

Die Katalyse der Autoxydation ungesättigter Verbindungen

Von Prof. Dr. W. KERN*) und Dr. H. WILLERSINN

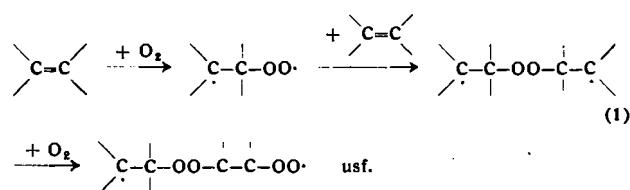
Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

Die spontane Autoxydation von reinem, isoliert-ungesättigtem Linolsäure-methylester ist ein auto-katalytischer Vorgang. Autokatalysator ist das primär entstehende Hydroperoxyd des Linolesters (α -Methylenmechanismus). Dies ergibt sich aus der Untersuchung der Katalyse der Autoxydation mit zahlreichen Peroxyden und mit Azo-diisobutyronitril. Metallverbindungen (Cu^{2+} , Fe^{3+}) beschleunigen die Radikalbildung aus Hydroperoxyden, einschließlich des Linolesterhydroperoxyds; andere Peroxyde werden nicht aktiviert. Mit Redoxsystemen und Metall-Redoxsystemen werden starke katalytische Effekte erzielt. Konjugiert-ungesättigte Fettsäureester zeigen ein anderes Verhalten, da bei ihrer Autoxydation polymere Peroxyde entstehen.

Einleitung

Früher nahm man allgemein¹⁾ an, daß bei der Autoxydation ungesättigter Verbindungen der molekulare²⁾ Sauerstoff sich gemäß der Engler-Bachschen Theorie^{3, 4)} direkt an die Doppelbindungen des Substrates unter Bildung von Äthylenperoxyden oder ähnlichen Produkten anlagere. Heute weiß man, daß Autoxydationsreaktionen — ähnlich radikalischen Polymerisationen — über freie Radikale verlaufende Kettenreaktionen sind. Man hat erkannt⁵⁾, daß dabei die Doppelbindungen nicht immer den Angriffspunkt der Autoxydation darstellen, sondern daß dieser von der Konstitution der ungesättigten Verbindung abhängt.

Bei Verbindungen mit polymerisationsfreudigen, d. h. entsprechend aktivierten oder mit konjuguierten Doppelbindungen greift die Autoxydation tatsächlich an den ungesättigten Zentren an; dabei entstehen polymere Peroxyde, die als echte, alternierend aufgebaute Copolymerate des molekularen Sauerstoffs mit den ungesättigten Verbindungen aufzufassen sind^{6, 10)}. Die Reaktion verläuft nach folgendem Mechanismus:



*) Nach einem Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe "Körperfarben und Anstrichstoffe" in Stuttgart am 14. 4. 1955.

1) W. Fahrion, Chemiker-Ztg. 28, 1196 [1904]; diese Ztschr. 23, 722 [1910]. A. Eibner u. F. Pallauf, Chem. Umschau Gebiete Fette, Öle, Wachse, Harze 32, 81, 97 [1925]. G. W. Ellis, Chem. and Ind. 44 T 401, 463 [1925]; 45 T 193 [1926]. W. Franke u. D. Jerchel, Liebigs Ann. Chem. 533, 45 [1938]. W. Franke u. J. Mönch, ebenda 556, 200 [1944]. J. Markusson, diese Ztschr. 38, 780 [1925]. H. P. Kaufmann, Fette u. Seifen, 49, 102, 321 [1942]. W. Treibs, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1164 [1942].

2) Vgl. dagegen die ältere Ansicht von O. Loew, Z. f. Chem. 6, 66, 609 [1870]. H. Fudakowski, Ber. dtsh. chem. Ges. 6, 106 [1873]. Van't Hoff, Z. physik. Chem. 16, 411 [1895]; Chemiker-Ztg. 20, 807 [1896]. T. Ewan, Z. physik. Chem. 76, 315 [1898] u. a. Autoren.

3) C. Engler u. W. Wild, Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1669 [1897]; C. Engler u. J. Weisberg, ebenda 31, 3046 [1898]; C. Engler, ebenda 33, 1090, 1097 [1900].

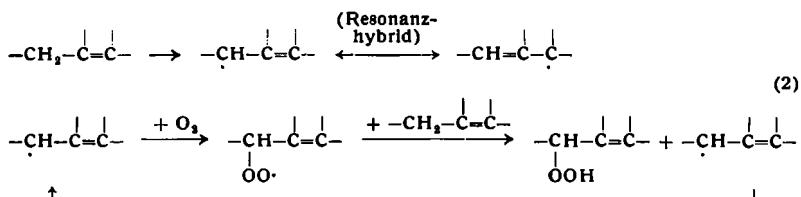
4) A. Bach, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 124, 951 [1897]; Chem. Zbl. 1897, 1196; vgl. Chemiker-Ztg. 21, 398 [1897].

5) A. Rieche, diese Ztschr. 50, 520 [1937]; vgl. auch "Die Bedeutung der Peroxyde f. d. chem. Wissenschaft u. Technik", Stuttg. 1936.

E. H. Farmer, Trans. Faraday Soc. 42, 228 [1946].

6) H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1075 [1925]. F. A. Bovey u. J. M. Kolthoff, J. Amer. chem. Soc. 69, 2143 [1947]. C. E. Barnes, R. M. Elson u. G. D. Jones, ebenda 72, 210 [1950]. K. Bodendorf, Arch. Pharmaz., Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 1933, 1. W. Kern, H. Jockusch u. A. Wolfram, Makromolekulare Chem. 3, 223 [1949]. W. Kern u. J. Stallmann, ebenda 7, 199 [1951]. W. Kern, Fette u. Seifen, 53, 746 [1951]; H. Hock u. F. Depke, Chem. Ber. 84, 349 [1951].

Ungesättigte Verbindungen mit Polymerisationssträgen Doppelbindungen, die in α -Stellung zur Doppelbindung eine Methylen-Gruppe haben, liefern dagegen bei der Autoxydation Hydroperoxyde mit unversehrten Doppelbindungen^{5, 7, 8)}. Die Autoxydation greift also an den aktivierte Methylen-Gruppen an. Dieser Mechanismus wird als α -Methylen-Mechanismus bezeichnet^{8, 9)}:



Bei allen Autoxydationsreaktionen werden somit die autoxydablen Substratmoleküle nicht durch den molekularen Sauerstoff, sondern durch intermediär auftretende Peroxy-Radikale ROO^{\cdot} entweder an den aktiven Doppelbindungen oder an den aktivierte Methylen-Gruppen angegriffen. Der molekulare Sauerstoff wird durch C-Radikale gebunden, die als Folgeprodukte beim Angriff der Peroxy-Radikale entstehen. Nur bei der primären Auslösung der Autoxydationsketten scheint der molekulare Sauerstoff eine andere Rolle zu spielen⁹⁾, die aber noch nicht klar erkannt ist; auf die primäre Auslösung der Autoxydationsketten soll hier nicht näher eingegangen werden.

Die in den Gleichungen 1 und 2 formulierten Reaktionsmechanismen sind nicht grundsätzlich verschieden. Der α -Methylen-Mechanismus unterscheidet sich von dem Bildungsmechanismus der polymeren Peroxyde nur dadurch, daß die Bildung polymerer Peroxyde durch eine ständig auftretende Übertragungsreaktion durch die α -Methylen-Gruppen verhindert wird. Es findet also beim α -Methylen-Mechanismus Kettenübertragung durch die ungesättigte Verbindung statt. Auch bei der radikalischen Polymerisation von ungesättigten Verbindungen, die aktivierte Methylen-Gruppen aufweisen (z. B. Allyl-Verbindungen), wurden Kettenübertragungen durch das Monomere — wenn auch nicht in dem Maße wie beim α -Methylen-Mechanismus der Autoxydation — beobachtet¹⁰⁾. Der α -Methylen-Mechanismus stellt also einen Grenzfall der Copolymerisation einer ungesättigten Verbindung mit molekularem Sauerstoff dar. Er tritt dann auf, wenn durch die Anwesenheit aktiver C—H-Bindungen in den Molekülen des autoxydablen Substrates die Möglichkeit einer Kettenübertragung gegeben ist; es werden hier Parallelen zur Telomerisation sichtbar.

Die Aktivierung von C—H-Bindungen ist nicht nur durch Doppelbindungen, sondern auch durch benachbarte Phenyl-Reste, Keto- oder Äther-Gruppen möglich. Als primäre Autoxydationsprodukte entstehen Hydroperoxyde

7) R. Criegee, Liebigs Ann. Chem. 522, 75 [1936]. R. Criegee, H. Piltz u. H. Flygare, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1799 [1939].

E. H. Farmer u. A. Sundaralingam, J. chem. Soc. [London] 1942, 121. E. H. Farmer u. D. A. Sutton, ebenda 1946, 10. H. Hock u. S. Lang, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 300 [1942].

8) E. H. Farmer, Trans. Faraday Soc. 38, 340 [1942]. E. H. Farmer, G. F. Bloomfield, A. Sundaralingam u. D. A. Sutton, ebenda 38, 348 [1942].

9) E. H. Farmer, Trans. Faraday Soc. 42, 228 [1946].

10) P. D. Bartlett u. R. Altschul, J. Amer. chem. Soc. 67, 812, 816 [1945].

(z. B. Hydroperoxyde von Alkylaromaten¹¹), α -Keto-hydroperoxyde¹²), Ätherperoxyde¹³) usw.).

Die Aktivierung ist dabei als Lockerung der C—H-Bindung aufzufassen und kann durch die geringere Bindungsenergie gegenüber der C—H-Bindung einer aliphatischen CH₃-Gruppe quantitativ erfaßt werden. Ihre Ursache liegt darin, daß das nach dem Enttreiben des „gelockerten“ H-Atoms entstehende C-Radikal als Resonanzhybrid vorliegt. Der Abfall der C—H-Bindungsenergie wird durch die mehr oder weniger große Resonanzenergie bestimmt, die bei der Resonanz (vgl. Gl. 2) der mesomeren Grenzformen des C-Radikals frei wird¹⁴.

