

Autoxydation von Kohlenwasserstoffen. XXIX¹⁾

Zur Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd durch Schwermetallverbindungen

Von HEINRICH HOCK und HEINZ KROPF

Mit 13 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die durch Kobalt-palmitat, Kobalt-acetylacetonat und Kobalt- α -nitroso- β -naphtholat katalysierte Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd in Nonanlösung verläuft bezüglich des Hydroperoxyds scheinbar nach der 1. Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von rund 10 kcal/Mol. — Bei Verwendung der Kupferkomplexe von Acetylaceton, 2-Aminopenten-2-on-(4), α -Nitroso- β -naphthol und 8-Oxychinolin als Zersetzungskatalysatoren wird ein autokatalytischer Verlauf der Reaktion beobachtet. Die Aktivierungsenergie der Startreaktion beträgt rund 25 kcal/Mol, die der Reaktionskette rund 13 kcal/Mol. — Im Falle der heterogenen Reaktion zwischen Cumylhydroperoxyd und Bleidioxid in Cumolösung wird das Bleidioxid zum Bleioxyd reduziert. Die Zersetzungen des Cumylhydroperoxyds, sowohl durch Bleidioxid als auch durch Bleioxyd, verlaufen bezüglich des Schwermetalls nach der 1. Ordnung. — Die Mechanismen werden diskutiert.

Jüngst hatten wir in einer Reihe von Veröffentlichungen über die schwermetall-katalysierte Autoxydation von Cumol und einigen sonstigen Benzolkohlenwasserstoffen berichtet; als katalytisch wirksame Schwermetallverbindungen wurden Bleidioxid²⁾, ferner die Phthalocyanine, beispielsweise von Kupfer, Zink, Kobalt und Nickel³⁾ verwendet. Im Zusammenhang mit den Mechanismen dieser Autoxydationen sowie den dabei stattfindenden Sekundärreaktionen interessierte auch die schwermetall-katalysierte Zersetzung der entstehenden Hydroperoxyde, und kürzlich hatten wir bereits über die katalytische Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd durch die Phthalocyanine von Kobalt und Kupfer berichtet⁴⁾. Danach wird in Gegenwart von Kobalt-phthalocyanin zu-

¹⁾ XXVIII. Mittel.: H. HOCK u. K. KROPF, J. prakt. Chem. (4) **13**, 285 (1961).

²⁾ H. HOCK u. H. KROPF, J. prakt. Chem. (4) **6**, 120 (1958).

³⁾ a) H. HOCK u. H. KROPF, J. prakt. Chem. (4) **9**, 173, (1959); b) H. KROPF, Liebigs Ann. Chem. **637**, 73, 93 (1960).

⁴⁾ H. KROPF, Liebigs Ann. Chem. **637**, 111 (1960).

nächst eine Reaktion des Hydroperoxyds mit dem Komplex unter dessen gleichzeitiger Zerstörung beobachtet⁵⁾. Anschließend verläuft die Reaktion bezüglich des Hydroperoxyds scheinbar und bezüglich des Schwermetalls streng nach der 1. Ordnung. Dagegen findet in Gegenwart von Kupfer-phthalocyanin bis etwa 105° ein bimolekularer Zerfall des Hydroperoxyds am Kupfer-phthalocyanin statt. Zur Ergänzung dieser Ergebnisse untersuchten wir nunmehr die katalytische Wirkung einiger sonstiger Kobalt- und Kupferkomplexe sowie von Bleidioxid bei der Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd.

A. Zersetzung durch Kobaltverbindungen

Die Untersuchungen erfolgten unter Verwendung von Kobaltpalmitat, Kobalt-acetylacetonat und Kobalt- α -nitroso- β -naphtholat als Katalysatoren im Temperaturbereich von 65–125° an einer 0,1 m Lösung von Cumyl-hydroperoxyd in Nonan. Die Katalysatorkonzentration betrug 1 mMol/Ltr. Diese Versuchsbedingungen entsprachen also den früher

Tabelle 1

Kobalt-katalysierte Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd in Nonanlösung. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien

Co-Verbindung	Temperatur °C	k Min. ⁻¹	E kcal/Mol
Palmitat	67,0	$5,52 \cdot 10^{-2}$	9,4
	84,4	$1,02 \cdot 10^{-1}$	
	101,1	$1,94 \cdot 10^{-1}$	
Acetylacetonat	72,0	$2,42 \cdot 10^{-2}$	10,9*)
	88,0	$3,22 \cdot 10^{-2}$	
	100,3	$7,81 \cdot 10^{-2}$	
α -Nitroso- β -naphtholat	110,6	$1,17 \cdot 10^{-1}$	9,2**)
	73,6	$2,68 \cdot 10^{-3}$	
	101,2	$6,66 \cdot 10^{+3}$	
	115,7	$1,06 \cdot 10^{-2}$	
Phthalocyanin***)	123,3	$2,68 \cdot 10^{-2}$	9,5
	51,3	$4,55 \cdot 10^{-2}$	
	71,9	$1,03 \cdot 10^{-1}$	
	89,7	$1,75 \cdot 10^{-1}$	
	98,2	$2,45 \cdot 10^{-1}$	
	118,3	$3,60 \cdot 10^{-1}$	

*) Wegen der großen Abweichung blieb der Wert für k ($\vartheta = 88,0^\circ$) unberücksichtigt.

