

Lothar Dulog¹⁾ und Peter Klein

Darstellung und Zerfall von tertiären Hyponitriten

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

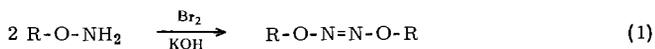
(Eingegangen am 12. Oktober 1970)

Dicumylhyponitrit (**1a**), substituierte Dicumylhyponitrite (**1b–1f**) (*p*-Br, *p*-Cl, *p*-CH₃, *m*-CH₃, *p*-CH₃O), Bis-[1.1-diphenyl-äthyl]-hyponitrit (**1h**) und Bis-[1.1-dimethyl-pentyl]-hyponitrit (**1g**) wurden dargestellt. Die tertiären Hyponitrite zerfallen bereits rasch bei 40° in Stickstoff und freie Alkoxyradikale, die dann zu den entsprechenden Alkoholen und Ketonen weiter reagieren. Die relativen Reaktivitäten von tert.-Butyloxy- und Cumyloxyradikalen hinsichtlich Wasserstoffabstraktion und β-Spaltung wurden für verschiedene Lösungsmittel bestimmt; Cumyloxyradikale neigen stärker zur β-Spaltung als tert.-Butyloxyradikale. Die freien Alkoxyradikale können Polymerisations- und Autoxydationsreaktionen initiieren und mit stabilen freien Radikalen abgefangen werden.

Synthesis and Decomposition of Tertiary Hyponitrites

Dicumylhyponitrite (**1a**), substituted dicumylhyponitrites (**1b–1f**) (*p*-Br, *p*-Cl, *p*-CH₃, *m*-CH₃, *p*-CH₃O), bis-(1.1-diphenylethyl)hyponitrite (**1h**) and bis-(1.1-dimethylpentyl)hyponitrite (**1g**) were synthesized. The tertiary hyponitrites decompose thermally already fast at 40°C into nitrogen and free tertiary alkoxy radicals which then react further to the corresponding alcohols and ketones. The relative reactivities of *tert*-butoxy and cumyloxy radicals in respect to hydrogenabstraction and β-scission were determined in various solvents; cumyloxy radicals tend much more to β-scission than the *tert*-butoxy radicals. The generated free alkoxy radicals are able to initiate polymerization and autoxidation reactions and can be trapped by stable radicals.

Hyponitrite (Ester der untersalpetrigen Säure) können neben Peroxiden und Hypochloriten zur Erzeugung von Oxyradikalen verwendet werden^{2–6)}, der Zerfall der Hyponitrite ist aber nur wenig untersucht worden. Die Hyponitrite der primären und sekundären Alkohole sind in guten Ausbeuten durch Dehydrierung der entsprechenden Alkoxyamine mit Brom oder Quecksilberoxid erhältlich⁷⁾.



1) Anschrift: Texaco Belgium N. V., European Research Center, Gent, Belgien.

2) W. A. Pryor, Free Radicals, S. 165, McGraw Hill, New York, London 1966.

3) J. R. Partington und C. C. Shah, J. chem. Soc. [London] **1932**, 2593.

4) J. Harris, J. Marshall und K. B. Garrett, Nature [London] **159**, 843 (1947).

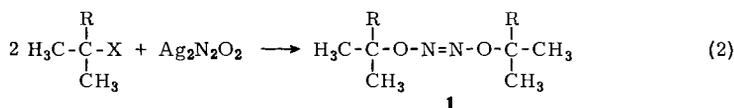
5) Imperial Chemical Industries Ltd. (Erf. J. Marshall, J. Harris und K. B. Garrett), Brit. Pat. 618 168, C. A. **43**, 5641b (1949).

6) M. N. Hughes, Quart. Rev. **22**, 1 (1968).

7) Imperial Chemical Industries Ltd. (Erf. L. Seed), Brit. Pat. 795824, C. A. **53**, 219f (1959).

