

Isotopieeffekte bei Autoxydationen. II¹⁾

Konstitution und kinetischer Wasserstoffisotopieeffekt bei der Autoxydation am tertiären Kohlenstoffatom

VON S. RUMMEL, P. KRUMBIEGEL und H. HÜBNER

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die strukturell nahe verwandten Kohlenwasserstoffe Cumol, Phenylcyclohexan und Phenylcyclopentan sowie ihre α -D-Derivate wurden in einer modifizierten FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion synthetisiert und der durch Co-Stearat katalysierten Autoxydation unterworfen. Aus den maximalen Autoxydationsgeschwindigkeiten wurden folgende primäre kinetische Brutto-Isotopieeffekte bei 61 °C bestimmt:

Cumol (61 At.-% α -D):	$k_H/k_D = 5,8 \pm 0,4;$
Phenylcyclopentan (88 At.-% α -D):	$k_H/k_D = 1,3 \pm 0,05;$
Phenylcyclohexan (83 At.-% α -D):	$k_H/k_D = 1,05 \pm 0,03.$

Es wird versucht, den Gang der Isotopieeffekte innerhalb der quasihomologen Reihe mit der Annahme unterschiedlicher energetischer Verhältnisse im Übergangszustand der Reaktionen zu deuten.

Im Zusammenhang mit einer an anderer Stelle beschriebenen technischen Nutzung kinetischer Isotopieeffekte zur Stabilisierung von Gebrauchsgütern durch Deuterierung²⁻⁴⁾ stehen wir vor der Aufgabe, Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften einer Verbindung und der Größe des auftretenden Bruttoisotopieeffektes aufzudecken. Das wenige bisher vorliegende Material ist heterogen und läßt eine solche Diskussion noch nicht zu [Bruttoisotopieeffekte zwischen 4,3 und 16,6³⁻⁷⁾]. Insbesondere fehlen Vergleichsmöglich-

¹⁾ 1. Mitteilung: P. KRUMBIEGEL, *Isotopentechnik* **1**, 73 (1961/62).

²⁾ J. MÜHLENFORDT, *Isotopenpraxis* **2**, 119 (1966).

³⁾ H. HÜBNER, P. KRUMBIEGEL, G. MÖBIUS, S. RUMMEL u. M. WAHREN, *Schmierstoffe und Schmierungstechnik*, **H. 9**, S. 30, Leipzig 1966.

⁴⁾ P. KRUMBIEGEL, H. HÜBNER u. M. WAHREN, *Isotopenpraxis* **2**, 185 (1966).

⁵⁾ R. A. MAX u. F. E. DEATHERAGE, *J. Amer. Oil Chemists Soc.* **28**, 110 (1951).

⁶⁾ H. C. BEACHELL u. D. L. BECK, *J. Polymer. Sci. A* **3**, 457 (1965).

⁷⁾ P. KRUMBIEGEL, *Isotopentechnik* **1**, 73 (1961/62).

keiten an nahe verwandten Verbindungen, um konstitutionelle Einflüsse zu studieren.

Zu Beginn einer experimentellen Suche nach Faktoren, welche die Größe von Isotopieeffekten bei der Autoxydation organischer Verbindungen bestimmen, untersuchten wir eine quasihomologe Reihe von Alkylaromaten mit einem tertiären Kohlenstoffatom in α -Stellung zum aromatischen Ring:



Cumol- $[\alpha\text{-D}]$
61 At.-% $\alpha\text{-D}$



Phenylcyclopentan- $[\alpha\text{-D}]$
88 At.-% $\alpha\text{-D}$



Phenylcyclohexan- $[\alpha\text{-D}]$
83 At.-% $\alpha\text{-D}$

Infolge der Aktivierung durch die benachbarte Phenylgruppe findet der oxydative Angriff mit meßbarer Geschwindigkeit nur an der tert. C—H-Bindung statt, so daß bei einer D-Substitution nur ein primärer kinetischer Isotopieeffekt bestimmt wird.