***) Desgleichen berechnet ohne k ($\vartheta = 123,3^\circ$).

***) Eigentlicher Zersetzungskatalysator ist nicht das Phthalocyanin, sondern eine Co-Verbindung unbekannter Struktur. Vgl. cit.4).

5) Vgl. auch A. H. Cook, J. chem. Soc. (London) 1938, 1761, 1774.

beim Kobalt-phthalocyanin gewählt⁴). Der Reaktionsverlauf wurde durch jodometrische Titration des noch vorhandenen Hydroperoxyds verfolgt und ist für die verschiedenen Katalysatoren aus Abb. 1–3 ersichtlich.

Die Zersetzungen verlaufen also bezüglich des Hydroperoxyds nach der 1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten sind, zusammen mit

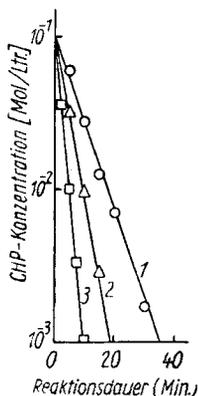


Abb. 1. Kobalt-palmitat-katalysierte Zersetzung von Cumylhydroperoxyd in Nonanlösung. Abhängigkeit der Konzentration an CHP von der Reaktionsdauer bei 67,0° (1), 84,4° (2) und 101,1° (3). $[CHP]_0 = 0,1 \text{ Mol/Ltr.}$, $[Co\text{-palmitat}] = 1 \text{ mMol/Ltr.}$

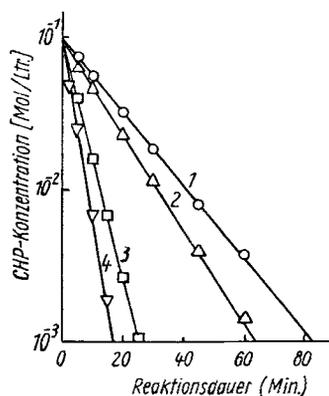


Abb. 2. Kobalt-acetylacetonat-katalysierte Zersetzung von Cumylhydroperoxyd in Nonanlösung. Abhängigkeit der Konzentration an CHP von der Reaktionsdauer bei 72,0° (1), 88,0° (2), 100,3° (3) 110,6° (4). $[CHP]_0 = 0,1 \text{ Mol/Ltr.}$, $[Co\text{-acetylacetonat}] = 1 \text{ mMol/Ltr.}$

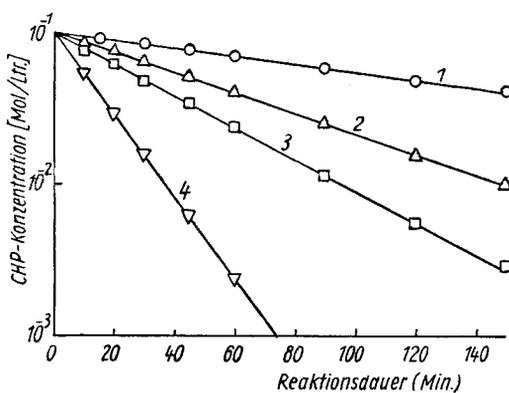


Abb. 3. Kobalt- α -nitroso- β -naphtholat-katalysierte Zersetzung von Cumylhydroperoxyd in Nonanlösung. Abhängigkeit der Konzentration an CHP von der Reaktionsdauer bei 73,6° (1), 101,2° (2), 115,7° (3) und 123,3° (4). $[CHP]_0 = 0,1 \text{ Mol/Ltr.}$, $[Co\text{-}\alpha\text{-nitroso-}\beta\text{-naphtholat}] = 1 \text{ mMol/Ltr.}$

den seinerzeit beim Kobalt-phthalocyanin erhaltenen Werten, in Tab. 1 wiedergegeben. Sie gehorchen der ARRHENIUS-Beziehung (s. Abb. 4); die berechneten Aktivierungsenergien sind ebenfalls aus Tab. 1 ersichtlich. Sie stimmen praktisch untereinander überein, so daß sich als Mittel für die kobalt-katalysierte Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd eine Aktivierungsenergie von rund 10 kcal/Mol ergibt. Die beobachteten

