

Lothar Dulog¹⁾ und Peter Klein

Kinetik und Radikalausbeute beim Zerfall tertiärer Hyponitrite

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

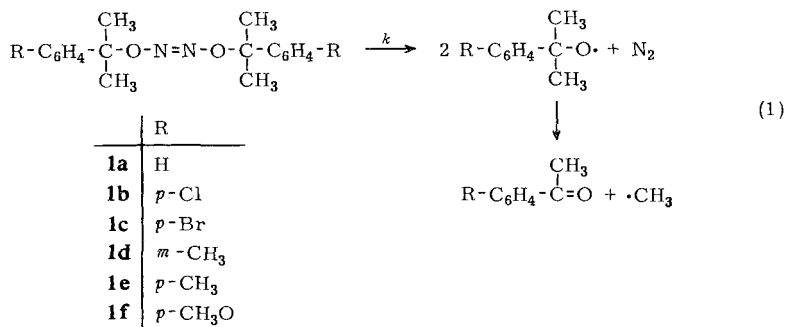
(Eingegangen am 12. Oktober 1970)

Der thermische Zerfall von Dicumylhyponitrit (**1a**) ist eine Reaktion erster Ordnung mit einer Aktivierungsenthalpie von 27.3 kcal/Mol und einer Aktivierungsentropie von 8.5 cal/Mol·Grad in Isooctan. Die Radikalausbeute für **1a** beträgt 84%, für Di-tert.-butylhyponitrit 92%. Die Zerfallskonstanten substituierter Dicumylhyponitrite gehorchen bei Verwendung der σ^+ -Werte der *Hammett*-Beziehung mit $\rho = +0.34$.

Kinetic and Radical Efficiency for the Decomposition of Tertiary Hyponitrites

The thermal decomposition of dicumylhyponitrite (**1a**) is a first order reaction with an activation enthalpy of 27.3 kcal/mole and an activation entropy of 8.5 e. u. in isooctane. The efficiency of radical formation is 84% for **1a** but 92% for di-tert-butylhyponitrite. The rate constants for the decomposition of substituted dicumylhyponitrites follow the *Hammett* equation with $\rho = +0.34$ by applying σ^+ values.

Der Zerfall des früher beschriebenen Dicumylhyponitrits²⁾ (**1a**) und der substituierten Dicumylhyponitrite²⁾ (**1b–1f**) wurde quantitativ untersucht. Bei der Zersetzung entstehen Cumyloxy-Radikale und Stickstoff²⁾ (s. Gl. 1). Die Zerfallskonstanten der Hyponitrite wurden durch Messen des entwickelten Stickstoffs in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer ermittelt. Den Reaktionsansätzen wurde 2,6-Di-tert.-butyl-*p*-kresol als Radikalfänger zugesetzt, um die β -Spaltung der Cumyloxy-Radikale in Acetophenon und Methyl-Radikale nach Möglichkeit klein zu halten, und um so die Bildung von Methan bzw. Äthan aus den Methyl-Radikalen und damit eine Verfälschung der entwickelten Gasmenge zu vermeiden.



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

²⁾ L. Dulog und P. Klein, Chem. Ber. 104, 895 (1971), vorstehend.

Der Logarithmus der Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung ist linear von der Reaktionszeit abhängig (Abbild. 1). Kurve 5 der Abbild. 1 hat eine etwas größere Steigung, da ohne Inhibitorzusatz die Methan- bzw. Äthanbildung nicht unterdrückt wurde. Alle untersuchten Hyponitrite verhielten sich analog wie **1a**, zerfallen also nach der ersten Ordnung, s. Gl. (2).

