

Über die Hemmwirkung des Wassers bei der Säurezersetzung von Cumolhydroperoxyd

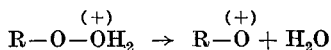
VON GÜNTER BURTZLAFF¹⁾, URSULA FELBER, HEINRICH HÜBNER,

WILHELM PRITZKOW und WOLFGANG ROLLE

Mit 7 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Hemmwirkung des Wassers bei der Säurezersetzung von Cumolhydroperoxyd in organischen Lösungsmitteln erklärt sich durch die Erniedrigung der Protonierungsaktivität des Mediums (Erhöhung der H_0 -Funktion). Eine Dissoziation des protonierten Hydroperoxyds nach



findet wahrscheinlich nicht statt; jedenfalls ist sie nicht reversibel, denn bei der Zersetzung in Gegenwart von $H_2^{18}O$ tritt kein ^{18}O in das Hydroperoxyd ein.

SCHUSCHUNOW und SCHLAPNIKOW²⁾ untersuchten als erste die schon aus Patentangaben³⁾ bekannte Hemmwirkung des Wassers bei der Säurezersetzung von Cumolhydroperoxyd in organischen Lösungsmitteln. Sie beobachteten in Eisessig und in Dioxan eine Abhängigkeit

$$\frac{1}{k} = a + b \cdot [H_2O] \quad (1)$$

der Geschwindigkeitskonstante der Säurezersetzung

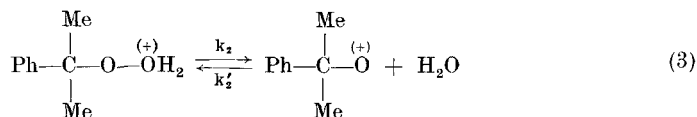
$$\begin{aligned} RG &= k \cdot [\text{Hydroperoxyd}] \\ k &= k' \cdot [H_2SO_4] \end{aligned} \quad (2)$$

¹⁾ Dissertation G. BURTZLAFF, TH Merseburg 1964.

²⁾ W. A. SCHUSCHUNOW u. J. A. SCHLAPNIKOW, Arbeiten über Chemie und chemische Technologie (russ.) **1**, 50 (1958); Ber. Akad. Wiss. UdSSR **128**, 341 (1959); J. A. SCHLAPNIKOW, Kinetik und Katalyse (russ.) **1**, 365 (1960); W. A. SCHUSCHUNOW, W. A. JABLOKOW u. W. W. DUDOROW, Arbeiten über Chemie und chemische Technologie (russ.) **2**, 239 (1959).

³⁾ Engl. Pat. 748287 v. 20. 5. 1954/25. 4. 1956 und DAS 1050344 v. 13. 5. 1954/12. 2. 1959 der Distillers Co. Ltd.

vom Wassergehalt des Reaktionsmediums. Diese Abhängigkeit konnten sie durch die Annahme erklären, daß der entscheidende Schritt der Hydroperoxydzersetzung



reversibel ist, aber nicht zu einem Gleichgewicht führt. Unter Anwendung der „steady-state“-Behandlung leiteten sie für die Säurezersetzung von Hydroperoxyden ein Gesetz

$$\text{RG} = \frac{K_1 \cdot k_2}{1 + \frac{k'_2}{k_3} [\text{H}_2\text{O}]} [\text{Hydroperoxyd}] [\text{H}_2\text{SO}_4] \quad (4)$$

ab, das mit der Beziehung (1) gleichwertig ist.

PRITZKOW und HOFMANN⁴⁾ fanden bei der technisch bedeutsamen Säurezersetzung von Cumolhydroperoxyd in Phenol/Aceton ebenfalls eine sehr starke Hemmung durch kleine Mengen von Wasser. Die Beziehung (1) wurde bei Wasserkonzentrationen unter 1 Mol/l erfüllt. Alkohole und Äther zeigten wie Wasser eine Hemmwirkung, doch war diese weniger stark ausgeprägt.

