

Abfangreaktionen kurzlebiger Radikale, XIV¹⁾Zur Kinetik der S_H2-Reaktion am SchwefelManfred Lehnig, Jürgen Schwindt²⁾ und Wilhelm P. Neumann*Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund,
D-4600 Dortmund-Hombruch, Postfach 500

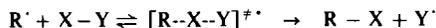
Eingegangen am 25. September 1974

Die Kinetik der Radikalketten-Reaktionen von Dibenzoyl- (1), Diacetyl- (2), Benzoyl-4-tolyl- (3) bzw. Tetramethylthiuram-disulfid (4) mit R₃SnH wird bestimmt. Bei 1 (90°C) sind die beiden Reaktionen RS' + R₃SnH $\xrightarrow{k_a}$ RSH + R₃Sn' und R₃Sn' + RSSR $\xrightarrow{k_b}$ R₃SnSR + RS' geschwindigkeitsbestimmend, $v = 2.0 \cdot 10^{-4} [\text{RSSR}]^1 [\text{R}_3\text{SnH}]^{1/2}$. Kettenstart ist der Spontanzerfall RSSR $\rightarrow 2\text{RS}'$ (sein Ausmaß bei 60°C wird abgeschätzt), wichtigster Kettenabbruch die Hetero-Rekombination RS' + R₃Sn' \rightarrow R₃SnSR. Der Einfluß des Starters AIBN wird gemessen, $v = 4.6 \cdot 10^{-4} [\text{AIBN}]^{1/2} [\text{RSSR}]^{1/2} [\text{R}_3\text{SnH}]^{1/2}$ (60°C). $k_a = k_b = 9 \cdot 10^3$ Liter/mol · s. Für 2–4 sind die Verhältnisse analog. – Bei Dibenzoylperoxid ist $k_a (\approx k_b) = 6 \cdot 10^4$ Liter/mol · s bei 50°C.

Reactions of Short-Life Radicals, XIV¹⁾Kinetics of the S_H2 Reaction at the Sulfur Atom

The kinetics of the radical chain reactions of dibenzoyl (1), diacetyl (2), benzoyl-4-tolyl (3), and tetramethylthiuram disulfide (4), resp., with R₃SnH have been determined. In the case of 1 (90°C), both reactions, RS' + R₃SnH $\xrightarrow{k_a}$ RSH + R₃Sn', and R₃Sn' + RSSR $\xrightarrow{k_b}$ R₃SnSR + RS', are rate determining, $v = 2.0 \cdot 10^{-4} [\text{RSSR}]^1 [\text{R}_3\text{SnH}]^{1/2}$. The spontaneous splitting RSSR $\rightarrow 2\text{RS}'$ is chain generating (its degree at 60°C is estimated), the hetero recombination RS' + R₃Sn' \rightarrow R₃SnSR is the main termination step. The effect of the initiator AIBN has been measured (60°C), $v = 4.6 \cdot 10^{-4} [\text{AIBN}]^{1/2} [\text{RSSR}]^{1/2} [\text{R}_3\text{SnH}]^{1/2}$. $k_a = k_b = 9 \cdot 10^3$ liters/mole · s. In the case of 2–4, similar behaviour has been found. – For dibenzoyl peroxide, $k_a (\approx k_b) = 6 \cdot 10^4$ liters/mole · s has been calculated at 50°C.

Für den Typ der bimolekularen radikalischen Substitution (S_H2-Reaktion) kennt man eine Reihe von gut untersuchten Beispielen^{3,4)}. Man kann stets eine Radikalketten-Reaktion annehmen mit dem mehr oder weniger schnellen Schritt:

¹⁾ XIII. Mitteil.: W. P. Neumann und J. Schwindt, Chem. Ber. **108**, 1346 (1975), vorstehend.²⁾ Teil der Dissertation, Univ. Dortmund 1974.³⁾ Übersicht bis 1970: K. U. Ingold und B. P. Roberts, Free Radical Substitution Reactions, J. Wiley, London 1971, sowie Lit.^{1,4)}⁴⁾ W. P. Neumann und J. Schwindt, Chem. Ber. **108**, 1339 (1975).

Jedoch ist über die Kinetik im einzelnen, z. B. Einfluß von Konzentrationen, Art der Start- und der Kettenabbruch-Reaktionen, wenig bekannt⁵⁻⁹⁾.