$$\log v = \log k c_0 - 0.43 k t \quad (2)$$

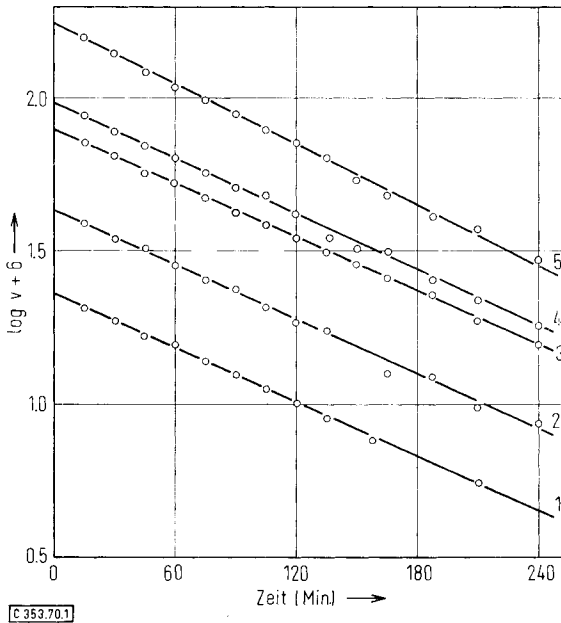
mit $v = \frac{d[\text{N}_2]}{dt}$, Stickstoff-Bildungsgeschwindigkeit

c_0 = Anfangskonzentration an Hyponitrit

k = Zerfallskonstante

t = Reaktionszeit

Die Steigungen der Geraden in Abbild. 1 entsprechen den Zerfallskonstanten ($0.43 \cdot k$).



[C.363.70.1]

Abbild. 1. Thermische Zersetzung von **1a** in Isooctan bei 40° unter Stickstoff in Gegenwart von 2.6-Di-tert.-butyl-*p*-kresol (DBK). Logarithmus der Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung (v) als Funktion der Zeit.

Kurve 1: **1a** = $0.348 \cdot 10^{-2}$ Mol/l; DBK = 0.150 Mol/l

Kurve 2: **1a** = $0.630 \cdot 10^{-2}$ Mol/l; DBK = 0.118 Mol/l

Kurve 3: **1a** = $1.18 \cdot 10^{-2}$ Mol/l; DBK = 0.145 Mol/l

Kurve 4: **1a** = $1.41 \cdot 10^{-2}$ Mol/l; DBK = 0.107 Mol/l

Kurve 5: **1a** = $1.45 \cdot 10^{-2}$ Mol/l; DBK = 0

In Tab. 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von **1a** für verschiedene Lösungsmittel und Temperaturen zusammengefaßt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstanten in Isooctan ergibt sich die Aktivierungsenthalpie (ΔH^\ddagger) der thermischen Zersetzung von **1a** zu 27.3 kcal/Mol und die Aktivierungsentropie (ΔS^\ddagger) zu 8.5 cal/Mol·Grad. Für Di-tert.-butylhypo-

nitrit geben Kiefer und Traylor³⁾ Aktivierungsparameter von $\Delta H^\ddagger = 27.9$ kcal/Mol und $\Delta S^\ddagger = 8.2$ cal/Mol·Grad an, die denen von **1a** sehr ähnlich sind. Die Aktivierungsparameter beider Hyponitrite liegen damit in dem Bereich der Azonitrile⁴⁾ und des Azocumols⁵⁾.

Tab. 1. Thermische Zersetzung von Dicumylhyponitrit (**1a**) in Gegenwart von 2,6-Di-tert.-butyl-*p*-kresol (DBK) unter Stickstoff. Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstanten (*k*)

Lösungsmittel	Temp.	1a Mol/l · 10 ²	DBK Mol/l	10 ² <i>k</i> min ⁻¹
Benzol	40°	0.73	0.14	0.55
Cumol	40°	0.92	0.10	0.61
Chlorbenzol	40°	0.82	0.10	0.56
Isopropylalkohol	40°	1.22	0.13 ^{a)}	0.62
n-Heptan	40°	1.69	0.11	0.68
Isooctan	35°	0.74	0.12	0.35
Isooctan	40°	0.63	0.12	0.69
Isooctan	45°	0.98	0.14	1.38
Isooctan	50°	0.62	0.15	2.72

a) Hydrochinon statt DBK.

