

Abbruch bei Reaktionen freier Radikale

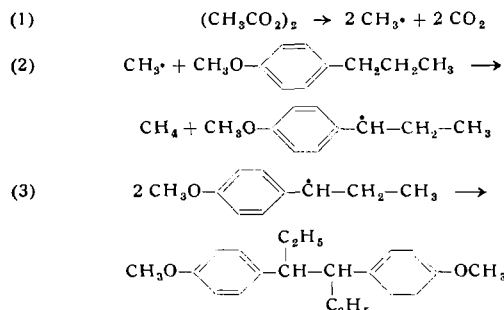
Von Dr. S. J. LAPPORTE

California Research Corporation, Richmond, California, USA

Freie Radikale können durch Kombination oder Disproportionierung stabile Produkte geben. Das Verhältnis der beiden Reaktionsarten läßt sich statistisch und thermodynamisch näherungsweise erfassen. In flüssiger Phase beeinflussen Viscosität und Käfig-Effekte die Reaktionsweise freier Radikale. Kombination und Disproportionierung bestimmen auch den Kettenabbruch bei Radikalkettenreaktionen, wie Radikalpolymerisation und Oxydation organischer Verbindungen mit Luftsauerstoff.

Einleitung

Von den drei Haupttypen organischer Reaktionsstufen — Anionen, Kationen und freie Radikale — stechen die letzteren insofern hervor, als sie mit ihresgleichen zu stabilen Produkten reagieren können. Derartige Reaktionen zwischen zwei Radikalen lassen sich häufig zur Synthese wertvoller Verbindungen benützen. Ein Beispiel ist die Darstellung des Hexöstrol-dimethyläthers, eines Vorprodukts des östrogenen Hexöstrols, durch acetylperoxyd-induzierte Dimerisierung von p-Propyl-anisol¹⁾.



Der gleiche Reaktionstyp hindert häufig aber auch die Herstellung erwünschter Verbindungen, z. B. durch Kettenabbruch bei der Polymerisation oder Kettenoxydation.

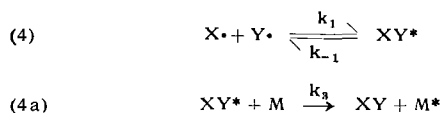
Dieser Überblick behandelt einfache Radikal-Radikal-Wechselwirkungen, insbesondere die Kombination und Disproportionierung von Kohlenstoff- und Sauerstoff-Radikalen sowohl im Gaszustand als auch in flüssiger Phase. Die verwandten Themen der Inhibition und der Verzögerung sollen beiseite gelassen werden.

Kombination und Disproportionierung können nur bei niedrigen Radikal-Konzentrationen und bei Abwesenheit von Lösungsmitteln in einer für ein Studium der Vorgänge geeigneten Weise isoliert beobachtet werden. Aus diesem Grunde befaßt sich ein großer Teil der Arbeiten über Kombination und Disproportionierung mit der Erzeugung freier Radikale bei tiefer Temperatur und niedrigem Druck in der Gasphase: durch Photolyse von Carbonyl-, Azo- oder Quecksilber-Verbindungen wie auch durch quecksilber-photosensibilisierte Addition von Wasserstoff-Atomen an Olefine oder Zersetzung von Paraffinen. Bei höheren Temperaturen dient die thermische Zersetzung der obigen Verbindungen oder die Reaktion organischer Halogen-Verbindungen mit Natrium-Dampf als Quelle freier Radikale.

¹⁾ M. S. Kharasch, H. C. McBay u. W. H. Urry, J. org. Chemistry 10, 401 [1945].

Kombination

Betrachten wir ein System, in welchem zwei freie Radikale X· und Y· unter Bildung eines stabilen Moleküls XY kombinieren. Bei der Bildung der kovalenten Bindung, die normalerweise ein exothermer Prozeß ist, behält das neue Molekül XY* die gesamte Energie der Bindungsbildung. Um stabil zu werden, muß es diese Energie abgeben, entweder an eine Wand, an ein drittes Teilchen M oder an seine eigenen Schwingungsfreiheitsgrade. Ist XY* das zunächst gebildete energiereiche Produkt,



so ist die Bildungsgeschwindigkeit durch

$$(5) \quad \frac{d[\text{XY}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{X}\cdot][\text{Y}\cdot][\text{M}]}{k_{-1} + k_3 [\text{M}]}$$

gegeben.

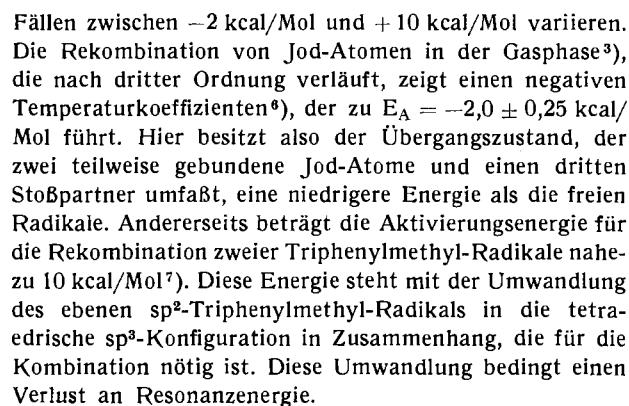
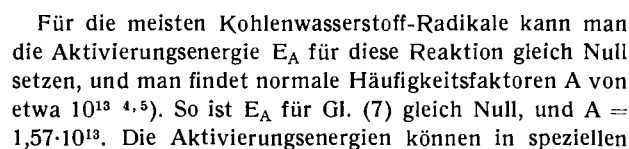
Bei einfachen Atomen und niedrigem Druck ist die Reaktion entsprechend Gl. (5) von dritter Ordnung. Bei höherem Druck (großem [M]) oder bei komplizierteren freien Radikalen ist sie von zweiter Ordnung, und zwar von erster Ordnung bezüglich jedes der kombinierenden freien Radikale. So verläuft die Kombination zweier Äthyl-Radikale bei einem Druck oberhalb 1 Torr nach zweiter Ordnung²⁾, und komplexere Radikale wie Trichlormethyl- oder höhere Alkyl-Radikale können ausschließlich nach zweiter Ordnung reagieren. Die Energie der Bindungsbildung wird durch die Anregung einer größeren Zahl von Schwingungsfreiheitsgraden absorbiert.

Bei der Kombination nach dritter Ordnung wird die Geschwindigkeit nicht nur durch die Konzentration an Stoßpartner M, sondern auch durch dessen Struktur beeinflusst. Tabelle 1 zeigt die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten für die nach dritter Ordnung verlaufende Rekombination von Jod-Atomen bei strukturell verschiedenen Stoßpartnern M. Die Wirksamkeit von M scheint mit Zunahme des ungesättigten Charakters und der Anzahl der Atome im Molekül anzuwachsen. Als qualitatives Maß für diese

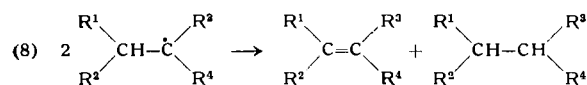
²⁾ D. E. Hoare u. A. D. Walsh: Reactions of Free Radicals in the Gas Phase, Special Publication No. 9, The Chemical Society, London 1957, S. 17.

Stoßpartner M	Kp[°C]	$k \cdot 10^{-32}$ [cm ⁶ Moleküle ⁻² sec ⁻¹]
Helium	-269	0,94
Neon	-246	1,00
Argon	-186	2,00
Wasserstoff	-253	2,63
Methan	-162	4,90
Kohlendioxyd	- 78,5	7,44
Propan	- 42,2	16,8
Cyclopropan	- 34,4	21,8
n-Pentan	+ 36,2	25,9
Äthylchlorid	+ 12,2	26,3
Tetrachlorkohlenstoff .	+ 76,8	28,0
Äthylen	-104	30,0
Äthylbromid	+ 38,0	44,2
Benzol	+ 80,1	48,0
Toluol	+111	116
Äthyljodid	+ 72,2	138
p-Xylol	+138	183
Mesitylen	+165	224

Der beste Mechanismus für die Kombination besteht einfach in einer „Kopf-Kopf“-Reaktion, d.h. in einer Umkehrung der Dissoziation.



