

Die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls von Anthracenperoxyd*.

Von

J. W. Breitenbach und A. Kastell.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 22. April 1954.)

Es wird die Geschwindigkeit der Styrolpolymerisation bei Anregung durch Anthracenperoxyd gemessen. Der quantitative Zusammenhang zwischen Polymerisationsgeschwindigkeit und Peroxydkonzentration ermöglicht es, Anthracenperoxydkonzentrationen in Styrol zu bestimmen.

Auf diesem Wege gelingt es, den Peroxydgehalt von teilweise zersetztem Anthracenperoxyd und so die Geschwindigkeit der Zersetzung von Anthracenperoxyd in Benzollösung zu messen. Auch über seine Beständigkeit in Styrol, Äthylacetat, Dioxan und Pyridin sowie im reinen festen Zustand werden Angaben gemacht.

Der Angriff des gasförmigen Sauerstoffes an organischen Verbindungen bei normaler Temperatur, die sogenannte Autoxydation, ist eine seit langem untersuchte, wichtige Reaktion. Es ist bekannt, daß dabei in vielen Fällen primär Stoffe mit —O—O-Bindungen, also Peroxyde, entstehen; ebenso weiß man heute mit Sicherheit, daß die —O—O-Bindung, im allgemeinen mit einer Aktivierungsenergie von etwa 30 kcal/Mol, in reaktionsfähige freie Radikale zerfällt. Diese können einerseits Reaktionsfolgen einleiten, die zur Bindung neuer O₂-Molekel und damit zur Peroxydbildung (Autoxydationskettenreaktion) und andererseits solche, die zu einer zusätzlichen Peroxydzersetzung führen. Im ganzen ergibt sich ein sehr komplexes Reaktionsspiel, in dem die Zerfallsgeschwindigkeit der —O—O-Bindung von zentraler Bedeutung

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert mit herzlichem Glückwunsch zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

ist. Von gleicher Bedeutung ist diese Größe auch bei der Verwendung der Peroxyde zum Start anderer Radikalkettenreaktionen, besonders der Polymerisationsreaktion. Wenn wir uns hier mit der Zerfallsgeschwindigkeit der —O—O-Bindung im Anthracenperoxyd (APO) beschäftigen, so hat das noch den besonderen Grund, daß bei diesem als erstes Zerfallsprodukt ein Diradikal, also eine Substanz mit zwei ungepaarten Elektronen in einer Molekel, entstehen sollte. Das Verhalten solcher Radikale beim Start von Polymerisationsreaktionen kann möglicherweise von dem der Monoradikale abweichen¹.

Das Auftreten von Radikalen beim Zerfall des Anthracenperoxyds wurde von uns schon durch die Anregung der Polymerisation des Styrols mit Anthracenperoxyd nachgewiesen².

Die quantitative Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit des Anthracenperoxyds setzt die Möglichkeit der quantitativen Konzentrationsbestimmung voraus. Die übliche maßanalytische Bestimmung stößt auf Schwierigkeiten, da die Jodabscheidung durch Anthracenperoxyd eine komplexe Reaktion ist³. Wir zogen daher die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit des Styrols von der Anthracenperoxydkonzentration zur Konzentrationsermittlung heran. Wenn also etwa die Zersetzungsgeschwindigkeit in Benzol bestimmt werden sollte, mußte, nachdem die benzolische Anthracenperoxydlösung durch die gewünschte Zeit auf der Zersetzungstemperatur gehalten worden war, von einer bestimmten Menge der Lösung das Benzol vorsichtig abgedampft, der Rückstand in Styrol gelöst und bei einer bestimmten Temperatur die Polymerisation durchgeführt werden. Die Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist Kenntnis der Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Peroxydkonzentration. Eine einfache Auswertung ist außerdem nur dann möglich, wenn die Zersetzungsprodukte des Peroxyds keinen Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit haben; jedenfalls muß aber auch dieser Einfluß quantitativ bekannt sein. Damit ist auch das Programm der vorliegenden Untersuchung gegeben: 1. Untersuchung der Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von Anthracenperoxyd und des Einflusses der Zersetzungsprodukte des Anthracenperoxyds auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. 2. Zerfallsgeschwindigkeit des Anthracenperoxyds.

