

Aus der Anfangssteigung dieser Geraden ergeben sich Geschwindigkeitskonstanten, die zusammen mit jenen aus a und b, unter Voraussetzung der Gültigkeit des Henry-Daltonschen Gesetzes, eine Abhängigkeit erster Ordnung in Bezug auf Sauerstoff anzeigen. Unter Nichtberücksichtigung eines Glieds für Peroxid-Ionen-Oxydation lautet die Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d[\text{PhNHNHPh}]}{dt} = k \cdot K_{\text{gl}} [\text{PhNHNHPh}] [\text{NaOCH}_3] K' p_{\text{O}_2} = k_{\psi} [\text{PhNHNHPh}]$$

Diese steht im Einklang mit folgendem Reaktionsablauf:



Die Kinetik erlaubt keine Entscheidung, ob das Monoanion im Ionenpaarverband oder als solvatisiertes Einzel-Ion reagiert. Als rasch solvolysierendes Zwischenprodukt kann ein Peroxid⁴⁾ des Typs



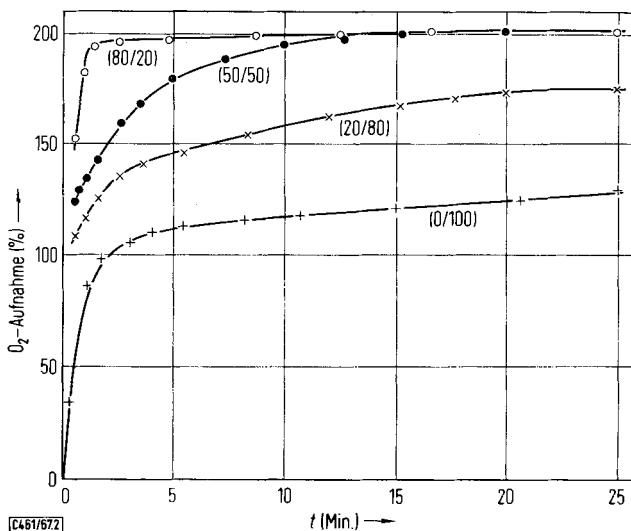
diskutiert werden. Abschnitt B wird zeigen, daß eine zweistufige Einelektronen-Oxydation hier weniger wahrscheinlich ist.

B. Oxydation in Dimethylsulfoxid/tert.-Butylalkohol

Die bisher diskutierten Ergebnisse stehen im Einklang mit denen von *Russell* und Mitarbb.⁵⁾ Einige dort nicht mitgeteilte Daten sind in Tab. 2 und Abbild. 2 zusammengefaßt. Hier ist eine kinetische Auswertung durch Gasabsorptionsmessung nicht möglich. Jedoch erlaubt die Stöchiometrie Rückschlüsse auf den Mechanismus, obwohl hier als Störung die Oxydation von Kaliumperoxid zum Hyperoxid hinzukommt. Diese Reaktion kann unter Verwendung von Natriumperoxid direkt gezeigt werden.

In tert.-Butylalkohol liegt wie in Methanol (Abschnitt A) eine 1:1-Stöchiometrie vor. Der langsamer aufgenommene überschüssige Sauerstoff findet sich als Kaliumhyperoxid wieder. In 80proz. Dimethylsulfoxid dagegen werden unmittelbar 2 Mol Sauerstoff pro Mol Hydrazobenzol aufgenommen unter direkter Bildung von Ka-

liumhyperoxid. Wird die Konzentration des Protonendonators tert.-Butylalkohol erhöht, so liegt die Sauerstoffaufnahme zwischen 100 und 200%. Auch die Basenkonzentration übt einen (vergleichsweise unbedeutenden) Einfluß aus.



