

Peroxyde als Katalysatoren.

Von

A. RIECHE, Wolfen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Einleitung	133
Der Begriff „Organische Peroxyde“	133
B. Peroxyde als Katalysatoren bei Oxydationsreaktionen	140
I. Allgemeine Gesichtspunkte	140
II. Oxydation organischer Verbindungen durch Zwischenschieben des Sauerstoffs in die CH-Bindung	142
III. Oxydation von Verbindungen, die keine aktivierbare CH-Bindung besitzen	144
IV. Verbrennung von Kohlenwasserstoffen	146
V. Oxydation natürlicher Fette und Öle	149
VI. Peroxyde als Beschleuniger verschiedener Oxydationsreaktionen; Photooxydationen	151
C. Einfluß von Peroxyden auf Hydrierungsvorgänge	152
D. Peroxyde als Beschleuniger bei Polymerisationsvorgängen	153
I. Das Öltrocknen	153
II. Verharzung von Treibstoffen (Gumbildung)	154
III. Polymerisation von Vinylverbindungen	155
IV. Vulkanisation des Kautschuks mit Peroxyden	159
E. Beeinflussung von Additionsreaktionen durch Peroxyde, „Peroxydeffekt“	160
I. Addition von HBr an Olefine	160
II. Mitwirkung von Peroxyden bei verschiedenen Additionsreaktionen	162
III. Theoretische Deutung des Peroxydeffekts	163
F. Beeinflussung der Substitution durch Peroxyde	165
G. Peroxyde als Beschleuniger bei verschiedenen Umlagerungen	166
H. Sauerstoff und Peroxyde als Inhibitoren bei Additions- und Substitutionsreaktionen	166
I. Oxydationsschutzstoffe, Polymerisationsverhinderer, Inhibitoren	168

A. Einleitung.

Zahlreiche Reaktionen organischer Verbindungen werden durch organische Peroxyde beeinflusst. Es wird sich in Zukunft noch bei einer viel größeren Zahl von chemischen Vorgängen erweisen, daß organische Peroxyde als Katalysatoren eine Rolle spielen. Die Forschung befindet sich hier zweifellos erst in den Anfängen. Hinzu kommen noch die Fälle, bei denen die Gesamtreaktion über eine

peroxydische Zwischenstufe verläuft oder bei denen Peroxyde die Endstufen der Reaktion darstellen. Sie werden hier weniger berücksichtigt werden, sondern sollen Gegenstand eines anderen Abschnitts dieses Handbuches sein. Hier sollen die Reaktionen in den Vordergrund gestellt werden, die durch geringe Mengen von Peroxyden in ihrer Geschwindigkeit und Richtung beeinflußt werden, bei denen also die Peroxyde die Rolle von Katalysatoren spielen. Allerdings muß hier von vornherein festgestellt werden, daß der Begriff „Katalysator“ im strengen Sinne für organische Peroxyde nicht gelten kann, denn sie können zwar in geringsten Mengen Reaktionen in Gang bringen, sie können — in Spuren zugesetzt — den Ablauf einer Reaktion völlig verändern, aber sie gehen aus der Reaktion im Gegensatz zu echten Katalysatoren nicht wieder unverändert hervor. Infolge ihrer hohen Reaktionsfähigkeit greifen sie an irgendeiner Stelle des Reaktionsmechanismus entscheidend ein, erleiden dabei aber selbst eine Veränderung. Lediglich hierin besteht ihre „katalytische“ Wirkung. Peroxyde können unter Umständen während der Reaktion immer wieder neu entstehen, z. B. durch Einwirkung von Luftsauerstoff, und dadurch bis zum Ende des Prozesses wirksam sein, ohne daß sie deshalb zu echten Katalysatoren werden, denn das ursprünglich zugesetzte Peroxyd existiert dann nicht mehr; es hat sich neuer Katalysator in der Reaktion selbst gebildet. Peroxyde können wohl Reaktionsbeschleuniger sein, Katalysatoren in klassischem Sinne wie die Oberflächenkatalysatoren oder die Enzyme sind sie aber nicht. Sie können auch mit echten Katalysatoren zusammenwirken und stellen dann eine Art Mischkatalysator dar; aber auch hier werden sie im Laufe der Reaktion verbraucht. Trotzdem kann eine Spur von Peroxyd oft die Veranlassung zur Umsetzung einer sehr großen Zahl von anderen Molekülen bilden, und selbst eine kleine Menge an zugefügtem Peroxyd kann auch am Ende der Reaktion noch zum großen Teil unzersetzt vorhanden sein. In diesen Fällen müssen immer Kettenreaktionen vorliegen, die durch eine kleine Zahl von Peroxydmolekülen zum Start gebracht werden. Peroxyde vermögen also infolge ihrer hohen Reaktionsenergie andere Moleküle, insbesondere Kohlenstoffverbindungen, zu aktivieren, so daß Kettenreaktionen eingeleitet werden. Es wird deshalb vorgeschlagen, die Peroxyde besser als *Aktivatoren* zu bezeichnen, sofern sie chemische Prozesse einleiten oder beschleunigen.

Nun vermögen Peroxyde aber auch gewisse Reaktionen zu hindern. Die Reaktionen können unter Umständen erst nach Zerstörung der Peroxyde in Gang kommen. Hier sind die Peroxyde durch nichts von anderen Reaktionsverhinderern zu unterscheiden und werden dann als *Inhibitoren* bezeichnet.

Es wird sich nicht immer streng unterscheiden lassen, wann sind die Peroxyde wirklich Aktivatoren oder Inhibitoren, und wann sind sie normale Zwischenstufen einer Reaktionsfolge. Das gilt besonders für verschiedene Oxydationsvorgänge. Hier werden sich die beiden Wirkungen häufig überlagern, denn die Peroxyde selbst und ihre Umwandlungsprodukte können sowohl bei der Startreaktion wirksam sein als auch in den Mechanismus einer Kettenreaktion eingreifen. Sie bilden dann Zwischenglieder einer Reaktionsfolge, die ohne die Mitwirkung des Peroxyds gar nicht oder anders verlaufen würde. Schließlich können sie auch Veranlassung für den Kettenabbruch sein. Sowohl für die Aktivierung als den Abbruch einer Kettenreaktion vermag bekanntlich eine verhältnismäßig geringe Zahl von Molekülen einen großen Einfluß auf die Gesamtreaktion auszuüben. Ebenso genügt zuweilen schon eine kleine Menge Peroxyd, wenn seine Umwandlungsprodukte in einer Zwischenphase der Kettenreaktion vorübergehend eingreifen und dann wieder in Freiheit gesetzt werden. Es sei in diesem Zusammenhang an die Beeinflussung der Polymerisation von Olefinen und der Chloraddition

an die Doppelbindung durch Peroxyde erinnert. Hier handelt es sich eindeutig um Kettenreaktionen, bei denen Peroxyde durch aktivierende oder inaktivierende Wirkung auf die Startreaktion oder auf den Kettenträger wirken können. Auch hierbei wird das Peroxyd allmählich verbraucht, wenn es nicht in der Reaktion neu entstehen kann. Die Verhältnisse liegen bezüglich der Wirkung der Peroxyde als „negative“ Katalysatoren ganz ähnlich wie bei der Wirkung der Oxydationsverhinderer. Schließlich können Inhibitoren, also auch Peroxyde, auch dadurch wirken, daß sie positive Katalysatoren, bei Oxydationsvorgängen z. B. das Eisen, inaktivieren. So ähnlich wie die Inhibitorwirkung bei Autoxydationen — Inhibitorwirkung ist bekanntlich nicht nur in der Gruppe der reduzierenden Substanzen zu finden — haben wir uns die desaktivierende Wirkung von Peroxyden auch vorzustellen. Die Länge der Induktionsperiode bei verschiedenen Reaktionen, z. B. Autoxydationen und auch Polymerisationen, hängt ab von der Wechselwirkung zwischen Katalysatoren (Aktivatoren) und Inhibitoren. Peroxyde können nach beiden Richtungen wirksam sein.

Im folgenden sollen die Reaktionen besprochen werden, bei denen Peroxyde als Aktivatoren und Inhibitoren wirksam sind. Es ist über eine große Zahl von Reaktionsbeeinflussungen durch Peroxyde in der Literatur berichtet worden. In den meisten Fällen ist eine Klärung des Wirkungsmechanismus der Peroxyde noch nicht erfolgt. Gerade wegen des Zusammenspiels von Aktivator- und Inhibitorwirkung liegen die Verhältnisse meist recht kompliziert, was bei vielen Arbeiten und Erklärungsversuchen verschiedener Vorgänge meist nicht genügend berücksichtigt wird.

Im Bereich der metallischen und anorganischen Katalysatoren ist eine exakte Versuchsdurchführung und Deutung der Ergebnisse deshalb viel einfacher, weil die An- oder Abwesenheit bestimmter wirksamer Elemente eindeutig analytisch erfaßbar ist. Bei organischen Katalysatoren, besonders vom Typ der Peroxyde, ist dies viel schwieriger, weil Nachweisreaktionen zuerst nur für eine bestimmte Verbindungsgruppe möglich sind, spezifische Nachweise ganz bestimmter Körper meist fehlen. Wenn man dann bedenkt, daß die sogenannten organischen Katalysatoren im Verlauf der Reaktion Umwandlungen unterliegen und der Reaktionsverlauf durch ursprünglich vorhandene und neu entstehende Verunreinigungen beeinflußt wird, daß wir also immer nur die Summe des Zusammenwirkens einer Gruppe von Stoffen, die von Versuch zu Versuch wechseln können, erfassen, so können wir die ganzen Schwierigkeiten und Unsicherheiten ermessen, mit der die Ausdeutung solcher Reaktionen behaftet ist. So ist es erklärlich, daß sich die verschiedenen Autoren in der Literatur so oft widersprechen, wie z. B. auf dem Gebiete der Lenkung von Additionsreaktionen durch Peroxyde, dem sogenannten „Peroxydeffekt“. Hinzu kommt noch, daß nicht nur die Reaktionsteilnehmer selbst, sondern auch die häufig verwendeten Lösungsmittel und Hilfsstoffe je nach ihrem Ursprung die verschiedensten organischen und anorganischen Verunreinigungen enthalten können, die auch ihrerseits einen Einfluß auf die positiven und negativen Katalysatoren haben oder selbst im Sinne eines Katalysators einwirken.

Alle diese Möglichkeiten konnten bei den Arbeiten oft nicht genügend berücksichtigt werden, und so ist manche in der Literatur gegebene Deutung sicher falsch. Wenn hier trotzdem die in der Literatur gegebenen Deutungen erwähnt werden, so soll gleich im Anfang dieses Abschnittes darauf hingewiesen werden, daß sich damit der Verfasser nicht etwa in allen Fällen der gegebenen Auffassung anschließt. Auch die vom Verfasser selbst gegebenen Erklärungen sollen nicht immer vorbehaltlos hingenommen werden. Sie sollen häufig lediglich nur einen Versuch darstellen, verschiedene Beobachtungen unter einem einheitlichen

Gesichtspunkt zu betrachten und nicht mehr als eine Diskussionsgrundlage bilden.

Es mag nun vielleicht nach dem Vorstehenden erscheinen, als sei die Lage auf dem Forschungsgebiet der „Peroxyde als Katalysatoren“ vorläufig noch völlig verworren und sogar hoffnungslos. Das hieße aber, die Ausführungen falsch verstehen. Das Forschungsgebiet ist noch sehr jung und geht zweifellos noch einer großen wissenschaftlichen und vor allem auch technischen Entwicklung entgegen. Die bisherigen Ergebnisse haben bereits zu wertvollen gesetzmäßigen Erkenntnissen geführt, die auch zum Teil praktische Auswirkungen gebracht haben. Die weitere Forschung wird zunächst einmal noch umfangreiches Versuchsmaterial beibringen müssen. Dabei sind exakte Experimentalarbeiten an einfachen Modellen von besonderem Wert, die zugleich die vorstehend aufgezeigten vielen Möglichkeiten der Reaktionsbeeinflussung ausschalten oder wenigstens berücksichtigen.

Der Begriff „organische Peroxyde“.

Alle bisher bekannten beständigen organischen Peroxyde können als Abkömmlinge des Wasserstoffperoxyds aufgefaßt werden ohne Rücksicht darauf, ob sie aus diesem selbst oder durch Einwirkung von Luftsauerstoff oder Ozon auf organische Verbindungen entstanden sind¹. Es ist aber wahrscheinlich, daß noch eine andere Form des an organische Moleküle gebundenen aktiven Sauerstoffs existiert. Zwar sind solche Verbindungen noch nicht isoliert und genau untersucht worden, weil sie sehr unbeständig sind. Dennoch spricht uns ihre, wenigstens vorübergehende Bildung bei verschiedenen Reaktionen deutlich an. In den meisten Fällen, da sich Luftsauerstoff an organische Moleküle anlagert, sei es bei der Assimilation der Pflanzen an den Chlorophyllkomplex oder der Autoxydation von Äthern, Alkoholen, Aldehyden und ungesättigten Verbindungen, schließlich wahrscheinlich auch bei der Einwirkung von Ozon auf organische Stoffe, überall können wir annehmen, daß zunächst lose Verbindungen entstehen, die den Sauerstoff in äußerst reaktionsfähiger Form angelagert enthalten. Zum Unterschied von den echten Peroxyden wollen wir sie vorsichtigerweise als „Verbindungen mit aktivem Sauerstoff“ oder auch „Primäroxyde“ oder „Moloxide“ bezeichnen, um damit zum Ausdruck zu bringen, daß hier ein Sauerstoffmolekül labil an den organischen Rest angelagert ist.

Diese beide Arten von Verbindungen mit aktivem Sauerstoff müssen sich in ihrer Wirkung auf chemische Reaktionen ganz verschieden verhalten. Die Reaktionsenergie der Primäroxyde muß wesentlich höher sein als die der normalen Peroxyde. Bei der Oxydation von Aldehyden mit Luftsauerstoff liegen beispielsweise eindeutige experimentelle Anhaltspunkte für das Auftreten solcher hochaktiver Primäroxyde vor, desgleichen bei gewissen Olefinen. Der Unterschied zwischen Peroxyden und Primäroxyden ist wichtig für die Verwendung als Aktivator für die Einleitung von Kettenreaktionen und auch für die Inhibitorwirkung. Leicht oxydable Stoffe in Gemeinschaft mit Luftsauerstoff vermögen darum oft wirksamer zu sein als Peroxyde. Man sollte erwarten, daß sich ähnlich wie die labilen Anlagerungsprodukte des Sauerstoffs an geeignete organische Moleküle auch die Ozonide verhalten. Das ist aber nicht der Fall. Ozonide entsprechen, wie auch nach ihrer Konstitution zu erwarten, in ihren Eigenschaften ganz den Alkylperoxyden. Höchstens in der allerersten Phase der Ozonanlagerung könnten „Primärozonide“, ähnlich den Primäroxyden, entstehen.

¹ A. RIECHE: Alkylperoxyde und Ozonide, S. 93, 161. Dresden und Leipzig: Steinkopff 1931. — LEDERLE, RIECHE: Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2573 (1929).

Die Peroxyde unterscheiden sich in ihrer Reaktionsfähigkeit und damit in ihrer Wirkungsintensität als Aktivatoren außerordentlich stark. Ihre aktivsten Formen liegen in den Persäuren vor. Diese zählen aber auch zugleich zu den unbeständigsten Typen organischer Peroxyde.

B. Peroxyde als Katalysatoren bei Oxydationsreaktionen.

I. Allgemeine Gesichtspunkte.

Bei der Oxydation organischer Stoffe durch Luftsauerstoff treten fast immer Peroxyde als erste Einwirkungsprodukte der Sauerstoffanlagerung auf. In vielen Fällen sind definierte Peroxyde gefaßt worden, bei anderen weiß man, daß Peroxyde wenigstens vorübergehend entstehen, wenn auch häufig ihre Natur noch nicht ermittelt worden ist.

Die Frage, ob Peroxyde einen Oxydationsprozeß „katalytisch“ beschleunigen oder Zwischenstufen der Oxydation sind, die von allen der Oxydation anheimfallenden Molekülen durchlaufen werden, läßt sich nicht immer entscheiden, da die meisten Reaktionen noch nicht genau hierauf untersucht worden sind. Hinzu kommt noch, daß sich bei näherer Untersuchung immer mehr schon bekannte Oxydationsreaktionen als Kettenreaktionen erwiesen haben. Dabei sind dann die Peroxyde als Aktivator für die Startreaktion oder als Zwischenglieder der Reaktion, also als Kettenträger, wirksam. Das heißt also, im ersteren Falle genügt eine kleine Menge Peroxyd, um den Ablauf der Oxydation mittels Sauerstoff in Gang zu bringen, während im zweiten Falle die Reaktion über eine peroxydische Zwischenstufe erfolgt. Für die erste Reaktionsart seien als Beispiele die Anregung der Aldehydoxydation durch geringe Mengen von Peroxyden und die im allgemeinen rasche Überwindung der Induktionsperiode bei der Oxydation von Äthern oder Fetten und Ölen, wenn Peroxyde oder geringe Mengen bereits oxydiertes Material zugefügt werden, genannt. Hier wirkt das Peroxyd wie ein „Katalysator“, denn es bringt eine Reaktion in Gang, die sonst zunächst nur sehr langsam verlaufen würde, allerdings, wenn sie einmal begonnen hat, infolge Bildung des Peroxydkatalysators in der Reaktion selbst, auch von allein als Autokatalyse schnell weiterläuft. In Wirklichkeit ist, wie eingangs erwähnt, hier das Peroxyd *Aktivator*; denn die in Reaktion getretenen Moleküle gehen nach Abgabe ihrer Energie nicht wieder in den ursprünglichen Zustand über.

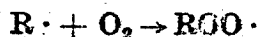
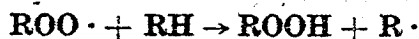
Beispiele für den zweiten Fall, wo Peroxyde Zwischenprodukte der Oxydation und im allgemeinen auch als Kettenträger für die Fortpflanzung der Reaktion verantwortlich sind, bilden die meisten Oxydationsreaktionen, von denen als klassisches und am besten untersuchtes Beispiel die Aldehydoxydation sowie die Oxydation von Äthern, Alkoholen, Paraffinen, von Hexaphenyläthan und schließlich die Oxydation von Kohlenwasserstoffen in der kalten Flamme und bei der Explosion genannt sei. Unter besonders gewählten Bedingungen kann zuweilen die peroxydische Zwischenstufe abgefangen und ihre Natur erkannt werden. In anderen Fällen, wie bei den Äthern, wurde sie synthetisiert, und ihre weitere Umsetzung konnte verfolgt werden. Bei Kettenreaktionen gelingt die Isolierung der Peroxyde, wenn die Übertragung der Energie des Peroxyds für die Fortpflanzung der Reaktionskette verhindert wird, wenn also ein Kettenabbruch herbeigeführt werden kann unter Erhaltung der peroxydischen Zwischenstufe. So gelang es, bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in der sogenannten kalten Flamme Alkylperoxyde oder bei der Aldehydoxydation Persäuren zu isolieren.

