

Der Primärschritt der Autoxydation*

Von L. DULOG**

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz (B R D)

1. Mechanismus der Autoxydation

Makromolekulare Stoffe reagieren ebenso wie viele niedermolekulare Verbindungen langsam mit molekularem Sauerstoff, und zwar schon bei normaler oder wenig erhöhter Temperatur. Die Alterung von Kunst-

stoffen ist zum großen Teil ein solcher autoxydativer Vorgang, ebenso wie z.B. das Verharzen mancher Öle und das Ranzigwerden der Fette und fetten Öle. Wenn es gelingt, die Reaktionen zu verhindern, die eine Autoxydation auslösen, ist deren vollständige Verhinderung möglich.

Der gesamte Autoxydationsprozeß ist ein komplexer Vorgang, bei dem viele Reaktionen nebeneinander und

* Vorgetragen auf dem 3. Symposium über makromolekulare Stoffe, Zürich, 16. und 17. Oktober 1964.

** Teil der Habilitationsschrift.

nacheinander ablaufen. Besonders wichtig sind diejenigen Autoxydationsreaktionen, die an Kohlenstoffatomen ablaufen, und nur diese werden im folgenden betrachtet. Die chemische Untersuchung an vielen autoxydablen Verbindungen ergab, daß die primären Reaktionsprodukte der Autoxydation Peroxide sind. Da diese Peroxide unter den Reaktionsbedingungen mehr oder weniger instabil sind, verändern sie sich, so daß eine größere Zahl von Folgeprodukten im Verlauf der Autoxydation entstehen kann¹⁻¹⁰.

Ein übersichtlicher Reaktionsverlauf ist deshalb nur bei kleinen Umsätzen und nur unter solchen Reaktionsbedingungen zu finden, die an die Beständigkeit des primären peroxidischen Reaktionsproduktes angepaßt sind.

Abgesehen von der Autoxydation metallorganischer Verbindungen und einiger photochemischer Autoxydationsvorgänge¹¹ ist die Autoxydation stets eine Radikalkettenreaktion.

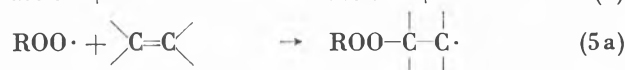
Zu den radikalliefernden Verbindungen gehören auch Peroxide. Da Peroxide die primären Reaktionsprodukte der Autoxydation sind und da diese Peroxide gleichzeitig als Initiatoren wirken, verlaufen viele Autoxydationen autokatalytisch, und zwar beschleunigt.

Der Mechanismus der Autoxydation sei anhand des Reaktionsschemas [Gleichungen (1) bis (6)] erläutert.

Start



Kette



Abbruch



Die Auslösung der Radikalkettenreaktion durch Peroxide ist durch eine große Zahl von Arbeiten aufgeklärt

worden^{1, 2, 12}. Danach bilden Hydroperoxide (ROOH), wenn sie in kleinen Konzentrationen vorliegen, nach Gl. (1) in monomolekularer Reaktion Radikale; bei größerer Konzentration der Hydroperoxide und bei sterisch günstiger Anordnung von Hydroperoxidgruppierungen¹³ sind bimolekulare Reaktionsschritte nach Gl. (2) beim Kettenstart vorherrschend. Die bei der Peroxidzersetzung entstehenden Oxyradikale (RO· bzw. ·OH) reagieren in Dehydrierungs- oder Additionsreaktionen nach den Gleichungen (3) und (3a).

Auf die Katalyse des Peroxidzerfalles durch Schwermetall-³⁻⁸ und Halogenidionen¹⁴⁻¹⁷ sei hingewiesen.

Bei den Schritten der Kettenfortpflanzung reagieren Radikale mit dem molekularen Sauerstoff und dem autoxydablen Substrat; diese Reaktionsschritte wiederholen sich fortwährend, wobei die eigentlichen Reaktionsprodukte gebildet werden.

Kohlenstoffradikale (R·) reagieren nach Gl. (4) in einer sehr raschen Reaktion mit molekularem Sauerstoff zu Peroxyradikalen (ROO·). Die große Geschwindigkeit dieser Umsetzung ist durch den biradikalischen Grundzustand des molekularen Sauerstoffs zu erklären.

Peroxyradikale haben nun je nach der Struktur des autoxydablen Stoffes mehrere Möglichkeiten zu weiteren Umsetzungen. Die bekannteste Reaktion der Peroxyradikale mit dem Substrat ist die Dehydrierung; dabei entstehen nach Gl. (5) Hydroperoxidmoleküle, und Kohlenstoffradikale werden zurückgebildet.

Diese Reaktion wird bei solchen Verbindungen beobachtet, bei denen Wasserstoffatome in α -Stellung zu Doppelbindungen, zu aromatischen Ringen oder Ätherbindungen stehen oder die aldehydische Wasserstoffatome oder tertiäre CH-Bindungen besitzen.

Enthalten die autoxydablen Substrate aktivierte Doppelbindungen, wie einige radikalisch polymerisierbare ungesättigte Verbindungen, so addiert sich das Peroxyradikal nach Gl. (5a) einseitig an die Doppelbindung, und das entstehende Kohlenstoffradikal ist nach Gl. (4) zu weiteren Reaktionsschritten befähigt. Als Reaktionsprodukte der Autoxydation solcher Verbindungen mit aktivierten Doppelbindungen entstehen polymere Peroxide, die als alternierende Kopolymere des Sauerstoffs und des ungesättigten Substrates aufzufassen sind.

Die Reaktionen der Radikaldeaktivierung, die Abbruchsreaktionen, erfolgen stets bimolekular; bei genügend hohen Sauerstoffpartialdrücken sind nach Gl. (6) nur Peroxyradikale am Abbruch beteiligt. Bei kleineren Sauerstoffpartialdrücken, vor allem mit zunehmender

¹ J. L. BOLLAND, *Quart. Rev.* 3 (1949) 1.

² L. BATEMAN, *Quart. Rev.* 8 (1954) 147.