Abbild. 2. Oxydation von Hydrazobenzol in Dimethylsulfoxid/tert.-Butylalkohol. (In Klammern Volumenverhältnis Dimethylsulfoxid/tert.-Butylalkohol)

Tab. 2. Autoxydation von Hydrazobenzol in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat bei $27 \pm 0.2^\circ$ und 740 Torr Gesamtdruck (Konz. in Mol/l)

Lösungs- mittel ^{a)}	ccm	$(c_{\text{PhNHNHPh}})_0$	$(c_{\text{Base}})_0$	$(c_{\text{PhN=NPh}})_0$	O ₂ -Aufnahme (%) ^{b)} nach		Ausb. (%) ^{b)} nach 30 Min.	
					2 Min.	30 Min.	Azo- benzol	Hyper- oxid
0/100	10	0.091	0.633	0	100	133	99	27
20/80	10	0.091	0.632	0	130	179	100	+
50/50	10	0.091	0.316	0	150	202	101	92
80/20	10	0.091	0.630	0	198	203	100	95
80/20	13	0.070	0.485	0.142	195	205	+	+
50/50	10	0.091	0.316	0.192	+	+	99 ^{c)}	124 ^{d)}
50/50	20	0.082	0.316	0.091	+	+	100 ^{e)}	+

^{a)} Volumverhältnis Dimethylsulfoxid/tert.-Butylalkohol.

^{b)} Diese Werte sind auf die Hydrazobenzol(+ Azobenzol)-Einwaage bezogen.

^{c)} Die Oxydation wurde nach 60 min. Stehenlassen der braunen Lösung unter Stickstoff vorgenommen.

^{d)} Dieser Wert wurde *nicht* nach der Methode von Seyb und Kleinberg⁷⁾, sondern durch Addition von 1 ccm Wasser gewonnen. Er ist daher infolge katalytischer Peroxidzerersetzung⁷⁾ geringfügig höher als der Theorie entspricht (1 Mol PhNHNHPh \cong 2 Mol KO₂).

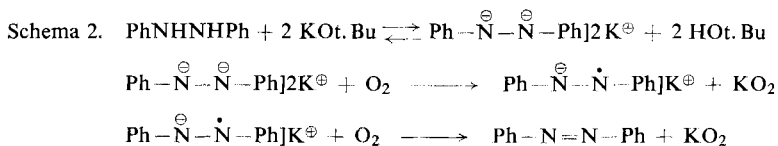
^{e)} Die Oxydation wurde nach 10tägigem Stehenlassen der braunen Lösung unter Stickstoff vorgenommen.

Bei den letzten drei Experimenten in Tab. 2 wurde Sauerstoff mit hoher Geschwindigkeit absorbiert. Dieses Ergebnis zeigt, daß das Hydrazobenzol-Radikalanion sehr leicht mit Sauerstoff reagiert.

⁷⁾ E. Seyb und J. Kleinberg, Analytic. Chem. **23**, 115 (1951).

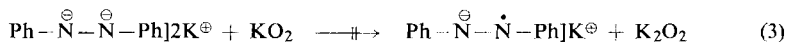
In allen Fällen (Tab. 2) ist die Azobenzol-Ausbeute quantitativ, und zwar bereits nach 2 min. Reaktion. Dies wurde in getrennten Ansätzen entsprechend dem ersten und vierten Versuch der Tab. 2 durch Ansäuern und Aufarbeiten nach 2 Minuten gezeigt (Azobenzol quantitativ, *kein* Benzidin nachweisbar).

Während die Oxydation in tert.-Butylalkohol offensichtlich nach Schema 1 abläuft, tritt in 80proz. Dimethylsulfoxid intermediär die braune Farbe des Radikal-anions^{8,9)} auf, dessen große Stabilität aus dem letzten Versuch der Tab. 2 hervorgeht. Solche Lösungen geben bei Sauerstoffunterschluß ein starkes ESR-Signal⁹⁾. Die Gleichgewichtskonstante der Komproportionierung in 80proz. Dimethylsulfoxid bei hohem Überschuß an Kalium-tert.-butylat beträgt 2.7⁹⁾. Dies zusammen mit der 1 : 2-Stöchiometrie steht im Einklang mit folgendem Mechanismus:



In Dimethylsulfoxid mit höherem tert.-Butylalkohol-Gehalt laufen vermutlich beide Mechanismen ab.

