

# DIE REDUKTIONSKRAFT UND HYDROPEROXIDZERLEGUNG VON ESTERN UND AMIDEN DER PHOSPHORIGEN SÄURE STUDIERT DURCH EPR-SPEKTROSKOPIE

Alexander TKÁČ<sup>a</sup>, Claus RÜGER und Klaus SCHWETLICK<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Chemische Physik, Institut für Physikalische Chemie, Slowakische Technische Hochschule, 880 37 Bratislava, ČSSR und

<sup>b</sup> Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, 8027 Dresden, DDR

Eingegangen am 14. Dezember 1977

Es wurden die Reaktionen von Brenzcatechylphosphorigsäureestern (*I*) und Brenzcatechylphosphorigsäureesteramiden (*II*) bis (*XI*) mit Kobalt(II)-acetylacetonat ( $\text{Co}(\text{acac})_2$ ), tert-Butylhydroperoxid (TBHP),  $\text{H}_2\text{O}_2$  und mit an Kobalt koordinierten Peroxyradikalen  $[\text{Co}(\text{III})]\text{RO}_2^\cdot$  EPR-spektroskopisch untersucht.

In Gegenwart von Sauerstoff werden die Ester von  $\text{Co}(\text{acac})_2$  oxidativ unter Spaltung der Brenzcatechin-Phosphorbindung angegriffen, wobei ein Komplex des Phenoxyradikals mit Kobalt gebildet wird. Bei der Reaktion von (*I*) mit TBHP tritt ein Elektronentransfer vom Phosphor auf das Hydroperoxid auf, der in geringem Umfang zu einem  $\text{RO}^\cdot$ -Radikalaustausch führt, worauf die freien 2,6-tert-Butyl-4-methyl-phenoxyradikale hinweisen. In Gegenwart von koordinierten  $[\text{Co}(\text{III})](\text{RO}_2^\cdot)$ -Radikalen verläuft die Reaktion mit (*I*) ebenfalls unter einem oxidativen Angriff an der Brenzcatechin-Phosphorbindung unter Komplexbildung mit dem Übergangsmetall.

Phosphorigsäureesteramide reagieren mit  $\text{Co}(\text{acac})_2$  unter Reduktion des  $\text{Co}(\text{II})$  zu  $\text{Co}(\text{I})$  bzw.  $\text{Co}(\text{O})$ . Die reduktive Kraft ist von der Struktur des Amides abhängig. Die nach einer Elektronenübertragung auf ein Peroxid (TBHP,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) entstehenden instabilen Kationradikale

zerfallen unter Spaltung der P-N-Bindung, wobei stabile Nitroxylradikale  $^\cdot\text{O}-\text{N}(\text{R}_1)(\text{R}_2)$  und oxidierte Phosphorverbindungen entstehen. Mit Kobalt koordinierten  $\text{RO}_2^\cdot$ -Radikalen reagieren die Phosphorigsäureesteramide unter Wasserstoffabstraktion am Amidstickstoff, wobei ein Nitroxylradikal gebildet wird. Tertiäre Amide reagieren nicht.

Phosphorverbindungen, insbesondere Ester der phosphorigen Säure, reagieren, wie allgemein bekannt als heterolytische Hydroperoxidzerleger<sup>1,2</sup>. Darauf wird im wesentlichen auch ihre Wirksamkeit als Antioxidantien in Polymeren und Monomeren zurückgeführt<sup>3-7</sup>. Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion von Hydroperoxiden mit Phosphorigsäureestern sind relativ umfangreich durchgeführt worden. Dabei wurden sowohl ein ionischer<sup>8,9</sup>, ein molekularer<sup>10</sup> als auch ein radikalischer Anteil am Reaktionsmechanismus<sup>3,5</sup> vorgeschlagen. Aus Untersuchungen zur Chemolumineszenz<sup>11</sup>, der <sup>31</sup>P-NMR CIDNP (ref.<sup>12</sup>) sowie dem Einfluß von Phosphiten auf die Polymerisationsgeschwindigkeit von Styrol<sup>13,14</sup> muss auf einen ionischen Reaktionsablauf mit partiellem radikalischen Anteil gefolgert werden. Von besonderen Interesse sind hierbei Brenzcatechinderivate der phosphorigen Säure, da bei diesen ein katalytischer Hydroperoxidzerfall beobachtet wird<sup>15-18</sup>. Das Auftreten von Radikalen bei der Reaktion von Phosphiten mit Hydroperoxid konnte jedoch bisher nicht EPR-spektroskopisch belegt werden. Untersuchungen zur Entdeckung freier Radikale aliphatischer Phosphite mittels

EPR-Spektroskopie ergaben wegen der hohen Geschwindigkeit der Radikalauflösung und der entsprechend niedrigen stationären Konzentration keine positiven Ergebnisse<sup>3</sup>.

Phosphorzentrierte Radikale der phosphorigen und Phosphorsäure bzw. deren Ester sind in der Literatur vor allem durch  $\gamma$ -Bestrahlung<sup>19-21</sup>, Photolyse<sup>22,23</sup> und elektrochemische Reduktion<sup>24</sup> bei tiefen Temperaturen zugänglich.