³ R. T. HOLMAN, W. O. LUNDBERG, T. MALKIN, *Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids*, Band 2, Pergamon Press, London 1954.

⁴ W. O. LUNDBERG, *Autoxidation and Antioxidants*, Band I, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York/London 1961.

⁵ G. A. RUSSELL, *J. Chem. Educat.* 36 (1959) 111.

⁶ K. U. INGOLD, *Chem. Rev.* 61 (1961) 563.

⁷ F. BROICH, *Chem.-Ing.-Techn.* 34 (1962) 45.

⁸ N. GRASSIE, *Chemistry of High Polymer Degradation Processes*, Butterworth Scientific Publications, London 1956, S. 160.

⁹ G. M. BURNETT und H. W. MELVILLE, *Chem. Rev.* 54 (1954) 225.

¹⁰ H. E. DE LA MARE und W. E. J. VAUGHAN, *J. Chem. Educat.* 34 (1957) 10, 64.

¹¹ G. O. SCHENCK, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 56 (1952) 855.

¹² W. KERN und L. DULOG, *Makromol. Chem.* 29 (1959) 208.

¹³ L. DULOG, W. KERN und E. RADLMANN, *Makromol. Chem.* 60 (1963) 1.

¹⁴ H. BREDERECK, A. WAGNER, K.-G. KOTTENHAHN, A. KOTTENHAHN und R. BLASCHKE, *Angew. Chem.* 70 (1958) 503.

¹⁵ H. BREDERECK, A. WAGNER, R. BLASCHKE und G. DEMETRIADES, *Angew. Chem.* 71 (1959) 340.

¹⁶ H. BREDERECK, A. WAGNER, R. BLASCHKE, G. DEMETRIADES und K.-G. KOTTENHAHN, *Chem. Ber.* 92 (1959) 2628.

¹⁷ L. DULOG, *Makromol. Chem.* 76 (1964) 109.

Stabilität der Kohlenstoffradikale, können auch diese am Abbruch beteiligt sein¹⁸⁻²⁰.

Das Reaktionsschema der Autoxydation gibt keine Auskunft darüber, wie eine Autoxydation ausgelöst wird, wenn keine Peroxide oder andere radikalliefernde Stoffe vorhanden sind und keine radikalerzeugende Bestrahlung angewendet wird. Da die organischen Verbindungen nach ihrer Synthese bzw. nach gründlicher Reinigung keine Peroxide enthalten, die Autoxydation nach dem geschilderten Schema aber allmählich in Gang kommt, muß unabhängig von der Auslösung der Autoxydation durch radikalbildende Stoffe noch eine Auslösung der Autoxydation durch eine direkte Reaktion von molekularem Sauerstoff mit der organischen Substanz angenommen werden. Diese Reaktion kann als die Primärreaktion der Autoxydation aufgefaßt werden, denn ohne diese Umsetzung bzw. ohne radikalliefernde Stoffe oder Bestrahlung, ist eine Autoxydation nicht denkbar. Diese Primärreaktion ist eine ausschließlich thermisch ausgelöste Reaktion. In dieser Primärreaktion werden die ersten Radikale bzw. Peroxidmoleküle gebildet, und erst wenn Peroxide anwesend sind, kann die übliche, autokatalytisch beschleunigte Reaktion ablaufen. Eine Primärreaktion ist nur selten beobachtet worden^{6, 21-23}. Trotz ihrer fundamentalen Bedeutung für die Autoxydation ist über diese Reaktion nur wenig bekannt. Mit Sicherheit wurde nur bei Styrol und Inden von MILLER und MAYO²¹ bzw. RUSSELL²² eine Primärreaktion der Autoxydation beobachtet.

Für die Primärreaktion der Autoxydation sind zwei verschiedene Reaktionswege denkbar. Die Substanz und molekularer Sauerstoff können direkt Radikale bilden, die eine Kettenreaktion starten; oder die Substanz und molekularer Sauerstoff können zunächst Peroxide oder andere aktivierte Verbindungen bilden, unabhängig von der Bildung der Peroxide in der Kettenreaktion der Autoxydation; diese primär gebildeten Peroxide lösen dann durch ihren Zerfall in Radikale erst die Kettenreaktion aus.

Aus dieser Überlegung folgt, daß die Primärreaktion der Autoxydation nur aus kinetischen Versuchen erkannt werden kann; ein chemischer Nachweis ist nicht möglich, da durch die Primärreaktion dieselben chemischen Verbindungen gebildet werden wie bei der Kettenreaktion der Autoxydation.

2. Nachweis der Primärreaktion

a) Primärreaktion und Autokatalyse

Aus dem vorhin diskutierten Reaktionsschema der Autoxydation haben BOLLAND¹ und BATEMAN² mit Hilfe des Stationaritätsprinzips eine Geschwindigkeits-

gleichung abgeleitet, die für kleine Peroxidkonzentrationen und große Sauerstoffpartialdrucke die Form der Gl. (7) besitzt.

$$v_{br} = K \sqrt{[\text{ROOH}]} \quad (7)$$

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Autoxydation (v_{br}) ist proportional der Wurzel aus der Hydroperoxidkonzentration (ROOH). Eine Primärreaktion wurde dabei nicht berücksichtigt. Das Reaktionsschema und die kinetischen Gleichungen sind also noch um die Primärreaktion zu erweitern. Die Geschwindigkeitsgleichung ist dann von der Art der Primärreaktion abhängig. Werden in der Primärreaktion der Autoxydation Peroxide oder andere aktivierte Verbindungen, aber keine Radikale gebildet, so läuft diese Primärreaktion unabhängig von der Kettenreaktion ab. Eine solche Primärreaktion kann gegenüber einer Kettenreaktion als Einzelreaktion bezeichnet werden. Die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges setzt sich additiv aus der Geschwindigkeit der Einzelreaktion und der Kettenreaktion zusammen, wie es in Gl. (8) angegeben ist.

$$v_{br} = v_{th} + K \sqrt{[\text{ROOH}]} \quad (8)$$

Die Geschwindigkeit der Primärreaktion, die hier also eine Einzelreaktion ist, ist mit v_{th} bezeichnet.