Die Säurezersetzung von Hydroperoxyden (Hock-Umlagerung)⁵⁾ ist der CRIEGEE-Umlagerung von Perestern⁶⁾ ganz analog. Da für die CRIEGEE-Umlagerung des 9-Decalylperbenzoates ein synchroner, intramolekularer Verlauf sicher bewiesen werden konnte⁷⁾ (wobei intermediär kein freies Oxeniumion⁸⁾ auftritt), ist auch bei der HOCK-Umlagerung mit einem entsprechenden Mechanismus zu rechnen. Demnach ist die Erklärung von SCHUSCHUNOW und SCHLAPNIKOW für die Hemmwirkung von Wasser bei der Säurezersetzung von Hydroperoxyden unbefriedigend, weil sie die intermediäre Bildung von Oxeniumionen voraussetzt. Gegen diese Erklärung sprechen zudem Arbeiten von DAVIES und Mitarb.⁹⁾, die bei der Säurezersetzung von Äthylbenzolhydroperoxyd in Gegenwart von H₂¹⁸O keinen Eintritt

4) W. PRITZKOW u. R. HÖFMANN, J. prakt. Chem. [4], **14**, 131 (1961).

5) H. HOCK u. S. LANG, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 257 (1944).

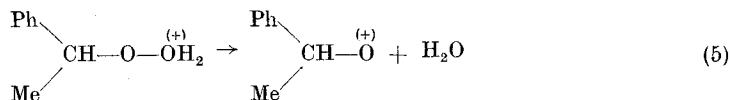
6) R. CRIEGEE, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 722 (1944); Liebigs Ann. Chem. **560**, 127 (1948).

7) P. D. BARTLETT u. J. L. KICE, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5591 (1953); H. L. GOERING u. A. C. OLSON, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5853 (1953); D. B. DENNEY, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1706 (1955); D. B. DENNEY u. D. G. DENNEY, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4806 (1957).

8) Als Oxeniumionen bezeichnen wir einbindige Sauerstoffkationen mit Elektronensextett am Sauerstoff: W. PRITZKOW, Theoretische Gesichtspunkte in der organischen Chemie, Dresden u. Leipzig 1963, S. 202.

9) H. BASSEY, C. A. BUNTON, A. G. DAVIES, T. A. LEWIS u. D. R. LLEVELLYN, J. chem. Soc. (London) **1955**, 2471.

des ^{18}O in das unveränderte Hydroperoxyd nachweisen konnten. In diesem Falle muß also entweder der Schritt



irreversibel sein oder die Reaktion verläuft intramolekular und synchron, ohne daß ein freies Oxeniumion auftritt.

Aus der Literatur ist bekannt, daß auch andere säurekatalysierte Reaktionen in organischen Lösungsmitteln durch Wasser gehemmt werden, so die Veresterung von Carbonsäuren¹⁰⁾, die Zersetzung von Diazoessigester¹¹⁾ und die Solvolyse von Äthylenoxyd¹¹⁾. Auch bei diesen Reaktionen findet man die Beziehung:

$$\frac{1}{k} = a + b [\text{H}_2\text{O}]. \quad (1)$$

Diese läßt sich ableiten, wenn man annimmt, daß Wasser in den jeweiligen Lösungsmitteln als schwache Base wirkt.

Die Basizität von Wasser in organischen Lösungsmitteln macht sich auch bei der Bestimmung der Indikatoracidität bemerkbar. So steigt die HAMMETTSche H_0 -Funktion¹³⁾ von Lösungen starker Säuren in Eisessig¹⁴⁾ Dioxan¹⁵⁾, Aceton¹⁵⁾, Äthanol¹⁵⁾, Äthylenglykol¹⁶⁾ und Sulfolan¹⁷⁾ bei Zusatz geringer Wassermengen stark an. BRAUDE und STERN konnten bei der Allylumlagerung¹⁸⁾, SCHWABE und FRANKE konnten bei der Diazoessigester-Zersetzung¹⁹⁾ nachweisen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit und die Indikatoracidität sich bei Zusatz von Wasser zum jeweiligen organischen Lösungsmittel gleichsinnig ändern, wobei die Beziehung

$$\log k = \log k_0 - a \cdot H_0 \quad (\text{mit } a \approx 1) \quad (6)$$

annähernd erfüllt ist.

¹⁰⁾ H. GOLDSCHMIDT u. E. SUNDE, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 711 (1906); H. GOLDSCHMIDT u. O. UDBY, Z. physik. Chem. **60**, 728 (1907).