Zur Reaktion der Phosphorigsäureesteramide mit Hydroperoxiden liegen in der Literatur weder EPR noch andere spektroskopische Untersuchungen vor. Kinetische Untersuchungen der Reaktion von aromatischen Amiden<sup>25,26</sup> mit Hydroperoxiden zeigen ebenfalls einen katalytischen Reaktionsablauf. Als Polymerstabilisatoren werden Phosphorigsäureesteramide insbesondere für Mineralöle und Kautschuk eingesetzt<sup>27-29</sup>.

Zweck dieser Arbeit ist es nun, einen ersten Überblick über die Reaktionen von Phosphorigsäurederivaten mit Hydroperoxiden sowie sowohl mit koordinierten als auch kontinuierlich erzeugten freien  $\text{RO}_2$ -Radikalen<sup>30</sup> in unpolaren Lösungen mittels EPR zu gewinnen. Der Schwerpunkt der Untersuchungen bestand bei der Hydroperoxidzersetzung im Studium einer Elektronenübertragung von einem freien Elektronenpaar am Phosphor bzw. am Stickstoff auf das Hydroperoxid sowie im Studium der Reduktionskraft der Phosphorigsäureamide gegenüber  $\text{Co}(\text{acac})_2$ .

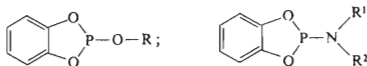
In dieser ersten Arbeit sollen die EPR-spektroskopischen Probleme behandelt werden. Einer ausführlichen Diskussion zum Mechanismus der Reaktionen von Phosphorigsäureesteramiden mit Hydroperoxid wird eine zweite Mitteilung gewidmet werden.

## EXPERIMENTELLER TEIL

**EPR-Methode.** Die koordinierten  $\text{Co}(\text{III})\text{RO}_2$ -Radikale wurden in der bereits zuvor beschriebenen üblichen Weise dargestellt<sup>31</sup>. Zu einer getrockneten  $\text{Co}(\text{acac})_2$ -Lösung in Benzol ( $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ ) wurde im molaren Verhältnis 1 zu 10 eine 98%ige Lösung von TBHP (Flucka A.G.) gegeben. Bei Arbeiten ohne TBHP-Überschuss wurde das System mit stabilisierten Peroxyradikalen ( $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) bei Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$ ) evakuiert und von TBHP befreit. Diese Operation wurde zweimal durchgeführt, und die Hydroperoxide können auf diese Weise quantitativ aus der Reaktionslösung entfernt werden. Zu dieser Lösung wurden die Substrate kristallin oder in 0,5 molarer Lösung zugegeben und nach Spülen mit  $\text{N}_2$  oder Argon auf einem X-Band EPR-Spektrometer Varian E-3 mit 100 kHz Modulation vermessen. Spektral-Simulationen wurden auf einem Spectrocomputer Varian SS-100 durchgeführt.

Ein weiterer Zugang zu stabilisierten  $[\text{Co}(\text{III})]\text{RO}_2$  — wie auch zu kontinuierlich generierten freien  $\text{RO}_2$ -Radikalen — ist die Methode *in statu nascendi* (ISN), bei der das Substrat zunächst in 0,2 ml  $\text{Co}(\text{acac})_2$  gelöst und dann mit TBHP versetzt wird. Die direkte Umsetzung der Hydroperoxide mit der benzolischen Substratlösung wurde in EPR-Küvetten mit TBHP oder ätherischer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung durchgeführt.

**Chemikalien.** Die Präparation der untersuchten Verbindungen der allgemeinen Strukturen



und deren physikalischen Konstanten sind in <sup>25</sup> angegeben.

Es wurden folgende Verbindungen eingesetzt: Brenzcatechyl-2,6-di-tert-butyl-4-methylphenylphosphit (*I*), Brenzcatechyl-2,6-di-tert-butyl-4-methylphenylphosphat (*II*), Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-n-butylamid (*III*), Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-t-butylamid (*IV*), Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-anilid (*V*), Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-2,6-di-methylanilid (*VI*), Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-2,4,6-tri-methylanilid (*VII*), Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-piperidid (*VIII*), Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-2,4,6-tri-methylpiperidid (*IX*), Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-N-methylanilid (*X*), Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-N-äthylanilid (*XI*).

Das untersuchte Hydrolyseprodukt wurde aus der Umsetzung von (*V*) mit  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Nach 3-stündigem Kochen am Rückfluß wurde die flüssige Phase ausgeäthert, der Äther getrocknet und verdampft. Das verbleibende Produkt wurde spektroskopisch untersucht und mit dem durch Direktsynthese hergestellten Hydrolyseprodukt verglichen. Brenzcatechin wurde von Merck mit dem Reinheitsgrad *p.A.* verwendet. Prinzipiell wurden alle Substrate vor der Reaktion auf ihren eventuellen Gehalt an freien Radikalen mit EPR überprüft.

