

## REAKTIONSANALYSE DURCH NICHTISOTHERME KALORIMETRIE: LÖSUNGSREAKTIONEN VON PEROXIDEN, OZONIDEN UND TRIOXIDEN

E. KOCH

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, 433 Mülheim (Ruhr), B.R.D.*

(Eingegangen am 12 Dezember, 1972)

Homogeneous solution reactions (half-life-time for 1 M solutions  $\tau_{20}^{\circ} > \approx 10^{-4}$  sec,  $[\Delta H] > 0.5$  kcal/mole) have been investigated by non-isothermal differential calorimetry. By application of a new diagnostic procedure developed by use of an analogue computer, it can be decided whether the reactions of the substances tested are formal one-step processes, or what types of reaction-mechanisms must be considered. For the decompositions of some peroxide compounds the basic mechanism types, activation energies and action constants or entropies of the starting processes were determined. The cyclic furan ozonides have similar stabilities to that of the trioxide of di-isopropyl ether. On the other hand, triphenyl phosphite ozonide is considerably more unstable and can transfer oxygen to various acceptors below its decomposition temperature.

### 1. Einleitung

In der Chemie des Sauerstoffs spielen mehrere, z.T. nur bei tiefen Temperaturen beständige Zwischenprodukte wie  $^1\text{O}_2$ ,  $\text{O}_4$ ,  $\text{O}_3$ , Peroxide, Primärozonide, Dioxetane usw. eine oft noch undurchsichtige Rolle. Wegen ihrer großen Reaktivität, die sich durchweg auch in hohen Wärmetönungen äußert, ist ihre Isolierung oft schwierig und meist auch gefährlich. Außerdem sind in solchen Fällen aus den präparativen Befunden schlecht Rückschlüsse auf die Reaktionsmechanismen zu ziehen. Es bot sich daher der Einsatz reaktionsanalytischer Untersuchungsmethoden an mit dem Ziel, die Reaktionen selbst durch ihre Parameter zu charakterisieren.

Für die Untersuchung von "langsamen" Lösungsreaktionen ( $k_{20}^{\circ} < 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  bei 1 m Komponenten) ist eine Kombination der kalorimetrischen Arbeitsweise mit der nichtisothermen Differentialthermoanalyse (DTA) eine sehr universelle Meßmethode, die die Energetik und Kinetik jedes chemischen Systems erfaßt [1, 2]. Sie erfordert DTA-Apparaturen, in denen durch Rührung von Probe- und Vergleichslösung überall gleiche Temperaturen herrschen, die in den Lösungen selbst gemessen werden [3]. Gegenüber der konventionellen DTA mit unverdünnten Proben müssen jedoch die auftretenden Temperaturdifferenzen noch empfindlicher registriert werden (Empfindlichkeitsgrenze  $\sim \frac{5}{1000}$  grad), da klei-

nerer Aufheizgeschwindigkeiten als dort erforderlich werden. Unter diesen Bedingungen erhält man für Einstufenreaktionen  $n$ -ter Ordnung in Lösung DTA Kurven, deren zeitlicher Verlauf einer zuerst von Borchartt und Daniels [4] aufgestellten Gleichung entspricht:

$$k = \left[ \frac{V(\Delta H)}{C_p} \right]^{n-1} \cdot \frac{c \cdot \Theta + \frac{d\Theta}{dt}}{\left[ c \int_t^\infty \Theta dt - \Theta \right]^n} = k_\infty e^{-E/RT} \quad (1)$$

- $k$  = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  
 $n$  = Reaktionsordnung  
 $V$  = Volumen der Probelösung  
 $-\Delta H$  = Wärmetönung  
 $C_p$  = Wärmekapazität  
 $\Theta$  = Temperaturdifferenz zwischen Probe- und Vergleichslösung (Absolutwert)  
 $c$  = "kinetische" Zellenkonstante  
 $k_\infty$  = Aktionskonstante  
 $E$  = Aktivierungsenergie

Da sich die physikalischen Parameter bei einer solchen "kalorimetrischen" Anordnung von den chemischen annähernd trennen lassen, ist bei der Wahl geeigneter standardisierter Kurvenkenngrößen auch eine Vergleichbarkeit der in verschiedenen Apparaturen erzielten energetischen und kinetischen Ergebnisse gegeben [5, 6]. Diese Tatsache kommt dem Anliegen des 1965 während der 1. internationalen Konferenz über Thermoanalyse in Aberdeen gegründeten Standardisierungskomitees [7, 8], Empfehlungen zur Vereinheitlichung der Angaben über Versuchsdaten zu erarbeiten, sehr entgegen.

Die kinetische Auswertung gemessener DTA Kurven von Einstufenreaktionen kann außer nach Gleichung (1) auch nach numerischen Rechenverfahren [9–12] oder durch Anwendung von Analogrechnern [5] erfolgen.

Für komplexe Prozesse führt Gleichung (1) zu Zahlenwerten der Aktivierungsenergien, die über den mechanistischen Verlauf nichts besagen. Vor der Anwendung von Gleichung (1) oder anderer Auswertemethoden auf noch unbekannt Reaktionen ist daher eine mechanistische Voruntersuchung unumgänglich.

## 2. Mechanistische Analyse von DTA Kurven zusammengesetzter Reaktionen

Sobald bei der DTA eine Temperatur erreicht wird, bei der eine merkliche Reaktion einsetzt, zeigt die Temperaturdifferenz  $\Theta(t)$  die erste Abweichung vom Wert 0, während sich das  $\int_t^\infty \Theta dt$  von einem Maximalwert aus zunächst nur wenig vermindert. Man kann daher am Anfang der Kurve  $\Theta$  im Nenner des Bruchs in

Gleichung (1) gegen das Integral noch vernachlässigen und erhält eine von der Reaktionsordnung unabhängige "Anfangs-Aktivierungsenergie".

$$E_0 \approx R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{c_{\Theta_2} + d\Theta_2/dt}{c_{\Theta_1} + d\Theta_1/dt} \quad (1a)$$

Für  $c\Theta \gg \frac{d\Theta}{dt}$  folgt aus diesem Ausdruck

$$\ln \Theta = \text{konst.} - E/RT \quad (1b)$$

Diese Gleichung wurde zuerst von Piloyan et al. [13] für den Bereich relativ hoher Aufheizgeschwindigkeiten (DTA fester Substanzen, 10–40 grad/min) abgeleitet. Für das hier studierte Gebiet der Lösungs-DTA ist sie zu unexakt, da  $c\Theta$  und  $\frac{d\Theta}{dt}$  meist vergleichbar sind.