Ergebnisse und Diskussion

Die Oxydationskinetik wurde durch volumetrische Messung der Sauerstoffaufnahme unter Normaldruck verfolgt. Als Katalysator diente Co-

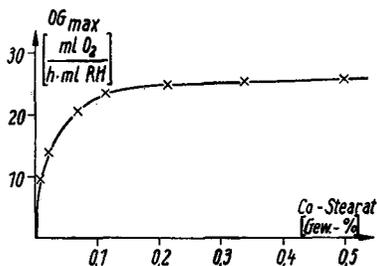


Abb. 1. Abhängigkeit der maximalen Oxydationsgeschwindigkeit des Phenylcyclopentans von der Katalysatorkonzentration (Co-Stearat), $T = 52^\circ C$

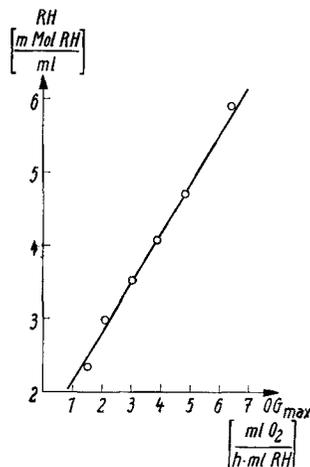


Abb. 2. Abhängigkeit der maximalen Oxydationsgeschwindigkeit von der Konzentration des Phenylcyclohexans. Katalysator 0,5 Gew.-% Co-Stearat; $T = 76,7^\circ C$

Stearat, dessen katalytische Wirkung oberhalb 0,2 Gewichts-% nahezu konstant ist (Abb. 1). Es wurden jeweils 0,5 Gewichts-% Co-Stearat eingesetzt. Die Reaktion ist bezüglich der Konzentration des Kohlenwasserstoffs erster Ordnung (Abb. 2), d. h., es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der maximalen Oxydationsgeschwindigkeit und der Konzentration des Kohlenwasserstoffs. (Als Verdünnungsmittel wurde Chlorbenzol verwendet.) Bezüglich der Sauerstoffkonzentration ist die Oxydation bei Normaldruck nullter Ordnung⁸⁾⁹⁾.

Abb. 3 zeigt die Sauerstoffaufnahmekurven für die katalysierte Oxydation der untersuchten Kohlenwasserstoffe bei 61 °C. Als Geschwindigkeitskonstante wurde die maximale Oxydationsgeschwindigkeit definiert, d. h., der

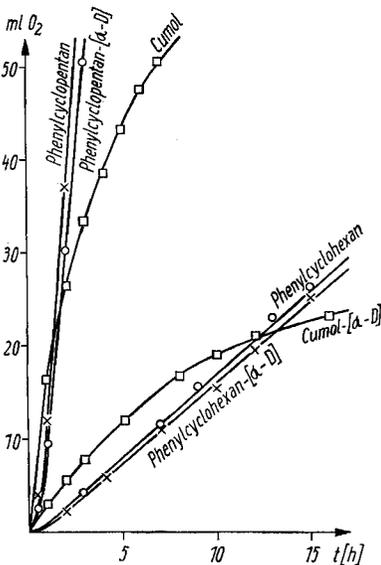


Abb. 3. Sauerstoffaufnahme-Kurven der Kohlenwasserstoffe Cumol, Cumol-[α -D], Phenylcyclohexan, Phenylcyclohexan-[α -D], Phenylcyclopentan, Phenylcyclopentan-[α -D]. 0,5 Gew.-% Co-Stearat; T = 61 °C

im Bereich maximaler Oxydationsgeschwindigkeit vorliegende Sauerstoffverbrauch in der Zeiteinheit. Beim Cumol nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit durch die Bildung reaktionshemmender Folgeprodukte mit zunehmendem Oxydationsgrad beständig ab. Die Geschwindigkeitskonstanten der undeuterierten Verbindungen verhalten sich in der Reihe Cumol, Phenylcyclopentan, Phenylcyclohexan wie 1:2,2:0,17. Trotz größerer Bruttoaktivierungsenergie¹⁰⁾¹¹⁾ verläuft die Oxydation des Phenylcyclopentans schneller als die des Cumols. Diese Erscheinung wurde von KROPF¹⁰⁾ durch das Auf-

⁸⁾ G. A. RUSSELL, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3871 (1957).

⁹⁾ H. S. BLANCHARD, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4548 (1959).

¹⁰⁾ H. KROPF, Liebigs Ann. Chem. **687**, 73 (1960).

¹¹⁾ S. RUMMEL, Diplomarbeit, Karl-Marx-Universität Leipzig, 1964.

treten größerer Häufigkeitsfaktoren in der Kettenfortpflanzungsreaktion, bedingt durch die Geometrie des 5-Rings, erklärt. Große Unterschiede im Reaktionsverhalten von Phenylcyclopentan und -hexan wurden auch schon bei anderen Reaktionen gefunden¹²⁾. Sie lassen sich am besten durch die sog. i-strain-Theorie erklären¹³⁾. Danach führt die Änderung der Hybridisationsstufe des an der Reaktion beteiligten C-Atoms im Übergangszustand von sp^3 zu sp^2 und die damit verbundene Aufweitung des Bindungswinkels auf 120° beim Sechsring zu einer Vergrößerung der inneren Spannung (+ i-strain), während beim 5-Ring die innere Spannung erniedrigt werden soll (-- i-strain). Deshalb sind S_N1 -, S_N2 - und Radikalreaktionen beim 6-Ring gegenüber dem 5-Ring erschwert, während Additionsreaktionen an exocyclischen Doppelbindungen am 6-Ring leichter als am 5-Ring verlaufen.