Werden in der Primärreaktion der Autoxydation Radikale gebildet, dann ist diese Primärreaktion eine Startreaktion neben der Startreaktion durch andere Initiatoren, z. B. durch Hydroperoxide, die während der Autoxydation entstehen. Die Gesamtreaktion ist durch Gl. (9) gegeben;

$$v_{br} = K' \sqrt{v_p + k_{st} [\text{ROOH}]}, \quad (9)$$

gleichzeitig ist dabei

$$K = K' \sqrt{k_{st}} \quad (10)$$

gesetzt und die Geschwindigkeit der Primärreaktion mit v_p bezeichnet. Die Gesamtgeschwindigkeit (v_{br}) ist proportional der Wurzel aus der Summe der beiden Startreaktionen, der Geschwindigkeit der Primärreaktion und der Geschwindigkeit des Starts durch das Peroxid. Die Konstante k_{st} ist die Geschwindigkeitskonstante für den Kettenstart durch das Hydroperoxid.

Zur experimentellen Prüfung von Gl. (9) wird diese quadriert, und man erhält Gl. (11).

$$v_{br}^2 = K'^2 v_p + K'^2 k_{st} [\text{ROOH}]. \quad (11)$$

Zur Prüfung dieser Beziehungen sind aus der Literatur folgende Ergebnisse bekannt. Bei der Autoxydation des Benzaldehyds geben MULCAHY und WATT^{24, 25} einen Ablauf der Autoxydation nach Gl. (8) an, also ohne Radikalbildung in der Primärreaktion; demgegenüber geben COOPER und MELVILLE²⁶ einen Ablauf nach

¹⁸ S. J. LAPORTE, *Angew. Chem.* 72 (1960) 759.

¹⁹ G. A. RUSSELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 3871.

²⁰ P. D. BARTLETT und T. G. TRAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2407.

²¹ A. A. MILLER und F. R. MAYO, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 1017.

²² G. A. RUSSELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 1041.

²³ F. R. MAYO und A. A. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2480.

²⁴ M. F. R. MULCAHY und I. C. WATT, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 216 (1953) 30.

²⁵ M. F. R. MULCAHY und I. C. WATT, *Nature* 168 (1951) 123.

²⁶ H. R. COOPER und H. W. MELVILLE, *J. Chem. Soc. (London)* 1951, 1984, 1994.

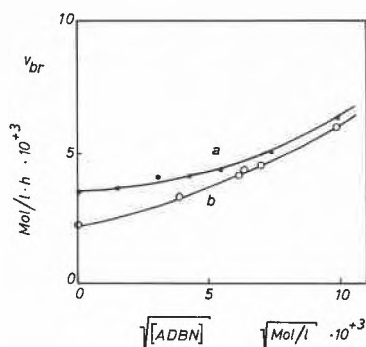


Abb. 1. Autoxydation von Styrol bei 50°C, initiiert mit Azodiisobutyronitril (ADBN). Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (v_{br}) in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Initiatorkonzentration. Kurve a (●): Sauerstoffpartialdruck 730 Torr, Kurve b (○): Sauerstoffpartialdruck 290 Torr

Gl. (9) an, also eine Radikalbildung in der Primärreaktion, ebenso wie es auch RUSSELL²² beim Inden beschreibt.

Unsere Versuche am Styrol²⁷ haben gezeigt, daß auch bei Styrol die Primärreaktion der Autoxydation unter Radikalbildung erfolgt; das sollen die folgenden Ausführungen erläutern. Die Autoxydation des Styrols verläuft in ihrem Anfangsverlauf nicht autokatalytisch, da das entstehende polymere Styrolperoxid unter den Reaktionsbedingungen sehr stabil ist. Als radikalliefernder Initiator wurde daher Azodiisobutyronitril verwendet, das monomolekular in Radikale zerfällt. Eine Auswertung der Versuche ist also nach den Gleichungen (8) und (9) bzw. (11) möglich, wenn statt der Peroxidkonzentration (ROOH) die Konzentration des zugesetzten Initiators eingesetzt wird.

In Abb. 1 ist entsprechend Gl. (8) die Bruttogeschwindigkeit gegen die Wurzel aus der Initiatorkonzentration der Autoxydation von Styrol bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken aufgetragen. Es wird keine lineare Beziehung erhalten. Die Primärreaktion kann also keine Einzelreaktion unabhängig neben der Kettenreaktion der Autoxydation sein.

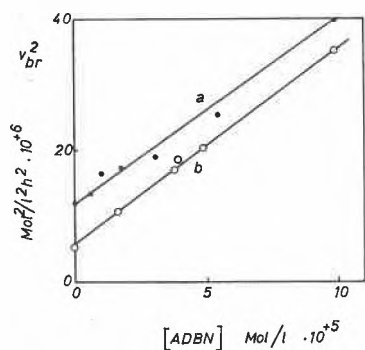


Abb. 2. Autoxydation von Styrol bei 50°C, initiiert mit Azodiisobutyronitril (ADBN). Quadrat der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (v_{br}^2) in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration. Kurve a (●): Sauerstoffpartialdruck 730 Torr, Kurve b (○): Sauerstoffpartialdruck 290 Torr

²⁷ L. DULOG, *Makromol. Chem.* 76 (1964) 119.

In Abb. 2 ist entsprechend Gl. (11) das Quadrat der Bruttogeschwindigkeit gegen die Initiatorkonzentration der Autoxydation von Styrol bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken aufgetragen. Es wird eine lineare Beziehung mit einem Achsenabschnitt erhalten; die Primärreaktion der Styrolautoxydation verläuft also unter Radikalbildung.