Ausgehend von  $E_0$ , dem Formindex [14]  $S$  und der Halbwertsbreite  $h$  haben wir nun für zwei beliebig miteinander kombinierte Einstufenreaktionen 1. oder 2. Ordnung und linearen Temperaturanstieg eine mechanistische Modellbetrachtung angestellt und deren Konsequenzen sowohl durch einen Analogrechner als auch durch zahlreiche Experimente geprüft [5]. Danach sind neben dem Formindex offenbar zwei weitere meßtechnisch zugängliche Größen für den vorliegenden Reaktionsmechanismus typisch, die wir als Reaktionstypindices bezeichnet haben [15]

$$M_1 = 1.2 \frac{E_0}{h(\lg k_\infty - \lg \tilde{k})^2} \quad (2a) \quad M_2 = M_1 \sqrt{\lg k_\infty} \quad (2b)$$

$M_1$  = Typindex für Reaktion 1. Ordnung

$$\approx 4.2 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/Mol. grad}$$

$M_2$  = "zweiter" Typindex für Reaktion 2. Ordnung

$$\approx 9.0 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/Mol. grad}$$

$T_0$  = Anfangstemperatur in der Kurve, in der Nähe des sichtbaren Reaktionsbeginns, für die  $k = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ist. (Zur Definition siehe [5].  $T_0$  ist nach einer empirischen Formel aus der Peakhöhe zu berechnen und für bimolekulare Prozesse auf 1 Mol/l zu beziehen)

$k_\infty$  = über die Arrheniusgleichung aus  $T_0$  und  $E_0$  berechnete Aktionskonstante am Anfang der Kurve [ $\text{s}^{-1}$ ]

$\lg \tilde{k}$  = empirischer Wert,  $\sim -3$

$h$  = auf Standardbedingungen korrigierte Halbwertsbreite [grad].

Als Standardbedingungen wurden zunächst gewählt:

Konstante Aufheizgeschwindigkeit von  $\frac{dT}{dt} = 1.5 \text{ grad/min}$

$$\Theta_{\max} \ll T_0$$

kinetische Zellenkonstante  $c = 0.18 \text{ min}^{-1}$

Abb. 1 zeigt nun die durch Analogsimulationen erhaltenen Gebiete, in denen sich für die verschiedenen Mechanismustypen (Parallelreaktionen  $P$ , Folgereaktionen  $F$  und Gleichgewichte  $G$ ) die  $M_1$  bzw.  $M_2$  als Funktion von  $S$  befinden müssen.

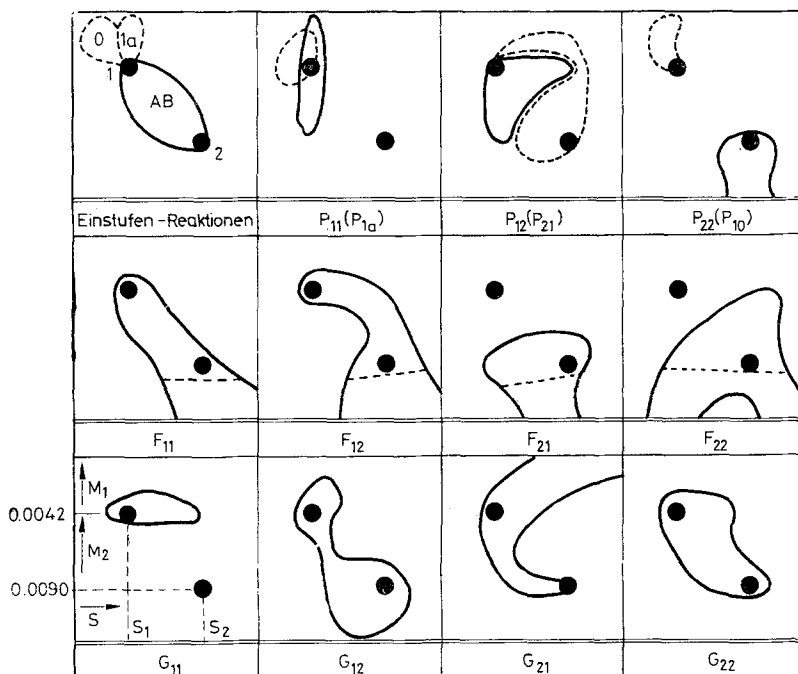


Abb. 1. Formindices und mechanistische Indices für verschiedene mechanistische Grundtypen

Elementarschritte 1. bzw. 2. Ordnung ergeben Werte innerhalb der schwarz ausgezogenen Kreise. Für jeden Peak einer DTA Kurve kann man so aus den Zahlenwerten von  $M_1$  oder  $M_2$  (für  $M_1 < 3.9 \cdot 10^{-3}$ ) und den auf Standardbedingungen korrigierten Formindices  $S$  entscheiden, ob eine reine Einstufenreaktion vorliegt bzw. welche Mechanismen zu diskutieren und welche auszuschließen sind. Aus diesen Ergebnissen können meist spezielle Bedingungen für weitere "Reaktionsanalysen" konstruiert werden, durch die eine Berechnung der Daten der später zum Zuge kommenden Reaktionen möglich wird. So trennt eine Erniedrigung der Aufheizgeschwindigkeit DTA Kurve von Folgereaktionen in mehrere Peaks auf; eine Erhöhung der Konzentration bevorzugt bimolekulare Prozesse gegenüber monomolekularen, indem sich deren Anfangstemperaturen  $T_0$  zu tieferen Werten verschieben [2, 5]. Die hohe erreichbare Empfindlichkeit moderner elektronischer Schreiber und Verstärker erlaubt auch, Reaktionen m

geringer molarer Reaktionsenergie (bis  $\sim 0.5$  kcal/mol in  $10^{-1}$  molarer Lösung) energetisch, mechanistisch und kinetisch zu untersuchen, wie z.B. Bildung und Zerfall von Pentazolen [5, 15], die Polymerisation von Äthylidenimin [16] und die Isomerisierung von Tri-cyclopropyl-methyl- und Äthyl-dicyclopropyl-methylboran unter Ringöffnung [17].

Wegen der zentralen Bedeutung der chemischen und photochemischen Oxydationsvorgänge sollen hier jedoch ausschließlich die meist stark exothermen Reaktionen einiger instabiler Verbindungen behandelt werden, die die  $-O-O-$  Gruppierung enthalten und bei deren Zerfall das Auftreten von freiem Singlett-Sauerstoff zu diskutieren ist.

### 3. Reaktionen der Furanperoxide und Hydroxi-dihydrofuran-peroxide

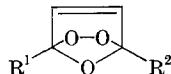
Die cyclischen Epidioxi-dihydrofurane (II in Schema 1) sind als Diels-Alder-Addukte von Sauerstoff an Furane I photochemisch [18, 19], z.T. auch thermisch [20, 21] zugänglich. Da es sich meist um instabile, explosive Verbindungen handelt, erwies sich die Darstellung in Lösung bei tiefer Temperatur ( $-85^{\circ}\text{C}$ ) durch sensibilisierte Photooxygenierung als geeignetste Methode. Hierbei kann der Reaktionsablauf durch Verfolgung der Sauerstoff-Aufnahme kontrolliert werden [22, 23].

