

Versetzt man eine *absol. äther. Azomethanolösung direkt mit einer Ätherlösung von m-Nitrobenzoesäure*, so erhält man erst auf Zugabe einer Spur Mineralsäure (Chlorwasserstoff) im Laufe mehrerer Stunden eine kristalline Fällung, die sich mit der oben erhaltenen vom Zers.-P. 104° als identisch erweist. Ohne Zugabe von Mineralsäure setzt eine Kristallisation erst nach ca. 24 Stdn. allmählich ein.

WALTER FUCHS, KARL SCHMITT und ELISABETH SANDER

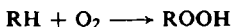
DIE AUTOXYDATION DES SEKUNDÄREN BUTYLBENZOLS¹⁾

Aus dem Institut für Chemische Technologie, Aachen, und dem Forschungslaboratorium der Bergwerksgesellschaft Hibernia AG., Wanne-Eickel

(Eingegangen am 25. März 1957)

Es wurde die Kinetik der Reaktion untersucht und ein mit der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung übereinstimmender Radikalkettenmechanismus formuliert.

Die zur Bildung von Hydroperoxyden führende Autoxydation von Kohlenwasserstoffen



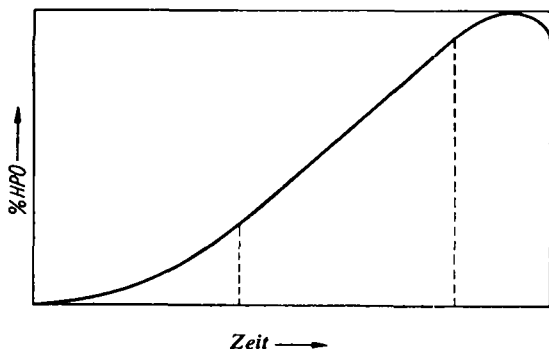
erfolgt besonders leicht bei Stoffen mit einem tertiär gebundenen Wasserstoffatom, das durch einen Substituenten oder eine am α -C-Atom befindliche Doppelbindung zusätzlich aktiviert ist. So hat z. B. die Oxydation des Isopropylbenzols zur Herstellung von Phenol und Aceton erhebliche technische Bedeutung erlangt. Die Autoxydation seines nächsten Homologen, des sek.-Butylbenzols, wurde erstmals von K. I. IWANOW²⁾ beschrieben, der den Kohlenwasserstoff unter UV-Bestrahlung bei 85° mit reinem Sauerstoff oxydierte und 1 % Hydroperoxyd isolierte. Wesentlich bessere Ausbeuten erhielt E. G. E. HAWKINS³⁾ bei Anwendung heterogener Oxydationsmischungen, bestehend aus dem Kohlenwasserstoff, einer wäßrigen Natriumcarbonatlösung zum Abfangen der entstehenden Säuren und einem Emulgator. Weitere Ergebnisse über die Autoxydation des sek.-Butylbenzols findet man vereinzelt in der Patenliteratur bei den entsprechenden Vorschriften für das Isopropylbenzol.

Autoxydationen von Kohlenwasserstoffen verlaufen bekanntlich über einen radikalischen Mechanismus. Die für Radikalkettenreaktionen typischen Anzeichen, wie das Auftreten einer Induktionsperiode, Beeinflussung der Reaktion durch die Wandfläche, positive und negative Katalyse, konnten sämtlich bei entsprechenden Oxydationsversuchen am sek.-Butylbenzol festgestellt werden: es wurde Sauerstoff durch den auf konstante Temperatur erhitzten Kohlenwasserstoff geleitet, in Abständen von ca. 8 Stdn. Proben entnommen und mit KJ und Thiosulfat nach CH. D. WAGNER, R. H. SMITH und E. D. PETERS⁴⁾ die Hydroxyperoxydkonzentrationen bestimmt. Den typischen Reaktionsverlauf zeigt Abbild. I.