Im folgenden sollen die Autoxydationskurven der D-Verbindungen in die Betrachtungen einbezogen werden. Eine Zusammenstellung der daraus ermittelten Isotopieeffekte zeigt Tab. 1¹⁴⁾.

Tabelle 1
Isotopieeffekte bei der durch Co-Stearat katalysierten Autoxydation

T [°C]	Cumol k_H/k_D $\pm 0,4$	Phenylcyclopentan k_H/k_D $\pm 0,05$	Phenylcyclohexan k_H/k_D $\pm 0,03$
76,7	—	—	1,05
69	5,4	—	—
61	5,81	1,30	1,05
52	5,84	1,37	—

Entsprechende Werte wurden auch für die unkatalysierte Autoxydation der Verbindungen bei 120° gefunden¹¹⁾. Es überrascht, daß sich die an den strukturell ähnlichen Verbindungen gemessenen Isotopieeffekte beträchtlich unterscheiden. Besonders auffällig sind die ungewöhnlich kleinen Werte, die für Phenylcyclopentan und -hexan gefunden wurden. Diese kleinen Isotopieeffekte könnten zunächst aus einer Verteilung der für eine α -C—H-Bindung berechneten Deuteriumhäufigkeit (Bestimmung aus dem Verbrennungswasser) auf das gesamte Molekül und aus der dadurch nur geringen D-Häufigkeit in der reaktiven α -Stellung resultieren. Dies wurde durch IR-analy-

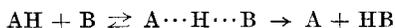
¹²⁾ E. C. KOYMAN u. A. STRANG, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **72**, 342 (1953).

¹³⁾ H. C. BROWN, R. S. FLETCHER u. R. B. JOHANNSEN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 212 (1951).

¹⁴⁾ Die Isotopieeffekte beziehen sich auf die angegebenen relativen D-Häufigkeiten in der angegebenen Stellung. Auf eine Umrechnung dieser Werte auf 100 At.-% D wurde verzichtet. Über die Problematik dieser Extrapolation soll später berichtet werden.

tischen Stellungsnachweis ausgeschlossen. Andererseits schließen die bei den Oxydationen dieser Verbindungen erreichten hohen Peroxidausbeuten⁸⁻¹⁰) eine wesentliche Beteiligung der CH_2 -Gruppen des Ringes an der Oxydation und eine dadurch bedingte „Verdünnung“ des Isotopieeffektes aus.

Es soll im folgenden versucht werden, den beobachteten Gang der Isotopieeffekte in der quasihomologen Reihe aus strukturbedingten Reaktivitätsunterschieden im Übergangszustand zu deuten. Dazu sei zunächst die von WESTHEIMER diskutierte Modellreaktion



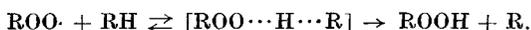
betrachtet¹⁵). Als Voraussetzung soll gelten, daß der Übergangszustand linear ist, A und B strukturlose Gruppen sind und Konformationschwingungen vernachlässigt werden können. Für den Übergangszustand resultieren zwei Valenzschwingungen:



die symmetrische und die antisymmetrische Schwingung.

Sie sind nach H. EYRING unabhängig von den Valenzschwingungen von AH und BH. Ist die symmetrische Schwingung wirklich symmetrisch, kann man sich vorstellen, daß A und B sich in entgegengesetzter Richtung bewegen, während H in Ruhe bleibt. Die Schwingungsfrequenz und damit die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls in die Reaktionsprodukte ist dann unabhängig davon, ob H oder D im Komplex anwesend ist. Der Isotopieeffekt ergibt sich einfach aus den unterschiedlichen Aktivierungsenergien zur Bildung des Übergangszustandes für AH und AD und hat dann bei Zimmertemperatur meist Werte zwischen 5 und 7. Ist aber die Bindungsstärke von A und B zu H nicht gleich, dann wird die „symmetrische“ Schwingung nicht nur aus der Bewegung von A und B bestehen, sondern auch H wird relativ zu einer Ruhelage mitschwingen. Deshalb wird die Schwingungsfrequenz zu einem gewissen Grade auch von der Masse des Zentralatoms (H bzw. D) abhängen. Die Schwingung wird eine unterschiedliche Energie für H und D haben, und die Unterschiede der Aktivierungsenergie für AH und AD werden geringer, der kinetische Isotopieeffekt wird kleiner.

