

CHEMISCHE BERICHTE

84. Jahrg. Nr. 1

S. 1—146

1. Heinrich Hock und Gerhard Knauel: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, XIV. Mitteil.*): Über die energetische Stellung organischer Hydroperoxyde)**

[Aus dem Institut für Brennstoffchemie an der Bergakademie Clausthal]

(Eingegangen am 24. März 1950)

Aus den Verbrennungswärmern von Tetralin- und Methyltetralin-hydroperoxyd wird die energetische Einordnung der Hydroperoxyde abgeleitet, ihre Stellung als primäre Kohlenwasserstoff-Oxydationsprodukte festgelegt und insbesondere die Bindungsenergie $R + OOH \rightarrow ROOH$ errechnet.

Über die energetischen Verhältnisse bei organischen Hydroperoxyden, mit welchen ihre sinngemäße Einordnung in die Reihe Kohlenwasserstoff, Alkohol, Keton engstens zusammenhängt, wurden bisher die Untersuchungen von E. J. Harris¹⁾ sowie von E. C. Stathis und A. C. Egerton²⁾ bekannt, die aber wenig besagen dürften. Einmal wurden zur Bestimmung der Verbrennungswärmern Peroxyde (Äthyl-, *n*-Propyl-hydroperoxyd) von unzuläglichem Reinheitsgrad verwendet, sodann sind die darauf aufgebauten Berechnungen, u.a. über Bildungswärmern, mangels Hinweisen auf einbezogene, an sich bekannte energetische Daten recht undurchsichtig. Mit Hilfe dieser Angaben hat seinerzeit R. Roth³⁾ versucht, das „Inkrement der molaren Verbrennungswärme“ für die Einschiebung der O_2 -Gruppe in Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Hydroperoxyden, wie es dem Vorgang der Autoxydation entspricht, für einschlägige Fälle anzugeben, ähnlich wie man z.B. auch dem Eintritt von O unter Alkohol-Bildung ein solches Inkrement (etwa -45 kcal/Mol) zuordnet. Er kommt dabei zu dem Schluß, daß für Alkohole und zugehörige Hydroperoxyde fast der gleiche Energie-Inhalt angenommen werden kann, daß also die beiden Inkremeante sich nur wenig unterscheiden.

In den beiden Reihen Tetralin, Tetralin-hydroperoxyd, α -Tetralol, α -Tetralon⁴⁾ und *ac*-1-Methyl-tetralin, *ac*-1-Methyl-tetralin-hydroperoxyd-(1), *ac*-1-Methyl-tetralol-(1)⁵⁾ liegen Stoffe vor, die sich sehr rein darstellen lassen, besonders auch mit Bezug auf die durch Autoxydation erhaltenen Peroxyde, was für die Genauigkeit calorimetrischer Bestimmungen ausschlaggebend ist. Nachstehend (Tafel 1) sind die gefundenen Verbrennungswärmern, die jeweils Mittelwerte darstellen (Einzelmessungen siehe Versuchsteil), aufgeführt, daneben die Differenzen der sauerstoffhaltigen Produkte gegen die zugehörigen Grundkohlenwasserstoffe und schließlich die Unterschiede dieser Differenzen.

*) XIII. Mitteil.: B. 83, 327 [1950].

**) Zweite, umgearbeitete, bei der Redaktion am 25. Juli 1950 eingegangene Fassung des Manuskripts. Das obige Eingangsdatum ist das des ursprünglichen, inhaltlich mit der vorliegenden Fassung übereinstimmenden Manuskripts.

¹⁾ Proceed. Roy. Soc. London Ser. A. 178, 126 [1939] (C. 1940 II, 1001).

²⁾ Transact. Faraday Soc. 36, 606 [1940] (C. 1941 I, 355).

³⁾ „Theoret. Berechnung d. Verbrennungswärmern v. Kraftstoffen ungewöhnl. Art“, Kraftstoff 17, 39 [1941] (C. 1941 I, 3208). ⁴⁾ H. Hock u. W. Susemihl, B. 66, 61 [1933].