Der Effekt der Primärreaktion ist recht klein und kann überhaupt nur bei sehr kleinen Initiatorkonzentrationen erkannt werden. Das geht sehr deutlich aus Abb. 3 hervor, in der die Bruttogeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration in doppelt logarithmischem Maßstab aufgetragen ist.

In dem üblichen Bereich der Initiatorkonzentration von 1/100- bis 1/1000-molar macht sich ein Einfluß der Primärreaktion noch nicht bemerkbar; erst bei Initiatorkonzentrationen von 10^{-4} Mol/l und darunter ist die Primärreaktion zu bemerken; auch erst in diesem Bereich ist ein unterschiedlicher Sauerstoffpartialdruck in verschiedenen großen Reaktionsgeschwindigkeiten zu erkennen. Analog zu den Ergebnissen der Autoxydation des Styrols sind diejenigen von Inden. Bei anderen autoxydablen Verbindungen war die Primärreaktion der Autoxydation entweder umstritten oder noch nicht nachgewiesen worden.

b) Experimenteller Nachweis der Primärreaktion

Wünschenswert war der Nachweis der Primärreaktion insbesondere bei solchen Verbindungen, die als Modellverbindungen für weitere Substanzen angesehen werden können.

Die Primärreaktion der Autoxydation scheint bei allen radikalisch polymerisierbaren Vinylmonomeren möglich zu sein; denn in allen Fällen bewirkt eine geringe Menge Sauerstoff eine radikalische Polymerisation dieser Vinylmonomeren, auch wenn sie bei peinlichstem Ausschluß von Sauerstoff rein thermisch nicht polymerisierbar sind²⁸. Diese Vinylmonomeren müssen also in Gegenwart

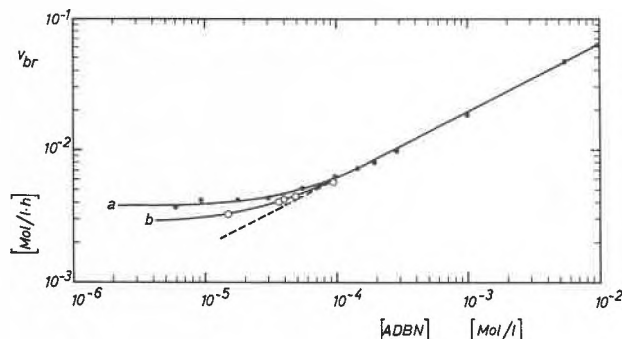


Abb. 3. Autoxydation von Styrol bei 50°C, initiiert mit Azodiisobutyronitril (ADBN). Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (v_{br}) in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration in doppelt logarithmischem Maßstab. Kurve a (●): Sauerstoffpartialdruck 730 Torr, Kurve b (○): Sauerstoffpartialdruck 290 Torr

²⁸ L. KÜCHLER, *Polymerisationskinetik*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1951, S. 94.

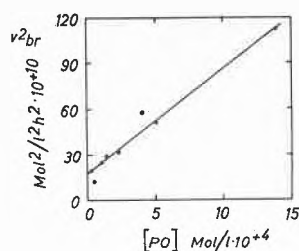


Abb. 4. Autoxydation von *n*-Butylmethacrylat bei 50 °C unter Sauerstoff bei Zugabe des polymeren Peroxides des *n*-Butylmethacrylates. Quadrat der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (v_{br}) in Abhängigkeit von der Konzentration an polymerem Peroxid (PO) in Grundmolene/l

von Sauerstoff auch ohne zugesetzte Radikalquellen Radikale erzeugen oder Peroxide bilden, die dann in Radikale zerfallen, also eine Primärreaktion eingehen.

Wir untersuchten die Autoxydation von Methacrylsäure-*n*-butylester²⁹. Dazu war eine sehr empfindliche Meßanordnung notwendig, um die kleinen Gasumsätze mit hinreichender Genauigkeit zu messen. Die Autoxydation ist schwach autokatalytisch beschleunigt; das Produkt der Autoxydation ist ein polymeres Peroxid, das man isolieren kann. Setzt man dieses polymere *n*-Butylmethacrylatperoxid als Initiator der Autoxydation von *n*-Butylmethacrylat zu, so können die Versuche nach Gl. (11) ausgewertet werden; die Konzentration des polymeren Butylmethacrylatperoxides (PO) wird in Grundmol/l angegeben, s. Abb. 4.

Abb. 4 zeigt zweierlei: Bei der Autoxydation von *n*-Butylmethacrylat ist eine Primärreaktion außerhalb der Fehlergrenze der Messungen nachzuweisen und diese Primärreaktion verläuft unter Radikalbildung, ebenso wie die Primärreaktion von Inden²² und Styrol^{21, 27}.

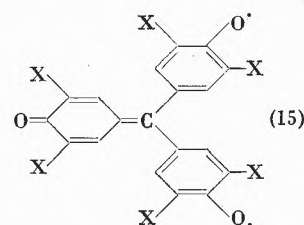
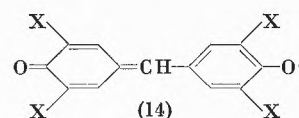
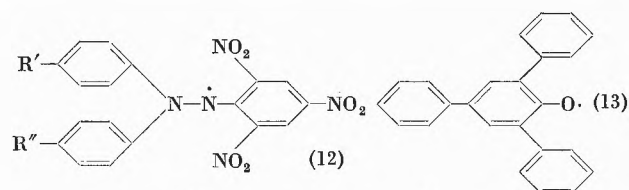
Eine Modellverbindung für Autoxydationsuntersuchungen aktivierter CH-Bindungen ist das Tetralin, dessen Autoxydationsmechanismus weitgehend aufgeklärt ist^{30, 31}. Angaben über eine Primärreaktion lagen nicht vor; die Ansichten von GEORGE, RIDEAL und ROBERTSON³²⁻³⁴ können als überholt betrachtet werden, da die Autoren der Autokatalyse dieser Reaktion keine Beachtung geschenkt haben.

Versuche, die Primärreaktion des Tetralins auf analoge Weise wie bei Styrol zu erfassen, waren bisher ohne Erfolg; es wurden daher andere Methoden angewendet.