Die Zerfallskonstanten der substituierten Dicumylhyponitrite sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Tab. 2. Zerfallskonstanten (*k*) substituiertes Dicumylhyponitrite (**1**) in Isooctan bei 40° unter Stickstoff in Gegenwart von 2,6-Di-tert.-butyl-*p*-kresol (DBK)

Hyponitrit	Mol/l · 10 ²	DBK Mol/l	10 ² <i>k</i> min ⁻¹
1a	0.63	0.12	0.69
1b	0.78	0.20	0.77
1c	0.82	0.27	0.77
1d	0.92	0.13	0.73
1e	1.16	0.17	0.59
1f	1.36	0.12	0.40

Die Auswertung der Zerfallskonstanten nach der Hammett-Beziehung ergibt mit befriedigender Genauigkeit eine Gerade, wenn die σ^+ -Werte von Brown und Okamoto⁶⁾ verwendet werden. Die Reaktionskonstante hat einen Wert von +0.34, s. Abbild. 2.

Substituenten in den Benzolkernen von **1** können mit ihren mesomeren und induktiven Effekten nicht direkt auf den Reaktionsort, die O—N-Bindungen, einwirken, sondern nur durch Induktion über das tertiäre C-Atom und das daran gebundene O-Atom ihren Einfluß weiterleiten. Eine Erhöhung der Elektronendichte stabilisiert die Hyponitrit-Bindung; ein ähnlicher Effekt wird auch von substituierten Dibenzyl-

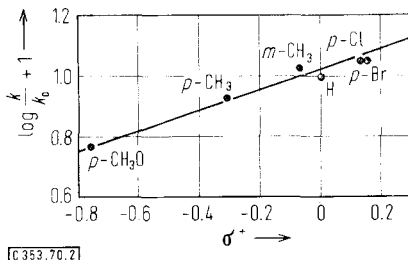
³⁾ H. Kiefer und T. G. Traylor, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 6163.

⁴⁾ A. F. Moroni, Makromolekulare Chem. **105**, 43 (1967).

⁵⁾ J. R. Shelton, C. K. Liang und P. Kovacic, J. Amer. chem. Soc. **90**, 354 (1969).

⁶⁾ H. C. Brown und G. Okamoto, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1913 (1957).

hyponitriten berichtet⁷⁾. Damit ist der Substituenteneinfluß bei Hyponitriten demjenigen der Peroxide entgegengerichtet, denn bei Peroxiden erfolgt der homolytische Zerfall umso leichter, je stärker negative Ladungen an den peroxidischen Sauerstoffatomen induziert werden⁸⁻¹⁰⁾. Beim Zerfall *p*-substituierter Azocumole überwiegen dagegen die Resonanzeffekte der Substituenten die induktiven Effekte bei weitem⁵⁾.



Abbild. 2. Thermische Zersetzung von substituierten Dicumylhyponitriten (**1b–1f**) in Isooctan bei 40° unter Stickstoff in Gegenwart von 2,6-Di-tert.-butyl-*p*-kresol. Prüfung der Hammett-Beziehung. Logarithmus des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten (k/k_0) als Funktion der Substituentenkonstanten (σ^+)

Neben den Substituenten in den Benzolkernen von **1** haben die Substituenten an den tertiären C-Atomen einen starken Einfluß auf die Zerfallsneigung. In Tab. 3 sind Zerfallskonstanten verschiedener Hyponitrite zusammengestellt.

