

ZUR AUTOXIDATION VON 1.1-DIPHENYLÄTHAN IN GEGENWART VON
KUPFER-PHTHALOCYANIN ¹⁾.

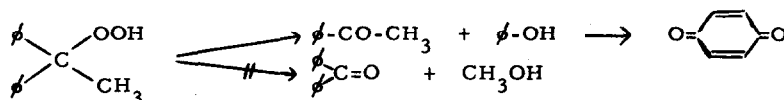
H. Kropf, W. Gebert und K. Franke

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg

(Received in Germany 23 September 1968; received in UK for publication 30 September 1968)

T. J. Jurzenko, D. K. Tolopko und V. N. Pucin ²⁾ beschrieben 1950 die Darstellung von 1.1-Diphenyl-äthylhydroperoxid durch Autoxidation von 1.1-Diphenyläthan (65-70°, 300 Stdn., Ausbeute 26%). Wir führten die Autoxidation des Kohlenwasserstoffes bei 100° in Ggw. von 0,5 Mol% Kupfer-phthalocyanin durch und erhielten bereits nach 22 Stdn. rd. 11,5 % an Diphenyläthylhydroperoxid. Da unterschiedlich zu den Angaben der russischen Autoren bei uns das Hydroperoxid nicht sofort kristallin ausfiel, destillierten wir zur Aufarbeitung den wesentlichen Teil des Kohlenwasserstoffes im Feinvakuum (10⁻² Torr) ab ³⁾. Dabei fielen in der Kühlfalle rote Kristalle an, die sich als 2:1-Komplex von Phenol und p-Benzochinon ⁴⁾ erwiesen (Elementaranalyse, Schmp. und Mischschmp., IR-, NMR- und Massenspektrum).

Die Entstehung des Komplexes ist durch eine geringfügige Zersetzung des primär gebildeten Hydroperoxids zu Phenol und Acetophenon zu erklären ⁵⁾, das Phenol wird unter den Bedingungen der Autoxidation sodann z. Tl. in Benzochinon übergeführt. Ein Zerfall des 1.1-Diphenyläthylhydroperoxids zu Benzophenon (und Methanol) wurde von uns nicht beobachtet.



Da die Inhibitorwirkung von Phenolen und Benzochinon bekannt ist ⁶⁾, war es überraschend, daß die Autoxidation ohne eine auffällige Hemmung ablief. Wir untersuchten daher die Kinetik der Reaktion unter Zusatz des Komplexes sowie von Phenol und Benzochinon ⁷⁾. Dabei zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Anfangskonzentration an Komplex. Dagegen war ein Einfluss der Konzentration an Phenol sowie Benzochinon im untersuchten Bereich kaum bemerkbar. Es ergab sich weiterhin, daß Phenol und Benzochinon

bezüglich ihrer hemmenden Wirkung einen antagonistischen Effekt ausüben. Der Komplex hatte einen geringeren Einfluss, als aus der Summe der Einzelkomponenten zu erwarten war.

Schließlich untersuchten wir die konkurrierende Autoxidation von Cumol und 1.1-Diphenyläthan⁷⁾. Die Geschwindigkeit der Autoxidation von Mischungen dieser Kohlenwasserstoffe zeigt keinen linearen Zusammenhang mit der Zusammensetzung. Sie wird vielmehr wesentlich stärker vermindert, als dem Gehalt an Diphenyläthan entspricht⁸⁾. Weiterhin wird aber mehr 1.1-Diphenyläthylhydroperoxid erhalten, als aus dem Mischungsverhältnis der Kohlenwasserstoffe zu erwarten ist⁹⁾.

Unsere z. Tl. noch nicht eindeutigen Beobachtungen werden wir im einzelnen diskutieren, wenn die experimentellen Unterlagen wieder vollständig und darüber hinaus ergänzt sind.

Dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie danken wir für eine Sachbeihilfe.

Literatur:

- 1) VII. Mitt. über Katalyse durch Phthalocyanine. - VI. Mitt., H. Kropf u. Hd. Hoffmann, Tetrahedron Letters 1967, 659. - Die zugehörigen Protokolle und Unterlagen wurden während der Auswertung weitgehend durch einen Laborbrand vernichtet, so daß die Angaben z. Tl. auf Gedächtnis-Protokollen beruhen. Wir halten eine Veröffentlichung daher für angebracht, obwohl die Ergebnisse noch keinesfalls vollständig sind.
- 2) T. J. Jurzenko, D. K. Tolopko u. V. C. Pucin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR, 74, 85 (1950), C. 1952, 1297.
- 3) Das Hydroperoxid wurde aus dem Destillationsrückstand mit Petroläther ausgefällt. Schmp. nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther 83°, Lit.²⁾ 82°.
- 4) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen (Stuttgart 1922), S. 212.
- 5) Der Zerfall des Hydroperoxids wurde bei 100° in Diphenyläthan und Chlorbenzol als Lösungsmittel ohne und in Ggw. von Kupfer-phthalocyanin untersucht. Das Phenol wurde aus dem Reaktionsgemisch mit Natronlauge extrahiert und als solches nachgewiesen, Acetophenon als p-Nitrophenylhydrazon. Bei der dünnschicht-chromatographischen Analyse des Hydrazons

läßt sich kein Benzophenon (als p-Nitrophenylhydrazon) nachweisen.

- 6) Vergl. K. U. Ingold, Chem. Rev. 61, 563 (1961).
- 7) Zur Technik der Messungen vergl. H. Kropf, Liebigs Ann. Chem. 637, 73 (1960).
- 8) Ähnliche Beobachtungen wurden von G. A. Russell, Amer. Chem. Soc. 78, 1047 (1956) bei der konkurrierenden Autoxidation von Cumol mit Dibenzyläther, Indan, Diphenylmethan und Äthylbenzol gemacht, wofür der Autor einen rascheren Kettenabbruch der im übrigen sekundären Peroxyradikale aus den genannten Verbindungen gegenüber Cumylperoxyradikalen annimmt. In dem von uns untersuchten System entstehen jedoch aus beiden Komponenten tertiäre Peroxyradikale, so daß stark unterschiedliche Geschwindigkeiten der Kettenabbruchreaktionen in erster Näherung wohl auszuschließen sind.
- 9) Das Verhältnis der beiden Hydroperoxide wurde NMR-spektroskopisch über die Signale der Methylprotonen bestimmt.