Aus dem gleichen Grunde sind H-Atome an tert. C-Atomen – bedingt durch die Hyperkonjugation – als aktiviert zu betrachten; tatsächlich entstehen bei der Autoxydation von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit tert. C-Atomen die zu erwartenden Hydroperoxyde¹⁵). Auch das H-Atom der Aldehyd-Gruppe ist in obigem Sinne als aktiviert anzusehen; es entstehen die entspr. Hydroperoxy-Verbindungen, nämlich die Persäuren¹⁶).

Neben den beschriebenen Autoxydationsmechanismen sind auch Fälle bekannt, bei denen der molekulare Sauerstoff sich als dienophile Komponente nach Art einer Diels-Alder-Reaktion an bestimmte konjugierte Systeme¹⁷) und Aromaten vom Typ des Anthracens¹⁸) unter Bildung von Ringperoxyden anlagert.

Bei vielen Autoxydationsreaktionen zeigt der molekulare Sauerstoff eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Maleinsäureanhydrid. Er kann wie dieses mit ungesättigten Verbindungen copolymerisieren und Dien-Addukte bilden. Der α -Methylen-Mechanismus ist in diesem Sinne der Reaktion des Maleinsäureanhydrides mit aktivierten Methylen-Gruppen, der substituierenden Addition¹⁹), an die Seite zu stellen.

Ferner sei auch auf das Schwefeldioxyd hingewiesen, das in seiner Reaktionsfähigkeit gegenüber organischen Verbindungen ebenfalls eine gewisse Ähnlichkeit mit dem molekularen Sauerstoff aufweist. Es kann Dien-Addukte bilden und mit geeigneten Monomeren copolymerisieren. Dem α -Methylen-Mechanismus entspricht formell die Sulfoxidation²⁰), bzw. die Sulfochlorierung.

Die in vielen trocknenden Ölen vorkommenden ungesättigten Fettsäuren Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure gehören zu den Methylen-aktiven Verbindungen. Ihre Autoxydation verläuft deshalb nach dem α -Methylen-Mechanismus. Den ersten schlüssigen Beweis hierfür konnte Farmer²¹) durch Isolierung des Ölsäuremethyl-ester-hydroperoxyds erbringen. Die Gegenstromverteilung hat inzwischen weitere Fortschritte in der Isolierung von Fettsäure-hydroperoxyden gebracht²²). Weiterhin ist es gelungen, durch spektroskopische^{23–26}) und kine-

¹¹) H. Hock u. W. Susemihl, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 61 [1933].
H. Hock u. S. Lang, ebenda 75, 1051 [1942]; 76, 169, [1943]; 1130, 77, 257 [1944]. H. Helberger, A. v. Rebay u. H. Fettback, ebenda 72, 1643 [1939].

¹²) D. B. Sharp, L. W. Patton u. St. E. Whitcomb, J. Amer. chem. Soc. 73, 5600 [1951]. D. B. Sharp, St. E. Whitcomb, L. W. Patton u. A. D. Moorhead, ebenda 74, 1802 [1952].

¹³) A. Robertson, Nature [London] 162, 153 [1948]. H. Rein u. R. Criegee, diese Ztschr. 62, 120 [1950].

¹⁴) J. L. Bolland, Proc. Roy. Soc. [London], A 186, 218 [1946]. J. L. Bolland u. G. Gee, Trans. Faraday Soc. 42, 236, 244 [1946].

¹⁵) R. Criegee, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 22 [1944]. A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 42, 269 [1946]. K. J. Ivanov u. V. K. Savinova, Doklady Akad. Nauk. SSSR. (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) 59, 703 [1948]. Chem. Abstr. 42, 6739 [1948].

¹⁶) G. Wittig, Liebigs Ann. Chem. 558, 201 [1947]. H. L. J. Baeckström, Z. physik. Chem. B 25, 99 [1934].

¹⁷) G. O. Schenk u. K. Ziegler, Naturwissenschaften 32, 157 [1944]. G. O. Schenk, K. G. Kinkel u. H. J. Mertens, Liebigs Ann. Chem. 584, 125, 156 [1953] u. a. Autoren.

¹⁸) Siehe Zusammenfassung von C. Dufraisse, Bull. Soc. chim. France 6, 422 [1939].

¹⁹) K. Alder u. O. Wolf, Liebigs Ann. Chem. 576, 182 [1952]. K. Alder u. H. A. Dörrmann, Chem. Ber. 85, 556 [1952]; K. Alder u. A. Schmitz, Liebigs Ann. Chem. 565, 99 [1949] u. vorhergehende Mitt.

²⁰) L. Orthner, diese Ztschr. 62, 302 [1950].

²¹) E. H. Farmer u. D. A. Sutton, J. chem. Soc. [London] 1943, 119.

²²) J. A. Cannon, K. T. Zilch, St. C. Burket u. H. J. Dutton, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 29, 447 [1952]. O. S. Privett, W. O. Lundberg, N. A. Khan, W. E. Tolberg u. D. H. Wheeler, ebenda 30, 61 [1953].

²³) E. H. Farmer, H. P. Koch u. D. A. Sutton, J. chem. Soc. [London] 1943, 541.

²⁴) R. T. Holman, W. O. Lundberg u. G. O. Burr, J. Amer. chem. Soc. 67, 1386, 1390 [1945]; 68, 562 [1946].

²⁵) J. L. Bolland u. H. P. Koch, J. chem. Soc. [London] 1945, 445.

²⁶) S. Bergström, Ark. Kem., Mineralog. Geol., 21 A No. 14, 1 [1945].

tische^{14, 27–30}) Messungen Wesentliches zur Klärung des radikalischen Reaktionsmechanismus beizutragen.

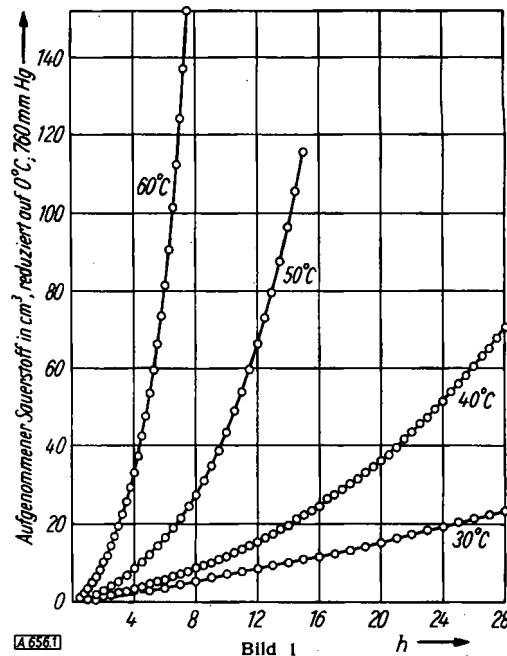
Auf die Strukturisomerie der nach dem α -Methylen-Mechanismus entstehenden Hydroperoxyde^{9, 14, 22, 26, 31}) sei hier nicht eingegangen. Ihre Ursache ist darin begründet, daß einerseits in einer Moleköl mehrere gleich stark aktivierte Methylen-Gruppen vorkommen können, und die als Kettenträger auftretenden C-Radikale als Resonanzhybride vorliegen, deren mesomere Grenzformen durch Anlagerung von molekularem Sauerstoff fixiert werden, was schließlich zur Bildung von isomeren Hydroperoxyden führt.

Unsere eigenen Versuche wurden mit dem Ziel begonnen, einige Probleme der katalytischen Beschleunigung der Autoxydation zu untersuchen. Da sich der Mechanismus der radikalischen Autoxydation im Prinzip nicht von der radikalischen Polymerisation unterscheidet, konnte erwartet werden, daß man die bei der katalytischen Beschleunigung der Polymerisation^{32, 33}) gewonnenen Erkenntnisse und Erfahrungen auf die Autoxydation übertragen kann.

Um die Ausgangsbasis zu schaffen, wurde zuerst die unkatalysierte spontane Autoxydation des Linolsäure-methylesters untersucht. Es liegen Untersuchungen von Bolland¹⁴) am Äthylester der Linolsäure vor, die wir durch unsere am Methylester gewonnenen Ergebnisse in allen wesentlichen Punkten bestätigen können³⁴).

Spontane Autoxydation des Linolsäure-methylesters

Es wurde eine Apparatur entwickelt, die es erlaubt, unter konstanten Bedingungen der Temperatur, des Lichtes, des Sauerstoff-Druckes die Autoxydation ungesättigter Verbindungen recht genau volumetrisch zu verfolgen³⁴). Besonderer Wert wurde darauf gelegt, daß der Linolsäure-methylester möglichst rein und völlig frei von Peroxyden



Spontane Autoxydation des Linolsäure-methylesters bei verschiedenen Temperaturen. Aufgenommener Sauerstoff in Abhängigkeit von der Zeit. Substratmenge: 0,025 Mol

²⁷) J. L. Bolland u. P. ten Have, Trans. Faraday Soc. 43, 201 [1947]. J. L. Bolland, ebenda 44, 669 [1948]; 46, 358 [1950].

²⁸) L. Bateman u. G. Gee, Proc. Roy. Soc. [London] A 195, 376, 391 [1948]; Trans. Faraday Soc. 47, 155, 274 [1951]; L. Bateman u. A. L. Morris, ebenda 48, 1149 [1952].

²⁹) L. Bateman u. A. L. Morris, Trans. Faraday Soc. 49, 1026 [1953].

³⁰) L. Bateman, H. Hughes u. A. L. Morris, Discuss. Faraday Soc. No. 14, 190 [1953].