## RESULTATE UND DISKUSSION

**Reaktion von  $\text{Co}(\text{acac})_2$  mit Brenzcatechyl-2,6-di-tert-butyl-4-methylphenylphosphit (*I*).** Im Abb. 1 sind die Resultate der Reaktion einer benzolischen  $\text{Co}(\text{acac})_2$  Lösung mit einer Lösung von (*I*) in Benzol enthalten. Während unter Sauerstoffausschluß keine Reaktion erfolgt, verläuft die Reaktion in Gegenwart von Sauerstoff unter Bildung eines Oktettsignals ( $g = 1.9980$ ), wobei jede Linie in ein Triplett aufgespalten ist. Bei Zugabe von  $\text{CH}_3\text{OH}$  verschwindet dieses Oktettsignal, was auf einen Komplex eines Phenoxyradikals mit Kobalt ( $I_{\text{Co}} = 7/2$ ) hinweist. Für einen Komplex von Kobalt mit Phosphor ( $I_{\text{P}} = 1/2$ ) wäre dagegen eine Dublett-aufspaltung des Oktetts zu erwarten gewesen, wie die Untersuchungen von Troitskaya<sup>32</sup> zeigen. Sie untersuchte die Umsetzung von Co-bis-dithio-di-keto-komplexen mit Triphenylphosphit und erhielt einen Komplex mit einem in Dubletts aufgespalte-

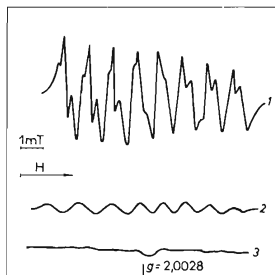


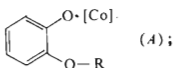
ABB. 1

EPR-Signale nach Zugabe von Brenzcatechyl-2,6-di-tert-butyl-4-methylphenylphosphit zu  $\text{Co}(\text{acac})_2$

1 Spektrum in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre 2 Präparation der Probe erfolgte unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre, 3 nach Zugabe von Methanol zum Spektrum 1.

ten Oktettsignal ( $a_{\text{Co}} = 2,37 \text{ mT}$ ,  $a_p = 0,79 \text{ mT}$ ,  $g = 2,010$ ). Um die Frage zu klären, ob die Triplettaufspaltung des Oktettsignals auf die Protonen des aromatischen Kerns zurückzuführen ist, wurde auch die Reaktion des  $\text{Co}(\text{acac})_2$  mit Brenzcatechin durchgeführt (Abb. 2). In Gegenwart von Sauerstoff wurde ein analoges Spektrum wie bei der Umsetzung mit (I) beobachtet. Ebenfalls ergab die Umsetzung des Hydrolyseproduktes von (V) mit  $\text{Co}(\text{acac})_2$  das prinzipiell gleiche Spektrum (Abb. 3). Dem gegenüber verlief die Umsetzung der entsprechenden Phosphatverbindung (II) ohne Radikalbildung.

Die unter Stickstoff durchgeführten Reaktionen führten nach längerem Spülen mit Sauerstoff ebenfalls zu den zuvor beschriebenen Signalen. Wir konnten mit Hilfe einer Spektrensimulation zeigen ( $a_{\text{Co}} = 1,03 \text{ mT}$ ,  $a_{p,0} = 0,32 \text{ mT}$ ,  $p/p = 0,27 \text{ mT}$ ) (Abb. 3), daß die beobachteten Signale im wesentlichen der folgenden Radikalstruktur entsprechen:



Die Triplettaufspaltung des Oktettsignals ist in der Wechselwirkung des freien Elektrons mit dem *o*- und *p*-Wasserstoffatomen am Phenylring, die gleiche Spindichte haben, begründet. Die Spaltung durch die zwei *meta*-Protonen kann man bei  $p/p = 0,27 \text{ mT}$  (peak to peak-Simulationsaufspaltung) nicht beobachten. Die erhaltenen Signale für das Brenzcatechin-System lassen sich bei geeigneten Werten der  $p/p$  (0,2 mT) ebenfalls sehr gut reproduzieren.

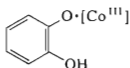
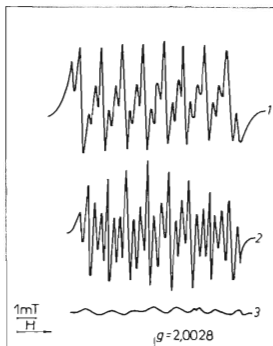


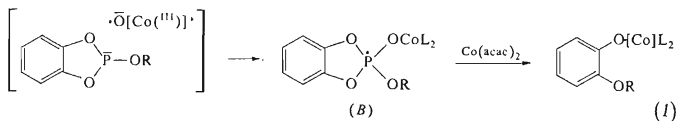
Abb. 2

EPR-Signale für die Reaktionen mit Brenzcatechin

1 Spektrum der Reaktion von  $\text{Co}(\text{acac})_2$  mit Brenzcatechin in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre nach Spülen mit  $\text{N}_2$ , 2 Umsetzung von Brenzcatechin mit hydroperoxidfreien  $[\text{Co}(\text{III})]\text{RO}_2^\bullet$ -Radikalen,  $\text{N}_2$  gespült, 3 Brenzcatechin mit  $\text{Co}(\text{acac})_2$  unter  $\text{N}_2$ .