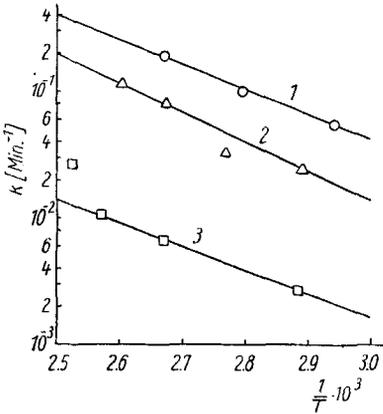


Abb. 4. Kobalt-katalysierte Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd in Nonanlösung; $\log k$ gegen $1/T$. Co-palmitat (1), Co-acetylacetonat (2), Co- α -nitroso- β -naphtholat (3)

Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten

Co-phthalocyanin > Palmitat > Acetylacetonat
> α -Nitroso- β -naphthol

werden demnach durch unterschiedliche Häufigkeitsfaktoren bewirkt, sind also auf sterische Ursachen zurückzuführen.

B. Zersetzung durch Kupferverbindungen

Die Untersuchungen erfolgten unter Verwendung der Kupferkomplexe von Acetylaceton, 2-Aminopenten-2-on-(4), α -Nitroso- β -naphthol und 8-Oxychinolin unter gleichartigen Bedingungen wie bei den Kobaltver-

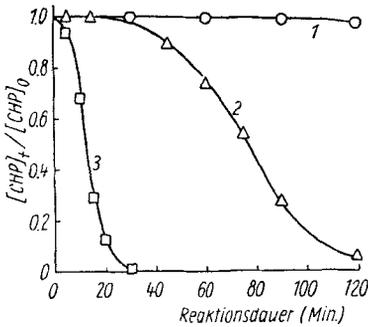


Abb. 5. Kupfer-acetylaceton-katalysierte Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd in Nonanlösung. Abhängigkeit der Konzentration an CHP von der Reaktionsdauer bei 72,6° (1), 102,9° (2) und 123,7° (3). $[\text{CHP}]_0 = 0,1 \text{ Mol/Ltr.}$, $[\text{Cu-acetylaceton}] = 1 \text{ mMol/Ltr.}$

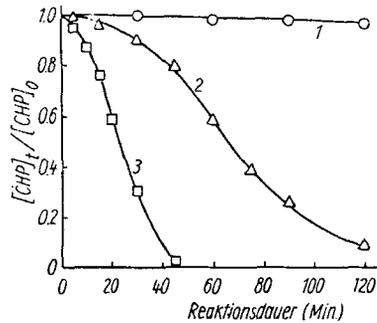


Abb. 6. Kupfer-2-aminopenten-2-on-(4)-katalysierte Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd in Nonanlösung. Abhängigkeit der Konzentration an CHP von der Reaktionsdauer bei 74,6° (1), 101,2° (2) und 123,9° (3). $[\text{CHP}]_0 = 0,1 \text{ Mol/Ltr.}$, $[\text{Cu-2-aminopenten-2-on-(4)}] = 1 \text{ mMol/Ltr.}$

bindungen. Der jodometrisch ermittelte Reaktionsverlauf ist für die angegebenen Katalysatoren aus Abb. 5–8 ersichtlich.

Unterschiedlich zur Kobalt-katalyse der Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd verläuft hier die Reaktion durchweg autokatalytisch.

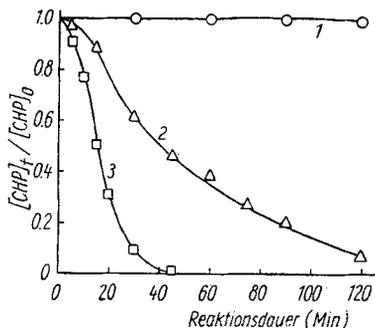


Abb. 7. Kupfer- α -nitroso- β -naphthol-katalysierte Zersetzung von Cumylhydroperoxyd in Nonanlösung. Abhängigkeit der Konzentration an CHP von der Reaktionsdauer bei 72,9° (1), 103,0° (2) und 125,0° (3). $[\text{CHP}]_0 = 0,1 \text{ Mol/Ltr.}$, $[\text{Cu-}\alpha\text{-nitroso-}\beta\text{-naphthol}] = 1 \text{ mMol/Ltr.}$