Einige Schritte hierzu taten wir im Falle der Percarbonsäure-ester⁵⁾ und der 2-Tetrazene⁶⁾. Jedoch waren im ersten Falle Grenzen gesetzt infolge konkurrierender Mechanismen und Schwierigkeiten ihrer direkten analytischen Erfassung, im zweiten Falle durch den relativ geringen Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten des spontanen und des induzierten Zerfalls und der kleinen mittleren Kettenlänge. Bei anderen Messungen⁷⁻⁹⁾ war z. T. anscheinend nicht sichergestellt, welche Umsetzungen unter den gewählten Bedingungen tatsächlich ablaufen.

Im Falle der (Thio)Acyldisulfide $R-CO-S-S-R'$ (1-3) bzw. $R-CS-S-S-R'$ (4) sahen wir nun infolge der genauen Kenntnis der ablaufenden Reaktionen und günstigen Bedingungen zu deren Erfassung^{1,4)} die Voraussetzung für kinetische Studien als gegeben an. Somit bestand Hoffnung, hier nicht nur einen Beitrag zur Kenntnis der S_H2 -Reaktion, sondern allgemeiner der schnellen Radikalketten-Reaktionen leisten zu können. Da derartige Systeme noch nicht häufig behandelt wurden und die Ergebnisse mitunter kontrovers sind¹⁰⁾, sei auf allgemeine Grundlagen und die einzelnen Schritte etwas näher eingegangen.

1: $Ph-CO-S-S-CO-Ph$
Dibenzoyldisulfid

2: $Me-CO-S-S-CO-Me$
Diacetyldisulfid

3: $Ph-CO-S-S-C_6H_4-CH_3$ -(4)
Benzoyl(4-tolyl)disulfid

4: $Me_2N-CS-S-S-CS-NMe_2$
Tetramethylthiuramdisulfid

A. Allgemeine Grundlagen

Alle hier behandelten Umsetzungen von 1-4 mit Hydriden R_3SnH werden durch den Radikalbildner AIBN stark beschleunigt, durch den Radikalfänger Galvinoxyl (oder auch Hydrochinon) stark gehemmt^{1,4)}. Es handelt sich also um Radikalketten-Reaktionen, für die wir folgende kinetische Beschreibung annehmen.

Ohne AIBN ist die Startreaktion der Spontanzerfall des Disulfids (1.1), mit AIBN dessen Spontanzerfall (1.2).



$$R_{i,1} = 2k_1[R-S-S-R] \quad (2.1)$$

$$R_{i,2} = 2fk_2[AIBN] \quad (2.2)$$

⁵⁾ W. P. Neumann, *Pure Appl. Chem.* **23**, 433 (1970); H.-J. Albert, W. P. Neumann und K. Schneider, *Chem. Ber.* **106**, 411 (1973).

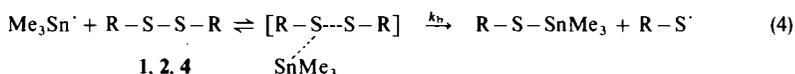
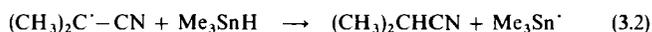
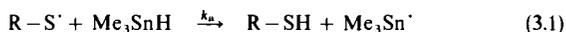
⁶⁾ J. Hollaender, W. P. Neumann und Hch. Lind, *Chem. Ber.* **106**, 2395 (1973).

⁷⁾ J. Spanswick und K. U. Ingold, *Int. J. Chem. Kinet.* **2**, 157 (1970).

⁸⁾ J. L. Brokenshire und K. U. Ingold, *Int. J. Chem. Kinet.* **3**, 343 (1971).

⁹⁾ Es handelt sich hierbei um Messungen an Perestern⁷⁾ bzw. Dialkyldisulfiden⁸⁾. Im Rahmen unserer Problemstellung haben wir die ablaufenden Reaktionen aufgeklärt⁵⁾ bzw. berichten in Kürze hierüber. R. Henning, Diplomarbeit, Univ. Dortmund 1974.

Für die Radikalbildungsrate R_i folgt im ersten Falle (2.1), im zweiten (2.2). Dabei berücksichtigt f , daß nicht alle Radikale aus AIBN Ketten starten, sondern infolge „Cage-Effektes“ rekombinieren und so verlorengehen. Dieser wurde lange überbewertet, so daß man $f = 0.5$ verwendete⁷⁾ oder sogar nur $f = 0.33$ ¹⁰⁾. Der Einsatz von R_3SnH bewies aber weit höhere Radikalbildungsraten; so daß von uns $f = 0.9$ ¹¹⁾ angenommen wird.



