

ÜBER DEN THERMISCHEN ZERFALL TERTIÄRER BISHYDROPEROXIDE  
IN BENZOL

L. Dulog und A. Sanner

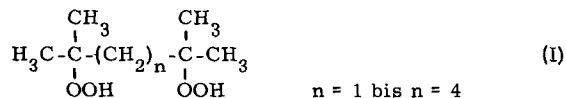
Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz, Deutschland

(Received 21 October 1966)

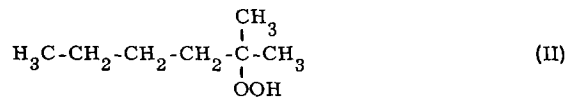
Der thermische Zerfall organischer Hydroperoxide in organischen Lösungsmitteln verläuft bei niedrigen Konzentrationen nach einem monomolekularen<sup>1-6)</sup>, bei hohen Konzentrationen nach einem bimolekularen Mechanismus<sup>7, 8, 11)</sup>. Daneben findet ein induzierter Zerfall statt, der durch die Wechselwirkung der gebildeten Radikale mit den Hydroperoxidgruppen<sup>1-4, 8)</sup> hervorgerufen wird. Diese Reaktion spielt in Benzol als Lösungsmittel selbst bei hohen Konzentrationen nur eine untergeordnete Rolle; bei Konzentrationen unter 0,05 Mol pro Liter wird eine rein monomolekulare Zersetzung beobachtet<sup>6, 8)</sup>.

Befinden sich in einem Molekül mehrere Hydroperoxidgruppen in benachbarter Stellung, so ist ein intramolekularer bifunktioneller Zerfall zu erwarten. Auf eine solche Reaktion wurde bei autoxydierten isotaktischen Olefinpolymeren aus der Autoxydationskinetik geschlossen<sup>9)</sup>; bei ataktischen und syndiotaktischen Polymeren, deren Hydroperoxidgruppen statistisch im Molekül verteilt sind, wurde ein monofunktioneller Zerfall gefunden<sup>9, 10)</sup>.

Bishydroperoxide können als einfache Modelle für autoxydierte Olefinpolymere angesehen werden. Der Zerfallsmechanismus von Bishydroperoxiden (I) wurde durch Messung der Zerfallsgeschwindigkeit und Bestimmung der



Reaktionsprodukte untersucht. Um Aufschluß über das thermische Verhalten von Peroxiden mit nur einer Hydroperoxidgruppe zu erhalten, wurde das 2-Hydroperoxy-2-methylhexan (II) unter gleichen Bedingungen zersetzt.



Die Hydroperoxide wurden aus den entsprechenden Alkoholen und Wasserstoffperoxid hergestellt. Die Bishydroperoxide wurden durch Fällen als Natriumsalz und Umkristallisieren, das 2-Hydroperoxy-2-methylhexan durch Destillation gereinigt. Die Zersetzungen wurden in verdünnter benzolischer Lösung (3 bis  $6 \cdot 10^{-3}$  molar) in Ampullen aus Jenaer Glas unter Luftausschluß bei Temperaturen von 127 bis  $164^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die erhitzten Proben wurden zunächst dünnschicht-chromatographisch untersucht. Traten neben dem eingesetzten Bishydroperoxid weitere Peroxide in meßbarer Konzentration auf, so wurden sie vor der jodometrischen Bestimmung der Peroxidkonzentration mit Hilfe der Säulenchromatographie abgetrennt. Leichtflüchtige Peroxide wurden gaschromatographisch nachgewiesen und bestimmt.

Die Abnahme der Konzentration an Bishydroperoxid erfolgt nach einer Reaktion erster Ordnung (siehe Abb. 1); das gleiche gilt für das 2-Hydroperoxy-2-methylhexan.