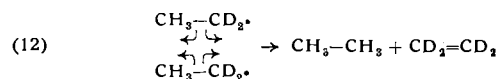
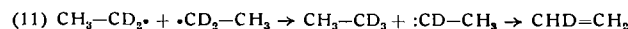
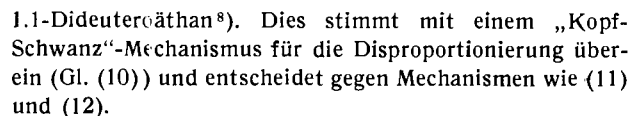
Mit der Kombination konkurriert die Disproportionierung, eine intermolekulare Reaktion, die zu einem gesättigten und einem ungesättigten Molekül führt. Reaktion (8)



verläuft kaum weniger leicht als die Kombination. So fanden *Ivin* und *Stearie*⁵⁾ unter der Annahme, daß die Aktivierungsenergie für die Kombination zweier Äthyl-Radi-

- ³) K. E. Russell u. J. Simons, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 217, 271 [1953].
- ⁴) A. F. Trotman-Dickenson, Petroleum 27, Nr. 11, 406 [1958].
- ⁵) K. J. Ivin u. E. W. R. Steacie, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 208, 25 [1951].
- ⁶) D. Hussain u. H. D. Pritchard, J. chem. Physics 30, 1101 [1959].
- ⁷) K. Ziegler, Trans. Faraday Soc. 30, 10 [1934].

Die Disproportionierung von 1.1-Dideuteroäthyl-Radikalen (entstanden durch Photolyse von 2.2.4.4-Tetra-deutero-pentan-3-on) liefert 1.1-Dideuteroäthylen und



Freie Radikale wurden in der Gasphase nach verschiedenen Methoden hergestellt und das Verhältnis von Disproportionierung (k_D) und Kombination (k_K) durch Analyse der Reaktionsprodukte bestimmt. Tabelle 2 gibt k_D/k_K für gleichartige freie Radikale in der Gasphase nahe Zimmertemperatur wieder.







Radikal	Herstellung	k_D/k_K	Lit.
$C_2H_5^{\bullet}$	$(C_2H_5)_2CO/h\nu$	0,11	⁹⁾
$C_2H_5^{\bullet}$	$C_2H_4 + H^{\bullet}$	0,17	¹⁰⁾
$C_2H_5^{\bullet}$	$C_2H_5CHO/h\nu$	0,10	¹¹⁾
$C_2H_5^{\bullet}$	$C_2H_4 + H^{\bullet}$	0,10	¹²⁾
$n-C_3H_7^{\bullet}$	$n-C_3H_7CHO/h\nu$	0,10	¹³⁾
$i-C_3H_7^{\bullet}$	$i-C_3H_7CHO/h\nu$	0,5	¹³⁾
$i-C_3H_7^{\bullet}$	$(i-C_3H_7-N=)_2/h\nu$	0,53	¹⁴⁾
$i-C_3H_7^{\bullet}$	$C_3H_8 + H^{\bullet}$	0,5	¹²⁾
$sec.-C_4H_9^{\bullet}$	$\Delta^1-C_4H_8 + H^{\bullet}$	1,5	¹⁵⁾
$sec.-C_4H_9^{\bullet}$	$\Delta^1-C_4H_8 + H^{\bullet}$	1,5	¹²⁾
$tert.-C_4H_9^{\bullet}$	$i-C_4H_8 + H^{\bullet}$	4,5	¹⁵⁾
$tert.-C_4H_9^{\bullet}$	$i-C_4H_8 + H^{\bullet}$	2,2	¹²⁾
	 $-H^{\bullet}$	0,2	¹⁶⁾
	 $-H^{\bullet}$	0,4	¹⁷⁾
	 $-H^{\bullet}$	0,5	¹⁸⁾

Tabelle 2. k_D/k_K für gleichartige freie Radikale

Eine Erhöhung des Grades der Alkyl-Substitution am Radikal-Zentrum vergrößert k_D/k_K . Dies ist die Grundlage für eine statistische Behandlung der Disproportionierung¹⁹). Nimmt man näherungsweise an, daß einfache Alkyl-Radikale gleiche Kombinations-Geschwindigkeiten ha-

- ⁸⁾ M. H. J. Wijnen u. E. W. R. Steacie, *Canad. J. Chem.* **29**, 1092 [1951].
- ⁹⁾ K. O. Kutschke, M. H. J. Wijnen u. E. W. R. Steacie, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 714 [1954].
- ¹⁰⁾ D. J. LeRoy u. A. Kahn, *J. chem. Physics* **15**, 816 [1947].
- ¹¹⁾ F. E. Blace¹ u. N. J. Pitts, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3382 [1952].
- ¹²⁾ P. J. Boddy u. J. C. Robb, *Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A* **249**, 547 [1959].
- ¹³⁾ F. E. Blace¹ u. J. G. Calvert, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 661 [1951].
- ¹⁴⁾ R. W. Durham u. E. W. R. Steacie, *Canad. J. Chem.* **31**, 337 [1953].
- ¹⁵⁾ W. J. Moore, *J. chem. Physics* **17**, 1325 [1949].
- ¹⁶⁾ P. W. Beck, D. V. Kniebes u. H. E. Gunning, ebenda **22**, 678 [1954].
- ¹⁷⁾ M. Schlocher u. H. E. Gunning, ebenda **19**, 474 [1951].
- ¹⁸⁾ P. W. Beck, D. V. Kniebes u. H. E. Gunning, ebenda **22**, 672 [1954].
- ¹⁹⁾ P. Ausloos u. E. W. R. Steacie, *Canad. J. Chem.* **33**, 1062 [1955].

ben, dann wird k_D/k_K eine Funktion der Anzahl von β -Wasserstoff-Atomen und ihrer Zugänglichkeit sein. Dies zeigt Tabelle 3 für eine Reihe von Butyl-Radikalen.

Radikal	k_D/k_K (beobachtet)	k_D (relativ)	Anzahl der β -H
$(CH_3)_3C^{\bullet}$	4,59	11,0	9
$(CH_3)_2\dot{C}H-CH_3$...	0,418	1,0	1
$CH_3-CH_2-\dot{C}H-CH_3$	2,27	5,4	5

Tabelle 3. k_D/k_K für Butyl-Radikale²⁰⁾

Bei Anwendung dieser Beziehung ist das relative k_D ungefähr gleich der Anzahl der β -Wasserstoff-Atome. Interessant ist, daß unter den Reaktionsbedingungen (Photolyse der entsprechenden Ketone bei ungefähr 100 °C) die beiden β -Wasserstoff-Atome und die drei primären β -Wasserstoff-Atome des sec.-Butyl-Radikals gleich leicht abgespalten werden. Dies wird weiterhin durch die Isolierung von Buten-(1) und Buten-(2) im Verhältnis 3:2 angezeigt.

Die obige statistische Behandlung stellt eine starke Vereinfachung dar und versagt, wenn die Disproportionierung zwischen zwei ungleichen Radikalen verläuft. Boddy und Robb¹²⁾ haben ungleiche freie Radikale durch die quecksilber-photosensibilisierte Addition von Wasserstoff-Atomen an Olefin-Paare erzeugt. Eine Zusammenfassung ihrer Resultate gibt Tabelle 4; dabei wird aus dem Acceptor-Radikal das Paraffin, während das Donator-Radikal das Olefin liefert. Die Quotienten Disproportionierung: Kombination wurden korrigiert, um der Tatsache gerecht zu werden, daß identische Radikale auf zwei Wegen disproportionieren können, die beide das gleiche Endprodukt liefern.