In einer benzolischen Lösung von  $\text{Co}(\text{acac})_2$  kann sich das Sauerstoffmolekül aufspalten und ein komplexiertes Anionoxoradikal  $[\text{Co}(\text{III})]^+\text{O}^-$  bilden<sup>33</sup>. Dieses Radikal reagiert am wahrscheinlichsten mit (I) über ein instabiles Phosphorradikal (B) zu (A):



Die Reaktion (I) beginnt, nach dieser Darstellung, mit einer Addition des Kobalt-anionoxoradikals am Phosphor im Käfig und verläuft ein instabiles Phosphorradikal, welches sich in Gegenwart von  $\text{Co}(\text{acac})_2$  unter Spaltung der Brenzcatechyl-Phosphorbindung in das komplexstabilisierte Phenoxyradikal (A) umlagert. In Gegenwart von Alkohol zerfallen diese Komplexe.

Unter Bildung ähnlicher Radikale (C) und (D) verläuft die Reaktion des Brenzcatechins bzw. des Hydrolyseproduktes mit  $[\text{L}_2\text{Co}(\text{III})]^+\text{O}^-$  nach homolytischer Wasserstoffabspaltung<sup>33</sup>.

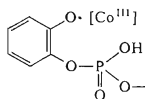
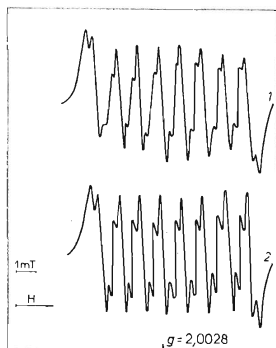
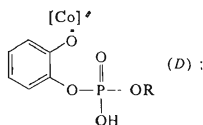
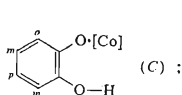


ABB. 3

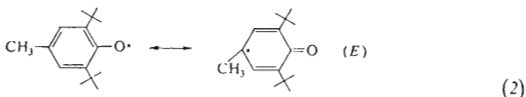
EPR-Signale der Reaktion von  $\text{Co}(\text{acac})_2$  mit dem Hydrolyseprodukt von Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-anilid

1 Experimentelles Spektrum nach Spülen mit  $\text{N}_2$ , 2 simuliertes Spektrum für das Radikal vom Typ (A), (C) und (D).

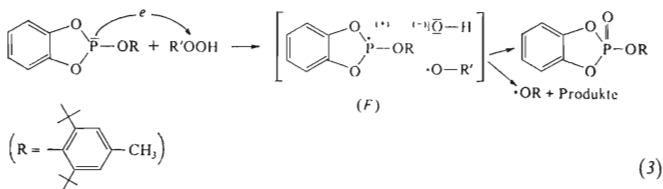
( $a_{\text{Co}} = 1.03 \text{ mT}$ ,  $p/p = 0.27$ , (2 H)  $a_{\text{O,P}} = 0.32 \text{ mT}$ ).

Für ein nicht komplexstabilisiertes Phenoxyradikal des Brenzcatechins sollte ein Triplett/Triplett-Signal erhalten werden<sup>34</sup>. Die Aufspaltung des Oktett/Triplett-Signals auf ein weiteres Triplett durch die *m*-Wasserstoffatome am Ring konnte jedoch nicht beobachtet werden ( $p/p > a_m$ ).

*Reaktion von TBHP mit Brenzcatechyl-2,6-di-tert-butyl-4-methylphenylphosphit (1).* Die Umsetzung von (1) mit TBHP bei Raumtemperatur verläuft unter Bildung eines auf drei Linien aufgespaltenen Grundquartett-EPR-Signals mit einem Intensitätsverhältnis von 1 : 3 : 3 : 1 (Abb. 4). Zusammen mit den erhaltenen Kopplungskonstanten  $a_{\text{CH}_3} = 1,12 \text{ mT}$  und  $a_m = 0,18 \text{ mT}$  ist dies charakteristisch für das 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenoxyradikal (E)



Diese Ergebnisse stimmen mit entsprechenden Literaturwerten überein<sup>41</sup>. Die Konzentration der gebildeten Radikale lag bei etwa  $5 \cdot 10^{13} \text{ Spin/0,3 ml Lösung}$ , was einer Konzentration von etwa  $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  entspricht. Desweiteren konnte gezeigt werden, daß die Radikalkonzentration über ein zeitliches Maximum verläuft<sup>18</sup>. Die niedrige Radikalkonzentration beweist, daß die Reaktion der Phosphorigsäureester mit TBHP bei Raumtemperatur nur zu einem geringen Umfang in Benzol radikalisch verläuft. Prinzipiell sollte zunächst ein Elektronentransfer vom Phosphor auf das Hydroperoxiddimer erfolgen:



Das auftretende Radikalpaar (F) besitzt, infolge des Radikalaustauschs im Käfig keine große Lebensdauer (3). Freie Phosphorradikale von Estern sind bei Raumtemperatur nicht nachweisbar. Aus dem Käfig können nur die stabilsten langlebigsten Radikale und zwar die sterisch gehinderten Phenoxyradikale diffundieren<sup>35</sup> und sind demzufolge unter unseren Bedingungen mit EPR nachweisbar. Nach der Um-