Die Funktionen der Peroxyde als Aktivatoren und Zwischenglieder der Oxydationsreaktion überlagern sich in den meisten Fällen. Nur im ersten Stadium ist mit reiner Aktivatorwirkung zu rechnen, im späteren Verlaufe werden dann die in der Reaktion gebildeten Peroxyde sowohl für den Start neuer Reaktionsketten als auch für die Fortpflanzung der bereits laufenden verbraucht. Die Explosion von Brennstoff-Luft-Gemischen ist ein typisches Beispiel hierfür, worauf später noch eingegangen wird.

Daß Peroxyde als Aktivatoren für die Einleitung der Oxydation einer organischen Verbindung verantwortlich sind, kann zumeist einmal daran erkannt werden, daß, wenn die ersten Spuren Peroxyd nachweisbar sind, die Induktionsperiode zunächst überwunden ist, ferner kann die Reaktion durch Zusatz künstlicher Peroxyde oder „Impfung“ mit einer kleinen Menge des bereits in Oxydation befindlichen Stoffes augenblicklich in Gang gebracht werden. Allerdings hat sich hier wiederholt gezeigt, daß nicht jedes Peroxyd jede Oxydation zu aktivieren vermag, vielmehr haben sich hier verschiedentlich geradezu spezifische Wirksamkeiten ergeben, die in gewissem Sinne an das Verhalten echter spezifisch wirkender Katalysatoren, etwa der Enzyme, erinnern. Dasselbe gilt übrigens auch für Polymerisationsvorgänge, bei denen häufig zur Erreichung eines bestimmten Ablaufs auch eine Abstimmung des peroxydischen Aktivators notwendig ist. Es scheint, daß dies nicht lediglich eine Frage der Aktivierungsenergie ist, die das Peroxyd zu übertragen vermag, sondern auch irgendwie strukturell bedingt ist.

Schließlich ist noch eine dritte Art von Oxydationsreaktionen zu besprechen, nämlich solche, bei denen Peroxyde faßbare Endstufen der Reaktion sind. Es mag zunächst so erscheinen, als würden sich diese Reaktionen in ihrem Mechanismus grundsätzlich von denen unterscheiden, bei denen Peroxyde als Zwischenstufen bzw. Kettenträger anzunehmen sind. Aber die Tatsache, daß bei geeigneter Auswahl der Stoffe und unter entsprechenden Bedingungen die sonst normalerweise zu nichtperoxydischen Oxydationsprodukten führende Reaktion bei der peroxydischen Stufe angehalten werden kann, läßt den Schluß zu, daß sich auch die dritte Art von Reaktionen, also unter Bildung von Peroxyden als Endstufen, nicht grundsätzlich von der vorgenannten unterscheidet.

Ob Peroxyde bei der Oxydation mit Sauerstoff erfaßt werden können, hängt lediglich von der Reaktionsfähigkeit der zu oxydierenden Verbindung und der Beständigkeit des Peroxyds ab, d. h. erfolgt die Sauerstoffanlagerung unter milden Bedingungen, erfolgt also beispielsweise die Aktivierung der CH-Bindung, an der der Sauerstoff angreift, sehr leicht und ist das Peroxyd so beständig, daß es unter den Bildungsbedingungen nicht weiter reagiert, so ist das Endprodukt ein Peroxyd. Das ist bei gewissen Olefinen der Fall, z. B. Cyclohexen und Tetralin. Unter dem Gesichtswinkel des Kettenmechanismus betrachtet, würde dies bedeuten, daß das intermediär anfallende Peroxydradikal dem Kohlenwasserstoff ein H-Atom entzieht unter Bildung eines Kohlenstoffradikals und sich damit zum Hydroperoxyd stabilisiert:



Einen extremen Fall der genannten Reaktionen stellt die Einwirkung von Ozon auf organische Verbindungen dar. Hier liegt der Sauerstoff in so aktiver Form vor, daß die Einwirkung auf Kohlenstoffverbindungen schon unter den mildesten Bedingungen möglich ist. Es treten daher fast immer Ozonide, also Peroxyde als faßbare Reaktionsprodukte auf. Ozon und primäre Anlagerungsverbindungen von Ozon vermögen aber in stärkerem Maße noch wie Peroxyde

als Aktivatoren für die Einleitung von Oxydationsreaktionen zu wirken. So können unter Mitwirkung von Ozon Kohlenstoffverbindungen mit Luftsauerstoff oxydiert werden bei Bedingungen, unter denen sonst kein Angriff stattfindet. Strenggenommen gehören in das Kapitel über Katalysatorwirkungen von Peroxyden bei Oxydationsreaktionen nur Reaktionen der ersten Art, also Vorgänge, bei denen Peroxyde als Aktivatoren wirken, und nicht solche, wo sie als Zwischenstufen oder Träger der Hauptreaktion wirken. Allerdings sind Fälle bekannt, wo ein aktiviertes Peroxydmolekül als Kettenträger hunderttausend und mehr Kohlenwasserstoffmoleküle zu oxydieren vermag.

Da wir aber fast immer bei den Oxydationsreaktionen beide Funktionen der Peroxyde vorfinden und sich diese in meist noch ungeklärter Weise überlagern, so soll im folgenden wenigstens ein kurzes Gesamtbild vom Ablauf der Oxydation gegeben werden unter besonderer Hervorhebung derjenigen Fälle, bei denen die Aktivatorwirkung der Peroxyde erwiesen ist. Die eingehende Behandlung der Oxydationsvorgänge wird Gegenstand eines anderen Abschnitts dieses Buches sein.

II. Oxydation organischer Verbindungen durch Zwischenschieben des Sauerstoffs in die CH-Bindung.

Der Sauerstoffangriff auf organische Verbindungen verläuft meistens so, daß sich das O_2 -Molekül zwischen eine CH-Bindung einschleibt unter Bildung eines Hydroperoxyds. Dies trifft z. B. für die Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen, vieler Olefine, von Alkoholen, Äthern, Aldehyden und Ketonen zu¹. Die Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff hängt von der Aktivierbarkeit der CH-Bindung ab, die durch die Natur der an dieser haftenden Substituenten gegeben ist. Negativierende Gruppen und Atome, wie aromatische oder olefinische Gruppen, aber auch Sauerstoff, besonders doppelt gebundener, und Halogen lockern die CH-Bindung auf und machen sie leicht aktivierbar. Die gesteigerte Reaktionsfähigkeit der CH-Bindung in diesen Verbindungen zeigt sich bekanntlich auch bei anderen Substitutionsreaktionen, z. B. bei der Halogenierung. Die Aktivierung der CH-Bindung ist wohl nach Untersuchungen von WIELAND² durch katalytische Wirkung von Schwermetallsalzen zu erklären, insbesondere zweiwertiges Eisen, das mit dem Substrat einen Komplex bildet, in welchem der Wasserstoff aktiviert ist. Die Wirkung der Metallsalze kann durch Bildung „kombinierter Oxydationssysteme“ durch Mitwirkung organischer Reste, die unter Umständen als Verunreinigungen vorhanden sein können oder im Laufe der Oxydation selbst entstehen, verstärkt und spezifisch gestaltet werden³. Auch Peroxyde und ihre Umwandlungsprodukte könnten mit Spuren von Schwermetallsalzen als kombiniertes System wirken. Dabei braucht die Wirkung der Metallsalze nicht nur in einer Aktivierung der CH-Bindung zu bestehen. Es ist anzunehmen, daß sie auch die weitere Umsetzung der peroxydischen Zwischenstufen beschleunigen (Peroxydaseeffekt), wie es bekannt ist, daß organische Peroxyde durch Fe^{2+} -Salze glatt gespalten werden, wobei intra- oder intermolekulare Disproportionierungen stattfinden⁴.

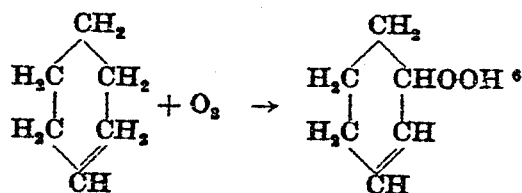
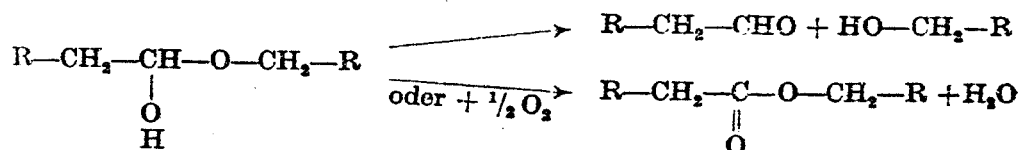
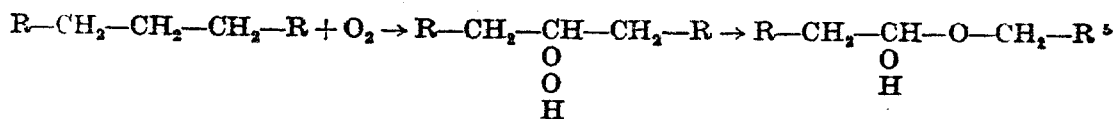
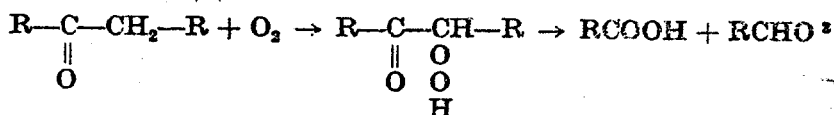
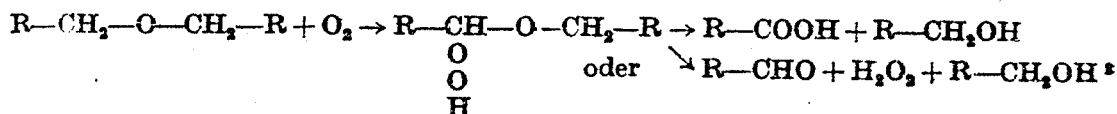
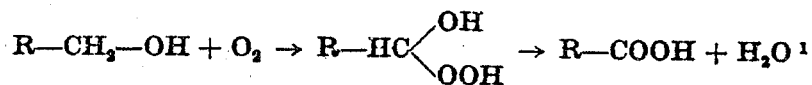
¹ Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen über Oxydationsvorgänge bei: RIECHE: Die Bedeutung der organischen Peroxyde für die chemische Wissenschaft und Technik. Stuttgart: Enke 1936; Angew. Chem. 50, 520 (1937); dortselbst Literaturübersicht. — Ferner LANGENBECK: Die organischen Katalysatoren. Berlin: Springer 1935.

² WIELAND, FRANKE: Liebigs Ann. Chem. 457, 1 (1927); 464, 101 (1928); 475, 1 (1929). — WIELAND, BOSSERT: Ebenda 509, 1 (1934).

³ WIELAND, FRANKE: Liebigs Ann. Chem. 475, 19 (1929).

⁴ Zum Beispiel WIELAND, CHROMETZKA: Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1028 (1930). — RIECHE: Ebenda 63, 2642 (1930).

Folgende Übersicht zeigt den Reaktionsablauf und die auftretenden Zwischenstufen bei der Oxydation wichtiger organischer Verbindungen:



Auch das Sauerwerden von Halogenkohlenwasserstoffen unter HCl-Abspaltung besonders im Licht wird vermutlich eingeleitet durch einen Autoxydationsprozeß, welcher durch Schwermetallspuren katalytisch begünstigt wird. Entfernung dieser Katalysatoren steigert die Beständigkeit der Halogenkohlenwasserstoffe außerordentlich: DRP. 695316, I. G. Farbenindustrie AG., Erf. RIECHE und POVENZ. Die Reaktionen verlaufen wahrscheinlich alle in ähnlicher Weise als Kettenmechanismus.

¹ WIELAND: Z. angew. Chem. 44, 580 (1931). — RIECHE: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2328 (1931). — MILAS: J. Amer. chem. Soc. 53, 223 (1931); Amer. P. 2115206, 2115207.

² RIECHE, MEISTER: Z. angew. Chem. 44, 896 (1931); 49, 101 (1936). — R. NEU: Ebenda 45, 519 (1932).

³ DRP. 583704, 590365, 597973, I. G. Farbenindustrie, Erf. FLEMING und SPEER. — BAEYER, VILLIGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 1569 (1900). — ENGLER, WEISSBERG: Kritische Studien.

⁴ STAUDINGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 1569 (1900). — WIELAND: Ebenda 54, 2356 (1921). — KUHN, MEYER: Naturwiss. 16, 1028 (1928). — JOBISSON, VAN DER BEEK: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 498, 138 (1930).

⁵ RIECHE: Angew. Chem. 50, 520 (1937).

⁶ CRIEGEE: Liebigs Ann. Chem. 522, 84 (1936); Angew. Chem. 49, 323 (1936). — Beim Tetralin: HOCK, SUSEMITH: Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 61 (1933).

Für die Aldehydoxydation ist das bereits einwandfrei nachgewiesen¹. Es würde zu weit führen, die hier beim Vorliegen einer Kettenreaktion als Zwischenstufen in Frage kommenden Radikale aufzuführen. Im Prinzip ändert sich dadurch an den als Zwischen- oder Endstufen formulierten Peroxyden nichts. Das Vorliegen von Kettenreaktionen ist auch für die Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff bei hohen Temperaturen nachgewiesen. Auch hier erfolgt die Aktivierung einer CH-Bindung, die bis zur Radikalbildung führen kann, so daß zunächst Dialkylperoxyde, Alkylhydroperoxyde und Wasserstoffperoxyd entstehen. Selbstverständlich gilt das obige Reaktionsprinzip nicht allgemein. Es scheint uns in Frage zu kommen, wenn keine oxydationsfähigere Stelle des Moleküls vorhanden ist, also etwa eine reaktionsfähige Doppelbindung. Eine Ausnahme bildet z. B. die bekannte biologische β -Oxydation von Fettsäuren², die zu Methylketonen führt, und die auch bei Oxydationen an Fettsäuren in vitro, z. B. auch beim Trocknen von Ölen in der Anstrichtechnik, eine Rolle spielen dürfte. Bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Linolensäure erfolgt der Angriff des Sauerstoffs an der Doppelbindung³. Ganz allgemein soll nach FRANKE bei ungesättigten Fettsäuren der Angriff des Sauerstoffs überhaupt nur an der Doppelbindung erfolgen⁴.

III. Oxydation von Verbindungen, die keine aktivierbare CH-Bindung besitzen.

Verbindungen, die keine aktivierbare CH-Bindung besitzen, unterliegen natürlich nicht dem obigen Reaktionsschema. So lagern gewisse Olefine, die neben der Doppelbindung keine reaktionsfähige CH-Gruppe tragen, den Sauerstoff an die Doppelbindung an. Dabei entstehen meist polymere Alkylenperoxyde oder entsprechende Spaltprodukte. Polymere Peroxyde bilden Fulvene⁵, Diphenyläthylen⁶ und Ketone⁷. Rubren⁸, Ergosterin⁹ und Benzalphenylhydrazon¹⁰ bilden monomere Peroxyde.

Schließlich ist hier noch die Oxydation des Äthylens selbst zu erwähnen. Eine Oxydation mit Luftsauerstoff ist hier nur unter Bedingungen möglich, unter denen Peroxyde nicht mehr beständig sind, trotzdem treten sie zweifellos als Zwischenstufe auf¹¹. Die Bildung von Formaldehyd sowie von Äthylenoxyd als Oxydationsprodukte deuten auf die intermediäre Bildung eines Äthylenperoxyds hin¹².

Es hat sich nun bei den meisten der genannten Oxydationsreaktionen gezeigt, daß sie durch Peroxyde beschleunigt eingeleitet werden können. Hierbei

¹ BODENSTEIN: S.-B. preuß. Akad. Wiss. 1931, III; Z. physik. Chem., Abt. B 12, 151 (1931); Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 480 (1940). — HABER, WILLSTÄTTER [Ber. deutsch. chem. Ges. 64, 2844 (1931)] und HABER, WEISS [Naturwiss. 20, 948 (1932)] nehmen OH-Radikale als Kettenträger an. — Siehe dagegen WITIG, LANGE: Liebigs Ann. Chem. 536, 266 (1938).

² KNOOP: Oxydation im Tierkörper. Stuttgart: Enke 1931.

³ GOLDSCHMIDT, FREUDENBERG: Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 1991 (1934).

⁴ Liebigs Ann. Chem. 523, 46—71 (1937). — Siehe auch TÄUFEL: Angew. Chem. 49, 48 (1936). — Zusammenfassung ebenda 55, 274 (1942). — Siehe auch WIELAND: Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge. Stuttgart: Enke 1933.

⁵ ENGLER, WEISSBERG: Kritische Studien über die Vorgänge der Antioxydation. Braunschweig 1904. ⁶ STAUDINGER: Ber. deutsch. chem. Ges. 58, 1075 (1925).

⁷ STAUDINGER: Ber. deutsch. chem. Ges. 58, 1079 (1925).

⁸ MOUREU, DUFRAISSE: Bull. Soc. chim. France 53, 790 (1933).

⁹ WENDAUS, BRUNKEN: Liebigs Ann. Chem. 460, 225 (1928).

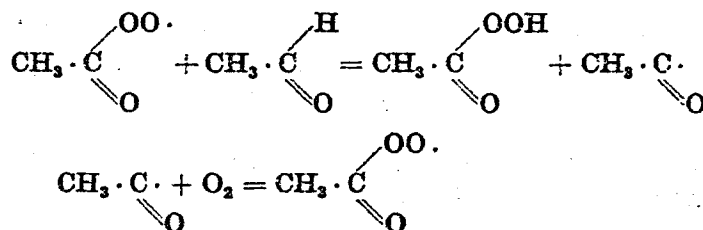
¹⁰ BUSCH, DIETZ: Ber. deutsch. chem. Ges. 47, 3277 (1914); 49, 2345 (1916).

¹¹ THOMPSON, HINSHELWOOD: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 125, 277 (1929).

¹² LENEER: J. Amer. chem. Soc. 53, 3737 (1931). — RIECHE: Angew. Chem. 50, 522 (1937).

sind synthetische Peroxyde oder auch in der Oxydationsreaktion selbst erzeugte wirksam. Werden die reinen organischen Verbindungen mit Sauerstoff behandelt, so ist im allgemeinen zunächst längere Zeit keine Sauerstoffaufnahme zu bemerken, besonders wenn sie frei von Schwermetallspuren sind (Induktionsperiode). Das ist bei Olefinen, Äthern, Aldehyden, Terpenen und vielfach bei natürlichen tierischen und pflanzlichen Ölen wiederholt festgestellt worden. Diese Induktionsperiode dürfte beim Vorliegen reiner Stoffe und reiner, indifferenten Gefäßwände im allgemeinen nicht durch kettenabbrechende und damit als Inhibitoren wirkende Verunreinigungen bedingt sein, sondern ist eine Folge des Fehlens einer aktivierenden Komponente. Durch eine kleine Menge Peroxyd oder Peroxyd bildende Verunreinigung wird die Reaktion rasch eingeleitet. Bei natürlichen Fetten und Ölen ist sie durch natürliche Prooxydantien und Inhibitoren mitbedingt.

