

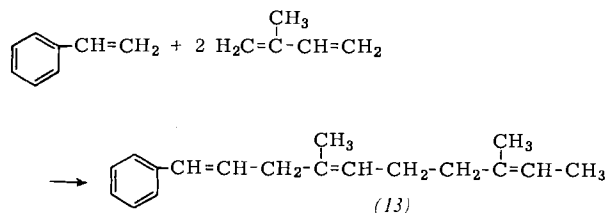
hydrieren, einem günstigen Ausgangsprodukt für Waschmittel, die biologisch restlos abgebaut werden können. Die Mischoligomerisierung, die mit 410 cal/g exotherm verläuft, wird am besten bei 90–100 °C ausgeführt. Man arbeitet mit solchen nickelhaltigen Katalysatoren, die reines Butadien zu Cyclododecatrien oder Cyclooctadien cyclisieren.

Diese Homooligomeren entstehen deshalb auch als Nebenprodukte. Ihre Bildung kann aber durch überschüssiges Styrol weitgehend zurückgedrängt werden. Bei einer kontinuierlich im halbertechnischen Maßstab durchgeführten Synthese konnten mit 30 % Styrolüberschuß 75 % des eingesetzten Butadiens zu Phenyldecatrien umgesetzt werden. Die Ausbeute, bezogen auf Styrol, war praktisch quantitativ.

Katalysatoren mit phosphorhaltigen Liganden zeigten sich weniger geeignet als Nickel(0)-Olefin-Komplexe oder Nickelcarbonyl. Diese phosphorfreien Nickelkomplexe lieferten außerdem das reinste Phenyldecatrien und sind dazu außerordentlich ergiebig. Pro Mol der Nickelverbindung werden je nach Verweilzeit 500–1000 kg Phenyldecatrien gebildet.

Die cyclisierende Mischoligomerisierung, die mit Äthylen bevorzugt stattfindet und zu Cyclododecadien führt, tritt beim Styrol nur in untergeordnetem Maße ein. Offensichtlich verhindert die Konjugation der Vinylgruppe zum aromatischen Kern, die in den Phenyldecatrienen erhalten bleibt, diese Reaktion, und es bildet sich der energetisch begünstigte offenkettige Kohlenwasserstoff. Deshalb reagiert wohl auch Vinylcyclohexen sehr viel schwerer als Styrol.

Analog Styrol und Butadien lassen sich auch andere Vinylaromaten mit anderen 1,3-Dienen zur Reaktion bringen. Styrol und Isopren z.B. liefern glatt 1-Phenyl-4,8-dimethyldecatrien (13).



Aus Vinyl-naphthalin und Butadien bildet sich 1-Naphthyldecatrien. Beim Divinylbenzol können beide Vinylgruppen reagieren; es entsteht dann Didecatrienylbenzol neben Vinyldecatrienylbenzol. Alkenylaromaten vom Typ des α -Methylstyrols reagieren viel schwerer als Styrol. Da dadurch die Konkurrenzreaktion der Homooligomerisierung des Butadiens überwiegt, erhält man Mischoligomere nur in 5- bis 10-proz. Ausbeute.

Den Mitarbeitern der analytischen Laboratorien der BASF und ganz besonders den Herren Dr. W. Brügel, Dr. D. Noffz, Dr. K. Müller, Dr. H. Günzler und Dr. G. Matz sind die Verfasser für spektroskopische Untersuchungen sowie für Strukturaufklärungen zu großem Dank verpflichtet.