## Phosphorigsäureesteramide

**Reaktion von Kobaltacetylacetonat mit Phosphorigsäureesteramiden.** In Abb. 5 und 6 sind die EPR-Signale enthalten, die bei der Zugabe von 0,1 ml 0,5 einer molaren benzolischen Lösung der Phosphorigsäureesteramide zu 0,2 ml benzolischer Kobaltacetylacetonatlösung erhalten werden. Die Spektren zeigen deutlich, dass das  $\text{Co(II)}$  durch die Phosphorigsäureesteramide zu  $\text{Co(I)}$  bis  $\text{Co(0)}$  reduziert wird. Dabei registriert man eine breite Linie, welche um  $\Delta H = 10,0-12,5$  mT bei niedrigerem magnetischen Feld liegt, als es der Position freier Elektronen entspricht. Der  $g$ -Faktor der Signale liegt im Bereich 2,06–2,08, und diese Reduktion verläuft unter einer ausgeprägten Farbvertiefung über blau nach schwarz.

Die Messungen zeigen, daß die Reduktionskraft der Amide wesentlich von ihrer Struktur abhängt. Das kräftigste Reduktionsmittel ist, wie Abb. 6 veranschaulicht, das Phosphorigsäureesteramid (IV). Das *t*-Butylamid zeigt ein reines Singulett mit einer Radikalkonzentration von  $7,5 \cdot 10^{16}$  Spins/0,3 ml und besitzt 200 mal mehr paramagnetische Produkte als die anderen Esteramide der phosphorigen Säure. Ein

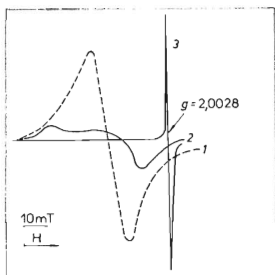


Abb. 5

EPR-Signale der Reaktion von einer 0,5 molaren benzolischen Phosphorigsäureesteramidlösung (0,1 ml) mit 0,3 ml einer 0,05 molaren benzolischen  $\text{Co(acac)}_2$ -Lösung bei einer Temperatur von 23°C

1 Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-*t*-butylamid, 2 Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-2,6-dimethylanilid, 3 Vanian-pitch EPR-Standard.

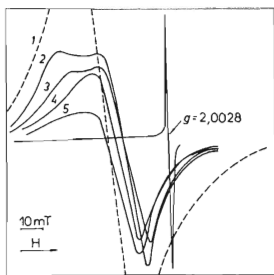


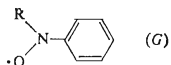
Abb. 6

EPR-Signale der Reaktion von 0,1 ml einer 0,5 molaren benzolischen Lösung von Phosphorigsäureesteramiden mit 0,3 ml einer 0,05 molaren  $\text{Co(acac)}_2$ -Lösung

1 Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-*tert*-butylamid, 2 Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-2,6-dimethylanilid, 3 Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-piperidid, 4 Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-*n*-butylamid, 5 Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-anilid.

Singulett-Signal zeigt ebenfalls das Amid (*III*), also im allgemeinen die aliphatischen Esteramide. Die Anilide (*V*) und (*VI*) ergeben ein asymmetrisches Dublett, welches durch kolloid ausgefallene Partikel, durch  $\pi$ -Komplexe, oder auch durch eine uneinheitliche Reduktion, die sowohl zu Co(O) als auch zu Co(I) führt, verursacht werden könnte. Ein ähnliches Spektrum zeigt auch das Piperidid (*VIII*), während das Piperidid (*IX*) gar keine Reduktion verursacht, wahrscheinlich aus sterischen Gründen. Diese Reduktionen des Kobaltacetylacetonats durch Phosphorigsäureesteramide verlaufen auch unter inerten Reaktionsbedingungen. Co(II)- $\alpha$ -dithio-diketokomplexe reagieren mit aliphatischen Phosphorigsäuretriamiden nicht unter Reduktion, sondern unter Komplexbildung<sup>37</sup>. Desweiteren wurde beobachtet, daß die Radikalkonzentration mit der Zeit anwächst und sich auch durch Erwärmung der Lösung auf 40°C wesentlich erhöht.

*Reaktionen von tert-Butylhydroperoxid bzw. ätherischem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit Phosphorigsäureesteramiden.* Die EPR-Spektren der Reaktion von TBHP mit den Esteramiden (*V*), (*X*) und (*XI*) zeigt Abb. 7. Das auftretende Radikal ist für alle Esteramide qualitativ gleich und kann durch Simulation als



Radikal (*G*) interpretiert werden. Das bedeutet, daß es zu einer Spaltung der Phosphor-Stickstoffbindung kommt.