³¹) E. H. Farmer u. D. A. Sutton, J. chem. Soc. [London] 1946, 10. D. Swern, H. B. Knight, J. T. Scalan u. W. C. Ault, J. Amer. chem. Soc. 67, 1132 [1945]. J. Ross, A. J. Gebhart u. J. F. Gerecht, ebenda 71, 282 [1949]. S. Bergström, Nature [London] 156, 717 [1945].

³²) W. Kern, Makromolekulare Chem. 1, 209 [1947].

³³) W. Kern, ebenda 1, 249 [1947]; 2, 48 [1948]; diese Ztschr. 59, 168 [1947]; 61, 471 [1949].

³⁴) W. Kern u. H. Willems, Makromolekulare Chem. 15, 1 [1955].

war. Die Autoxydation des Linolsäure-methylesters ist eine autokatalytisch beschleunigte Reaktion. Bild 1 zeigt den zeitlichen Verlauf der O_2 -Aufnahme bei verschiedenen Temperaturen. Die Geschwindigkeit der Reaktion nimmt mit fortschreitender Reaktionszeit zu.

Um den Einfluß der autokatalytisch wirkenden Substanz „AK“, die ja nur ein Autoxydationsprodukt sein kann, auf die Reaktionsgeschwindigkeit erkennen zu können, muß man die jeweils herrschende Reaktionsgeschwindigkeit mit der zur selben Zeit vorliegenden Konzentration des entstehenden, katalytisch wirkenden Reaktionsproduktes „AK“ in Beziehung setzen. Da nun aber dieses Reaktionsprodukt nur aus Sauerstoff und Linolsäureester entstehen kann, muß die Menge dieses Stoffes zu jedem Zeitpunkt notwendigerweise der bis zu diesem Zeitpunkt insgesamt aufgenommenen Menge an O_2 proportional sein.

Voraussetzung dabei ist, daß das primäre Autoxydationsprodukt, das ja nur ein Peroxyd sein kann, sich während der Versuchsdauer nicht in wesentlichem Maße zersetzt. Unsere Aussagen deshalb nur für das Anfangsstadium der Autoxydation.

In Bild 2 wurde die Reaktionsgeschwindigkeit (Mol O_2 /Mol Ester/h) aufgetragen gegen den „Oxydationsgrad“ (Mol O_2 /Mol Ester), der ein Maß für die insgesamt aufgenommene Sauerstoff-Menge und somit zugleich ein Maß für die Konzentration des Autokatalysators „AK“ darstellt.

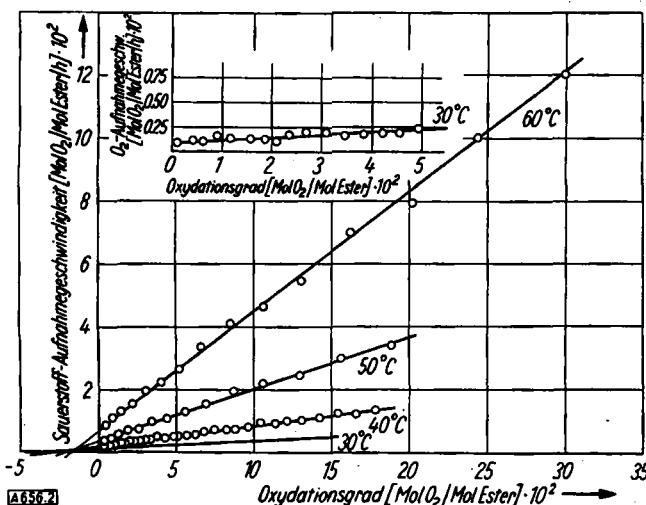


Bild 2

Spontane Autoxydation des Linolsäure-methylesters bei verschiedenen Temperaturen. Sauerstoffaufnahme-Geschwindigkeit in Abhängigkeit vom Oxydationsgrad

Bild 2 zeigt eine einfache lineare Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Oxydationsgrad, bzw. der Konzentration des Autokatalysators „AK“.

$$RG = J + k \cdot [Ox] = J + k \cdot [AK]; \quad (3)$$

Die extrapolierte „Initialgeschwindigkeit“ J (beim Oxydationsgrad Null) ist nicht gleich Null, sondern zeigt einen endlichen Wert. Sie kann, wie eine einfache Rechnung zeigt²⁴⁾, nicht auf einem Peroxyd-Gehalt des Linolsäure-methylesters bei Versuchsbeginn beruhen, weil die sich aus dieser Rechnung ergebende Peroxyd-Menge viel zu groß wäre. Neuerdings haben *Baleman, Hughes und Morris*²⁰⁾ mit einer sehr verfeinerten Methodik erkannt, daß bei sehr kleinen Oxydationsgraden die lineare Beziehung nicht mehr gilt, sondern daß die Autoxydation hier einer Wurzelbeziehung gehorcht. Der extrapolierte „Initialgeschwindigkeit“ J kommt also keine reelle Bedeutung zu; sie kann nicht als die Geschwindigkeit aufgefaßt werden, mit der der Peroxyd-freie Linolester in unkatalysierter Reaktion mit molekularem Sauerstoff unter Bildung des Autokatalysators reagiert, der dann erst die autokatalytische Reaktion ermöglicht. Dieser Umstand hat aber für unsere weitere Untersuchung keine Bedeutung.

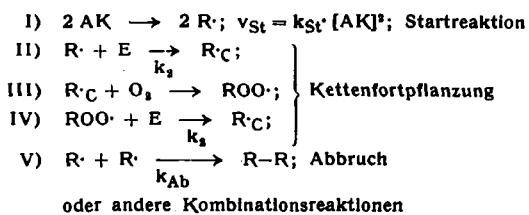
Die aus den Neigungswinkeln der Geraden des Bildes 2 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k der autokatalysierten Autoxydation erfüllen recht gut die Arrhenius-

Beziehung. Es ergibt sich eine Bruttoaktivierungsenergie von 18,0 Cal/Mol für die autokatalysierte Autoxydation des Linolsäure-methylesters, die in guter Übereinstimmung mit der von *Bolland*¹⁴⁾ gefundenen Bruttoaktivierungsenergie von 17,2 Cal/Mol für die Autoxydation des Linolsäure-äthylesters steht.

Wie kommt die Autokatalyse der Autoxydation zu stande? Wir wissen, daß Autoxydationsreaktionen Radikalkettenreaktionen sind und daß Reaktionen dieser Art durch Radikallieferanten beschleunigt werden können. Da der Autokatalysator ein Peroxyd sein muß, Peroxyde aber als Radikallieferanten bekannt sind, liegt folgende Annahme nahe: Das bei der Autoxydation sich bildende Substratperoxyd zerfällt in geringem Maße in kettenstartende Radikale und beschleunigt somit die Autoxydation nach Maßgabe seiner stetig wachsenden Konzentration.

Man könnte nun für die autokatalysierte Autoxydation des Linolsäure-methylesters eine befriedigende Reaktionsfolge aufstellen, wenn bekannt wäre, in welcher Weise das autokatalytisch wirkende Substratperoxyd „AK“ in Radikale zerfällt. Die kinetischen Beziehungen zwingen zu der Annahme, daß der peroxydische Autokatalysator in einer Reaktion 2. Ordnung Radikale bildet. Die Richtigkeit dieser Annahme wird sich im folgenden ergeben.

Das Schema der Reaktionsfolge hat dann folgendes Aussehen, wobei nur Wert darauf gelegt wird zu zeigen, wie und welche Radikale entstehen; ferner soll die Radikalbilanz exakt zum Ausdruck gebracht werden:



Die nach I) aus AK in bimolekularer Reaktion entstehenden Radikale R· reagieren nach II) mit Linolester-Molekülen E, wobei C-Radikale R·C gebildet werden. Diese lagern nach III) O_2 an; die dabei entstehenden Peroxy-Radikale ROO· reagieren nach IV) mit E und bilden wiederum C-Radikale R·C, usw. V) bedeutet den Kettenabbruch beliebiger Radikale.

Es sei festgehalten, daß das Reaktionsschema nicht zwangsläufig die Bildung von Hydroperoxyden enthält, sondern nur allgemein die Bildung von Peroxyden. Selbstverständlich steht es aber auch mit dem α -Methylen-Mechanismus im Einklang. Es ist nämlich nichts darüber ausgesagt, ob bei dem Schritt IV) die Peroxy-Radikale in Hydroperoxyde oder Ringperoxyde übergehen, oder ob sie in das neu entstehende C-Radikal als Peroxyd-Gruppe eingebaut werden, wie man es bei der Bildung polymerer Peroxyde (vgl. Gl. 1) anzunehmen hätte.

Unter Anwendung des Bodensteinischen Stationärprinzips ergibt die Durchrechnung obigen Schemas für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit:

$$RG = k \cdot \sqrt{\frac{k_{St}}{k_{Ab}}} \cdot [E] \cdot [AK]; \quad (4)$$

Nach Zusammenfassung aller Konstanten, wobei wegen der Beschränkung auf das Anfangsstadium der Reaktion auch die Ester-Konzentration [E] als konstant betrachtet wird, folgt daraus:

$$RG = k \cdot [AK]; \quad (5)$$

Aus (5) ergibt sich also, daß die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit proportional mit der Konzentration des peroxydischen Autokatalysators [AK] ansteigt, in vollkommener Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen Beziehung (3).

Nimmt man dagegen an, die Startgeschwindigkeit v_{st} sei 1ter Ordnung in Bezug auf $[AK]$, daß also der Autokatalysator einen monomolekularen Zerfall erleide, dann ergibt sich:

$$RG = k \cdot \sqrt{[AK]} \quad (6)$$

Diese Beziehung stimmt nicht mit der experimentell gefundenen Beziehung (3) überein; monomolekularer Zerfall findet also nicht statt.