Der Übergangszustand der Kettenfortpflanzungsreaktion der Autoxydationskette kann durch folgende allgemeine Darstellung ausgedrückt werden:

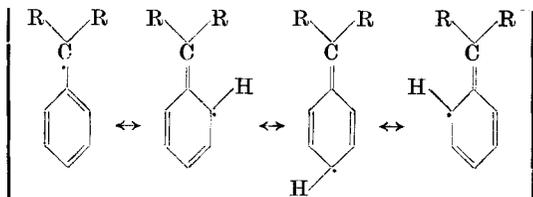


Nach Literaturangaben kann man die Reaktivität von $\text{ROO}\cdot$ in erster Näherung als strukturunabhängig betrachten.¹⁶) Für die Bindungs- und Schwingungsverhältnisse im Übergangszustand werden deshalb vor allem die Reak-

¹⁵) F. H. WESTHEIMER, Chem. Rev. **61**, 265 (1961).

¹⁶) G. A. RUSSELL, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1047 (1956).

tivitäten der entstehenden Radikale R· von Bedeutung sein. Die bei der Autoxydation der untersuchten Kohlenwasserstoffe entstehenden Radikale R· unterscheiden sich energetisch beträchtlich. Dies kann man schon an den Werten für die Bruttoaktivierungsenergien der Oxydation erkennen: Cumol 15 kcal/Mol¹⁰); Phenylcyclopentan 21,3¹¹); Phenylcyclohexan 22,7¹¹). Die Unterschiede in der Bruttoaktivierungsenergie resultieren im wesentlichen aus den Unterschieden in der Resonanzstabilisierung der entstehenden Radikale:



Das Cumyl-Radikal erfährt außer der mesomeren Resonanzstabilisierung noch eine Stabilisierung durch Hyperkonjugation¹⁷⁾ und wird deswegen am wenigstens reaktiv sein. Mit dem Ringschluß entfällt bei Phenylcyclopentan und -hexan diese hyperkonjugative Stabilisierung durch die Methylgruppen. Doch auch die Reaktivitäten des Phenylcyclopentyl- und -hexyl-Radikals werden sich infolge verschiedener Resonanzstabilisierung durch die Wirksamkeit des *i*-strain-Effektes unterscheiden. (Die Resonanz mit exocyclischen Doppelbindungen ist beim Phenylcyclohexyl-Radikal erschwert¹⁸.)

Verknüpft man diese Befunde mit den obigen Modellbetrachtungen des Übergangszustandes, kann man den beobachteten Gang der Isotopieeffekte der untersuchten Verbindungen auf folgende Weise deuten: Durch die steigende Reaktivität der Radikale R· in der Reihe Cumyl < Phenylcyclopentyl < Phenylcyclohexyl wird die Symmetrie der Schwingungen im Übergangszustand der Reaktion verringert und dadurch der Isotopieeffekt der Reaktion kleiner.

Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu der von K. B. WIBERG¹⁸⁾ und anderen Autoren¹⁹⁾ diskutierten Auffassung, daß mit steigender Aktivierungsenergie der Isotopieeffekt ansteigt. Eine Analyse dieses Widerspruchs kann mit Hilfe des in dieser Arbeit diskutierten experimentellen Materials noch nicht erfolgen, da mögliche sterische Einflüsse auf den Isotopieeffekt unberücksichtigt blieben. Diese Analyse soll auf der Grundlage weiterer Experimente versucht werden (z. B. Einfluß von *p*-Substituenten).

¹⁷⁾ C. E. BOOZER, B. W. PONDER u. J. C. TRISLER, J. Amer. chem. Soc. 78, 1506 (1956).

¹⁸⁾ K. B. WIBERG, Chem. Rev. 55, 714 (1955).

¹⁹⁾ R. STEWART u. D. G. LEE, Canadian J. Chem. 42, 439 (1964).

Experimenteller Teil

1. Darstellung der Kohlenwasserstoffe

Die Darstellung erfolgte nach einer modifizierten FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion, wie sie schon für die Synthese verschiedener Kohlenwasserstoffe verwendet wurde²⁰⁾.