Für das Amid (*V*) ( $R=H$ ) werden folgende durch Simulation bestimmte Kopplungskonstanten erhalten:

$$a_{N-H} = 2,25 \text{ mT}, \quad a_N = 1,15 \text{ mT}, \quad a_{H_{O,P}} = 0,35 \text{ mT}, \quad a_{H_m} = 0,15 \text{ mT}$$

Für  $R = CH_3$  erhält man:

$$a_N = 1,081 \text{ mT}, \quad a_{CH_3} = 0,99 \text{ mT}, \quad a_{H_{O,P}} = 0,285 \text{ mT}, \quad a_{H_m} = 0,094 \text{ mT}$$

und für  $R = CH_2CH_3$

$$a_N = 1,10 \text{ mT}, \quad a_{CH_2} = 0,75 \text{ mT}, \quad a_{H_{O,P}} = 0,30 \text{ mT}, \quad a_{H_m} = 0,10 \text{ mT}.$$

Versetzt man die Phosphorigsäureesteramide mit einem ätherischen Extrakt von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, anstelle von TBHP, erhält man eine bessere Aufspaltung und eine geringe Verbreitung des gesamten Signals. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung

mit publizierten EPR-Signalen und Kopplungskonstanten der Oxidation der entsprechenden Anilinderivate<sup>42-44</sup>. Ein ausgeprägter Unterschied liegt in der Größe der Kopplungskonstante des Amidwasserstoffs und der *m*-Protonen bei R = H. Diese Werte sind für Radikale mit größerem Sigmacharakter typisch und sollten auf die sterischen Verhältnisse zurückzuführen sein, die man durch Komplexbildner (Äther, TBHP) beeinflussen kann.

Die relativ große Kopplungskonstante für den Amidwasserstoff wird auch im Falle des Amides (VII) bestätigt. Das nicht ideal aufgelöste Signal zeigt Abb. 8.

In allen Fällen liegt der *g*-Faktor im Bereich von 2,006. Die Konzentration der erhaltenen Radikale betrug etwa  $2 \cdot 10^{16}$  freie Spins auf 0,3 ml Lösung. Des weiteren wurde beobachtet, daß sich die Radikalkonzentration durch Erwärmen wesentlich erhöht. Die Reaktion der Phosphorigsäureesteramide mit Hydroperoxiden sollte

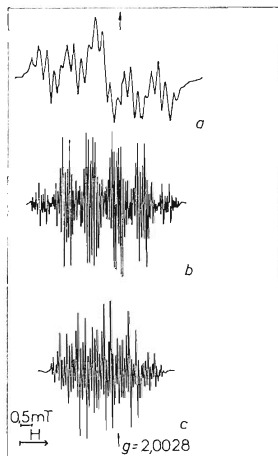
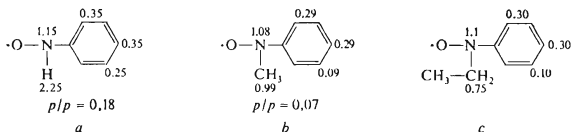


ABB. 7

EPR-Signal der Reaktion von 0,3 ml einer 0,5 molaren benzolischen Lösung von Phosphorigsäureesteramiden mit 0,03 ml 98%-igem TBPH

*a* Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-anilid, N<sub>2</sub> gespült, *b* Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-N-methylanilid, N<sub>2</sub>, *c* Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-N-äthylanilid, N<sub>2</sub>. Die angegebenen Kopplungskonstanten in mT wurden durch Spektrensimulation bestimmt.

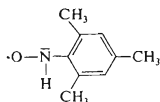
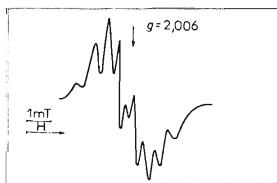
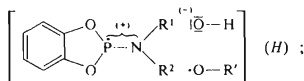


ABB. 8

EPR-Signal der Reaktion von 0,1 ml einer 0,5 molaren benzolischen Lösung von Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-2,4,6-trimethylanilid mit 0,03 ml 98%-igem TBHP

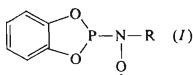
im ersten Schritt über einen Elektronentransfer vom Amid auf das Hydroperoxid unter Bildung eines Radikalkations (*H*) verlaufen.



Dieses Radikalkation konnte bisher bei Raumtemperatur von uns nicht beobachtet werden.

Das relativ instabile Radikal (*H*) zerfällt nach einem bisher noch nicht eindeutig geklärten Mechanismus unter Spaltung der P–N-Bindung und einem oxidativen Angriff am Phosphor zu Nitroxylradikalen des Typs (*G*). Dabei werden offenkettige Brenzcatechylphosphorsäureester gebildet, die bei Zugabe von  $\text{Co}(\text{acac})_2$  komplexiert werden und im EPR-Spektrum typische Oktettsignale bilden, wie bereits zuvor beschrieben.