¹¹⁾ W. S. MILLAR, Z. physik. Chem. **85**, 129 (1913); H. BRAUNE, Z. physik. Chem. **85**, 170 (1913); s. auch Zitat¹⁹⁾.

¹²⁾ C. E. NEWALL u. A. M. EASTHAM, Canad. J. Chemistry **39**, 1752 (1961).

¹³⁾ L. P. HAMMETT, Chem. Reviews **16**, 67 (1935); M. A. PAUL u. F. A. LONG, Chem. Reviews **57**, 1 (1957).

¹⁴⁾ D. S. NOYCE u. P. CASTELFRANCO, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4482 (1951).

¹⁵⁾ E. A. BRAUDE u. E. S. STERN, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1976.

¹⁶⁾ C. KALIDAS u. S. R. PALIT, J. chem. Soc. [London] **1961**, 3998.

¹⁷⁾ E. M. ARNETT u. C. F. DOUTY, J. Amer. chem. Soc. **86**, 409 (1964).

¹⁸⁾ E. A. BRAUDE u. E. S. STERN, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1982.

¹⁹⁾ L. FRANKE, Dissertation, TH Dresden 1963; Z. physik. Chem. (Frankfurt/M.) **40**, 223 (1964).

Wir haben zunächst nachgewiesen, daß auch für die Zersetzung von Cumolhydroperoxyd in wasserhaltigem Phenol/Aceton die Beziehung (6) gilt (Abb. 1). Dann haben wir die Zersetzung von Cumolhydroperoxyd in ver-

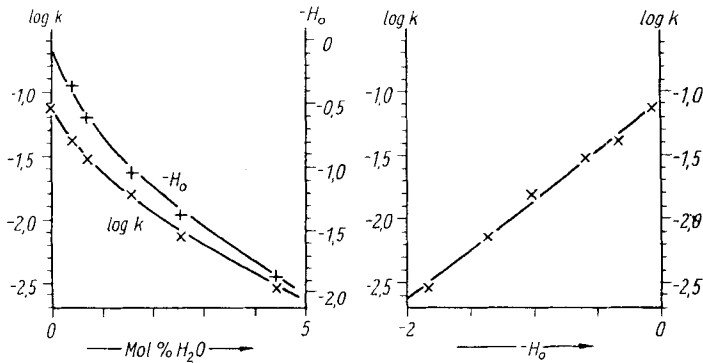


Abb. 1. Zersetzung von Cumolhydroperoxyd in Phenol/Aceton bei 20° $[H_2SO_4] = 7,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

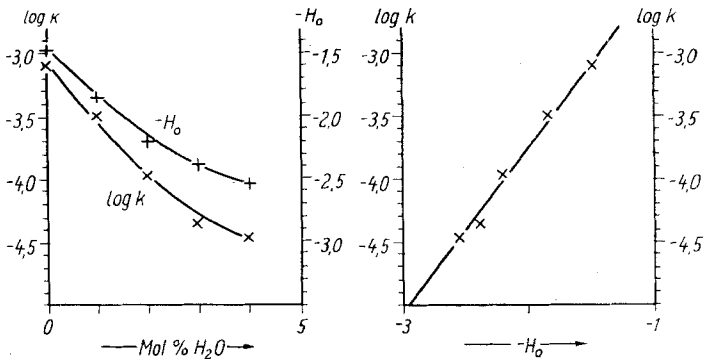


Abb. 2. Zersetzung von Cumolhydroperoxyd in Aceton bei 50° $[H_2SO_4] = 2,0 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

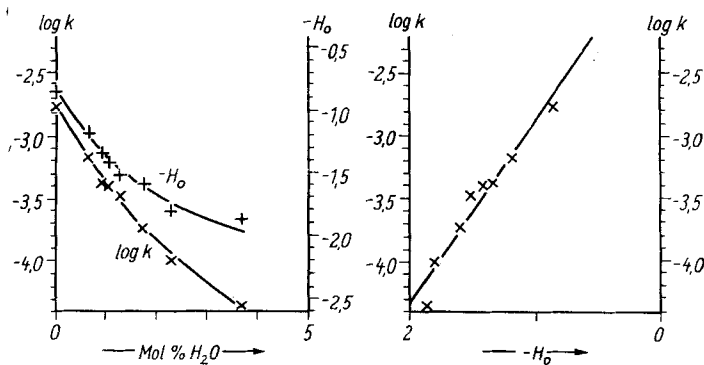


Abb. 3. Zersetzung von Cumolhydroperoxyd in Dioxan bei 40° $[H_2SO_4] = 9,0 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