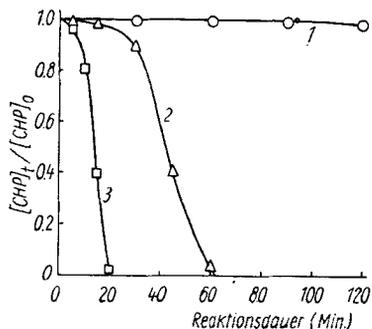


Abb. 8. Kupfer-8-oxychinolin-katalysierte Zersetzung von Cumylhydroperoxyd in Nonanlösung. Abhängigkeit der Konzentration an CHP von der Reaktionsdauer bei 72,4° (1), 102,6° (2) und 124,5° (3). $[\text{CHP}]_0 = 0,1 \text{ Mol/Ltr.}$, $[\text{Cu-8-oxychinolin}] = 1 \text{ mMol/Ltr.}$

Zur Auswertung wurden die jeweiligen scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung k' auf den Zersetzungsgrad 0 bzw. die Hydroperoxydkonzentration 1 extrapoliert, wobei sich, mit Ausnahme der Verwendung von Kupfer-8-oxychinolin als Katalysator, die Beziehung

$$k' \equiv - \frac{\log [\text{CHP}]_{t_1} - \log [\text{CHP}]_{t_2}}{\Delta t} = -a[\text{CHP}] + b \quad (\text{Gl. 1})$$

ergab.

Beim Einsetzen von

$$[\text{A}] = 1 - [\text{CHP}] \quad (\text{Gl. 2})$$

(A = Autokatalysator), erhält man

$$k' = k_s + k_a [\text{A}], \quad (\text{Gl. 3})$$

wobei

$$k_s = b - a; \quad k_a = a. \quad (\text{Gl. 4a, b})$$

Damit ergibt sich als Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion

$$- \frac{d[\text{CHP}]}{dt} = k_s[\text{CHP}] + k_a[\text{A}][\text{CHP}]. \quad (\text{Gl. 5})$$

Die k_s -Werte, d. h. die Geschwindigkeitskonstanten der Startreaktion ließen sich nur sehr angenähert erhalten, so daß eine Wiedergabe

nicht sinnvoll erscheint. Dessen ungeachtet ergab die Auswertung im Sinne der ARRHENIUS-Gleichung in hinreichender Übereinstimmung für alle Fälle eine mittlere Aktivierungsenergie von rund 25 kcal/Mol (s. Abb. 9).

Die k_a -Werte, d. h. die Geschwindigkeitskonstanten der autokatalytischen Reaktion, sind in Tab. 2 wiedergegeben; desgleichen die entsprechenden Aktivierungsenergien, für die sich ein mittlerer Wert von rund 13 kcal/Mol errechnete (s. auch Abb. 10).

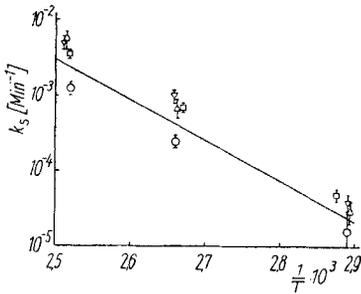


Abb. 9. Kupfer-katalysierte Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd in Nonanlösung; $\log k_s$ gegen $1/T$. Cu-acetylaceton (\odot), Cu-2-aminopenten-2-on(4) (\square), Cu- α -nitroso- β -naphthol (∇), Cu-8-oxychinolin(\triangle). Die eingezeichnete Gerade stellt die mittlere Aktivierungsenergie (rund 25 kcal/Mol) dar

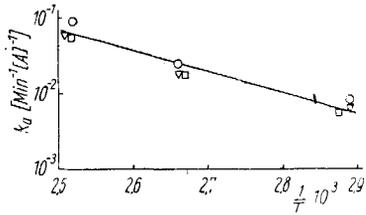


Abb. 10. Kupfer-katalysierte Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd in Nonanlösung; $\log k_a$ gegen $1/T$, Cu-acetylaceton (\odot), Cu-2-aminopenten-2-on(4) (\square), Cu- α -nitroso- β -naphthol (∇). Die eingezeichnete Gerade stellt die mittlere Aktivierungsenergie (rund 13 kcal/Mol) dar

Tabelle 2

Kupfer-katalysierte Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd in Nonanlösung. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien der autokatalytischen Reaktion

Cu-Verbindung	Temperatur °C	k_a Min. ⁻¹ [A] ⁻¹	E kcal/Mol
Acetylaceton	72,6	$8,2 \cdot 10^{-3}$	13,6
	102,9	$2,43 \cdot 10^{-2}$	
	123,7	$9,03 \cdot 10^{-2}$	
2-Aminopenten-2-on(4)	74,6	$5,6 \cdot 10^{-3}$	13,2
	101,2	$1,76 \cdot 10^{-2}$	
	123,9	$5,80 \cdot 10^{-2}$	
α -Nitroso- β -naphtholat	72,9	$6,2 \cdot 10^{-3}$	11,9
	103,0	$1,85 \cdot 10^{-2}$	
	125,0	$6,12 \cdot 10^{-2}$	

C. Zersetzung durch Bleidioxyd

Unterschiedlich zu den vorstehend angegebenen Bedingungen erfolgten die Untersuchungen hier in rund 18 bis 20 Gew.-proz. Lösung von Cumylhydroperoxyd in Cumol bei 85°. Die Katalysatormenge betrug 0,05 bis 0,55 Gew.-%. Der jodometrisch ermittelte Reaktionsverlauf ist aus Abb. 11 ersichtlich.