Diese Radikale bilden Stannyl-Radikale, (3.1) bzw. (3.2), die nun das Disulfid angreifen (4). Dabei entstehen Thiyl-Radikale, die die Kette gemäß (3.1) fortsetzen. Kettenabbruch-Reaktionen können, mit Reinsubstanzen und unter Luftausschluß, die Rekombinationen (5.1)–(5.3) sein.



Erfassung der so entstehenden Produkte ist nicht möglich, da sie bei langen Ketten nur in minimaler Menge zu erwarten und, zumindest bei (5.1) und (5.2), sowieso vorhanden sind.

Entsprechend der von Walling et al.¹²⁾ für ein analoges System entwickelten Gleichung gilt nun (6):

$$\frac{[Me_3SnH]^2 R_i}{v^2} = \frac{2k_{t,1}}{k_a^2} + \frac{2k_{t,2}[Me_3SnH]}{k_a k_b [RSSR]} + \frac{2k_{t,3}}{k_b^2} \cdot \left[\frac{[Me_3SnH]}{[RSSR]} \right]^2 \quad (6)$$

(v = Bruttoreaktionsgeschwindigkeit)

Wenn nur eine der Kettenabbruchreaktionen (5.1)–(5.3) bestimmend ist, folgt aus (6) mit (1.2) und (2.2):

$$v = K \cdot [AIBN]^x [RSSR]^y [Me_3SnH]^z \quad (7)$$

(K = Konstante der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit)

(7) ist in unseren Fällen der Messung zugänglich. Da auch hier gelten dürfte, was für andere schnelle Kettenreaktionen gefunden wurde¹³⁾, folgen zwei Möglichkeiten, Fall a und b, und eine Aufgliederung für x , y , z gemäß Tab. 1 aus (2.1), (2.2) und (6):

$$\text{Fall a (ohne AIBN): } y + z = 3/2$$

$$\text{Fall b (mit AIBN): } x + y + z = 3/2$$

¹⁰⁾ Übersicht und Kritik: A. A. Zavitsas und J. D. Blank, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 4603 (1972).

¹¹⁾ W. P. Neumann, R. Sommer und H. ch. Lind, Liebigs Ann. Chem. **688**, 14 (1965).

¹²⁾ C. Walling und V. P. Kurkov, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 4895 (1967).

¹³⁾ Übersicht: E. S. Huyser, Free-Radical Chain Reaction, J. Wiley, New York 1970, insbes. S. 45–48.

Tab. 1. Errechnete Exponenten x, y, z für Gl. (7)

Kettenabbruch gemäß	Fall a		Fall b		
	y	z	x	y	z
(5.1)	1/2	1	1/2	0	1
(5.2)	1	1/2	1/2	1/2	1/2
(5.3)	3/2	0	1/2	1	0

Dies war nun experimentell zu prüfen. Dabei ergibt sich auch die Kettenlänge v , also die Zahl der Moleküle RSSR, die pro Startradikal aus (1.1) bzw. (1.2) reagiert, zu

$$v = v/R_1 \quad (8)$$

Ihr Betrag ändert sich im allgemeinen während der Reaktion.

B. Meßergebnisse

1 wurde mit Bu_3SnH bei 90°C ohne AIBN, Fall a, umgesetzt (die Reaktion mit Me_3SnH bei 60°C war zu langsam, bei 90°C war das Hydrid nicht mehr verwendbar). Über Stoffbilanzen vgl. Lit.⁴⁾. Verfolgt wurde die im Verhältnis zur Hauptreaktion schnelle H_2 -Entwicklung⁴⁾. Sie gehorcht bis mindestens 60%, meistens sogar 80% Umsatz einem Zeitgesetz der (pseudo-) 1. Ordnung bezüglich **[1]**, $t_{1/2} = \ln 2/k$, erweist sich jedoch (bei Hydridüberschuß) als klar abhängig von $[\text{R}_3\text{SnH}]$, siehe Abb. 1 und Tab. 2, $t_{1/2}$ ist proportional zu $1/\sqrt{[\text{R}_3\text{SnH}]}$.