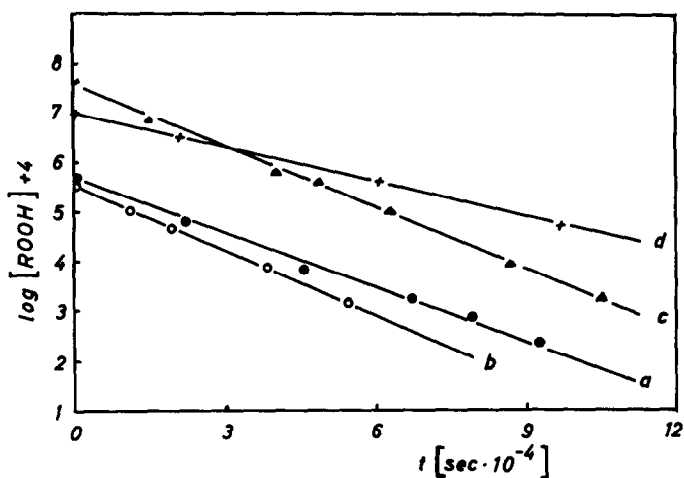


Abb. 1. Thermische Zersetzung der Bishydroperoxide (I) in Benzol; Logarithmus der Konzentration ( ROOH ) der Bishydroperoxide (I) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (t):

- a: (I) mit  $n = 1$ , bei  $156.0^{\circ}\text{C}$       b: (I) mit  $n = 2$ , bei  $158.6^{\circ}\text{C}$   
 c: (I) mit  $n = 3$ , bei  $151.0^{\circ}\text{C}$       d: (I) mit  $n = 4$ , bei  $151.0^{\circ}\text{C}$

Die Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 1, die nach der Gleichung von Eyring und Polanyi erhaltenen Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien in Tab. 2 zusammengestellt.

Die Aktivierungsenthalpien und die Aktivierungsentropien sind vom Abstand der beiden Hydroperoxidgruppen innerhalb des Moleküls abhängig.

Wenn die Hydroperoxidgruppen in (I) durch drei bzw. vier Methylengruppen getrennt sind, wie bei 2,6-Bishydroperoxy-2,6-dimethylheptan ( $n = 3$ ) und bei 2,7-Bishydroperoxy-2,7-dimethyloctan ( $n = 4$ ), so sind die Aktivierungsenthalpien für den Zerfall dieser Bishydroperoxide von derselben Größenordnung wie beim monomolekularen Zerfall des 2-Hydroperoxy-2-

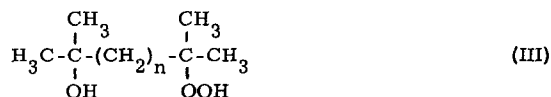
Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten ( $k_1$ ) für den thermischen Zerfall der Peroxide (I, II) in Benzol bei verschiedenen Temperaturen (T).

| Peroxid                                     | T<br>(°C) | $k_1$<br>( $\text{sec}^{-1} \cdot 10^6$ ) |
|---|-----------|---|
| 2, 4-Bishydroperoxy-<br>2, 4-dimethylpentan | 127.8     | 0.91                                      |
|   | 135.0     | 1.39                                      |
|   | 141.7     | 2.69                                      |
|   | 149.3     | 5.80                                      |
|   | 156.0     | 8.40                                      |
| 2, 5-Bishydroperoxy-<br>2, 5-dimethylhexan  | 161.0     | 14.60                                     |
|   | 143.9     | 3.05                                      |
|   | 150.7     | 5.02                                      |
|   | 158.6     | 10.54                                     |
| 2, 6-Bishydroperoxy-<br>2, 6-dimethylheptan | 164.0     | 15.35                                     |
|   | 142.0     | 3.84                                      |
|   | 151.0     | 9.52                                      |
| 2, 7-Bishydroperoxy-<br>2, 7-dimethyloctan  | 161.3     | 27.4                                      |
|   | 142.0     | 2.02                                      |
|   | 151.0     | 5.10                                      |
| 2-Hydroperoxy-<br>2-methylhexan             | 161.0     | 13.81                                     |
|   | 135.2     | 3.78                                      |
|   | 149.3     | 17.2                                      |
|   | 155.7     | 36.4                                      |
|   | 161.0     | 61.0                                      |

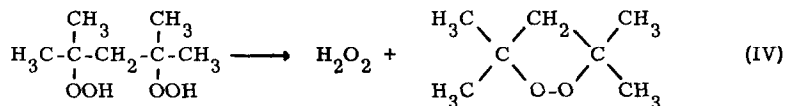
Tab. 2. Aktivierungsenthalpien ( $\Delta H^\ddagger$ ) und Aktivierungsentropien ( $\Delta S^\ddagger$ ) beim thermischen Zerfall der Peroxide (I, II) in Benzol.

