

# UNTERSUCHUNG DER INHIBITORWIRKUNG DES PHE- NOLS IN DER AUTOXYDATION DES BENZALDEHYDS, II.

Von

Z. CSÚRÖS, J. MORGÓS und B. LOSONCZI

Lehrstuhl für Organisch-Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 10. September 1964)

## I. Einleitung

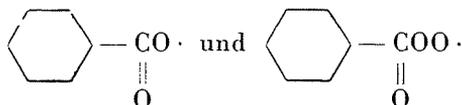
In unserer vorangegangenen Mitteilung [1] berichteten wir vom ersten Teil unserer Untersuchungen über die Rolle des Phenols in der Autoxydation des Benzaldehyds. Hierbei wurde festgestellt, daß Phenol die Reaktion inhibiert, eine stabilisierende Wirkung jedoch weder dem Substrat noch dem Peroxyd gegenüber aufweist und auf letzteres auch keine zersetzende Wirkung ausübt. Seine inhibierende Wirkung ist allein seiner radikaleinfangenden Eigenschaft zuzuschreiben.

Die vorliegende Untersuchung setzt sich das Ziel, festzustellen, ob sich die radikaleinfangende Wirkung in der Kettenreaktion der Autoxydation den beiden verschiedenen Radikalen gegenüber gleicherweise äußert oder verschieden ist. Das Reaktionsgemisch wurde hierzu mit Verbindungen versetzt, die Radikale bilden, welche das nicht kompensierte Elektron einerseits am Kohlenstoffatom (Typ C der radikalbildenden Verbindungen), andererseits am Sauerstoffatom (Typ O der radikalbildenden Verbindungen) gebunden, enthalten. Wir untersuchten sodann auch die Geschwindigkeit der Autoxydation und die Änderung des Peroxydgehaltes.

Als Verbindung vom Typ C diente das Azo-diisobutyronitril (im weiteren ADBN), das nach Literaturangaben einer der häufigst angewandten Radikalbildner dieses Typs ist. Seine Wirkung wurde vornehmlich in Polymerisationsreaktionen untersucht. Literaturangaben über seine Verwendung in Autoxydationsreaktionen carbonylhaltiger Verbindungen haben wir nicht gefunden. Es wurde bisher meistens bei höheren Temperaturen (60° C) angewandt. Unsere methodischen Untersuchungen zeigten, daß es die Oxydation des Benzaldehyds (im weiteren BA) auch bei Zimmertemperatur beschleunigt.

Als Verbindung vom Typ O diente Benzoylperoxyd (im weiteren BP). Es wurde in Polymerisations- und Autoxydationsreaktionen vielfach angewandt [6—13]. Obwohl verschiedene ähnliche Radikalbildner bekannt sind (Perbenzoesäure, Acetylbenzoylperoxyd, Butylhydroperoxyd, Dekalinhydro-

peroxyd usw.), wählten wir dennoch das BP, weil die bei seiner Zersetzung entstehenden Radikale



den Radikalen gleichen, die bei der Autoxydation des BA entstehen.

## II. Eigene Versuche

Wie in unserer vorangegangenen Mitteilung [1] bereits angegeben, erwies sich im Verlaufe unserer methodischen Untersuchungen das Konzentrationsintervall  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  Mol Phenol/Mol BA als das geeignetste. Innerhalb dieses Intervalls wurden Versuche bei fünf Konzentrationen ( $1 \cdot 10^{-3}$ ;  $2,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $5 \cdot 10^{-3}$ ;  $7,5 \cdot 10^{-3}$  und  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol Phenol/Mol BA) ausgeführt. Bei der Wahl der Konzentration des angewandten Initiators ließen wir uns von zwei Gesichtspunkten leiten: Einerseits sollte sie in ihrer Größenordnung nicht von der des anwesenden Inhibitors abweichen, andererseits sollte der Initiator die Reaktion in der gegebenen Konzentration entsprechend beschleunigen, d. h. die durch die Inhibitorwirkung erfolgte Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit sollte größer sein als der mögliche Versuchsfehler.

Es zeigte sich, daß beide Initiatoren, in einer der Inhibitorenkonzentration gleichen Konzentration angewandt, die Reaktion entsprechend beschleunigen.