Eingegangen am 10. November 1964 [A 428]

Bildung freier Radikale beim Verstrecken von Polyamiden

VON DR. P. MATTHIES, DR. J. SCHLAG UND DR. E. SCHWARTZ

KUNSTSTOFFLABORATORIUM UND HAUPTLABORATORIUM
DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, LUDWIGSHAFEN AM RHEIN

Veröffentlicht zum 100-jährigen Bestehen der Badischen Anilin- & Sodafabrik AG., am 6. April 1965

Die Bildung freier Radikale beim Verstrecken von Spinnfäden wurde erstmalig an zwei Polyoxamiden beobachtet. Dabei färben sich die Fäden rot, und man kann ESR-Signale nachweisen. Farbe und ESR-Absorption sind nicht beständig. Es wurde die Abnahme der ESR-Absorptionsintensität, der zeitliche Verlauf der optischen Remission und die Temperaturabhängigkeit der Entfärbung bestimmt. Die Einwirkung energiereicher Strahlung auf die beiden Polyoxamide verursacht ebenfalls Rotfärbung und ESR-Absorption. Die Untersuchungen führen zu dem Schluß, daß die rote Farbe Radikalen zukommt, die mit der Oxamidgruppe in Zusammenhang stehen.

Einleitung

Eine Radikalbildung in Polymeren durch mechanische Beanspruchung ist bisher nur in solchen Fällen beobachtet worden, in denen die Beanspruchung sehr groß war, beispielsweise beim Pulverisieren in einer Schwingmühle [1–5]. Über derartige Untersuchungen an Polyamiden

wird von Bresler und Mitarbeitern berichtet [3]. Sie erhielten Radikale in Polycaprolactam durch Mahlen bei –196 °C, während bei Raumtemperatur keine Radikale gefunden wurden.

[1] P. Y. Butyagin, A. A. Berlin, A. E. Kalmanson u. L. A. Blyumenfeld, Hochmolekulare Verb. (russ.) 1, 865 (1959).

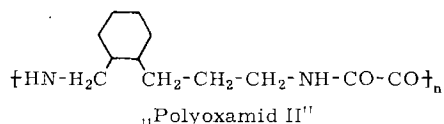
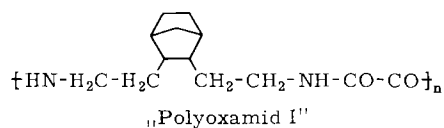
[2] P. Y. Butyagin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 140, 145 (1961).

[3] S. E. Bresler, S. N. Zhurkov, E. N. Kazbekov, E. M. Saminskii u. E. E. Tomashevskii, Rubber Chem. Technol. 33, 358 (1960).

[4] S. N. Zhurkov, E. E. Tomashevskii u. V. A. Zakrevskii, Festkörperphysik (russ.) 3, 2841 (1961).

[5] S. E. Bresler, E. N. Kazbekov, V. N. Fornichev, F. Sech u. P. Smeitek, Festkörperphysik (russ.) 5, 675 (1963).

Wir haben nun beobachtet, daß in bestimmten Polyoxamiden bei einer andersartigen und viel schwächeren mechanischen Beanspruchung, nämlich beim Verstrecken der Spinnfäden bei Raumtemperatur, Radikale entstehen können. Untersucht wurden die folgenden Polymeren:



Verspinnst man diese Polyoxamide in einem Temperaturbereich, in dem die Schmelze sehr viskos ist, nämlich bei 200 bis 230 °C, dann färben sich die Spinnfäden beim Verstrecken bei Raumtemperatur intensiv rot (Abb. 1).



Abb. 1. Fäden aus Polyoxamid I: a) verstreckt; b) unverstreckt.

Bei höheren Spinntemperaturen tritt dieser Effekt nicht mehr auf. Die rote Farbe ist, insbesondere in Gegenwart von Sauerstoff, nicht beständig, die Entfärbungsgeschwindigkeit hängt von der Temperatur ab. Verstreckte Fäden von Polyoxamid I lösen sich – auch nach der spontanen Entfärbung – nicht mehr in Kresol.

1. Untersuchung der Elektronenspinresonanz

Verstreckte rote Fäden der beiden Polyoxamide geben Elektronenspinresonanz(ESR)-Signale. Das bedeutet, daß sie ungepaarte Elektronen enthalten. In Abb. 2 sind die ESR-Spektren wiedergegeben, die registrierte

Kurve stellt jeweils die 1. Ableitung des Absorptionsspektrums dar. Die Spektren sind, wie die meisten Festkörperspektren, wenig strukturiert. Daß überhaupt eine Struktur auftritt, zeigt, daß das ungepaarte Elektron mit Stickstoff- oder Wasserstoffkernen in Wechselwirkung steht.