Die durch diese Überlegungen wahrscheinlich gemachte Annahme des Zerfalls des Substratperoxydes nach der 2ten Ordnung kann nun aber bewiesen werden, indem man die Katalyse der Autoxydation des Linolsäure-methylesters mit solchen radikalliefernden Stoffen untersucht, deren Zerfall in Radikale genau bekannt ist, und zwar im Hinblick auf die Kinetik und auf die Elementarvorgänge. Man kann dabei annehmen, daß bei der spontanen und bei der durch zugesetzte Radikallieferanten katalysierten Autoxydation sowohl Kettenfortpflanzung als auch Kettenabbruch identisch sind. Beide Reaktionen würden sich also nur in der Startreaktion unterscheiden, also im Zerfall des peroxydischen Autokatalysators bzw. des zugesetzten radikalliefernden Initiators. Ist nun die Reaktionsordnung des Zerfalls des zugesetzten Initiators genau bekannt, dann kann man die Katalyse durch diesen Initiator mit der Autokatalyse durch den Autokatalysator vergleichen und daraus Rückschlüsse auf den Zerfall des Autokatalysators ziehen.

Bolland³⁵⁾ fand, daß bei der Beschleunigung der Autoxydation des Linolsäure-äthylesters durch Benzoylperoxyd die Reaktionsgeschwindigkeit proportional mit der Wurzel aus der Konzentration des Benzoylperoxydes ansteigt. Diese Kinetik entspricht also Gleichung (6), die einen Zerfall nach der 1ten Ordnung voraussetzt. Da aber bekannt ist, daß Benzoylperoxyd in erster Näherung tatsächlich nach der 1ten Ordnung zerfällt, so bestätigt dies das oben angeführte Schema und die daraus gezogenen Schlüsse. Der Zerfall des Benzoylperoxydes ist aber vom Lösungsmittel abhängig und induzierbar³⁶⁾, so daß Abweichungen von der 1ten Ordnung auftreten. Wir haben deshalb als radikalliefernde Substanz das Azo-diisobutyronitril gewählt, von dem man weiß, daß es streng monomolekular zerfällt und daß dieser Zerfall vom Lösungsmittel unabhängig und nicht durch Radikale induzierbar ist³⁷⁾.

Katalyse der Autoxydation des Linolsäure-methylesters durch Azo-diisobutyronitril³⁸⁾

Wenn man die Autoxydation des Linolsäure-methylesters bei 50 °C und Anwesenheit von Azo-diisobutyronitril untersucht, dann erhält man eine erhebliche Reaktionsbeschleunigung. Trägt man die Reaktionsgeschwindigkeit gegen den Oxydationsgrad auf, so erhält man für verschiedene Konzentrationen die Geraden von Bild 3.

Bei solchen, durch zugesetzte Radikalbildner beschleunigten Autoxydationen überlagern sich zwei Effekte: Zur katalytischen Wirkung des zugefügten Initiators addiert

sich steigend die Autokatalyse durch den sich bildenden Autokatalysator. Da hier aber nur die Wirkung des Azo-diisobutyronitril interessiert, muß die Autokatalyse eliminiert werden. Dies geschieht durch Extrapolation der Geraden zum Oxydationsgrad Null. Die jeweils extrapolierte

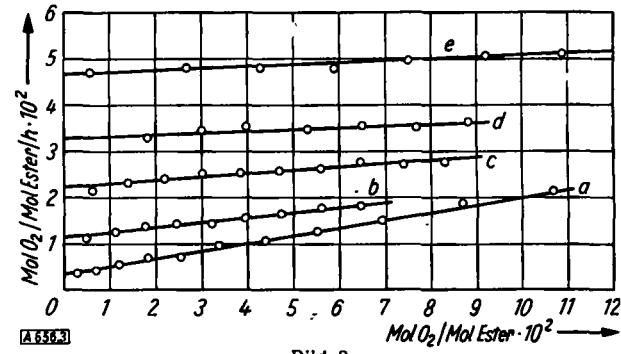


Bild 3

Katalyse der Autoxydation des Linolsäure-methylesters durch Azo-diisobutyronitril in verschiedenen Konzentrationen bei 50 °C: Ermittlung der Initialgeschwindigkeiten. — Kurve a) Ohne Katalysator (Spontane Autoxydation); b) $0,25 \cdot 10^{-3}$ Mol Azo-diisobutyronitril/Mol Ester; c) $1,00 \cdot 10^{-3}$ Mol Azo-diisobutyronitril/Mol Ester; d) $2,00 \cdot 10^{-3}$ Mol Azo-diisobutyronitril/Mol Ester; e) $4,29 \cdot 10^{-3}$ Mol Azo-diisobutyronitril/Mol Ester

Initialgeschwindigkeit beim Oxydationsgrad Null (d. h. bei der Substratperoxyd-Konzentration Null!) gibt dann diejenige Reaktionsgeschwindigkeit an, die unbeeinflußt vom Autokatalysator ist und nur durch den zugesetzten Initiator hervorgerufen wird. Die außerdem noch vorhandene „spontane“ Initialgeschwindigkeit J^* (vgl. Gl. 3) ist in allen extrapolierten Initialgeschwindigkeiten gleichermaßen enthalten und spielt hier deshalb keine Rolle.

Trägt man die extrapolierten Initialgeschwindigkeiten gegen die entsprechenden Azo-diisobutyronitril-Konzentrationen auf, so erhält man die gesuchte Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der katalysierten Autoxydation und der Konzentration des zugesetzten Radikaldonators. Aus Bild 4 geht hervor, daß diese Reaktionsgeschwindigkeit nicht linear mit der Azo-diisobutyronitril-Konzentration ansteigt, sondern linear mit der Wurzel aus der Konzentration.

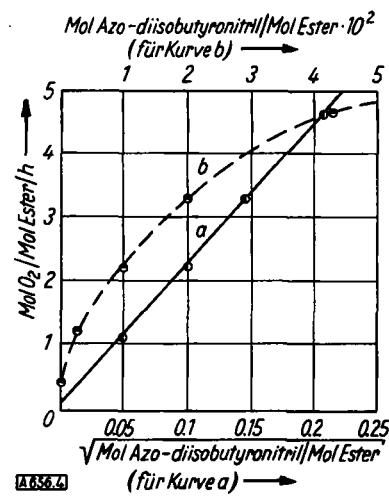


Bild 4

Katalyse der Autoxydation des Linolsäure-methylesters durch Azo-diisobutyronitril bei 50 °C: Abhängigkeit der Initialgeschwindigkeit von der Konzentration des Azo-diisobutyronitrils

Die experimentell bei der Katalyse durch Azo-diisobutyronitril gefundene Wurzelbeziehung entspricht der Gleichung 6, bei deren Ableitung ein monomolekularer Zerfall des Initiators (und bimolekularer Abbruch durch Kombination) angenommen wurde. Da nun aber mit Sicherheit

³⁵⁾ J. L. Bolland, Proc. Roy. Soc. [London] A 186, 218 [1946]; Trans. Faraday Soc. 44, 669 [1948].

³⁶⁾ D. J. Brown, J. Amer. chem. Soc. 62, 2657 [1940]; 70, 1208 [1948]. W. E. Cass, ebenda 68, 1976 [1946]; 69, 500 [1947]. J. W. Breitenbach u. E. Kindl, Mh. Chem. 81, 614 [1950]. B. Barner u. W. E. Vaughan, J. physic. Colloid Chem. 57, 926 [1947]. P. D. Bartlett u. K. Nozaki, J. Amer. chem. Soc. 69, 2299 [1947]. K. Nozaki u. P. D. Bartlett, ebenda 68, 1686 [1946]. C. G. Swain, W. H. Stockmayer u. J. T. Clarke, ebenda 72, 5426 [1950].

³⁷⁾ F. M. Lewis u. M. S. Matheson, J. Amer. chem. Soc. 71, 747 [1949]. C. G. Overberger, M. T. Shaugnessy u. H. Shalit, ebenda 71, 2661 [1949]. K. Ziegler, W. Deparade u. W. Meye, Liebigs Ann. Chem. 567, 141 [1950]. L. M. Arnett, J. Amer. chem. Soc. 74, 2027 [1952]. J. W. Breitenbach, Makromolekulare Chem. 8, 147 [1952].

³⁸⁾ W. Kern u. H. Willersinn, Makromolekulare Chem. 9, 15 [1955].

feststeht³⁷), daß das Azo-diisobutyronitril monomolekular zerfällt, so liegt in dieser Übereinstimmung ein Beweis für die Richtigkeit des angenommenen Radikalschemas. Eine weitere Bestätigung liegt in dem Befund von *Bateman* und *Gee*³⁸), daß die Geschwindigkeit der Autoxydation des Linolsäure-äthylesters proportional mit der Wurzel aus der absorbierten Lichtintensität ansteigt.

Da nun bei der spontanen Autoxydation eine lineare Beziehung und keine Wurzelbeziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration des Initiators (Autokatalysators) gefunden wurde, so kann der Zerfall des Autokatalysators nicht wie der des Azo-diisobutyronitrils monomolekular sein; das Reaktionsschema läßt dann nur die Deutung zu, daß der Zerfall des Linolesterperoxydes nach der 2ten Ordnung verläuft. Zerfallsmessungen von *Bolland*¹⁴) scheinen dies zu bestätigen.

Die bei der Autoxydation der Linolester festgestellten kinetischen Beziehungen werden aber nicht bei der Autoxydation aller ungesättigten Verbindungen angetroffen. So konnte im hiesigen Institut gezeigt werden³⁹), daß die spontane Autoxydation des konjugierten 10,12-Octadecadiensäure-methylesters, des 1,3-Dimethyl-buta-diens und des Styrols eine Kinetik zeigt, die Gleichung 6, also der Wurzelbeziehung gehorcht. Die gleiche Feststellung machte *Allen* und Mitarbeiter⁴⁰) bei der Untersuchung der Autoxydation des Elaeostearinsäure-methylesters. Man muß also annehmen, daß die Peroxyde, die bei der Autoxydation dieser ungesättigten Verbindungen entstehen und von denen wir wissen, daß es polymere Peroxyde⁶ sind, einen Zerfall nach der 1ten Ordnung erleiden. Andererseits konnte im hiesigen Institut⁴¹) und von *Bateman* und *Morris*^{39, 40}) gezeigt werden, daß methylen-aktive Verbindungen wie Tetralin, das bei seiner Autoxydation ein wohldefiniertes Hydroperoxyd bildet, genau dieselbe Kinetik der Autoxydation aufweisen wie die Spontanautoxydation der isoliert ungesättigten 9,12-Linolsäureester.