*Reaktion von Phosphorigsäureesteramiden mit koordinativ stabilisierten  $\text{RO}_2\cdot$ -Radikalen.* Die Umsetzung von Kobalt-koordinierten  $\text{RO}_2\cdot$ -Radikalen mit den aromatischen Phosphorigsäureesteramiden (*V*) und (*VI*) verläuft im allgemeinen unter Abspaltung des Amidwasserstoffs. Das erhaltene Quartettsignal (Abb. 9) entspricht einem Radikal der Struktur (*I*) und kann präzisiert werden ( $a_N = 0,48 \text{ mT}$ ,  $a_P = 0,48 \text{ mT}$ ,  $p/p = 0,25 \text{ mT}$ ):



Alle Linien vom Nitroxyltriplett sind durch das benachbarte Phosphoratom auf ein Dublett gespalten, was praktisch als eine Quartettaufspaltung beobachtet wird, wenn beide Kopplungskonstanten ungefähr gleich sind. Die EPR-Spektren für substituierte Anilide unterscheiden sich praktisch nicht vom unsubstituierten Anilid. Bei der Reaktion der fixierten  $[\text{Co(III)}]\text{RO}_2$ -Radikale in einem System, welches von einem Überschuß an TBHP befreit ist, tritt teilweise ein Oktettsignal auf, was der bereits mehrfach diskutierten Brenzcatechyl-Phosphor-Bindungsspaltung (VIII, IX) entspricht. Bei einem Kobalt-Überschuß ist beim Esteramid (V) sowie unter allen Bedingungen beim Esteramid (IV) eine Reduktion des Kobalts zu beobachten.

Unter spezifischen Bedingungen treten auch typische N—O-Triplettsignale (Abb. 10) auf. Ist das aus dem Substrat nach Wasserstoffabspaltung durch  $\text{RO}_2$ -Radikale gebildete Nitroxylradikal (I) an ausfallende Festkörper fixiert, erhält man das im Bild 10 dargestellte Triplettsspektrum (Kopplungskonstante  $a_N = 1,5 \text{ mT}$ ). Für n-Butylamid ergibt sich ein Triplettssignal mit wesentlich größerer Kopplungskonstante ( $a_N = 2,5 \text{ mT}$ ), wie es für aliphatische Nitroxylradikale zu erwarten ist. Diese Triplettssignale werden deshalb beobachtet, weil durch die Fixierung der Radikale auf dem Feststoff oder Kolloidteilchen die Aufspaltung durch den Phosphor nicht erkennbar ist.

Unsere Untersuchungen zeigen, daß mit fixierten  $[\text{Co(III)}]\text{RO}_2$ -Radikalen kein Angriff am Phosphoratom erfolgt, sondern bei sekundären Amiden ein Wasserstoff-

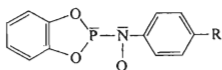
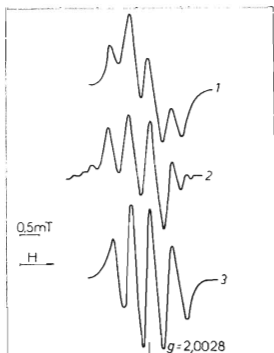


ABB. 9

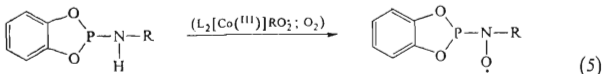
EPR-Signale der Reaktion von 0,3 ml einer 0,5 molaren benzolischen Lösung von Phosphorigsäureesteramiden mit Kobalt-ko-ordinierten  $\text{RO}_2$ -Radikalen

1 Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-2,6-dimethylanilid, 2 Brenzcatechyl-phosphorigsäureester-anilid, 3 Simulation des Radikals (I). Alle Messproben wurden gründlich mit  $\text{N}_2$  gespült.

((1N)  $a_N = 0,48 \text{ mT}$ , (1P)  $a_P = 0,48 \text{ mT}$ ,  $p/p = 0,25 \text{ mT}$ ).

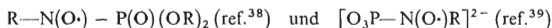


atom am Stickstoff abgespalten wird und sich in Gegenwart von Sauerstoff die entsprechenden Nitroxylradikale der Struktur (I) ausbilden:



Mit tertiären Amiden, z. B. Piperididen, erfolgt keine Reaktion. In der Literatur wurden bereits mit Phosphor verknüpfte Nitroxylradikale diskutiert. Dazu liegen auch einige EPR-spektroskopische Untersuchungen vor<sup>38-40</sup>.

Es wurden vor allem „trapped“-Radikale der Strukturen



beschrieben, die durch Photolyse von  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  in Gegenwart entsprechender Phosphorverbindungen dargestellt wurden. Die Signale sind durch  $g$ -Faktoren von 2,006 charakterisiert. Wenn die Kopplungskonstanten von Phosphor und Stickstoffkern relativ unterschiedlich sind ( $a_{\text{P}} = 1,4 \text{ mT}$ ,  $a_{\text{N}} = 1,0 \text{ mT}$ ), beobachtet man ein EPR-Signal mit sechs Linien gleicher Intensität. In unserem Falle, wenn  $a_{\text{P}} = a_{\text{N}} = 0,4 \text{ mT}$ , überlagern sich die Linien, und deshalb werden Quartettsignale beobachtet. Die gemessenen kleineren absoluten Werte der Kopplungskonstanten (50%) muß man mit einer Elektronenwanderung in der Brenzcatechinring erklären.