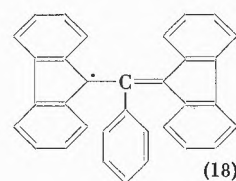
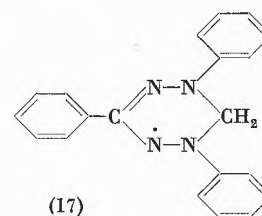
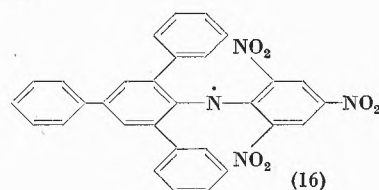
Es lag nahe, den Anteil der Primärreaktion am Gesamteffekt dadurch zu vergrößern, daß die Kettenreaktion durch Inhibitoren unterdrückt wird. Um aus der inhibierten Autoxydation aber Schlüsse auf die Primär-

Tabelle 1. Substituenten R' und R'' der als Radikalfänger bei der Autoxydation untersuchten Derivate von Diphenylpicrylhydrazyl nach der allgemeinen Formel (12)

R'	R''
H	H
Cl	H
Cl	Cl
CH ₃	H
tert.-Butyl	tert.-Butyl
OCH ₃	H
OCH ₃	OCH ₃



X = tert.-butyl



reaktion der Autoxydation ziehen zu können, muß der Mechanismus der Inhibierung bekannt sein.

Am gründlichsten ist die Verwendung phenolischer Inhibitoren untersucht worden. Die Ergebnisse ver-

²⁹ W. VOGT, Dissertation, Mainz 1964.

³⁰ A. ROBERTSON und W. A. WATERS, *J. Chem. Soc. (London)* 1948, 1578.

³¹ C. H. BAMFORD und M. J. S. DEWAR, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 198 (1949) 252.

³² P. GEORGE, E. K. RIDEAL und A. ROBERTSON, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 185 (1946) 288.

³³ P. GEORGE und A. ROBERTSON, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 185 (1946) 309.

³⁴ P. GEORGE, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 185 (1946) 337.

schiedener Autoren³⁵⁻³⁷ stimmen aber nicht überein. Man findet Angaben für die Reaktionsordnung in bezug auf den Initiator von 1 bzw. 1/2, Reaktionsordnungen in bezug auf den Inhibitor von -1 bzw. -1/2 und Reaktionsordnungen in bezug auf das Tetralin von 1 bzw. 3/2.

Die mit Phenolen inhibierte Autoxydation konnte daher nicht zur Feststellung der Startgeschwindigkeit und der Primärreaktion herangezogen werden.

Wir prüften einige stabile und gegen Sauerstoff beständige Radikale auf ihre Eignung als Radikalfänger bei Autoxydationsreaktionen³⁸.

Diphenylpicrylhydrazyl (12)³⁹ und die in Tabelle 1 angegebenen mono- bzw. disubstituierten Derivate reagieren unter Dehydrierung mit Hydroperoxiden⁴⁰, zum Teil auch mit reaktiven Kohlenwasserstoffen, und scheiden deshalb als geeignete Radikalfänger aus. Ebenso verhalten sich das Triphenylphenoxyl (13)⁴¹, das «Galvinoxyl» (14)⁴²⁻⁴⁴, das Sauerstoffbiradikal (15)⁴⁵⁻⁴⁶, das von uns synthetisierte Azyradikal (16)⁴⁰ und auch das Triphenylverdazyl (17)⁴⁷. Das Kohlenstoffradikal von KOELSCH (18)^{48, 49} ist bis jetzt das einzige stabile Radikal, das keine dehydrierenden Eigenschaften besitzt. Es reagiert nicht mit Hydroperoxiden und auch nicht mit Hydrochinon; es deaktiviert aber reaktive Radikale, es verhindert z.B. die radikalische Polymerisation. Mit diesem Radikal ist es auch gelungen, die Radikalbildungsgeschwindigkeit bei der thermischen Polymerisation des Styrols direkt zu messen. Bei Temperaturen über 50°C ist dieses Radikal aber gegen Sauerstoff nicht beständig und ließ sich deshalb nicht für unsere Zwecke verwenden.

Mit Hilfe stabiler Radikale konnte die Radikalbildungsgeschwindigkeit der Autoxydation bis jetzt noch nicht gemessen werden.

Die Primärreaktion der Autoxydation des Tetralins konnte aber durch ein kinetisch-analytisches Verfahren aus der Zeitabhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit ermittelt werden³⁸. Dieser Methode liegt die Überlegung zugrunde, daß sich der Primärschritt der Autoxydation, wenn er überhaupt meßbar ist, am stärksten zu Beginn der Reaktion bemerkbar machen muß.

Das Reaktionsschema der Autoxydation ergab für die Geschwindigkeit der Reaktion den Ausdruck der Gl. (9);

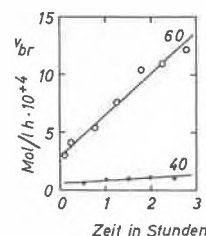


Abb. 5. Autoxydation von Tetralin bei 40 und 60°C. Reaktionsgeschwindigkeit (v_{br}) in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

dabei ist die Primärreaktion als Radikalbildungsvorgang berücksichtigt. Durch eine mathematische Umformung (bestimmte Integration und anschließende Differenziation) erhält man aus Gl. (9) die Beziehung (19)

$$v_{br} = \frac{K^2}{2} t + K \sqrt{[\text{ROOH}]_0 + \frac{v_p}{k_{st}}} \quad (19)$$