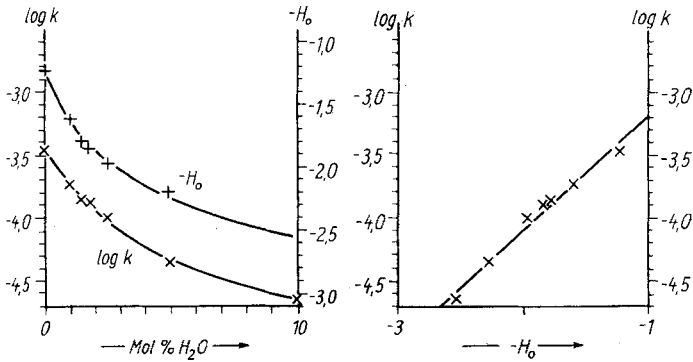


Abb. 4. Zersetzung von Cumolhydroperoxyd in Methanol bei 50° $[H_2SO_4] = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/l}$

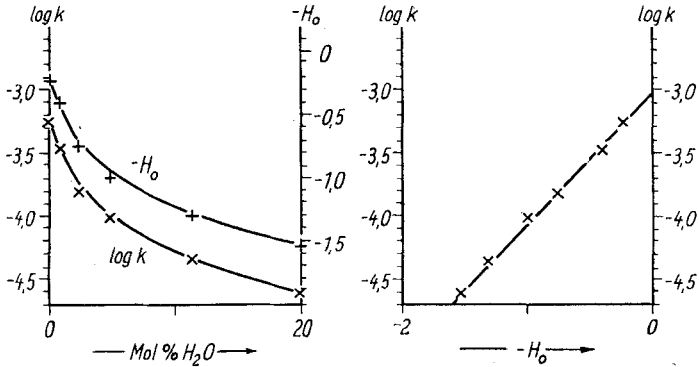


Abb. 5. Zersetzung von Tetralinhydroperoxyd in Methanol bei 50° $[H_2SO_4] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$

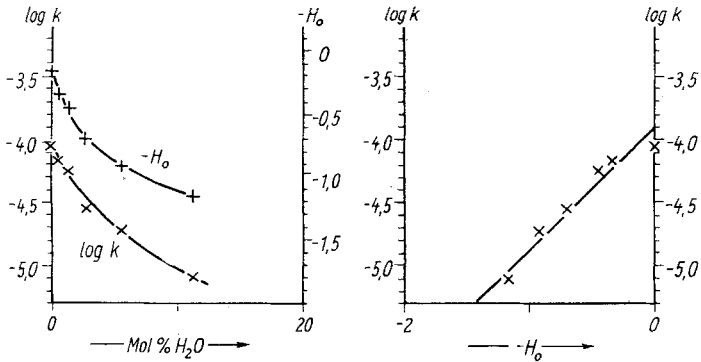


Abb. 6. Zersetzung von Decalinhydroperoxyd in Methanol bei 50° $[H_2SO_4] = 1,22 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/l}$

schiedenen organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von H_2SO_4 und den Einfluß von Wasser auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht (Abb. 2–4). In allen Fällen wurden eine starke Hemmwirkung kleiner Wasserzusätze und eine Proportionalität zwischen $\log k$ und H_0 festgestellt.

Die Hemmwirkung des Wassers ist nicht auf die Zersetzung von Cumolhydroperoxyd beschränkt; sie findet sich ganz entsprechend auch bei der Säurezersetzung von Tetralin- und Decalinhydroperoxyd (Abb. 5 und 6).