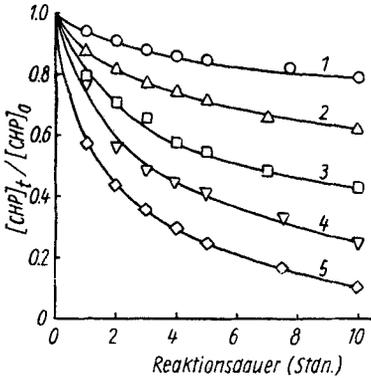


Abb. 11. Bleidioxyd-katalysierte Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd in Cumollösung. Abhängigkeit der Konzentration an CHP von der Reaktionsdauer bei 85°. [CHP]₀ rund 19 Gew.-%, [PbO₂] = 0,053 Gew.-% (1), 0,104 (2), 0,195 (3), 0,347 (4), 0,530 (5)

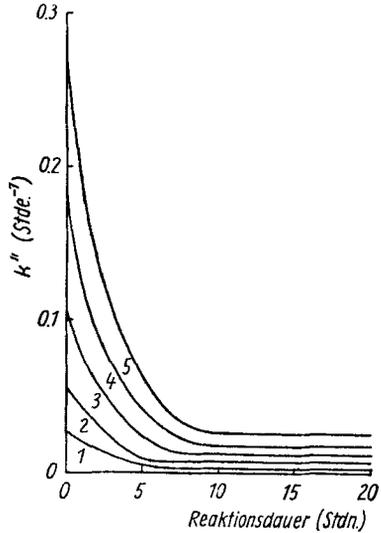


Abb. 12. Bleidioxyd-katalysierte Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd in Cumollösung. Scheinbare monomolekulare Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bei 85°. [PbO₂] = 0,053 (1), 0,104 (2), 0,195 (3), 0,347 (4), 0,530 (5)

Die zunächst recht intensive Zersetzung wird also im weiteren Verlauf immer langsamer. Da gleichzeitig das Bleidioxyd zu Bleioxyd reduziert wird, liegt es nahe, diese Verzögerung auf eine geringere katalytische Aktivität des Bleioxyds zurückzuführen.

Aus der Abhängigkeit der jeweiligen scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung von der Reaktionsdauer, d. h. aus der Funktion

$$k'' \equiv - \frac{\log [\text{CHP}]_{t_1} - \log [\text{CHP}]_{t_2}}{\Delta t} = f(t) \quad (\text{Gl. 6})$$

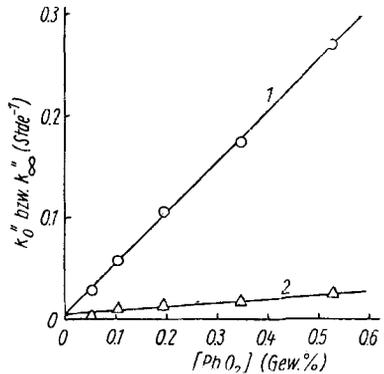


Abb. 13. Bleidioxyd-katalysierte Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd in Cumollösung. Abhängigkeit von k''₀ (1) und k''_∞ (2) von der Konzentration an PbO₂ bei 85°

ließen sich durch Extrapolation nach $t = 0$ die Geschwindigkeitskonstanten k_0'' für die Reaktion des Hydroperoxyds mit Bleidioxid ermitteln; die Geschwindigkeitskonstanten k_∞'' für die Reaktion mit Bleioxyd ergaben sich aus dem horizontalen Kurventeil (s. Abb. 12 und Tab. 3).