Das Anthracenperoxyd wurde nach *Dufraisse* und Mitarbeitern³ und *Bender* und *Faber*⁴ durch photochemische Autoxydation des Anthracens in Schwefelkohlenstofflösung dargestellt. Es wurde eine 0,5%ige Lösung von Anthracen unter Durchleiten von Sauerstoff unter Rückfluß in einem

¹ *J. W. Breitenbach* und *H. Karlinger*, Mh. Chem. **82**, 95 (1951).

² *J. W. Breitenbach* und *A. Kastell*, Mh. Chem. **84**, 645 (1953).

³ *Ch. Dufraisse* und *M. Gérard*, Bull. soc. chim. France **4**, 2052 (1937).

⁴ *P. Bender* und *J. Faber*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1450 (1952).

Quarzkolben mit einer Quecksilberhöchstdrucklampe (Osram HBO 200) durch 1 Std. bestrahlt. Aus der auf -20 bis -30° gekühlten Lösung kristallisierte das Anthracenperoxyd in feinen Nadeln aus. Die Bestrahlung der Lösung wurde, nach Abtrennung des gebildeten APO, 6mal wiederholt und dann eine Gesamtausbeute von 30 bis 40% der Theorie erreicht. Reinigung durch Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff mit Tierkohle. Das so dargestellte Peroxyd erwies sich unter dem Mikroskop als einheitlich und gab bei den kinetischen Versuchen gut reproduzierbare Ergebnisse. Es kann daher als rein betrachtet werden. Es ist auch in festem Zustande, bei Raumtemp. und Luft und Lichtausschluß nicht unverändert haltbar, sondern verfärbt sich mit der Zeit bräunlichgelb. Es wurde daher immer nur in kleineren Mengen für die jeweilige Versuchsreihe dargestellt.

Die kinetischen Versuche wurden alle unter weitgehendem Sauerstoff-ausschluß, durch Einschmelzen der Proben im Hochvakuum ausgeführt.

Styrolpolymerisation.

Zunächst mußte festgestellt werden, ob die mit Anthracenperoxyd entstandenen Polystyrole durch Methanol quantitativ fällbar sind. Nach *Zimm* und *Bragg*⁵ mußte man immerhin in Betracht ziehen, daß ein größerer Anteil kurzkettiger, löslicher Produkte entstehen könnte.

Es wurde Styrol mit einem Zusatz von $2,66 \cdot 10^{-3}$ Molen APO/Mol Styrol durch 2 Stdn. bei 70° gehalten. In einem Teil der Probe wurde das unveränderte Monomere vorsichtig abgedampft und der Rückstand gewogen, in einem anderen Teile das Polymere mit Methanol ausgefällt, getrocknet und gewogen. Aus dem Rückstand beim Eindampfen ergab sich in zwei Bestimmungen 8,91 und 9,09% gebildetes Polystyrol, fällbar waren 8,86%. Innerhalb der Versuchsgenauigkeit ist damit die quantitative Fällbarkeit des Polymeren erwiesen, es besteht kein Hinweis auf die Bildung eines besonders kurzkettigen Anteiles in größerem Ausmaß.

In Tabelle 1 und 2 sind die Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit verschiedener Peroxydkonzentration bei 50 und 70° zusammengestellt.

Die gesetzmäßige Abhängigkeit der Polymerisation des Styrols von der APO-Konzentration kommt in Tabelle 1 klar zum Ausdruck. Auffällig ist die rasche Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit mit fortschreitender Reaktionsdauer, die aus dem Versuch mit $1 \cdot 10^{-4}$ APO bei 70° ersichtlich ist. Während in den ersten beiden Stunden 1,07% Styrol/Std. umgesetzt werden, ist der Umsatz zwischen der 20. und 50. Stunde im Mittel nur mehr 0,249%/Std., zwischen der 50. und 100. Stunde 0,241%/Std. Diese Zahlen werden noch eindrucksvoller, wenn man bedenkt, daß bei 70° die Geschwindigkeit der thermischen, nicht beschleunigten Styrolpolymerisation 0,19%/Std. beträgt.