Es ist anzunehmen, daß durch Einwirkung des Peroxyds Moleküle des oxydablen Stoffes in einen angeregten radikalartigen Zustand versetzt werden, in welchem sie leicht mit Sauerstoff reagieren. Hierdurch kommt eine Kettenreaktion in Gang, ähnlich wie sie für die Aldehydoxydation in der Gasphase von BODENSTEIN¹ beschrieben wurde:



Unter den gewählten Reaktionsbedingungen blieb, abgesehen von kettenabbrechenden Nebenreaktionen, die Reaktion auf der Persäurestufe stehen. In der flüssigen Phase setzt sich die Persäure bekanntlich mit Aldehyd zu 2 Molekülen Säure um. Vorbedingung für die Einleitung der Reaktion ist also das Vorhandensein einer kleinen Menge Peroxyd². Es zeigt sich, daß die Aldehydoxydation auch durch Zugabe von z. B. Benzoylperoxyd, das mit Sauerstoff behandelt wurde, beschleunigt werden kann. Das scheint überhaupt für die Bildung von Peroxyden aus Aldehyden und Olefinen zu gelten, die durch Anwesenheit anderer autoxydabler Stoffe begünstigt werden kann³. Selbst Ätherperoxyde können für die Oxydation von Kohlenwasserstoffen als Überträger wirken⁴.

Einen sehr guten Einblick in den Wirkungsmechanismus eines peroxydischen Aktivators, der hier als Kettenträger wirkt, geben weiterhin die Untersuchungen von ZIEGLER über die Autoxydation von dissozierenden Äthanen⁵. Die Oxydation des Hexaphenyläthans verläuft zum geringsten Teil über das Radikal Tri-

¹ Siehe Anm. 1, S. 144.

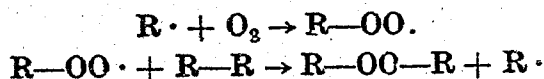
² Über ein Aldehydperoxyd bei der Bildung der kalten Flamme siehe NEWITT, BAXT, KELKAR: J. chem. Soc. [London] 1939, 1711; Chem. Zbl. 1940 II, 1563 (die dort gegebene Konstitution erscheint unwahrscheinlich).

³ F. P. 784016, Chem. Zbl. 1936 I, 1502.

⁴ Amer. P. 1978621, Chem. Zbl. 1935 II, 436; Amer. P. 2018994, ebenda 1936 I, 1502.

⁵ ZIEGLER, EWALD: Liebigs Ann. Chem. 504, 162 (1933). — ZIEGLER, EWALD, SEIB: Ebenda S. 182. — Einen ähnlichen Verlauf stellten WITTIG und KRÖNE bei der Autoxydation des Tetraphenyl-*p*-xylylens fest: Liebigs Ann. Chem. 529, 142 (1937). — Über die Autoxydation von Benzaldehyd in Gegenwart von Olefinen siehe WITTIG, PIEPER: Liebigs Ann. Chem. 546, 142 (1941); vgl. Äthern: ebenda S. 172.

phenylmethyl, vielmehr oxydiert eine peroxydische Zwischenstufe das Äthan in einer Kettenreaktion direkt:



In Gegenwart fremder Sauerstoffacceptoren kann das peroxydische Radikal seinen Sauerstoff auch auf diesen übertragen:



Das Radikal $R \cdot$ bzw. das Peroxyd $R-OO \cdot$ wirken hier als „Katalysator“, wobei 1 Molekül 110000 Acceptormoleküle zu oxydieren vermag. Inhibitoren von reduzierendem Charakter wirken in der Weise, daß sie das Peroxyd durch Überführung in $R-OOH$ inaktivieren und damit die Reaktionskette zum Abbruch bringen. Der Schluß erscheint berechtigt, daß dieses Kettenschema für die Oxydation von Kohlenwasserstoffen allgemeinere Gültigkeit hat, daß also die Oxydation organischer Verbindungen über Spuren von C-Radikalen verläuft, die dann hochaktive Peroxyde bilden, welche die Reaktion fortführen oder auch andere Folgereaktionen, z. B. Polymerisationen, einleiten können. Nur sind beim Hexaphenyläthan die Reaktionsbedingungen so milde, daß die peroxydische Endstufe erhalten bleibt, während in anderen Fällen, z. B. bei der Oxydation von aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die Temperaturen so hoch gewählt werden müssen, daß die weitere Umsetzung des Peroxyds und damit die Einleitung neuer Reaktionsketten unausbleiblich ist (siehe später).

Es kann nun nicht etwa jede Oxydation durch jedes beliebige Peroxyd eingeleitet werden. Es kommt dabei offenbar auf die Leichtigkeit an, mit der ein Peroxyd in eine aktive, radikalartige Form übergeht. Oft scheinen synthetische Peroxyde in ihrer Aktivität nicht auszureichen, und es sind nur die ersten Anlagerungsprodukte des Sauerstoffs an oxydable Körper wirksam (Primäroxyde). Dann scheint aber auch in vielen Fällen eine Art Wirkungsspezifität zu bestehen. Das gilt eindeutig für die Autoxydation gewisser Terpene zu ihren wohldefinierten Peroxyden, die nicht durch fertige Peroxyde, sondern nur durch in Oxydation befindliches Terpen eingeleitet werden kann¹. Dabei vermag nur der Aktivator, der aus dem zu oxydierenden System selbst entstanden ist, auf das betreffende Substrat beschleunigend zu wirken, z. B. der aus Terpinen auf die Oxydation des Terpinens. Die Spezifität erklärt sich hier vielleicht aus den schon erwähnten Beobachtungen von ZIEGLER², so daß bei den Terpenen ein Radikal $R-OO \cdot$ nur bei einem Kohlenwasserstoff $R-H$ die Reaktionskette zu tragen vermag, nicht jedoch bei einer Verbindung $R'-H$. Es könnte aber auch die beobachtete „Spezifität“ eine Frage der Höhe der Aktivierungsenergie sein, welche der Beschleuniger zu übertragen vermag.

IV. Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.

Die Vorgänge bei der Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, die Oxydation in der „kalten Flamme“ und im Explosionsmotor und die hieran geknüpften Theorien können nur ganz kurz gestreift werden, soweit hier Peroxyde als Aktivatoren eine Rolle spielen³. Hier liegt ein ungeheures Versuchsmaterial vor. Auch

¹ BODENDORF: Arch. Pharmaz., Ser. dtsh. pharmaz. Ges. 1933, 271.

² Siehe Anm. 5, S. 145.

³ Über die Theorien der Kohlenwasserstoffverbrennung und die Rolle der Peroxyde siehe umfassende Literaturzusammenstellung bei JOST: Z. Elektrochem. angew.

hier handelt es sich um Kettenreaktionen, bei denen wahrscheinlich Peroxyde für den Start sowie als Träger der Kette verantwortlich zu machen sind. Vorbedingung für den Beginn der Oxydation und Verbrennung ist die Aktivierung einiger Kohlenwasserstoffmoleküle, die entweder durch Bildung von C- und H-Radikalen oder durch die Einwirkung von Spuren vorhandenen Peroxyds erfolgen kann, welches wahrscheinlich aus Aldehyd und O_2 entsteht. Durch Einwirkung von Sauerstoff entstehen nun $-OH-$ oder $-OR-$ Radikale, die auch als dissoziierte Peroxyde aufgefaßt werden können, oder auch Radikale vom Typ $R-OO-$, die als Kettenträger wirken. Durch die ständige Neubildung von Peroxyden und durch damit eintretende Kettenverzweigungen nimmt die Reaktion autokatalytischen Charakter an. Die Folge ist eine Explosion. Bei langsam durchgeführter Oxydation sind verschiedentlich Peroxyde abgeschieden worden, und zwar in Mengen von bis zu 30% des oxydierten Kohlenwasserstoffs¹. Die abcheidbaren Peroxyde sind sicher nicht identisch mit den als erste aktive Zwischenstufen aus den Kohlenwasserstoffen gebildeten. Sie stellen wahrscheinlich die assoziierten Formen der primär entstehenden Peroxydradikale dar. Ein wiederholt beobachteter Druckabfall nach der Induktionsperiode deutet auf die primäre Bildung von Peroxyden hin. Es entstehen, wie nach oben Gesagtem zu erwarten, als faßbare Produkte Alkylhydroperoxyde $ROOH$ und Dialkylperoxyde $ROOR$. Erstere bilden mit Aldehyden, die ebenfalls aus Peroxyden entstanden sind, die gleichfalls gefaßten Oxydialkylperoxyde $R-OO-CHOH-R$. Daneben entsteht natürlich H_2C_2 und daraus mit Aldehyden Dioxyalkylperoxyde. Peroxyde sind auch die Ursache für die Explosion von Acetylen-Luft-Gemischen und das bei sehr langsamem Erhitzen dieser Mischungen auftretende Leuchten².

Auch das Brennstoffklopfen im Explosionsmotor, das eine teilweise Vorverbrennung während der Verdichtung darstellt, kommt unter Mitwirkung von Peroxyden zustande. Zusätze von Alkylperoxyden verursachen Klopfen (CALLENDAR l. c.). Aufnahmen des Spektrums bei der klopfenden Verbrennung zeigten, daß unmittelbar vor dem Eintritt des Klopfens Formaldehydbanden auftreten³. Bei normal laufendem Motor blieben diese Banden aus. Das Auftreten von Formaldehyd, der nicht selbst Klopfen hervorruft, aber der wohl als Umwandlungsprodukt eines Peroxyds gebildet wird, deutet darauf hin, daß ein Peroxyd

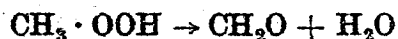
physik. Chem. 41, 183, 232 (1935). — BERL, HEISE, WINNACKER: Z. physik. Chem., Abt. A 139, 453 (1928). — BONE: Proc. Soc. Roy. [London] 187, 243 (1932); Nature [London] 131, 494 (1933). — SEMENOFF: Chemical Kinetics and Chain Reactions. Oxford 1935. — CALLENDAR: Engineering 123, 147, 182, 210 (1927). — NORRISH: Chem. Zbl. 1936 I, 981; Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 150, 36 (1935). — UBBELOHDE: Chem. Zbl. 1936 II, 3772; Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 152, 354, 378 (1935). — UBBELOHDE, DRINKWATER, EGERTON: Chem. Zbl. 1936 II, 3772. — PEASE: Ebenda 1936 I, 3995; J. Amer. chem. Soc. 57, 2296 (1935). — ELBE, LEWIS: Chem. Zbl. 1938 II, 3227; J. Amer. chem. Soc. 59, 976 (1937). — EGERTON, HARRIS: Congr. Chim. ind. Nancy 18 II, 1123 (1938). — MEDWEDEW: Chem. Zbl. 1939 II, 1031. — Siehe auch RIECHE: Die Bedeutung der organischen Peroxyde, S. 42.

¹ Literatur siehe JOST: l. c. — IVANOV: Chem. Zbl. 1936 II, 1145. — PLISSOFF: Bull. Soc. chim. France 3, 1274 (1936); Chem. Zbl. 1936 II, 3035. — NEUMANN, AIWASOW: Chem. Zbl. 1938 II, 607. — HARRIS, EGERTON: Ebenda 1938 I, 2672; Chem. Reviews 21, 287 (1937). — IVANOV: Chem. Zbl. 1939 II, 1031. — Zur Frage der Peroxydtheorie siehe auch Jost: l. c. S. 247.

² MONDAIN-MONVAL, WEELARD: Chem. Zbl. 1938 II, 7. — MONDAIN-MONVAL, WEELARD, QUANQUIN: Ebenda 1931 II, 2681. — LENHER: J. Amer. chem. Soc. 53, 2962, 3737, 3752 (1931).

³ WITBROW, RASSWEILER: Ind. Engng. Chem. 24, 528 (1932); 25, 923, 1359 (1933).

mit der Gruppierung $\text{CH}_3\text{—OO—}$ auftritt. Es wurde gezeigt, daß solche Peroxyde in folgender Weise zerfallen:



bzw.



Eine Mitwirkung von Peroxyden könnte in der Weise erfolgen, daß an der Oberfläche der feinen Brennstoffnebel eine Anreicherung von —OR -Radikalen oder Peroxyden in aktivierter Form eintritt. Dadurch würden Reaktionszentren entstehen, von denen ein Impuls zu vorzeitiger Explosion ausgehen kann. Die Wirkung der Klopffeinde ist teils ähnlich der der Inhibitoren bei Oxydationsvorgängen, indem die Oxydationskette chemisch zum Abreißen kommt, oder sie bringen einen Teil der Energie der aktivierten Moleküle zur Ableitung z. B. auch durch einen „Wandeffekt“, wenn sie durch Zersetzung im Gasraum feine, feste Partikel zu bilden vermögen. Es wurde nachgewiesen, daß derartige Antiklopffmittel erst nach ihrer Zersetzung wirksam sind.

Einen Beweis für die Aktivatorwirkung der Peroxyde beim Beginn einer Explosionskette bildet auch die Tatsache, daß durch Zusatz von Peroxyden die Zündwilligkeit von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen verbessert werden kann². Es kann also angenommen werden, daß für Einleitung der kalten Flamme oder einer Explosion von Brennstoff-Luft-Gemischen eine gewisse Peroxydkonzentration erreicht sein muß³. Bei der langsamen Verbrennung von Methan und Äthan kann die sonst sehr lange dauernde Induktionsperiode daher durch Zusatz von Aldehyden, die leicht Peroxyd bilden, sofort aufgehoben werden⁴, während sie beim Propan durch die gleiche Maßnahme stark verkürzt wird⁵. Nach Hock neigen vor allem cyclische Olefine zu leichter Peroxydbildung. Es wurden definierte Olefinperoxyde erhalten, die dem Alkylhydroperoxydtypus angehören. Der Peroxydbildung soll also erst eine Cyclisierung unter dem Einfluß des Sauerstoffs vorausgehen⁶.

Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen und auch von Aldehyden durch Luftsauerstoff kann auch mittels Ozon beschleunigt werden. Ozon wirkt auf diese Verbindungen schon bei Temperaturen ein, bei denen beispielsweise Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff noch nicht reagieren. Bei steigender Temperatur steigt die Oxydationsausbeute und überschreitet 100%. Sie beträgt beim Butan bei 310° berechnet auf Ozon 2470%⁷. Danach wirkt also Ozon katalytisch. Die Reaktion behält dann bei 300° ohne Ozonzusatz ihre Intensität bei. Man kann dies wohl so erklären, daß der peroxydische Aktivator für die Kettenreaktion dann in der Reaktion selbst gebildet wird, während er vorher durch die Einwirkung des Ozons entstand. Auch die Oxydation von Aldehyden und Olefinen wird durch Ozon beschleunigt⁸.

¹ RIECHE, BRUMSHAGEN: Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 951 (1928). — RIECHE, HITZ: Ebenda 62, 218, 2458 (1929).

² A. W. SCHMIDT: Braunkohle 85, 535 (1936). — SCHMIDT, MOHRG: Öl, Kohle, Petrol. 86, 112 (1940).

³ URRLOHDE: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 152, 354, 378 (1935); Chem. Zbl. 1936 II, 3773. — Siehe auch DAVIES: Chem. Zbl. 1936 II, 1328. — Zusammenfassung Chem. and Ind. 59, 557 (1941); Chem. Zbl. 1941 I, 3354.

⁴ BONE, HILL: Chem. Zbl. 1931 I, 1059. — BONE, GARDNER: Ebenda 1936 II, 3288. — ELBE, LEWIS: J. Amer. chem. Soc. 59, 976 (1937).

⁵ PEASE: Chem. Zbl. 1938 I, 2672; Chem. Reviews 21, 279 (1937).

⁶ HOCK, NEUWIRTH: Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1562 (1939).

⁷ BRINER, CARZELLER: Helv. chim. Acta 18, 973 (1935).

⁸ F. G. FISCHER: Liebige Ann. Chem. 486, 80 (1931). — BRINER, DEMOLIS, PAILLARD: Helv. chim. Acta 15, 201 (1932). — BRINER: Ebenda 19, 850 (1936).

V. Oxydation natürlicher Fette und Öle.

Während Kohlenwasserstoffe bei der Oxydation eine Induktionsperiode zeigen infolge Fehlens aktivierender Momente, die daher durch Peroxyde leicht aufgehoben werden kann, zeigen natürliche Fette und Öle eine ähnliche Hemmung, die aber zum Teil auf Mitwirkung von natürlichen Inhibitoren beruht.

Infolge ihres natürlichen Gehaltes an ungesättigten Bestandteilen unterliegen pflanzliche und tierische Fette und Öle verhältnismäßig leicht der Autoxydation, wenn einmal die erste Hemmung überwunden ist. Das Ranzigwerden beruht nur zum Teil auf der Verseifung der Glyceride; es treten vielmehr oxydative Abbaureaktionen ein, in welchen niedere Fettsäuren und Aldehyde entstehen, und die auch zu Methylketonen führen können. Zunächst besteht auch hier bei der Behandlung mit Sauerstoff eine Induktionsperiode, deren Dauer von der Reinheit der Fette und den häufig vorhandenen natürlichen Antioxydanzen abhängt. Die bekannten beschleunigenden Faktoren, Licht, Wärme, Metallsalze und autoxydable Verunreinigungen, beschleunigen die Autoxydation¹. Auch hier wirken Peroxyde als Aktivatoren². Sie können neben der Aktivierung der Oxydation auch eine Polymerisation einleiten (siehe später). Ist erst die erste Spur von Peroxyden nachweisbar, so geht die Oxydation rasch weiter. Durch Impfung mit bereits anoxydiertem Fett kann die Induktionsperiode ebenfalls rasch überwunden werden². Die Menge an enthaltenem Peroxyd bildet höchstens im Anfang ein gewisses Maß für den Grad der Oxydation und die Ranzidität, bei weiterem Fortschreiten jedoch nicht mehr, da die Peroxyde sich nicht beliebig anreichern, sondern auch weiter umsetzen. Öle von hohem Peroxydgehalt wiesen, wenn sie vor Licht geschützt aufbewahrt wurden, keine Ranzidität auf³. Überhaupt ist das Licht einer der maßgeblichsten Faktoren für das Fettverderben⁴. Die Peroxydbildung wird durch Licht zwar angeregt, geht jedoch im Dunkeln weiter vor sich⁵. Das zuverlässigste Maß für den Ablauf der künstlich in einer Sauerstoffatmosphäre eingeleiteten Oxydation bildet die Messung der verbrauchten Sauerstoffmenge. Nach dieser Methode kann die Oxydationsgeschwindigkeit und auch die Wirksamkeit von Antioxydanzen („Inhibitoren“, wie diese Oxydationsverhinderer für Fettstoffe genannt werden) genau geprüft werden⁶. Auch der sogenannte MACKAY-Test, der auf der Messung der Temperatursteigerung in der Zeiteinheit beruht, die durch die Oxydation unter bestimmten Bedingungen herbeigeführt wird, ist hierfür gut brauchbar⁷. Die Oxydation beispielsweise bei natürlichen Speisefetten kann durch Lagerung bei sehr tiefer Temperatur verhindert werden, sofern der Prozeß nicht schon begonnen hat. Sonst wird er nur vorübergehend abgestoppt. Aber auch bei tiefer Temperatur scheinen schon Reaktionen stattzufinden — vielleicht in einer spurenweise Aufnahme von Sauerstoff bestehend — die zwar zunächst nicht zur Ranzidität führen, die aber eine bei nachfolgender Wiedererwärmung und besonders

¹ Eine zusammenfassende Darstellung über Fettverderben und die Rolle der Peroxyde gibt TÄUFEL: *Angew. Chem.* 49, 48 (1936); 55, 274 (1942); *Fettchem. Umschau* 42, 164 (1935); *Forschungsdienst Sonderheft* 8, 565 (1938). — W. FRANKE: *Liebigs Ann. Chem.* 498, 129 (1931).