Die DTA-Untersuchung der in Methanol bei  $-85^{\circ}\text{C}$  dargestellten Verbindungen (0.1–0.2 molar) zeigt sehr verschiedene Reaktionsmöglichkeiten (Tab. 1, Schema 1<sup>2</sup>). Der Vergleich der gemessenen, z.T. sehr hohen Reaktionsenergien mit den Mechanismen, Aktivierungsenergien und Entropien der Startreaktionen führt zu einer Klassifizierung und Deutung der beobachteten Reaktionen, die in allen geprüften Einzelfällen durch die präparativen Befunde voll bestätigt wird [2, 18, 24, 25]. Die Ozonidzersetzung beginnt in Methanol generell mit einer Lösungsmitteladdition unter Bildung der Methoxy-hydroperoxi-dihydrofurane (III).

In den Fällen a1, a5 der Tab. 1 sind diese Hydroperoxide bei  $+20^{\circ}\text{C}$  stabil. Beim 2-Vinyl-furan (a4) kondensieren sie mit den Ausgangsprodukten unter Polymerisation. In anderen Fällen (a2, a3) erfolgt eine Wasserabspaltung zum Pseudoester IV, der ggf. eine Seitenkettenabspaltung vorausgehen muß (b1–b3). In einer letzten Gruppe (c1–c3) dominiert schließlich die stark exotherme Ringöffnungs-Reaktion zu den entsprechenden 1.4-Diketonverbindungen V. Diese kann aber, vor allem in konzentrierteren Lösungen, von Dimerisierungsprozessen begleitet sein bzw. gefolgt werden (c2–c3).

Tabelle 1

Verhalten von Furan-Peroxiden (0.1–0.2 m) in Methanol



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	T <sub>0</sub>	E <sub>0</sub>	S	-ΔH	Reaktionstypen	Deutung (vgl. Legende)
H	H	255	20	-7.5	64	1	a2
CH <sub>3</sub>	H	250	20	-5.7	10	1	a1
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	252	18.5	-6.2	9	P <sub>12</sub>	a5
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	H	216	12.4	-28.5	8	1 (P <sub>1</sub> a)	a1
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	H	286	27 ?	-8.7	9**	1 P <sub>1</sub> x	a3
					72		
CH=CH <sub>2</sub>	H	202	6.5	-47.6	2.5	P <sub>1</sub> a	a4
CHO	H	250	16	-15.5	55	F <sub>12</sub>	b2
CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	269	20.7	-2.4	13	P <sub>12</sub> F <sub>2</sub> x F <sub>11</sub>	b3b3
CH <sub>2</sub> OH	H	265	17.5	-13.6	67	1	b1
CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	268	20	-4.8	65	1 (P <sub>1</sub> x)	b1
CH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	264	20.7	-1.1	60	1	b1
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	240	18	-4.3	82	F <sub>12</sub> 1 P <sub>12</sub>	c3
CH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	H	210	13	-17.3	82	P <sub>12</sub> 2 P <sub>21</sub> F <sub>22</sub>	c2
CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	205	11	-25.7	70	P <sub>11</sub> P <sub>21</sub> F <sub>22</sub> G <sub>2</sub> x	c2
CH <sub>2</sub> NHCOCH <sub>3</sub> (in THF)	H	278	21.9	-0.6	(6)	1	c1 ?
O ↑ CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	256	22 ?	+6.8	9.5	2 P <sub>21</sub>	a5

\* weiteres Methyl in 3-Position des Rings

\*\* schwaches Vormaximum

a1 : CH<sub>3</sub>OH-Anlagerung zu Hydroperoxiden IIIa2 : 1) wie a1, 2) H<sub>2</sub>O-Abspaltung (2) schneller als 1))a3 : 1) wie a1, 2) H<sub>2</sub>O-Abspaltung (2) langsamer als 1))

a4 : 1) wie a1, 2) Polymerisation

a5 : 1) wie a1, parallele Dimerisierung des Ozonids II

b1 : 1) CH<sub>3</sub>OH-Anlagerung zum Hydroperoxid III schon bei -90°, daher mit nichtisothermer DTA nicht zu verfolgen2) Seitenkettenabspaltung, 3) H<sub>2</sub>O-Abspaltung (3) schneller als 2))b2 : 1), 2) wie b1, 3) H<sub>2</sub>O-Abspaltung (3) langsamer als 2))

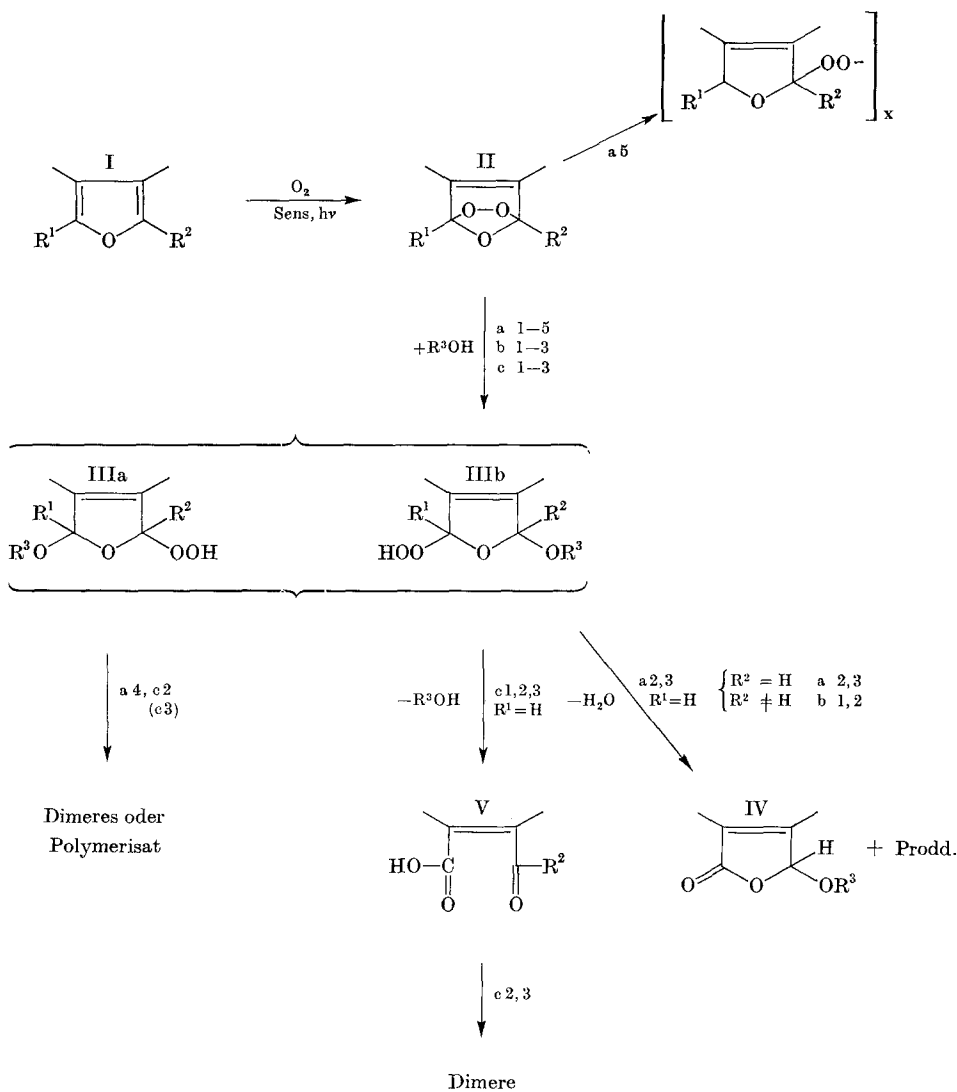
b3 : wie b1, Verlauf ab Schritt 3) noch nicht geklärt