Es wurden folgende Versuche ausgeführt:

### 1. Versuche mit Phenol und ADBN

a) Die Wirkung des in verschiedenen Konzentrationen angewandten ADBN auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme des BA (Abb. 1).

b) Die Änderung des Peroxydgehaltes des Reaktionsgemisches als Funktion der aufgenommenen Sauerstoffmenge bei Anwendung von ADBN (Abb. 2).

c) Die Wirkung der gleichzeitigen Anwendung von Phenol und ADBN auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme des BA. In dieser Versuchsreihe wurde das Phenol in Konzentrationen von  $1 \cdot 10^{-3}$ ;  $2,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $5 \cdot 10^{-3}$ ;  $7,5 \cdot 10^{-3}$ ; und  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol Phenol/Mol BA angewandt, das ADBN hingegen in Konzentrationen, die sich aus der Versuchsreihe 1a) ergeben (Abb. 3—8).

d) Die Änderung des Peroxydgehaltes des Reaktionsgemisches als Funktion der aufgenommenen Sauerstoffmenge. Die Konzentrationsverhältnisse waren den in der Versuchsreihe c) angewandten gleich (Abb. 9—13).

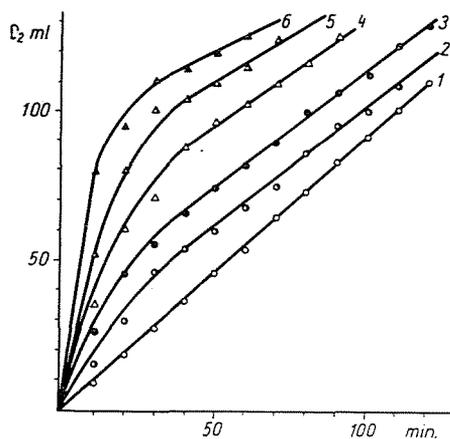


Abb. 1. Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds in Gegenwart von ADBN

1. Benzaldehyd	5 ml BA	
2. $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol ADBN/mol BA	5 ml BA	+0,0080 g ADBN
3. $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol ADBN/mol BA	5 ml BA	+0,0202 g ADBN
4. $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol ADBN/mol BA	5 ml BA	+0,0404 g ADBN
5. $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol ADBN/mol BA	5 ml BA	+0,0606 g ADBN
6. $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol ADBN/mol BA	5 ml BA	+0,0808 g ADBN

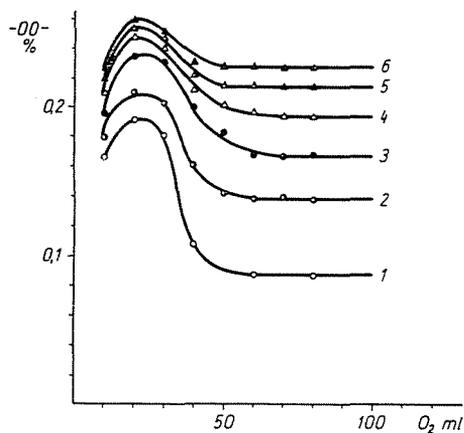


Abb. 2. Änderung der Konzentration des Peroxyds bei der Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von ADBN

1. Benzaldehyd	5 ml BA	
2. $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol ADBN/mol BA	5 ml BA	+0,0080 g ADBN
3. $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol ADBN/mol BA	5 ml BA	+0,0202 g ADBN
4. $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol ADBN/mol BA	5 ml BA	+0,0404 g ADBN
5. $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol ADBN/mol BA	5 ml BA	+0,0606 g ADBN
6. $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol ADBN/mol BA	5 ml BA	+0,0808 g ADBN

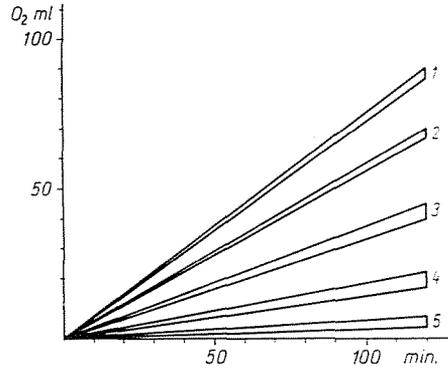


Abb. 3. Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds in Gegenwart von Phenol und ADBN