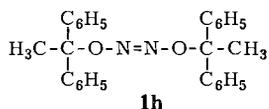
Hyponitrite mit tertiären Alkylresten lassen sich leichter durch Umsetzung der entsprechenden tertiären Halogenverbindungen mit Silberhyponitrit darstellen, da die tertiären Alkoxyamine schwer zugänglich sind. So wurde von anderer Seite Di-tert.-butylhyponitrit (**1i**) dargestellt⁸⁾.

Die Synthese von Dicumylhyponitrit (**1a**), von substituierten Dicumylhyponitriten (**1b–1f**) und Bis-[1.1-diphenyl-äthyl]-hyponitrit (**1h**) wird hier mitgeteilt; Bis-[1.1-dimethyl-pentyl]-hyponitrit (**1g**) konnte nicht rein erhalten werden.



	1a	1b	1c	1d
R	C ₆ H ₅	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	<i>m</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄
	1e	1f	1g	1i
R	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	<i>p</i> -H ₃ CO-C ₆ H ₄	C ₄ H ₉	CH ₃

X = Cl, Br, J



Zerfall

Bei der thermischen Zersetzung von Di-tert.-butylhyponitrit (**1i**) unter Sauerstoffausschluß in verschiedenen Lösungsmitteln entstehen neben Stickstoff Aceton sowie tert.-Butylalkohol und nur kleine Mengen Di-tert.-butylperoxid, s. Tab. 1. Die organischen Zerfallsprodukte wurden gaschromatographisch identifiziert und bestimmt.

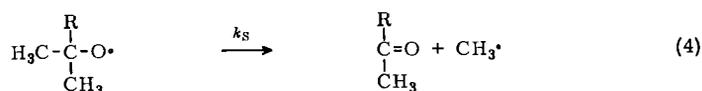
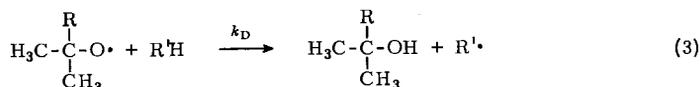
Bei der thermischen Zersetzung von Dicumylhyponitrit (**1a**) unter Sauerstoffausschluß sind neben Stickstoff Acetophenon und α -Hydroxy-cumol die Hauptreaktionsprodukte, die gaschromatographisch nachgewiesen und bestimmt wurden, s. Tab. 2. Dicumylperoxid konnte nur qualitativ (dünnschichtchromatographisch) unter den Reaktionsprodukten nachgewiesen werden.

Das Verhältnis von Alkohol zu Keton bei der Zersetzung von **1a** und **1i** hängt stark von der Art des verwendeten Lösungsmittels ab. Aus Lösungsmitteln mit reaktiven CH-Bindungen wie Cumol, Dimethylformamid und Isooctan abstrahieren die vermutlich auftretenden tertiären Alkoxyradikale bevorzugt Wasserstoff unter Bildung von Alkohol. Tertiäre Alkoxyradikale zeigen somit zwei charakteristische Reaktionen: Wasserstoffentzug (k_D) und β -Spaltung (k_S)²⁾ (Gl. (3) und (4)).

Die relative Reaktivität eines Alkoxyradikals ist gegeben durch

$$\frac{k_D}{k_S} = \frac{[\text{Alkohol}]}{[\text{Keton}]} \cdot \frac{1}{[\text{R}'\text{H}]}$$

⁸⁾ H. Kiefer und T. G. Traylor, Tetrahedron Letters [London] 1966, 6163.



Tab. 1. Zersetzung von Di-tert.-butylhyponitrit (**1i**) in organischen Lösungsmitteln bei 40°. Reaktionsprodukte nach 72 Stdn. Reaktionsdauer