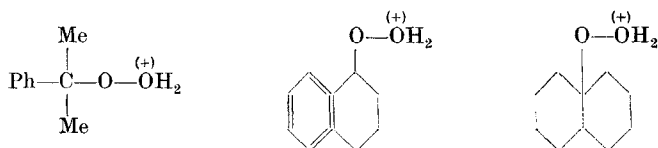
Tabelle 1
Zersetzung von Cumolhydroperoxyd und Tetralinhydroperoxyd durch H_2SO_4 in verschiedenen Lösungsmitteln

Hydroperoxyd	Lösungsmittel	$k_2 \cdot 10^3$ bei 50° $l \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$	E_A kcal/Mol
Cumol	Tetrahydrofuran	1,7	—
	Methanol	3,3	22,1 ⁴⁾ 20)
	Dioxan	24	20,7 ²⁾
	Essigsäure	94	20,0 ²⁾
	Aceton	400	—
	Phenol/Aceton	420 000	18,2 ⁴⁾
Tetralin	Methanol	33,8	17,6
	Aceton	1600	—
Decalin	Methanol	0,74	—
		1,17	21,8 ²⁰⁾

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß man die Hemmwirkung des Wassers bei der Säurezersetzung von Hydroperoxyden in organischen Lösungsmitteln allein durch die Basizität des Wassers erklären kann, die eine starke Verringerung der Indikatoracidität (Erhöhung des H_0 -Wertes) bewirkt¹⁵⁾¹⁹⁾. Die Verringerung der Indikatoracidität führt dazu, daß das Verhältnis

$$[\text{Hydroperoxyd} \cdot \text{H}^{(+)}]:[\text{Hydroperoxyd}]$$

und somit die Konzentration der umlagerungsfähigen Ionen



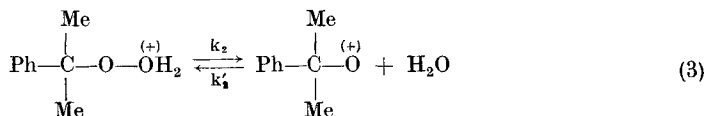
verkleinert wird.

Eine Verringerung der Indikatoracidität kommt auch zustande, wenn man zu H_2SO_4 -Lösungen in Phenol/Aceton Alkohole oder Äther zufügt, und

²⁰⁾ W. PRITZKOW u. LO KUO-CHUN, unveröffentlicht.

so erklärt sich die Hemmwirkung dieser Sauerstoffbasen bei der Säurezerersetzung von Cumolhydroperoxyd in Phenol/Aceton⁴⁾.

Nachdem wir gezeigt hatten, daß sich die Hemmwirkung des Wassers auch ohne die Hypothese von SCHUSCHUNOW und SCHLAPNIKOW über die Reversibilität der O—O-Spaltung



erklären läßt, haben wir durch Versuche mit H_2^{18}O nachgewiesen, daß Reaktion (3) nicht reversibel sein kann.

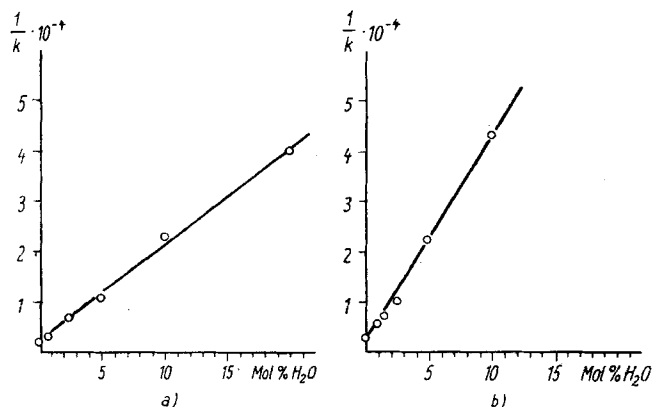


Abb. 7. Zersetzung von Hydroperoxyden in Methanol/ H_2O bei 50° . a) Cumolhydroperoxyd: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/l}$; b) Tetralinhydroperoxyd: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$

Wenn man Cumolhydroperoxyd bei 50° in Methanol/ H_2O -Gemischen zersetzt, dann wird die Beziehung (1) mit

$$a = 1770 \text{ sec}$$

$$b = 6720 \text{ l Mol}^{-1} \text{ sec}$$

erfüllt (Abb. 7). Nach der Ableitung von SCHUSCHUNOW und SCHLAPNIKOW ist

$$\frac{b}{a} = \frac{k'_2}{k_3} = 3,8 \text{ l Mol}^{-1}$$

das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion von (3) (k'_2) und für die Umlagerung (k_3):