Um diese Verhältnisse noch klarer zu überblicken, haben wir einen Polymerisationsverlauf bei 70° mit $1,13 \cdot 10^{-4}$ Mole APO/Mol Styrol dilatometrisch verfolgt. Abb. 1 zeigt das Ergebnis.

⁵ B. H. Zimm und J. K. Bragg, J. Polymer Sci. 9, 476 (1952).

Tabelle 1. Polymerisation des Styrols bei Anregung mit Anthracenperoxyd.

Konz. d. APO Mole/Mol Styrol	Pol. Temp. ° C	Dauer Std.	Umsatz %	Mittlerer Polymeri- sationsgrad gebildeter Polystyrole \bar{P}		
$1 \cdot 10^{-4}$	50	5	1,035	5900		
		10	1,97	5500		
	70	2	2,13	3400		
		20	14,08	3480		
		50	21,55	4200		
		100	33,60	4500		
$3 \cdot 10^{-4}$	50	5	1,60	3400		
		10	3,16	3400		
		92	24,20	3400		
	70	2	3,52	2150		
		$10 \cdot 10^{-4}$	50	3	1,71	1600
				5	2,82	1570
92	38,0			1500		
70	2		5,86	1100		
$20 \cdot 10^{-4}$	50		4	2,93	1000	
			20	13,0	990	
	70	2	7,71	700		
		10	28,75	780		
		$40 \cdot 10^{-4}$	50	4	4,19	670
				20	17,6	620
70	2		10,72	460		
	10		37,30	450		

Zum Vergleich ist mit der gestrichelten Geraden die Geschwindigkeit der thermischen Polymerisation bei der gleichen Temperatur eingezeichnet. Man kann auch hier die Annäherung der Geschwindigkeit der APO gestarteten Polymerisation an die der thermischen bei längerer Reaktionsdauer erkennen. Abb. 1 zeigt, daß nach 30 Stdn., also bei nicht einmal noch 20%igem Styrolumsatz sicher schon die Hauptmenge des Peroxyds zersetzt ist. Das steht im Gegensatz zum Verhalten des Benzoylperoxyds und seiner Derivate, bei denen auch bei praktisch völligem Polymerisationsumsatz immer noch ein Teil des Peroxyds unverändert vorhanden ist.

Bei kleinen Umsätzen steigt aber auch hier der Umsatz in guter Näherung proportional mit der Zeit. Zur Ermittlung von Peroxydkonzentrationen aus der Polymerisationsgeschwindigkeit wird man sich vorteilhaft in diesem Bereiche, bis etwa 4% Umsatz halten.

Für die Anfangsgeschwindigkeit (v_2 , umgesetzte % Styrol/Std.) ergibt sich mit guter Annäherung eine lineare Abhängigkeit von der

Wurzel aus der Konzentration des APO. Für 70° C erhält man für v_2

$$v_2 = 0,20 + 86 \sqrt{c_{\text{APO}}}$$

Diese Beziehung bildet die Grundlage zu der späteren Ermittlung von Peroxydkonzentrationen.

Der zweite Punkt, der geklärt werden mußte, bevor die kinetische Konzentrationsbestimmung durchgeführt werden konnte, war der

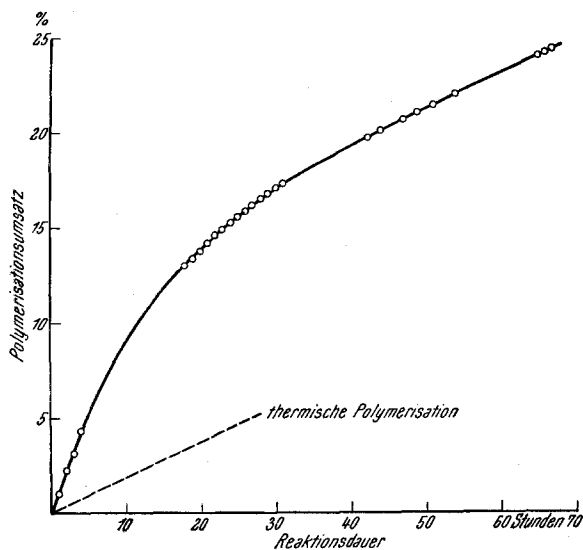


Abb. 1. Polymerisation bei 70° C. $1,13 \cdot 10^{-4}$ Mole APO/Mol Styrol.

eventuelle Einfluß der APO-Zersetzungsprodukte auf die Polymerisationsgeschwindigkeit.