Acceptor-Radikal	Donator-Radikal	Disp./Komb.		Anzahl der β -H-Atome
		gemessen	korrigiert	
$C_2H_5^{\bullet}$	$C_2H_6^{\bullet}$	0,1	0,1	3
	$i-C_3H_7^{\bullet}$	0,2	0,4	6
	tert.- $C_4H_9^{\bullet}$	0,3	0,6	9
$i-C_3H_7^{\bullet}$	$C_2H_5^{\bullet}$	0,3	0,6	3
	$i-C_3H_7^{\bullet}$	0,5	0,5	6
	sec.- $C_4H_9^{\bullet}$	0,4	0,8	5
sec.- $C_4H_9^{\bullet}$	tert.- $C_4H_9^{\bullet}$	0,5	1,0	9
	$i-C_3H_7^{\bullet}$	0,4	0,8	6
	sec.- $C_4H_9^{\bullet}$	1,5	1,5	5
tert.- $C_4H_9^{\bullet}$	tert.- $C_4H_9^{\bullet}$	0,23	0,5	9
	$C_2H_5^{\bullet}$	1,7	3,4	3
	$i-C_3H_7^{\bullet}$	1,2	2,4	6
	sec.- $C_4H_9^{\bullet}$	2,0	4,0	5
	tert.- $C_4H_9^{\bullet}$	2,2	2,2	9

Tabelle 4. k_D/k_K für ungleiche freie Radikale¹²⁾

Wenn die statistische Behandlung gültig ist, dann sollte der Angriff eines Äthyl-Radikals auf Äthyl-, Isopropyl- und tert.-Butyl-Radikale zu den k_D/k_K -Quotienten 1:2:3 führen. Die beobachteten Verhältniszahlen sind 0,5:2:3. Bei gleichen Kombinationsgeschwindigkeiten sollte nach der statistischen Methode jedes Donator-Radikal mit allen Acceptor-Radikalen das gleiche k_D/k_K -Verhältnis ergeben. Für Äthyl-Radikale als Donatoren und Äthyl-, Isopropyl- und tert.-Butyl-Radikale als Acceptoren betragen die beobachteten Verhältniszahlen jedoch 0,1, 0,6 und 3,4. Eine weitere auffällige Diskrepanz zwischen der statistischen Behandlung und den experimentellen Beobachtungen besteht darin, daß ein tert.-Butyl-Radikal mit einem Äthyl-Radikal (drei β -Wasserstoff-Atome) leichter disproportioniert als mit einem zweiten tert.-Butyl-Radikal (neun β -Wasserstoff-Atome).

Diese Abweichungen von einer statistischen Disproportionierung zeigen, wie mangelhaft unser Verständnis dieser fundamentalen Reaktion freier Radikale noch ist. Alle Versuche einer Erfassung der Disproportionierungs-Kombinations-Verhältnisse enthalten implizite die Annahme, daß sämtliche Radikale mit der gleichen Geschwindigkeit kombinieren. Da die absoluten Kombinationsgeschwindigkeiten schwierig zu bestimmen sind, wird jede allgemeine Theorie des Disproportionierungs-Kombinations-Verhaltens so lange fragwürdig sein, bis derartige Daten zur Verfügung stehen.

Thermodynamische Berechnungen

Thermodynamische Berechnungen wurden ausgeführt, um die Größe von Disproportionierung und Kombination zwischen freien Radikalen abzuschätzen. Dabei ist zu betonen, daß derartige Berechnungen das durch die Thermodynamik definierte Gleichgewicht beschreiben und nicht notwendigerweise die gleiche Produktverteilung wie die Kinetik voraussagen. Für exotherme Reaktionen mit kleinen Aktivierungsenergien, wie Kombination und Disproportionierung, ist zu erwarten, daß der Übergangszustand den reagierenden freien Radikalen ähnlicher ist als den Endprodukten. Für solche Reaktionen bestimmt die Kinetik die Produktverteilung mit größerer Wahrscheinlichkeit als die Thermodynamik. Trotzdem ist es lehrreich, die Thermodynamik dieser beiden fundamentalen Prozesse zu studieren, schon um eine Vergleichsmöglichkeit zu schaffen.

Wir betrachten die Differenz der Änderung der freien Energie für Kombination und Disproportionierung,

$$\Delta F_K - \Delta F_D = (\Delta H_K - \Delta H_D) - T(\Delta S_K - \Delta S_D),$$

wobei die Indices K und D sich auf Kombination bzw. Disproportionierung beziehen. Für jedes Paar freier Radikale läßt sich ΔH_K und ΔH_D aus den Bildungs- oder Verbrennungswärmen und ΔS_K und ΔS_D aus den Normalentropien (korrigiert für Mischung und Druck) berechnen. Diese Größen wurden von Bevington²¹⁾ ermittelt und sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

In allen Fällen begünstigt $\Delta(\Delta H)$ die Kombination, während $\Delta(\Delta S)$ die Disproportionierung begünstigt. Bei jeder Temperatur spiegelt daher das Gleichgewicht zwischen Disproportionierungs- und Kombinationsprodukten diese einander entgegenlaufenden Terme wieder. Bei einer bestimmten Temperatur wird der $T(\Delta S_K - \Delta S_D)$ -Term gleich dem $(\Delta H_K - \Delta H_D)$ -Term sein, d. h. $(\Delta F_K - \Delta F_D) = 0$, und Disproportionierung und Kombination werden gleich begünstigt sein. Diese Temperatur, die „Umschlagtemperatur“, ist in Tabelle 5 für einen Druck von 10^{-6} und 1 atm der freien Radikale angegeben.

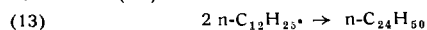
Radikale	Disproportionierungs-Produkte	$H_K - H_D$ [kcal/Mol]	$S_K - S_D$ [cal/Grad-Mol]		Umschlag- temp. [°C]	
			1 atm	10^{-6} atm	1 atm	10^{-6} atm
$2C_2H_5^{\bullet}$	$C_2H_4 + C_2H_6$	-22,1	-36,2	-63,6	337	74
$2C_3H_7^{\bullet}$	$C_3H_6 + C_3H_8$	-20,2	-40,1	-67,4	231	26
$2n-C_4H_9^{\bullet}$	$C_4H_8 + C_4H_{10}$	-21,4	-41,6	-68,9	241	38
$C_2H_5^{\bullet} + H^{\bullet}$	$C_2H_4 + H_2$	-32,7	-31,9	-59,2	754	280
$C_3H_7^{\bullet} + H^{\bullet}$	$C_3H_6 + H_2$	-29,7	-34,4	-61,7	590	208
$C_2H_5^{\bullet} + CH_3^{\bullet}$	$C_2H_4 + CH_4$	-19,4	-35,3	-62,6	278	38
$C_3H_7^{\bullet} + CH_3^{\bullet}$	$C_3H_6 + CH_4$	-16,8	-38,1	-65,4	168	-18
$C_2H_5^{\bullet} + C_3H_7^{\bullet}$	$C_2H_4 + C_3H_8$	-22,5	-37,0	-64,3	335	77
$C_2H_5^{\bullet} + C_3H_7^{\bullet}$	$C_2H_6 + C_3H_6$	-19,5	-39,5	-66,8	220	19
$2CH_2=CH^{\bullet}$	$C_2H_4 + C_2H_4$	-39,9	-24,0	-51,2	1390	506

Tabelle 5. Thermodynamik der Disproportionierung und Kombination²¹⁾

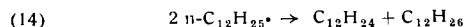
²⁰⁾ J. W. Kraus u. J. G. Calvert, J. Amer. chem. Soc. 79, 5921 [1957].

²¹⁾ J. C. Bevington, Trans. Faraday Soc. 48, 1045 [1952].

Ähnliche thermodynamische Berechnungen wurden für die Polymerisation von Äthylen ausgeführt²²⁾. Die freien Energien des Abbruchs durch Disproportionierung und Kombination wurden berechnet; die wachsende Polymerkette wurde durch $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\cdot$ -Radikale angenähert. Für die Reaktion (13)



ist $\Delta F_{298}^0 = -59,1 \text{ kcal/Mol}$, $\Delta H_{298}^0 = -71,8 \text{ kcal/Mol}$, $\Delta S_{298}^0 = -42,6 \text{ cal/Grad}\cdot\text{Mol}$, für Reaktion (14)



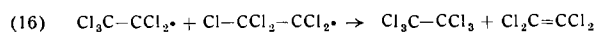
ist $\Delta F_{298}^0 = -51,1 \text{ kcal/Mol}$, $\Delta H_{298}^0 = -52,2 \text{ kcal/Mol}$, $\Delta S_{298}^0 = -3,7 \text{ cal/Grad}\cdot\text{Mol}$, so daß thermodynamisch die Kombination gegenüber der Disproportionierung begünstigt ist. Dies stimmt sowohl mit Rechnungen für einfache Alkyl-Radikale als auch mit der Beobachtung überein.

