

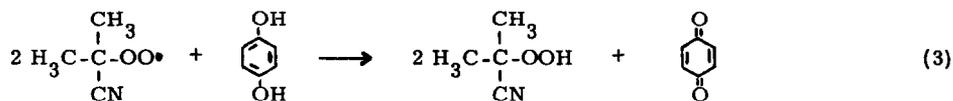
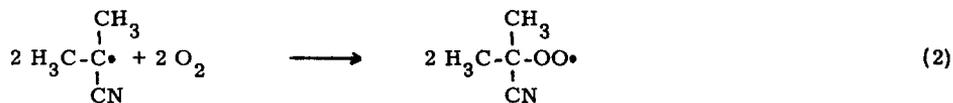
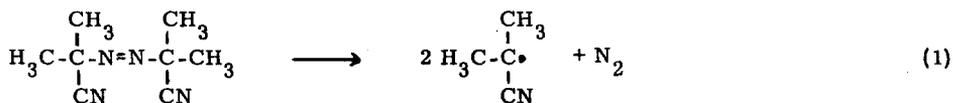
DIE INHIBITOR-EFFICIENCY VON HYDROCHINON
BEI AUTOXYDATIONSREAKTIONEN

L. Dulog und W. Vogt

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz, Deutschland

(Received 20 February 1967)

BEI kinetischen Untersuchungen über die durch Inhibitoren gehemmte radikalische Autoxydation sind zwei Fragen von Wichtigkeit: Wieviele Peroxyradikale werden von einem Inhibitormolekül desaktiviert und gibt es Nebenreaktionen, bei denen der Inhibitor oder die Peroxyradikale beteiligt sind, so daß die Bruttoreaktion unter Umständen nicht in stöchiometrisch eindeutiger Weise verläuft. Zur experimentellen Prüfung haben wir nicht die auf kinetischen Messungen beruhende "Inhibitionszeit-Methode" benutzt^(1, 2), sondern die Reaktionsprodukte direkt quantitativ bestimmt. Wir verwendeten Toluol als nur schwach oxydables Lösungsmittel, Azodiisobuttersäuredinitril als Radikallieferant und Hydrochinon als Inhibitor. Die Reaktion erfolgte unter reinem Sauerstoff bei 90°C in einem verschlossenen 250ml-Kolben. Azoisobuttersäuredinitril zerfällt unter diesen Bedingungen rein thermisch in zwei 2-Cyanoisopropylradikale und molekularen Stickstoff. Die 2-Cyanoisopropylradikale treten mit Sauerstoff zu 2-Cyanoisopropylperoxyradikalen zusammen, die ihrerseits im Sinne einer RH-Reaktion mit dem Hydrochinon zu 2-Cyanoisopropylhydroperoxid und p-Benzochinon weiterreagieren⁽³⁾.



Die mögliche Reaktion zwischen Toluol und den 2-Cyanoisopropylperoxyradikalen wurde durch eine genügend hohe Hydrochinonkonzentration vollständig unterdrückt, wie sich aus kinetischen Messungen des Gasumsatzes ablesen läßt. Selbst das wesentlich reaktionsfähigere Methylmethacrylat kann bei den angewendeten Konzentrationen kaum mit dem Hydrochinon um die 2-Cyanoisopropylperoxyradikale konkurrieren, wenn es statt des Toluols als Lösungsmittel benutzt wird. Das obige Reaktionsschema besagt, daß ein Molekül Hydrochinon zwei Cyanoisopropylperoxyradikale desaktiviert. Wenn das stimmt, und wenn keine störenden Nebenreaktionen ablaufen, dann sollten die Endprodukte 2-Cyanoisopropylhydroperoxid und p-Benzoquinon im Molverhältnis 2:1 entstehen (Gl. (3)). In Toluol als Lösungsmittel läßt sich diese Aussage überprüfen. Arbeitet man nämlich mit einem genügenden Überschuß an Hydrochinon, dann fällt beim Abkühlen der zunächst homogenen Reaktionslösung das gebildete Chinon als Chinhydrone nahezu quantitativ aus und kann durch Zentrifugieren von dem in Lösung bleibenden 2-Cyanoisopropylhydroperoxid abgetrennt werden. Beide Produkte lassen sich dann gesondert jodometrisch bestimmen⁽³⁾. Die Ergebnisse von drei Versuchen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Man erkennt, daß die gefundenen Molverhältnisse nahe bei dem erwarteten Wert liegen. Daß etwas zuviel Chinon bzw. zu wenig Hydroperoxid gefunden wurde, hat wahrscheinlich seinen Grund darin, daß das in großer Menge anwesende Hydrochinon durch das sich bildende Hydroperoxid in geringem Ausmaß oxydiert wird.