⁵⁾ H. Hock, F. Depke u. G. Knauel, B. 83, 238 [1950].

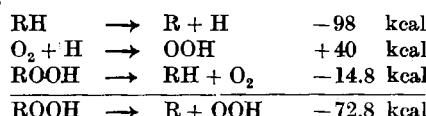
Tafel 1. Energieunterschiede zwischen Tetralin bzw. *ac*-1-Methyl-tetralin und ihren Oxydationsprodukten

Verbindung	Verbrennungswärme kcal/Mol	Differenz gegen Kohlenwasserstoffe kcal	Unterschiede der Differenzen kcal
Tetralin	1334.1	0	
Tetralin-hydroperoxyd	1319.3	-14.8	-14.8
α -Tetralol	1292.7	-41.4	-26.6
α -Tetralon	1232.0	-102.1	-60.7
Methyltetralin	1496.6	0	
Methyltetralin-hydroperoxyd	1475.2	-21.4	-21.4
Methyltetralol	1454.4	-42.2	-20.8

Die Energieunterschiede zwischen Kohlenwasserstoff und Alkohol bzw. Keton liegen mit rund 42 bzw. 102 kcal/Mol in den aus der Literatur³⁾ bekannten Größenordnungen. Die Lage der Verbrennungswärmen der Hydroperoxyde zwischen denen von Kohlenwasserstoff und Alkohol zeigt nun, daß die Hydroperoxyde auch energetisch als primäre Oxydationsprodukte der Kohlenwasserstoffe aufzufassen sind, die unter Sauerstoffabgabe in exothermer Reaktion (26.6 bzw. 20.8 kcal/Mol) in die energieärmeren Alkohole übergehen. Dabei muß jedoch im allgemeinen ein Sauerstoffacceptor vorhanden sein; denn eine Sauerstoffabspaltung $\text{ROOH} \rightarrow \text{ROH} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ findet in größerem Umfange nur dann statt, wenn die (energetisch bevorzugte) Bildung einer Carbonyl-Gruppe konstitutionell ausscheidet. Diese Stellung der organischen Hydroperoxyde ist durchaus parallel zur Reihe Wasserstoff, Wasserstoffperoxyd, Wasser, wobei das Wasserstoffperoxyd ebenfalls als primäres Oxydationsprodukt auftritt, was ja in bestimmten Fällen auch verwirklicht ist und exotherm in sein um rund 23 kcal/Mol energieärmeres Reduktionsprodukt Wasser übergeht.

Die größere Wärmetönung der Reaktion Kohlenwasserstoff \rightarrow Hydroperoxyd bei der Bildung des Methyl-tetralin-hydroperoxyds gegenüber der von Tetralin-hydroperoxyd könnte zum Teil auch seine ebenfalls größere Bildungsgeschwindigkeit⁴⁾ erklären. Denn unter der Annahme, daß die bei der Bildung eines Peroxymoleküls freiwerdende Energie als Aktivierungsenergie auf nicht angeregte Moleküle übertragen wird, würde beim Methyl-tetralin, dessen Trennungsenergie $\text{RH} \rightarrow \text{R} + \text{H}$ etwas geringer ist als beim Tetralin (s. unten), eine gewisse Anzahl gebildeter Peroxymoleküle eine größere Anzahl von Kohlenwasserstoffmolekülen aktivieren als beim Tetralin.