² Siehe z. B. RITTER, NUSSBAUER: *Schweiz. Milchztg.* 64, 59, 525 (1938).

³ COE, CLEGG: *Ind. Engng. Chem.* 26, 245 (1934).

⁴ ERBACHER, SCHOPPMAYER: *Chem. Zbl.* 1959 II, 1193.

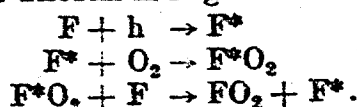
⁵ C. H. LEA: *J. Soc. chem. Ind.* 52, 146 T (1933); 55, 293 T (1936). — HORIO, YAMASHITA: *Chem. Zbl.* 1935 I, 2748; *Mem. Coll. Engng. Kyoto Imp. Univ.* 8, 8 (1934).

⁶ GREENBANK, HOLM: *Ind. Engng. Chem.* 16, 693 (1924); 17, 625 (1925); *Ind. Engng. Chem., analyt. Edit.* 2, 9 (1930). — FRANCE, OLCOTT, MATTILL: *Ind. Engng. Chem.* 27, 724 (1935). — JOHNSTON, FREY: *Ind. Engng. Chem., analyt. Edit.* 13, 479 (1941).

⁷ KAUFMANN, FIEDLER: *Fette u. Seifen* 16, 210, 276 (1939).

bei Belichtung ziemlich rasch einsetzende Oxydation vorbereiten; denn bei Tiefkühlung länger gelagerte Fette verderben bei nachfolgender Aufbewahrung bei Zimmertemperatur rascher als frische. Welche Rolle Peroxyde als Aktivatoren hier spielen, ist noch nicht genau untersucht. Es findet wahrscheinlich auch schon im Dunkeln und bei tiefer Temperatur eine allerdings langsame Peroxydbildung statt, die ihre starke Auswirkung erst bei Belichtung und Normaltemperatur findet. Ist die Belichtung erst einmal erfolgt, so läuft der Prozeß weiter.

Bei ständiger Belichtung steigert sich die Geschwindigkeit der Reaktion durch dauernden Start neuer Reaktionsketten immer mehr und verläuft nach Art einer Autokatalyse. Das Zusammenwirken von Licht und Sauerstoff in einer Kettenreaktion formuliert TÄUFEL in folgender Weise:



Beachtet muß auch werden, daß biologische Vorgänge, durch Mikroorganismen hervorgerufen, neben den rein chemischen einherlaufen, die durch ihre Spaltprodukte den Oxydationsprozeß wiederum in noch nicht zu übersehender Weise beeinflussen.

Durch künstliche Antioxydation kann die Wirkung des Sauerstoffs und der aktivierenden Peroxyde auch bei natürlichen Fetten und Ölen stark hintangehalten werden. Hat der Oxydationsprozeß aber einmal begonnen, so wirken sie meistens nicht mehr¹. Von großer Bedeutung sind die in den Fetten vorkommenden natürlichen Farbstoffe (Lipochrome), die als Prooxydanzen oder Antioxydanzen wirken können. Carotin, Lycopin und Quercetin verhalten sich ganz verschieden, je nachdem, ob Glyceride oder Säuren vorliegen².

Die über Peroxyde eingeleitete Oxydation der Fette und Öle ist nicht nur für die Haltbarkeit und praktische Verwendung dieser Substanzen selbst von großer Bedeutung, sondern auch für alle Stoffe, die Fette und Öle enthalten, also auch die meisten Nahrungsmittel auf Eiweiß- und Kohlehydratbasis. Völlig trockene eiweiß- und kohlehydrathaltige Nahrungs- und Futtermittel sollten eigentlich beliebig lange haltbar sein, und doch erleiden sie eine Beeinträchtigung ihres Geschmacks, die wahrscheinlich in der Hauptsache von der Autoxydation und dem Verderben darin enthaltener Fette ihren Ausgangspunkt nimmt. Auf die gleiche Ursache dürfte beispielsweise auch das Verderben von Hopfen zurückzuführen sein, das ebenfalls durch Peroxyde eingeleitet werden soll³.

Die Natur selbst hat, wie erwähnt, dafür gesorgt, daß die andere Zersetzungsreaktionen einleitende Peroxydbildung bei den vielen natürlich vorkommenden, leicht oxydablen Verbindungen verhindert wird. Rohe pflanzliche Öle und Fette sind oft besser haltbar, weil sie natürliche Schutzstoffe enthalten, als gereinigte. Auch im Kautschuklatex kommen natürliche Antioxydanzen vor⁴. So ist die bessere Haltbarkeit des Rohkautschuks gegenüber dem hochgereinigten gegen Sauerstoff erklärlich. Auch der vulkanisierte Kautschuk unterliegt der zerstörenden Autoxydation, die durch Antioxydanzen, sogenannte Alterungsschutzmittel, hintangehalten werden kann. Auch Stoffe aus anderen Naturprodukten, z. B. aus Hafermehl, wirken als Schutzstoffe für Fette und Öle⁵. Der Wirkungsmechanismus der Schutzstoffe und Inhibitoren wird am Schluß der Abschnitte noch kurz behandelt werden.

¹ Eine ausführliche Literaturübersicht über Schutzstoffe und ihre Wirkung für Fette gibt WITKA: Chemiker-Ztg. 1937, 386. — Über natürliche Antioxydanzen siehe auch HILDEBRICH, PAUL: J. Soc. chem. Ind. 58, 21 (1939). — TÄUFEL l. c.

² FRANKE: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 212, 234 (1932).

³ KRUCIC: Chem. Zbl. 1939 II, 2720.

⁴ BONDY: Ber. dtch. chem. Ges. 66, 1611 (1933).

⁵ PETERS, MUSKER: Ind. Engng. Chem. 29, 146 (1937). — NAKAMURA: Chem. Zbl. 1938 I, 1590.

VI. Peroxyde als Beschleuniger bei verschiedenen Oxydationsreaktionen, Photooxydationen.

Unter Mitwirkung verschiedener Katalysatoren, wie Pt, eisenhaltiger Tierkohle, können Oxydationen durch Luftsauerstoff herbeigeführt werden. Auch organische Katalysatoren (Oxydasen) sind wirksam, wie z. B. das Atmungsferment von WARBURG. Es wird allerdings nicht mehr angenommen, daß das Atmungsferment den Sauerstoff aktiviert, etwa unter Bildung von Peroxyden, vielmehr oxydiert das im Ferment enthaltene Fe^{III} das Substrat, wonach durch Sauerstoff aus Fe^{II} Rückbildung von Fe^{III} erfolgt¹. Es sind aber auch natürliche Oxydasen bekannt, die den Sauerstoff aktivieren. Oxydationen, die bei Gegenwart von Ionen eines Metallsalzes, das in zwei Wertigkeitsstufen auftreten kann, verlaufen, werden häufig durch Licht eingeleitet, auch ohne daß Aktivierung des Sauerstoffs auftritt oder Peroxyde entstehen. Dabei wird das Metall in die niedrigere Wertigkeitsstufe versetzt, um dann wieder durch O_2 oxydiert zu werden. Alle diese Prozesse sollen unberücksichtigt bleiben, da organische Peroxyde bei ihnen anscheinend keine Rolle spielen.

Wohl aber sind hier die Photooxydationen von Bedeutung, bei denen Peroxyde als aktive Zwischenkörper oder auch als Aktivatoren von Kettenreaktionen eine Rolle spielen. Für die Frage der Entstehung des aktivierten Sauerstoffs und aktiver Peroxyde geben die Untersuchungen über photosensibilisierte Oxydationen wichtige Aufschlüsse. Deshalb sollen sie hier ganz kurz erwähnt werden.

Das Ausbleichen organischer Farbstoffe im Licht beruht auf einer oxydativen Zerstörung. Es fehlt hier noch an exakten Versuchen zur Klärung des Reaktionsablaufes. Aus der Tatsache, daß das Ausbleichen von Küpenfarbstoffen durch Inhibitoren verhindert wird, die auch bei anderen als Kettenmechanismus verlaufenden Oxydationen wirksam sind, ist zu schließen, daß auch hier die Reaktion durch aktivierte Moleküle, wahrscheinlich Peroxyde, eingeleitet wird. Neben der Farbstoffzerstörung geht auch eine oxydative Faserzerstörung vor sich, die wiederum durch gewisse Farbstoffe verstärkt werden kann. Aus Cellulose entsteht hierbei Oxycellulose, und man kann unter bestimmten Bedingungen an feuchter Baumwolle Wasserstoffperoxyd nachweisen². Besonders rasch unterliegt rohe Alkalicellulose einem oxydativen Abbau, während Alkalicellulose aus umgefällter Cellulose ziemlich beständig ist³. Auf die verwickelten Vorgänge der Faserschädigung, für die auch verschiedene Erklärungsversuche vorliegen, kann hier nicht näher eingegangen werden⁴. Es ist jedenfalls kein Zweifel darüber, daß auch hier Peroxyde als Beschleuniger oder als Zwischenstufen mitspielen, die wahrscheinlich aus durch Licht angeregten Farbstoffmolekülen und Sauerstoff entstehen. Faserschädigungen durch Peroxyde sind auch bei der Imprägnierung mit autoxydablen Ölen beobachtet worden⁵. Diese Erscheinungen ähneln den Blattschädigungen, die durch in Sauerstoffatmosphäre belichtetes Chlorophyll eintreten, wenn die Einrichtungen des Blattes, die das entstandene Photoperoxyd rasch beseitigen (per-

¹ WIELAND: Z. angew. Chem. 44, 579 (1931). — Siehe die zusammenfassende Darstellung von BERTHO: *Ergebn. Enzymforsch.* 2 (1933).

² LANDOLT: *Melliand Textilber.* 1929, 533; 1930, 937.

³ STAUDINGER, JURISON: *Zellstoff u. Papier* 18, 690 (1938).

⁴ Eine ausführliche Behandlung der Frage befindet sich bei RIECHE: *Die Bedeutung der organischen Peroxyde*, S. 44.

⁵ BOGATIREW, LUBIMOWA, SOBOLLEWA: *Melliand Textilber.* 1934, 457.

oxydatische Komponente), etwa durch Vergiftung gehemmt sind. Auch bei der Assimilation tritt bekanntlich als Zwischenstufe auf dem Wege von der Kohlensäure zum Formaldehyd ein Peroxyd auf¹. Ähnlich wie Chlorophyll² vermögen auch andere fluoreszierende Farbstoffe im Licht den Sauerstoff unter Bildung von Peroxyden zu aktivieren, die dann stärker oxydierend wirken als Wasserstoffperoxyd³. Hierzu ist anscheinend immer die Gegenwart von Spuren von Eisen- oder Mangansalzen notwendig. Die am Beispiel der Enzidinblaubildung studierte Oxydationswirkung wird auch durch frische Mischungen von H₂O₂ und Formaldehyd erreicht⁴, ist hier jedoch nicht eine Wirkung des Oxymethylhydroperoxyds $\text{H}_2\text{C} \begin{matrix} \text{OOH} \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$ oder des Dioxydimethylperoxyds $\text{H}_2\text{COH} \cdot \text{OO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, sondern einer unbekanntenen labilen Additionsverbindung von H₂O₂ an Formaldehyd, die ein sehr reaktionsfähiger Wasserstoffacceptor ist⁵.

Die Frage, ob bei der sensibilisierten Photooxydation die Energie auf das Sauerstoffmolekül übertragen wird und dieses dann den Acceptor oxydiert, oder ob der Acceptor in einen angeregten Zustand übergeht und dann den Sauerstoff anlagert, ist noch nicht immer sicher geklärt. KAUTSKY neigt auf Grund seiner Versuche über die Fluoreszenzauslöschung an durch Licht angeregten Farbstoffmolekülen durch Sauerstoff zu der ersteren Auffassung⁶. Der Sauerstoff geht dadurch in einen energiereicheren, metastabilen Zustand über. Dieser Befund ist von grundsätzlicher Bedeutung für Autooxydationsprozesse. Die Frage der Fluoreszenzauslöschung durch Inhibitoren wird am Schluß noch einmal behandelt werden. Der Sauerstoff kann also wie ein Inhibitor wirken, indem er die Energie eines durch Licht angeregten Moleküls übernimmt und dadurch selbst in eine aktive Form übergeht. Bei Anwesenheit eines Acceptors mit abspaltbarem H-Atom tritt Abgabe von H, also Dehydrierung ein, oder der Sauerstoff lagert sich an ein organisches Molekül an und bildet ein Peroxyd. Das Peroxyd befindet sich zunächst in angeregtem Zustand, auch kann sich bei der Peroxydbildung ein anderes angeregtes Molekül oder Atom abspalten. Auf diese Weise kann die Entstehung der peroxydischen Aktivatoren durch Belichtung bei Gegenwart von Sensibilisatoren sehr gut erklärt werden.

C. Einfluß von Peroxyden auf Hydrierungsvorgänge.

Bei Platinkatalysatoren ist es seit langem bekannt, daß ihre Wirksamkeit durch geringe Mengen von Sauerstoff begünstigt wird⁷. Der Sauerstoffgehalt des Katalysators beeinflußt auch die Richtung der Hydrierung, z. B. beim

¹ WILLSTÄTTER, STOLL: Untersuchung über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin: Springer 1918. — Literatur und zusammenfassende Betrachtung bei RIECHE: Die Bedeutung der organischen Peroxyde, S. 50 sowie WOHL: Z. physik. Chem., Abt. B. 87, 105, 169 (1937).

² GAFFRON: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 755, 2229 (1927).

³ NOACK: Z. Bot. 17, 481 (1925); Naturwiss. 14, 383 (1926); Biochem. Z. 183, 142, 153 (1927).

⁴ WOKER: Z. allg. Physik 16, 340 (1914); Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 1024 (1914). — WIELAND, WINGLER: Liebigs Ann. Chem. 431, 306 (1923).

⁵ RIECHE, MEISTER: Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1471 (1935).

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1762 (1932); 68, 152 (1936). — Siehe dagegen WILLSTÄTTER: Naturwiss. 21, 252 (1933). — STOLL: Ebenda 20, 955 (1932). — GAFFRON: Biochem. Z. 264, 251 (1933). — Über die Beeinflussung der Phosphoreszenz durch Sauerstoff siehe KAUTSKY, MERKEL: Naturwiss. 27, 195 (1939). — KAUTSKY, MÜLLER: Ebenda 29, 150 (1941).

⁷ WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ: Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 113 (1921). — WILLSTÄTTER, SEITZ: Ebenda 56, 1397 (1923).

Naphthalin¹. Ebenso ist auch eine kleine Menge Sauerstoff im Wasserstoff für dessen katalytische Aktivierung notwendig und beeinflußt den Ablauf der Hydrierung². Diese Beobachtungen deuten zunächst noch nicht auf eine Mitwirkung von Peroxyden bei der Hydrierung hin.

Nun hat sich aber gezeigt, daß gewisse Olefine in reinem Zustand mittels eisenhaltigen PtO₂-Katalysators nur schwer, unreine dagegen leicht hydriert werden³. Diese Beobachtung wird von G. THOMSON auf einen Gehalt der unreinen Olefine an Peroxyden zurückgeführt⁴. Ganz reines Trimethyläthylen wird nur langsam hydriert. Beim Schütteln mit Luft bildet das Olefin Peroxyd und ist dann leicht hydrierbar. Zusatz synthetischer Peroxyde besitzt dieselbe Wirkung. Der Effekt scheint auf der Bildung von Carbonsäuren zu beruhen, die bei der Zersetzung von Peroxyden entstehen; denn auch zugesetzte Säuren beschleunigen die Hydrierung reinsten Trimethyläthylens.

Es ist also noch nicht sicher erwiesen, ob Peroxyde für die Einleitung und Lenkung der Hydrierungsreaktion eine Rolle spielen. Ihre Mitwirkung ist sehr wahrscheinlich, zumal sich gezeigt hat, daß auch in anderen Fällen Additionsreaktionen an die doppelte Bindung durch Peroxyde beeinflußt werden.

D. Peroxyde als Beschleuniger bei Polymerisationsvorgängen.

I. Das Öltrocknen.

Der am längsten bekannte und praktisch nutzbar gemachte Polymerisationsvorgang ist das Trocknen der pflanzlichen Öle in der Anstrichtechnik. Nicht nur das Trocknen der Öle unter Filmbildung an der Luft ist ein Polymerisationsvorgang, sondern auch die Viscositätserhöhung, die durch Erhitzen der Öle bei der Standölbildung erfolgt. Der Mechanismus der Standölbildung unterscheidet sich aber vom Trockenprozeß grundsätzlich. Es handelt sich bei dieser Molekülvergrößerung um eine Kondensation, die nach Art einer Diensynthese verläuft. Hier spielen also Peroxyde keine Rolle⁵.

Die trocknenden Öle enthalten ungesättigte Fettsäuren, wie Linolsäure und Linolensäure, die allerdings in den Standölen bereits gewisse Kondensationen erfahren haben. Das Trocknen und die Bildung eines Films beruht auf einem Polymerisationsvorgang, der von einer Autoxydation und einem oxydativen Abbau des Fettsäurerestes begleitet ist⁶. Der Abbau der Fettsäuren ist schon besprochen worden. In trockener Atmosphäre und in hellem Licht erfolgt die Polymerisation, das „Trocknen“ rasch, bei feuchter Witterung kann der Abbau überwiegen. Linolensäure lieferte beim Behandeln mit Sauerstoff in Gegenwart eines Cobaltkatalysators ein hochmolekulares Peroxyd, wobei pro O₂-Molekül eine Doppelbindung verschwunden war⁷. Es ist aber nicht anzunehmen, daß die

¹ WILLSTÄTTER, HATT, KING: Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 1438 (1912); 46, 534 (1913). — WILLSTÄTTER, SEITZ: Ebenda 56, 1388 (1923).

² BÖESEKEN, HOFSTEDÉ: Akad. van Wetensch. Amsterd. Proc. 29, 424 (1917). — MITCHELL, MARSHALL: J. chem. Soc. [London] 123, 2448 (1923).