Auch dies spricht für die Hydroperoxyd-Struktur des Linolsäureester-peroxydes.

Katalyse der Autoxydation des Linolsäure-methylesters durch Peroxyde

Die Autoxydation des Linolsäure-methylesters kann durch die verschiedensten Peroxyde beschleunigt werden³⁸). Die Katalyse durch diese Radikalbildner ist zugleich ein Beweis dafür, daß die Autoxydation eine Radikalkettenreaktion darstellt.

Wie aus den Bildern 3a und 3b unserer früheren Mitteilung³⁸) zu ersehen ist, wirken die verschiedenen Peroxyde recht unterschiedlich. Dies ist verständlich, da die katalytische Wirkung vor allem von der Geschwindigkeit abhängt, mit der Radikale gebildet werden. Diese Geschwindigkeit ist — wegen der unterschiedlichen Stabilität der O—O-Bindung — von Peroxyd zu Peroxyd verschieden und außerdem von Temperatur und Lösungsmittel abhängig. Diter.-butylperoxyd und Ascaridol wirken bei 50 °C nicht merklich; sie sind (wie alle Dialkylperoxyde) bei dieser Temperatur noch sehr stabil. Die Hydroperoxyde weisen dagegen eine recht beachtliche Wirkung auf, die allerdings nicht an die der Diacylperoxyde heranreicht.

Schon dieser qualitative Vergleich deutet darauf hin, daß die von *Treibs*⁴²) als primäre Autoxydationsprodukte der Linolester angenommenen Ringperoxyde nicht ent-

stehen können, da deren zu erwartende geringe Wirksamkeit — denn sie gehören ja zur Klasse der Dialkylperoxyde — nicht mit der beobachteten starken Wirkung des Autokatalysators in Einklang zu bringen ist.

Tieferen Einblick in die beschleunigende Wirkung der Peroxyde erhält man, wenn man die Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit von der Konzentration der zugesetzten Peroxyde untersucht, und zwar wie dies oben für Azo-diisobutyronitril geschehen ist.

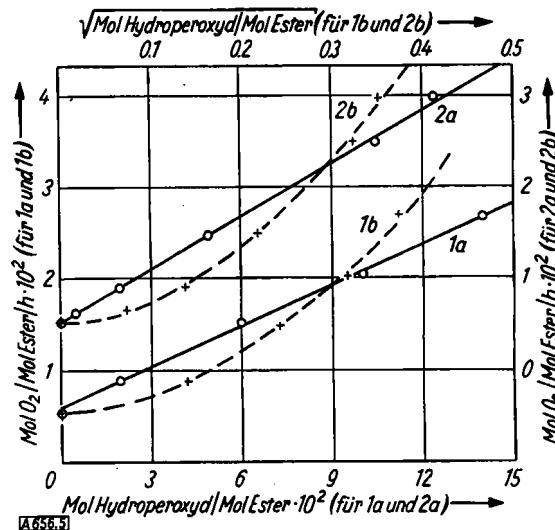


Bild 5

Katalyse der Autoxydation des Linolsäure-methylesters durch Hydroperoxyde in verschiedenen Konzentrationen bei 60 °C: Abhängigkeit der Initialgeschwindigkeit von der Konzentration der Hydroperoxyde. — Kurven 1a und 1b: tert.-Butylhydroperoxyd; Kurven 2a und 2b: Cyclohexenhydroperoxyd

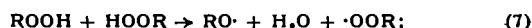
Aus Bild 5 ist zu ersehen, daß die Autoxydationsgeschwindigkeit proportional mit der Konzentration der Hydroperoxyde (tert.-Butylhydroperoxyd bzw. Cyclohexenhydroperoxyd, ebenso verhalten sich Tetralinhydroperoxyd und Cumolhydroperoxyd) ansteigt, nicht aber proportional mit der Wurzel aus der Initiatorkonzentration (wie beim Benzoylperoxyd und beim Azo-diisobutyronitril). Die Kinetik der Autoxydation durch ein Dialkylperoxyd (Cyclohexenyl-tert.-butylperoxyd) folgt dagegen der Wurzelbeziehung. Andere Dialkylperoxyde (z. B. Ascaridol, Diter.-butylperoxyd usw.) konnten wegen ihrer geringen Wirksamkeit (bei 60 °C) nicht untersucht werden.

Die gefundene Kinetik der Katalyse durch Hydroperoxyde gehorcht also Gleichung 5 und entspricht somit vollkommen der Kinetik der spontanen Autoxydation, also der Katalyse durch den Autokatalysator. Dieses Ergebnis weist wiederum eindeutig darauf hin, daß auch dieser Autokatalysator, d. h. das Peroxyd des 9,12-Linolsäure-methylesters ein Hydroperoxyd sein muß. Es ergibt sich demnach, daß auch die als Initiatoren verwendeten Hydroperoxyde genau wie der Autokatalysator nach der 2ten Ordnung zerfallen. Dies steht im Gegensatz zu vielen Angaben der Literatur⁴³); doch konnten neuerdings *Bateman* und Mitarbeiter³⁹) nachweisen, daß beim Zerfall des Cyclohexenhydroperoxyds eine 1,5-2te Reaktionsordnung vorliegt, was unseren Beobachtungen entspricht. Es bleibt die Frage offen, wie der nach der 2ten Ordnung verlaufende Zerfall der Hydroperoxyde zu formulieren ist.

³⁸) J. K. Ivanov, V. K. Savinova u. E. G. Mikhailova, Doklady Akad. Sci. SSSR. 25, 34 [1939]; Chem. Zbl. 1940, II, 3316. A. Robertson u. W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] 1948, 1578. A. Farakas u. E. Passaglia, J. Amer. chem. Soc. 72, 3333 [1950]. M. S. Kharasch, A. Fono u. W. Nudenberg, J. org. Chemistry 16, 113 [1951]. V. Stanet, R. B. Mesrobian, J. Amer. chem. Soc. 72, 4125 [1950]. E. R. Bell, J. H. Raley, F. F. Rust, F. H. Seibold u. W. E. Vaughan, Discuss. Faraday Soc. No. 10, 242 [1951]. G. H. Twigg, ebenda No. 14, 240 [1953].

Es muß daran erinnert werden, daß Hydroperoxyde — genau wie das Wasserstoffperoxyd — nicht nur Oxydationsmittel, sondern auch Reduktionsmittel darstellen. So lassen sich Hydroperoxyde mit Bleitetraacetat nach Criegee⁴⁴⁾ oxydieren. Auch Kaliumpermanganat wird unter Freisetzung von Sauerstoff reduziert. Dialkylperoxyde sind zu diesen Reaktionen nicht befähigt. Auf der anderen Seite ist bekannt, daß die Radikallieferung aus Peroxyden durch Reduktionsmittel beschleunigt werden kann⁴⁵⁾.

Es liegt deshalb nahe, den nach der 2ten Ordnung verlaufenden Zerfall der Hydroperoxyde als bimolekulare Redoxreaktion zu formulieren:



Eine Hydroperoxyd-Moleköl wirkt als Oxydationsmittel, eine als Reduktionsmittel (Bimolekulare Disproportionierung unter Radikalbildung!).

Neben diesem bimolekularen Zerfall hat man bei den Hydroperoxyden natürlich noch mit der monomolekularen verlaufenden Homolyse der O—O-Bindung zu rechnen, wie sie allen Peroxyden eigen ist. Wegen der höheren Ordnung in Bezug auf die Peroxyd-Konzentration wird jedoch die bimolekulare verlaufende Redox-Reaktion die Kinetik bei mehr oder weniger großen Peroxyd-Konzentrationen bestimmen. Erst bei relativ kleinen Peroxyd-Konzentrationen wird dieser Zerfall gegenüber der monomolekularen Homolyse zurücktreten. Dies steht in Übereinstimmung mit den Versuchen von Bate man und Mitarbeitern⁴⁶⁾ und erklärt die Tatsache, daß bei sehr kleinen Oxydationsgraden bei der Autoxydation des Linolsäure-methylesters und anderer methylen-aktiver, Hydroperoxyd-bildender Verbindungen die in den Gleichungen 3 und 5 angegebenen linearen Beziehungen nicht mehr zutreffen.

Katalyse der Autoxydation ungesättigter Fettsäure-ester durch Metallverbindungen⁴⁷⁾

Autoxydationsreaktionen (so u. a. die Öltrocknung, die Alterung des Kautschuks, die Paraffinoxydation usw.) können durch geringe Mengen von Metallverbindungen, insbes. Schwermetallverbindungen, katalytisch beschleunigt werden. Der Mechanismus dieser Metallkatalyse ist noch umstritten.

Die älteste Anschauung⁴⁸⁾ betrachtet die Metallverbindungen als Überträger bzw. als Aktivatoren des molekularen Sauerstoffs: Unter ständigem Wertigkeitswechsel sollen die Metallverbindungen den Sauerstoff binden und an die Sauerstoff-affinen Gruppen des Substrates übertragen. Die Theorien von George und Robertson⁴⁷⁾ einerseits und Wittig⁴⁹⁾ andererseits, die die intermediäre Bildung von kettenstartenden Metallperoxyd-Radikalen annehmen, stellen gewissermaßen moderne Interpretationen der alten Auffassung von der Sauerstoff-aktivierenden Wirkung der Metallverbindungen dar.

Andere Forscher nehmen an, daß die katalytisch wirksamen Metallverbindungen das autoxydable Substrat aktivieren, indem sie mit diesem Komplexverbindungen eingehen^{49, 50)}.