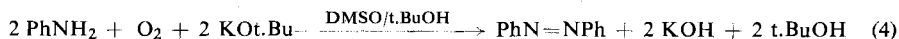
Die experimentellen Daten zeigen, daß das Hydroperoxid-Ion ($\text{O}_2^{\cdot\ominus}$) *nicht* nach Gleichung (2) oder (3) reagiert.



C. Bemerkungen zur Oxydation von Anilin und Benzhydrol in basischen Medien

Im Zusammenhang mit der Hydrazobenzol-Autoxydation ist die Stöchiometrie der Anilin-Oxydation interessant^{3,5,10)}. Unter Aufnahme von etwa 1 Mol Sauerstoff pro Mol Anilin entstehen 80–90% Azobenzol in 80proz. Dimethylsulfoxid mit überschüssigem Kalium-tert.-butylat (Gleichung 4).

Gleichung (4) gibt die formale Stöchiometrie der Anilin-Oxydation wieder.



Es wird angenommen, daß der experimentell gefundene Mehrverbrauch von etwa 1 Mol Sauerstoff auf verschiedenen Nebenreaktionen beruht. In jedem Fall schließt die gefundene Stöchiometrie Hydrazobenzol als ein Zwischenprodukt aus, weil in diesem Lösungsmittel Hydrazobenzol selbst schon 1 Mol Sauerstoff pro Mol umgesetztes Anilin zur Oxydation verbrauchen würde.

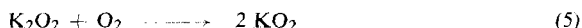
⁸⁾ G. Wittig, *Angew. Chem.* **53**, 241 (1940).

⁹⁾ E. T. Strom, G. A. Russell und R. Konaka, *J. chem. Physics* **42**, 2033 (1965); E. J. Geels, R. Konaka und G. A. Russell, *Chem. Commun.* **1**, 113 (1965).

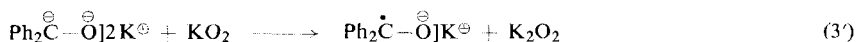
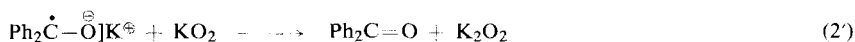
¹⁰⁾ G. A. Russell, E. G. Janzen, H.-D. Becker und F. J. Smentowski, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2652 (1962).

Der von *Horner*³⁾ untersuchte Reaktionsverlauf in Toluol ist davon jedoch *nicht* betroffen. Insbesondere spricht die Bildung von Dibenzo[*a,h*]phenazin bei der Oxydation von α - oder β -Naphthylamin in diesem Medium für die Ausbildung von Anilino-Radikalen, denen verschiedene Dimerisierungsmöglichkeiten offenstehen.

Kaliumhyperoxid (KO₂) ist im Gegensatz zu vielen Anionen, Dianionen und Radikalanionen wenig reaktiv. Sauerstoff gibt mit Nitrobenzol in Tetrahydrofuran ausschließlich Nitrobenzol-Radikalanion (C₆H₅NO₂[•]⊖]K[⊕]) und Kaliumhyperoxid¹¹⁾. In *keiner* Phase der Reaktion kann Kaliumperoxid gefunden werden. Das in der hier beschriebenen Arbeit gefundene Kaliumhyperoxid ist *kein* Produkt von Gleichung (5), obwohl diese Reaktion in den eingesetzten Lösungsmitteln langsam und quantitativ abläuft^{6, 12, 13)}.



Die Oxydation von Benzhydrol in basischen Lösungen führt zu Benzophenon und einem Gemisch aus KO₂ und K₂O₂^{6, 12-14)}. Die Gleichungen (2') und (3') dürften für den Reaktionsablauf *nicht* wichtig sein, da bei der Hydrazobenzol-Oxydation entsprechende Reaktionen *nicht* beobachtet werden können.



Diese Untersuchung wurde von Mitteln aus der *National Science Foundation* wirkungsvoll unterstützt. Unser weiterer Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Reisekostenbeihilfe für G. K.