³ KERN, SHRINER, ADAMS: Chem. Zbl. 1925 II, 170; J. Amer. chem. Soc. 47, 1147 (1925). ⁴ Chem. Zbl. 1935 I, 2344; J. Amer. chem. Soc. 56, 2744 (1934).

⁵ SCHEIBER: Lacke und ihre Rohstoffe, S. 160. Leipzig 1926. — KAPPELMEIER: Chemiker-Ztg. 1928, 821, 843. — KAUFMANN, BALTES: Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2679 (1936). — MORELL, DAVIS: J. chem. Soc. [London] 1936, 1481.

⁶ Siehe die zusammenfassende Darstellung: EIBNER: Das Öltrocknen ein kolloider Vorgang aus chemischer Ursache. Berlin: Allgemeiner Industrieverlag. — SCHEIBER: Lacke und ihre Rohstoffe, S. 164. Leipzig 1926. — GEE, RIDEAL: Chem. Zbl. 1938 I. 4603; J. chem. Physics 5, 794, 801 (1937).

⁷ GOLDSCHMIDT, FREUDENBERG: Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1991 (1934).

beim Trocknen eintretende Filmbildung und Molekülvergrößerung durch Verknüpfung der Moleküle mittels Peroxydbrücken erfolgt. Vielmehr ist die Äthylenperoxydbildung nur die einleitende Reaktion. Unter dem Einfluß des Peroxyds setzt dann die Polymerisation erst ein. Deshalb beschleunigen auch Oxydationskatalysatoren (Sikkative) das Trocknen.

An künstlichen Modellen vom Typ trocknender Öle konnte gezeigt werden, daß nur die Konfigurationen Molekülvergrößerungen geben, die ein Peroxyd zu liefern vermögen¹. Die Peroxyde bilden zunächst mit der ungesättigten Säure Molekülaggregate, die dann einer Umlagerung unterliegen sollen, wobei die Verknüpfung der Moleküle untereinander durch Ätherbrücken erfolgen soll. Mit dieser Annahme deckt sich die Beobachtung, daß bei sinkendem Peroxydgehalt die Viscosität steigt. Es ist nicht anzunehmen, daß die Verknüpfung der Moleküle wirklich nur durch Ätherbrücken erfolgt. Es ist immerhin nebenher in gewissem Umfang eine Polymerisation der Doppelbindungen, ähnlich wie bei anderen einfachen, polymerisationsfähigen Vinylverbindungen möglich. Die Verknüpfung durch Sauerstoffbrücken ähnelt der Vulkanisation des Kautschuks, die wenigstens zum Teil auf der Ausbildung von Schwefelbrücken beruht².

II. Verharzung von Treibstoffen (Gumbildung).

Als unerwünschter Polymerisationsvorgang, der auch durch Peroxyde eingeleitet wird und der auch unter Umständen von einem durch Autoxydationsvorgänge verursachten Abbau begleitet ist, sei hier noch die Verharzung von Schmier- und Treibstoffen erwähnt (Gumbildung). Besonders Mineralöle und Benzine mit Doppelbindungen, wie sie z. B. durch Krackung von gesättigten Kohlenwasserstoffen erhalten werden, unterliegen dieser „Alterung“. Die Peroxydbildung erfolgt zunächst an solchen olefinischen Bestandteilen der Treibstoffe, die besonders leicht oxydabel sind³. Nach dem früher über die Oxydation organischer Verbindungen Gesagten könnte sich durch Zwischenschieben des Sauerstoffs zwischen eine CH-Bindung, die durch eine benachbarte Olefingruppe aufgelockert ist, ein Alkylhydroperoxyd bilden. Leicht Peroxyde bildende Substanzen wie Aldehyd können die Verharzung beschleunigen. Allerdings sollen die Harzbildner auch ohne Anwesenheit von Luft zur Polymerisation gelangen können⁴. Das würde bedeuten, daß außer den Peroxyden auch noch andere Kohlenwasserstoffe aktivierende Katalysatoren in Frage kommen.

Auch die Harzbildung in Treibstoffen ist wie andere Oxydationsreaktionen eine Kettenreaktion, die durch Peroxyde ausgelöst werden kann⁵, und sie kann daher durch geringe Mengen von Oxydationsverhinderern inhibitiert werden. Die Frage der Verhinderung der Harzbildung ist vor allem in Amerika in sehr großem Umfang bearbeitet worden, da dort hauptsächlich Krackbenzine hergestellt werden. Unzählige Verbindungen der verschiedensten KC₇-Klassen werden als mehr oder weniger wirksam befunden, wie aus der sehr umfangreichen Literatur, vor allem Patentliteratur, hervorgeht. Es handelt sich dabei meistens um Inhibitoren, die auch sonst Oxydationen zu verhindern vermögen⁶.

¹ MORELL, DAVIS: *Angew. Chem.* 49, 67 (1936); *Trans. Faraday Soc.* 1935.

² MEYER, MARK: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 61, 1947 (1928).

³ HOCK: *Öl, Kohle, Erdöl, Teer* 18, 697 (1937). — ELLEY: *Chem. Zbl.* 1938 II, 988; *Trans. electrochem. Soc.* 69, 21 (1936).

⁴ G. R. SCHULTZE: *Öl Kohle Erdöl Teer* 14, 113 (1938).

⁵ MIKHAILOVA, NEIMANN: *Chem. Zbl.* 1938 I, 1508; *Oil Gas J.* 86, 57 (1937).

⁶ Über Mechanismus der Gumbildung und der Inhibitoren siehe *Univ. Oil prod. Booklet Nr. 224*; *Chem. Zbl.* 1938 II, 3881; *Zusammenstellung der USA-Patente: Byers Nat. Petrol. News* 29, Nr. 11, 157; Nr. 15, 58 (1937).

III. Polymerisation von Vinylverbindungen.

Die Polymerisation kann durch verschiedene aktivierende Momente eingeleitet werden: durch Licht, Wärme und durch Katalysatoren. Jeder der genannten Faktoren kann zur Bildung radikalartiger Aktivatoren führen, so daß also letzten Endes jede Polymerisation durch angeregte Moleküle von Radikalnatur eingeleitet wird. Neuerdings ist es auch gelungen, die Polymerisation durch Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff einzuleiten. Auch im Falle der Einleitung der Reaktion durch Aktivierung von Luftsauerstoff oder durch atomaren Sauerstoff beginnt die Polymerisation mit der Ausbildung eines C-Radikals. Der aktivierte oder atomare Sauerstoff bildet durch Anlagerung an einen organischen Rest ein angeregtes Peroxyd, wodurch ein Polymerisationskatalysator entsteht.

Die Polymerisation von Olefinen ist eine Kettenreaktion, die in drei Teilvorgänge zerfällt¹:

1. Den *Primärakt* (Keimbildung), bestehend in dem Übergang eines Olefins in einen aktiven Zustand, der durch eine der genannten katalytischen Einflüsse herbeigeführt wird.

2. Das *Kettenwachstum* verläuft als Kettenreaktion, wobei Radikale als Kettenträger wirken in der Weise, daß sich an die wachsenden Molekülketten, die am Ende jeweils ein C-Atom mit freier Valenz tragen, jeweils ein Olefinmolekül anlagert unter Ausbildung eines neuen Radikals.

3. Der *Abbruch der Kettenreaktion* kann durch gegenseitige Absättigung der aktiven Stellen zweier wachsender Moleküle erfolgen. Das ist vor allem der Fall, wenn die Konzentration der im Wachsen befindlichen Moleküle hoch ist. Sonst kommt Absättigung der aktiven Stelle durch Verunreinigungen oder Ableitung als Wärme an der Wand des Reaktionsgefäßes oder an ungelösten festen Partikeln in Frage. Der Kettenabbruch kann auch durch Zusatz von bestimmten Verbindungen herbeigeführt werden.

Die Kinetik des Polymerisationsvorganges soll hier übergangen werden; sie wird an anderer Stelle dieses Handbuches behandelt². Hier soll nur die Frage in den Vordergrund gestellt werden, in welcher Weise beeinflusst Peroxyde die einzelnen Reaktionsphasen³.

Daß Peroxyde die Polymerisation von Olefinen sowohl bei der Polymerisation des reinen Olefins selbst (Blockpolymerisation) als auch im organischen Lösungsmittel gelöst sowie in wässriger Emulsion (Emulsionspolymerisation) beschleunigen, ist schon lange bekannt und findet vielfältige technische Auswertung. Schon ENGLEE und WEISSBERG⁴ haben die katalytische Wirkung von Peroxyden vermutet. Später wurden Polymerisationen durch Vorbehandlung der Olefine mit Luft⁵ oder mittels synthetischer Peroxyde durchgeführt⁶.

Besonders bedeutungsvoll ist die Beobachtung von KLATTE und ROLLET⁷, wonach Vinylester und Vinylchlorid durch Peroxyde in feste Polymerisate ver-

¹ STAUDINGER: Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2351 (1935). — G. V. SCHULZ: Angew. Chem. 50, 767 (1937). — ZIEGLER: Ebenda 49, 455, 499 (1936). — Nach G. V. SCHULZ und BLASCHKE [Z. physik. Chem. 51, 75 (1942)] zerfällt der Primärakt in zwei Teile: I. Bildung einer Additionsverbindung zwischen Peroxyd und Olefin, II. Reaktion zwischen Peroxyd und Olefin unter Bildung des angeregten Moleküls.

² Siehe dazu auch G. V. SCHULZ: Z. physik. Chem. 43, 25, 47 (1939). — BREITENBACH: Mh. Chem. 71, 275 (1938). — G. V. SCHULZ, BLASCHKE: l. c. — NORRISH, BROKMAN: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 170, 300 (1939).

³ Siehe auch RIECHE: Die Bedeutung der organischen Peroxyde, S. 64.

⁴ Kritische Studien, S. 179. Vieweg 1904.

⁵ E. P. 14041 (1912), Erf. HEINEMANN.

⁶ LAUTENSCHLÄGER: Dissertation, Karlsruhe 1913. — E. P. 22454 (1911), BASF, Erf. HOLT, STEIMMIG. ⁷ DRP. 281 688 (1914).

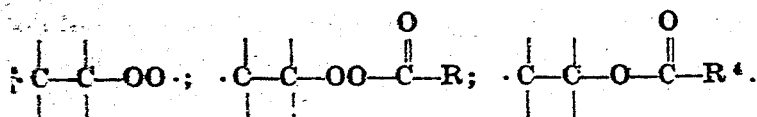
wandelt werden können. Allerdings hat diese Erfindung erst viele Jahre später ihre großtechnische Verwirklichung finden können. Es folgte danach eine große Zahl von Arbeiten und Patenten über Polymerisation von Olefinen durch Peroxyde, die aber hier nicht alle angeführt werden können¹.

Auch die Polymerisation von Aldehyden kann durch Peroxyde eingeleitet werden. Es ist bekannt, daß monomolekularer, gasförmiger Formaldehyd sich in Anwesenheit von Sauerstoff viel schneller polymerisiert als in Abwesenheit desselben, also etwa in Stickstoffatmosphäre. Die Polymerisation des Formaldehyds ist eine Kettenreaktion, die durch O₂ eingeleitet wird und die auch nach Aufhören der Oxydation weiterläuft². Acetaldehyd verhält sich ähnlich.

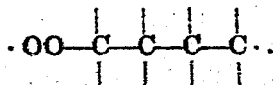
Es liegen Anhaltspunkte dafür vor, daß zumindest in vielen Fällen auch die Wärme- und Lichtpolymerisation über peroxydische Zwischenstufen erfolgt. Die Wärmepolymerisation verläuft häufig schneller und bei tieferer Temperatur, wenn das Olefin mit Luft in Berührung gekommen war. Die Lichtpolymerisation kann dagegen auch durch molekularen Sauerstoff gehemmt werden. Legen wir uns die Frage vor, bei welcher der drei Teilvorgänge Peroxyde eingreifen können, so kommen wir zu dem Schluß, daß sie vor allem bei der Keimbildung und zuweilen auch beim Kettenabbruch eine Rolle spielen, nicht jedoch beim Kettenwachstum.

Die Bildung des Keims für die Startreaktion durch Peroxyde oder aktiven Sauerstoff kann man sich nach STAUDINGER³ wie folgt vorstellen:

Aus Olefin und peroxydischem Sauerstoff bildet sich ein radikalartiges Additionsprodukt oder das Peroxyd, ein Spaltprodukt desselben bzw. durch Spaltung entstandener aktiver oder atomarer Sauerstoff lagert sich an das Olefin an:



An die freien Valenzen der Keime lagert sich nun ein Olefinmolekül an, wobei erneut Radikale entstehen usw. (Kettenwachstum):



Einen schönen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme bildet die Beobachtung von G. V. SCHULZ und G. WITTIG, daß Polymerisationen durch C-Radikale eingeleitet werden können⁴. Auch die Polymerisation von Äthylen und Propylen kann durch Radikale induziert werden⁵. Es ist nicht anzunehmen,

¹ Zum Beispiel: DRP. 579048 (1928), I.G. Farbenindustrie, Erf. VOSS, DICKHAUSER; DRP. 511145 (1927), I.G. Farbenindustrie, Erf. TSCHUNKUR, BOCK; DRP. 655570 (1928), Röhm & Haas, Erf. BAUER, GERLACH; DRP. 654989 (1930), I.G. Farbenindustrie, Erf. FIKENTSCHER, HEUCK. — Ferner sei hier auf das Buch von STAUDINGER verwiesen: Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin: Springer 1932. — Ferner Literaturübersicht: BREITENBACH: Österr. Chemiker-Ztg. 42, 204 (1939).

² CARBUTHERS, NOBRISS: N. Conseil de Chimie Solvay 1934, 56; Nature [London] 135, 582 (1935). ³ Siehe Anm. 1, S. 155.

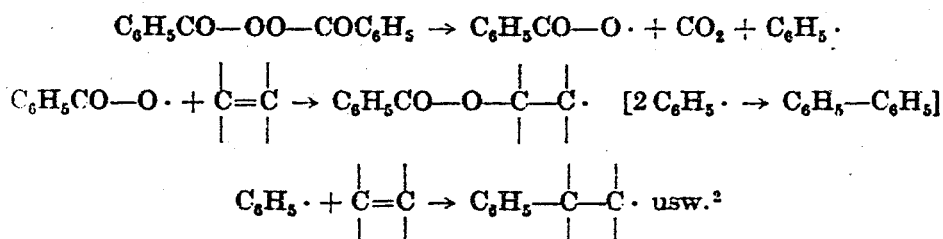
⁴ G. V. SCHULZ, HUSEMANN [Z. physik. Chem., Abt. B 89, 259 (1938)] formulieren am Beispiel der Polymerisation des Styrols mit Benzoylperoxyd den Vorgang etwas anders. Danach soll Benzoylperoxyd mit Styrol unter Energieabgabe einen Zwischenkörper bilden, der sich in eine aktive Zwischenverbindung umlagern kann oder aktives Styrol abspaltet.

⁵ Naturwiss. 27, 387, 659 (1939). — G. V. SCHULZ: Z. physik. Chem., Abt. B 50, 116 (1941); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 265 (1941).

⁶ BEER, RUST: J. chem. Physics 9, 480 (1941); Chem. Zbl. 1942 I, 1863.

daß die verhältnismäßig stabilen Peroxyde ohne weiteres mit dem Olefin unter Bildung einer aktiven Additionsverbindung reagieren. Vielmehr müssen aus ihnen erst aktive Formen entstehen. Das ist durch Zerfall, z. B. infolge Einwirkung von Katalysatoren oder von Wärme möglich. Dieser Zerfall kann in Gegenwart eines Olefins zu Radikalen führen oder zur Abspaltung von atomarem oder aktivem Sauerstoff, die die Polymerisation des Olefins einleiten. Hierbei ist nicht gesagt, daß echte Radikale mit einer nennenswerten Lebensdauer entstehen. Die abgespaltenen Reste können bereits im Augenblick ihrer Entstehung mit dem Olefin reagieren, das ja stets in hoher Konzentration vorhanden ist. Verschiedene Autoren zeigten, daß eine Anregung der Polymerisationsketten durch primären Zerfall von Peroxyden in Radikale unwahrscheinlich ist¹.

Die beschleunigende Wirkung des Benzoylperoxyds kann man sich schematisch wie folgt vorstellen, ohne daß damit zum Ausdruck gebracht werden soll, daß etwa Radikale mit nennenswerter Lebensdauer durch den Zerfall auftreten:

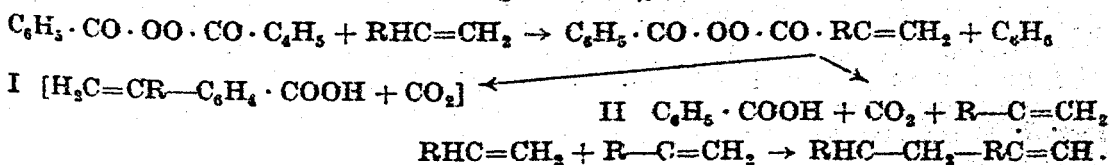


Die Zahl der Keime ist abhängig von verschiedenen Faktoren: Menge und Aktivität des Peroxyds, Temperatur (hohe Temperatur erleichtert die Anlagerung des Peroxyds und begünstigt die Keimbildung), zusätzliche aktivierende Momente, wie z. B. Licht oder Katalysatoren. Hierbei wird das Licht die olefinische Doppelbindung aktivieren und nicht den Sauerstoff direkt; denn es müßte sonst Licht so kurzer Wellenlänge angewendet werden, daß es auch vom Sauerstoff absorbiert wird. In diesem Bereich absorbieren die Olefine aber selbst sehr stark. Anders liegen die Verhältnisse aber bei Gegenwart von im langwelligen Gebiet absorbierenden Sensibilisatoren, dann kann auch mit Hilfe dieser der Sauerstoff durch Licht aktiviert werden (siehe dazu den Abschnitt über Photooxydationen).

Der Energieinhalt der verwendeten Peroxyde muß hoch genug sein, um die nötige Aktivierungsenergie für den Keim aufzubringen. Die Peroxyde verhalten sich hier je nach ihrer Konstitution als verschieden wirksam.

¹ G. V. SCHULZ, BLASCHKE: Z. physik. Chem., Abt. B 51, 75 (1942). — CUTHBERTSON, GEE, RIDEAL: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 170, 300 (1939). — KAMENSKAJA, MEDWEDEW: Acta physicochim. USSR 13, 565 (1940).