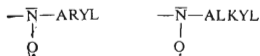
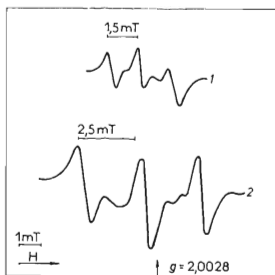


ABB. 10

EPR-Signale der Reaktion von 0,3 ml einer 0,5 molaren benzolischen Lösung von Phosphorigsäureesteramiden mit an Kobalt koordinierten  $\text{RO}_2\cdot$ -Radikalen auf Festkörpern adsorbierter Nitroxylradikale

1 Nitroxylradikale aromatischer Esteramide (Amid I); 2 Nitroxylradikale aliphatischer Esteramide (Amid III).

## LITERATUR

1. Scott G.: *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*. Elsevier, Amsterdam 1965.
2. Voigt J.: *Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme*. Springer-Verlag, Berlin 1966.
3. Pobedimskii D. G.: Usp. Khim. 40, 254 (1971).
4. Levin P. J., Mikhailov V. V.: Usp. Khim. 39, 1687 (1970).
5. Pobedimskii D. G., Bucacenco A. L.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1181 (1969).
6. Kirpichnikov P. A., Mukmeneva N. A.: Polym. Symp., Varna 1971.
7. Kirpichnikov P. A., Pobedimskii D. G.: Plaste Kaut. 22, 400 (1975).
8. Walling C., Rabinowitz R.: J. Amer. Chem. Soc. 81, 1243 (1959).
9. Horner L., Jurgeleit W.: Justus Liebig's Ann. Chem. 591, 138 (1955).
10. Denney D. B., Goodyear W. F., Goldstein B.: J. Amer. Chem. Soc. 82, 1393 (1960).
11. Pobedimskii D. G., Belyakov V. A.: Kinet. Katal. 10, 64 (1969).
12. Pobedimskii D. G., Kirpichnikov P. A.: Org. Magn. Resonance 5, 503 (1973).
13. Humphreys K. U., Scott G.: II. Microsymp. Macromol. Chem., Prague 1972.
14. Rüger C., Hrivik A.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
15. Humphreys K. J., Scott G.: Pure Appl. Chem. 36, 163 (1973).
16. Humphreys K. J., Scott G.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1973, 826.
17. Humphreys K. J., Scott G.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1973, 831.
18. Berek S.: *Diplomarbeit*. Technische Universität, Dresden 1975.
19. Kerr C. M. L., Webster K.: J. Phys. Chem. 79, 2650 : 2663 (1975).
20. Davies A. G., Dennis R. W., Griller D., Ingold K. U., Roberts B. A.: Mol. Phys. 25, 989 (1973).
21. Griller D., Davies A. G.: J. Amer. Chem. Soc. 96, 554 (1974).
22. Sato M., Katsu T., Fujita Y., Kwan T.: Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 2875 (1973).
23. Davies A. G., Dennis R. W.: J. Organometal. Chem. 40, C33 (1972).
24. Levin P. J.: 6. Allsoviet. Polarograph. Symp., Kasan 1975.
25. Helbig S.: *Diplomarbeit*. Technische Universität, Dresden 1976.
26. Nifantiev E. E., Tuseev A. P., Sizov S. Yu., Karpova L. V.: Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 49, 2509 (1976).
27. Ger. Offen.: 2 411 666 (1974).
28. Ger. Offen.: 2 401 104 (1973).
29. U.S.S.R. 539 039 (1976).
30. Tkáč A.: Int. J. Radiat. Phys. Chem. 7, 457 (1975).
31. Tkáč A., Vesely K., Omelka L.: J. Phys. Chem. 75, 2575 (1971).
32. Troitskaia A. D., Yablokov Yu. V., Ryzhmanova A. V., Kudryatzev B. V.: Zh. Neorg. Khim. 17, 3122 (1972).
33. Omelka L., Tkáč A.: Reactivity of Antioxidants Studied by ESR. II. Classification of Phenols According to Initiation with Oxygen Activated on Cobalt. 10th Annual Meeting of French-Czechoslovak Cooperation on Oxidative Aging and Burning of Polymer. Reprint No 11, Hluboká n/Vltavou, Oktober 19—23 (1976).
34. Smith I. C. P., Carrington A.: Mol. Phys. 12, 439 (1977).
35. Kochi J. K., Krusic P. J.: J. Amer. Chem. Soc. 91, 3944 (1969).
36. Krusic P. J., Mahler W., Kochi J. K.: J. Amer. Chem. Soc. 94, 6033 (1972).
37. Troitskaia A. D., Yablokov Ju. V., Ryzhmanova A. V., Semenova E. I., Kudryatzev B. V.: Zh. Obshch. Khim. 42, 1168 (1972).
38. Levin Y. A., Iliyassov A. V., Morozova I. D., Mukhtarov A. Sh., Skorobogatova M. C.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 314 (1975).

39. Lagercrantz C.: *J. Phys. Chem.* **75**, 3466 (1971).
40. Karlsson K., Lagercrantz C.: *Acta Chem. Scand.* **24**, 2253; 3411 (1970).
41. Westphal J. C.: *Rubber Chem. Technol.* **46**, 1134 (1973).
42. Pannell J.: *Mol. Phys.* **7**, 317; 599 (1964).
43. Baird J. C., Thomas J. R.: *J. Chem. Phys.* **35**, 1507 (1961).
44. Chapelet C., Lemaire H., Rassat A.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 3283.