Zu diesem Zwecke wurde eine Benzollösung von APO durch 40 Stdn. auf 70° gehalten. Das APO war dann praktisch völlig zersetzt und nach dem Abdampfen des Benzols blieb ein zähes, gelbliches Öl zurück. Dieses Öl wurde einem Styrol zugesetzt, in dem die Polymerisation mit α -Azobuttersäurenitril gestartet wurde. Es war kein Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit festzustellen, die für die Anregung mit α -Azobuttersäurenitril hinreichend bekannt ist⁶.

Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit des APO.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit wurde in Benzol als Lösungsmittel gemessen.

Es wurden Lösungen von bekanntem Gehalt an APO hergestellt und unter Sauerstoff- (Einschmelzen im Hochvakuum) und Lichtausschluß durch eine bestimmte Zeit bei 50 und 70° C gehalten. Dann wurde von einer be-

⁶ J. W. Breitenbach und A. Schindler, Mh. Chem. 83, 724 (1952).

stimmten Lösungsmenge bei Raumtemp. vorsichtig das Benzol abgedampft, der Rückstand in Styrol gelöst und bei 70° der Polymerisationsumsatz nach 1 Std. gemessen. Daraus konnte die noch vorhandene Peroxydmenge angegeben werden und aus der Menge der eingedampften Lösung die vor der Zersetzung vorhandene.

Tabelle 2. Polymerisation des Styrols mit teilweise zersetztem Anthracenperoxyd.

Zersetzung bei 50°.

Dauer Stdn. . . .	25	50	75	100	115
Abgedampfte Lösung g . . .	1,8495	1,6845	1,5263	2,1629	1,2611
Enthält APO Mole vor der Zersetzung . .	$5,09 \cdot 10^{-5}$	$4,63 \cdot 10^{-5}$	$4,20 \cdot 10^{-5}$	$5,95 \cdot 10^{-5}$	$3,47 \cdot 10^{-5}$

Abdampfrückstand wird gelöst in je $4,35 \cdot 10^{-2}$ Molen Styrol.

Polymerisationsumsatz nach 1 Std. bei 70° %	2,89	2,66	2,39	2,54	2,03
Daraus Konz. d. APO Mole/Mol Styrol	$9,80 \cdot 10^{-4}$	$8,19 \cdot 10^{-4}$	$6,48 \cdot 10^{-4}$	$7,40 \cdot 10^{-4}$	$4,55 \cdot 10^{-4}$
APO, % der vor der Zersetzung vorhandenen Menge	83,8	76,5	66,5	53,6	56,9

Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung im Mittel $5,23 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Zersetzung bei 70°.

Dauer Stdn. . . .	5	10	15	20	25
Abgedampfte Lösung g . . .	1,0149	1,8169	1,8944	1,7989	1,4717
Enthält vor der Zersetzung APO Mole . . .	$2,79 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,21 \cdot 10^{-5}$	$4,95 \cdot 10^{-5}$	$4,05 \cdot 10^{-5}$

Abdampfrückstand wird gelöst in je $4,35 \cdot 10^{-2}$ Molen Styrol.

Polymerisationsumsatz nach 1 Std. bei 70° %	2,01	2,16	1,89	1,41	1,04
Daraus Konz. d. APO Mole/Mol Styrol	$4,43 \cdot 10^{-4}$	$5,19 \cdot 10^{-4}$	$3,68 \cdot 10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$0,954 \cdot 10^{-4}$
APO, % der vor der Zersetzung vorhandenen Menge	68,6	44,7	33,2	17,2	10,2

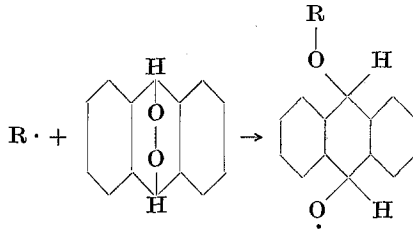
Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung im Mittel $78,2 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Die ursprünglichen Lösungen von APO in Benzol sind farblos, mit zunehmender Zersetzung verfärben sie sich gelblich und in dem Abdampfrückstand blieben um so weniger Kristalle und um so mehr hellgelbliches Öl zurück, je länger die Zersetzungsdauer war.