| Peroxid                                     | $\Delta H^\ddagger$<br>(kcal/Mol) | $\Delta S^\ddagger$<br>(cal. Mol <sup>-1</sup> . Grad <sup>-1</sup> ) |
|---|-----------------------------------|---|
| 2, 4-Bishydroperoxy-<br>2, 4-dimethylpentan | 28,7                              | -15,3   |
| 2, 5-Bishydroperoxy-<br>2, 5-dimethylhexan  | 30,0                              | -12,6   |
| 2, 6-Bishydroperoxy-<br>2, 6-dimethylheptan | 36,6                              | + 4,3   |
| 2, 7-Bishydroperoxy-<br>2, 7-dimethyloctan  | 36,0                              | + 1,4   |
| 2-Hydroperoxy-<br>2-methylhexan             | 37,3                              | + 2,9   |

methylhexans (II). Die positiven Werte für die Aktivierungsentropien sind charakteristisch für monomolekulare (und monofunktionelle) homolytische Spaltungsreaktionen<sup>12, 13</sup>. Die Hydroperoxidgruppen dieser Bishydroperoxide zerfallen demnach nach einem monofunktionellen Mechanismus ohne gegenseitige Beeinflussung. Für einen monofunktionellen Zerfall sprechen auch die in hohen Anteilen gefundenen Reaktionsprodukte, die Hydroxyhydroperoxide (III) mit  $n = 3$  bzw. 4, deren Bildung durch eine monofunktionelle Zerfallsreaktion der Bishydroperoxide erklärt werden kann.



2, 4-Bishydroperoxy-2, 4-dimethylpentan (I) mit  $n = 1$  geht beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasserstoffperoxid nahezu quantitativ in



3, 3, 5, 5-Tetramethyl-1, 2-dioxacyclopentan über (IV). Die Aktivierungsenthalpie für diese bifunktionelle Reaktion ist erheblich niedriger als beim monofunktionellen Zerfall. Die Aktivierungsentropie liegt erwartungsgemäß im Bereich der im allgemeinen für bimolekulare Reaktionen gefundenen Werte.

Beim Zerfall von 2, 5-Bishydroperoxy-2, 5-dimethylhexan (I) mit  $n = 2$  entsteht wie bei den höheren Homologen das entsprechende Hydroxyhydroperoxid (III) mit  $n = 2$ ; jedoch wird ein niedrigerer Wert für die Aktivierungsenthalpie erhalten. Die Aktivierungsentropie ist wie beim Zerfall des 2, 4-

Bishydroperoxy-2, 4-dimethylpentans negativ. Es ist daher anzunehmen, daß im Übergangszustand ein intramolekularer bifunktionaler Komplex vorliegt, der den Zerfall einer Hydroperoxidgruppe erleichtert.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung. Der eine von uns (A. S.) dankt der Stiftung "Volkswagenwerk" für die Gewährung eines Stipendiums.

#### Literatur:

- 1) A. Robertson and W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1578 (1948).
- 2) J. W. L. Fordham and H. L. Williams, Can. J. Research B 27, 943 (1949).
- 3) E. R. Bell, J. H. Raley, F. H. Seubold, and W. E. Vaughan, Faraday Soc. Discussion 10, 246 (1951).
- 4) C. F. Tipper, J. Chem. Soc., 1675 (1953).
- 5) G. H. Twigg, G. W. Godin, H. C. Baily und J. Halden, Erdöl und Kohle 15, 74 (1962).
- 6) R. R. Hiatt and W. M. J. Strachan, J. Org. Chem. 28, 1893 (1963).
- 7) V. Starnett and R. B. Mesrobian, Faraday Soc. Discussion 14, 242 (1953).
- 8) L. Bateman, H. Hughes, and A. G. Morris, Faraday Soc. Discussion 14, 190 (1953).
- 9) L. Dulog, E. Radlmann und W. Kern, Makromolekulare Chem. 60, 1 (1963).
- 10) L. Dulog, E. Radlmann und W. Kern, Makromolekulare Chem. 80, 67 (1964).
- 11) W. Kern und H. Willersinn, Angew. Chem. 67, 573 (1955).
- 12) J. P. Lorand, and P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. 88, 3294 (1966).
- 13) S. F. Nelson, and P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. 88, 137 (1966).