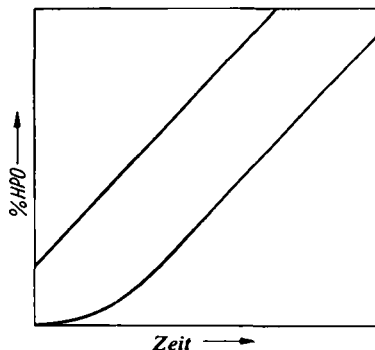
¹⁾ Vgl. Dissertat. E. SANDER, T. H. Aachen 1956.

²⁾ K. I. IWANOW, W. K. SSAWINOWA und W. P. SHACHOWSKAJA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 59, 905 [1948]. ³⁾ J. chem. Soc. [London] 1949, 2076. ⁴⁾ Analytic. Chem. 19, 976 [1947].

Der Induktionsperiode schließt sich ein Gebiet konstanter, maximaler Reaktionsgeschwindigkeit an, deren Größe durch Temperatur und Reinheit des Substrates beeinflussbar ist. Nach Erreichung beträchtlicher Oxydationsgrade — je nach Vorreinigung des Ausgangsproduktes 30–40 Gew. % Hydroperoxyd — fällt die Reaktionsgeschwindigkeit unter Zerfall des gebildeten Hydroperoxyds wieder ab. Die Induktionsperiode konnte durch Zugabe von Katalysatoren (radikalliefernde Substanzen oder hydroperoxydzersetzende Schwermetallsalze organischer Säuren) ver-

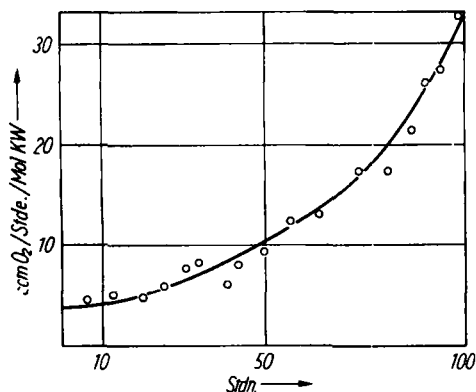


Abbild. 1. Typischer Oxydationsverlauf beim Durchleiten von Sauerstoff, gemessen durch Titration des gebildeten Hydroperoxyds (HPO)



Abbild. 2. Vergleich einer initiierten und spontanen Autoxydation

kürzt oder eliminiert werden. Nach Zugabe von reinem sek.-Butylbenzol-hydroperoxyd, das aus der wäßrigen Lösung seines Natriumsalzes mit CO_2 freigesetzt wurde, verlief die Oxydation mit der gleichen maximalen Geschwindigkeit wie die entsprechende Spontanreaktion (Abbild. 2).



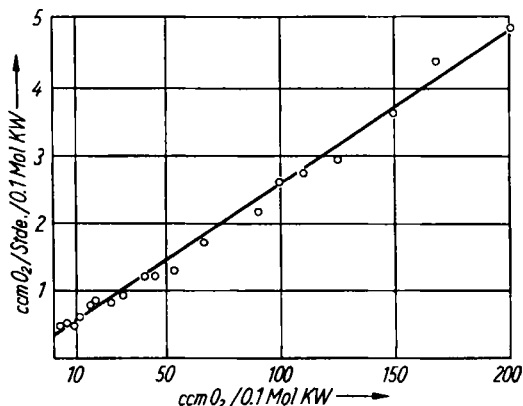
Abbild. 3. Änderung der Oxydationsgeschwindigkeit mit der Zeit

Die Anlaufzeit der Reaktion abgekürzt werden — wurde der Anstieg der Oxydationsgeschwindigkeit während der Induktionsperiode über einen Zeitraum von ca. 100 Stdh. beobachtet (Abbild. 3).