Lösungs- mittel	1i Mol/l · 10 ²	tert.-Butyl- peroxid Mol/l · 10 ²	Aceton Mol/l · 10 ²	tert.-Butyl- alkohol Mol/l · 10 ²	tert.-Butyl- alkohol Aceton	$\frac{k_D}{k_S}$
Benzol	0.5	0.038	0.49	0.37	0.76	0.076
	0.5	0.037	0.47	0.38	0.81	
	0.5	0.036	0.47	0.39	0.83	
	0.5	0.034	0.48	0.39	0.81	
	0.5	0.040	0.46	0.38	0.84	
	1.0	0.086	0.88	0.78	0.89	
	1.0	0.069	0.83	0.73	0.87	
	1.0	0.072	0.98	0.86	0.88	
	1.0	0.073	0.99	0.86	0.88	
Chlorbenzol	5.86	0.487	6.55	4.72	0.72	0.076
	5.86	0.453	6.21	4.51	0.72	
	6.05	0.518	6.28	4.72	0.75	
Cumol	5.86	0.56	0.12	10.18	87.5	12.5
	4.52	0.45	0.09	8.05	89.5	
Dimethyl- formamid	6.12	0.52	Spur	11.3	—	—
	5.83	0.41	Spur	10.9	—	
Isooctan *)	12.5	1.25	0.25	22.25	89	15.1

*) Nach analytischen Daten von Kiefer und Traylor⁸⁾ für 45°.

Tab. 2. Zersetzung von Dicumylhyponitrit (**1a**) in organischen Lösungsmitteln bei 40°. Reaktionsprodukte nach 24 Stdn. Reaktionsdauer

Lösungs- mittel	1a Mol/l · 10 ²	Aceto- phenon Mol/l · 10 ²	α -Hydroxy- cumol Mol/l · 10 ²	Carbinol Acetophenon	$\frac{k_D}{k_S}$
Benzol	6.67	11.2	0.28	0.025	0.0023
	6.67	11.4	0.28	0.025	
	6.67	10.9	0.26	0.024	
	6.67	11.7	0.29	0.025	
Chlorbenzol	3.51	4.8	0.67	0.14	0.0135
	4.12	5.5	0.83	0.15	
Cumol	4.12	0.47	5.9	12.55	1.86
	4.24	0.42	5.8	13.81	
Dimethyl- formamid	4.43	0.23	6.4	27.8	2.1
	3.55	0.2	5.3	26.5	
Isooctan	4.46	1.7	4.6	2.7	0.45
	3.28	1.4	3.7	2.6	

Aus den Zahlenangaben der Tab. 1 und 2 ist zu ersehen, daß tert.-Butyloxyradikale viel weniger stark zu β -Spaltungen neigen als Cumyloxyradikale.

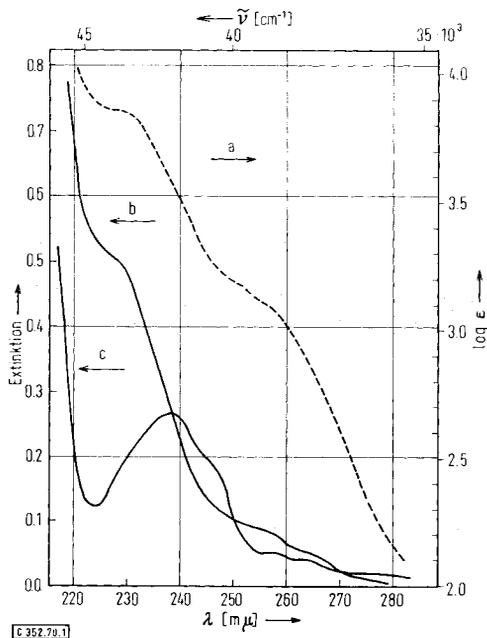
Die Bildung von freien Radikalen bei der thermischen Zersetzung von Hyponitriten wurde durch die Initiierung von Radikalkettenreaktionen nachgewiesen. **1a** und **1h** lösen bei 35° die Polymerisation von Acrylnitril, Vinylacetat und Styrol aus. Acrylnitril wird bereits beim Temperieren des Reaktionsansatzes durch 10^{-2} Mol/l **1a** bzw. 10^{-4} Mol/l **1h** polymerisiert, erkenntlich an der einsetzenden Trübung durch ausfallendes Polyacrylnitril. Bei Styrol und Vinylacetat mit etwa $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l **1a** bzw. **1b** bis **1f** können nach 20 Minuten Reaktionszeit Polymere ausgefällt werden.