Tabelle 3

Extrapolierte Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Cumylhydroperoxyd mit Bleidioxid (k_0'') und mit Bleioxyd (k_∞'') bei 85°

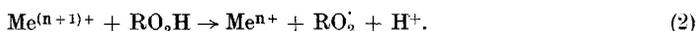
Bleidioxid, [Gew.-%]	0,053	0,104	0,195	0,347	0,530
k_0'' , Stunde ⁻¹	0,027	0,056	0,105	0,175	0,267
k_∞'' Stunde ⁻¹	0,003	0,008	0,012	0,018	0,026

Sowohl k_0'' als auch k_∞'' sind linear von der Konzentration an Bleidioxid abhängig (s. Abb. 13), d. h. also die entsprechenden Reaktionen sind 1. Ordnung auch bezüglich der Blei-ionen. Als Geschwindigkeitsgesetz ergibt sich somit

$$-\frac{d[\text{CHP}]}{dt} = k_0 [\text{PbO}_2][\text{CHP}] + k_\infty [\text{PbO}][\text{CHP}]. \quad (\text{Gl. 7})$$

D. Diskussion

Die schwermetall-katalysierte Zersetzung organischer Hydroperoxyde verläuft bekanntlich als alternierende Redoxreaktion nach



Daraus ergibt sich als Geschwindigkeitsgesetz — unter Außerachtlassen von Folge- und Nebenreaktionen —

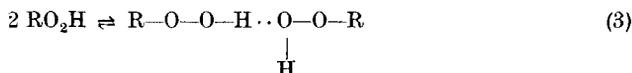
$$-\frac{d[\text{RO}_2\text{H}]}{dt} = k[\text{Me}][\text{RO}_2\text{H}], \quad (\text{Gl. 8})$$

wobei $\text{Me} = \text{Me}^{n+}$ oder $\text{Me}^{(n+1)+}$ in Abhängigkeit davon, ob (1) oder (2) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die schwermetall-katalysierte Zersetzung organischer Hydroperoxyde sollte also nach der 1. Ordnung bezüglich des Hydroperoxyds und des Schwermetallions verlaufen.

Demgegenüber konnten E. DYER und Mitarb.⁶⁾ zeigen, daß bei der kobalt-katalysierten Zersetzung von Tetralylhydroperoxyd in p-Xylollösung die Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung (bezüglich des Hydroperoxyds) mit dessen Anfangskonzentration variieren. In Cyclohexanlösung verläuft die Reaktion bezüglich des Hydroperoxyds nach der 2. Ordnung, was die Autoren auf eine Dimerisierung des Hydro-

⁶⁾ E. DYER, K. R. CARLE u. D. E. WEIMAN, J. org. Chem. **23**, 1404 (1959).

peroxyds⁷⁾ nach



zurückführen.

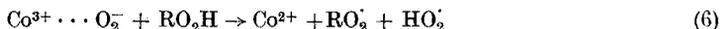
In Übereinstimmung damit fanden wir⁴⁾, daß die Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd in Nonan ($[\text{CHP}]_0 = 0,1 \text{ Mol/Ltr.}$), katalysiert durch das oxydative Folgeprodukt von Kobalt-phthalocyanin, bezüglich des Hydroperoxyds nach der 1. Ordnung verläuft; die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten steigen mit sinkender Hydroperoxyd-Anfangskonzentration an. In Gegenwart von Kupfer-phthalocyanin und in Cumollösung ($[\text{CHP}]_0 = 2 \text{ Mol/Ltr.}$) wird Cumyl-hydroperoxyd bis etwa 105° nach der 2. Ordnung zersetzt, was wir durch eine „Wandkatalyse“ nach



erklärten^{3b) 4)}.

Obwohl auch in den hier untersuchten Systemen prinzipiell der gleiche Mechanismus anzunehmen ist, werden die entsprechenden kinetischen Kennzeichen – scheinbarer Verlauf nach der 1. Ordnung bezüglich des Hydroperoxyds – nur bei der Verwendung von Kobaltverbindungen als Zersetzungskatalysatoren beobachtet, die sich also in den Rahmen der bisherigen Untersuchungen einordnen.

Dabei ergab sich bei den verschiedenen Kobaltverbindungen, unabhängig von der Koordinierung, etwa die gleiche Aktivierungsenergie von 10 kcal/Mol. Unterschiedlich dazu hatten wir bei der durch Kobaltverbindungen katalysierten Autoxydation von Butanal, je nach der Koordinierung, Bruttoaktivierungsenergien von rund 7,5 kcal/Mol (bei zweifacher Koordinierung) bzw. von rund 12 kcal/Mol (bei vierfacher Koordinierung) bestimmt⁸⁾. Die geschwindigkeitsbestimmende Startreaktion bei der Autoxydation scheint also nicht die Zersetzung der primären Hydroperoxy-Verbindung, d. h. der Butyropersäure, zu sein; vielmehr könnte man, in Übereinstimmung damit, daß eine weitgehende Anreicherung an Persäure stattfindet, einen Katalysemechanismus nach



($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_7-\text{CO}-$) annehmen.