Die Aktivierung der bei der Autoxydation entstehenden Substrat-Peroxyde, hat als erster Franke⁵¹⁾ angenommen. Diese Anschauung wurde dann von Robertson und Waters⁵²⁾ unter Heranziehung der Radikaltheorie weiter

⁴⁴⁾ R. Criegee, H. Pilz u. H. Flygare, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1799 [1939].

⁴⁵⁾ W. Kern u. H. Willersinn, Makromolekulare Chem. 15, 36 [1955].

⁴⁶⁾ Mulder: „Die Chemie der austrocknenden Öle“, J. Springer, Heidelberg 1864. C. Engler u. J. Weissberg: „Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation“, Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1904. W. Fahrion, Chemiker-Ztg. 28, 1196 [1904]; diese Ztschr. 23, 724 [1910]. A. Genthe, diese Ztschr. 19, 2087 [1906]. S. Fokin, ebenda 22, 1451, 1492 [1909].

⁴⁷⁾ Ph. George u. A. Robertson, Trans. Faraday Soc. 42, 217 [1946]. Ph. George, E. K. Rideal u. A. Robertson, Proc. Roy. Soc. A 185, 288 [1946].

⁴⁸⁾ G. Wittig, diese Ztschr. 60, 189 [1948].

⁴⁹⁾ H. Wieland: „Über den Verlauf von Oxydationsvorgängen“, F. Enke, Stuttgart 1933. H. Wieland u. W. Franke, Liebigs Ann. Chem. 464, 101 [1928].

⁵⁰⁾ B. Anderson, Ark. Kemi 33, 451 [1950].

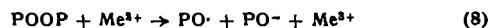
⁵¹⁾ W. Franke, Liebigs Ann. Chem. 498, 129 [1932].

⁵²⁾ A. Robertson u. W. Waters, Trans. Faraday Soc. 42, 201 [1946]; J. chem. Soc. [London] 1948, 1578.

ausgebaut; sie fußen dabei auf den grundlegenden Arbeiten von Haber und Weiss⁵³⁾ über die metallkatalysierte Zersetzung des Wasserstoffperoxyds. Nach Robertson und Waters muß man unterscheiden zwischen radikalliefernden Initialkatalysatoren (z. B. Peroxyde) und Sekundärkatalysatoren, wie Metallverbindungen, deren katalytische Wirkung darauf beruht, daß sie sekundär den Radikalzerfall der Initialkatalysatoren aktivieren. Hier werden deutliche Parallelen zur redoxkatalysierten Radikalpolymerisation sichtbar. Redoxreaktionen liefern polymerisationsauslösende Radikale⁵²⁾; gewisse Metallverbindungen beschleunigen diese Redoxreaktionen und damit die Radikalbildung⁵³⁾.

Unsere Untersuchungen über die metallkatalysierte Autoxydation ungesättigter Fettsäuren hatten vor allem das Ziel, die Wirkungsweise der Metallverbindungen aufzuklären.

Um eine Radikalbildung durch Redoxreaktion nach



auszuschließen, wurden vorerst nur solche Metallverbindungen geprüft, in denen das Metall in der höchsten Wertigkeitsstufe vorlag.

In erster Linie wurden bisher das Cu^{2+} -Salz der α -Äthylcapronsäure — im folgenden kurz Cu-Oktat genannt — und in einigen Fällen das Fe^{3+} -Acetylacetonat untersucht⁴⁵⁾.

Die Autoxydation des Linolsäure-methylesters wird durch Fe^{3+} -Acetylacetonat, besonders aber durch Cu-Oktat stark beschleunigt.

Bei Beginn weist die metallkatalysierte Autoxydation, genau wie die spontane Autoxydation, einen autokatalytischen Charakter auf. Dieser autokatalytische Effekt kommt in Bild 6, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Zeit aufgetragen ist, gut zur Geltung. Auf die Inkubationszeit bei Zusatz von Cu-Oktat sei hingewiesen. Diese Inkubationszeit verschwindet, wenn statt des reinen Linolsäure-methylesters ein schon autoxydiertes Substrat verwendet wird (Kurve d in Bild 6).

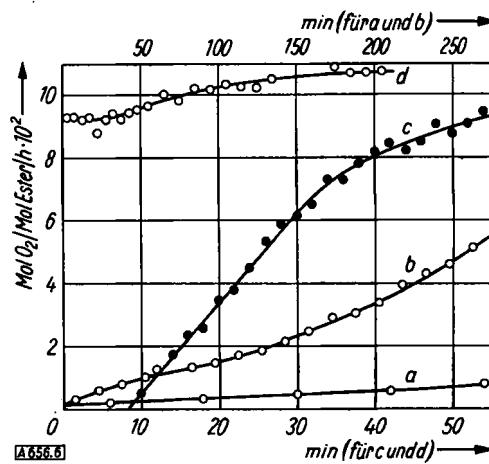


Bild 6

Katalyse der Autoxydation des Linolsäure-methylesters durch Metallverbindungen bei 50 °C. Oxydationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit. — Kurve a) ohne Metallzusatz (spontane Autoxydation); b) $3,00 \cdot 10^{-4}$ Mol Fe(III)-Acetylacetonat/Mol Ester; c) $3,00 \cdot 10^{-4}$ Mol Cu-Oktat/Mol Ester; d) $4,00 \cdot 10^{-3}$ Mol Substratperoxyd/Mol Ester (voroxydiertes Substrat) + $3,00 \cdot 10^{-4}$ Mol Cu-Oktat/Mol Ester

Wie wir wissen, hat der autokatalytische Verlauf der Autoxydation seine Ursache darin, daß das entstehende Substratperoxyd als Autokatalysator wirkt, indem es

⁵³⁾ F. Haber u. J. Weiss, Proc. Roy. Soc. A 147, 332 [1934]. J. Weiss, Trans. Faraday Soc. 31, 1547 [1935]; J. physic. Chem. 41, 1107 [1937].

kettenauslösende Radikale bildet und somit die Reaktion nach Maßgabe seiner stetig wachsenden Konzentration beschleunigt. Bild 7 zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Oxydationsgrad, der zugleich als Maß der Konzentration des Substratperoxydes zu gelten hat.

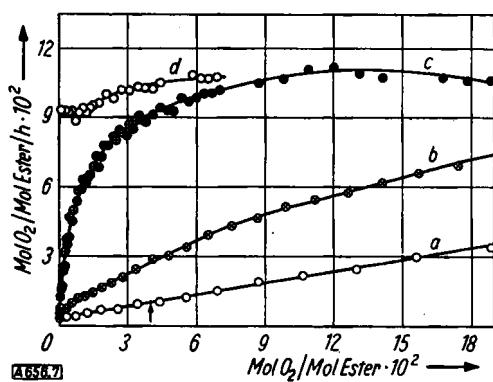


Bild 7

Katalyse der Autoxydation des Linolsäure-methylesters durch Metallverbindungen bei 50 °C. Oxydationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Oxydationsgrad. — Kurve a) ohne Metallzusatz (spontane Autoxydation); b) $3,00 \cdot 10^{-4}$ Mol Fe(III)-Acetylacetonat/Mol Ester; c) $3,00 \cdot 10^{-4}$ Mol Cu-Oktat/Mol Ester; d) $4,00 \cdot 10^{-4}$ Mol Substratperoxyd/Mol Ester (voroxydiertes Substrat) + $3,00 \cdot 10^{-4}$ Mol Cu-Oktat/Mol Ester

Der Zusatz der Metallverbindungen wirkt sich auf die Autoxydation so aus, daß die Autokatalyse erheblich beschleunigt wird (Kurve b und c in Bild 7; vgl. auch Kurve b und c in Bild 6). Dagegen wird die Initialgeschwindigkeit, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit beim Oxydationsgrad Null, nicht verändert. Das bedeutet, daß bei Abwesenheit von Substratperoxyd die Geschwindigkeit der metallkatalysierten Autoxydation und der Spontanautoxydation identisch sind. Kurve d in Bild 7 zeigt dagegen, daß, wenn Substratperoxyd von vornherein anwesend ist (Verwendung von voroxydiertem Substrat, das durch Spontanautoxydation bis zum Pfeil an Kurve a erzeugt wurde), die Initialgeschwindigkeit bei Zusatz von Cu-Oktat erheblich ansteigt (vgl. auch Kurve d in Bild 6). Die Initialgeschwindigkeit ist in diesem Falle viel größer, als auf Grund der Konzentration des Substratperoxydes zu erwarten wäre (vgl. Reaktionsgeschwindigkeit beim Pfeil an Kurve a in Bild 7). Diese Effekte können nur so gedeutet werden: Die Metallverbindungen werden weder in Verbindung mit dem molekularen Sauerstoff noch mit dem Substrat, sondern nur gemeinsam mit dem sich bildenden Substratperoxyd wirksam. Die Wirkungsweise der Metallverbindungen besteht also darin, daß sie die Lieferung von Radikalen aus dem Autokatalysator, also aus dem Substratperoxyd, beschleunigen. Die bei solchen Autoxydationsprozessen katalytisch wirksamen Metallverbindungen sind also eindeutig als Peroxydaktivatoren aufzufassen.

Eine Übertragung oder eine Aktivierung des molekularen Sauerstoffs oder des Substrates durch die Metallverbindungen kann dagegen nicht mehr vertreten werden. Solche Mechanismen müßten sich in einer Erhöhung der durch das Substratperoxyd unbeeinflußten Initialreaktion zu erkennen geben und nicht in einer Steigerung der durch das sich anreichernde Substratperoxyd bedingten Autokatalyse.

Die Ergebnisse zeigen übrigens auch, daß der bei der Autoxydation verwendete Linolsäure-methylester vor Beginn der Versuche Peroxyd-frei war, da sonst bei Zusatz von Cu-Oktat keine Inkubationszeit auftreten würde; denn der Metallzusatz würde den Zerfall dieses Peroxydes selbstverständlich aktivieren. Die merkwürdige primäre Inhibition der Autoxydation des Linolsäure-

methylesters durch eine Kupferverbindung, die Parallelen in der Inhibition der radikalischen Polymerisation ungesättigter Verbindungen und, wie wir festgestellt haben⁵⁴⁾, auch bei der Autoxydation des konjugiert ungesättigten 10,12-Linolsäure-methylesters hat, ist noch ungeklärt.