Die Form des Spektrums hängt etwas von der Orientierung der Fäden im Magnetfeld ab. Abb. 2 bezieht sich auf die Orientierung der Faserachse parallel zum Magnetfeld, in der Lage senkrecht zum Magnetfeld wird die mittlere Linie im Vergleich zu den äußeren schwächer.

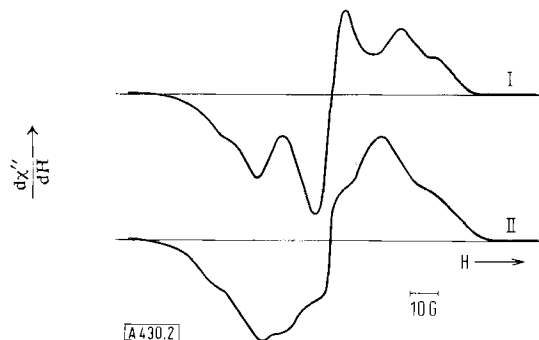


Abb. 2. ESR-Spektren verstreckter Fäden von Polyoxamid I und II x'' = Imaginärteil der komplexen Hochfrequenzsuszeptibilität, H = magnetische Feldstärke.

Aus der Intensität des ESR-Signals ergibt sich größenordnungsmäßig eine Konzentration von $1 \cdot 10^{16}$ ungepaarten Spins/g. Auf ca. $3 \cdot 10^5$ Struktureinheiten im Polymeren kommt also ein ungepaartes Elektron. Die Signal-Intensität klingt wie die rote Farbe im Laufe der Zeit ab. Die Geschwindigkeit der Intensitätsabnahme sowie die Form des Spektrums während des Abklingens werden durch die Anwesenheit von Sauerstoff beeinflusst.

2. Kinetische Messungen

Die Intensität des ESR-Signals von Polyoxamid I, die der Zahl der ungepaarten Elektronen proportional ist, nimmt mit der Zeit ab. Die Meßdaten für das Abklingen unter Luftzutritt bei Raumtemperatur (Abb. 3) können nach der Beziehung für die Kinetik einer Reaktion erster Ordnung ausgewertet werden:

$$2,3 \cdot \log I/I_0 = -k \cdot t$$

(I = Intensität des ESR-Signals, I_0 = Anfangswert)

Mehrere Versuche ergaben für k Werte im Bereich von 0,2 bis 0,8 Std.⁻¹. Offenbar verschwinden die Radikale nach einer pseudomonomolekularen Reaktion, wobei in k noch die Sauerstoff-Konzentration in den Fäden als konstanter Faktor enthalten ist.

Wird Polyoxamid I unter Stickstoff untersucht, nimmt die ESR-Absorption um etwa 2 Größenordnungen langsamer ab (Abb. 3). Dabei entspricht die Abnahme der ESR-Intensität nicht mehr einer einfachen Reaktionsordnung, wenn man die Untersuchung über längere Zeiten (400 Std.) fortsetzt. Außerdem fällt die Intensität der mittleren Linie langsamer ab als die der äußeren Linien.

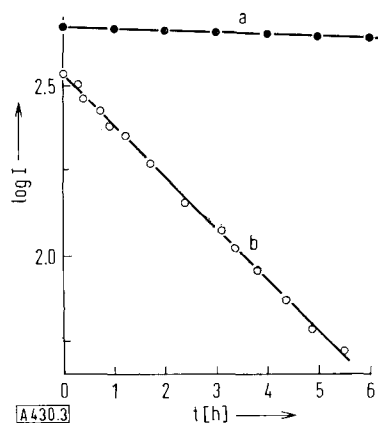


Abb. 3. Abklingen des ESR-Signals von Polyoxamid I. a) unter Stickstoff, b) unter Luft.
I = Intensität.