Zersetzt man **1a** in Gegenwart von Sauerstoff in einem autoxydablen Substrat, so wird an Stelle einer Gasentwicklung durch den freiwerdenden Stickstoff eine Gasaufnahme durch den verbrauchten Sauerstoff bemerkt. Das relativ schwer oxydable n-Heptan nimmt bereits bei 40° bei Gegenwart von 10^{-2} Mol/l **1a** Sauerstoff auf, wobei Peroxide gebildet werden. Die Zugabe eines Inhibitors (Di-tert.-butyl-*p*-kresol) vermindert die Sauerstoffaufnahme merklich, s. Tab. 3 im Versuchsteil.

Ein weiterer Beweis für die Bildung freier Radikale bei der Thermolyse der Hyponitrite ist die Entfärbung von Diphenylpikrylhydrazyl-Lösungen.

Spektren

Sowohl das Elektronenspektrum (s. Abbild) als auch das IR-Spektrum von **1a** ändern sich deutlich bei der Thermolyse. Die Absorption um 225 m μ verschwindet bei der Zersetzung, ist also der Hyponitrit-Struktur zuzuordnen, sie ist aber durch die Absorption der Phenylgruppe teilweise überdeckt.



Elektronenspektrum von **1a** in n-Heptan. Kurve a für $\log \epsilon$ (---), Kurve b (—) für Extinktion einer Lösung $6.8 \cdot 10^{-5}$ Mol/l mit Schichtdicke 1 cm, Kurve c (—) für dieselbe Lösung nach 1 stdg. Erhitzen auf 80°

Im IR-Spektrum von **1a** verschwindet die intensive Bande bei 10.1μ beim Erwärmen; diese Bande wurde der antisymmetrischen N–O-Streckschwingung zugeordnet⁸⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe; P. K. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Stipendium.

Beschreibung der Versuche

Silberhyponitrit: Nach *Abel* und *Proisl*⁹⁾ wurde durch Reduktion von *Natriumnitrit* mit elektrolytisch erzeugtem *Natriumamalgam* Natriumhyponitrit dargestellt und nach Entfernen von Hydroxylamin und Neutralisation mit $2n$ HNO₃ durch Zufügen von *Silbernitratlösung* das *Silberhyponitrit*¹⁰⁾ ausgefällt.

Dicumylhyponitrit (1a), *substituierte Dicumylhyponitrite (1b bis 1f)* und *Bis-[1.1-diphenyl-äthyl]-hyponitrit (1h)*: 0.01 bis 0.08 Mol *Dimethylphenylcarbinol* (oder die den Substituenten von **1** entsprechend *substituierten Carbinole* bzw. bei **1f** *p-Methoxy- α -methyl-styrol*) wurden in 20 ccm Methylenchlorid gelöst und auf Eis/Kochsalz-Temp. abgekühlt. Sodann wurde eine Stde. *Chlorwasserstoff* eingeleitet, das gebildete Wasser abpipettiert oder abdekantiert, die Lösung mit Calciumchlorid getrocknet und dann das Lösungsmittel bei Raumtemp. i. Vak. entfernt. Ohne weitere Reinigung wurde das *Chlorid* in 10 ccm Methylenchlorid gelöst, auf 0° abgekühlt und unter starkem Rühren in etwa einer halben Stde. etwa 10% mehr als die berechnete Menge (bezogen auf Carbinol) von trockenem, fein pulverisiertem *Silberhyponitrit* portionsweise zugegeben. Bei jeder Zugabe war ein leichter Temperaturanstieg festzustellen. Nach einer weiteren halben Stde. wurde das gebildete Silberchlorid abfiltriert und mit Methylenchlorid gut ausgewaschen. Das Filtrat wurde bei Raumtemp. i. Vak. eingeeengt und der meist schmierige Rückstand dreimal aus wenig Methanol oder n-Pentan bei Trockeneis/Methanol-Temp. umkristallisiert. Die Ausbeuten (s. u.) sind auf eingesetztes Silberhyponitrit bezogen.