Katalyse der Autoxydation des Linolsäure-methylesters durch Systeme aus Peroxyden und Metallverbindungen

Da also einerseits Peroxyde verschiedenster Art die Autoxydation des Linolsäure-methylesters beschleunigen, andererseits Metallverbindungen kräftige Aktivatoren des Substratperoxydes sind, ist es naheliegend, die Aktivierbarkeit von Peroxyden verschiedener Konstitution durch Metallverbindungen zu studieren. Vor allem interessiert, ob alle Peroxyde durch Metallverbindungen aktiviert werden, oder ob sich die Aktivierbarkeit auf bestimmte Typen beschränkt. Es wurde daher die Autoxydation des Linolsäure-methylesters einmal durch das zu untersuchende Peroxyd katalysiert und anschließend der Versuch unter den gleichen Bedingungen wiederholt, wobei neben dem Peroxyd noch eine bestimmte Menge Cu-Oktat dem Autoxydationsansatz zugegeben wurde. Wird das zugesetzte Peroxyd durch die Metallverbindung aktiviert, dann muß sich dies in einer Erhöhung der durch das Substratperoxyd unbeeinflußten und nur durch das zugesetzte Peroxyd bedingten Initialgeschwindigkeit (beim Oxydationsgrad Null) äußern. Wird das zugesetzte Peroxyd durch die Metallverbindung nicht aktiviert, dann bleibt bei Zusatz des Cu-Oktatoates die Initialgeschwindigkeit unverändert; es tritt nur mit fortschreitender Autoxydation die Steigerung der Autokatalyse — also die Aktivierung des Substratperoxydes — ein. In Bild 8 zeigt Kurve a die Geschwindigkeit der Spontanautoxydation in Abhängigkeit vom Oxydationsgrad. Die gemessenen Punkte der Kurve a ergeben sich bei Zusatz von $0,04$ Mol Ditert.-butylperoxyd/Mol Ester. Die Wiederholung des gleichen Versuches (mit Ditert.-butylperoxyd) unter Zusatz von $3,00 \cdot 10^{-4}$ Mol Cu-Oktat/Mol Ester liefert Kurve b. Die Initialgeschwindigkeit beim Oxydationsgrad Null wird durch die zugefügten Metallverbindungen nicht gesteigert. Mit wachsendem Oxydationsgrad macht sich aber die metallkatalysierte Autokatalyse bemerkbar; die Reaktionsgeschwindigkeit wächst wesentlich schneller als bei dem Versuch mit Ditert.-butylperoxyd ohne Cu-Oktat. Kurve

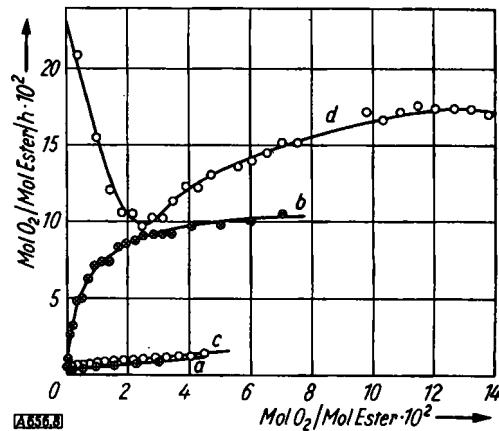


Bild 8

Katalyse der Autoxydation des Linolsäure-methylesters durch Peroxyde und Metallverbindungen bei 50 °C. Oxydationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Oxydationsgrad. — Kurve a) $4,00 \cdot 10^{-3}$ Mol Ditert.-butylperoxyd/Mol Ester (fällt mit der Kurve der Spontanautoxydation zusammen); b) $4,00 \cdot 10^{-3}$ Mol Ditert.-butylperoxyd + $3,00 \cdot 10^{-4}$ Mol Cu-Oktat/Mol Ester; c) $4,00 \cdot 10^{-3}$ Mol tert.-Butylhydroperoxyd/Mol Ester; d) $4,00 \cdot 10^{-3}$ Mol tert.-Butylhydroperoxyd + $3,00 \cdot 10^{-4}$ Mol Cu-Oktat/Mol Ester

⁵⁴⁾ Unveröffentl. Versuche von A. Heinz.

c zeigt den Versuch mit tert.-Butylhydroperoxyd; die Gerade liegt etwas über der Spontanautoxydation. Auf Zusatz von Cu-Oktoat (Kurve d) erhöht sich die Initialgeschwindigkeit stark. Die Kurve fällt zuerst ab, weil das zugesetzte Hydroperoxyd verbraucht wird, geht durch ein Minimum und steigt wieder an, weil nun die metallaktivierte Autokatalyse sich bemerkbar macht.

Wir können also feststellen, daß Ditert.-butylperoxyd durch Cu-Oktoat nicht aktiviert, tert.-Butylhydroperoxyd dagegen stark aktiviert wird. Ähnliche Versuche wurden mit zahlreichen anderen Peroxyden ausgeführt^{45).}

In Tabelle 1 ist die Auswertung der Versuche über die Aktivierbarkeit des radikalischen Zerfalls der verschiedenen Peroxyde durch Cu-Oktoat zusammengefaßt. Das bemerkenswerte Ergebnis ist sehr einfach: Alle Hydroperoxyde und Persäuren, also Peroxyde mit der $-\text{OOH}$ -Gruppierung, sind aktivierbar. (1,1'-Bis[hydroperoxy]-dicyclohexylperoxyd ist eine ungeklärte Ausnahme). Alle Dialkylperoxyde und Diacylperoxyde, also Peroxyde mit der $\text{C}-\text{OO}-\text{C}$ -Gruppierung, sind nicht aktivierbar.

Peroxyde	Struktur	Aktivierung durch Cu-Oktoat
Ditert.-butylperoxyd	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0
Cyclohexenyl-tert.-butylperoxyd		0
Ascaridol		0
2,2'-Bis[tert.-butylperoxy]-butan	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	0
Benzoylperoxyd		0
Lauroylperoxyd	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}-\text{OO}-\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$	0
tert.-Butylhydroperoxyd	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OOH}$	+
Isopropylhydroperoxyd		+
Tetralinhydroperoxyd		+
Cumolhydroperoxyd		+
Cyclohexenhydroperoxyd		+
1-Hydroperoxy-2'-oxy-dicyclohexylperoxyd		+
Perlaurinsäure	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}(=\text{O})-\text{OOH}$	+
1,1'-Bis[hydroperoxy]-dicyclohexylperoxyd		0

Tabelle 1

Die Aktivierung des radikalischen Zerfalls von Peroxyden verschiedenen Typs durch Cu-Oktoat

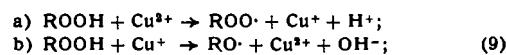
+: positive Aktivierung; 0 keine Aktivierung

Das Ergebnis deckt sich im wesentlichen mit entsprechenden Untersuchungen des hiesigen Instituts über die Polymerisationsanregung⁴⁵⁾, auf die aber nicht näher eingegangen werden kann.

Da — wie wir gesehen haben — auch das bei der Autoxydation des Linolsäure-methylesters sich bildende Substratperoxyd durch Cu-Oktoat stark aktiviert wird, liegt darin ein neuer Beweis für die Hydroperoxyd-Struktur des Linolesterperoxyds. Die Annahme⁴²⁾ einer Bildung von Ringperoxyden dürfte damit widerlegt sein; denn solche Peroxyde werden nicht aktiviert (z. B. Ascaridol).

Bei der Autoxydation des konjugiert ungesättigten 10,12-Linolsäure-methylesters entsteht dagegen kein Hydroperoxyd, sondern ein polymeres Peroxyd. Dieses Peroxyd gehört also in die Klasse der Peroxyde mit $\text{C}-\text{OO}-\text{C}$ -Gruppierung und dürfte somit nicht aktiviert werden. In voller Übereinstimmung mit den oben abgeleiteten Regeln wird die Autoxydation des konjugierten 10,12-Linolsäure-methylesters tatsächlich durch Cu-Oktoat nicht beschleunigt; es erfolgt keine Steigerung der Autokatalyse^{44).}

Die Elementarvorgänge der metallkatalysierten Autoxydation des 9,12-Linolsäure-methylesters können im Anschluß an die Formulierung der Hydroperoxyd-Katalyse (Gleichung 7), die wir als Redoxreaktion auffassen, nur so formuliert werden:



Schritt 9a ist eine Redoxreaktion, bei der eine reduzierend wirkende Hydroperoxyd-Moleköl dehydriert (d. h. oxydiert), Cu^{2+} zu Cu^+ reduziert wird. Schritt 9b ist eine Redoxreaktion, bei der eine oxydierend wirkende Hydroperoxyd-Moleköl reduziert, Cu^+ aber wieder zu Cu^{2+} oxydiert wird. Cu^{2+} wirkt also katalytisch auf den Radikalzerfall des Hydroperoxydes. Die im Verlaufe der Redoxreaktionen 9a und 9b entstehenden Radikale ROO^\cdot und RO^\cdot lösen die Radikalketten der Autoxydation aus; die Ionen H^+ und OH^\cdot vereinigen sich zu Wasser. Die durch Metallverbindungen katalysierte Autoxydation des Linolsäure-methylesters stellt also im Prinzip eine durch ein Metallredoxsystem beschleunigte Radikalkettenreaktion dar, wie wir sie von der Polymerisation ungesättigter Verbindungen her kennen⁴³⁾; die Rolle des Reduktionsmittels wird von dem Substrat-hydroperoxyd übernommen.