Aus der Lichtremission wurde nach Kubelka und Munk [6, 7] das Absorptionsspektrum ermittelt [7a]. Das Maximum liegt bei einer Wellenlänge von 505 m μ . Der Logarithmus der Größe $(1-R)^2/2R$ (R = absolutes Reflexionsvermögen bei unendlicher Schichtdicke), die der Konzentration an roten Farbzentren proportional ist, nimmt bei Luftzutritt ebenfalls linear mit der Zeit ab. Die Geschwindigkeitskonstante der Abnahme liegt mit 0,7 Std.⁻¹ im Bereich der Werte, die aus den ESR-Messungen ermittelt wurden.

Die optische Extinktion nimmt unter Stickstoff langsamer ab als an Luft. Die Extinktionsabnahme unter Stickstoff ließ sich aus apparativen Gründen nicht quantitativ verfolgen.

3. Temperaturabhängigkeit der Entfärbung

Um ein Maß für den Einfluß von Temperatur und Sauerstoff-Konzentration auf die Entfärbung der roten Fäden zu erhalten, haben wir bei verschiedenen Temperaturen unter sonst gleichbleibenden Bedingungen (gleiche Größe der Faserbündel, gleichartige Verstreckung) die Zeit τ bis zur visuell feststellbaren Entfärbung bestimmt. τ ist dabei seiner physikalischen Bedeutung nach die Zeit, in welcher die Extinktion auf einen konstanten Bruchteil der Anfangsextinktion abgesunken ist.

Abb. 4 zeigt die Temperaturabhängigkeit von τ bei Polyoxamid I an Luft und unter Luftausschluß im Bereich von 0 bis 160 °C. Man sieht, daß τ mit steigender Temperatur abnimmt. Trägt man $\log \tau$ gegen $1/T$ auf, so erhält man für Messungen bei Abwesenheit von Sauerstoff eine Gerade, bei Luftzutritt jedoch eine geknickte Gerade. Die Lage des Knickpunktes hängt etwas von der Vorgeschichte der Faser ab. In der Versuchsreihe, die Abb. 4 zugrundeliegt, ist die Temperatur des Knickpunktes etwa 90 °C. Die Entfärbungszeiten in Gegenwart von Sauerstoff sind kürzer als die unter Luftausschluß, solange die Temperatur unterhalb der

[6] P. Kubelka u. F. Munk, Z. techn. Physik 12, 593 (1931).

[7] P. Kubelka, J. opt. Soc. America 38, 448 (1948).

[7a] Bei der Auswertung wurde die Annahme gemacht, daß die Streukoeffizienten von gefärbter und entfärbter Faser gleich sind, was sicher mit guter Näherung erfüllt ist.

des Knickpunktes liegt. Oberhalb dieser Temperatur übt der Sauerstoff keinen deutlichen Einfluß mehr auf die Entfärbungszeit aus. Aus der Geradlinigkeit des Kurvenverlaufs folgt, daß $\log \tau$ proportional dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante ist. Aus dem Anstieg der Geraden lassen sich die Aktivierungsenergien der Reaktionen berechnen. Man erhält für den rechten Ast von Kurve b) 9 kcal/Mol, für den linken Ast sowie für Kurve a) etwa 30 kcal/Mol. Untersuchungen an Polyoxamid II hatten ähnliche Ergebnisse.

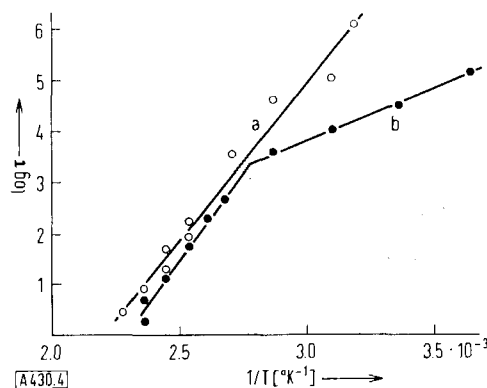


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Entfärbungsdauer τ [sec]; a) unter Luftausschluß, b) an Luft.
T = absolute Temperatur.