Tab. 2. Halbwertszeiten des Zerfalls von **1** und **4** bei der Reaktion mit Bu_3SnH , von **2** und **3** bei der Reaktion mit Me_3SnH (alle Konzentrationsangaben in mol/Liter)

	Konz. der Disulfide 1-4	$[\text{R}_3\text{SnH}]$	Lösungs- mittel	$T(^\circ\text{C})$	$t_{1/2}$ (min)
1	0.135	0.54	n-Decan	90	70
	0.135	1.08	n-Decan	90	57
	0.135	2.16	n-Decan	90	38
	0.28	1.12	n-Octan	90	57
	0.14	1.12	n-Octan	90	56
	0.07	1.12	n-Octan	90	58
	0.14	1.12	n-Octan	100	21
2	0.17	1.36	Benzol	40	13
	0.085	1.36	Benzol	40	14
	0.17	0.68	Benzol	40	20
	0.17	2.72	Benzol	40	11
	0.17	1.36	Benzol	50	7
3	0.17	0.67	Benzol	60	32
	0.17	1.34	Benzol	60	21
	0.17	2.68	Benzol	60	16
4	0.2810	1.12	Toluol	90	11
	0.1405	1.12	Toluol	90	11
	0.0695	1.12	Toluol	90	11
	0.14	0.565	Toluol	80	35
	0.14	1.130	Toluol	80	21
	0.14	2.26	Toluol	80	13

Damit ergibt sich aus (7) für **1** ohne AIBN:

$$r = 2.0 \cdot 10^{-4} [\text{RSSR}]^1 [\text{R}_3\text{SnH}]^{1/2} \quad (7a)$$

Der Wert für $K = 2.0 \cdot 10^{-4}$ folgt aus (7) mit den Werten aus Tab. 2.

Gemäß Tab. 1 ergibt sich somit für den Kettenabbruch Gültigkeit von (5.2), d. h. Rekombination von Thiyl- mit Stannyl-Radikalen.

Geringfügig verunreinigte Präparate (Handelspräparate) von **1** lieferten schon bei 60°C $t_{1/2} = 90 - 100 \text{ min}^{4)}$. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthylenchlorid wurden jedoch die in Tab. 2 gegebenen Werte bei 90°C erreicht.

Wurde AIBN zugesetzt, Fall b, so konnte die Temperatur auf 60°C gesenkt und wieder Me_3SnH verwendet werden. Bei Hydridüberschuß wurde die rasche Bildung des Thio-benzoesäure-S-stannylesters mittels $^1\text{H-NMR}$ verfolgt, da die H_2 -Entwicklung nunmehr vernachlässigbar langsam ($t_{1/2} \approx 2000 \text{ min}$ bei 60°C) im Verhältnis dazu ist⁴⁾.

v folgt jetzt nicht mehr einem Zeitgesetz 1. Ordnung in bezug auf **[1]**, wie sich zeigte, so daß bei der Prüfung der Abhängigkeiten gemäß (7) nicht mehr $t_{1/2}$, sondern die Reaktionsgeschwindigkeit bei 30% Umsatz^{13a)}, errechnet aus der Steigung der Tangente, angegeben wird, siehe Tab. 3. Die Kettenlänge \bar{v} wurde aus (8) bestimmt. Es folgt für **1** aus (7) mit AIBN-Zusatz:

$$v = 4.6 \cdot 10^{-4} [\text{AIBN}]^{1.2} [\text{RSSR}]^{1.2} [\text{Me}_3\text{SnH}]^{1/2} \quad (7b)$$

Tab. 3. Reaktionsgeschwindigkeiten v und Kettenlängen \bar{v} von **1** mit Me_3SnH und AIBN in Toluol bei 30proz. Umsatz von **1** (60°C) (alle Konzentrationsangaben in mol/Liter)

[1]	$[\text{Me}_3\text{SnH}]$	[AIBN]	r	$R_{i,2}$	\bar{v}
0.166	1.33	0.0104	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$1.70 \cdot 10^{-7}$	135
0.166	1.33	0.0417	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$6.89 \cdot 10^{-7}$	65
0.166	1.33	0.1668	$8.9 \cdot 10^{-5}$	$2.76 \cdot 10^{-7}$	32
0.166	2.66	0.0417	$6.4 \cdot 10^{-5}$	$6.89 \cdot 10^{-7}$	93
0.166	0.67	0.0417	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$6.89 \cdot 10^{-7}$	42
0.0415	1.33	0.0417	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$6.89 \cdot 10^{-7}$	33
0.0581	1.33	0.0417	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$6.89 \cdot 10^{-7}$	36
0.1162	1.33	0.0417	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$6.89 \cdot 10^{-7}$	51