c1 : 1) CH<sub>3</sub>OH-Anlagerung schon bei -90°2) Ringöffnung zur β-Amino-keto-carbonsäure unter CH<sub>3</sub>OH-Abspaltung

c2 : 1) wie c1, 2α) wie c1

2β) Dimerisierung

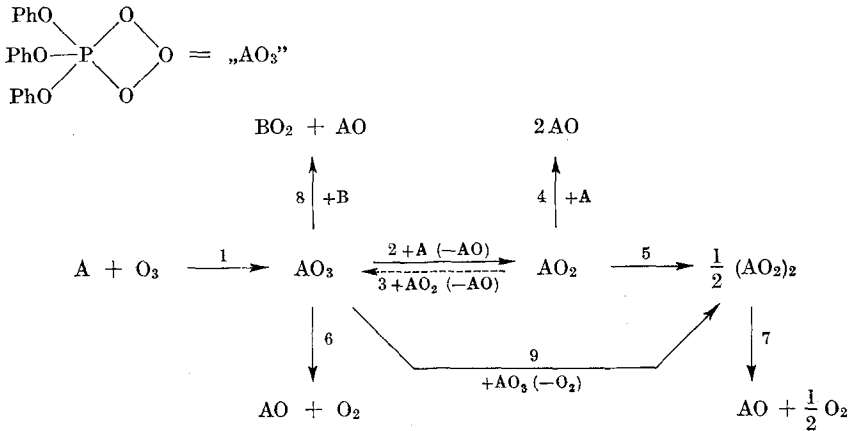
3α) Dimerisierung (3α) langsamer als 2α))



- c3 : 1) wie c1, 2 $\alpha$ ) wie c1  
 2 $\beta$ ) Umlagerung zum  $\beta$ -Hydroxi-chinolin. Bei hoher Konzentration außerdem  
 2 $\gamma$ ) Dimerisierung  
 3 $\alpha$ ) Folge-Dimerisierung (3 $\alpha$ ) langsamer als 2 $\alpha$ )  
 1), 2), 3) konsekutive Reaktionsschritte  
 2 $\alpha$ )  
 2 $\beta$ ) parallele Reaktionsschritte  
 2 $\gamma$ )

#### 4. Bildung und Reaktionen des Triphenylphosphitozids

Das zuerst von Thompson [26] aus Ozon und Triphenylphosphit (A) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dargestellte, wahrscheinlich cyclische Triphenylphosphitozid (VI in Schema 2) oxidiert Olefine und Diene (B) zu Peroxiden ( $\text{BO}_2$ ), die bislang z.T. nur durch sensibilisierte Oxigenierung zugänglich waren [20, 21, 27, 28].



In Methylchlorid (Fp.  $-96^\circ\text{C}$ ) ist nur die Zersetzungsreaktion [(6) in Tab. 2], nicht aber die Bildungsreaktion des Ozonids zu beobachten, weil letztere selbst bei  $-90^\circ\text{C}$  noch unmeßbar schnell verläuft. Verwendet man jedoch das erst bei  $-180^\circ\text{C}$  erstarrende Chlortrifluormethan, so kann man bei Einsatz äquimolekularer Mengen der Ausgangskomponenten die Bildungsreaktion (1) als bei  $\sim 145\text{ K}$  beginnende Reaktion 2. Ordnung beobachten [(1) in Schema 2, Tab. 2]. Bringt man kurz vor dem völligen Absieden des  $\text{CClF}_3$  bei ca.  $-80^\circ\text{C}$

Tabelle 2

Reaktionen bei Ozonisation des Triphenylphosphits  
(vgl. Schema 2  $\text{A} = (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ )

$T_0$	$E_0$	$\lg k_\infty$	$-\Delta H$		Vermutete Reaktion
$105 \pm 5$	$4.5 \pm 1.5$	4.4	$25 \pm 5$	(1)	$\text{A} + \text{O}_3 \rightarrow \text{AO}_3$
$155 \pm 2$	$7.5 \pm 1$	6.1	$70 \pm 15$	(2)	$\text{AO}_3 + \text{A} \rightarrow \text{AO}_2 + \text{AO}$
$180 \pm 5$	$12.5 \pm 0.5$	10.6	35	(3)	$2\text{AO}_2 \rightarrow \text{AO}_3 + \text{AO}$
$182 \pm 2$	10	7.5	{(30)	(5)	$2\text{AO}_2 \rightarrow (\text{AO}_2)_2$
			{(70)	(4)	$\text{AO}_2 + \text{A} \rightarrow 2\text{AO}$
$202 \pm 3$	$14.5 \pm 1$	11.1	$30 \pm 10$	(9)	$2\text{AO}_3 \rightarrow (\text{AO}_2)_2 + \text{O}_2$
$240 \pm 5$	$15.5 \pm 0.3$	9.5	$65 \pm 5$ }	(6)	$\text{AO}_3 \rightarrow \text{AO} + \text{O}_2$
$236 \pm 3^*$	$20.2 \pm 0.5$	14.1	$58 \pm 3$ }		
$266 \pm 6$	$25 \pm 3$	15.9	20 (35)	(7)	$(\text{AO}_2)_2 \rightarrow 2\text{AO} + \text{O}_2$

\* in  $\text{CHCl}_2\text{F}$



die Lösung mit temperiertem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wieder auf das Standardvolumen, so treten zum ursprünglichen drei weitere Peaks auf. Die Daten des 3. Peaks entsprechen der Zersetzungsreaktion (6) von VI in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , die des 4. der Zersetzungsreaktion (7) eines gebildeten Dimeren  $(\text{AO}_2)_2$ .