1.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol/mol BA + ADBN
2.  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol/mol BA + ADBN
3.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol/mol BA + ADBN
4.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol/mol BA + ADBN
5.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol/mol BA + ADBN

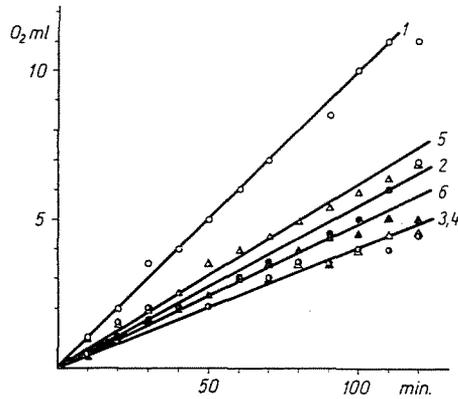


Abb. 4. Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds in Gegenwart von  $1 \cdot 10^{-3}$  Mol Phenol und ADBN

1.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol/mol BA
2.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
3.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
4.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
5.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
6.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol ADBN/mol BA

- Einwaage
1. 5 ml BA + 0,0046 g Phenol
  2. 5 ml BA + 0,0046 g Phenol + 0,0080 g ADBN
  3. 5 ml BA + 0,0046 g Phenol + 0,0202 g ADBN
  4. 5 ml BA + 0,0046 g Phenol + 0,0404 g ADBN
  5. 5 ml BA + 0,0046 g Phenol + 0,0606 g ADBN
  6. 5 ml BA + 0,0046 g Phenol + 0,0808 g ADBN

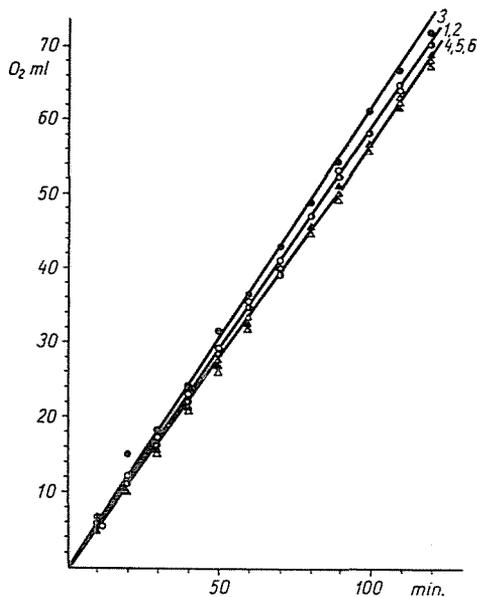


Abb. 5. Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds in Gegenwart von  $2,5 \cdot 10^{-3}$  Mol Phenol und ADBN

1.  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol/mol BA
2.  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
3.  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
4.  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
5.  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
6.  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol ADBN/mol BA

- Einwaage
1. 5 ml BA + 0,0116 g Phenol
  2. 5 ml BA + 0,0116 g Phenol + 0,0080 g ADBN
  3. 5 ml BA + 0,0116 g Phenol + 0,0202 g ADBN
  4. 5 ml BA + 0,0116 g Phenol + 0,0404 g ADBN
  5. 5 ml BA + 0,0116 g Phenol + 0,0606 g ADBN
  6. 5 ml BA + 0,0116 g Phenol + 0,0808 g ADBN

## 2. Versuche mit Phenol und BP

a) Die Wirkung verschiedener BP-Konzentrationen auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme des BA (Abb. 14).

b) Die Änderung des Peroxydgehaltes des Reaktionsgemisches als Funktion der aufgenommenen Sauerstoffmenge, bei Anwendung von BP (Abb. 15).

c) Die gemeinsame Wirkung von Phenol und BP auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme des BA. Die Konzentrationen des Phenols waren jenen der Versuchsreihe 1c), die des BP jenen der Versuchsreihe 2a) gleich (Abb. 16–20).

d) Die Änderung des Peroxydgehaltes des Reaktionsgemisches als Funktion der aufgenommenen Sauerstoffmenge. Die Konzentrationsverhältnisse waren jenen der Versuchsreihe 2c) gleich (Abb. 21–25).