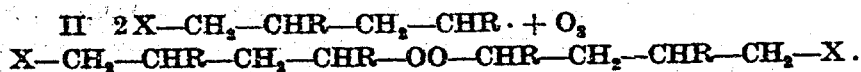
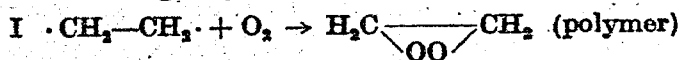
² Nach WIELAND, SCHAPIRO, METZGER [Liebigs Ann. Chem. 513, 93 (1934)] und BÖESEKEN, HERMANS [ebenda 519, 133 (1935)] ist beim Zerfall von Diacylperoxyden das Auftreten freier Radikale nicht wahrscheinlich. Unter Zugrundelegung des Spaltschemas für Acylperoxyde könnte man sich die aktivierende Wirkung des Benzoylperoxyds auch wie folgt vorstellen: I würde den „normalen“ Zerfall darstellen, II den Zerfall unter Einleitung einer Polymerisationskette:



Es ist bei der Polymerisation des Styrols nachgewiesen, daß der Peroxydkatalysator eingebaut wird. H. KÄMMERER: Dissertation, Freiburg 1941. — Siehe zur Frage der Radikalbildung auch WIELAND, MEYER: Liebigs Ann. Chem. 551, 249 (1942).

Danach entsteht bei hoher Aktivität der Peroxyde und beim Vorliegen sonstiger die Aktivierung begünstigender Momente eine große Zahl von Keimen, und es wächst gleichzeitig eine große Zahl von Molekülketten. Die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens zweier Radikale ist damit groß. Es tritt Inaktivierung und Kettenabbruch ein. Die Folge ist ein niedrigmolekulares Polymerisat. Wenig Keime bedingen wenige, aber lange Reaktionsketten. Die Länge der Reaktionskette und damit die Molekülgröße des Polymerisats hängt also in erster Linie von der Zahl der startenden Ketten ab, daneben auch von den kettenabbrechenden Faktoren. Hier kommt nun der molekulare Sauerstoff selbst in Frage, der also zugleich auch als Inhibitor wirken kann, und zwar sowohl schon durch Inaktivierung des Keimes oder Inaktivierung des Kettenträgers. Die hemmende Wirkung des Luftsauerstoffs ist vor allem bei Lichtpolymerisationen beobachtet worden. Hierbei wird der Sauerstoff bereits den Keim inaktivieren. Es zeigte sich, daß Lichtpolymerisationen an Kautschuklösungen bei Abwesenheit jeder Spur von Luftsauerstoff viel rascher verlaufen¹. Aber auch die Lichtpolymerisation von Vinylverbindungen, wie Vinylacetat², Acrylsäureester³ und Vinylbromid⁴, wird durch Luftsauerstoff gehemmt, während die Wärmepolymerisation gefördert werden kann⁵.

Die kettenabbrechende Wirkung des Luftsauerstoffs bei der Lichtpolymerisation ist wohl so zu erklären, daß die durch die eingestrahlte Lichtenergie gebildeten, als Keime und auch als Kettenträger wirkenden C-Radikale durch Anlagerung an molekularen Sauerstoff inaktiviert werden. Zwar entstehen Peroxyde, die aber nicht genügend aktiv sind, um die Reaktion fortzuführen.



Aus dem monomolekularen aktivierten Olefin müßten inaktive Äthylenperoxyde (I), aus der wachsenden Kette inaktive Dialkylperoxyde entstehen (II)⁶. Die entstehenden Peroxyde können natürlich selbst polymer sein. Bei höherer Temperatur können die aus Luftsauerstoff und Olefin gebildeten inaktiven Peroxyde infolge Zerfalls wieder in Aktion treten, daher erfolgt bei der Wärmepolymerisation in Gegenwart von Luftsauerstoff (gemischte Peroxyd-Wärmepolymerisation) die Reaktion bei tieferer Temperatur als bei peinlichstem Ausschluß von Sauerstoff (reine Wärmepolymerisation).

Die unter Mitwirkung von Sauerstoff bedingte Polymerisation kann durch die üblichen Inhibitoren von reduktiver Wirkung weitgehend verhindert werden. Hier ist eine bemerkenswerte Beobachtung bei der Wärmepolymerisation des Styrols zu erwähnen, die durch Hydrochinon nur in Gegenwart von Sauerstoff

¹ PORRIT: India Rubber J. 60, 1161 (1926). — PUMMERER, KEHLEN: Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1110 (1933).

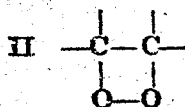
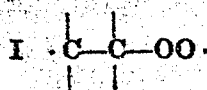
² STAUDINGER, SCHWALBACH: Liebigs Ann. Chem. 488, 33 (1931). — TAYLOR, VERNON: J. Amer. chem. Soc. 53, 2527 (1931).

³ STAUDINGER, KOHLSCHÜTTER: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2091 (1931). — MELVILLE: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 168, 511 (1937); 167, 99 (1938).

⁴ STAUDINGER, BRUNNER, FEIST: Helv. chim. Acta 13, 823 (1930).

⁵ STAUDINGER, URECH: Helv. chim. Acta 12, 1127 (1929).

⁶ STAUDINGER unterscheidet zwei Formen von Peroxyden: aktive, die die Reaktion fortführen (I), und inaktive, die sie abbrechen (II).

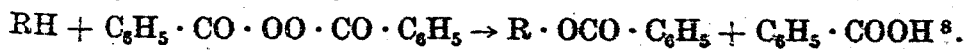


gehemmt wird¹. Das hemmende Agens ist Chinon, das sich hier also verhält wie Sauerstoff bei der Lichtpolymerisation. Der Schluß erscheint berechtigt, daß in den Fällen, bei denen die Polymerisation nur durch C-Radikale ohne Mitwirkung von Peroxyden eingeleitet wird, nur solche Stoffe als Inhibitoren wirken, die Radikale anlagern, also z. B. Sauerstoff und Chinon. Chinon lagert bekanntlich auch das Radikal Triphenylmethyl an². Da beim Kettenwachstum C-Radikale auftreten, so wirken diese Substanzen auch als Kettenabbrecher. Wenn dagegen peroxydische Aktivatoren auftreten, wirken reduktive Inhibitoren hemmend, und zwar in der ersten Phase der Reaktion der Keimbildung. Nach J. W. BREITENBACH³ wird auch die durch Peroxyde angeregte Polymerisation durch Chinonkörper gehemmt und das mittlere Molekulargewicht der Polymerisate herabgesetzt, wobei Hydrochinone entstehen. Er schließt hieraus auf die Verantwortlichkeit eines aktivierten H-Atoms für die Polymerisation und erklärt dementsprechend die inhibierende Wirkung des Luftsauerstoffs als stabilisierende Dehydrierung.

Auch die Polymerisation zeigt wie die Autoxydation vor ihrem „Anspringen“ eine Induktionszeit. Die Induktionszeit ist, wie dort gezeigt wurde, abhängig von den aktivierenden und inhibierenden Momenten. Die Sicherheit, mit der es gelingt, eine Polymerisation technisch durchzuführen, hängt im wesentlichen davon ab, mit welcher Genauigkeit und Reproduzierbarkeit es gelingt, dieses Wechselspiel der Aktivatoren, Inhibitoren und kettenabbrechenden Faktoren durch geeignete Reaktionsbedingungen zu beherrschen.

IV. Vulkanisation des Kautschuks mit Peroxyden.

Unter dem Einfluß von Peroxyden und Persäuren erleidet Kautschuk eine Umwandlung nach Art der Vulkanisation mit Schwefel⁴. Die Natur der chemischen Veränderungen, die der Kautschuk hierbei erfährt, ist noch nicht sicher geklärt. Die Zahl der Doppelbindungen soll sich bei dieser Vulkanisation nicht ändern⁵. Von anderer Seite wird sie als weitere Polymerisation aufgefaßt⁶. Zweifellos wirkt das Peroxyd ähnlich wie auch der Schwefel hier vernetzend und damit molekülvergrößernd⁷. Die Vernetzung kann durch Dehydrierung und Ausbildung von C—C-Bindungen, weitere Polymerisation der olefinischen Gruppen oder durch Einbau von Ätherbrücken erfolgen. Bei Verwendung von Benzoylperoxyd werden auch zu erheblichen Anteilen Benzoessäurereste eingebaut, wahrscheinlich in folgender Weise:



Ein dieser Formulierung entsprechender Benzoessäureester eines Oxykautschuks ist auch bereits isoliert worden⁹.

¹ J. W. BREITENBACH, SPRINGER, HOREISCHY: Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1438 (1938). — J. W. BREITENBACH: Mh. Chem. 71, 275 (1938). — J. W. BREITENBACH, HOREISCHY: Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1386 (1941).

² ZIEGLER, ORTH: Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 628 (1932).

³ J. W. BREITENBACH, H. L. BREITENBACH: Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 505 (1942).

⁴ OSTROMYSSLENSKI: J. russ. physik. chem. Ges. 47, 1453, 1962, 1467 (1915); India Rubber J. 52, 467 (1916); India Rubber Wld. 81 (3), 55 (1929).

⁵ FISCHER, GRAY: Ind. Engng. Chem. 20, 294 (1928).

⁶ WHITBY: Colwyn Lecture, Trans. R. I 5, 184 (1929); 6, 40 (1930).

⁷ VAN ROSSEM: Kautschuk 7, 202, 219 (1931).

⁸ PUMMERER: Kautschuk 7, 224 (1931).

⁹ BOUX: Kautschuk 7, 224 (1931). — In diesem Zusammenhang sei auf die zahlreichen Arbeiten über die Zersetzung von Diacylperoxyden in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen verwiesen: WIELAND, BÖESEKEN, HERMANS l. c.

Die technischen Eigenschaften der Peroxydvulkanisate befriedigen noch nicht¹. Allerdings soll die Alterungsbeständigkeit bei Vulkanisation, die mit 0,5—1% Peroxyd hergestellt wurden, ebenso günstig sein wie bei Schwefelvulkanisation, bei denen durch Kaltvulkanisation das erste Stadium nicht überschritten wurde².

E. Beeinflussung von Additionsreaktionen durch Peroxyde, „Peroxydeffekt“.

I. Addition von HBr an Olefine³.

Die Addition von Bromwasserstoff an Allylbromid führt bekanntlich zu einer Mischung von 1,2- und 1,3-Dibrompropan, die in ihrer Zusammensetzung aus früher noch nicht erklärlichen Gründen stark wechselte. KHARASCH und MAYO⁴ führen den Unterschied in der Reaktionsweise auf das Vorhandensein oder Fehlen von Sauerstoff oder Peroxyden zurück. Sie zeigten, daß bei Luftzutritt das Allylbromid jedesmal vorzugsweise in 1,3-Dibrompropan übergeht („anormale Addition“), und zwar je mehr Peroxyd das Allylbromid enthielt, um so einheitlicher verlief die Reaktion in Richtung der 1,3-Addition. Künstlich zugesetzte Peroxyde, wie Ascaridol, hatten dieselbe Wirkung.

Der dirigierende Einfluß der Peroxyde ließ sich durch Spuren von Antioxydanzien wie Hydrochinon ausschalten. Es wurde dann also nur 1,2-Dibrompropan erhalten („normale Addition“). Peroxyde zersetzende Stoffe wie FeCl_3 und AlCl_3 wirken wie Antioxydanzien.

Die beiden Additionsreaktionen haben einen verschiedenen Temperaturkoeffizienten. Der Koeffizient der durch Peroxyde begünstigten 1,3-Addition ist 1,5—2 mal größer als der der 1,2-Addition. Bei sehr tiefer Temperatur kann daher der Peroxydeffekt aufgehoben werden. Ähnlich wie Peroxyde kann auch Licht wirken.

In zahlreichen weiteren Arbeiten wurde das Material über den Peroxydeffekt noch außerordentlich erweitert. Vinylbromid liefert ohne jede Spur Peroxyd bzw. bei Gegenwart von Antioxydanzien ausschließlich 1,1-Dibromäthan („normale Addition“), dagegen mit Peroxyd nur 1,2-Dibromäthan („anormale Addition“)⁵, reines Propylen ohne Peroxyde — auch in Gegenwart von Luft, da Propylen nicht autoxydabel ist — Isopropylbromid, mit Benzoylperoxyd oder Ascaridol nur n-Propylbromid⁶. Vinylchlorid liefert in Gegenwart von Peroxyd Äthylchlorobromid $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ ⁶, 1-Butylen nur n-Butylbromid⁷. 1-Butylen liefert ohne oder mit Luftsauerstoff sekundäres Butylbromid, d. h. also hier genügt Luft nicht, um die anormale Addition einzuleiten.

¹ Siehe Anm. 7, S. 159.

² MINATOYA, ANDO: Chem. Zbl. 1939 II, 2172; Rubber Chem. Technol. 12, 292 bis 297 (1939); Chem. Zbl. 1940 I, 2723; 1940 II, 1372.

³ Die erste Beobachtung, daß die Regel von MARKOWNIKOFF [Liebigs Ann. Chem. 158, 256 (1870)] nicht gilt, geht auf BAUER [Amer. P. 1540748 (1925); Brit. chem. Abstr., B 1925, 692] zurück, der feststellte, daß $\text{CH}_2=\text{CHBr} + \text{HBr}$ unter dem Einfluß gewisser oxydierender Stoffe $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ bildet. Ferner sei noch die Beobachtung von URUSHIBARA und ROBINSON erwähnt, wonach Undecylensäure mit oder ohne Luftzutritt eine verschiedenartige HBr-Addition zeigt [Chem. and Ind. 11, 219 (1933)]. ⁴ J. Amer. chem. Soc. 55, 2468 (1933); Chem. Zbl. 1933 II, 850.

⁵ KHARASCH, NAB, MAYO: J. Amer. chem. Soc. 55, 2521 (1933); Chem. Zbl. 1933 II, 852.

⁶ KHARASCH, HANNUM: J. Amer. chem. Soc. 56, 712 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 217. — Vgl. WIBAUT, VAN DALFSEN: Chem. Zbl. 1932 II, 2443.

⁷ KHARASCH, HINCKLEY: J. Amer. chem. Soc. 56, 1212 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 588.

Auch beim Isobutylen ist eine ziemlich starke Peroxydeinwirkung nötig, um bis 80% anormale Addition hervorzurufen (Isobutylbromid)¹. Hierbei ergab sich auch deutlich ein Einfluß des Lösungsmittels. Bei sehr peroxydempfindlichen Systemen ist der Einfluß des Lösungsmittels, des Lichtes und der Temperatur sehr stark, die peroxydunempfindlichen Reaktionen sind auch gegen sonstige Einflüsse viel unempfindlicher².

Der Peroxydefekt beschränkt sich bei den Halogenwasserstoffsäuren auf die Addition der Bromwasserstoffsäure. Salzsäure läßt sich nur mit Hilfe von Metallsalzen an Olefine anlagern, diese zerstören aber die Peroxyde. Auch HJ zerstört alle Peroxyde. Darum treten hier auch stets die „normalen“ Additionsprodukte auf³.

Es hat nicht an Autoren gefehlt, die die Existenz des von KHARASCH gefundenen Peroxydefekts bestritten. So sollte z. B. die Bildung von 1-Brom-penten nicht dem Peroxydefekt unterliegen⁴, ebenso auch die Addition von HBr an 4,4-Dimethylpenten-1 nicht⁵. KHARASCH widerlegte diese Behauptungen durch erneute Versuche am Propylen und Penten⁶. Zweifellos hat der Lösungszustand und das Lösungsmittel selbst in vielen Fällen einen Einfluß auf die Richtung der Addition, was auch aus theoretischen Gründen zu erwarten ist. Der Lösungsmiteleinfluß erscheint zuweilen stärker als der Einfluß von Sauerstoff oder Peroxyden⁷. In vielen Fällen werden sich die Wirkungen der Faktoren Lösungsmittel und Peroxyd überlagern. Es kann aber durch die dirigierende Wirkung von bestimmten Gruppen so stark sein, z. B. bei Nachbarschaft einer COOH-Gruppe zur Doppelbindung, daß diese durch Peroxyde nicht aufgehoben werden kann⁸. Der Einfluß der COOH-Gruppe wird mit wachsender Entfernung der Olefingruppe immer geringer⁹. Diese Carbonsäuren reagieren mit Peroxyden dann hauptsächlich „anormal“ unter Bildung der primären Bromide¹⁰, wie z. B. die Undecylensäure.

Schließlich hat nicht nur das Lösungsmittel einen dirigierenden Einfluß, auch andere Katalysatoren, z. B. feinverteiltes Nickel und Eisen sollen wie Peroxyde wirken. URUSHIBARA und TAKEBAYASHI führen das auf die große magnetische Susceptibilität dieser Elemente zurück und behaupten zugleich, daß

¹ KHARASCH, HINCKLEY: J. Amer. chem. Soc. 56, 1243 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 578.

² Für alle diese Beobachtungen wird von MICHAEL eine recht anschauliche Erklärung gegeben; siehe am Schluß des Abschnitts.

³ KHARASCH, HANNUM: J. Amer. chem. Soc. 56, 1782 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 2819. — KHARASCH, KLEIGER, MAYO: J. org. Chemistry 4, 428 (1939); Chem. Zbl. 1940 II, 471. — KHARASCH, NORTON, MAYO: J. Amer. chem. Soc. 62, 81 (1940); Chem. Zbl. 1940 II, 473.

⁴ SHERILL, MAYER, WALTER: J. Amer. chem. Soc. 56, 926, 1645 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 38, 2205.

⁵ WHITEMORE, HOMEYER: J. Amer. chem. Soc. 55, 4555 (1933); Chem. Zbl. 1934 I, 527.

⁶ KHARASCH, NAB: J. Amer. chem. Soc. 56, 1425 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 1909.

⁷ KHARASCH, POTTS [J. Amer. chem. Soc. 58, 57 (1936); Chem. Zbl. 1936 II, 450] bestreiten allerdings den Einfluß des Lösungsmittels; dieses soll nur eine Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, nicht auf die Lenkung der Addition, so daß also das Lösungsmittel nur scheinbar lenkend wirkt, indem es entweder die normale oder anormale Addition begünstigt. — Siehe dagegen die Arbeiten URUSHIBARAS: l. c.; ferner MICHAEL, WEINER: J. org. Chemistry 4, 531 (1939); Chem. Zbl. 1940 I, 2623. — J. C. SMITH: Chem. and Ind. 56, 833 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 3028.

⁸ LINSTAD, RYDON: Nature [London] 132, 643 (1933); Chem. Zbl. 139 I, 1472. — KHARASCH: J. org. Chemistry 2, 289 (1937); Chem. Zbl. 1934 II, 2819.

⁹ ASHTON, SMITH: J. chem. Soc. [London] 1934, 435; Chem. Zbl. 1934 II, 927.

¹⁰ SMITH: Chem. and Ind. 15, 833 (1937); Nature [London] 132, 447 (1933); Chem. Zbl. 1934 I, 1471.

nicht Peroxyde, sondern nur der molekulare Sauerstoff, der durch Spaltung daraus entsteht, wirksam sei¹. Für letztere Annahme fehlen aber noch die Beweise. Bezüglich der Wirkung von Fe⁺⁺⁺-Salzen meint KHARASCH, daß diese die normale Additionsreaktion beschleunigen, ohne sie zu lenken. Sie wirken in derselben Richtung wie Antioxydanzen, die die anormale hindern².