Dicumylhyponitrit (1a): 13.6 g (100 mMol) *α -Hydroxy-cumol* und 15.2 g (55 mMol) *Silberhyponitrit* geben 3.5 g **1a** (23%), Zers.-P. 76°.

C₁₈H₂₂N₂O₂ (298.4) Ber. C 72.45 H 7.43 N 9.39 Gef. C 72.62 H 7.46 N 9.50

Bis-[p-chlor-cumyl]-hyponitrit (1b): 3.4 g (20 mMol) *p-Chlor- α -hydroxy-cumol* und 3.0 g (11 mMol) *Silberhyponitrit* geben 1.4 g **1b** (38%), Zers.-P. 74°.

C₁₈H₂₀Cl₂N₂O₂ (367.3) Ber. C 58.86 H 5.49 N 7.63 Gef. C 58.95 H 5.47 N 7.26

Bis-[p-brom-cumyl]-hyponitrit (1c): 4.3 g (20 mMol) *p-Brom- α -hydroxy-cumol* und 3.0 g (11 mMol) *Silberhyponitrit* geben 0.7 g **1c** (15%), Zers.-P. 90°.

C₁₈H₂₀Br₂N₂O₂ (456.2) Ber. C 47.39 H 4.42 N 6.14 Gef. C 47.38 H 4.42 N 6.24

Bis-[m-methyl-cumyl]-hyponitrit (1d): 3.0 g (20 mMol) *α -Hydroxy-m-methyl-cumol* und 3.0 g (11 mMol) *Silberhyponitrit* geben 1.0 g **1d** (30%), flüssig.

C₂₀H₂₆N₂O₂ (326.4) Ber. C 73.59 H 8.03 N 8.58 Gef. C 73.65 H 8.24 N 8.65

Bis-[p-methyl-cumyl]-hyponitrit (1e): 3.0 g (20 mMol) *α -Hydroxy-p-methyl-cumol* und 3.0 g (11 mMol) *Silberhyponitrit* geben 1.4 g **1e** (43%), Zers.-P. 76°.

C₂₀H₂₆N₂O₂ (326.4) Ber. C 73.59 H 8.03 N 8.58 Gef. C 73.40 H 7.93 N 9.0

⁹⁾ E. *Abel* und J. *Proisl*, Mh. Chem. **72B**, 1 (1939).

¹⁰⁾ S. a. G. *Brauer*, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, S. 375, F. Enke Verlag, Stuttgart 1954.

Bis-[p-methoxy-cumyl]-hyponitrit (1f): 3.0 g (20 mMol) *p*-Methoxy- α -methyl-styrol und 3.0 g (11 mMol) Silberhyponitrit geben 0.5 g **1f** (14%), Zers.-P. 82°.

$C_{20}H_{26}N_2O_4$ (358.4) Ber. C 67.02 H 7.31 N 7.82 Gef. C 67.30 H 7.36 N 7.8

Bis-[1.1-diphenyl-äthyl]-hyponitrit (1h): 4.0 g (20 mMol) Methyl-diphenylcarbinol und 3.0 g (11 mMol) Silberhyponitrit geben 0.5 g **1h** (12%), Zers.-P. 83°.

$C_{28}H_{26}N_2O_2$ (422.5) Ber. C 79.59 H 6.20 N 6.63 Gef. C 79.60 H 6.25 N 7.26

Bis-[1.1-dimethyl-pentyl]-hyponitrit (1g): 5.0 g (28 mMol) *l*-Brom-1.1-dimethyl-pentan wurden ohne Lösungsmittel bei 0° mit 1.0 g (3.6 mMol) Silberhyponitrit versetzt und wie bei **1a**–**1f** aufgearbeitet: 0.5 g nicht kristallines Produkt, das weder chromatographisch noch durch Umfällen gereinigt werden konnte.

Die quantitative Bestimmung des entwickelten Stickstoffs beim Erhitzen ergab einen Hyponitritgehalt von 80%, entspr. 43% Ausb., bez. auf Silberhyponitrit.