Das Ozonid reagiert mit zahlreichen Agentien, wie Olefinen, Dienen, Aminen weit unter seiner Zerfallstemperatur und mit Aktivierungsenergien bis hinunter zu 5 kcal/Mol [20, 21, 28]. Setzt man ozonisierten Phosphitlösungen weiteres Phosphit zu, so zeigen sich je nach Molverhältnis bis zu drei Peaks, weil das Ozonid auch mit unverändertem Phosphit zu  $(\text{PhO})_3\text{PO}_2$  reagiert und dieses z.T. dimerisiert, in Ozonid und Phosphat disproportioniert oder mit weiterem überschüssigem Phosphit abreagiert [Reaktionen (2), (3), (4) und (5) in Schema 2 und Tab. 2]. In  $\text{CClF}_3$  tritt dabei eine weitere, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nicht beobachtete Reaktion (9) auf, die auf eine Bildung des Dimeren  $(\text{AO}_2)_2$  unmittelbar aus  $\text{AO}_3$  hinweist. Gezielte DTA-Experimente erlauben also, die einzelnen Prozesse dieses komplizierten Systems zu trennen und durch ihre reaktionskinetischen Parameter zu bestimmen, während die präparative Untersuchung höchstens Hinweise auf den Reaktionsmechanismus geben kann.

### 5. Ozonisation von Diisopropyläther und Isopropanol

Zum Schluß soll die neue reaktionsanalytische Untersuchungstechnik noch an einem radikalischen Reaktionsschema getestet werden. Ozon zeigt bei tiefer Temperatur Einschleppreaktionen in CH-Bindungen. Für Diisopropyläther (=RH) und Isopropanol wurde die Bildung von bei  $-80^\circ\text{C}$  noch stabilen Trioxiden mit drei aneinandergelagerten O-Atomen vermutet [29–32]:



Wie die bisherigen präparativen und kinetischen Studien zeigten, sind für das weitere Verhalten zahlreiche Reaktionsschritte zu diskutieren, die über die Zwischenprodukte ROOR, ROH, ROOH,  $(\text{RO}_2)_2$  und  $(\text{RO})_2\text{O}$  zu den Endprodukten Dimethyläther, Äthylmethyläther und Isobuttersäure-methylester führen.

Die primäre Zerfallsreaktion des Trioxids kann durch DTA direkt verfolgt werden:



Ozonisiert man reinen Diisopropyläther bei  $-85^\circ\text{C}$  zu 0.1–10%, und spült dann mit Stickstoff, so zeigen die Thermogramme nur einen Peak, der bei  $\sim 240\text{ K}$  beginnt. Aus den Flächen ergeben sich auf verbrauchtes  $\text{O}_3$  bezogene Wärmetönungen je nach  $\text{O}_3$ -Konzentration zwischen 13.3 kcal/Mol ( $\text{O}_3$ , 1.34 m) bis 80.6 kcal/Mol ( $\text{O}_3$ , 0.01 m) und eine von der Konzentration kaum abhängige Anfangsaktivierungsenergie von  $\sim 20$  kcal/Mol (Tab. 3). Im mittleren und hohen Konzentrationsbereich verläuft die Reaktion fast nach 1. Ordnung, während für kleine Konzentrationen der Grundtyp  $\text{P}_{12}$  bzw.  $\text{F}_{12}$  vorliegt.

Tabelle 3  
Reaktionen von ozonisiertem Diisopropyläther und Isopropanol

RH	O <sub>3</sub> -Zusatz	T <sub>0</sub>	E <sub>0</sub>	lg t <sub>co</sub>	S	M <sub>1</sub> (M <sub>2</sub> )	ΔH*	Reaktionstyp
Mol/l								
RH = Diisopropyläther (unverdünnt)								
7.14	1,34	240	18,5	12,3	0,75	4,4	-11,3	1 (AB P <sub>21</sub> P <sub>11</sub> F <sub>12</sub> )
7.14	0,33	247	17,5	10,9	0,88	(13)	-21,6	(1) P <sub>12</sub> P <sub>21</sub> F <sub>1x</sub>
7.14	0,12	252	21,3	13,9	1,35	(13,7)	-24	2 AB P <sub>21</sub> F <sub>11</sub> (F <sub>12</sub> )
7.14	0,066	258	23	14,9	0,75	(14,8)	-32,2	AB P <sub>12</sub> F <sub>12</sub>
7.14	0,013	255	20,1	12,6	1,20	(12,3)	-80,6	P <sub>21</sub> F <sub>12</sub>
RH = Diisopropyläther (in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )								
0,25	Überschuß		~ 7	~ 3,2	0,9	~ 8,2	-3,3	P <sub>01</sub> (P <sub>1a</sub> ) G <sub>21</sub> U <sub>11</sub>
			~ 25	~ 19,8	0,7	6,6	-3,4	P <sub>1a</sub> P <sub>21</sub>
			—	—	3,3	—	+1,5	G-Typ ?
1,0	1,0	α 212 ± 5	18 ± 3	13,9	0,80	6,2	-0,6	P <sub>01</sub> P <sub>10</sub> (P <sub>11</sub> ) G <sub>21</sub> U <sub>11</sub>
		β 236	14,1	8,5	0,84	9,3	-1,5	1a P <sub>1a</sub> P <sub>01</sub> (G <sub>21</sub> ) U <sub>11</sub>
		γ 272	21,8	12,9	1,67	6,2	-1,1	P <sub>21</sub> G <sub>21</sub>
1,0	0,1	α 211	9,8	5,6	0,93	7,7	-12,8	P <sub>12</sub> P <sub>21</sub> G <sub>11</sub> U <sub>11</sub>
		β 248	20	13,0	0,71	4,6	-2,93	1 (P <sub>1a</sub> P <sub>1x</sub> F <sub>2x</sub> F <sub>11</sub> U <sub>11</sub> )
RH = Isopropanol (unverdünnt)								
13.1	0,25	257	15,8	12	0,91	5,1	-2,6	(P <sub>1x</sub> ) F <sub>11</sub> (G <sub>1x21</sub> ) U <sub>11</sub>
		281	24,5	16	0,80	4,1	-0,47	1 (P <sub>1x</sub> F <sub>1x</sub> G <sub>11</sub> U <sub>11</sub> )

\* Reaktionsenthalpie bezogen auf den im Unterschluß vorliegenden Reaktionspartner

\*\* 1., 2., 3. Peak

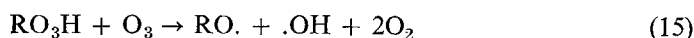
Das unterschiedliche mechanistische Verhalten mit der Konzentration ist nur mit Typ  $F_{12}$  vereinbar, der zweite Schritt könnte mindestens zwei Schritte unterschiedlicher Ordnung aufweisen. Dies würde auch die Konzentrationsabhängigkeit der Wärmetönung erklären. Der einleitenden Trioxidspaltung folgen schnellere Schritte nach, an denen neben  $O_2$  und  $RH$  die Radikale  $RO\cdot$ ,  $R\cdot$  und  $RO_2\cdot$  teilhaben:



Die Erhöhung des Formindex mit abnehmender Konzentration (vgl. Abb. 1) ist aber nur durch z.T. bimolekulare Reaktionen von bereits unterhalb 240 K entstandenen dort noch stabilen Zwischenprodukten (wie  $ROH$ ,  $ROOH$  und  $ROOR$ ) zu erklären.