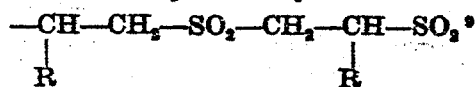
Auch die Addition von HBr an Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen wird durch Peroxyde eindeutig beeinflusst. In Abwesenheit von Sauerstoff entsteht aus Butadien bis zu 90% 2-Brom-2-buten (1,2-Addition), sonst in derselben Ausbeute 1-Brom-2-buten CH₂Br—CH=CH—CH₃³. Letzteres scheint allerdings durch Umlagerung aus CH₃—CHBr—CH=CH₂ durch HBr unter dem Einfluß von Peroxyd zu entstehen⁴.

An zahlreichen anderen Olefinen wurden Studien über den Peroxydeffekt gemacht, und fast immer zeigte sich anormale Addition, abgesehen von ganz bestimmten Ausnahmen⁵.

II. Mitwirkung von Peroxyden bei verschiedenen Additionsreaktionen.

Die reaktionsbeeinflussende Wirkung der Peroxyde erstreckt sich auch auf andere Addenden als HBr. Bekanntlich reagiert Br₂ mit gewissen Kohlenwasserstoffen, z. B. Fuenanthren, im Dunkeln sehr langsam oder gar nicht. Bei Lichtzutritt erfolgt, besonders bei Gegenwart geringer Mengen von Sauerstoff, rasch Addition, die bei völligem Fehlen von O₂ unterbleibt. Durch Peroxyde, z. B. Benzoylperoxyd, kann die Addition im Dunkeln eingeleitet werden⁶. Peroxyde beschleunigen je nach ihrer Aktivität die Dunkelreaktion. Dies alles deutet darauf hin, daß Peroxyde häufig bei der Br₂-Addition als Beschleuniger mitwirken können. Es sind aber auch viele Fälle bekannt, wo sie die Addition hindern.

Auch die Addition von Thioglykolsäure an Styrol und Isobutylen wird durch Peroxyde katalysiert⁷. Hydrochinon verhindert die Addition. Desgleichen wird auch die Addition von Bisulfit an Olefine durch Peroxyde beschleunigt und durch Hydrochinon verhindert⁸. Schließlich sei auch noch erwähnt, daß Olefine mit SO₂ unter dem Einfluß von Peroxyden Polysulfone bilden können.



¹ Bull. chem. Soc. Japan 11, 692, 754, 798 (1936); 12, 51, 138, 173 (1937); Chem. Zbl. 1936 I, 3453, 3454, 3455; Bull. chem. Soc. Japan. 12, 507 (1937); Chem. Zbl. 1939 I, 3145.

² KHARASCH, KLEIGER, MAYO: J. org. Chemistry 4, 428 (1939); Chem. Zbl. 1940 II, 473.

³ KHARASCH, MARGOLIS, MAYO: J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55, 663 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 1123.

⁴ KHARASCH, MARGOLIS, MAYO: J. org. Chemistry 1, 393 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 4921. — YOUNG, WINSTEIN: Chem. Zbl. 1936 I, 1848.

⁵ Zum Beispiel WALLING, KHARASCH, MAYO: J. Amer. chem. Soc. 61, 2693 (1939); Chem. Zbl. 1940 II, 472; J. Amer. chem. Soc. 61, 1711 (1939); Chem. Zbl. 1939 II, 3047. — KHARASCH, NORTON, MAYO: J. org. Chemistry 8, 48 (1933); Chem. Zbl. 1939 I, 4451. — KHARASCH, MANSFIELD, MAYO: Chem. Zbl. 1938 II, 3227. — URUSHI-BARA, SIMAMURA: Ebenda 1939 I, 3145.

⁶ KHARASCH, WHITE, MAYO: J. org. Chemistry 2, 574 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 3145. — PRICE: J. Amer. chem. Soc. 58, 1834, 2101 (1936); 60, 2837 (1938).

⁷ KHARASCH, READ, MAYO: Chem. and Ind. 57, 152 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 619.

⁸ KHARASCH, MAY, MAYO: Chem. and Ind. 57, 774 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 619, 4450.

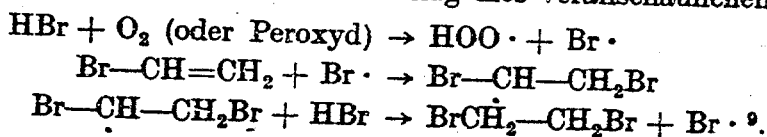
⁹ MARVEL, SHARKEY: J. Amer. chem. Soc. 61, 1603 (1939); Chem. Zbl. 1939 II, 3687.

Diese Reaktion erinnert an die Bildung der Polyäthylenperoxyde aus z. B. asymmetrischem Diphenyläthylen und O_2 ¹. Vinylchlorid und Vinylbromid geben nur unter dem Einfluß der hochaktiven Benzopersäure Sulfone unbekannter Konstitution².

III. Theoretische Deutung des Peroxydeffekts.

Bei einem Vorgang, bei dem Spuren von Katalysatoren unter Auslösung von Kettenreaktionen wirksam sind, ist es verständlich, daß die Ergebnisse häufig widersprechend und nicht immer reproduzierbar sind, und daß manche ältere Beobachtung in neueren Untersuchungen ihre Bestätigung nicht findet. Es haben sich folgende Regelmäßigkeiten ergeben³: Die anormale Addition erfolgt im allgemeinen bei allen Äthylenverbindungen, nicht jedoch, wenn durch symmetrische Substitution nur eine sehr geringe Polarität der Doppelbindung erreicht ist⁴, also z. B. bei Verbindungen des Typs $CH_3 \cdot CH=CH \cdot R$ ⁵, bei denen die Doppelbindung nicht endständig ist. Die anormale Addition tritt auch nicht ein, wenn Konjugation mit $C=O$ -Gruppen oder Carboxylgruppen besteht⁶. Schließlich kann die anormale Addition auch durch eine sehr rasch verlaufende normale kaschiert sein.

Bei der Lenkung von Additionsreaktionen durch Sauerstoff und Peroxyde liegt ein Kettenmechanismus vor; denn ein Molekül Sauerstoff vermag beispielsweise die anormale Addition von 3000 HBr-Molekülen an Allylbromid einzuleiten. Die Annahme einer Kettenreaktion erklärt auch die große Geschwindigkeit der anormalen Reaktion auch bei niedrigen Konzentrationen sowie die Tatsache der Hemmung durch Spuren von Antioxydanzien⁷. Es ist ziemlich sichergestellt, daß bei dieser Kettenreaktion Bromatome auftreten, die durch Peroxyde oder Sauerstoff entstehen. Nach KHARASCH soll das Bromatom das Kohlenstoffatom angreifen, das die höhere Elektronendichte besitzt⁸. Bei Vinylbromid würde dadurch ein Dibromäthylradikal entstehen, welches mit HBr unter Abspaltung eines Br-Atoms zum „anormalen“ Additionsprodukt Äthylenbromid reagiert. Folgendes Formelbild mag dies veranschaulichen:



Die Beobachtung, daß die abnormale Addition auch mit reduzierenden Substanzen wie Eisen und Nickel hervorgerufen werden kann, wird besonders gegen die Bromatomtheorie ins Feld geführt.

¹ STAUDINGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1075 (1925).

² MARVEL, GLAVIS: J. Amer. chem. Soc. 60, 2622 (1938); Chem. Zbl. 1939 II, 370.

³ WALLING, KHARASCH, MAYO: J. Amer. chem. Soc. 61, 1711 (1939); Chem. Zbl. 1939 II, 3047.

⁴ WALLING, KHARASCH, MAYO: J. Amer. chem. Soc. 61, 1559, 2693 (1939); Chem. Zbl. 1939 II, 2041; 1940 II, 472.

⁵ HARRIS, SMITH: J. chem. Soc. [London] 1935, 1108; Chem. Zbl. 1936 I, 44. — ABRAHAM, MOWAT, SMITH: J. chem. Soc. [London] 1937, 948; Chem. Zbl. 1937 II, 2339.

— GRIMSHAW, GUY, SMITH: J. chem. Soc. [London] 1940, 68; Chem. Zbl. 1940 II, 1273.

⁶ KHARASCH, WALLING, MAYO: J. Amer. chem. Soc. 61, 2693 (1939); Chem. Zbl. 1940 II, 472.

⁷ URUSHIBARA, TAKEBAYASHI: Bull. chem. Soc. Japan 12, 173 (1937).

⁸ KHARASCH, ENGELMANN, MAYO: J. org. Chemistry 2, 288 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 2701.

⁹ Zur Frage der Bromatomtheorie siehe auch URUSHIBARA, SIMAMURA: Bull. chem. Soc. Japan 14, 323 (1939); Chem. Zbl. 1940 II, 1851. — MICHAEL: J. org. Chemistry 4, 519 (1939); Chem. Zbl. 1940 I, 2623. — BOCKEMÜLLER, PFEUFFER: Liebigs Ann. Chem. 587, 178 (1939).

Auch andere Theorien, die von der Annahme ausgehen, daß der Sauerstoff sich labil bevorzugt an ein C-Atom der Doppelbindung anlagert, sind entwickelt worden¹, aufbauend auf der Beobachtung, daß Olefine O₂ in loser Additionsverbindung aufnehmen können².

Eine anschauliche Erklärung für die Umkehr der Additionsreaktion gibt MICHAEL³. Sie soll hier kurz wiedergegeben werden.

Die Energieabnahme, die bei der Addition eintritt, ist bei den verschiedenen Isomeren verschieden. Normalerweise bildet sich in der Hauptsache das Isomere, das den größten Energieabfall bedingt. Ist nun die Differenz der Energieabnahmen, die bei der Bildung der isomeren Anlagerungsprodukte auftreten, nicht groß, so vermögen geringe Mengen eines Katalysators die Affinitätsverhältnisse der doppelt gebundenen C-Atome so zu beeinflussen, daß das Isomere bevorzugt entsteht, welches normalerweise zum geringeren Energieabfall führen würde („anormale Addition“). Dies wird durch Bildung einer Doppelverbindung zwischen Sauerstoff und Olefin erreicht („Polymolekül“), wobei sich O₂ an das mittlere, relativ positive ungesättigte C-Atom anlagert, das dadurch relativ negativ wird⁴. Dadurch werden die Affinitäten der C-Atome zum Br- und H-Atom des HBr umgekehrt. Ist die Differenz groß, so genügt Sauerstoff nicht mehr, und es sind oft erhebliche Mengen von Peroxyden notwendig, um die anormale Addition herbeizuführen. Bei sehr großer Differenz tritt sie überhaupt nicht ein. Letzterer Fall liegt bei der Crotonsäure und Acrylsäure vor, die nicht etwa wegen Fehlens der endständigen Doppelbindung, sondern infolge Nachbarschaft der Carboxylgruppe und des damit bedingten großen Unterschiedes im elektrischen Charakter der α- und β-C-Atome dem Peroxydeffekt nicht unterliegen. So ist es auch zu erklären, daß 1-Buten leicht anormal reagiert, Isobutylen dagegen schwer; denn der Unterschied im Energiegefälle bei der Bildung von 2-Brombutan und 1-Brombutan ist klein, dagegen zwischen 1-Bromisobutan und 2-Bromisobutan (tertiär gebundenes Br-Atom) ist er groß. Daher genügt bei 1-Buten Sauerstoff, bei Isobutylen ist ein Peroxyd wie Ascaridol nötig. Aus denselben Gründen ist auch beim Styrol der Peroxydeinfluß nicht deutlich ausgeprägt⁵. Viele andere Beobachtungen finden durch die Theorie zwanglos ihre Erklärung, so z. B. die Addition von HBr an Vinylacetylen und an die als Zwischenstufen auftretenden Vinylbromide⁶ und die sehr verwickelten Vorgänge bei der Addition von unterchloriger Säure, die gleichsam auf die eigene Addition ihren „Peroxydeffekt“ ausübt⁷.

Der Einfluß des Lösungsmittels wird so erklärt, daß Doppelmoleküle von Lösungsmittel und HBr entstehen, die sich je nach ihrem Ladungscharakter an das gegenüber dem Doppelmolekül positivere oder negativere C-Atom anlagern.

Hier ist auf eine bemerkenswerte Tatsache hinzuweisen: Wie bei der Polymerisation vermag der molekulare Sauerstoff auch bei den Additionsreaktionen als Aktivator eine Kettenreaktion einzuleiten. In vielen Fällen aber — und das gilt besonders für die Addition der Halogene Br₂ und Cl₂ — wirkt er ketten-

¹ WINSTEIN, LUCAS: J. Amer. chem. Soc. 60, 843 (1938). — CONN, KISTIAKOWSKY, SMITH: Ebenda 60, 2770 (1938). — Die Anschauung von WINSTEIN und LUCAS wird von KHARASCH und auch von MICHAEL (l. c.) nicht geteilt.

² KEFFLER, McLEAN: J. Soc. chem. Ind. 54, 362 (1935).

³ J. org. Chemistry 4, 519 (1939).

⁴ Siehe dazu auch CONN, KISTIAKOWSKY, SMITH: l. c.

⁵ Über den dirigierenden Einfluß der Substituenten am Benzolring siehe J. C. SMITH: Chem. and Ind. 57, 461 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 4205; daselbst auch Übersicht über die Ursachen der Additionslenkung.

⁶ KHARASCH, McNAB, McNAB: J. Amer. chem. Soc. 57, 2463 (1935).

⁷ MICHAEL: l. c.

abbrechend und damit reaktionshindernd, offenbar indem er die kettenträgenden C-Radikale abfängt. Dieser anscheinende Widerspruch ist noch nicht geklärt. Vielleicht ist es doch so, daß nur dann eine positive Katalyse mit O_2 eintritt, wenn eine Peroxydbildung (eventuell aus O_2 und Olefin) vorausgeht, so daß also nur der peroxydisch gebundene oder aus einem Peroxyd durch Zersetzung entstandene Sauerstoff zur Bildung von C-Radikalen und damit zum Start der Reaktion Veranlassung geben kann. Der molekulare Sauerstoff dagegen würde dann nur als Kettenabbrecher wirken. Damit wäre auch eine Übereinstimmung mit dem Verhalten von Peroxyden und Sauerstoff bei den Polymerisationsvorgängen hergestellt.

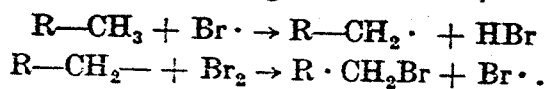
F. Beeinflussung von Substitutionsreaktionen durch Peroxyde.

Peroxyde vermögen auch die Substitution von aromatisch und aliphatisch gebundenen Wasserstoffatomen zu beeinflussen. So wird z. B. die Seitenkettenbromierung beim Toluol durch Peroxyde begünstigt¹. Auch die Chlorierung des Toluols mittels SO_2Cl_2 wird durch Peroxyde begünstigt sowie die Chlorierung anderer gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe und Halogenalkyle². Bei den Aliphaten werden dabei sekundäre Wasserstoffatome leichter ersetzt als primäre, und ein zweites Cl-Atom wandert vom ersten möglichst weit weg. Auch Bromierungen aromatischer Kerne können durch Peroxyde erleichtert werden³. Die Seitenkettenhalogenierung soll durch Peroxyde besser und eindeutiger begünstigt werden als durch andere bekannte Faktoren wie Licht und Wärme⁴.

Ferner sei noch die Bromierung von Cyclopropan unter Ringsprengung erwähnt⁵. Die Reaktion mit Br_2 wird durch Sauerstoff oder Peroxyde mit Licht kombiniert stark beschleunigt, bei der Reaktion mit HBr wirken Sauerstoff und Peroxyde allein beschleunigend.

Schließlich werden auch Carbonsäuren und Säurechloride, mit denen SO_2Cl_2 sonst nicht leicht reagiert, unter dem Einfluß von Peroxyden glatt chloriert, ausgenommen Essigsäure und Acetylchlorid⁶. Das α -Kohlenstoffatom ist offenbar durch die benachbarte Carboxylgruppe inaktiviert.

Bei all diesen Reaktionen wird die Wirkung der Peroxyde darauf beruhen, daß unter ihrem Einfluß Halogenatome gebildet werden, die eine Kettenreaktion in Gang bringen:



Damit wirken die Peroxyde ähnlich wie Licht.

Auch bei der KOLBESCHEN Synthese zur Herstellung von Oxycarbonsäuren sollen Peroxyde eine Rolle spielen⁷.

¹ ANDRICH, LE BLANC: Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 15, 148 (1916). — HANNON, KENNER: J. chem. Soc. [London] 1934, 138.

² KHARASCH, BROWN: J. Amer. chem. Soc. 61, 2142 (1939); Chem. Zbl. 1939 II, 3047.

³ KHARASCH, MARGOLIS, WHITE, MAYO: J. Amer. chem. Soc. 59, 1405 (1937); Chem. Zbl. 1937 II, 1982. — KHARASCH, WHITE, MAYO: J. org. Chemistry 2, 574 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 3145.

⁴ KHARASCH, MARGOLIS, WHITE, MAYO: J. Amer. chem. Soc. 59, 1405 (1937); Chem. Zbl. 1937 II, 1982.

⁵ KHARASCH, FINEMANN, MAYO: J. Amer. chem. Soc. 61, 2139 (1939); Chem. Zbl. 1939 II, 3047.

⁶ KHARASCH, BROWN: J. Amer. chem. Soc. 62, 925 (1940); Chem. Zbl. 1940 II, 329.

⁷ FICHTER, ZUMBRUNN: Helv. Chim. Acta 10, 869 (1927); Chem. Zbl. 1928 I, 1755. — HALLIE: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 57, 152 (1938); Chem. Zbl. 1938 I, 3438.

G. Peroxyde als Beschleuniger bei verschiedenen Umlagerungen.

Die Umlagerung von α -Bromacetessigester in den γ -Bromacetessigester, die im Vakuum und im Dunkeln langsam verläuft, erfährt eine Beschleunigung durch Sauerstoff und Peroxyde¹. Dasselbe gilt auch für die Disproportionierung von Aldehyden (CANNIZZAROSCHE Reaktion), die durch Peroxyde auch im Dunkeln sehr beschleunigt wird². Dabei könnten Aldehydperoxyde wirksam sein. Danach müßte die CANNIZZAROSCHE Reaktion ebenfalls einem Kettenmechanismus unterliegen, was übrigens schon von HABER und WILLSTÄTTER vermutet wurde³, die annahmen, daß sie durch Schwermetallionen katalysiert wird. Bei Abwesenheit von Sauerstoff und Peroxyden findet auch in Gegenwart von Fe^{+++} keine Disproportionierung statt⁴.

Schließlich können auch Umlagerungen ungesättigter Verbindungen durch Peroxyde eingeleitet werden, wie die Isomerisation von Isostilben zu Stilben⁵ und die Umlagerung von allo-Zimtsäuremethylester zu Zimtsäuremethylester durch HBr und Sauerstoff⁶. Die Umlagerung kann unter diesen Bedingungen durch Antioxydanzien verhindert werden.