Tab. 3. Zerfallskonstanten (k) tertiärer Hyponitrite und von Dibenzylhyponitrit unter Stickstoff in Gegenwart von Radikalfängern in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen

org. Rest	Hyponitrit Mol/l · 10 ²	Temp.	Lösungsmittel	DBK ^{a)} Mol/l	10 ² k min ⁻¹
Benzyl ^{b)}	5.00	40°	Nitrobenzol	0.8 ^{c)}	0.71
Cumyl	1.09	40°	Chlorbenzol	0.05	0.55
Cumyl	0.40	40°	Chlorbenzol	0.09	0.55
1.1-Diphenyl-äthyl	0.69	40°	Chlorbenzol	0.23	3.10
1.1-Diphenyl-äthyl	0.55	40°	Chlorbenzol	0.22	3.08
1.1-Diphenyl-äthyl	1.02	35°	Chlorbenzol	0.23	1.61
tert.-Butyl	3.78	40°	Benzol	0.25	0.06
tert.-Butyl	2.90	45°	Benzol	0.21	0.13
tert.-Butyl	2.92	50°	Benzol	0.22	0.32
tert.-Butyl	3.21	40°	Chlorbenzol	0.33	0.064
tert.-Butyl	0.01	40°	Isooctan	—	0.08 ^{d)}
tert.-Butyl	0.01	50°	Isooctan	—	0.33 ^{d)}
1.1-Dimethyl-pentyl	—	50°	Isooctan	0.46	0.57
Triphenylmethyl ^{e)}	bei 25° erfolgt innerhalb 24 Stdn. vollständige Zersetzung				

a) 2,6-Di-tert.-butyl-*p*-kresol.

b) Berechnet nach Angaben von *de Sousa*¹¹⁾.

c) *p*-Chinon als Inhibitor statt DBK.

d) Berechnet nach Angaben von *Kiefer* und *Traylor*³⁾.

e) Nach Angaben von *Spielman*¹²⁾.

⁷⁾ *J. B. de Sousa*, *Nature* [London] **199**, 64 (1963).

⁸⁾ *C. R. Swain*, *W. H. Stockmayer* und *J. T. Clarke*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 5426 (1950).

⁹⁾ *A. T. Blomquist* und *J. F. Bernstein*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5546 (1951).

¹⁰⁾ *P. D. Bartlett* und *C. Richardt*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 1756 (1960).

¹¹⁾ *S. K. Ho* und *J. B. de Sousa*, *J. chem. Soc.* [London] **1961**, 1788.

¹²⁾ *M. A. Spielman*, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 1117 (1935).

Entsprechend dem $-I$ -Effekt der Phenylreste nimmt die Zerfallsneigung der Hyponitrite zu, wenn Methylgruppen mit ihrem $+I$ -Effekt zunehmend durch Phenylgruppen ersetzt werden. Ordnet man die Hyponitrite der Tab. 3 nach ihrer Stabilität, so erhält man die erwartete Reihe organischer Gruppen:

aliphatische tert. Reste > Cumyl > Benzyl > 1.1-Diphenyl-äthyl > Triphenylmethyl.

Radikalausbeute

Die Radikalausbeute beim Zerfall von Hyponitriten wurde auf zwei Wegen ermittelt: durch quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte bei der Zersetzung in Gegenwart von Hydrochinon sowie durch Abfangen der kurzlebigen Radikale mit einem stabilen Radikal, dem Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH).

Bei der Zersetzung der Hyponitrite in Gegenwart von Hydrochinon mußten Benzol bzw. Toluol als Lösungsmittel ausscheiden, da Hydrochinon darin nur wenig löslich ist; es wurde Essigester verwendet. Die Ergebnisse der Zersetzung von Di-tert.-butylhyponitrit und **1a** sind in Tab. 4 und 5 wiedergegeben.

Tab. 4. Zersetzung von Di-tert.-butylhyponitrit (TBHN) in Essigester (1 ccm) in Gegenwart von Hydrochinon bei 40°; Reaktionszeit 72 Std.

TBHN Mol · 10 ⁴	Hydrochinon Mol · 10 ⁴	<i>p</i> -Chinon ^{a)} %	t-BPO ^{b)} %
0.66	9.10	90.8	8.7
0.66	9.10	91.7	9.0
0.66	9.10	91.7	8.9
0.66	9.10	91.7	9.0
0.69	9.20	89.2	8.7
0.69	9.10	90.6	9.0
0.69	9.00	89.4	9.2
0.69	6.50	87.7	8.6
0.13	9.40	91.7	—
0.13	9.00	91.7	—
0.13	9.40	91.7	—
		91.6	8.9

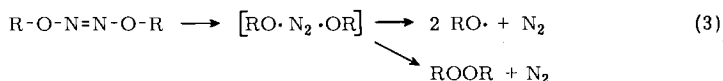
a) Bezogen auf eingesetztes TBHN.

b) t-BPO, Di-tert.-butylperoxid, bez. auf eingesetztes TBHN.