Di-tert.-butylhyponitrit (1i) wurde nach einer modifizierten Vorschrift von Kiefer und Taylor⁸⁾ dargestellt. 2 ccm (17.5 mMol) *tert.*-Butylbromid und 4 ccm *n*-Pentan wurden bei 0° innerhalb einer halben Stde. portionsweise mit 1.0 g (36 mMol) Silberhyponitrit versetzt und gaben 0.35 g (2 mMol) **1i** (56%).

Bei Ansätzen von 5 ccm *tert.*-Butylbromid und 2.5 g Silberhyponitrit kann bei gleicher Ausbeute ohne Pentan-Zusatz gearbeitet werden.

Thermische Zersetzung

Die thermische Zersetzung erfolgte in gut entgasten Lösungen in Ampullen. Die Lösungen von **1a** und **1i** in den verschiedenen Lösungsmitteln wurden durch Einfrieren und Evakuieren von Sauerstoff befreit. Die Lösungen konnten direkt zur gaschromatographischen Bestimmung der Reaktionsprodukte verwendet werden.

Bestimmung der Reaktionsprodukte

Es wurde ein Gaschromatograph, Modell 1200, der Firma Varian-Aerograph, Darmstadt, mit einem Flammenionisationsdetektor, einer Strömungsteilung 1:10 und Säulen von 1/4 Zoll Durchmesser verwendet.

Zur Trennung von Aceton, Di-*tert.*-butylperoxid und *tert.*-Butylalkohol diente eine 5 m lange Säule mit 20% Carbowax 20 M auf Chromosorb; Trägergas Stickstoff bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 ccm/Min. Die gemessenen Retentionszeiten bei 20° Säulentemperatur waren: *Di-tert.-butylperoxid* 1.8 Min., *Aceton* 2.3 Min., *tert.-Butylalkohol* 3.2 Min. Zur Bestimmung von Acetophenon und α -Hydroxy-cumol diente eine 1.5 m lange 1/4-Zoll-Säule mit 5% SE-30 auf Chromosorb (Strömungsgeschwindigkeit 110 ccm N₂/Min.); Injektortemp. 80°, Säulentemp. 90°. Die Retentionszeiten waren: *Acetophenon* 17.8 Min., *α -Hydroxy-cumol* 20.6 Min.

Die *Polymerisationsversuche* wurden in Anlehnung an bekannte Vorschriften durchgeführt¹¹⁾; die Hyponitrite **1a**, **1c**, **1e**, **1f** und **1h** wurden geprüft mit Acrylnitril, Vinylacetat und Styrol als Monomeren.

Die Versuche zur Messung des entwickelten Stickstoffs bei **1g** und die Autoxydationsversuche wurden in einem Warburg-Apparat der Firma B. Braun, Melsungen, durchgeführt.

11) D. Braun, H. Cherdron und W. Kern, Praktikum der Makromolekularen Chemie, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1966.

Tab. 3. Oxydation von n-Heptan, initiiert durch $1.12 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Dicumylhyponitrit (**1a**) bei 40° unter Luft. Die Sauerstoffaufnahme ist um den Betrag des entwickelten Stickstoffs korrigiert^{c)}

Zeit (Min.)	Sauerstoffaufnahme Mol O ₂ /l · 10 ²	
	a)	b)
15	0.16	0.03
30	0.30	0.07
45	0.42	0.10
60	0.52	0.13
75	0.63	0.15
90	0.70	0.17
105	0.78	0.19
120	0.85	0.22
150	0.97	0.25
180	1.07	0.28
210	1.14	0.31
240	1.20	0.34
270	1.26	0.36
300	1.30	0.38

a) Ohne Inhibitor.

b) Mit $2.36 \cdot 10^{-2}$ Mol/l 2,6-Di-tert.-butyl-*p*-kresol.

c) Zerfallskonstante von **1a** bei 40° : $6.9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Die *Elektronenspektren* wurden mit dem Cary 14 Recording Spectralphotometer der Appl. Physics Corp., Monrovia, Calif., die *IR-Spektren* mit dem Perkin-Elmer, Spektralphotometer, Infracord 137, aufgenommen.

[352/70]