Der Faktor $K = 4.6 \cdot 10^{-4}$ ergibt sich aus (9) mit den Werten aus Tab. 3 und der Annahme von (5.2), siehe Tab. 1, als Kettenabbruch mit recht guter Konstanz (Schwankungen von 4.3 bis $4.8 \cdot 10^{-4}$). Läge ein überwiegender Kettenabbruch nach (5.1) oder (5.3) vor, dürfte sich keine Konstanz ergeben.

$$K = \frac{v}{\sqrt{[\text{AIBN}][\text{RSSR}][\text{Me}_3\text{SnH}]}} = 4.6 \cdot 10^{-4} \quad (9)$$

Die Umsetzung von **2** bei 40°C mit überschüssigem $\text{Me}_3\text{SnH}^{4)}$ ohne AIBN, Fall a, folgt bis 80% Umsatz ($^1\text{H-NMR}$) einem Zeitgesetz der (pseudo-) 1. Ordnung bezüglich **[2]**, siehe Tab. 2. Dagegen ergibt Variation von $[\text{R}_3\text{SnH}]$ eine Ordnung von 0.5 hinsichtlich

^{13a)} Analog zu l. c.¹²⁾ wird dieser Umsatz gewählt, weil hier die Reaktion noch genügend schnell läuft, aber Inkonstanzen des Reaktionsbeginns vermieden werden.

[R_3SnH]. Damit gilt (7a) auch für 2 , $y = 1$, $z = 0.5$. Analog zu 1 sollte damit die Rekombination von Thiy- mit Stannyl-Radikalen die vorherrschende Kettenabbruch-Reaktion sein, siehe Tab. 1.

Messungen mit AIBN, Fall b, wurden nicht ausgeführt. Doch nehmen wir, wegen der Analogie zu 1 , eine Abhängigkeit von den Konzentrationen gemäß (7b) an.

Beim Thioester 3 beobachteten wir bei $60^\circ C$ mit Me_3SnH das Entstehen des Thiobenzoessäure-S-stannylesters als entscheidende Reaktion mittels 1H -NMR⁴⁾. Wie bei 1 ergab sich eine Ordnung (pseudo-) 1 hinsichtlich $[3]$, 0.5 hinsichtlich $[R_3SnH]$, siehe Tab. 2. Es gilt also (7a), $y = 1$, $z = 0.5$. Auch hier ist demnach, siehe Tab. 1, die Rekombination von Thiy- mit Stannyl-Radikalen vorherrschende Kettenabbruch-Reaktion.

Auch das Thiuramdisulfid 4 reagiert mit Me_3SnH in Form einer Radikalketten-Reaktion, deren Einzelschritte und Stoffbilanz bekannt sind¹⁾. Gemessen wurde die im Verhältnis zur Hauptreaktion schnelle H_2 -Entwicklung¹⁾. Bei 80 bzw. $90^\circ C$ mit Bu_3SnH folgt die Geschwindigkeit, siehe Tab. 2, hinsichtlich $[4]$ einem Zeitgesetz der Ordnung (pseudo-) 1, hinsichtlich $[R_3SnH]$ jedoch 0.5. Wiederum gilt also (7a), $x = 1$, $y = 0.5$ und somit für die vorherrschende Abbruchreaktion, siehe Tab. 1, die Kombination Thiy- mit Stannyl-Radikal.

C. Diskussion der Meßergebnisse

Der einheitliche Verlauf des durch Zinnhydride induzierten Zerfalls der Disulfide $1-4$ ermöglicht die Aufklärung der Kinetik. Startreaktion ist jeweils der Spontanzerfall des Disulfids (1.1), überwiegende Kettenabbruchreaktion die Rekombination von Thiy- mit Stannyl-Radikalen (5.2). Geschwindigkeitsbestimmend sind außerdem sowohl die H-Abstraktion (3.1) als auch der Angriff der Stannyl-Radikale am Disulfid (4).

Die Bevorzugung der Rekombination ungleicher Radikale gegenüber der Rekombination gleicher Radikale als Kettenabbruchreaktion wurde auch bei einigen anderen schnellen Kettenreaktionen gefunden, so beim Zerfall von Dibenzoylperoxid in Diäthyläther^{13, 14)}. Andererseits sind auch Beispiele für die Rekombination gleicher Radikale bekannt^{10, 13, 14)}.