Tab. 5. Zersetzung von Dicumylhyponitrit (**1a**) in Essigester (1 ccm) in Gegenwart von Hydrochinon bei 40°. Reaktionszeit 24 Std.

1a Mol · 10 ⁴	Hydrochinon Mol · 10 ⁴	<i>p</i> -Chinon %	α -Hydroxy-cumol %
0.48	7.50	84.5	85.4
0.48	7.50	82.5	79.6
0.48	7.50	85.4	87.5
0.48	7.50	86.0	80.6
0.67	9.00	85.0	82.5
0.67	13.10	85.0	84.9
0.67	9.70	85.0	85.4
		84.8	84.3

Bei der Zersetzung der Hyponitrite unter Stickstoff wird Hydrochinon in Chinon übergeführt. Ein Nebenprodukt bei der Zersetzung von Di-tert.-butylhyponitrit ist Di-tert.-butylperoxid, das zu etwa 9% gebildet wird, während das analoge Zersetzungsprodukt von **1a**, das Dicumylperoxid, nur qualitativ nachgewiesen werden konnte, da es sich bei der Gaschromatographie veränderte. Das Hydrierungsprodukt der tert.-Butyloxyradikale, der tert.-Butylalkohol konnte nicht quantitativ bestimmt werden, während bei **1a** das gebildete α -Hydroxy-cumol sehr genau dem gebildeten Chinon entspricht. Nach diesen sich ergänzenden Ergebnissen stellt sich die Reaktion wie folgt dar, s. Gl. (3):



Die Hyponitrite zerfallen in Alkoxyradikale und Stickstoff. Vermutlich in einer Käfigreaktion entsteht Dialkylperoxid, während die freien Alkoxyradikale Hydrochinon zu Chinon dehydrieren und tertiären Alkohol bilden.

Nach den Angaben der Tab. 4 und 5 bilden sich beim Zerfall von Di-tert.-butylhyponitrit rund 92% freie Radikale, bei **1a** rund 84%; die Radikalausbeute (e) ist also 0.92 bzw. 0.84.

Aus dem Verbrauch des stabilen Radikals DPPH ergibt sich unmittelbar die Bildungsgeschwindigkeit freier Radikale beim Zerfall von **1a**. Der Logarithmus der Verbrauchsgeschwindigkeit von DPPH bei 40° in Benzol durch **1a** ist eine lineare Funktion der Zeit. Eine graphische Auswertung ergibt eine Geschwindigkeitskonstante der Radikalbildung (k_{rb}) von $0.91 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Mit dem Wert der Tab. 1 für die Zerfallskonstante ($k = 0.55 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) ergibt sich die Radikalausbeute zu $e = k_{rb}/2k = 0.83$ (die Zerfallskonstante (k) muß verdoppelt werden, da aus jedem zersetzten Molekül 2 Bruchstücke entstehen). Die Werte für die Radikalausbeute nach beiden Methoden stimmen gut überein, obwohl zwei verschiedene Lösungsmittel verwendet wurden. Die Radikalausbeute zeigt nur dann eine Abhängigkeit vom Lösungsmittel, wenn sich die Viskositäten der Lösungsmittel sehr stark unterscheiden¹³⁾.

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

Beschreibung der Versuche

Die verwendeten *Hyponitrite* wurden nach der früher angegebenen Methode hergestellt²⁾.

Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) wurde nach *Goldschmidt* und *Renn*¹⁴⁾ dargestellt und der erhaltene Chloroformkomplex durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (2:1) in den Benzolkomplex^{15,16)} vom Schmp. 137° übergeführt. Die DPPH-Verbrauchsmessungen wurden mit dem Zeiss-Spektralphotometer M4QII durchgeführt.

Die *Stickstoffentwicklung bei der thermischen Zersetzung* der Hyponitrite wurde mit Hilfe der manometrischen Technik in einer Warburg-Apparatur der Firma B. Braun, Melsungen, durchgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden stets mit nachgereinigtem Stickstoff gespült.

¹³⁾ R. Hiatt und T. G. Traylor, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3698 (1965).

¹⁴⁾ S. Goldschmidt und K. Renn, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 628 (1922).

¹⁵⁾ R. H. Poirier, E. J. Kahler und F. Bennington, J. org. Chemistry **17**, 1437 (1952).

¹⁶⁾ J. A. Lyons und W. F. Watson, J. Polymer Sci. **18**, 141 (1955).

Die Zersetzung der Hyponitrite in Gegenwart von Hydrochinon wurde in Ampullen durchgeführt, die Lösungen waren gut entgast. Bei Raumtemp. kristallisierte der größte Teil des gebildeten Chinhydrons aus. In der überstehenden Lösung wurden die Reaktionsprodukte gaschromatographisch bestimmt, wie früher beschrieben²⁾; die Bestimmung des Chinhydrons erfolgte nach einer früher angegebenen Methode¹⁷⁾.

Zur *Bestimmung der Zerfallskonstanten* wurde der Inhibitor 2.6-Di-tert.-butyl-*p*-kresol in die Reaktionsgefäße eingewogen (10 bis 40 mg) und mit einer Injektionsspritze die Lösung des Hyponitrits zugegeben. Das Volumen der kegelförmigen Reaktionsgefäße betrug 10 bis 20 ccm; es wurden jeweils 1 bis 3 ccm der Hyponitritlösung verwendet. Die Hyponitritlösungen wurden zuvor in Maßkolben durch Einwägen und Auffüllen mit dem entsprechenden Lösungsmittel dargestellt. Die Konzentrationen sind in den Tab. 1 bis 3 angegeben.

Nach dem Einfüllen wurden die Reaktionsgefäße mit nachgereinigtem Stickstoff 10 Min. gespült, in den Thermostaten eingesetzt und geschüttelt (Amplitude 3 cm, Frequenz 100 pro Min.). Nach weiteren 5 Min. war der Temperatureausgleich erreicht, und es konnte mit der Messung begonnen werden. Die Stickstoffentwicklung ist unabhängig von der Schüttelfrequenz. Durchführung und Auswertung sind in der Firmenbroschüre „Manometrie“ der Firma B. Braun, Melsungen, ausführlich beschrieben.

Es wurde alle 10 bis 15 Min. eine Ablesung vorgenommen. Aus den Druckdifferenzen in den Zeitintervallen wurde die Geschwindigkeit errechnet (in Mol/l · min) und daraus graphisch die Zerfallskonstanten nach Gleichung (2) bestimmt, vgl. Abbild. 1. Die Reaktion wurde über 2 bis 3 Halbwertszeiten, d. h. 70 bis fast 90% Umsatz verfolgt, s. Abbild. 1.

Zu jeder Messung zur Bestimmung der Zerfallskonstanten der Hyponitrite wurde zumindest eine Doppelmessung ausgeführt. Die Genauigkeit der angegebenen Geschwindigkeitskonstanten beträgt $\pm 2\%$. Die Reproduzierbarkeit liegt etwa im Bereich der Genauigkeit der Einzelmessungen und übersteigt nicht $\pm 3\%$.

Die Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenthalpie ist sehr genau erfüllt. Der statistische Fehler beträgt ± 0.5 kcal/Mol entspr. 2%. Daraus ergibt sich ein Fehler für die Aktivierungsentropie von weniger als ± 1.5 cal/Grad · Mol.

¹⁷⁾ L. Dulog und W. Vogt, Tetrahedron Letters [London] 1967, 1915.