Beschreibung der Versuche

Natriummethylat und Kalium-tert.-butylat stammten von der Matheson & Bell Company bzw. von der MSA Research Corporation. Die Gehaltsbestimmung der Basenlösungen erfolgte durch Titration. Bereits farbloses Hydrazobenzol wurde noch zweimal aus tert.-Butylalkohol unter Stickstoff umkristallisiert und hatte dann Schmp. 126°.

Oxydation in Methanol

Die in l. c.⁶⁾ beschriebene Apparatur wird dreimal evakuiert und mit trockenem Gas gefüllt. Nach Methanolsättigung wird in einem thermostatisierten Raum mit 265 Umdrehungen pro Min. geschüttelt. Lösungen werden mittels Präzisionsspritzen in 100-ccm-Schüttelkolben mit Einbuchtungen injiziert. Die Basenlösung wird vor Zugabe frisch bereiteter *Hydrazobenzol*-Lösung (4–5 ccm) mindestens 30 Min. geschüttelt. Methanoldampfdrucke sind nach l. c.¹⁵⁾ berechnet. Druckkonstanz wird durch Anheben eines quecksilbergefüllten Niveaufäßes erreicht. Korrekturen für osmotische Effekte bleiben unberücksichtigt. Gültigkeit des idealen Gasgesetzes wird angenommen.

11) G. A. Russell und A. G. Bemis, *Inorg. Chem.* **6**, 403 (1967).

12) G. A. Russell, A. G. Bemis, E. J. Geels, E. G. Janzen und A. J. Moye, *J. physic. Chem.*, im Druck.

13) A. Le Berre, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **252**, 1341 (1961); *Bull. Soc. chim. France* **1961**, 1198, 1543; A. Le Berre und P. Goasguen, ebenda **1962**, 1682.

14) A. Étienne und Y. Fellion, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **238**, 1429 (1954); A. Étienne und A. Le Berre, ebenda **252**, 1166 (1961).

15) Zahlenwerte und Funktionen (Landolt-Börnstein), 6. Aufl., Bd. II/2a, S. 109, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960.

Nach 30 Min. Reaktion wird mit konz. Salzsäure angesäuert, mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene *Azobenzol* mit Hilfe von Methylenchlorid in einem tarierten Kolben gesammelt. Kontrollexperimente zeigen einen konstanten Verlust von 20 mg Azobenzol unter standardisierten Aufarbeitungsbedingungen an⁵⁾. Alle Azobenzol-Ausbeuten sind entsprechend korrigiert. Der Schmp. des Produkts beträgt in jedem Fall 67–68°. In allen Experimenten wird Natriumperoxid gebildet, jedoch können *nie* Benzidin oder ähnliche Produkte durch Azokupplung mit β -Naphthol nachgewiesen werden (dies ist ein weiterer Test für die Reinheit des eingesetzten Hydrazobenzols).

Es wird *keine* Temperaturänderung des Reaktionsgemischs beobachtet. Die Geschwindigkeitskonstanten sind graphisch ermittelt (vgl. Abbild. 1) und stimmen sehr gut mit Werten überein, die nach der *Guggenheim*-Methode¹⁶⁾ (ohne Verwendung von Ausgangskonzentration oder Endvolumen) bestimmt werden.

Oxydationen in Dimethylsulfoxid/tert.-Butylalkohol

Nur der Gasraum in dem Doppelkammer-Schüttelkolben ist mit Lösungsmitteldampf gesättigt. Kontrollexperimente zeigen, daß hier keine Korrekturen für Lösungsmitteldampfdrucke notwendig sind. Analyse auf *Kaliumhyperoxid* erfolgt nach *Seyb* und *Kleinberg*⁷⁾ durch Addition von Diäthylphthalat und Eisessig bei 0°. Zur Bestimmung der Azobenzol-Ausbeute wird in getrennten Ansätzen wie oben verfahren.

¹⁶⁾ *E. A. Guggenheim*, Philos. Mag. **2**, 538 (1926).