Aus den Bildungswärmen der Peroxyde aus den Kohlenwasserstoffen läßt sich nun mit Hilfe einiger aus der Literatur⁵⁾ bekannter Energiewerte die Bindungs- bzw. Trennungsenergie $\text{ROOH} \rightarrow \text{R} + \text{OOH}$, z. B. für Tetralin-hydroperoxyd, berechnen:



Bei der Berechnung für Methyl-tetralin-hydroperoxyd ist für $\text{RH} \rightarrow \text{R} + \text{H}$ der etwas geringere Wert von -96 kcal einzusetzen, da es sich um Methinwas-

³⁾ E. Wicke, Ergebni. d. exakt. Naturwiss. 20, 1 usw. [1942].

serstoff handelt⁶⁾), und für die Peroxydbildung aus dem Kohlenwasserstoff + 21.4 kcal, so daß man für $\text{ROOH} \rightarrow \text{R} + \text{OOH}$ - 77.4 kcal erhält. Die Differenz von 2 kcal zwischen den Abspaltungsenergien für Methylenwasserstoff (aus Tetralin) und Methinwasserstoff (aus Methyltetralin) dürfte aber wahrscheinlich etwas größer sein, da die eingesetzten Werte, mangels anderer Angaben, aus Messungen an Paraffinen stammen. Es ist also weder der Ringschluß noch der benachbarte aromatische Ring berücksichtigt. Sonach dürfte also umgekehrt die Differenz der Trennungswärmen $\text{ROOH} \rightarrow \text{R} + \text{OOH}$ zwischen Tetralin- und Methyl-tetralin-hydroperoxyd kleiner sein, als sich aus der obigen Rechnung ($77.4 - 72.8 = 4.6$ kcal) ergibt.

Da sowohl Verbrennungswärmen wie Molrefraktionen weitgehend additiv von den einzelnen Atomen und ihrer jeweiligen Bindungsart bestimmt werden, lag der Versuch nahe, gemäß dem Vorgehen von W. Herz⁷⁾ beide Größen miteinander zu verknüpfen und aus der leicht messbaren Refraktion die (besonders im vorliegenden Fall) sehr viel schwieriger zugänglichen Verbrennungswärmen zu errechnen. Allerdings fand schon Herz, daß der Quotient Verbrennungswärme/Molrefraktion = Qu selbst bei reinen Paraffinen und Olefinen keinen völlig konstanten Wert besitzt. Bei sauerstoffhaltigen Verbindungen — in welchem Falle von der Molrefraktion naturgemäß die Sauerstoff-Inkремente abzuziehen sind — zeigten die jeweiligen Qu-Werte noch größere Unterschiede.

Tafel 2. Übersicht der gemessenen Verbrennungswärmen

Verbindung	Verbrennungswärmen Einzel- werte kcal/Mol	Mittel- werte kcal/Mol	Abweichungen vom Mittelwert %	Mittl. Fehler %
Tetralin	1333.8		- 0.02	
	1335.7	1334.1	+ 0.12	0.06
	1332.9		- 0.11	
Tetralin-hydroperoxyd ..	1321.6		+ 0.17	
	1317.2	1319.3	- 0.16	0.1
	1319.0		- 0.02	
α -Tetralol	1288.8		- 0.3	
	1292.8	1292.7	+ 0.01	0.17
	1296.6		+ 0.3	
α -Tetralon	1234.7		+ 0.22	
	1232.1	1232.0	+ 0.01	0.13
	1229.2		- 0.23	
Methyltetralin	1497.5		+ 0.06	
	1497.0		+ 0.03	
	1498.4	1496.6	+ 0.12	0.12
	1489.7		- 0.46	
Methyltetralin-hydro- peroxyd	1500.5		+ 0.27	
	1475.2		± 0	
	1476.0	1475.2	+ 0.05	0.03
β -Methyltetralol	1474.3		- 0.06	
	1452.9		- 0.1	
	1454.2	1454.4	- 0.01	0.06
	1456.0		+ 0.11	

An Hand zahlreicher Literaturwerte⁸⁾ haben wir ermittelt, daß diese Abweichungen bei wechselnder Konstitution noch erheblich zunehmen, so daß man, selbst bei recht weitge-

⁷⁾ Ztschr. Elektrochem. 36, 99 [1930].⁸⁾ Entnommen J. D'Ans u. E. Lax, Taschenb. f. Chem. u. Phys., Springer-Verlag, Berlin 1943.

hender Unterteilung in gewisse Typen und Verwendung der jeweils zugehörigen Qu-Werte, bei den so errechneten Verbrennungswärmen leider nicht unter eine Schwankungsbreite von $\pm 5\%$ herunterkommt. Daraus ergibt sich aber, daß eine solche Errechnung für die obigen und ähnliche Fälle, in denen sich die gesuchten Verbrennungswärmen nur um etwa 1–1.5 % unterscheiden, gänzlich unbrauchbar ist.