Kombination und Disproportionierung bei Nicht-Kohlenwasserstoff-Radikalen

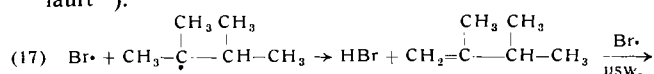
Kombination und Disproportionierung sind allgemeine Erscheinungen und verlaufen auch bei anderen Atomen als Kohlenstoff. Photochemische Halogenierungen werden durch Kombination von Halogen-Radikalen abgebrochen:



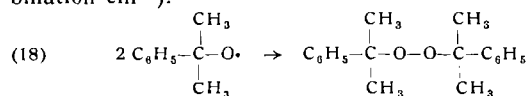
Als Abbruchschritt bei der photochemischen Chlorierung von Pentachloräthan verläuft die Disproportionierung durch Abspaltung eines β -Chlor-Atoms²³⁾:



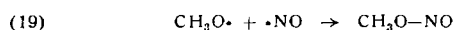
Die Bildung von Polybromiden läßt vermuten, daß Disproportionierung zwischen einem Brom-Atom und einem 2,3-Dimethylbutyl-(2)-Radikal (Gl. (17)) als Abbruchreaktion bei der Bromierung von 2,3-Dimethylbutan verläuft²⁴⁾.



Kombination und Disproportionierung bei Alkoxy-Radikalen wurden kürzlich in einer Übersichtsarbeit²⁵⁾ kurz diskutiert. Die Kombination zweier Alkoxy-Radikale ist selten, da das Reaktionsprodukt, ein Peroxyd, unter den Reaktionsbedingungen gewöhnlich instabil ist. Im Falle des α -Cumyloxy-Radikals (2-Phenyl-propyloxy-(2)-Radikals), das durch Zersetzung von reinem Cumolhydroperoxyd bei 100 °C gewonnen wurde, tritt einfache Kombination ein²⁶⁾.

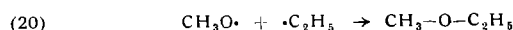


Die Kombination eines Alkoxy-Radikals mit anderen Radikalen ist in den Fällen bekannt, in denen das resultierende Produkt stabil ist. So fängt Stickstoffmonoxyd Methoxy-Radikale nahezu quantitativ ab²⁷⁾ (Gl. (19)),

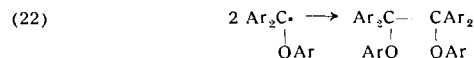
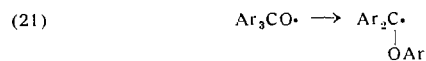


und Methyl-äthyl-äther findet sich unter den Zersetzungsprodukten von Methyl-tert.-amyl-peroxyd²⁸⁾, vermutlich

als Produkt der Reaktion eines Methoxy-Radikals mit einem Äthyl-Radikal nach Gl. (20).



Die *Wieland-Umlagerung*²⁹⁾ verläuft über die Dimerisierung zweier Alkoxy-Radikale, jedoch erst nach Wanderung einer Aryl-Gruppe von Kohlenstoff zu Sauerstoff (Gl. (21) und (22)).



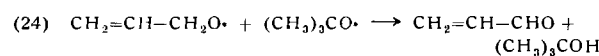
Diese Reaktion tritt nur bei Triarylmethoxy-Radikalen ein.

Die Disproportionierung ist bei primären und sekundären Alkoxy-Radikalen eine allgemeine Reaktion und kann nach Gl. (23) verlaufen³⁰⁾.

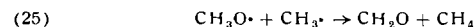


Bei tertiären Alkoxy-Radikalen ist eine Disproportionierung, die zu einer Carbonyl-Verbindung führt, unmöglich; nur Abbau-, Abspaltungs- oder Kombinationsreaktionen können eintreten.

Ferner sind Kreuzungs-Disproportionierungen von Alkoxy-Radikalen möglich, entweder mit einem anderen Alkoxy-Radikal wie bei der Disproportionierung zwischen Allyloxy- und tert.-Butoxy-Radikalen (Gl. (24))³¹⁾,



oder mit einem Alkyl-Radikal wie bei der Disproportionierung zwischen einem Methoxy- und einem Methyl-Radikal (Gl. (25))³²⁾.



Spezielle Effekte in flüssiger Phase

Einfluß der Beweglichkeit freier Radikale

Obgleich Kombination und Disproportionierung auch in flüssiger Phase verlaufen, werden diese Reaktionen durch die "eingrenzende" Flüssigkeitsstruktur deutlich beeinflußt. Die Kombination verläuft im allgemeinen leichter wegen der höheren Konzentration an Stoßpartnern in der flüssigen Phase. Da bei den meisten Reaktionen die Konzentration an freien Radikalen klein ist und die Reaktion zwischen den Radikalen schnell verläuft, kann die Geschwindigkeit der Abbruchreaktion von der Geschwindigkeit abhängen, mit der sich die Radikal-Zentren in der Flüssigkeit in eine zur Reaktion geeignete Position begeben, d. h. sie kann diffusionsbestimmt sein. Die Diffusionsgeschwindigkeit variiert mit dem Lösungsmittel, seiner Viskosität, dielektrischen Eigenschaften usw. Beispielsweise untersuchten *Rosman* und *Noyes*³³⁾ die Rekombinationsgeschwindigkeit isolierter Jod-Atome in inerten Lösungsmitteln. Die Ergebnisse stehen mit einer diffusionsbestimmten Kombinationsreaktion im Einklang und hängen von der Art des Lösungsmittels ab. In Hexan, Tetrachlorkohlenstoff und Hexachlor-butadien-(1,3) betragen die empirisch bestimmten Aktivierungsenergien $2,4 \pm 3,7 \text{ kcal/Mol}$, $5,6 \pm 2,3 \text{ kcal/Mol}$ bzw. $3,3 \pm 2,4 \text{ kcal/Mol}$. Zum Vergleich wird für dieselbe Reaktion in der Gasphase der Wert $-2 \pm 0,25 \text{ kcal/Mol}$ angegeben³⁾.

²²⁾ W. M. D. Bryant, J. Polymer Sci. 6, 359 [1951].

²³⁾ H. J. Schumacher u. W. Thürauf, Z. physik. Chem., Abt. A 189, 183 [1941].

²⁴⁾ M. S. Kharasch, Y. C. Liu u. W. Nudenberg, J. org. Chemistry 20, 680 [1955].

²⁵⁾ P. Gray u. A. Williams, Chem. Reviews 59, 239 [1959].

²⁶⁾ E. J. Lorand u. J. E. Reese, AP. 2691683 [12. Okt. 1954].

²⁷⁾ P. L. Hanst u. J. G. Calvert, J. physik. Chem. 63, 104 [1959].

²⁸⁾ J. H. Raley u. D. O. Collamer, J. Amer. chem. Soc. 74, 1606 [1952].

²⁹⁾ H. Wieland, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2550 [1911].

³⁰⁾ E. W. R. Steacie: Atomic and Free Radical Reactions, Reinhold Publishing Corp., New York, 2. Aufl. 1954, Band 1 und 2.

³¹⁾ T. W. Campbell u. G. M. Coppinger, J. Amer. chem. Soc. 73, 1788 [1951].

³²⁾ M. H. J. Wijnen, J. chem. Physics 28, 271 [1958].

³³⁾ H. Rosman u. R. M. Noyes, J. Amer. chem. Soc. 80, 2410 [1958].

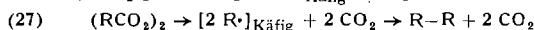
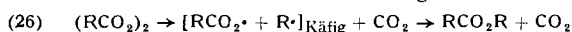
Der Einfluß der makroskopischen Viskosität der Lösung auf die Diffusionsgeschwindigkeit der freien Radikale und damit auf ihre Abbruchreaktionen wird durch die Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit von Vinyl-Monomeren mit zunehmendem Umsatz an Monomeren illustriert³⁴). Bei der Lösungspolymerisation führen hohe Monomer-Konzentrationen zu einer autokatalytischen Beschleunigung, die ein erhöhtes Molekulargewicht im Gefolge hat³⁵). Darüberhinaus ist die autokatalytische Beschleunigung in schlechten Lösungsmitteln größer als in guten^{36, 37}). Schließlich wird die Polymerisationsgeschwindigkeit eines Vinyl-Monomeren beträchtlich erhöht, wenn es durch Zugabe von Cellulose-tripropionat vorher eingedickt wird³⁸). Alle diese Geschwindigkeitserhöhungen gehen mit erhöhter Viskosität des Polymerisationsmediums einher. Dieser sogenannte *Trommsdorff*-Effekt läßt sich durch die Herabsetzung der Diffusionsgeschwindigkeit der Radikal-Enden der wachsenden Polymer-Kette durch das viscose Reaktionsmedium erklären, die zu einer niedrigeren Geschwindigkeit des Kettenabbruchs und damit zu einer höheren Gesamtgeschwindigkeit der Polymerisation führt.