1.1. Cumol- $[\alpha\text{-D}]$

Zur Darstellung des Ausgangsstoffes Isopropylbromid- $[\alpha\text{-D}]$ wurde in eine ätherische Lösung von LiAlD_4 im schwachen Stickstoffstrom Aceton mit einer solchen Geschwindigkeit getropft, daß das Reaktionsgemisch ständig siedete²¹⁾. Danach wurde noch 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Mischung wurde mit 6proz. H_2SO_4 zersetzt und anschließend über eine 60 cm lange Füllkörperkolonne bei hohem Rücklaufverhältnis destilliert. Das Acetrop Isopropanol/Wasser ging bei 79–80°C über. Dazu wurde eine 8fache Menge konstant siedende Bromwasserstoff-Säure gegeben und langsam so zum Sieden erhitzt, daß nur ein bis zwei Tropfen pro Sekunde übergingen. Nachdem etwa ein Drittel des Volumens abdestilliert war, wurde die organische Phase abgetrennt, mit konz. HCl geschüttelt, mit Soda-Lösung gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 54% in bezug auf das Aceton.

Isopropylbromid- $[\alpha\text{-D}]$ und Benzol wurden im molaren Verhältnis 1:7 in Anwesenheit von Aluminiumspänen auf dem Wasserbad einige Zeit zum Sieden erhitzt. Nach einer Induktionsperiode von etwa 10 min setzte die Reaktion langsam ein (erkenntlich an der Orangefärbung der Lösung, sowie beginnender HBr -Entwicklung) und verlief dann ohne weiteres Erhitzen bei 80°C. Zum Schluß wurde noch einmal kurz bis zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte, tiefrote Reaktionsmischung wurde vom Katalysator abgossen, bis zur Entfärbung mit verdünntem HCl , danach mit verdünnter Sodalösung und mit Wasser gewaschen. Die benzolische Lösung von Cumol- $[\alpha\text{-D}]$ wurde über CaCl_2 getrocknet und über eine gute Kolonne destilliert. Die Ausbeute betrug 73% der Theorie.

1.2. Phenylcyclohexan- $[\alpha\text{-D}]$ und Phenylcyclopentan- $[\alpha\text{-D}]$

Die Kohlenwasserstoffe wurden durch Kondensation der Cycloalkyl- $[\alpha\text{-D}]$ -chloride mit Benzol unter Verwendung von Aluminium als Katalysator in der bei Cumol- $[\alpha\text{-D}]$ beschriebenen Weise dargestellt. Zur Beschleunigung des Reaktionsstarts wurde ein Tropfen Brom zugegeben.

1.3. Cumol, Phenylcyclohexan und Phenylcyclopentan

Die undeutierten Kohlenwasserstoffe wurden genau wie die $\alpha\text{-D}$ -Verbindungen synthetisiert, um in der Herkunft der verglichenen Substanzen begründete Reinheitsunterschiede zu eliminieren.

2. Isotopenanalysen

Die Bestimmung der relativen Deuteriumhäufigkeit in der $\alpha\text{-CH}$ -Gruppe erfolgte katalytisch nach Verbrennung der Substanzen zu Wasser. Cumol- $[\alpha\text{-D}]$ wurde direkt im Massenspektrometer gemessen. Die D-Häufigkeiten betragen: Cumol- $[\alpha\text{-D}]$: 61 Atom-% D; Phenylcyclopentan- $[\alpha\text{-D}]$: 88 Atom-% D; Phenylcyclohexan- $[\alpha\text{-D}]$: 83 Atom-% D.

Der Stellungsnachweis erfolgte IR-spektroskopisch.

²⁰⁾ A. TUROWA-POLJAK, Zhur. Obsch. Khim. **26**, 2185 (1956); **26**, 2710 (1956).

²¹⁾ A. MURRAY u. D. L. WILLIAMS, Organic Syntheses with Isotopes, Interscience Publishers, Inc. New York 1958.

3. Oxydationsapparatur

Die Kinetik der Oxydation wurde durch Messung der Sauerstoffaufnahme bestimmt. Die Registrierung des verbrauchten Sauerstoffs erfolgte über eine Relaissteuerung mit Hilfe eines mechanischen Niveauschreibers, der jeweils vier Parallelbestimmungen ermöglichte^{11) 23)}.

Die Autoren danken Herrn Prof. G. GEISELER für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

²³⁾ K. SCHMIDT, S. RUMMEL, G. TAMME, P. KRUMBIEGEL u. H. HÜBNER, Chem. Techn., im Druck.

Leipzig, Institut für stabile Isotope, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. und med. Institute.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. August 1967.