Gibt man nach der Ozonisation Cyclopentadien oder Cyclohexadien-(1.3) im Überschuß zu dem eingeleiteten  $O_3$  zu, so sind Aktivierungsenergien und Anfangstemperaturen der ersten Peaks nicht wesentlich reduziert. Die Energie fällt jedoch auf 10–50% ab. Dies bedeutet, daß die Olefine nicht bimolekular mit dem Trioxid reagieren, sich jedoch später in die Radikalreaktionen einschalten.

Ozonisiert man in  $CH_2Cl_2$ -Lösung und mit  $O_3$ -Überschuß, so zeigen die Thermogramme der Lösungen zwei starke Peaks sowie einen weiteren sehr schwachen (Tab. 3). Anfangs-Temperatur und Anfangs-Aktivierungsenergie des zweiten liegen wie beim  $RO_3$ -H-Zerfall, jedoch deutet der Reaktionstyp ( $1a/P_{1a}$ ) auf Kondensationsreaktionen des Trioxids mit dem ersten stabilen Reaktionsprodukt, vermutlich unter Einschaltung radikalischer Zwischenstufen. Nach Analyse des ersten Peaks ( $T_0 = 205$  K, Typ  $P_{01}G_{21}U_{11}$ ) erfolgt während der Ozonisierung die Bildung mindestens eines weiteren bei  $-80^\circ C$  stabilen Zwischenprodukts. Neben der Reaktion (10) konnten noch folgende Prozesse ablaufen:



Allerdings sollte Reaktion (16) nur einen unbedeutenden Anteil am Gesamtgeschehen haben [29] (Die Bildung der beiden dimeren Peroxide [34, 35] in den Reaktionen (17) und (18a) war beim Arbeiten in reinem Diisopropyläther wegen der Abfangreaktionen (12) und (14) weitgehend unterdrückt.) Die ersten Peaks der folgenden DTA sind daher bei Abwesenheit von überschüssigem Äther den monomolekularen Spaltungsreaktionen von  $(RO_2)_2O$  [Reaktion (18b)] und von  $(RO_2)_2$  nach



zu zuordnen.

Mit dieser Deutung stimmen auch Energiebetrachtungen überein. Die experimentellen Wärmetönungen der beiden ersten Peaks sind je nach Konzentration um den Faktor 10–100 gegenüber den Ergebnissen in reinem Äther herabgesetzt (Tab. 3). Offenbar wurde der Hauptteil des gebildeten  $\text{RO}_3\text{H}$  bereits während der Ozonisierung wieder durch  $\text{O}_3$  zerstört unter Bildung stabiler Endprodukte oder der beiden erwähnten dimeren Peroxide  $(\text{RO}_2)_2$  und  $(\text{RO})_2\text{O}$ .

Bei Ozon-Unterschuß entspricht der zweite Peak nahezu einer Reaktion 1. Ordnung mit den Daten der Reaktion (11). Reines *Isopropanol* zeigt nach dem Einleiten von 0,25–1 Mol/l  $\text{O}_3$  zwei z.T. überlagerte Peaks von nur sehr geringer Zersetzungsenergie (0,5–2 kcal/Mol  $\text{O}_3$ ). Die Anfangs-Aktivierungsenergie des ersten (Typ  $\text{F}_{11}\text{U}_{11}$ ) liegt wie beim Diisopropyläther um 20 kcal/Mol, die Entropieänderung ist jedoch etwas geringer (Tab. 3). Diese Befunde deuten auf die Bildung eines analogen Trioxids in viel schlechterer Ausbeute, was auch aufgrund der Ergebnisse mit anderen Untersuchungsmethoden vermutet wurde [30–33]. Der zweite Peak entspricht nahezu einer Reaktion erster Ordnung. Zugabe von Furan oder Cyclopentadien hat auf die Peaks keinen deutlichen Einfluß.

## 6. Zusammenfassende Diskussion

Die Zerfallsreaktionen von zwei der untersuchten Verbindungstypen zeigen trotz der strukturellen Unterschiede eine überraschende Gemeinsamkeit: Die Aktivierungsenergien der geschwindigkeitsbestimmenden Startschritte liegen sowohl bei den Furanozoniden II mit  $\text{R}^z = \text{Alkyl}$  oder H (Methanolanlagerung, Gruppe a Tab 1) als auch bei den beiden Äther-Trioxiden um 20 kcal/Mol (Addiert man an II Äthanol, Propanol oder Butanol anstatt Methanol, so werden die Aktivierungsenergien nur unwesentlich verändert). Die Erklärung liegt offenbar darin, daß der primäre Prozeß hier generell die Spaltung der O–O–Bindung ist, die auch durch weiteren angeknüpften Sauerstoff in den Trioxiden nicht mehr merklich erleichtert wird [2, 27, 36, 37]. Es bestätigt auch, daß die O–O–Brücke im Fünfring von II gegenüber dem offenen Hydroperoxid nicht so gespannt ist wie etwa in dem viel leichter zerfallenden cyclischen Triphenylphosphitozonid VI ( $E = 15,5$  kcal/Mol). Bei den vergleichbaren Hydroperoxiden ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$ ) liegen die E-Werte auch um 20, lassen sich aber für  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  nur grob abschätzen, weil die Zerfallsreaktionen dieser Verbindungen nicht geschwindigkeitsbestimmend sind (Tab. 1).

Bei Abwesenheit von Methanol oder anderen Alkoholen, in Tetrahydrofuran und Toluol steigen die E-Werte sowohl für die Ozonide II als auch Peroxide III stark an, weil dann andersartige Spaltungsreaktionen ablaufen. Gleichzeitig werden entsprechende Verschiebungen der Mechanismontypen und meist auch Erhöhungen der Entropiewerte beobachtet, die auf unimolekulare Zerfallsreaktionen hinweisen [2].

Ungesättigte Substituenten erniedrigen die Aktivierungsenergien. Wie zu erwarten, werden die Entropiezunahmen mit steigender Größe der Substituenten immer negativer.