Zur Aufstellung eines Reaktionsmechanismus für die Oxydation des sek.-Butylbenzols wurde die Kinetik der Umsetzung untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte unter der Voraussetzung, daß während der Messungen der Oxydationsgrad nicht zu hoch getrieben wurde, an der Absorption des Sauerstoffs verfolgt werden, der unter dieser Bedingung quantitativ zur Bildung des Hydroperoxydes verbraucht wird.

Nach Zusatz von ca. 1 % sek.-Butylbenzol-hydroperoxyd — damit sollte die anfängliche extrem lang-

Die Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die bereits aufgenommene Sauerstoffmenge ergab eine Gerade (Abbild. 4).



Abbild. 4. Änderung der Oxydationsgeschwindigkeit mit dem Oxydationsgrad

Die Reaktionsgeschwindigkeit während der Induktionsperiode ist demnach dem Oxydationsgrad direkt proportional. Da als Autokatalysator das entsprechende Hydroperoxyd allein in Frage kommt und zu Beginn der Reaktion die in großem Überschuß vorhandene Kohlenwasserstoffmenge als konstant anzusehen ist, gilt bei konstantem Sauerstoffdruck die Beziehung

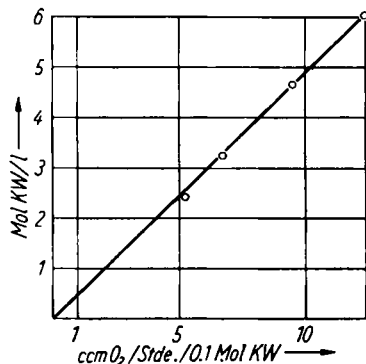
$$RG = k [\text{HPO}]$$

$$\begin{aligned} RG &= \text{Reakt.-Geschw.} \\ [\text{HPO}] &= \text{Hydroperoxydkonz.} \end{aligned}$$

Bei den folgenden Versuchen wurde die Induktionsperiode durch Hydroperoxyd-Initiation (vgl. Abbild. 2) vollkommen eliminiert.

Zur Überprüfung der Reaktionsordnung in bezug auf den Kohlenwasserstoff wurden vier verschiedene Konzentrationen durch Verdünnen mit Chlorbenzol hergestellt, das sich gegen Radikaleinwirkung als besonders stabil erwiesen hat⁵⁾. Die beobachteten Werte ergaben im $RG/\text{Konzentrationsdiagramm}$ (vgl. Abbild. 5) eine Gerade. Danach ist die Oxydationsgeschwindigkeit der Konzentration des Kohlenwasserstoffs direkt proportional.

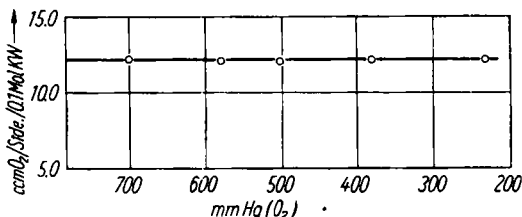
Der Einfluß der Sauerstoffkonzentration wurde bei Partialdrucken zwischen 150 und 760 Torr gemessen. Die Gasmischungen wurden durch Verdünnen des Sauerstoffs mit Reinststickstoff hergestellt. Es ergab sich, daß



Abbild. 5. Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Konzentration des Kohlenwasserstoffs

⁵⁾ E. R. BELL und Mitarbb., Discuss. Faraday Soc. 10, 242 [1951].

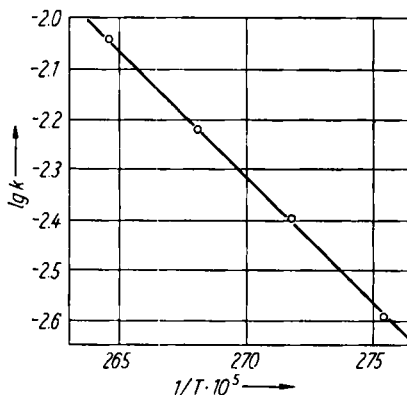
in weiten Bereichen, nämlich zwischen 760 und ca. 170 Torr, die Reaktionsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck vollkommen unabhängig war (Abbild. 6). Die Reaktion ist also in bezug auf den Sauerstoff von der nullten Ordnung. Auch der Geschwindigkeitsanstieg während der Induktionsperiode zeigte keinerlei Abweichungen gegenüber den mit reinem Sauerstoff durchgeführten Versuchen.