Käfig-Effekte

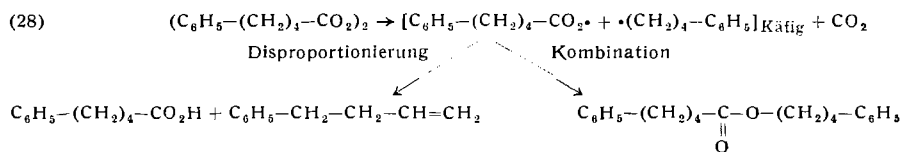
Bei jedem bimolekularen Stoß in einer Lösung sind die reagierenden Bruchstücke notwendigerweise solvatisiert und reagieren innerhalb der Grenzen eines Lösungsmittel-, „Käfigs“³⁹). Der gleiche Effekt läßt sich beobachten, wenn ein einzelnes Molekül in Lösung zerfällt und dabei innerhalb eines Lösungsmittel-Käfigs ein Paar von freien Radikalen bildet. Die Eingrenzung durch den Käfig verhindert das Abdiffundieren der reaktionsfähigen Bruchstücke, so daß ihre gegenseitige Wechselwirkung dadurch erleichtert wird. Die Rekombination der ursprünglichen Dissoziationspartner bezeichnet man als „Zwillingsrekombination“ (geminate recombination)⁴⁰). Anzeichen für eine analoge Zwillingsdisproportionierung (geminate disproportionation) sind vorhanden.

Käfig-Rekombination

Die Zersetzung von Diacyl-peroxyden in inerten Solventien läßt vermuten, daß beträchtliche Mengen der entstehenden Ester und Dimeren aus Käfig-Rekombinationen



resultieren (Gl. (26) und (27)). Dies ließ sich zeigen durch die Unabhängigkeit der Dimeren-Ausbeute von Radikal-Fängern^{41, 42}), das starke Überwiegen symmetrischer Strukturen in der Dimeren-Fraktion in den Fällen, in denen asymmetrische Kreuzungsdimerisierungen möglich sind^{43, 44}), die Erhaltung der optischen Aktivität im Alkohol-Teil von Estern, die durch Zersetzung optisch aktiver



Peroxyde entstehen⁴⁵⁻⁴⁷), sowie durch das Nichteintreten einer Umlagerung bei solchen Dimeren, die durch Käfig-Rekombination umlagerungsfähiger freier Radikale unter Bedingungen entstehen, unter denen diejenigen Radikale, die aus dem Käfig herausdiffundieren, fast vollständig umgelagert werden⁴⁴). Die Zersetzung von Azo-bis-isobutyronitril zeigt ebenfalls etwas Dimeren-Bildung, selbst in Gegenwart wirksamer Radikalfänger⁴⁸⁻⁵⁰).

Käfig-Disproportionierung

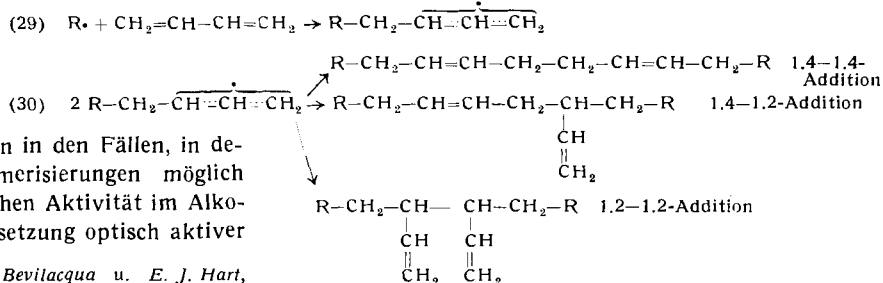
Auch Käfig-Disproportionierungen dürften beim Peroxyd-Zerfall vorkommen. So wie durch Kombination innerhalb eines Käfigs aus einem Acyloxy- und einem Alkyl-Radikal Ester gebildet werden, können die gleichen Radikale zu Olefin und Carbonsäure disproportionieren. Dies ist der wahrscheinlichste Mechanismus für die beobachtete Bildung von δ -Phenyl-valeriansäure und 4-Phenyl-buten-(1) bei der Zersetzung von δ -Phenyl-valerylperoxyd in Tetrachlorkohlenstoff⁴³).

Ebenso können je ein Paraffin und ein Olefin durch Disproportionierung von zwei Alkyl-Radikalen innerhalb eines Käfigs entstehen.

Kombination und Disproportionierung in flüssiger Phase

Die Tendenz zur Kombination bzw. Disproportionierung in flüssiger Phase ist bisher nur qualitativ untersucht worden, teilweise wegen analytischer Komplikationen. Während bei einfachen Alkyl-Radikalen anscheinend kein definitiver Trend zu beobachten ist (wenn überhaupt, ist häufig die Disproportionierung begünstigt^{51, 52}), überwiegt bei resonanzstabilisierten Radikalen die Kombination. So liefern Carboxymethyl-⁵³) und α -Cyano-isopropyl-Radikale⁵⁴) Bernsteinsäure bzw. Tetramethylbernsteinsäure-dinitril. Die leichte Kombination von α -Cumyl-Radikalen zu Dicumyl dient als Test auf freie Radikale in Cumol-Lösungen⁵⁵).

Allyl-Radikale, die durch Addition freier Radikale an 1,3-Diene entstehen, dimerisieren in hoher Ausbeute. Diese Reaktion ist die Grundlage für die Synthese vieler difunktioneller Verbindungen.

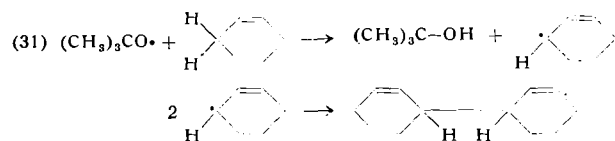


- ³⁴) M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua u. E. J. Hart, ebenda 73, 5395 [1951]; 77, 497 [1949].
³⁵) G. V. Schulz u. G. Harborth, Makromolekulare Chem. 1, 106 [1948].
³⁶) R. G. W. Norrish u. R. R. Smith, Nature [London] 150, 336 [1942].
³⁷) G. M. Burnett u. H. W. Melville, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 189, 494 [1947].
³⁸) E. Trommsdorff, H. Köhle u. P. Lagally, Makromolekulare Chem. 1, 169 [1948].
³⁹) J. Frank u. E. Rabinowitsch, Trans. Faraday Soc. 30, 120 [1934].
⁴⁰) R. M. Noyes, J. Amer. chem. Soc. 77, 2042 [1955].
⁴¹) M. Levy u. M. Szwarc, ebenda 76, 5983 [1954].
⁴²) C. G. Swain, L. J. Schaad u. A. J. Kresge, ebenda 80, 5313 [1958].
⁴³) D. F. De Tar u. C. Weis, ebenda 79, 3041 [1957].
⁴⁴) S. J. Lapporte, Dissertation, University of California, Los Angeles 1956.

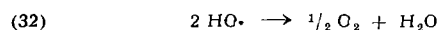
- ⁴⁵) M. S. Kharasch, J. Kuderna u. W. Nudenberg, J. org. Chemistry 19, 1283 [1954].
⁴⁶) F. D. Greene, J. Amer. chem. Soc. 77, 4869 [1955].
⁴⁷) D. F. De Tar u. C. Weis, ebenda 79, 3045 [1957].
⁴⁸) J. C. Bevington, Trans. Faraday Soc. 51, 1392 [1955].
⁴⁹) G. S. Hammond, J. N. Sen u. C. E. Boozer, J. Amer. chem. Soc. 77, 3244 [1955].
⁵⁰) L. M. Arnett, ebenda 74, 2027 [1952].
⁵¹) M. S. Kharasch, D. W. Lewis u. W. B. Reynolds, ebenda 65, 493 [1943].
⁵²) A. Rembaum u. M. Szwarc, ebenda 77, 3486 [1955].
⁵³) M. S. Kharasch u. M. T. Gladstone, ebenda 65, 15 [1943].
⁵⁴) A. F. Bickel u. W. A. Waters, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 69, 1490 [1950].
⁵⁵) D. Bryce-Smith, J. chem. Soc. [London] 1956, 1603.