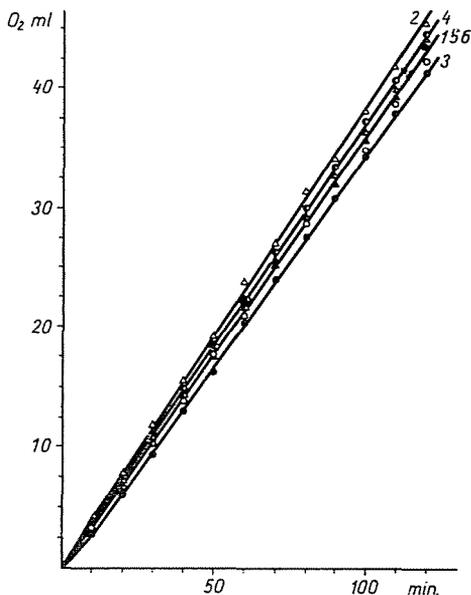


Abb. 6. Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds in Gegenwart von  $5 \cdot 10^{-3}$  Mol Phenol und ADBN

1.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol/mol BA
2.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
3.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
4.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
5.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
6.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol ADBN/mol BA

Einwaage	1. 5 ml BA + 0,0232 g Phenol
	2. 5 ml BA + 0,0232 g Phenol + 0,0080 g ADBN
	3. 5 ml BA + 0,0232 g Phenol + 0,0202 g ADBN
	4. 5 ml BA + 0,0232 g Phenol + 0,0404 g ADBN
	5. 5 ml BA + 0,0232 g Phenol + 0,0606 g ADBN
	6. 5 ml BA + 0,0232 g Phenol + 0,0808 g ADBN

3. Die Wirkung der Zugabe von BP bzw. ADBN in den verschiedenen Phasen der Reaktion auf die Oxydationsgeschwindigkeit phenolhaltigen Benzaldehyds (Abb. 26).

### III. Versuchsmethodik

#### 1. Die angewandten Substanzen und ihre Reinigung

*Benzaldehyd und Phenol.* Die Qualität ist gleich der in der Mitteilung [1] angegebenen.

*2,2'-Azo-diisobutyronitril.* ADBN stellte uns das Forschungsinstitut für Kunststoffe zur Verfügung. Es wurde vor Anwendung aus Äther umkristallisiert. Zersetzungspunkt  $105-106^{\circ}$  C.

*Benzoylperoxyd*. Marke Schuchardt p. a. Es wurde vor Gebrauch durch Lösen in Chloroform und Präzipitierung mit Methanol gereinigt. Fp.  $104^{\circ}\text{C}$ .

## 2. Versuchsanordnung und Verfahren

Wir bedienen uns des gleichen Apparates und Verfahrens, wie in der zitierten Mitteilung [1] angegeben.

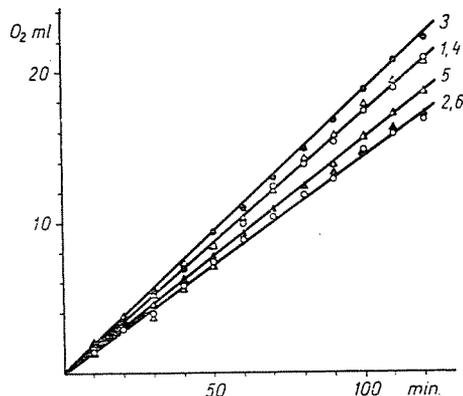


Abb. 7. Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds in Gegenwart von  $7,5 \cdot 10^{-3}$  Mol Phenol und ADBN

1.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol/ml BA
2.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
3.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
4.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
5.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
6.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol ADBN/mol BA