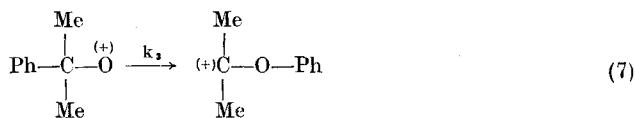


Tabelle 2

Zersetzung von Cumolhydroperoxyd in Methanol bei Anwesenheit von H_2^{18}O

Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in m Mol				Temp. °C	Umsetzungsgrad %	Reinheit des wiedergew. CHP %	^{18}O -Gehalt (Atom-%)	
MeOH	H_2O	CHP	H_2SO_4				eingesetztes H_2O	wiedergew. CHP*
85,7	27,8	6,93	1,70	50	43,4	99,5	0,204	0,214
86,2	28,4	6,86	1,78	50	53,7	100,0	7,2	0,211
87,1	28,6	6,84	1,82	50	57,9	99,1	7,2	0,215
86,3	28,5	6,90	1,77	50	36,6	93,5	7,2	0,209
86,1	28,7	6,76	1,81	50	45,5	100,0	7,2	0,215
86,6	28,5	6,74	1,79	50	60,6	95,6	7,2	0,210
85,8	35,3	6,81	1,71	50	54,2	92,0	23,5	0,212

*) Angegeben sind die Mittelwerte aus 2–3 Einzelbestimmungen. Die ^{18}O -Bestimmung in reinem Cumolhydroperoxyd, wie es für die Versuche als Ausgangsprodukt verwendet wurde, lieferte als Mittelwert von 13 Versuchen $0,207 \pm 0,001$ Atom-%.

Nach der Theorie von SCHUSCHUNOW und SCHLAPNIKOW²⁾ sollte man also nach 50proz. Umsatz des Cumolhydroperoxyds in Methanol bei Anwesenheit von 20 Mol-% H_2^{18}O eine weitgehende Äquilibrierung eines der Hydroperoxyd-Sauerstoffatome mit dem H_2^{18}O erwarten. Tatsächlich findet man, wie Tab. 2 zeigt, im rückgewonnenen Hydroperoxyd nur einen die Fehlergrenze kaum übersteigenden ^{18}O -Überschuß. Bei Äquilibrierung des ^{18}O zwischen H_2O , H_2SO_4 und Cumolhydroperoxyd wäre bei unseren Versuchen unter Einsatz von Wasser mit 7,2 Atom-% ^{18}O ein ^{18}O -Gehalt des Hydroperoxyds von 2,46 Atom-% zu erwarten gewesen. Die geringfügige Erhöhung des ^{18}O -Gehaltes im rückgewonnenen Hydroperoxyd entspricht nur einem ^{18}O -Austausch von höchstens 0,2% des nach der SCHUSCHUNOW-SCHLAPNIKOW-Theorie erwarteten Wertes, Reaktion (3) kann also nicht reversibel sein. Die Verhältnisse liegen demnach bei der Säurezersetzung von Cumolhydroperoxyd genau so wie bei der Säurezersetzung von Äthylbenzolphydroperoxyd⁹⁾. Wahrscheinlich werden bei der HOCK-Umlagerung gar keine Oxoniumionen gebildet, sondern die Reaktion verläuft intramolekular und synchron wie die CRIEGEE-Umlagerung von Perestern⁷⁾.

Beschreibung der Versuche

Bestimmung der H_0 -Funktionen

Die H_0 -Funktionen wurden mit Hilfe der Gleichung

$$\text{H}_0 = \text{pK}_{\text{IH}^{(+)}} - \log \frac{[\text{IH}^{(+)}]}{[\text{I}]}$$

aus dem Indikatorverhältnis $[\text{IH}^{(+)}]:[\text{I}]$ und dem pK -Wert des jeweiligen Indikators berechnet. Es wurden die in Tab. 3 zusammengestellten Indikatoren benutzt; das Indikatorverhältnis wurde mit Hilfe eines registrierenden UV-Spektralphotometers durch Auswertung der in Tab. 3 angegebenen Banden bestimmt.