Der durch die Gleichungen (29) und (30) beschriebene Reaktionstyp wurde mit freien Radikalen verifiziert, die sich von Cyclopentanon, Äthyl-, Isopropyl-, n-Butyl- und tert.-Butylalkohol, Essig-, Propion- und Glutarsäure, Methylacetat und -formiat, Aceton⁵⁶⁾, Cyclohexanon-hydroperoxyd⁵⁷⁾ sowie tert.-Butyl- und α -Cumyl-hydroperoxyd⁵⁸⁾ ableiten.

Allyl-Radikale, die durch Abspaltung eines Allyl-Wasserstoffatoms aus einem Olefin erzeugt wurden, dimerisieren ebenfalls⁵⁹⁾ (Gl. (31)).



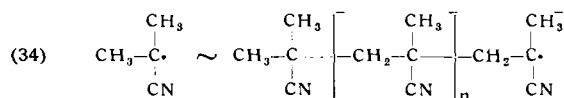
Obwohl sich ganz allgemein eine Erhöhung der Kombinationsreaktionen in flüssiger Phase feststellen läßt, verläuft die Kopf-Kopf-Kombination bei stark polaren freien Radikalen wegen der Abstoßung der polaren Gruppen über eine Stellung hoher potentieller Energie, so daß Kopf-Schwanz-Disproportionierungen oft begünstigt sind, sofern das strukturell möglich ist. Die stark polaren Hydroxyl-⁶⁰⁾ und α -Hydroxyalkyl-Radikale⁶¹⁾ disproportionieren in hohem Maße (Gl. (32) und (33)), und stark polare Monomere liefern polymere Radikale, die ebenfalls disproportionieren.



Abbruchreaktionen bei spezifischen Kettenreaktionen

Polymerisation

Zu den am häufigsten verwendeten Radikal-Kettenreaktionen gehört die Vinyl-Polymerisation. In frühen Versuchen zur Aufklärung des Abbruchs bei Polymerisationen wurde die Wechselwirkung einfacher Moleküle mit strukturell gleichartigen Polymerketten verglichen. So dienten α -Cyano-isopropyl-Radikale, die durch Zersetzung von Azo-bis-isobutyronitril erhalten wurden, als Modell für wachsende Methacrylnitril-Ketten.



Mayo⁶²⁾ erwähnte die Kombination α -substituierter Benzyl-Radikale, die durch Zersetzung von Acetylperoxyd in Alkylbenzolen erhalten wurden¹⁾, als Hinweis für einen Kombinationsabbruch bei der Styrol-Polymerisation. Die Verwendung kleiner freier Radikale als Modelle für große Polymerketten kann jedoch häufig zu Fehlschlüssen hinsichtlich der Abbruchreaktion führen, da die Herstellungsmethode der Radikale, Käfig-Effekte und Diffusions-

effekte ein abweichendes Verhalten verursachen können. Der Typ des Polymerisationsabbruchs läßt sich durch Untersuchungen des Polymeren selbst nach verschiedenen Methoden direkt ableiten:

a) Kinetisch: aus der Neigung der Linie, die man durch Auftragen des reziproken Polymerisationsgrades P_n gegen die Quadratwurzel der Initiator-Konzentration $[I_n]$ erhält.

b) Durch Verwendung von Initiatoren mit funktionellen Gruppen, die zu einer weiteren Bindung mit bifunktionellen Reagentien fähig sind. Besitzt z.B. der Initiator eine Hydroxyl-Gruppe, dann kann das Polymere mit einer Dicarbonsäure weiterreagieren. Die Zunahme des Polymerisationsgrades hängt davon ab, ob eine oder zwei Hydroxyl-Funktionen pro Polymer-Molekül vorhanden sind; das heißt, ob der Abbruch durch Disproportionierung oder durch Kombination geschieht.

c) Durch eine Endgruppen-Analyse und absolute Molekulargewichtsbestimmungen. Die Verwendung radioaktiver Initiatoren oder von Initiatoren mit Strukturen, die sich durch funktionelle Gruppen oder Elementaranalyse bestimmen lassen, gestattet die Abschätzung der Anzahl von Initiator-Resten pro Molekül. Die Methoden b) und c) setzen voraus, daß die Polymerisation ausschließlich durch Initiator-Radikale eingeleitet wird und Ketten-Übertragung keine Rolle spielt.

d) Fraktionierung des Polymeren und Identifizierung der Fraktionen. Diese Methode ist nur bei niedrigen Polymerisationsgraden geeignet. Beispielsweise liefert die Destillation der Produkte, die man bei der Zersetzung von Di-tert.-butylperoxyd in Gegenwart von Äthylen erhält, nur geradzahlige Kohlenwasserstoffe. Da das wachsende Radikal notwendigerweise eine ungerade Anzahl von Kohlenstoff-Atomen besitzt ($CH_3 + n(CH_2=CH_2)$), muß das Endprodukt demnach durch Kombination entstanden sein⁶³⁾.

Tabelle 6 gibt den überwiegenden Typ der Abbruchreaktion für einige Polymerisationen an. Obwohl es schwierig ist, aus diesen Ergebnissen einen definitiven Schluß zu ziehen, scheint die Tendenz zur Disproportionierung mit steigender Polarität des Monomeren anzuwachsen. Dies steht mit Beobachtungen an einfachen polaren Radikalen wie $R-\dot{C}HOH$ und $HO_2\cdot$ in Einklang^{60, 61)}.

Monomer	Lösungsmittel	T [°C]	Methode	Abbruch	Lit.
Styrol	Benzol	25	c	Komb.	⁶⁶⁾
Styrol	Benzol	60	a	Komb.	⁶²⁾
Styrol	H ₂ O	39 bis 90	c	Komb.	⁶⁸⁾
Styrol	o-C ₆ H ₄ Cl ₂	100	b	Komb.	⁶⁴⁾
Vinylacetat	Benzol	90	b	Disp.	⁶⁴⁾
Methyl-acrylat	Benzol	90	b	Disp.	⁶⁴⁾
Methyl-methacrylat	Benzol	90	b	Disp.	⁶⁴⁾
Methyl-methacrylat	Benzol	25, 60	c	Disp.	⁶⁶⁾
Methyl-methacrylat	Substanz	50	c	Komb.	⁶⁷⁾
Acrylnitril	Dimethylformamid, (C ₂ H ₅ O) ₂ CO	80-90	a, b	Komb.	⁶⁵⁾
Äthylen	-	210 bis 230	d	Komb.	⁶³⁾

Tabelle 6. Abbruch bei Polymerisationsreaktionen. a = kinetisch, graphische Auftragung von $1/P_n$ gegen $[I_n]^{1/2}$; b = Kupplung mit bifunktionellen Verbindungen, Messung von P_n ; c = Endgruppen-Analyse; d = Destillation

⁵⁶⁾ D. D. Coffman u. E. L. Jenner, J. Amer. chem. Soc. 80, 2872 [1958] und folgende Arbeiten.

⁵⁷⁾ M. S. Kharasch u. W. Nudenberg, J. org. Chemistry 19, 1921 [1954].

⁵⁸⁾ M. S. Kharasch, F. S. Arimoto u. W. Nudenberg, ebenda 16, 1556 [1951].

⁵⁹⁾ E. H. Farmer u. C. G. Moore, J. chem. Soc. [London] 1951, 131.

⁶⁰⁾ I. A. Kazaranovski, N. P. Lipikhin u. M. V. Tikhomirov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 120, 459 [1958], Engl. Ausg.

⁶¹⁾ J. H. Merz u. W. A. Waters, Discuss. Faraday Soc. 2, 179 [1947].

⁶²⁾ F. R. Mayo, R. A. Gregg u. M. S. Matheson, J. Amer. chem. Soc. 73, 1691 [1951].