Das am gründlichsten untersuchte System 1 gestattet darüber hinaus einige Folgerungen: Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten v von 1 mit Me_3SnH , mit und ohne AIBN, gestattet es, den Spontanzerfall von 1 bei der Reaktionstemperatur abzuschätzen. Es wurde bei $60^\circ C$, $[Me_3SnH] = 0.67 M$, $[1] = 0.166 M$, $[AIBN] = 0.0417 M$ und 20% Umsatz eine 60fach höhere Reaktionsgeschwindigkeit gefunden als ohne Zusatz von AIBN. Aus (6) und dem bekannten Spontanzerfall von AIBN¹⁵⁾ folgt mit $f = 0.9$ ¹¹⁾ für 1 $t_{1/2} \approx 30$ Jahre bei $60^\circ C$. Aus der Extrapolation von $t_{1/2} = 17$ bzw. 6.75 h bei 150 bzw. $160^\circ C$ ⁴⁾ folgt für $60^\circ C$ $t_{1/2} \approx 150$ Jahre. In Anbetracht der Ungenauigkeit einer Extrapolation über den Bereich von $100^\circ C$ und der (ohne AIBN) gefundenen Beschleunigung durch geringe Verunreinigungen ist die Übereinstimmung der gefundenen Werte befriedigend. Sie liegen deutlich unter dem früheren Wert von 3000 Jahren bei $70^\circ C$ ¹⁶⁾.

¹⁴⁾ K. Nozaki und P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1686 (1946); W. E. Cass, ebenda **69**, 500 (1947).

¹⁵⁾ K. Ziegler, Angew. Chem. **61**, 168 (1949); K. Ziegler, W. Deparade und W. Meye, Liebigs Ann. Chem. **567**, 141 (1950); J. P. Van Hook und A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 779 (1959), dort weitere Arbeiten.

¹⁶⁾ J. W. Breitenbach und A. Schindler, Monatsh. Chem. **84**, 820 (1953).

Die Bevorzugung der Rekombination ungleicher Radikale kann zwei Ursachen haben. Entweder ist $k_{t,2} > k_{t,1}, k_{t,3}$, oder es ist $k_{t,1} \approx k_{t,2} \approx k_{t,3}$ und $k_a \approx k_b$. Leider ist in der Literatur nur für $k_{t,3}$ ein Wert angegeben¹⁷⁾, so daß eine sichere Entscheidung darüber, welcher der beiden Fälle bei den Disulfiden zutrifft, nicht möglich ist. Da es sich aber bei (5.1)–(5.3) um diffusionskontrollierte Reaktionen handelt, sollten sich $k_{t,1}, k_{t,2}$ und $k_{t,3}$ nicht wesentlich unterscheiden, so daß auch k_a und k_b etwa gleich groß sein sollten.

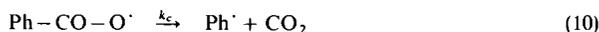
Wenn für $k_{t,1}, k_{t,2}$ und $k_{t,3}$ ein Wert von $3.1 \cdot 10^9$ Liter/mol \cdot s^{17, 17a)} angenommen wird, folgt aus (6) und (7b)

$$k_a = k_b = 9 \cdot 10^3 \text{ Liter/mol} \cdot \text{s bei } 60^\circ\text{C}$$

Die Reaktion von analogen Sauerstoffverbindungen, insbesondere Dibenzoylperoxid, mit Zinnhydriden ist von uns und anderen gründlich untersucht worden und soll im folgenden mit diskutiert werden. Der Mechanismus ist analog zu (3.1) und (4), k_a und k_b werden sinngemäß verwendet.

Ingold und Mitarb.⁸⁾ fanden am System Dibenzoylperoxid/ Bu_3SnH für k_b den Wert $4 \cdot 10^4$ Liter/mol \cdot s bei 10°C . Aus eigenen Messungen läßt sich ein Wert für k_a folgendermaßen angeben:

Beim Eintropfen einer benzolischen Lösung von Dibenzoylperoxid in eine ca. 2 M Lösung von $\text{Ät}_3\text{SnH}$ ¹⁸⁾ in Benzol bei 50°C wurden 0.07 mol CO_2 pro mol Peroxid frei¹⁹⁾.



Somit decarboxylieren 7% der bei der Reaktion von Radikalen $\text{Ät}_3\text{Sn} \cdot$ mit Dibenzoylperoxid gebildeten Benzoyloxy-Radikale gemäß (10), und daraus folgt mit $k_c = 10^4 \text{ s}^{-1}$ ²⁰⁾ für k_a bei 50°C der Wert $6 \cdot 10^4$ Liter/mol \cdot s. Damit ergibt sich auf unabhängigem Wege, daß auch beim System Dibenzoylperoxid/ $\text{Ät}_3\text{SnH}$ ¹⁸⁾ k_a und k_b in derselben Größenordnung liegen. Der erwähnte Temperaturunterschied von 40°C (50 bzw. 10°C) Meßtemperatur dürfte hierauf keinen gravierenden Einfluß haben.