Die bisherigen DTA-Experimente liefern auch Beiträge zu der Frage, ob die Verbindungen II, III, VI und die Trioxide auf O<sub>2</sub>-Akzeptoren direkt oxidierend wirken oder ob bei ihren Zerfallsreaktionen Singlett-Sauerstoff als Zwischenprodukt auftritt, der bei der Darstellung von Verbindungen vom Typ II durch photosensibilisierte Oxigenierung als aktive Spezies betrachtet wird [20, 38]. Für die Ozonide II konnten wir thermische O<sub>2</sub>-Übertragungsprozesse bisher nicht nachweisen, obwohl solche bei einigen Endoperoxiden bereits beobachtet wurden [39]. VI dagegen überträgt seinen Sauerstoff schon bei Temperaturen weit unterhalb seiner Zerfallstemperatur auf zahlreiche Diene und Olefine. Diese bimolekularen Reaktionen weisen recht niedrige Aktivierungsenergien, aber auch z.T. überraschend stark negative Entropiewerte auf; die Übergangszustände erfordern also offenbar eine starke Vororientierung der Molekeln. Wegen der Produktbilanzen ist bei diesen Reaktionen Singlett-Sauerstoff [40, 41] höchstens in Spuren als aktives Zwischenprodukt zu diskutieren [21, 23].

Die beiden hier untersuchten Trioxide zeigen bisher keine Tendenz zu analogen bimolekularen Reaktionen, obwohl auch hier nach dem Aufwärmen der Reaktionslösungen auf 0 °C <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-spezifische Reaktionen, wie Ausbleichen von Tetracyclon, beobachtet wurden [31].

Die vorgelegten Ergebnisse stellen nur einen kleinen Bruchteil des insgesamt vorhandenen Materials dar und sind zudem nicht ganz frei von experimentellen Unzulänglichkeiten. Sie zeigen jedoch, daß auch eine technisch zwar recht elementare, aber dafür sehr universelle Methode wie die nichtisotherme Kalorimetrie wegen der vielen simultan erhältlichen Parameter genügend spezifisch und insbesondere in Kombination mit Rechenanlagen sehr wohl geeignet sein sollte, auch schwierige chemisch-mechanistische Probleme bei Lösungsreaktionen erfolgreich anzugehen. Dies liegt daran, daß durch die Einbeziehung der Temperatur als zusätzliche Meßdimension Aspekte der Tieftemperaturtechnik dazukommen, was zu einer zeitlichen Dehnung des reaktiven Geschehens und dadurch zu erleichterter Beobachtbarkeit führt.

### Experimenteller Teil

Die Darstellung der eingesetzten stabilen und instabilen Verbindungen wurde bereits beschrieben [2, 19, 22, 23]. Die Untersuchungen wurden in weiterentwickelten Ausführungen [20, 21] der 1965 erstmalig beschriebenen DTA-Apparatur [3] durchgeführt. Die Phosphit-Versuche erfolgten in einem Gerät mit zwei Probegläsern und einem Vergleichsglas [21].

<i>Füllmenge:</i>	Vergleichs- und Probelösung je 5 ml
<i>Vorkühlung:</i>	fl. Stickstoff in Metallblock
<i>Aufheizung:</i>	Heizwicklung, max. 100 W
<i>Temperaturbereich:</i>	-170 bis +200 °C
<i>Temperaturprogramm:</i>	Thyristorgesteuertes Regelgerät (Fa. Linseis, Selb), lineare Block-Aufheizgeschwindigkeit 0.4 bis 3 grad/min

*Thermoelemente:* Kupfer/Konstantan (Degussa, Hanau), i.d. Lösung  
*Registrierung von Temperatur- und Temperaturdifferenz:*  
 Mikrograph BD6 (Kipp & Zonen, Delft, Holland),  
 empfindlichster Meßbereich 20  $\mu\text{V}$   
*Energetische Auswertung* der Thermogramme nach den bekannten Gleichungen  
 [1, 12, 23].

Die *kinetische Auswertung* erfolgte nach der geschilderten mechanistischen Vorprüfung direkt über die Anfangs-Aktivierungsenergie und Anfangs-Temperatur und/oder mit einem Analogrechner (16-31R-3, Electronic Associates, USA). Letzterer diente auch zur Erstellung der zur Standardisierung von  $S$  und  $h$  nötigen Beziehungen zu Zellenkonstante  $c$ , Aufheizgeschwindigkeit und Peakhöhe.

\*

Der Direktion des Instituts, insbes. Herrn Prof. Dr. O. E. Polansky, danke ich für die Unterstützung der Untersuchungen und für die anregenden Diskussionen, ebenso den Herren M. Barthels, R. Frings, G. Lindner, H. Queck, H. Siepmann und B. Stikerieg, die mich bei den technischen und präparativen Vorarbeiten und bei den DTA-Messungen unterstützten.

*Legende zu Abb. 1 und den Tabellen*

$T_0$	Anfangs-Temperatur (K), für die $k = 4 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ beträgt [5, 15]
$E_0$	Anfangs-Aktivierungsenergie [kcal/Mol]
$\lg k_\infty$	logarithmierte Aktionskonstante (bezogen auf s und 1 Mol/l)
$\Delta S$	Entropieänderung [cal/Mol grd]
$-\Delta H$	Wärmetönung [kcal/Mol]
$S$	auf Standardbedingungen bezogener Formindex
$M_1, M_2$	mechanistische Indices [ $10^{-3}$ kcal/Mol grd]

*Reaktionstypen*

vermutlicher Typ (vgl. Abb. 1):

0	Reaktion formal 0. Ordnung	
1	Einzelreaktion 1. Ordnung	$A \rightarrow B$
1a	autokatalytische Reaktion	$A + B \rightarrow 2 B$
AB	bimolekulare Einzelreaktion	$A + B \rightarrow C$
2	Einzelreaktion 2. Ordnung	$A + A \rightarrow B$
$P_{pq}$	Parallelreaktionen	$A \begin{cases} \nearrow B \\ \searrow C \end{cases}$
$F_{pq}$	Folgereaktionen	$A \rightarrow B \rightarrow C$
$G_{pq}$	Gleichgewichte	$A \rightleftharpoons B$
$U_{pq}$	unabhängige Parallelreaktionen	$\begin{cases} A \rightarrow B \\ C \rightarrow B \text{ oder } D \end{cases}$

*Indices:* Ordnungen der beiden Schritte mit den obigen Abkürzungen; zuerst beginnender Schritt zuerst.