4. Bestrahlung der Polyoxamide und verwandter monomerer Substanzen mit energiereicher Strahlung

Um in festen hochpolymeren Stoffen Radikale zu erzeugen, läßt man gewöhnlich energiereiche Strahlung einwirken. Es lag daher nahe zu untersuchen, ob sich die Polyoxamide I und II bei Bestrahlung ebenfalls rot färben, und ob dabei die gleichen ESR-Spektren auftreten wie beim Verstrecken. In der Literatur ist die Rotfärbung des Polyamids aus 2-Methyl-hexamethylen-diamin und Oxalsäure bei Bestrahlung mit Elektronen der Energie 2 MeV beschrieben [8]. ESR-Messungen wurden nicht mitgeteilt.

Unsere Untersuchungen ergaben, daß sich die Polyoxamide I und II sowie 8.2- und 12.2-Polyamid bei Bestrahlung mit 2-MeV-Elektronen oder mit ultraviolettem Licht rot färben [8a]. Dagegen wurde bei Polyamiden ohne die -COCO-Gruppe keine Rotfärbung beobachtet.

Die ESR-Spektren der bestrahlten Polyoxamide I und II bestehen genau wie die Spektren der verstreckten Polyoxamide aus 5 Linien (Abb. 5). Bei manchen Versuchen hatten sie in beiden Fällen genau die gleiche Form, bei einigen bestrahlten Proben war jedoch die mittlere Linie des Quintetts im Vergleich zu den anderen intensiver. Worauf diese Unterschiede beruhen, konnte nicht ermittelt werden. Das ESR-Spektrum des bestrahlten 12.2-Polyamids zeigt ebenfalls ein Quintett, bei welchem die mittlere Linie intensiver als die äußeren ist.

[8] J. Zimmermann, J. appl. Polymer Sci. 2, 181 (1959).

[8a] Um bei diesen Messungen möglichst die primär gebildeten Radikale zu erfassen, wurde die Bestrahlung bei -78 oder -196 °C vorgenommen.

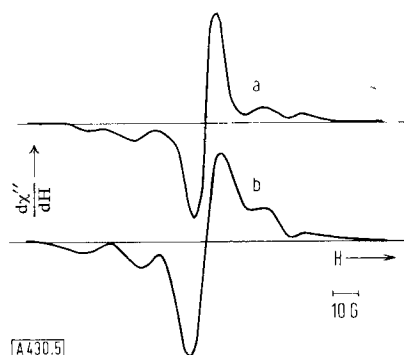


Abb. 5. ESR-Spektren von Polyoxamid I (a) und von Oxamid (b) nach Bestrahlung.

χ'' = Imaginärteil der komplexen Hochfrequenzsuszeptibilität,
H = magnetische Feldstärke.

Die Extinktion und die Signal-Intensität im ESR-Spektrum von Polyoxamid I nehmen mit der Bestrahlungsdosis im untersuchten Bereich von 0,5 bis 6 Mrad zu. Die Zunahme ist anfangs proportional der Dosis. Bei höherer Dosis wird sie etwas langsamer, was anzeigt, daß Extinktion und Signal-Intensität gegen einen Sättigungswert laufen.

Die Intensität des ESR-Signals von bestrahltem Polyoxamid I nimmt unter Luftzutritt ebenso wie die Extinktion ab. Allerdings entspricht der zeitliche Verlauf in diesen Versuchen mit bestrahltem Material nicht einer Reaktion erster Ordnung.

Um den Zusammenhang zwischen der Rotfärbung beim Bestrahlen und der chemischen Struktur zu untersuchen, wurden monomere Derivate der Oxalsäure mit Elektronen bestrahlt. Dabei färbten sich Oxamid und N,N'-Dipropylloxamid ebenfalls rot. Das cyclische Oxamid des N,N'-Dimethyl-1,3-diaminopropane, das keine H-Atome an den N-Atomen trägt, färbt sich gelb-orange. Eine mehr oder weniger starke Gelbfärbung zeigen Oxalsäure, Na-Oxalat, Oxalsäuredimethylester, Oxamidsäurebutylester und Oxalsäure-di-tert.-butylester. Alle untersuchten monomeren Oxalsäurederivate ergeben nach der Bestrahlung ein ESR-Spektrum mit einer Hyperfeinstruktur. Das Spektrum von Oxamid zeigt 5 Linien (Abb. 5), die Spektren der anderen Verbindungen, so auch das von N,N'-Dipropylloxamid, sind komplizierter.