Weiterhin folgt, daß Dibenzoylperoxid und **1** mit Zinnhydriden etwa gleich schnell reagieren, wenn R_1 vergleichbar ist.

Aus (6) ist zu ersehen, daß bei großen Variationen des Verhältnisses $[\text{R}_3\text{SnH}]/[\text{RSSR}]$ entweder (5.1) oder (5.3) die maßgebliche Kettenabbruchreaktion werden sollte.

Doch war es experimentell nicht möglich, das Verhältnis $[\text{R}_3\text{SnH}]/[\text{RSSR}]$ stärker zu variieren als geschehen. Da es unwahrscheinlich ist, daß k_a und k_b immer in derselben Größenordnung liegen, sollte es Systeme geben, bei denen die Rekombination gleicher Radikale die maßgebliche Kettenabbruchreaktion ist. Tatsächlich wurde bei der Reaktion von $\text{tBuO}-\text{N}=\text{N}-\text{OtBu}$ mit Me_3SnH gefunden²¹⁾, daß die Rekombination zweier Stannyl-Radikale (5.3) maßgebliche Kettenabbruchreaktion ist.

¹⁷⁾ D. J. Carlsson und K. U. Ingold, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 7047 (1968).

^{17a)} Dieser Wert wurde bei 25°C ermittelt¹⁷⁾. Da (5.1), (5.2) und (5.3) praktisch ohne Aktivierungsenergie verlaufen, ist Übertragung des Wertes auf 60°C zulässig.

¹⁸⁾ Der Wechsel von Bu_3SnH zu $\text{Ät}_3\text{SnH}$ bedingt keine nennenswerten Unterschiede der Geschwindigkeit, siehe U. Frommer, Staatsexamensarbeit, Univ. Gießen 1967.

¹⁹⁾ W. P. Neumann, K. Rübsamen und R. Sommer, Chem. Ber. **100**, 1063 (1967).

²⁰⁾ De Los F. De Tar, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 4058 (1967).

²¹⁾ D. Seepe, Diplomarbeit, Univ. Dortmund 1974.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Umsetzung von **1** mit Bu_3SnH lassen sich scheinbare Aktivierungsenergien für die Reaktionen (3.1) und (4) angeben. Dies gestattet auf anderem Wege eine Abschätzung von k_a und k_b . $t_{1/2}(100^\circ\text{C}) = 2.66 t_{1/2}(90^\circ\text{C})$, siehe Tab. 2. Daraus folgt eine Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion $E_A = 26 \text{ kcal/mol}$. Mit (5.2) als Kettenabbruch folgt aus (6)²²⁾

$$E_A = 1/2(E_a + E_b + E_1 - E_{i,2}) \quad (11)$$

wobei E_a , E_b , E_1 und $E_{i,2}$ die Aktivierungsenergien der durch die Reaktionskonstanten k_a , k_b , k_1 und $k_{i,2}$ beschriebenen Reaktionen sind. Mit $E_a = E_b$, $E_1 = 35 \text{ kcal}$ und $E_{k_{i,2}} = 0$ ergibt sich aus (11)

$$E_a = E_b = 8.5 \text{ kcal/mol}$$

Mit 10^9 als Frequenzfaktor für (3.1) und (4) folgt weiter

$$k_a = k_b = 8 \cdot 10^3 \text{ Liter/mol} \cdot \text{s}$$

Dies stimmt befriedigend mit dem Wert überein, der oben aus Daten der mit AIBN gestarteten Reaktion von **1** mit Me_3SnH erhalten wurde, s. auch Tab. 3.

Fräulein G. Dix und Herrn B. Niehues danken wir für geschickte Hilfe bei den Meßreihen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft, Feuchtigkeit (zweimaliges Evakuieren und Ausheizen aller Apparaturen, Argon als Schutzgas) und weitgehendem Lichtausschluß (Umwickeln der Reaktionskolben mit Stanniol) ausgeführt. Über Darstellung und Reinigung der Ausgangs- und Vergleichssubstanzen siehe auch Lit.^{1,4)}, desgl. über verwendete Meßinstrumente.