Durch obige Formulierung der Elementarvorgänge, die sich im wesentlichen mit den Anschauungen von Robertson und Waters⁴²⁾ sowie von Bawn⁴⁶⁾ über die metallkatalysierte Autoxydation deckt, wird auch verständlich, warum nur Hydroperoxyde durch Metallverbindungen aktivierbar sind; denn nur bei diesen ist eine reduzierende Wirkung im Sinne von 9a möglich.

Katalyse der Autoxydation des Linolsäure-methylesters durch Metallredoxsysteme

Es wurde gezeigt, daß nur Hydroperoxyde durch Metallverbindungen (Cu^{2+} , Fe^{3+}) aktivierbar sind, nicht aber Dialkylperoxyde oder Diacylperoxyde, und zwar, weil diese letzteren Peroxyde keine reduzierenden Eigenschaften aufweisen und deshalb mit den zugesetzten Metallverbindungen nicht im Sinne von 9a (Reduktion von Cu^{2+} zu Cu^+) reagieren können. Man muß aber erwarten, daß Dialkylperoxyde und Diacylperoxyde im Sinne von 9b reagieren können, also Metallverbindungen von der niederen zur höheren Wertigkeitsstufe oxydieren können. Setzt man also noch ein Reduktionsmittel zu, das z. B. Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert, so muß das Metallredoxsystem Dialkylperoxyd/Metallverbindung/Reduktionsmittel die Initialge-

⁴⁵⁾ Unveröffentl. Versuche von G. Schröder.

⁴⁶⁾ C. E. Bawn, A. A. Pennington u. C. F. H. Tipper, Discuss. Faraday Soc. No. 10, 282 [1951]. C. E. Bawn u. J. B. Williamson, Trans. Faraday Soc. 47, 735 [1951].

schwindigkeit der Autoxydation stark erhöhen⁴⁵). Bild 9 zeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist.

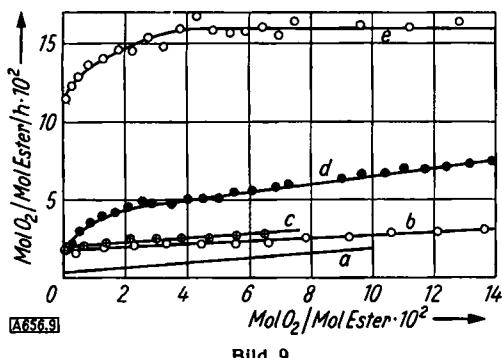


Bild 9

Katalyse der Autoxydation des Linolsäure-methylesters durch das Metall-Redox-System Benzoylperoxyd/Fe(III)-Acetylacetonat/Benzoin bei 50 °C. Oxydationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Oxydationsgrad. — Kurve a) Spontane Autoxydation; b) 1,00 · 10⁻³ Mol Benzoylperoxyd/Mol Ester; c) 1,00 · 10⁻³ Mol Benzoylperoxyd + 1,00 · 10⁻³ Mol Benzoin/Mol Ester; d) 1,00 · 10⁻⁴ Mol Benzoylperoxyd + 3,00 · 10⁻⁴ Mol Fe(III)-Acetylacetonat/Mol Ester; e) 1,00 · 10⁻³ Mol Benzoylperoxyd + 1,00 · 10⁻³ Mol Benzoin + 3,00 · 10⁻⁴ Mol Fe(III)-Acetylacetonat/Mol Ester

Die Elementarakte beispielsweise der Eisen-Redox-katalyse — entsprechendes gilt für andere Metallverbindungen — sind dabei folgendermaßen zu formulieren⁴⁶:

a) $\text{Fe}^{3+} + \text{YH} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Y} \cdot + \text{H}^+$; wobei YH = Reduktionsmittel
 b) $\text{POOP} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{PO} \cdot + \text{PO} \cdot + \text{Fe}^{2+}$ (10)

Auf Grund dieses Ergebnisses ist auch zu erwarten, daß man bei der metallkatalysierten Autoxydation allein durch Zusatz eines geeigneten Reduktionsmittels eine Beschleunigung erzielen kann. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß in den beiden miteinander gekoppelten Redoxsystemen der Gl. 9 der Schritt a, die Reduktion des höherwertigen Metalles, der langsamere und damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, und daß diese Reduktion durch das zugesetzte Reduktionsmittel wesentlich schneller verläuft als durch das in seiner Reduktionskraft schwächere Substrathydroperoxyd.

Bild 10 zeigt ein Beispiel einer solchen Katalyse, die man als Metall-Autoredox-Katalyse bezeichnen kann. Metall und Reduktionsmittel werden dem Autoxydationsansatz zugegeben, während die dritte Komponente des Katalysatorsystems, das Peroxyd, sich in steigendem Maße selbst bildet. Ähnliche Fälle sind bei der Polymerisationsbeschleunigung bekannt; man spricht dort von Metall-Autox-Katalyse⁴⁷). Es ergibt sich von selbst, daß eine Metall-Autoredox-Katalyse natürlich auch dann eintritt, wenn bei dem betreffenden Autoxydationsvorgang — wie z. B. bei der Autoxydation von Estern der konjugierten 10,12-Linolsäure — ein Peroxyd gebildet wird, das durch Metallverbindungen nicht aktiviert wird.

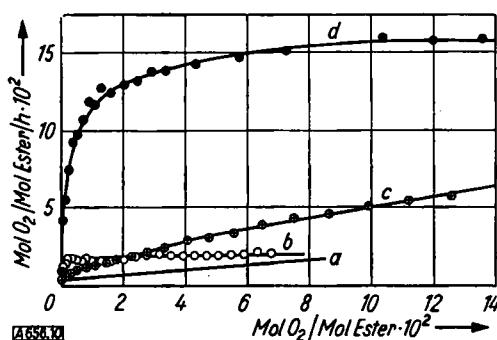


Bild 10

Metall-Autoredox-Katalyse der Autoxydation des Linolsäure-methylesters bei 50 °C. Oxydationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Oxydationsgrad. — Kurve a) Ohne Zusatz (spontane Autoxydation); b) 1,00 · 10⁻³ Mol Benzoylperoxyd/Mol Ester; c) 3,00 · 10⁻⁴ Mol Fe(III)-Acetylacetone/Mol Ester; d) 1,00 · 10⁻⁴ Mol Benzoin + 3,00 · 10⁻⁴ Mol Fe(III)-Acetylacetone/Mol Ester

Die Metall-Autoredox-Katalyse dürfte für die Praxis interessant sein, da sich hier eventuell die Möglichkeit bietet, die Wirkung handelsüblicher Sikkative durch Beimischen eines geeigneten Reduktionsmittels ganz erheblich zu steigern bzw. in den Fällen, in denen die Sikkative bedingt durch die Nichtaktivierbarkeit der entstehenden Substratperoxyde nicht wirksam sind, überhaupt erst zur Wirkung zu bringen.

Zusammenfassung

Um die Filmbildung trocknender Öle verstehen zu können, ist es notwendig, die Elementarvorgänge dieser komplexen Reaktion zu untersuchen. Es wurde deshalb die Autoxydation von möglichst reinem Linolsäure-methylester (methylene-isiolerte Doppelbindungen) und eines Fett-säure-methylesters mit konjugierten Doppelbindungen studiert.

Die spontane Autoxydation des Linolsäure-methylesters ist ein autokatalytischer Vorgang. Die Kinetik ergibt, daß die Geschwindigkeit der Autoxydation proportional der Sauerstoff-Aufnahme, also der Konzentration des primär entstehenden Hydroperoxydes ansteigt. Die experimentell gefundene Beziehung kann unter einfachen Annahmen, die mit dem α -Methylen-Mechanismus der Autoxydation in Übereinstimmung stehen, abgeleitet werden.

Die Katalyse der Autoxydation mit Benzoylperoxyd (Bolland) und mit Azo-diisobutyronitril kann unter der Annahme einer monomolekularen Bildung von Radikalen, die kettenauslösend wirken, beschrieben werden. Aus der Katalyse der Autoxydation mit Hydroperoxyden muß dagegen auf einen bimolekularen Zerfall der Hydroperoxyde geschlossen werden. Es wird gezeigt, daß die Autokatalyse der spontanen Autoxydation derselben Beziehung gehorcht, wie die Katalyse durch Hydroperoxyde. Daraus wird geschlossen, daß der Autokatalysator der spontanen Autoxydation ein Hydroperoxyd ist. Es liegt nahe, das autokatalysierende Hydroperoxyd mit dem von amerikanischen Autoren isolierten Hydroperoxyd des Linolsäureesters zu identifizieren.

Die Katalyse der Autoxydation des Linolsäure-methylesters mit Hilfe von Metallverbindungen ($\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$) zeigt, daß diese Metallverbindungen weder den molekularen Sauerstoff noch den Linolsäureester aktivieren, sondern daß sie die Radikalbildung aus dem Hydroperoxyd des Linolsäureesters beschleunigen; es wird lediglich die Autokatalyse gesteigert. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis aktivieren dieselben Metallverbindungen nur den Radikalzerfall von Hydroperoxyden und Persäuren, nicht aber von Dialkylperoxyden und Diacylperoxyden. Man kann also die Autoxydation des Linolsäureesters besonders gut mit Metallverbindungen in Kombination mit Hydroperoxyden beschleunigen. Der Mechanismus dieser Katalyse wird diskutiert.

Aus den gewonnenen Ergebnissen ergibt sich weiterhin die Möglichkeit, mit Hilfe von Redoxsystemen und Metall-Redoxsystemen starke katalytische Effekte bei der Autoxydation zu erzielen.

Die Untersuchung eines konjugiert-ungesättigten Fett-säureesters ist wesentlich schwieriger als diejenige eines isoliert-ungesättigten Fettsäureesters, weil die Reinheit des Esters nicht leicht zu erreichen ist. Da keine Hydroperoxyde, sondern polymere Peroxyde entstehen, ergeben sich markante Unterschiede gegenüber der Autoxydation isoliert-ungesättigter Ester und zwar sowohl bei der Kinetik der spontanen Autoxydation als auch bei der Metallkatalyse.

Eingeg. am 28. April 1955 [A 656]