Abbild. 6. Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck

Der Temperatureinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch Messungen zwischen 90 und 105° ermittelt. Unter Anwendung der integrierten Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung für Reaktionen erster Ordnung erhält man folgende Geschwindigkeitskonstanten:

$T^{\circ}\text{C}$	90	95	100	105
$k \cdot 10^3$	2.554	4.035	6.036	9.053



Abbild. 7. Die Arrhenius-Gerade

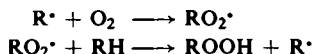
Diese Werte erfüllen die Gleichung von Arrhenius gut (vgl. Abbild. 7) und ergeben eine Aktivierungsenergie von 23 kcal/Mol. Der Häufigkeitsfaktor beträgt $1.8 \cdot 10^{11}$. Unter Anwendung der EYRINGSchen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten⁶⁾ wurde für die Reaktionsentropie ein Wert von -17 Cl berechnet.

Nach diesen Ergebnissen erhält man für die Reaktionsgeschwindigkeit RG die Beziehung

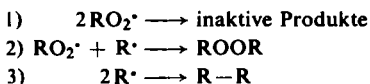
$$RG = k [\text{ROOH}] [\text{RH}].$$

⁶⁾ H. EYRING, Trans. Faraday Soc. **34**, 41 [1938]; S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER und H. EYRING, The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill Book Company, New York 1941; H. EYRING und R. P. SMITH, J. physic. Chem. **56**, 972 [1952].

Es wurde nun versucht, einen mit dieser Gleichung in Einklang stehenden Radikalkettenmechanismus aufzustellen. Da die Konzentrationen kurzlebiger Radikale nicht bestimmt werden können, ist man bei der Ausführung einer kinetischen Analyse auf die Anwendung der BODENSTEINSchen Näherungsmethode⁷⁾ angewiesen. Von den drei Reaktionsabschnitten (Start, Kette, Abbruch) kann die Reaktionskette, die bei allen Kohlenwasserstoffoxydationen nach dem Schema

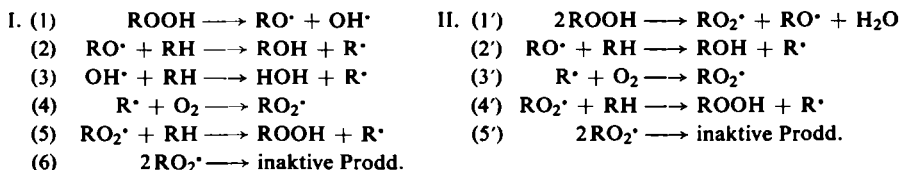


verläuft, als bekannt vorausgesetzt werden. Für den Kettenabbruch stehen folgende Möglichkeiten zur Debatte:



Nach Arbeiten von J. L. BOLLAND und G. GEE⁸⁾ hat die Abhängigkeit der *RG* vom Sauerstoffpartialdruck ihre Ursache im Wechsel der Abbruchsreaktion, der sich infolge der Zunahme des Verhältnisses $[\text{R}^\bullet]/[\text{RO}_2^\bullet]$ bei abnehmender Sauerstoffkonzentration zugunsten der Reaktionen 2) und 3) vollzieht. Da bei der Oxydation des sek.-Butylbenzols eine Druckabhängigkeit erst bei ca. 170 Torr auftrat, kann man für die Umsetzung bei O_2 -Drucken um 760 Torr die Abbruchsreaktion 1) unterstellen.