Einwaage	1. 5 ml BA + 0,0349 g Phenol
	2. 5 ml BA + 0,0349 g Phenol + 0,0080 g ADBN
	3. 5 ml BA + 0,0349 g Phenol + 0,0202 g ADBN
	4. 5 ml BA + 0,0349 g Phenol + 0,0404 g ADBN
	5. 5 ml BA + 0,0349 g Phenol + 0,0606 g ADBN
	6. 5 ml BA + 0,0349 g Phenol + 0,0808 g ADBN

## IV. Auswertung der Versuche

### 1. Die Wirkung des Phenols auf die Autoxydation des BA in Gegenwart des Initiators ADBN.

Wir untersuchten zunächst die Wirkung des ADBN auf die Oxydation. Die angewandten Konzentrationen des ADBN wurden in der Einleitung bereits angegeben. Abb. 1 zeigt die Versuchsergebnisse.

Mit zunehmender Konzentration des Initiators steigt zunächst die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme annähernd proportional der Konzentration des ADBN. Nach 20–30 Minuten nimmt die Reaktionsgeschwindig-

keit ab. Die Kurve der Sauerstoffaufnahme weist einen Knick auf. Von diesem Punkt an ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Initiators unabhängig und bleibt — innerhalb der Meßfehler — konstant. Die Erscheinung kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden, wie auf die Zersetzung oder Oxydation des Initiators, auf seine Zersetzungsprodukte, auf die Inhibitorwirkung der aus dem Benzaldehyd entstehenden Benzoesäure oder anderer Beiprodukte.

Wir stellten fest, daß zur Zeit der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit 50—75% des eingewogenen ADBN im Reaktionsgemisch unverändert

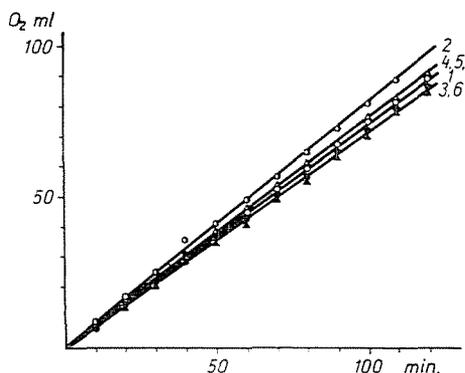


Abb. 8. Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds in Gegenwart von  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol Phenol und ADBN

1.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol/mol BA
2.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
3.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol +  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
4.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol +  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
5.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol +  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
6.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol ADBN/mol BA

Einwaage	1.	5 ml BA + 0,0395 g Phenol
	2.	5 ml BA + 0,0395 g Phenol + 0,0080 g ADBN
	3.	5 ml BA + 0,0395 g Phenol + 0,0202 g ADBN
	4.	5 ml BA + 0,0395 g Phenol + 0,0404 g ADBN
	5.	5 ml BA + 0,0395 g Phenol + 0,0606 g ADBN
	6.	5 ml BA + 0,0395 g Phenol + 0,0808 g ADBN

vorhanden waren. Der Knick der Kurve konnte demnach nicht mit der Zersetzung des Initiators erklärt werden.

Wir untersuchten daher die Sauerstoffaufnahme des in Acetophenon gelösten ADBN bei einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol ADBN/Mol Lösungsmittel bei 25 und 50° C. Acetophenon wurde deshalb als Lösungsmittel gewählt, weil seine chemische Struktur der des BA nahesteht, bei den gegebenen Umständen jedoch keinen Sauerstoff aufnimmt. Bei Zimmertemperatur konnte keine Sauerstoffaufnahme festgestellt werden. Die Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigte, daß das ADBN unzersetzt blieb. Bei 50° C nahm die

eingewogene Menge des Initiators innerhalb 2 Stunden 8–12 ml O<sub>2</sub> unter Zersetzung auf. Hieraus folgerten wir, daß die Sauerstoffmenge, die der Initiator unter den gegebenen Reaktionsbedingungen aufnimmt, unter jener Menge bleibt, um die die Sauerstoffaufnahme des BA in Gegenwart des ADBN zunimmt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit nahm wesentlich ab, sobald zum ADBN-haltigen Reaktionsgemisch 10<sup>-4</sup> Mol Benzoesäure zugegeben wurde. Es ist demnach anzunehmen, daß die Verlangsamung der Sauerstoffaufnahme mit der Zunahme der Acidität zusammenhängt.