Tabelle 3
Zusammenstellung der verwendeten HAMMETT-Indikatoren

Indikator	$pK_{IH^{(+)}}^{13)}$	Smp. °C	verwendete Konzentration Mol/l	ausgewertete Absorptionsbande λ_{max} (m μ)
p-Aminoazobenzol	2,77	122	$2 \cdot 10^{-5}$	380
m-Nitranilin	2,50	147	$8 \cdot 10^{-5}$	360
2,4-Dichloranilin	2,00	63	$5 \cdot 10^{-5}$	250
p-Nitranilin	0,99	112	$4 \cdot 10^{-5}$	385
o-Nitranilin	0,29	71—72	$1 \cdot 10^{-4}$	420

Kinetische Messungen

Die kinetischen Messungen wurden nach der von PRITZKOW und HOFMANN⁴⁾ beschriebenen Methode ausgeführt.

Zersetzungsversuche in Gegenwart von H₂¹⁸O

In einen 25-ml-Kolben wurden auf einer Halbmikrowaage Wasser, Schwefelsäure, Methanol und Cumolhydroperoxyd eingewogen (s. Tab. 2). Zur Kontrolle wurde der Hydroperoxydgehalt der Mischung jodometrisch bestimmt. Der Kolben wurde 150 Minuten in einem Thermostaten auf 50 °C erwärmt, danach wurde abgekühlt und der Umsetzungsgrad durch jodometrische Titration bestimmt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 0,5 n Na-Methylatlösung gegen Phenolphthalein neutralisiert, das Na₂SO₄ abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Der im wesentlichen aus Phenol und Cumolhydroperoxyd bestehende Rückstand wurde mit 5 ml Wasser versetzt, die entstehende Emulsion wurde viermal mit je 4 ml n-Hexan extrahiert. Die vereinigten Hexanphasen wurden zweimal mit je 4 ml Wasser gewaschen. Dann wurde das Hydroperoxyd durch zweimaliges Ausschütteln der Hexanlösung mit je 4 ml 2 n Natronlauge unter Eiskühlung extrahiert. Der alkalische Extrakt wurde noch zweimal mit je 4 ml n-Hexan gewaschen, dann wurde mit 4 ml n-Hexan überschichtet und unter Eiskühlung und gutem Rühren mit 1 n H₂SO₄ gegen Thymolphthalein neutralisiert. Die Hexanphase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase noch zweimal mit je 4 ml Hexan extrahiert.

Die vereinigten Hexanphasen, die das Hydroperoxyd enthielten, wurden dreimal mit je 4 ml Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Hexan wurde im Wasserstrahlvakuum auf dem Wasserbad entfernt. Der Rückstand (100—300 mg) wurde ausgewogen, von einer kleinen Probe wurde jodometrisch der Hydroperoxydgehalt bestimmt (s. Tab. 2).

In einem besonderen Versuch wurde nachgewiesen, daß Cumolhydroperoxyd in 2 n Natronlauge mit H₂¹⁸O keinen Sauerstoff austauscht²¹⁾.

Bestimmung des ¹⁸O-Gehaltes im Cumolhydroperoxyd²²⁾

Etwa 30—50 mg Hydroperoxyd wurden mit 200 mg eines im Hochvakuum getrockneten Gemisches aus HgCl₂ und Hg(CN)₂ in einer Ampulle unter Vakuum eingeschmolzen.

²¹⁾ A. I. BRODSKI, W. D. POCHODENKO, M. M. ALEKSANKIN u. I. P. GRAGEROW, J. allg. Chem. (russ.) **32**, 758 (1962).

²²⁾ D. RITTENBERG u. L. PONTICORVO, Intern. J. Appl. Radiat. Isotops **1**, 208 (1956); M. ANBAR u. S. GUTMAN, Intern. J. Appl. Radiat. Isotops **5**, 233 (1959).

Nach zweistündigem Erhitzen auf 400° wurde das entstandene Gas (CO_2) in eine zweite, Zinkamalgamehaltende Ampulle übergeführt und dort mit flüssigem Stickstoff kondensiert. Die Ampulle wurde abgeschmolzen und 2 Stunden auf 200° erhitzt. Anschließend erfolgte die Analyse des gereinigten CO_2 im Massenspektrometer.

Den Herren Dr. F. ANDREAS und Dr. K. WEHNER sowie der Werkleitung des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

Leuna, Organische Abteilung des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.
Leipzig, Institut für physikalische Stofftrennung der Deutschen Akademie der Wissenschaften.

Merseburg, Institut für Chemie und Technologie der organischen Grund- und Zwischenprodukte der TH für Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Mai 1964.