H. Sauerstoff und Peroxyde als Inhibitoren bei Additions- und Substitutionsreaktionen.

Die Substitution und Addition durch Halogene verläuft zumeist als eine Kettenreaktion⁷. Sauerstoff vermag hier als Kettenabbrecher zu wirken. Bei dieser Kettenabbruchreaktion treten Peroxyde auf, die erstmalig bei der Einwirkung von Chlor auf Chloroform in Gegenwart von Sauerstoff nachgewiesen wurden⁸. Aber auch bei Additionen, z. B. der von Cl_2 an Trichloräthylen und Tetrachloräthylen im Licht, die beim Tetrachloräthylen in Lösung wie im Gaszustand zur Bildung erheblicher Anteile von Trichloracetylchlorid führt⁹, können Peroxyde als Zwischenstufen angenommen werden⁷.

Beim Trichloräthylen ist es lange bekannt, daß es an der Luft „säuert“¹⁰. Dabei bildet sich auch Dichloracetylchlorid neben HCl. Im Licht mit Chlor und Sauerstoff in der Gasphase erleidet es glatt eine induzierte Oxydation zu Dichloracetylchlorid¹¹. Solche durch belichtetes Chlor sensibilisierte Oxydationen treten bei vielen Verbindungen auf⁷. Die photochemisch durch Chlor sensibili-

¹ KHARASCH, STERNFELD, MAYO: J. Amer. chem. Soc. 59, 1655 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 2701.

² KHARASCH, FOY: J. Amer. chem. Soc. 57, 1510 (1935); Chem. Zbl. 1936 I, 40. — URUSHIBARA, TAKEBAYASHI: Bull. chem. Soc. Japan 12, 328 (1937). — URUSHIBARA: Ebenda 12, 328 (1937); Chem. Zbl. 1938 II, 1754.

³ Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2844 (1931).

⁴ KHARASCH, FOY: l. c.

⁵ KHARASCH, MANSFIELD, MAYO: J. Amer. chem. Soc. 59, 1155 (1937). — URUSHIBARA, SIMAMURA: Bull. chem. Soc. Japan 12, 507 (1937); 13, 566 (1938).

⁶ SIMAMURA: Bull. chem. Soc. Japan 14, 294 (1939).

⁷ Zusammenfassung SCHUMACHER: Angew. Chem. 49, 613 (1936); dortselbst weitere Literatur; ferner daselbst 58, 50 (1940).

⁸ CHAPMAN: J. Amer. chem. Soc. 56, 818 (1934); 57, 419 (1935). — Siehe dazu auch SCHUMACHER, WOLFF: Z. physik. Chem., Abt. B 26, 453 (1934).

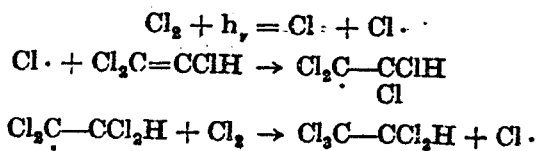
⁹ DICKINSON, LIEBENACKER: J. Amer. chem. Soc. 54, 3852, 4648 (1932). — DICKINSON, CARRICO: Ebenda 56, 1473 (1934).

¹⁰ ERDMANN: J. prakt. Chem. 85, 78.

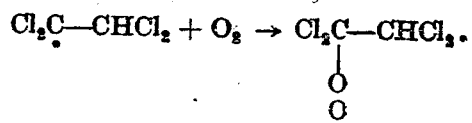
¹¹ SCHUMACHER: Z. physik. Chem., Abt. B 37, 365 (1937). — Siehe auch E. P. 523555, J.C.J.

sierten Oxydationen verlaufen über Peroxyde als Zwischenstufen. Ohne Licht wird übrigens aus Trichloräthylen Trichloräthylenoxyd und Dichloracetylchlorid erhalten¹.

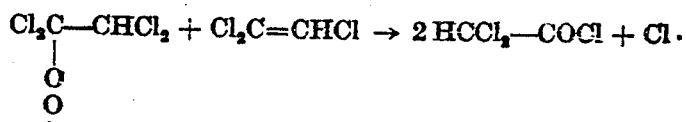
SCHUMACHER und Mitarbeiter konnten in sehr genauen Untersuchungen zeigen, daß Substitution und Addition von Halogen im Licht durch geringe Spuren von Sauerstoff völlig inhibiert wird, z. B. die Addition von Cl₂ an Trichloräthylen. Die photochemische Addition von Halogen ist eine Kettenreaktion, bei der durch Einwirkung von Chloratomen auf das Olefin C-Radikale entstehen und die sich über Chloratome fortpflanzt, z. B.



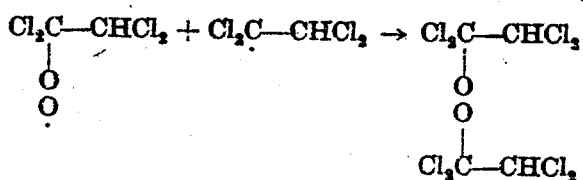
Ist nun Sauerstoff zugegen, so reagiert die radikalartige Zwischenstufe mit diesem unter Bildung eines Peroxyds, und die Reaktionskette kommt zum Abbruch²:



Das Peroxyd könnte unter Abspaltung von ClO in Dichloracetylchlorid übergehen oder mit einem Molekül Trichloräthylen reagieren:



Bei Abspaltung von ClO sowohl als auch von Cl würde bei Gegenwart von O₂ eine neue Kettenreaktion in Gang gesetzt werden. Die Additionsreihe geht dann in eine „Oxydationskette“ über. Zum Kettenabbruch kommt es aber, wenn beispielsweise ein peroxydisches Radikal ein C-Radikal anlagert:



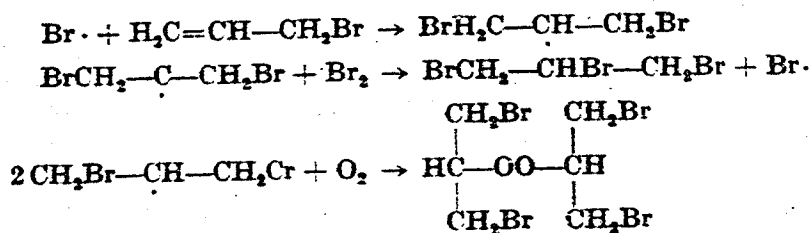
Die entstehenden Peroxyde sind aber bei oben beschriebener Reaktion nicht identifiziert worden. Dagegen gelang es BOCKEMÜLLER und PFEUFFER³ bei der Br₂-Addition an Allylbromid in Gegenwart von Sauerstoff ein entsprechendes Peroxyd zu fassen. Hier wurde die Bromaddition durch O₂ nicht verhindert, aber die beiden Reaktionen Br₂- und O₂-Aufnahme traten in Konkurrenz miteinander. Die O₂-Aufnahme ist an die Bromierung gekoppelt. Sie trat nur ein, wenn die Br₂-Addition begonnen hatte, ein Beweis dafür, daß erst im Laufe des Bromierungsprozesses sauerstoffempfindliche C-Radikale gebildet sein mußten, ehe die Peroxydbildung beginnen konnte. Hierbei war eine starke Abhängigkeit

¹ F. P. 706320, Consortium f. elektrochem. Ind.

² Auch die Bromaddition an Cyclopentadien und Dicyclopentadien wird in ähnlicher Weise durch Peroxyde gestört, G. E. SCHULTZE: J. Amer. chem. Soc. 56, 1552 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 2067.

³ Liebigs Ann. Chem. 537, 178 (1939).

der O₂-Aufnahme vom Lösungsmittel auffällig. Die Bromierungsreaktion und das Abfangen des Radikals durch O₂ ist folgendermaßen zu veranschaulichen:



Zwar ist nicht anzunehmen, daß dieses Reaktionsschema allgemein gültig ist, es bildet aber ein schönes Modell für viele Fälle.

Auch Substitutionen können, wie erwähnt, durch Sauerstoff und Peroxyde gehemmt werden. Spuren von Benzopersäure hindern z. B. die Br₂-Substitution beim Aceton und Acetessigester¹. Die Hemmung kann auf der Beseitigung der für die Reaktion notwendigen geringen Mengen von HBr durch Oxydation beruhen, oder auch hier kommt eine Kettenreaktion zum Abreißen, bei der neben Br-Atomen freie C-Radikale als Kettenträger auftreten. Ganz anders ist der Verlauf bei der Chlorierung von Olefinen, z. B. Dichloräthylen mit SO₂Cl₂. Die Reaktion, die sonst einer langen Induktionsperiode unterliegt, kommt durch Peroxyde und Sauerstoff sofort energisch in Gang. Auch hier liegt ein Kettenmechanismus vor².

Es besteht wohl kein Zweifel darüber, daß die zugleich aktivierenden und inhibierenden Wirkungen des Sauerstoffs und der Peroxyde bei Polymerisationen, Additions- und Substitutionsreaktionen in einer noch nicht geklärten nahen Beziehung zueinander stehen. Der zukünftigen Forschung wird es sicher noch weiterhin gelingen, diese gemeinsamen Grundlagen aufzufinden und diesen Vorgängen eine einheitliche theoretische Deutung zu geben.

J. Oxydationsschutzstoffe, Polymerisationsverhinderer und Inhibitoren³.

Aus der Tatsache, daß Verbindungen derselben Körperklasse sowohl die Oxydation als auch Verharzung und Polymerisation hintanhaltend, sowie auch den Peroxydeffekt bei Additions- und Substitutionsreaktionen hindern, also Vorgänge inhibieren, die alle, wie gezeigt, als Folgereaktionen der Peroxydeinwirkung zu betrachten sind, geht die Ähnlichkeit des Mechanismus der Schutzwirkung hervor. Die Einwirkung dieser Inhibitoren kann bei so verschiedenen Reaktionen nur auf einen Reaktionspartner erfolgen, der ihnen allen gemeinsam ist, vielleicht auf den peroxydischen Aktivator. Rückschauend kann aus dem bisher vorliegenden Versuchsmaterial geschlossen werden, daß weniger die organischen Peroxyde selbst als vielmehr ihre angeregten aktiven, wahrscheinlich radikalartigen Formen die so hochwirksamen Reaktionsbeschleuniger darstellen. Nur eine kleine Anzahl der vorhandenen Peroxydmoleküle kann sich bei Verwendung synthetischer Peroxyde jeweils in diesem angeregten Zustand befinden. Soweit sich die aktiven Peroxydmoleküle im Reaktionsgemisch selbst

¹ PUMMERER, RICHTERHAIN: Liebigs Ann. Chem. 529, 33 (1937).

² KHARASCH, BROWN: J. Amer. chem. Soc. 61, 3432 (1939); Chem. Zbl. 1940II, 328.

³ Siehe MOUREU, DUBRAISSE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 174, 285 (1922). — BÄCKSTRÖM: J. Amer. chem. Soc. 49, 1460 (1927). — Literaturzusammenstellung bei WITKA: Chemiker-Ztg. 1937, 386. — Siehe auch TÄUFEL: Angew. Chem. 55, 273 (1942).

durch Sauerstoffeinwirkung auf aktivierte organische Stoffe bilden, kann ihre Zahl zunächst auch nur sehr klein sein, wenn nicht extreme Bedingungen, z. B. sehr hohe Temperaturen, zu verstärkter Bildung von aktivierten organischen Molekülen führen. Denn ihre Entstehung ist wieder von der Zahl der aktivierten Moleküle der Kohlenstoffverbindung abhängig. Dasselbe gilt nicht nur für die Oxydation, sondern auch für die Polymerisation. Es genügt also, daß die Aktivierungsenergie dieser wenigen aktiven Zentren abgeführt wird, um das Einsetzen einer Reaktion zu verhindern. Hierzu sind geringe Spuren von Inhibitoren völlig ausreichend. Es wurde einleitend festgestellt, daß wahrscheinlich fast die meisten Autoxydationen und Polymerisationen Kettenreaktionen sind. Das im großen und ganzen einheitliche Verhalten schon geringer Mengen von Inhibitoren bildet geradezu einen Beweis für den Kettenmechanismus dieser durch Peroxyde beschleunigten Reaktionen. Selbstverständlich sind für verschiedene Reaktionspartner auch nur bestimmte Inhibitoren optimal wirksam. Nicht jede Verbindung vom Inhibitortyp, die bekanntlich den verschiedensten Körperklassen entstammen, ist in der Lage, jede peroxydisch angeregte Reaktion zu inaktivieren. Mit Rücksicht auf den verschiedenen Energieinhalt der Aktivatoren muß auch eine Abstimmung der Inhibitoren erfolgen. Aus dem Eingriff der Inhibitoren in Start und Fortführung von Kettenreaktionen ist es erklärlich, wenn sie gar nicht oder nur langsam verbraucht werden, da sie nicht den gesamten, der Reaktion zugeführten Luftsauerstoff abfangen und nicht, wie früher fälschlich angenommen wurde, als „Oxydationspuffer“ wirken. Die auch in einzelnen Fällen zutreffende Möglichkeit, daß die Inhibitorenwirksamkeit auf der Inaktivierung (etwa durch Vergiftung) positiver Katalysatoren, z. B. Fe^{2+} -Ionen, beruht, soll hier nicht näher erörtert werden.

Da die meisten Inhibitoren reversibel oxydierbare und reduzierbare Verbindungen sind, beruht nach BAUB¹ ihre hemmende Wirkung auf dem Wechsel zwischen Oxydations- und Reduktionsprozeß in einem geschlossenen Reaktionszirkel, so daß also keine chemische Veränderung des Inhibitors eintritt. Dadurch wird dem Reaktionsträger sein Energieüberschuß entzogen und in Wärme umgewandelt. Es sind also Redoxreaktionen beteiligt, deren Geschwindigkeit für die Stärke der Hemmung maßgebend sein mußte. Eine einfache Beziehung zwischen Hemmungskonstante und Redoxpotential ist deshalb zu erwarten. WEBER konnte an der Fluoreszenzauslöschung, der Hemmung des photochemischen Ausbleichens von Küpenfarbstoffen und der Desaktivierung der aktiven Form der Oxalsäure zeigen, daß diese lineare Beziehung tatsächlich besteht, wenn gewisse Voraussetzungen erzielt sind². WIELAND und ZILG³ wiesen übrigens nach, daß der aktivierte Zustand der Oxalsäure durch Aufnahme von Anregungsenergie aus einem Oxydationsvorgang herbeigeführt ist. Die Beziehung der Hemmung zum Redoxpotential besteht aber nur zwischen Inhibitoren, die chemisch sehr ähnlich sind, aber verschiedene Redoxpotentiale besitzen, also dynamischen Homologen im Sinne von O. DIMROTH⁴. Außerdem muß ein genügend großer Unterschied zwischen den Redoxpotentialen des Reaktionsträgers und des Inhibitors bestehen. So ist nach WEBER das unterschiedliche Verhalten des Cysteins bei der Autoxydation⁵ und als Inhibitor⁶ auf die verschiedene Wasserstoffionenkonzentration zurückzuführen, bei der gearbeitet wurde, welche erklärlicherweise das Potential des Cysteins zusätzlich beeinflusst.

¹ BAUB: *Helv. chim. Acta* 12, 793 (1929); *Z. physik. Chem., Abt. B* 16, 465 (1932).

² *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 42, 633 (1937).

³ Liebigs *Ann. Chem.* 580, 257 (1937). ⁴ *Angew. Chem.* 46, 571 (1933).

⁵ BAUB, PREIS: *Z. physik. Chem., Abt. B* 32, 65 (1936).

⁶ SCHÖBERL: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 64, 546 (1931).

Bei diesen Betrachtungen ist vorausgesetzt, daß es sich einmal um oxydationsreduktionsfähige Inhibitoren handelt, und daß sie nicht chemisch verändert werden. Es kommen aber doch auch Stoffe aus anderen Körperklassen in Frage¹, und ferner werden die Stoffe in vielen Fällen, besonders wenn Oxydationen verhindert werden sollen, allmählich verbraucht.

Ein Verbrauch des Inhibitors tritt bei der von WITTIG untersuchten Autoxydation von Aldehyden in Gegenwart von Olefinen ein. Die Aldehydoxydation wird durch Polyene verzögert², wobei die Wirkung mit der Zahl der Doppelbindungen bis zu einem Maximum steigt, um dann wieder zu fallen, weil dann der Kohlenwasserstoff selbst in steigendem Maße O₂ aufnimmt. Der Kohlenwasserstoff verwandelt sich bei höherer Konzentration aus einem Inhibitor in einen „Autoxydator“. Die Versuche, mit Benzaldehyd und Dibiphenyläthylenen ergaben, daß die Hemmung der Aldehydoxydation in dem Maße abnimmt, wie der Inhibitor verbraucht wird³. Der Vorgang beruht nicht auf der Übertragung von Sauerstoff durch Benzopersäure, da diese ebensowenig wie O₂ selbst den Kohlenwasserstoff angreift. Durch Hydrochinon tritt Hemmung auf, das aber dabei zu Chinhydron oxydiert wird. Bei Oxydationsversuchen an tierischen Fetten unter Zusatz von künstlichen Inhibitoren phenolischer Natur ergab sich, daß zwar zunächst die Schutzwirkung noch andauert, wenn auch schon viel mehr Sauerstoff aufgenommen ist, als der Inhibitor zu seiner Oxydation verbrauchen würde, schließlich aber doch vollständige Oxydation des Inhibitors eintritt⁴.

Wir müssen also mit mindestens zwei Wirkungsmechanismen bei den Inhibitoren rechnen, die sich natürlich überlagern können und die nie frei von Nebenreaktionen verlaufen:

1. Mit der Ableitung der Überschußenergie des Reaktionsträgers ohne chemische Veränderung des Inhibitors, unter Umwandlung dieser Energie in Wärme. Der einfachste Fall dieser Art Inhibitorwirkung ist die von EISENBRAND⁵ untersuchte Fluoreszenzauslöschung.

2. Mit der gleichsam chemischen Abführung der Anregungsenergie der Reaktionsträger durch Übertragung auf den Inhibitor, verbunden mit dessen chemischer Veränderung. Diese Reaktionsweise dürfte besonders dann in Frage kommen, wenn aktivierte Peroxyde als Reaktionsträger vorliegen. Der Inhibitor würde dann den Peroxydsauerstoff übernehmen und selbst in ein Peroxyd oder in eine oxydierte Form übergehen. Dann könnte allerdings jeweils ein Inhibitor-molekül nur das Laufen *einer* Reaktionskette verhindern, um danach unwirksam zu werden.

¹ Siehe z. B. BODENDORF: Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1609 (1933). — GREENBACH, HOLM: Ind. Engng. Chem. 26, 243 (1934).

² WITTIG, KLEIN: Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2087 (1936).

³ WITTIG, LANGE: Liebigs Ann. Chem. 586, 266 (1938).

⁴ RIECHE, MAIER-BODE, noch nicht veröffentlicht.

⁵ EISENBRAND: Z. physik. Chem., Abt. B 22, 145 (1933). — Siehe auch WEBER: l. c.