5. Diskussion der Ergebnisse

Die ESR-Absorption der verstreckten Polyoxamide I und II zeigt, daß bei der mechanischen Deformation Radikale entstehen. Auch der Umstand, daß nur diejenigen Fäden unlöslich werden, die sich beim Verstrecken verfärbt haben, deutet darauf hin, daß Radikale entstehen, die anschließend eine Vernetzung des Materials herbeiführen.

Die ESR-Spektren von verstreckten Fäden und von Material, das mit energiereichen Elektronen bestrahlt wurde, sind unter gewissen Bedingungen gleich. Daraus kann man schließen, daß bei der mechanischen Beanspruchung und beim Bestrahlen gleiche Radikale gebildet werden. Ähnliche Beobachtungen wurden von

Butyagin [2] an anderen Hochpolymeren gemacht. Wie auch von Butyagin angenommen wird, entstehen in beiden Fällen zunächst angeregte Moleküle, die dann in gleicher Weise zu relativ stabilen Radikalen weiterreagieren. Diese werden im ESR-Experiment nachgewiesen.

Es fällt auf, daß eine Radikalbildung bisher nur beim Verstrecken der Polyoxamide I und II beobachtet wurde [8b]. In beiden Fällen handelt es sich um relativ steife Molekülketten, aus denen eine sperrige Gruppe herausragt. Man kann sich vorstellen, daß die beim Verstrecken aneinander vorbeigleitenden Molekülketten sich gelegentlich ineinander verhaken, wobei es durch lokale Energiehäufung zur Anregung des Moleküls kommen kann. Für diese Vorstellung spricht auch, daß der Effekt nur bei solchen Fäden auftritt, welche bei relativ tiefer Temperatur versponnen worden sind. Diese sind durch eine Vorverstreckung während des Spinnens bereits in innerer Spannung, die das Aneinandervorbeigleiten der Molekülketten erschwert. Da bei den zwei Polyoxamiden die Glasatemperatur (T_g) [8c] wesentlich höher liegt als bei normalen Polyamiden (Polyoxamid I: $T_g = 135^\circ\text{C}$; Polyoxamid II: $T_g = 115^\circ\text{C}$), dürfte bei der Kaltverstreckung schon die Bildung der Radikale begünstigt sein, und zusätzlich noch ihre Lebensdauer soweit vergrößert werden, daß eine Radikalkonzentration entstehen kann, die über der Nachweisgrenze liegt.

Folgende Reaktionen des angeregten Moleküls sind denkbar:

1. Bruch der Hauptkette.
2. Abspaltung eines H-Atoms oder einer Seitengruppe, eventuell gefolgt von einer Anlagerung an die Carbonylgruppe.
3. Abspaltung eines Elektrons, welches in einer Haftstelle des hochpolymeren Festkörpers, z. B. in der Nähe einer Carbonylgruppe, eingelagert wird.

Über die Struktur der Radikale lassen sich nach den bisherigen Untersuchungen keine Angaben machen. Die ESR-Spektren von normalen bestrahlten Polyamiden (eigene Untersuchungen und [9–16]) haben eine andere

[8b] Anmerkung bei der Korrektur: Im Kunststofflaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG. wurden jetzt am Polyamid aus Hexamethylendiamin und Isophthalsäure ähnliche Erscheinungen beobachtet. Dieses Polyamid wird blau, wenn es aus hochviscöser Schmelze unter starker Spannung extrudiert und anschließend mechanisch beansprucht wird, z. B. beim Verstrecken von Spinnfäden oder beim Granulieren extrudierter Stränge. Die gleiche Verfärbung wird durch energiereiche Strahlen verursacht. Das verfärbte Material ergibt ein ESR-Spektrum, welches ebenfalls aus fünf Linien besteht.