Danach ist die Reaktionsgeschwindigkeit (v_{br}) proportional der Zeit (t). Eine Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Zeit muß eine Gerade ergeben; aus der Steigung ist die Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstante (K) zu ermitteln. Außerdem muß die Gerade einen Achsenabschnitt ergeben; dieser entspricht dem Summanden mit dem Wurzelausdruck. Die Größen in diesem Summanden können bis auf v_p bestimmt werden bzw. sind bekannt; die Geschwindigkeitskonstante (K) ergibt sich aus der Steigung der Geraden, die Zerfallskonstante (k_{st}) von Tetralinhydroperoxid ist bekannt³⁰, der zu Beginn der Messung vorliegende Hydroperoxidgehalt (ROOH_0) muß analytisch ermittelt werden. Das gelingt mit Hilfe sehr empfindlicher Analysemethoden: entweder kolorimetrisch mit Leukomethylenblau⁵⁰ oder polarographisch⁵¹, wobei 10^{-6} molare Lösungen noch brauchbare Resultate liefern. Damit sind alle Größen bis auf v_p bekannt. Aus dem Achsenabschnitt der Geraden im Geschwindigkeits-Zeit-Diagramm läßt sich also die Größe der Geschwindigkeit der Primärreaktion (v_p) ermitteln.

In Abb. 5 ist für die Autoxydation von Tetralin bei 40 bzw. 60°C die Bruttogeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Reaktionszeit dargestellt.

Aus solchen Versuchen ließen sich Werte für die Größe der Primärreaktion der Autoxydation des Tetralins errechnen. In Tabelle 2 sind Werte für verschiedene Reaktionstemperaturen angegeben.

Die aus den graphischen Darstellungen errechnete Summe von Anfangsperoxidgehalt und Primärreaktion ($\text{ROOH}_0 + v_p/k_{st}$) ist stets größer als der analytisch bestimmte Peroxidgehalt (ROOH_0) zu Beginn der Reaktion. Die Werte der Zerfallskonstanten des Tetralinhydroperoxids wurden nach ROBERTSON und WATERS³⁰ berechnet, und mit deren Hilfe wurde die Geschwindigkeit der Primärreaktion (v_p) errechnet.

Es sind sehr kleine Geschwindigkeiten, die nur dann zu beobachten sind, wenn die Peroxidkonzentration in

³⁵ D.S.DAVIES, H.L.GOLDSMITH, A.K.GUPTA und G.R.LESTER, *J. Chem. Soc. (London)* 1956, 4926.

³⁶ G.S.HAMMOND, C.E.BOOZER, C.E.HAMILTON und J.N.SEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 3238.

³⁷ L.R.MAHONY und F.C.FERRIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2345.

³⁸ L.DULOG, *Makromol. Chem.* 77 (1964) 206.

³⁹ S.GOLDSCHMIDT und K.RENN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 55 (1922) 628.

⁴⁰ G.BAUM, Dissertation, Mainz 1964.

⁴¹ K.DIMROTH, F.KALK und G.NEUBAUER, *Chem. Ber.* 90 (1957) 2058.

⁴² G.M.COPPINGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 501.

⁴³ M.S.KHARASCH und B.S.JOSHI, *J. Organ. Chem.* 22 (1957) 1435.

⁴⁴ P.D.BARTLETT und T.FUNAHASHI, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 2596.

⁴⁵ N.C.YOUNG und A.CASTRO, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 6208.

⁴⁶ D.KEARNS und S.EHRENSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 739.

⁴⁷ R.KUHN und H.TRISCHMANN, *Mh. Chem.* 95 (1964) 457.

⁴⁸ C.F.KOELSCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 4439.

⁴⁹ S.L.SOLAR und R.M.LINQUIST, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 4285.

⁵⁰ L.DULOG, *Z. analyt. Chem.* 202 (1964) 192.

⁵¹ L.DULOG, *Z. analyt. Chem.* 202 (1964) 258.

Tabelle 2. Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstante (K), aus graphischen Darstellungen errechnete Summe von Anfangsperoxidgehalt und Primärreaktion ($\text{ROOH}_0 + v_p/k_{st}$), analytisch bestimmter Anfangsperoxidgehalt (ROOH_0), Zerfallskonstante von Tetralinhydroperoxid (k_{st}) berechnet nach ROBERTSON und WATERS³⁰ und Geschwindigkeit der primären Radikalbildung (v_p) bei der Autoxydation von Tetralin mit Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur °C	K $\sqrt{\frac{\text{Mol}}{l} \cdot \frac{1}{h}} \cdot 10^{+2}$	$\text{ROOH}_0 + \frac{v_p}{k_{st}}$ $\frac{\text{Mol}}{l} \cdot 10^{+4}$	ROOH_0 $\frac{\text{Mol}}{l} \cdot 10^{+4}$	k_{st} $\frac{1}{h} \cdot 10^{+4}$	v_p $\frac{\text{Mol}}{l \cdot h} \cdot 10^{+8}$
80	12,9	1,32	0,50	64,8	53,1
70	6,14	0,84	0,34	23,5	11,8
60	2,67	1,26	0,60	7,96	5,3
40	0,811	0,56	0,13	0,745	0,32

der Größe von 10^{-5} Mol/l oder kleiner ist, also nur zu Beginn der Reaktion. Deshalb bereitet es auch so große Schwierigkeiten, die Primärreaktion nachzuweisen.

3. Mechanismus der Primärreaktion

Die Neigung eines Stoffes zur direkten Reaktion mit molekularem Sauerstoff, also zur Primärreaktion der Autoxydation, wird am besten durch die Radikalbildungsgeschwindigkeit der Primärreaktion gekennzeichnet, die ja von der nachfolgenden Kettenreaktion unabhängig ist. In Tabelle 3 sind Geschwindigkeiten der Primärreaktion der Autoxydation der untersuchten Verbindungen bei 50°C angegeben. Die Radikalbildungsgeschwindigkeit von Inden wurde nach Angaben von RUSSELL²² errechnet; der Wert für Styrol wurde aus eigenen Versuchen²⁷ und nach Angaben von MAYO²¹ berechnet, der Wert für *n*-Butylmethacrylat der gemeinsamen Arbeit mit VOGT²⁹ entnommen; der Wert für Tetralin wurde aus eigenen Versuchen³⁸ auf die Vergleichstemperatur interpoliert.