Es wurden zwei Methoden zur Ermittlung der Reaktionskinetik angewendet. Sofern die Reaktionsgeschwindigkeit von Säure mit R_3SnH schneller war als die der Induktion von Stannyll-Radikalen am entsprechenden Disulfid, wurde die Kinetik über die H_2 -Entwicklung bestimmt²²⁾ (siehe hierzu frühere Mitt., z. B.²³⁾). Gasretention trat nicht auf, siehe z. B. Abb. 1. Die Reaktion wurde in einem Ultra-Thermostaten NB der Fa. Colora ausgeführt. Ein außen angebrachter Magnetrührer sorgte für gute Durchmischung. Das Gas wurde in einer Hg-Bürette aufgefangen, sein Entstehen mit der Zeit verfolgt. Aus den Gasendwerten bei Reaktions- und Raumtemperatur, Luftdruck und der Raumtemperatur wurde über ein Programm mittels des Tischrechners Diehl-Combitron S der prozentuale Umsatz pro Zeiteinheit ermittelt²³⁾. Aus den %-Zeit-Diagrammen ergaben sich die Halbwertszeiten der induzierten Zersetzungen. War die Induktionsgeschwindigkeit schneller als die Kondensation, dann wurde die Abnahme bzw. das Entstehen eines Partners mit der Zeit mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie gegen einen Standard, Toluol, verfolgt (Messung mit dem Varian-Gerät A 60 D, Temperaturkonstanz ± 0.5 bis $\pm 1.0^\circ\text{C}$ nach Eichung der Skala mittels Thermolement im Meßröhrchen und Registrierung über mehrere h). Die im einzelnen untersuchten Stoffe sind im allgemeinen Teil angegeben, die benutzten δ -Werte in l. c.^{1,4)}. Aus dem Rechnerprogramm ergaben sich die prozentualen Umsätze pro Zeiteinheit. Aus den %-Zeit-Diagrammen ließen sich die Halbwertszeiten des induzierten Zerfalls bestimmen.

²²⁾ A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

²³⁾ J. Hollaender, W. P. Neumann und G. Alester, Chem. Ber. **105**, 1540 (1972).

Bei der Gasmethode wurden 2–3 mmol, bei der $^1\text{H-NMR}$ -Methode 0.125–0.500 mmol **1**–**4** mit soviel R_3SnH , Lösungsmittel und evtl. AIBN zusammengewogen bzw. pipettiert, daß die in Tab. 2 und 3 angegebenen Werte erreicht wurden. Abb. 1 und 2 geben typische Beispiele für die erhaltenen Meßkurven ohne und mit AIBN.

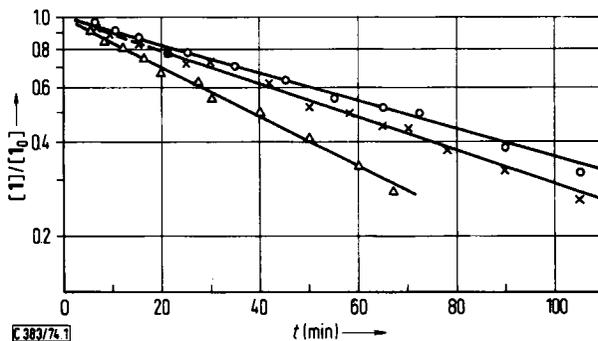


Abb. 1. Umsetzung von **1** mit Bu_3SnH , Molverhältnis 1 : 4 (○), 1 : 8 (×), 1 : 16 (△), in *n*-Decan bei 90°C. H_2 -Endwert 1.00 mol/mol **1**, bei mehrfacher Wiederholung 0.96–1.03 mol/mol

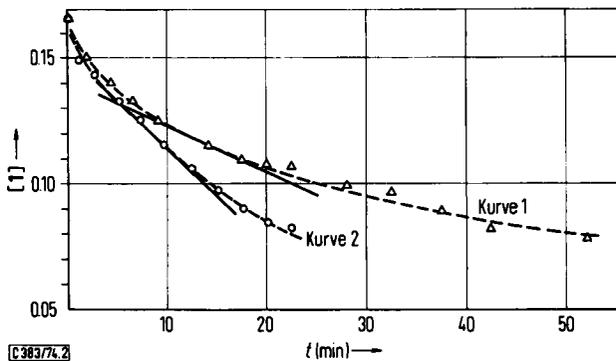


Abb. 2. Umsetzung von **1** mit Me_3SnH unter AIBN-Zusatz, Molverhältnis 4 : 16 : 1 (Kurve 1) und 4 : 64 : 1 (Kurve 2) in Toluol bei 60°C