Es wurde eine Lösung hergestellt, die in 1000 g 5,7835 g, das sind $2,7512 \cdot 10^{-2}$ Mole APO enthielt.

Aus den beiden in Tabelle 2 angegebenen Geschwindigkeiten berechnet sich die Aktivierungsenergie der Zersetzung zu 29,8 kcal/Mol. Das stimmt sehr nahe mit der anderer, nicht cyclischer Peroxyde überein, so daß man auch hier die Aufspaltung der O—O-Bindung als geschwindigkeitsbestimmenden Primärakt betrachten kann.

Allerdings ist es fraglich, ob die gemessene Geschwindigkeit die der Primärreaktion ist, oder ob beim Anthracenperoxyd ebenso wie bei anderen Peroxyden eine sekundäre Zersetzung durch Radikale $R\cdot$



eine Rolle spielt.

Die Geschwindigkeit einer solchen Sekundärzersetzung ist im allgemeinen sehr vom Lösungsmittel abhängig, da ja dieses die Art der weiterhin auftretenden Radikale bedingt und die Geschwindigkeit des Radikalangriffes auf das Peroxyd sehr von der Art des Radikals abhängt. Eine starke Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel deutet immer auf die Beteiligung von Radikalen an der Zersetzungreaktion hin, die durch die primären Peroxydradikale aus dem Lösungsmittel gebildet wurden. Besonders in den Lösungsmitteln, in denen der Peroxydzerfall sehr rasch vor sich geht, wird der Anteil der Sekundärzersetzung groß sein. Um hier einen Einblick zu gewinnen, haben wir einige Zersetzungsversuche in Äthylacetat und Dioxan als Lösungsmittel ausgeführt. Nach der gleichen Methode, die für die Benzollösungen verwendet worden war, wurde gefunden, daß bei 70° und einer Konzentration von etwa 0,01 Mole APO auf 1000 g Lösungsmittel in Äthylacetat nach 0,5 Stdn. 30%, nach 5 Stdn. schon über 99% umgesetzt waren. In Dioxan war die Halbwertszeit der Peroxydzersetzung 5 Stdn. Die Zersetzung in Dioxan ist etwa doppelt so rasch, in Äthylacetat etwa 10mal so rasch als in Benzol. Auch die Zersetzung in Styrol dürfte nach dem Dilatometersversuch (Abb. 1) rascher verlaufen als in Benzol. Damit ist die Bedeutung der Sekundärzersetzung erwiesen, doch

dürfte ihr Anteil in Benzol verhältnismäßig gering sein. Eine noch raschere Zersetzung wurde in Pyridinlösung beobachtet. Hier ist schon bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit alles Peroxyd zersetzt. Diese rasche Reaktion bei niedriger Temperatur deutet aber auf einen andersartigen Reaktionsmechanismus, vielleicht über polare, ionenartige Zwischenprodukte, die ja in einem Lösungsmittel, wie Pyridin, nicht unwahrscheinlich sind.

Wir haben schon weiter oben auf die Instabilität des festen Anthracenperoxyds sogar bei Abwesenheit von Licht und Sauerstoff hingewiesen. Auch diesbezüglich können wir nun eine etwas präzisere Angabe machen. Eine Probe, die durch ein halbes Jahr bei Raumtemperatur im Hochvakuum und im Dunkeln aufbewahrt worden war, enthielt noch 68% Anthracenperoxyd.

Damit dürfte wohl zur Genüge gezeigt sein, daß wir mit unserer Methode nun in der Lage sind, quantitative Aussagen über die Beständigkeit des Anthracenperoxyds unter den verschiedensten Bedingungen zu machen. Es ist ganz klar, daß man diese Methode auch bei anderen Peroxyden mit Erfolg wird anwenden können und schließlich bei allen Verbindungen, deren primäre Zerfallsprodukte freie Radikale sind und deren Konzentrationsbestimmung auf anderem Wege auf Schwierigkeiten stößt.