[8c] Die Glasatemperatur wurde nach der Penetrometer-Methode bestimmt, vgl. O. B. Edgar, J. chem. Soc. (London) 1952, 2638. Dabei wird die Polymerprobe unter Siliconöl um $1^\circ\text{C}/\text{min}$ erwärmt und gleichzeitig durch einen zylindrischen Stempel mit $1,3\text{ kg}/\text{cm}^2$ belastet. Die Dicke der Probe beim Erwärmen und das Einsinken des Stempels beim Erweichen des Materials werden in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Es ergibt sich eine Kurve, deren Neigung unterhalb des Erweichungsgebietes durch den Ausdehnungskoeffizienten der Probe, oberhalb durch die Einsinkgeschwindigkeit des Stempels gegeben ist. Die Glasatemperatur T_g ist der Schnittpunkt der Tangenten an die beiden Kurvenäste.

[9] R. J. Abraham u. D. H. Whiffen, Trans. Faraday Soc. 54, 1291 (1958).

[10] S. Onishi, Y. Ikeda, M. Kashiwagi u. I. Nitta, Polymer (London) 2, 119 (1961).

[11] M. Kashiwagi, J. Polymer Sci. A 1, 189 (1963).

[12] H. Fischer u. K.-H. Hellwege, Z. Naturforsch. 18a, 994 (1963).

[13] E. J. Burrell, J. Amer. chem. Soc. 83, 574 (1961).

[14] W. Damerau, G. Lassmann u. H.-G. Thom, Z. physik. Chem. 223, 59 (1963).

[15] C. T. Graves u. M. G. Ormerod, Polymer (London) 4, 81 (1963).

[16] D. S. Ballantine u. Y. Shinohara, The Fifth International Symposium on Free Radicals, Uppsala, July 6–7, 1961.

Form als die Spektren der Polyoxamide I und II. Die in den zitierten Arbeiten angenommenen Radikalstrukturen können daher nicht ohne weiteres zur Deutung unserer Spektren herangezogen werden. Über die Struktur von Radikalen, die bei Bestrahlung monomerer und polymerer Oxalsäure-Derivate gebildet werden, ist nichts bekannt.

Das bei den Untersuchungen an verstreckten roten Fäden der Polyoxamide I und II beobachtete ESR-Quintett ist entweder einer einzigen Radikalart zuzuordnen, oder es entsteht durch Überlagerung der Spektren von zwei (oder mehr) Radikalsorten. Im ersten Fall wären die Unterschiede im Abklingen der einzelnen Linien untereinander (bei Sauerstoff-Ausschluß) dadurch zu erklären, daß gleichzeitig mit dem Verschwinden des Radikals ein anderes stabileres neu gebildet wird. Diesem müßte dann ein Singulett zukommen, welches an der Stelle der mittleren Linie auftritt.

Der Unterschied zwischen den Spektren von Polyoxamid I und II (mittlere Linie bei II relativ viel schwächer als bei I) läßt sich durch eine größere Linienbreite beim Polyoxamid II erklären oder dadurch, daß die Spektren aus zwei Komponenten zusammengesetzt sind, die bei den zwei Polyoxamiden in verschiedenem Mengenverhältnis vorliegen.

Sicher scheint uns, daß die rote Farbe mit der Gruppierung $-\text{NH}-\text{COCO}-\text{NH}-$ zusammenhängt; denn sie tritt auch in monomeren Oxalsäure-Derivaten nur dann auf, wenn die Oxamidgruppe vorhanden ist. Aus den Beobachtungen, daß die Intensität der roten Farbe und die des ESR-Signals bei dem verstreckten und dem bestrahlten Polyoxamid I parallel zueinander abnehmen,

und daß beide Größen in gleichem Maß mit der Bestrahlungsdosis zunehmen, muß man schließen, daß die rote Farbe einem durch Elektronenspinresonanz nachgewiesenen Radikal zuzuschreiben ist.