⁶³⁾ F. F. Rust, F. H. Seubold u. W. E. Vaughan, ebenda 70, 95 [1948].

⁶⁴⁾ C. H. Bamford u. A. D. Jenkins, Nature [London] 176, 78 [1955].

⁶⁵⁾ C. H. Bamford, A. D. Jenkins u. R. Johnston, Trans. Faraday Soc. 55, 179 [1959].

⁶⁶⁾ J. C. Bevington, H. W. Melville u. R. P. Taylor, J. Polymer Sci. 12, 449 [1954]; G. Ayrey u. C. G. Moore, ebenda 36, 41 [1959].

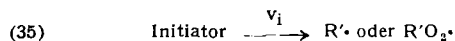
⁶⁷⁾ L. M. Arnett u. J. H. Peterson, J. Amer. chem. Soc. 74, 2031 [1952].

⁶⁸⁾ W. V. Smith, ebenda 71, 4077 [1949].

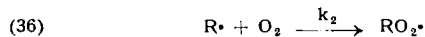
Luftoxydation

Das kinetische Schema der Luftoxydation von Kohlenwasserstoffen wird im allgemeinen in folgender Weise angegeben:

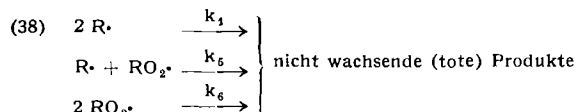
Startreaktion:



Kettenwachstum:

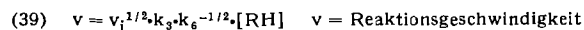


Abbruch:



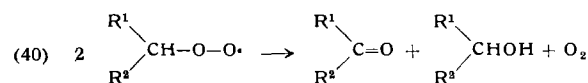
Dabei ist v_i = Geschwindigkeit der Kettenstartreaktion.

Im allgemeinen ist R^\bullet wesentlich reaktiver als RO_2^\bullet , d. h. $k_2 \gg k_3$, so daß bei mäßigen Sauerstoff-Drucke $[\text{RO}_2^\bullet] \gg [\text{R}^\bullet]$. Unter diesen Umständen verläuft die Abbruchreaktion zwischen zwei RO_2^\bullet -Radikale, wird also von k_6 bestimmt, und die beobachtete Oxydationsgeschwindigkeit wird durch Gl. (39) gegeben.



Man beachte, daß der Sauerstoff-Partialdruck (Konzentration) in der summarischen Geschwindigkeitsgleichung nicht auftritt. Gl. (39) beschreibt die meisten Kohlenwasserstoff-Oxydationen bei Sauerstoff-Drucke > 50 Torr exakt. In speziellen Fällen, wie bei der Oxydation von 2,6-Dimethyl-heptadien-(2.5)⁶⁹, ist R^\bullet besonders stabil, so daß R^\bullet -Radikale am Kettenabbruch beteiligt sind. Dies führt zu einer Gesamtgeschwindigkeit, die mit steigendem Sauerstoff-Partialdruck zunimmt.

Bei RO_2^\bullet -Radikale scheint für die Leichtigkeit des Abbruchs bezüglich des Restes R die Reihe primär \geq sekundär \gg tertiär zu gelten. So sinkt bei Zugabe geringer Mengen Tetralin bei der Cumol-Oxydation die beobachtete Oxydationsgeschwindigkeit unter den Wert für jeden der beiden reinen Kohlenwasserstoffe⁷⁰. Ähnliche Geschwindigkeitsabnahmen beobachtet man mit Benzyläther, Indan, Äthylbenzol und selbst Toluol⁷¹. p-Cymol wird langsamer oxydiert als Cumol, obwohl man annehmen sollte, daß die p-Methyl-Gruppe das tertiäre Wasserstoff-Atom für die Wachstumsreaktion aktiviert⁷¹. Diese Geschwindigkeitsverzögerungen können der Bildung primärer oder sekundärer Peroxy-Radikale zugeschrieben werden, die leichter als die tertiären Cumyl-peroxy-Radikale eine Abbruchreaktion eingehen. Andererseits verzögert α -Methylstyrol, das ein tertiäres Peroxy-Radikal liefert, die Cumol-Oxydation nicht⁷⁰. Tabelle 7 enthält einige Geschwindigkeitskonstanten für die Abbruchreaktion durch verschiedene RO_2^\bullet -Radikale. Sowohl primäre als auch sekundäre Peroxy-Radikale brechen 10 bis 100 mal schneller ab als tertiäre Peroxy-Radikale. Der Abbruch durch primäre und sekundäre Peroxy-Radikale liefert Alkohole, Carbonyl-Verbindungen und Sauerstoff (Gl. (40)); dieser Reaktionsverlauf ist für tertiäre Alkylperoxy-Radikale nicht möglich.



⁶⁹ L. Bateman u. A. L. Morris, Trans. Faraday Soc. 49, 1026 [1953].

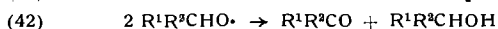
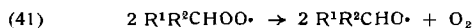
⁷⁰ G. A. Russell, J. Amer. chem. Soc. 77, 4583 [1955].

⁷¹ G. A. Russell, ebenda 78, 1047 [1956].

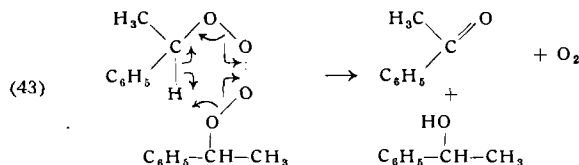
Substrat	T [°C]	Radikal-Typ	$k_6 \cdot 10^{-6} [\text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$	Lit.
Okten-(1)	25	2	0,3	⁷²⁾
Cyclohexen	15	2	0,9	⁷²⁾
1-Methyl-cyclohexen	15	1 oder 2	0,5	⁷²⁾
Äthyl-linoleat	25	2	0,3	⁷²⁾
Cumol	50	3	0,028	⁷³⁾
Cumol	65	3	0,033	⁷³⁾
Cumol	90	3	0,042 ^{a)}	⁷⁰⁾
Tetralin	25	2	21,5	⁷⁴⁾
Tetralin	90	2	24,0 ^{b)}	⁷⁰⁾
Cumol + Tetralin ...	90	2 und 3	6,0	⁷⁰⁾

Tabelle 7. Abbruchgeschwindigkeit durch RO_2^\bullet -Radikale bei Oxydationen in flüssiger Phase. Radikal-Typ: 1 = primär, 2 = sekundär, 3 = tertiär; ^{a)} berechnet aus den Daten von Melville und Richards⁷³; ^{b)} berechnet aus den Daten von Bamford und Dewar⁷⁴

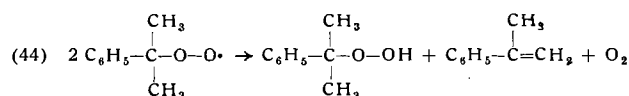
Die Möglichkeit, daß Peroxy-Radikale langsam in Sauerstoff und zwei Alkoxy-Radikale zerfallen, die anschließend rasch in einen Alkohol und eine Carbonyl-Verbindung disproportionieren⁷⁵ (Gl. (41) und (42)), steht mit dem beobachteten α -Deuterium-Isotopeneffekt in Widerspruch⁷⁶.



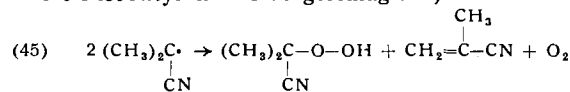
Ein rascher Zerfall der Peroxy-Radikale in Alkoxy-Radikale und nachfolgende langsame Disproportionierung der Zerfallsprodukte widerspricht der beobachteten Stöchiometrie⁷⁶. Der beste Mechanismus für den Kettenabbruch von α -Phenyl-äthylperoxy-Radikale und möglicherweise aller primären und sekundären Peroxy-Radikale läuft entsprechend Gl. (43) über eine Dimerisation oder ein Art Sauerstoff-Sauerstoff-Assoziation, worauf ein cyclischer Zerfall folgt⁷⁶.