Der autokatalytische Verlauf der kupfer-katalysierten Zersetzung läßt sich nur durch das Auftreten „aktiver Radikale“ erklären, d. h. von solchen Radikalen, die eine Kettenreaktion initiieren. Derartige Radikale sind, wie M. S. KHARASCH und Mitarb.⁹⁾ beispielsweise bei der

⁷⁾ Vgl. auch L. BATEMAN u. H. HUGHES, *J. chem. Soc. (London)* **1952**, 4594; L. BATEMAN, H. HUGHES u. A. L. MORRIS, *Disc. Far. Soc.* **14**, 190 (1953).

⁸⁾ H. HOCK u. H. KROFF, *J. prakt. Chem. (4)* **14**, 71 (1961).

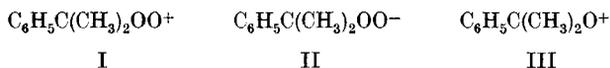
⁹⁾ M. S. KHARASCH, A. FONO u. W. NUDEMBERG, *J. org. Chem.* **15**, 763 (1950); **16**, 128 (1951).

Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd durch Eisen(II)-salze zeigen konnten, die nach (1) entstehenden Cumyloxy-Radikale:



Diese entstehen jedoch auf Grund des Katalysemechanismus nach (1)–(2) auch bei der Verwendung von Kobaltverbindungen als Zersetzungskatalysatoren, werden aber allem nach dort abgefangen bzw. reagieren weiter, ohne die Radikalkette (7) starten zu können.

Neben dem obigen Radikalmechanismus sind grundsätzlich auch ionische Mechanismen zu diskutieren; entsprechende Kettenträger wären das Cumylperoxy-Kation (I) bzw. -Anion (II) oder das Cumyloxy-Kation (III):



Die Bildung von Cumylperoxy-Kationen, analog der Reaktion von Cumyl-hydroperoxyd mit Bleitetraacetat¹⁰), ist jedoch wegen des zu geringen Oxydationspotentials der Kupfer-(II)-ionen auszuschließen. Zudem sollte sich während der Reaktion sodann elementares Kupfer abscheiden, was nicht der Fall ist. — Für die Bildung von Cumylperoxy-Anionen, die nach M. S. KHARASCH und Mitarb.¹¹) Kettenträger der basen-katalysierten Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd sind, erscheint die Basizität zu gering. — Cumyloxy-Kationen, als Kettenträger der Säurespaltung¹²), sollten schließlich wegen der zu geringen Acidität nicht entstehen können; auch wurde in keinem Fall Phenol erhalten.

Die aufgezeigten Unterschiede zwischen Kobalt- und Kupferverbindungen können unter Berücksichtigung der mit Eisen(II)-salzen als Zersetzungskatalysatoren erhaltenen Ergebnisse sowie der Oxydationspotentiale¹³)



wie folgt erklärt werden.

Wie bereits erwähnt, werden bei der Reaktion von Eisen(II)-salzen mit Cumyl-hydroperoxyd im Primärschritt, entspr. (1), unter gleichzeitiger Oxydation des Eisen(II)-ions zum Eisen(III)-ion Cumyloxy-Radikale gebildet; diese initiieren ihrerseits die Reaktionskette (7)⁹). Dabei wurde die Aktivierungsenergie des Primärschrittes von H. L. WILLIAMS und Mitarb.¹⁴) zu 12 kcal/Mol ermittelt.

¹⁰) H. HOCK u. H. KROPF, Chem. Ber. **91**, 1681 (1958).

¹¹) M. S. KHARASCH, A. FONO, W. NUDENBERG u. B. BISCHOF, J. org. Chem. **17**, 207 (1952).

¹²) M. S. KHARASCH, A. FONO u. W. NUDENBERG, J. org. Chem. **15**, 748 (1950).

¹³) Handbook of Chemistry and Physics (40. Aufl.), S. 1733.

¹⁴) J. W. L. FORDHAM u. H. L. WILLIAMS, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4465 (1950): **73**, 1634 (1951); R. J. ORR u. H. L. WILLIAMS, Canad. J. Chem. **30**, 985 (1952).

In Gegenwart von Eisensalzen ist also mit Sicherheit $k_1 > k_2$, da anderenfalls nicht Eisen(III)-ion als Endprodukt vorliegen dürfte. Man kann daher auch annehmen, daß $E_1 < E_2$, also $E_2 > 12$ kcal/Mol. Weiterhin wurde die Aktivierungsenergie der Kettenreaktion von uns zu 13 kcal/Mol ermittelt; auch dieser Wert dürfte unter dem entsprechenden für Reaktion (2) liegen, d. h. $E_2 > 13$ kcal/Mol. Weiteres, noch nicht umgesetztes Cumyl-hydroperoxyd wird also nunmehr in der energetisch bevorzugten Kettenreaktion (7) zersetzt und nicht entspr. (2).