Der Kettenstart erfolgt bei Autoxydationen von Kohlenwasserstoffen nach übereinstimmenden Theorien mehrerer Autoren⁹⁾ zu Beginn einer Reaktion durch Energiezufuhr, nach Bildung der ersten Hydroperoxydmoleküle jedoch durch Zerfall eines geringen Anteils derselben in Radikale, die mit dem Substrat weiter reagieren. Da diese Zersetzung des Autokatalysators monomolekular oder bimolekular verlaufen kann, stehen nunmehr die beiden folgenden Mechanismen zur Debatte:



Unter Anwendung der BODENSTEINSchen Methode ergeben sich bei Vernachlässigung der Reaktion (1) bzw. (1') für die *RG* die beiden Beziehungen:

$$\begin{aligned} \text{I. } RG &= \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_1 [\text{RH}] [\text{ROOH}]^{1/2} \\ \text{II. } RG &= \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_2 [\text{RH}] [\text{ROOH}] \end{aligned}$$

Die in Schema II zugrunde gelegte Reaktionsfolge gibt demnach sowohl die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit während der Induktionsperiode vom

⁷⁾ M. BODENSTEIN, Z. physik. Chem. **85**, 329 [1913].

⁸⁾ Trans. Faraday Soc. **42**, 236, 244 [1946].

⁹⁾ Vgl. z. B. CH. E. FRANK, Chem. Reviews **46**, 155 [1950].

Oxydationsgrad als auch die Reaktionsordnungen der beiden Reaktanten richtig wieder, so daß der Ablauf der Reaktion nach diesem Radikalkettenmechanismus als sehr wahrscheinlich gelten kann. Die Reaktionsordnung des Hydroperoxydzerfalls steht im Einklang mit anderen neueren Arbeiten, nach denen im Gegensatz zu älteren 'Anschaungen die thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoff-hydroperoxyden bimolekular erfolgt¹⁰⁾. Auch der Verlauf der Hydroperoxyd/Zeit-Kurve läßt sich zwanglos deuten. Für die Induktionsperiode gilt

$$RG = k' \cdot [ROOH],$$

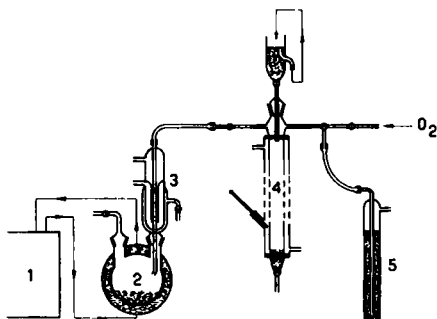
da der Kohlenwasserstoff im Überschuß vorhanden ist. Nach Erreichen einer bestimmten Hydroperoxydkonzentration ist auch dieser Wert als konstant anzusehen und mit in die Größe k' einzubeziehen, woraus nach

$$RG = k''$$

die maximale und konstante Reaktionsgeschwindigkeit resultiert. Bei höheren Oxydationsgraden ist die Abnahme der Kohlenwasserstoffkonzentration und ebenso der Einfluß der nun in merklichen Mengen auftretenden Nebenprodukte nicht mehr zu vernachlässigen, so daß die Kurve, und zwar in undefinierter Weise, schließlich wieder abfällt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Es wurde ein durch Hydrieren, Waschen mit konz. Schwefelsäure, Quecksilber(II)-acetat-Lösung, Natronlauge und Wasser, Trocknen und Vakuumfraktionierung gereinigtes Ausgangsprodukt verwendet. Die Messungen erfolgten mit Hilfe einer unter konstantem Druck stehenden und auf konstanter Temperatur gehaltenen Gasbürette, die über einen besonders abgedichteten Vakuumschlauch und einen kleinen Rückflußkühler mit dem ca. 100 ccm fassenden Reaktionskolben in Verbindung stand (vgl. Abbild. 8). Dieser Kolben war von