Der Abbruch durch tertiäre Peroxy-Radikale, z. B. bei der Oxydation von Cumol, läßt sich weniger gut verstehen. Untersuchungen an Cumol, das an den Methyl-Gruppen deuteriert ist, zeigen, daß ein β -Wasserstoff-Atom bei der Abbruchreaktion abgespalten wird⁷⁷; dies macht Gl. (44) wahrscheinlich:



Ein ähnlicher Abbruchschritt wurde für die Oxydation des Azo-bis-isobutyronitrils vorgeschlagen⁷⁸.



Neuere Untersuchungen der Cumol-Oxydation zeigen, daß auch nicht-abbrechende Reaktionen des Cumylperoxy-Radikals eintreten, die zu Acetophenon, Methyl- und Methylperoxy-Radikale führen, und daß Abbruch durch Dimerisation zu Di- α -cumyl-peroxyd erfolgt⁷⁹.

⁷² L. Bateman u. G. Gee, Trans. Faraday Soc. 47, 155 [1951].

⁷³ H. W. Melville u. S. Richards, J. chem. Soc. [London] 1954, 944.

⁷⁴ C. H. Bamford u. M. J. S. Dewar, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 198, 252 [1949].

⁷⁵ E. R. Bell, J. H. Raley, F. F. Rust, F. H. Seubold u. W. E. Vaughan, Discuss. Faraday Soc. 10, 242 [1951].

⁷⁶ G. A. Russell, J. Amer. chem. Soc. 79, 3871 [1957].

⁷⁷ C. E. Boozer, B. W. Ponder, J. C. Trisher u. C. E. Wightman, ebenda 78, 1506 [1956].

⁷⁸ C. E. Boozer, G. S. Hammond, C. E. Hamilton u. C. Peterson, ebenda 77, 3380 [1955].

⁷⁹ H. S. Blanchard, ebenda 81, 4548 [1959].

Schluß

In diesem Überblick wurde der Versuch unternommen, den Stand unserer Kenntnisse über fundamentale Radikal-Radikal-Wechselwirkungen aufzuzeigen. Wegen der starken Reaktivität freier Radikale wird das Problem von experimentellen Schwierigkeiten begleitet, die häufig zu Resultaten führen, die mehr gefolgert als beobachtet sind. Die Bedeutung dieser Reaktionen für ein allgemeines Ver-

ständnis der Chemie freier Radikale ist jedoch so groß, daß weitere Untersuchungen mit neuen kinetischen und analytischen Methoden wünschenswert sind.

Der Autor dankt Dr. W. A. Pryor, Dr. E. C. Clippinger, Dr. W. K. Seifert, Dr. L. E. Miller und Dr. L. L. Ferstendig für wertvolle Diskussionen und Durchsicht des Manuskripts.

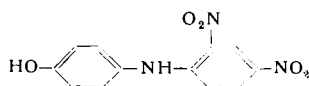
Übersetzt von Dr. Günter Koch, Heidelberg
Eingegangen am 19. Februar 1960 [A 55]

Über Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe einfacher Nitro-Farbstoffe

Von Dr. E. MERIAN, Sandoz A.-G., Basel/Schweiz

Einige Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-Derivate können als Gelb-Farbstoffe sowohl für Acetat-kunstseide als auch Polyester-Fasern dienen. Eigenschaften und Herstellungsvorschriften werden mitgeteilt.

1891 berichtete Paul Fischer¹⁾ über die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf einige negativ substituierte Halogen-benzolsulfonsäuren. Er stellte u. a. die Verbindungen 2-Nitro-diphenylamin-4-sulfonsäureamid und 2-Nitro-diphenylamin-4-sulfonsäureanilid her, während der Grundkörper o-Nitro-diphenylamin schon 1889 von M. Schöpf²⁾ erwähnt worden war. Färberisch benutzt wurden die Verbindungen erst mit der Herstellung von Acetat-kunstseide, wobei vor allem die Arbeiten von K. H. Meyer und H. Hopff³⁾ sowie von G. H. Ellis⁴⁾ im Jahre 1924 erwähnt werden sollten, die zum Cellitonechtgelb 2 R = Dispersol Yellow A führten.



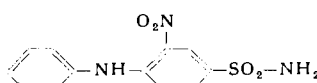
1936 haben Gmelin und Fischer⁵⁾ in der I.G.-Farbenindustrie zahlreiche 2-Nitro-diphenylamin-4-sulfonsäureamide näher geprüft. Offenbar waren sie aber zu farbschwach, was sich auch aus der Vergleichstabelle der molaren Extinktionen in Essigester ergibt (Tabelle 1).

Es blieb G. Kopp und R. E. M. Gangneux⁶⁾ vorbehalten, 1941 die Verwendbarkeit von substituierten 1-Amino-2-

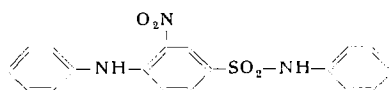
	ϵ	λ_{\max}
	5960	410 m μ
	17000	400 m μ
	26400	397 m μ
	40200	418 m μ

Tabelle 1

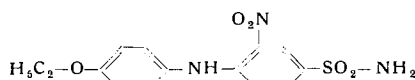
nitrobenzol-4-sulfonsäureamiden zu entdecken. Wenig später meldeten J. G. McNally und J. B. Dickey⁷⁾ unabhängig davon viele solcher Farbstoffe zum Patent an, erhielten jedoch naturgemäß nur noch den Patentschutz für die beson-



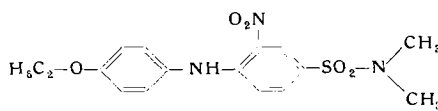
Fp 157 °C
lichtechtes, mittleres Gelb mit mäßigen Naßeigenschaften



Fp 178 °C
lichtechtes, mittleres Gelb mit guten Naß- und Sublimiereigenschaften vor allem für Polyester- und Cellulose-triacetat-Fasern



Fp 170 °C
lichtechtes, rotstichiges Gelb mit mäßigen Naßeigenschaften



Fp 127 °C
lichtechtes, rotstichiges Gelb mit guten Naßeigenschaften

Tabelle 2

ders lichtechten 4'-Alkoxy-2-nitro-diphenylamin-4-sulfonsäureamide. Im Handel befinden sich heute vier 2-Nitro-1.1'-diphenylamin-4-sulfonsäureamid-Farbstoffe (Tabelle 2)

Die Arbeiten wurden von verschiedenen Seiten fortgesetzt. Neuere zusammenfassende Übersichten haben V. S. Salvin⁸⁾ und Mitarbeiter veröffentlicht.

Absorptionsspektren und Konstitution

Um einen Einblick in das optische Verhalten von substituierten 1-Amino-2-nitrobenzol-4-sulfonsäureamiden zu erhalten, wurden die Absorptionsspektren einer Reihe von Farbstoffen in Äthanol aufgenommen. Alle besitzen ein Absorptionsmaximum im sichtbaren Gebiet bei 408 bis 419 m μ und zwei Maxima im ultravioletten Gebiet bei 272–348 m μ und bei 250–259 m μ . Der Vergleich dieser Absorptionsspektren ergibt (siehe Abb. 1), daß die Substituenten in der Sulfamid-Gruppe keinen Einfluß auf den Farbton und die Farbstärke im sichtbaren Gebiet haben können. Hingegen beeinflussen die Substituenten an der 1-Amino-Gruppe die Farbstärke, den Farbton und die Echtheitseigenschaften auf Acetat-kunstseide und auf Polyester-Fasern beträchtlich. Aus der Lage des Maximums kann jedoch nicht ohne weiteres auf die Farbe, das heißt

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 3785 [1891].

²⁾ Ebenda 22, 903 [1889]; 23, 1839 [1890].

³⁾ DRP. 428 176 (BASF., Priorität 29. 2. 1924).

⁴⁾ EP. 237 943, 239 470 (Brit. Celanese, Priorität 4. 4. 1924).

⁵⁾ Beitrag von Hoechst zur 10. wiss. Akad.-Sitzung vom 10. 12. 1936.

⁶⁾ FP. 966 771, USP. 2506 224 (Kuhlmann, Priorität 28. Aug. 1941).

⁷⁾ FP. 951 545 = USP. 2422 029 (Eastmann, Priorität: 2. Sept. 1943).

⁸⁾ Text. Res. J. 28, 1009 [1958]; Amer. Dyestuff Reporter 48, 43 [13. Juli 1959].