Index a = bimolekulare Kondensation von  $B$  mit  $A$

## Literatur

1. D. SCHULTZE, Differentialthermoanalyse, Verl. Chemie, Weinheim/Bergstr., 1969.
2. E. KOCH, Angew. Chemie 82 (1970) 306; Angew. Chem. Intern. Ed. 9 (1970), 288.
3. E. KOCH, Chemie-Ing.-Techn. 37. (1965) 1004.
4. H. J. BORCHARDT und F. DANIELS, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 41.
5. E. KOCH, Chemie-Ing.-Techn. 44 (1972) 111.
6. A. V. SANTORO, E. J. BARRETT und H. W. HOYER, J. Thermal Anal. 2 (1970) 461.
7. H. G. MCADIE, Anal. Chem. 39 (1967) 543. Transl.: H. G. Wiedemann Z. Anal. Chemie 231, 36 (1967).
8. C. H. HORTE und J. WIEGMAN, Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss. 11 (1966) 239.
9. R. L. REED, L. WEBER und B. S. GOTTFRIED, Ind. Engng. Chem., Fundamentals 4 (1965) 38.
10. K. H. VAN HEEK und H. JÜNTGEN, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 72 (1968) 1223.
11. J. SZABO, G. LUFT und R. STEINER, Chemie-Ing.-Techn. 41 (1969) 1007.
12. H. JÜNTGEN und K. H. VAN HEEK, Fortschr. chem. Forsch. 13 (1970). 601.
13. G. O. PILOYAN, I. D. RYABCHIKOV und G. S. NOVIKOVA, Nature 212 (1966) 1229.
14. H. E. KISSINGER, Anal. Chem. 29 (1957) 1702.
15. E. KOCH, Angew. Chem. 85 (1973) 381; id. Engl. Ed. 12 (1973) 381.
16. S. SOLAR, Diss., Wien 1971.
17. S. ARORA, Diss., Bochum, 1971.
18. G. O. SCHENCK, Angew. Chem., 64 (1952) 12.
19. E. KOCH und G. O. SCHENCK, Chem. Ber. 99 (1966) 1984.
20. E. KOCH, Tetrahedron, 26 (1970) 3503.
21. E. KOCH, Anal. Chem. 45 (1973) 2120.
22. E. KOCH, Chemie-Ing.-Techn., 41 (1969) 916.
23. E. KOCH, Tetrahedron 24 (1968) 6295.
24. C. S. FOOTE, M. T. WUESTHOFF, S. WEXLER, F. G. BURSTAIN, R. DENNY, G. O. SCHENCK und K. H. SCHULTE-ELTE, Tetrahedron, 23 (1967) 2583.
25. A. SCHÖNBERG, G. O. SCHENCK und O.-A. NEUMÜLLER, Preparative Organic Photochemistry Springer, Berlin 1968, S. 427.
26. Q. E. THOMPSON, J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 845.
27. R. W. MURRAY und M. L. KAPLAN, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 5358.
28. P. D. BARTLETT und G. D. MENDENHALL, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 210.
29. C. C. PRINCE und A. L. TUMOLO, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 4691.
30. R. E. ERICKSON, R. T. HANSEN und J. HARKINS, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 6776.
31. R. W. MURRAY, W. C. LUMMA, JR., und J. W.-P. LIN, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 3205.
32. M. C. WHITING, A. J. N. BOLT und J. H. PARISH, International Oxidation Symposium, 1967 Prepr. II-267 (1967).
33. M. C. WHITING, A. J. N. BOLT und J. H. PARISH, Adv. Chem. Ser. 77 (1968) 4.
34. vgl. P. D. BARTLETT und G. GUARALDI, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 4799.
35. vgl. K. ADAMIL, J. A. HOWARD und K. V. INGOLD, Canad. J. Chem. 47 (1969) 3803.
36. W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER, Chem. Ber., 89 (1956) 2318.
37. S. W. BENSON, Adv. Chem., Ser. 77 (1968) 74.
38. C. S. FOOTE, Acc. Chem. Research, 1 (1968) 104.
39. K. GOLLNICK, Adv. Chem., Ser. 77 (1968) 78.
40. G. O. SCHENCK, Ann. New York Acad. Sci., 171 (1970) 67.
41. P. B. MERKEL und D. R. KEARNS, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 1029.

RÉSUMÉ — On a étudié par calorimétrie différentielle non-isotherme quelques réactions de dissolution homogènes (temps de demi-réaction pour les solutions 1 M,  $\tau_{1/2}^0 > \approx 10^{-4}$  s,  $[\Delta H] > 0.5$  kcal/mol). En utilisant un nouveau procédé d'étude, on peut déterminer à l'aide

d'un calculateur analogique si les réactions obéissent à un processus en une étape et établir le mécanisme réactionnel.

On a établi pour différents composés peroxydés les principaux types de mécanisme, les énergies d'activation, les constantes d'action et les entropies des processus initiaux, ainsi que les enthalpies des réactions. Les furanozonides cycliques ont une stabilité comparable à celle du trioxyde de l'éther diisopropylique tandis que l'ozonide triphénylphosphitique est beaucoup plus instable et peut transférer l'oxygène à divers accepteurs, à des températures bien inférieures à celles de sa décomposition.

**ZUSAMMENFASSUNG** — Homogene Lösungsreaktionen (Halbwertszeit für 1 m Lösungen  $\tau_{20}^{\circ} > \approx 10^{-4}$  s,  $[ΔH] > 0.5$  kcal/Mol) wurden durch nichtisotherme Differentialkalorimetrie untersucht. Durch Anwendung eines neuen, mit einem Analogrechner abgeleiteten Diagnose-Verfahrens kann entschieden werden, ob die Reaktionen geprüfter Substanzen formal Einstufenprozesse sind bzw. welche Typen von Reaktionsmechanismen vorliegen können.

Für die Zerfallsreaktionen einiger verschiedenartiger peroxidischer Verbindungen wurden die mechanistischen Grundtypen, die Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten bzw. Entropien der Startprozesse sowie die Reaktionsenthalpien ermittelt. Die cyclischen Furanozonide sind in ihrer Stabilität dem Trioxid des Diisopropyläthers vergleichbar, während das Triphenylphosphitozonid wesentlich instabiler ist und weit unterhalb seiner Zersetzungstemperatur Sauerstoff auf verschiedenartige Akzeptoren übertragen kann.

**Резюме** — Исследованы гомогенные реакции (период полураспада в растворе 1 м  $\tau_{20}^{\circ} > \approx 10^{-4}$  сек;  $[ΔH] > 0,5$  ккал/мол) с помощью неизотермической дифференциальной калориметрии. Используя новличных диагностическую методику с помощью вычислительной машины, можно установить, описываются ли реакции изученных материалов формально как одноступенчатые процессы, или какие типы механизма реакции вероятны. Определены основные значения кинетических параметров, энергия активации, константа скорости реакции или энтропия начальных процессов для реакций распада различных перекисных соединений. Найдено, что стабильность озонидов фурана аналогична стабильности трехокси диизопропилного эфира. С другой стороны, озонид трифенилфосфита является менее стабильным и может передать кислород различным акцепторам ниже его температуры своего распада.