Abbild. 8. Die Meßapparatur. 1 Thermostat, 2 Reaktionskolben, 3 Rückflußkühler, 4 Gasbürette mit Mantel, 5 Druckausgleich

einem Glasmantel umgeben, durch den ein Thermostat die Heizflüssigkeit pumpte. In einem passenden Holzkästchen konnte das Reaktionsgefäß auf einer Schüttelmaschine befestigt werden. Die Einfüllung erfolgte durch einen zweiten Kolbenhals ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen, da der Kohlenwasserstoff auch nach monatelangem Stehenlassen an der Luft

¹⁰⁾ Vgl. H. HOCK und H. KROPF, Angew. Chem. **69**, 313 [1957].

keine Peroxydspuren enthielt. Für eine Messung wurde 0.1 Mol Kohlenwasserstoff eingesetzt. Die Temperaturen im Kolben wurden in einer gesonderten Meßreihe durch Fixierung der jeweilig notwendigen Thermostatentemperatur eingestellt. Die Genauigkeit betrug $\pm 0.05^\circ$, die der Bürette ± 0.025 ccm. Als Sperrflüssigkeit, die nach Druckausgleich dem Sauerstoffverbrauch entsprechend in die Bürette nachtropfte, diente Dimethylphthalat. Die Frequenz der Schüttelmaschine, die auf die langsame Oxydationsgeschwindigkeit des untersuchten Kohlenwasserstoffes innerhalb der gemessenen Grenzen ohne Einfluß war, betrug 120–130 Schwingungen/Min. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war gut. Die erhaltenen Werte wurden auf Normalbedingungen reduziert.

REINHARD NAST und HERMANN GRIESSHAMMER

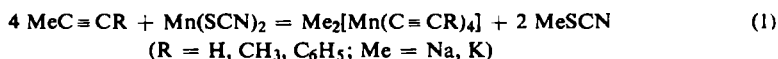
Alkinyloverbindungen von Übergangsmetallen, IX¹⁾

ALKINYLOKOMPLEXE VON MANGAN(II)²⁾

Aus der II. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg
(Eingegangen am 25. März 1957)

Durch Umsetzung der Alkalisalze von Acetylen, Propin und Phenylacetylen mit $\text{Mn}(\text{SCN})_2$ in flüssigem Ammoniak unter anaeroben Bedingungen werden Alkali-tetraalkinylo-manganate(II), $\text{Me}_2[\text{Mn}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]$, gebildet. Diese sind nicht explosiv, jedoch pyrophor und werden von protonenaktiven Lösungsmitteln quantitativ unter Bildung der entsprechenden Alkine protolysiert. Magnetische Messungen ergaben, daß die Tetraalkinylo-manganate(II) 5 ungepaarte Elektronen besitzen und somit Anlagerungs- oder sp^3 -Durchdringungskomplexe darstellen. In flüssigem Ammoniak reagieren die Tetraalkinylo-manganate(II) mit Sauerstoff wahrscheinlich unter Bildung sehr instabiler Hexaalkinylo-manganate(III).

In Fortführung früherer Untersuchungen über Bildung und Eigenschaften der Alkinylokomplexe von Übergangsmetallen wurde die Darstellung entsprechender Verbindungen von Mangan(II) versucht. Nachdem sich das Mangan(II)-rhodanid als ammoniaklöslich erwiesen hatte, wurde eine Lösung dieser Verbindung in verflüssigtem Ammoniak unter peinlichem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit Lösungen der Alkalisalze von Acetylen, Propin und Phenylacetylen im gleichen Solvens umgesetzt. Hierbei zeigte sich, daß eine Reaktion entsprechend der allgemeinen Formulierung



erfolgt. Bei der Umsetzung mit Propinylkalium fällt bei -78° ein rosafarbenes *Kalium-tetrapropinylo-manganat(II)* aus. Die entsprechende Äthinylo- und Phenyl-

¹⁾ VIII. Mitteil.: R. NAST und W. PFAB, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

²⁾ Über Teilergebnisse dieser Untersuchungen wurde schon kurz berichtet: R. NAST, Angew. Chem. 69, 100 [1957].