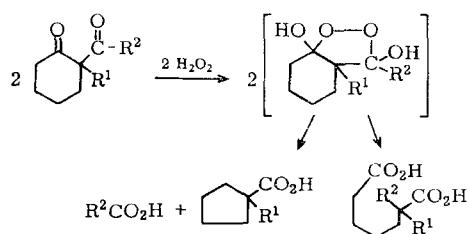


Neuere organische Oxydationen mit Wasserstoffperoxyd

G. B. Payne und J. D. McClure, Emeryville (USA)

Die Reaktionsfähigkeit von Wasserstoffperoxyd kann durch Anlagerung an einige organische Verbindungen erhöht werden. Ein solches Anlagerungsprodukt ist z. B. die Peressigsäure. Aus Acetonitril und Benzonitril entstehen Peroxy-imidsäuren, die olefinische Doppelbindungen zu Epoxyden oxydieren. Da die Umsetzungen im neutralen bis schwach alkalischen Bereich stattfinden, gelingt es, mit diesen Verbindungen Epoxide zu erhalten, die anders nicht oder nur in geringer Ausbeute zugänglich sind, z. B. die Epoxide von Acroleindiäthylacetal, Allylcyclohexanon und 5-Hexenon. Ungesättigte Peroxyimidsäuren lagern sich zu Epoxycarbon-säureamiden um.

Neue, sehr wirksame Oxydationsmittel für die Baeyer-Villiger-Reaktion sind Peroxymaleinsäure und ein Reagens aus 90 % Wasserstoffperoxyd und dem Bortrifluorid-Äther-Addukt (1:1). 2-Acylcyclohexanone reagieren mit Wasserstoffperoxyd wahrscheinlich über ein cyclisches Peroxyd zu einer Cyclopentancarbonsäure und einer Dicarbonsäure:



Eine weitere Reaktion eines aktivierten H_2O_2 ist die Oxydation von Benzolhomologen – vornehmlich wurden Methyl-derivate umgesetzt – zu Phenolen und Chinonen mit Trifluorperessigsäure, die häufig unter Verschiebung von Methylgruppen verläuft.

Polymerisation durch oxydatives Kuppeln

A. S. Hay und J. B. Elliot, Schenectady (USA)

Neuartige Polymere mit hervorragenden Eigenschaften entstehen durch Oxydation von 2,6-Dimethylphenol mit Sauerstoff in Gegenwart eines Kupfer-Amin-Komplexes etwa der Zusammensetzung $(R_3N)_2CuCl(OH)$. Ein Phenylat-Anion ersetzt dabei die OH-Gruppe des Komplexes. Durch Elektronenübergang vom Sauerstoff des Phenylations an das Cu(II) wird dieses reduziert. Das entstehende O-Radikal ist eine Zwischenstufe bei der Bildung des Polyphenylenoxyds.

Besonders geeignet sind aliphatische, tertiäre Amine, welche mindestens einen kleinen aliphatischen Rest enthalten, z. B. N,N-Di-n-octylmethyamin und N,N-Diäthyldecylamin. Auch andere Kupplungsreaktionen sind möglich. Beim Entzünden eines Polymeren aus m-Diäthylbenzol verbrennt explosionsartig hauptsächlich der Wasserstoff, während das Kohlenstoffgerüst erhalten bleibt. Beim langsamen Erwärmen des auf einen Körper aufgebrachtem Films entsteht ein leitender C-Film.

Inhibierung der Oxydation

G. Scott, Grangemouth (England)

Die Inhibierung der Oxydation besteht in einer Verlängerung der Induktionsperiode bei der radikal-initiierten, meist auto-katalytischen Oxydation organischer Verbindungen. Es gibt zwei Arten von Antioxydantien: Die kettenabbrechenden sind meist Phenole und Amine. Ihre Wirksamkeit wird durch

elektronenliefernde Gruppen (CH_3) erhöht, durch elektronenabstrahierende (CN) erniedrigt. Die Wirkung beruht auf dem stabilisierenden bzw. aktivierenden Einfluß auf die entstehenden Radikale. Auch sterische Faktoren spielen eine Rolle. Die zweite Gruppe umfaßt die Oxydation verhütende Verbindungen; man unterscheidet:

1. Komplex-(Chelat)-bildner, welche die peroxydaktivierenden Metallionen binden.
2. UV-Licht-Desaktivatoren (2-Hydroxy-benzophenone), welche sich unter dem Einfluß von UV-Licht in enolische Chinone umlagern.
3. Schwefelverbindungen wie Dithiocarbaminsäure, Dithiophosphorsäure und besonders 3-Thiaheptandisäure-dilaurylesther („Dilaurylthiodipropionat“), die Hydroperoxyde ohne Radikalbildung zersetzen. Letzteres wird als Stabilisator für Polypropylen verwendet.

[VB 929]

Einfluß der Teilchengrößen auf den Mechanismus der Reaktion von Gasen mit festen Stoffen

W. Feitknecht, Bern (Schweiz)

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 19. Februar 1965

Feinteilige feste Stoffe reagieren mit Gasen schon bei tiefen Temperaturen rasch. Dabei kann man metastabile Verbindungen erhalten, die sich mit gröberteiligen Stoffen nicht bilden. Bei der Reaktion von Sauerstoff mit Metallen und Metall-oxyden konnten auf Grund röntgenographischer und elektronenmikroskopischer Untersuchungen, sowie kinetischer Messungen „einphasige“ Reaktionen I (während der Reaktion treten keine Phasengrenzen zwischen Ausgangsmaterial und Endprodukt auf) und „zweiphasige“ Reaktionen II (das Ausgangsmaterial geht von einer Phasengrenze aus in das Endprodukt über) unterschieden werden.

Ia. Bei einphasigen Oberflächenreaktionen reagiert nur eine dünne Oberflächenschicht ohne Phasenänderung.

Beispiel: MnO , in reduzierender Atmosphäre bei tiefer Temperatur hergestellt (Teilchengröße $\approx 350\text{--}1500\text{ \AA}$), kann bei vorsichtiger Oxydation (bei maximal 100°C) beträchtliche Sauerstoffmengen aufnehmen, ohne Änderung der Kristallstruktur (Struktur: $NaCl$ -Typ), da sich oberflächlich eine Schicht (ca. 50 \AA) aus Mn^{3+} -Ionen mit Kationenlücken bildet.

Ib. Bei einphasigen Durchreaktionen ändern die Mikrokristalle während der Reaktion ihre Zusammensetzung außen und innen gleichmäßig. Bei größeren Teilchen tritt ein Konzentrationsgefälle auf; die Mischphase zerfällt in das Ausgangsmaterial und in eine neue Phase.

Beispiel: Oxydation von Fe_3O_4 zu $\gamma-Fe_2O_3$ bei kleinen (Abmessungen: $< 3000\text{ \AA}$), zu $\alpha-Fe_2O_3$ bei größeren Teilchen (Abmessungen: $> 3000\text{ \AA}$).

IIa. Beim Schichtmechanismus bildet sich an der Kristalloberfläche eine dünne zusammenhängende Schicht, deren Wachstum diffusionskontrolliert ist. Bei großen spezifischen Oberflächen können andere Folgereaktionen eintreten als bei kleinen.

Beispiel: feinteiliges Eisen (Teilchengröße: $< 500\text{ \AA}$) + $O_2 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow \gamma-Fe_2O_3$, grobteiliges Eisen (Teilchengröße: $> 500\text{ \AA}$) + $O_2 \rightarrow Fe$, $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$, $Fe_3O_4 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$.

IIb. Beim Kleinmechanismus wachsen die einmal gebildeten Keime rasch aus, unter Verbrauch des Mikrokristalls des Ausgangsmaterials, auf dem sie entstanden sind. Die Reaktion ist nicht diffusionskontrolliert, stark vom Druck des reagierenden Gases abhängig und führt nur bei feinteiligem Ausgangsmaterial zu vollständigem Umsatz.

Beispiel: Oxydation von Mn_3O_4 zu Mn_5O_8 bei feinteiligem (Teilchengröße: $< 1000\text{ \AA}$), zu $\alpha-Mn_2O_3$ bei grobteiligem Ausgangsmaterial (Teilchengröße: $> 1000\text{ \AA}$). [VB 920]