Inden ist die reaktionsfreudigste Verbindung, und Styrol reagiert immerhin noch 60 mal schneller als Butylmethacrylat bzw. Tetralin.

Der Mechanismus der Radikalbildung in der Primärreaktion kann nur bei solchen Verbindungen aufgeklärt werden, die eine genügend große und damit experimentell genau meßbare Geschwindigkeit haben, die durch die Primärreaktion ausgelöst wird.

Bei Inden formuliert RUSSELL²² aufgrund seiner kinetischen Versuche eine bimolekulare Reaktion von Inden mit molekularem Sauerstoff.

Tabelle 3. Geschwindigkeit der Primärreaktion der Autoxydation (v_p) verschiedener Verbindungen bei 50°C unter Sauerstoff

Substanz	v_p Mol/l · h
Inden	$2,08 \cdot 10^{-5}$
Styrol	$6,0 \cdot 10^{-7}$
<i>n</i> -Butylmethacrylat	$1 \cdot 10^{-8}$
Tetralin	$1 \cdot 10^{-8}$

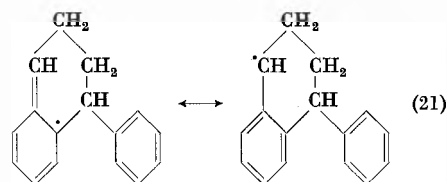
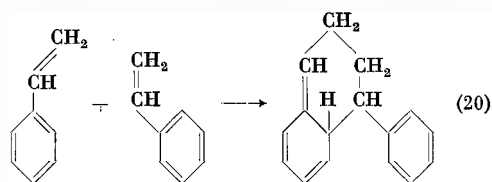
Unsere kinetischen Versuche am Styrol²⁷ ließen aber keinen einfachen Zusammenhang erkennen. Das ist aus Tabelle 4 zu ersehen.

Die Ordnung der Reaktion, bezogen auf den Partialdruck des Sauerstoffs, nimmt mit abnehmender Konzentration an Styrol ab; ebenso nimmt die Ordnung der Reaktion, bezogen auf die Styrolkonzentration, mit kleiner werdendem Sauerstoffpartialdruck ab.

Diese Befunde schließen eine bimolekulare Reaktion von Styrol und Sauerstoff unter Radikalbildung aus.

Eine befriedigende Deutung der thermischen Styrolautoxydation ist durch folgende Überlegungen möglich. Aus zwei Molekülen Styrol bildet sich ein Zwischenprodukt, das mit molekularem Sauerstoff unter Radikalbildung reagiert.

Ein solcher Mechanismus wird durch die Befunde der thermischen Polymerisation des Styrols gestützt und ergänzt^{52, 53}. MAYO⁵² fand unter den niedermolekularen Reaktionsprodukten der thermischen Polymerisation des Styrols einen großen Anteil von 1-Phenyltetralin. Daraus schließt er auf die Bildung eines dimeren Zwischenproduktes über eine Diels-Alder-Reaktion, wie es in Gl. (20) angegeben ist.



Dieses dimere Zwischenprodukt reagiert anschließend mit einem weiteren Styrolmolekül und wird dehydriert.

⁵² F.R.MAYO, *International Symposium on Macromolecular Chemistry, Moscow 1960, Papers and Summaries, Section II*, 11.

⁵³ R.R.HIATT und P.D.BARTLETT, *J. Amer. Chem. Soc.* **81** (1959) 1149.

Tabelle 4. Ordnung der Bruttoreaktion, bezogen auf den Sauerstoffpartialdruck (p_{O_2}) und die Konzentration des Styrols (M) bei der thermischen Autoxydation des Styrols bei 50°C

M Mol/l	Ordnung bezogen auf p_{O_2}	p_{O_2} Torr	Ordnung bezogen auf M
8,45	0,34	730	1,78
6,23	0,27	290	1,57
4,26	0,20	100	1,40
2,11	0,11		

Dabei werden die Startradikale für die anschließende Polymerisation gebildet.

Die Reaktionsfähigkeit des dimeren Zwischenproduktes ist durch das Allylwasserstoffatom am Cyclohexadienring bedingt. Durch die Dehydrierung entsteht ein Radikal, das durch Mesomerie einen aromatischen Ring bildet, also in ein Benzylradikal übergeht und dabei die Resonanzenergie des aromatischen Ringes gewinnt, Gl. (21). Das Allylwasserstoffatom wird also sehr leicht mit dehydrierbaren Agenzien reagieren. MAYO⁵² erklärt so die sehr schnelle Entfärbung von Diphenylpicrylhydrazyl in Styrol, die 85 mal rascher erfolgt als die Radikalbildung der Polymerisation⁵⁴.

Da dieses Zwischenprodukt durch keine radikalischen Vorgänge gebildet wird, sondern z. B. durch eine Diels-Alder-Reaktion, wird seine Bildung auch durch Radikalreaktionen nicht beeinflusst. Es liegt nahe, das gleiche dimere Zwischenprodukt auch für den Startvorgang der thermischen Autoxydation anzunehmen.

Beim Startschritt der thermischen Autoxydation muß das Zwischenprodukt von molekularem Sauerstoff unter Radikalbildung dehydriert werden. Die Primärreaktion der Autoxydation des Styrols wäre also eine Dehydrierung durch molekularen Sauerstoff unter Radikalbildung.

Bei Inden konnten wir die dehydrierende Wirkung des molekularen Sauerstoffs, also den Angriff des Sauerstoffs in der Primärreaktion, an der aktivierten Methylen-Gruppe auf chemischem Wege beweisen³⁸. Ersetzt man die reaktiven Wasserstoffatome des Indens durch Deuterium, so ist die Autoxydationsgeschwindigkeit aufgrund des Isotopeneffektes viel kleiner als bei Inden. Ersetzt man die reaktiven Methylenwasserstoffatome des Indens durch zwei Methylgruppen, so zeigt dieses 1,1-Dimethylinden bei 50°C praktisch keine Sauerstoffaufnahme mehr; erst in Gegenwart eines radikalbildenden Initiators, z. B. Azodiisobutyronitril, ist eine Autoxydation des 1,1-Dimethylindens, das ja noch eine reaktive Doppelbindung enthält, möglich.