Beschreibung der Versuche

Die Verbrennungswärmen wurden in einer Berthelot-Mahlerschen Bombe bestimmt. Bei zum Verpuffen neigenden Stoffen, wie im Falle der Peroxyde, ist dabei die Möglichkeit des teilweisen Verspritzens bei der Zündung zu beachten. Die Bestimmung des Wasserwertes des Calorimeters ist mit einem mittleren Fehler von $\pm 0.1\%$ behaftet, was im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\pm 0.1\%$) liegt. Addiert man diesen Fehler zu dem mittleren Fehler bei der Bestimmung der Verbrennungswärmen (Tafel 2, Spalte 5), so erhält man für die einzelnen untersuchten Stoffe die gesamte mittlere Fehlergrenze. Diese genügt an sich, da die Mittelwertbildung nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung ausschließt, daß man mit gerade entgegengesetzt wirksamen, maximalen Fehlern bei zwei verglichenen Substanzen rechnen muß. Aber selbst wenn man den unwahrscheinlichen Fall in Betracht zieht, daß sich der maximale Fehler bei einer Bestimmung auswirkt, so ergibt eine Berechnung an den Einzelwerten, daß sich dadurch in keinem Fall die Einordnung grundsätzlich verschiebt. Die gesuchten Energiedifferenzen liegen in jedem Einzelfall erheblich außerhalb der Fehlergrenzen.

2. Th. Lieser und Karl Kemmner^{*)}): Künstliche organische Hochpolymere, VII. Mitteil.^{**) Zur Kenntnis neuer Acrylderivate und ihrer Polymerisate^{***})}

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Halle/Saale]

(Eingegangen am 8. April 1950)

Es wird die Anlagerung von Acrylnitril an Glykole (bzw. Schwefelwasserstoff) zu Bis-[β -cyan-äthyl]-glykoläthern bzw. Bis-[β -cyan-äthyl]-sulfiden und die Kondensation der Anlagerungsprodukte mit Hydrazin zu Poly-aminotriazolen beschrieben. Aus Methacrylsäure und Hydrazin bzw. Phenylhydrazin wurden 4-Methyl-pyrazolidon-(3) bzw. 4-Methyl-1-phenyl-pyrazolidon-(3) bzw. -(5) erhalten. Es wurden ferner Acryl-, Methacryl- und α -Chloracryl-isocyanat hergestellt und zahlreiche Anlagerungsreaktionen derselben an ein- und zweiwertige Verbindungen und Polymerisationsreaktionen untersucht.

Über die Anlagerungen von Oxyverbindungen an Acrylnitril ist in der periodischen Literatur erstmalig kürzlich von O. Bayer¹⁾ berichtet worden. Soweit hierdurch und durch die dort aufgeführten Patente die unabhängig auch von uns vor Jahren durchgeföhrten Anlagerungen der mannigfaltigsten Dialkohole an Acrylnitril vorweggenommen sind, ist in der folgenden Abhandlung von dieser interessanten Umsetzung nicht mehr die Rede. Es sei jedoch über eine Reihe von Umsetzungen verschiedener Acrylderivate und ihrer Polymerisationsprodukte berichtet.

^{*)} KarlKemmner, Dissertat. Halle 1944. ^{**) V. u. VI. Mitteil.: A. 569, 59, 66 [1950].}

^{***}) Umgearbeitete Fassung des Manuskripts. Das Eingangsdatum ist das des ursprünglichen, inhaltlich mit der vorliegenden Fassung übereinstimmenden Manuskripts.

¹⁾ Angew. Chem. 61, 229 [1949].