Bei den Kupferverbindungen ist, auf Grund des noch geringeren Oxydationspotentials gegenüber Eisen, ebenfalls $k_1 > k_2$, d. h. auch hier wäre (2) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Dessen Aktivierungsenergie ergab sich zu rund 25 kcal/Mol, liegt also gleichfalls erheblich über dem Wert der Kettenreaktion (7), so daß (7) gegenüber (2) energetisch bevorzugt ist.

Bei den Kobaltverbindungen schließlich ist, auf Grund des recht hohen Oxydationspotentials, anzunehmen, daß $k_1 < k_2$, also $E_2 < E_1$, d. h. < 10 kcal/Mol. Die Reaktionskette (7) kommt hier also nicht zum Tragen.

In Tab. 4 sind diese Ergebnisse noch einmal zusammengefaßt.

Tabelle 4
Schwermetall-katalysierte Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd.
Aktivierungsenergien und Oxydationspotentiale

Schwermetallion		E_0 V	E_1 E_2 kcal/Mol	
Kobalt	II → III	1,82	10 >	$k_1 < k_2$
Eisen	II → III	0,771	12 <	$k_1 > k_2$
Kupfer	I → II	0,153	< 25	$k_1 > k_2$

Das Oxydationspotential der Reaktion



sollte also zwischen 0,771 und 1,82 V liegen. In Übereinstimmung damit ergibt sich für

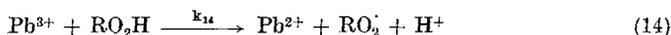
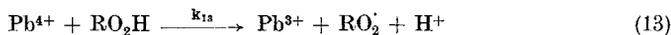


der Wert von 1,77 V¹⁵⁾.

Die Verzögerung der zunächst recht intensiven Hydroperoxyd-Zersetzung durch Bleidioxyd ergibt sich, wie bereits erwähnt, aus der gleichzeitig verlaufenden Reduktion des Dioxyds zum Oxyd und dessen geringer katalytischer Aktivität. Die Primärreaktion zwischen Bleidioxyd und Cumyl-hydroperoxyd gemäß (2) führt zur Bildung von

¹⁵⁾ Vgl. cit. 13, S. 1737.

Blei(III)-ionen, die ihrerseits sehr aktiv sind und in einem zweiten, wesentlich rascheren Reaktionsschritt zu Blei(II)-ionen weiter reduziert werden.



Dabei ist $k_{13} \ll k_{14}$. Eine Re-oxydation von Blei(III) zu Blei(IV) erscheint uns nicht möglich.

Es handelt sich also diesfalls bei der Reduktion des Bleidioxids um eine zweimalige Ein-Elektronenübertragung, gegensätzlich zur Reaktion von Bleitetraacetat mit Cumylhydroperoxyd¹⁰⁾, bei der eine einmalige Zwei-Elektronenübertragung vorliegt.

Die weitere, wesentlich langsamere und nunmehr katalytische Zersetzung des Hydroperoxyds durch Bleioxyd verläuft entsprechend der kobalt-katalysierten Reaktion, wobei also (1) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Dieser Mechanismus der Reaktion von Bleidioxyd mit Cumylhydroperoxyd wurde von uns bereits früher, gelegentlich der durch Bleidioxyd katalysierten Autoxydation von Cumol abgeleitet²⁾.

Experimentelles

Die Kobalt- und Kupferverbindungen wurden aus den Acetaten und den freien Komplexbildnern hergestellt, entsprechend der Vorschrift zur Darstellung von Kupfer-acetylaceton¹⁶⁾, und anschließend aus Äthanol umkristallisiert. Zur Reinheitsprüfung wurde der Metallgehalt bestimmt. — Bleidioxyd war Handelsprodukt.

Zur Reinigung von Cumylhydroperoxyd, Cumol und Nonan vgl. unsere früheren Angaben^{3b)4)}.

Die Zersetzung in Gegenwart der Kobalt- und Kupferverbindungen erfolgte in der beim Kobalt-phthalocyanin beschriebenen Weise⁴⁾.

Zersetzung von Cumylhydroperoxyd in Gegenwart von Bleidioxyd. Je etwa 1,8–1,85 g Cumylhydroperoxyd und 7,8 bis 7,85 g Cumol wurden unter Zugabe der entsprechenden Menge Bleidioxyd rasch auf 85° erhitzt und die Peroxydabnahme titrimetrisch verfolgt.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie für die Bereitstellung einer Beihilfe.

¹⁶⁾ GATTERMANN-WIELAND, Die Praxis des org. Chem. (Berlin 1954), S. 219.

Clausthal, Institut für Brennstoffchemie der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. April 1961.