Damit dürfte gezeigt sein, daß beim Primärschritt der Autoxydation tatsächlich eine Dehydrierung einer CH-Bindung durch molekularen Sauerstoff erfolgt.

Eine weitere Verbindung mit reaktiver Methylen-Gruppe ist das Cycloheptatrien, das auch in reinem Zustand autoxydabel ist. Der Reaktionsverlauf ist noch nicht vollständig aufgeklärt; gesichert ist aber, daß das erste Reaktionsprodukt Wasserstoffperoxid ist. Das bedeutet, daß auch Cycloheptatrien unmittelbar mit molekularem Sauerstoff reagiert, also auch eine Primärreaktion der Autoxydation zeigt.

Die chemischen Befunde über die Leichtigkeit, mit der die Primärreaktion der Autoxydation abläuft, werden durch die Größe der Bindungsfestigkeiten bestätigt. Die Bindungsdissoziationsenergie der CH-Bindung in der Methylen-Gruppe von Cycloheptatrien und von Inden wird zu 53 bis 54 kcal/Mol angegeben^{6, 55}. Im Vergleich dazu beträgt die Dissoziationsenergie der H₃C-H-Bindung 101 kcal/Mol und die der Allyl-CH-Bindung 77 kcal/Mol⁵⁶. Die deutliche Herabsetzung der Bindungsdissoziationsenergie im Inden und Cycloheptatrien ist die Ursache für den besonders leichten Angriff des molekularen Sauerstoffs bei diesen Verbindungen.

Die Reaktionswärme einer dehydrierenden Radikalbildung durch molekularen Sauerstoff bei Olefinen wurde von URI⁵⁸ zu 30 bis 45 kcal/Mol berechnet. Die Primärreaktion der Autoxydation ist nach Angaben von INGOLD⁵⁹ um etwa 10 kcal stärker endotherm als die monomolekulare Hydroperoxidspaltung. Deshalb wird auch die radikalische Zersetzung der Hydroperoxide schon von sehr kleinen Konzentrationen an bestimmend für die Gesamtreaktion.

Nach URI⁵⁸ soll bei der Primärreaktion der Autoxydation auch der Elektronenaffinität des Sauerstoffs eine Bedeutung zukommen. Die Elektronenaffinität des molekularen Sauerstoffs ist nach MULLIKEN⁵⁷ aber sehr klein und beträgt nur etwa 0,15 eV, so daß ein großer Effekt dadurch nicht hervorgerufen werden dürfte. Wechselwirkungen organischer Moleküle mit molekularem Sauerstoff im Sinne von Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen sind sehr schwach, es handelt sich dabei nur um Kontakt-Charge-Transfer-Komplexe⁶⁰. Trotz der energetisch sehr schwachen Wechselwirkung können diese Charge-Transfer-Komplexe als Vorstufen für den Primärschritt der Autoxydation angesehen werden, wie es HORNER⁶¹ für die Autoxydation aromatischer Amine diskutiert.

Die Primärreaktion der Autoxydation hat eine Parallele in der Dehydrierungsreaktion der Hydroaromaten durch Chinone⁶². Der erste Schritt dieser Dehydrierung

⁵⁴ K. E. RUSSEL und A. V. TOBOLSKY, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 5052.

⁵⁵ J. L. FRANKLIN und F. H. FIELD, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2819.

⁵⁶ M. SWARC, *Chem. Rev.* 47 (1950) 75.

⁵⁷ R. S. MULLIKAN, *Physic. Rev.* 115 (1958) 2012 und 115 (1959) 1225, zitiert nach G. BRIEGLEB, *Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961, S. 44, 183.

⁵⁸ N. URI, siehe LUNDBERG⁴, S. 77.

⁵⁹ K. U. INGOLD, *J. Inst. Petrol.* 45 (1959) 244.

⁶⁰ H. TSUBOMURA und R. S. MULLIKAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5966.

⁶¹ L. HORNER, siehe LUNDBERG⁴, S. 179.

⁶² V. FRANZEN, *Reaktionsmechanismen*, erste Folge, Dr. Alfred Hüthig-Verlag GmbH, Heidelberg 1958, S. 25.

läuft nach REID und Mitarbeitern⁶³ in zwei Stufen ab; erst soll nach Gl. (22) eine homolytische Reaktion des Chinons (Q) und des Hydroaromaten (RH₂) erfolgen und anschließend nach Gl. (23) ein Ladungsübergang



Die Analogie zur Primärreaktion der Autoxydation ist in dem Reaktionsschritt nach Gl. (22) zu sehen. Ein wesentlicher Unterschied der Primärreaktion der Autoxydation und der Dehydrierung besteht in der Reakti-

vität der Hydroperoxyradikale, die leicht Kettenreaktionen auslösen, im Gegensatz zu den in dieser Hinsicht reaktionsträgen Semichinonen.

Die Primärreaktion der Autoxydation ist nach den geschilderten Ergebnissen eine Dehydrierung durch den molekularen Sauerstoff unter Radikalbildung. Diese primäre Radikalbildung erfolgt zwar nur in bescheidenem Maße, ist aber eine beständige Quelle freier Radikale für weitere Folgereaktionen. Bei dem Schutz organischer Verbindungen vor autoxydativen Einflüssen ist diese Reaktion nicht zu verhindern, sondern das Augenmerk ist auf die Desaktivierung der Radikale zu legen.

⁶³ D.H. REID, M. FRAZER, B.B. MOLLOY, H.A.S. PAYNE und R.G. SUTHERLAND, *Tetrahedron Letters*, No 15 (1961) 530.

Mein Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die zur Verfügung gestellten Sachbeihilfen und Herrn Professor Dr. W. KERN für seine großzügige Unterstützung.