An der Radikalvernichtung sind je nach den äußeren Bedingungen verschiedene Prozesse beteiligt. In Gegenwart von Luft und bei Raumtemperatur findet man eine Reaktion erster Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von 9 kcal/Mol. Diese Energie dürfte als Aktivierungsenergie der Diffusion des Sauerstoffs im festen Polyoxamid zu deuten sein. (Für die Diffusion von Sauerstoff in festen Polymeren werden in der Literatur Werte in dieser Größenordnung genannt [17]). Die Reaktion des Sauerstoffs mit dem Radikal dürfte schnell und ohne nennenswerte Aktivierungsenergie erfolgen. Mit steigender Temperatur (siehe Abb. 4, Kurve b) erlangt eine Konkurrenzreaktion unbekannter Ordnung das Übergewicht. Die Annahme einer Reaktion zwischen zwei Radikalstellen liegt nahe. Die für Kurve a) und den linken Ast von Kurve b) (Abb. 4) gefundene Aktivierungsenergie von ca. 30 kcal/Mol ist vermutlich der „Diffusion“ von Radikalstellen zuzuschreiben. An diesem Vorgang kann sowohl die direkte Diffusion von Kettensegmenten als auch die Wanderung der Radikalstelle durch Übertragung von H-Atomen beteiligt sein.

Eingegangen am 23. November 1964 [A 430]

[17] G. J. van Amerongen, J. Polymer Sci. 5, 307 (1950).

N-substituierte Tetrahydro-1.4-oxazine, eine neue Klasse fungizider Verbindungen

VON DR. K.-H. KÖNIG, DR. E.-H. POMMER UND DR. W. SANNE
BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG., LUDWIGSHAFEN AM RHEIN

Veröffentlicht zum 100-jährigen Bestehen der Badischen Anilin- & Sodafabrik AG., am 6. April 1965

Tetrahydro-1.4-oxazine mit größeren N-ständigen cycloaliphatischen oder langkettigen Alkylgruppen [] zeigen gute bis sehr gute fungizide Wirkung gegen Pilzkrankungen von Kulturpflanzen, insbesondere gegen echte Mehltauarten. An Hand mehrerer hundert Verbindungen wurde versucht, zu Kenntnissen über die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und fungizider Wirkung und damit zu optimal wirksamen Verbindungen zu gelangen. Es wurden der N-Substituent – seine Kettenlänge und Ringgröße – sowie Art, Zahl und Stellung der C-ständigen Substituenten im Heterocyclus abgewandelt. Weiterhin wurde die Änderung der fungiziden Wirkung durch Fixieren des freien Elektronenpaars am Stickstoffatom des Tetrahydro-1.4-oxazins durch Alkylierung, Aminoxyd- und Salzbildung sowie Komplexbildung mit Schwermetallsalzen geprüft.*

I. Einleitung

Pilzkrankheiten verursachen alljährlich an Kulturpflanzen große Schäden. In den USA fielen durch Pilzschäden 1954 7 % der Erträge von Land- und Forstwirtschaft mit einem Wert von 2,8 Milliarden US-Dollar aus [1]. Auf

[*] Verbindungen dieser Art sind Gegenstand in- und ausländischer Patentanmeldungen.

[1] E. G. Sharville: The Nature and Uses of Modern Fungicides. Burgess Publishing Comp., Minneapolis 1961, S. 30.

Ceylon mußte der Kaffee-Anbau wegen des starken Auftretens von Kaffee-Rost aufgegeben werden. Der Tabak-Anbau in Südafrika wurde wegen des starken Mehltau-Befalls weitgehend eingeschränkt. Auf den Gerstenmehltau ist es zurückzuführen, daß in Dänemark und Schweden Wintergerste so gut wie nicht angebaut wird. Um 1870 kam der Weinbau in Europa fast zum Erliegen, weil die von Übersee eingeschleppte *Peronospora* große Schäden anrichtete; nur der Erfindung, besser Wiederentdeckung, der Bordeaux-Brühe war zu verdanken, daß