Dabei ist zu beachten, daß eine Verschiebung des Molverhältnisses zwischen dem 2-Cyanoisopropylhydroperoxid und dem Chinon von 2 % bereits durch nur 1 % Peroxidumsatz bewirkt wird, weil dabei auf 1 Mol verbrauchtes Hydroperoxid 1 Mol Chinon entstehen kann. In Anbetracht dieser Überlegung dürfen die Werte der Tab. 1 als sehr gute Bestätigung der angenommenen stöchiometrischen Beziehungen angesehen werden. Daß die Oxydation des Hydrochinons durch schon gebildetes Peroxid die vermutlich einzige Nebenreaktion ist, wird durch folgenden Versuch nahegelegt: Eine Lösung von 202,7 mg 2-Cyanoisopropylhydroperoxid (Darstellung s. ⁽³⁾) und 218,3 mg Hydrochinon in 10 ml Methylmethacrylat wurde unter Sauerstoff auf 90°C erhitzt. Nach verschiedenen langen Zeiten wurden Proben entnommen und jodometrisch untersucht. Während der Reaktion färbte sich die Lösung zunehmend gelb, was die Bildung

von Chinon anzeigt. Die Titration ergab, daß trotzdem die Summe aus noch vorhandenem Hydroperoxid und gebildetem Chinon nahezu konstant blieb (Tab. 2).

Tab. 1. Bildung von 2-Cyanoisopropylhydroperoxid (HPO) und p-Benzochinon (Ch) im System Toluol, Azoisobuttersäuredinitril (AIBN), Hydrochinon (Hy) und Sauerstoff bei 90°C. Reaktionszeit 10 Min.; Toluol jeweils 5 ml.

Eingesetzte Mengen		n/20 Thiosulfatverbrauch ^{a)}		gefundenes Molver-
Hy	AIBN	HPO ^{c)}	Ch ^{b, c)}	hältnis
(mg)	(mg)	(ml)	(ml)	HPO : Ch
110	164	1,208	0,666	2,00 : 1,04
110	260	2,29	1,17	2,00 : 1,02
300	500	4,72	2,52	2,00 : 1,07

a) Mittelwert aus drei Titrationen von je 1/10 der Gesamtprobe.
 b) Als Chinhydrone von HPO abgetrennt.
 c) Die geringfügige Löslichkeit von Chinhydrone in dem hydroperoxidhaltigen Toluol mußte durch eine Korrektur von -0,05 ml bei HPO und +0,05 ml bei Ch berücksichtigt werden. Diese Korrekturwerte wurden in einem gesonderten Versuch ermittelt. Die angegebenen Werte sind bereits berichtigt.

Tab. 2. Zeitliche Änderung der Oxydationswirkung einer Lösung von 2-Cyanoisopropylhydroperoxid und Hydrochinon in Methylmethacrylat, die unter Sauerstoff auf 90°C erhitzt wurde.

Zeitpunkt der Probenahme (h)	0,00	0,25	0,50	1,00	2,00	4,00	6,00	9,00
Verbrauch an n/20-Thiosulfat ^{a)} (ml)	2,002	2,013	2,015	2,050	2,050	2,067	2,122	2,150

a) für je 1 ml Probelösung.

Die geringe Zunahme der Oxydationswirkung der Gesamtprobe (pro Stunde etwa 1 %) beruht wahrscheinlich auf einer direkten Oxydation des Methylmethacrylates durch den Sauerstoff, in deren Verlauf Peroxyradikale entstehen, die mit dem Hydrochinon zu Hydroperoxid und Chinon weiter reagieren. Die Redoxreaktion zwischen 2-Cyanoisopropylhydroperoxid und Hydrochinon erfolgt also streng stöchiometrisch unter Erhaltung aller Oxydationsäquivalente. Der Vollständigkeit halber sei der qualitative Befund erwähnt, daß Lösungen von Hydrochinon in Toluol oder Methylmethacrylat, die kein Azoisobuttersäuredinitril oder Peroxid enthalten, nach 2-stündigem Erhitzen unter Sauerstoff noch keine Gelbfärbung durch Chinonbildung erkennen lassen.

Wir ziehen aus den beschriebenen Ergebnissen den Schluß, daß ein Molekül Hydrochinon immer, und zwar wahrscheinlich auch in anderen Autoxydationssystemen, exakt zwei Peroxyradikale desaktiviert. Bei längeren Reaktionszeiten kann jedoch eine gewisse Menge des Hydrochinons durch entstandenes Peroxid oxydiert werden. Wenn diese letzte Reaktion in einem speziellen autoxydierenden System bedeutsam ist, weil beispielsweise das entstehende Hydroperoxid sehr reaktionsfähig ist, dann muß die Inhibitionszeitmethode (1) zur Bestimmung der Inhibitor-efficiency zu fehlerhaften Ergebnissen führen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung.

Literatur

- 1) C. E. Boozer, G. S. Hammond, C. E. Hamilton, and J. N. Sen, J. Amer. chem. Soc., 77, 3233 (1955).
- 2) F. Tüdös, Acta Chim. Hung. 43, 397 (1965).
- 3) L. Dulog, W. Vogt, Tetrahedron Letters 1966, No 42, 5169.