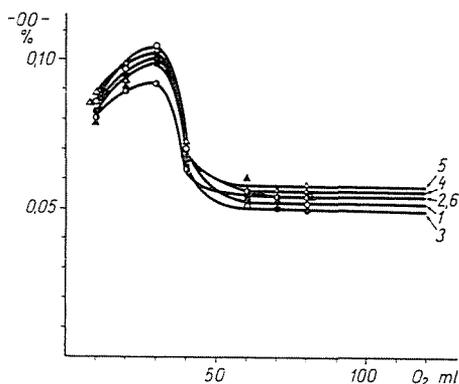


Abb. 9. Änderung der Peroxydkonzentration in Gegenwart von  $1 \cdot 10^{-3}$  Mol Phenol und ADBN

1.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol/mol BA
2.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
3.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
4.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
5.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
6.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol ADBN/mol BA

Einwaage	1.	5 ml BA + 0,0046 g Phenol
	2.	5 ml BA + 0,0046 g Phenol + 0,0080 g ADBN
	3.	5 ml BA + 0,0046 g Phenol + 0,0202 g ADBN
	4.	5 ml BA + 0,0046 g Phenol + 0,0404 g ADBN
	5.	5 ml BA + 0,0046 g Phenol + 0,0606 g ADBN
	6.	5 ml BA + 0,0046 g Phenol + 0,0808 g ADBN

Zur Ermittlung der Ursache der Erscheinung müßten die in der Reaktion entstehenden Substanzen isoliert und auf ihre Inhibitorwirkung geprüft werden, denn die die Autoxydation inhibierende Wirkung der Benzoesäure zeigt sich erst bei viel höheren Konzentrationen (40–45%) als sie bei dieser Reaktion zu erwarten sind.

Da aus Hauptziel unserer Versuche die Untersuchung des Reaktionsmechanismus des Phenols war, brauchten wir auf dieses Problem nicht näher einzugehen. Unsere Annahme, die Inhibitorwirkung werde durch eine aus den Reaktionsprodukten entstehende Verbindung verursacht, wird durch die

Tatsache unterstützt, daß der obenerwähnte Knick an der Sauerstoffkurve bei gleichzeitiger Anwendung von Phenol und ADBN, bei der das Phenol die aus dem Initiator entstehenden Radikale einfängt, nicht erscheint. Hieraus ist zu folgern, daß unter diesen Bedingungen keine die inhibierende Wirkung verursachende Verbindung entsteht.

Bei zunehmender Konzentration des ADBN wächst die Reaktionsgeschwindigkeit, die Zunahme ist jedoch nicht ganz proportional. Bei Anwendung des Initiators ist der Peroxydgehalt des Reaktionsgemisches größer als

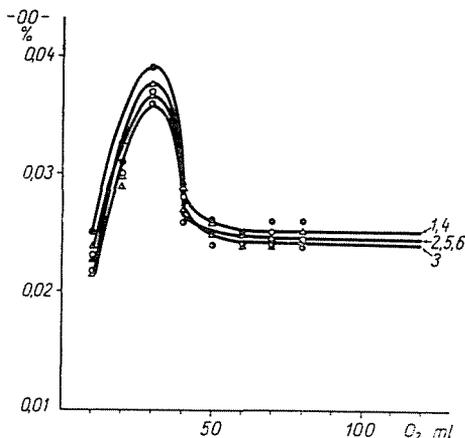


Abb. 10. Änderung der Peroxydkonzentration in Gegenwart von  $2.5 \cdot 10^{-3}$  Mol Phenol und ADBN

1.  $2.5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol/mol Benzaldehyd
2.  $2.5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1.0 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
3.  $2.5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $2.5 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
4.  $2.5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $5.0 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
5.  $2.5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $7.5 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
6.  $2.5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1.0 \cdot 10^{-2}$  mol ADBN/mol BA

- Einwaage
1. 5 ml BA + 0,0116 g Phenol
  2. 5 ml BA + 0,0116 g Phenol + 0,0080 g ADBN
  3. 5 ml BA + 0,0116 g Phenol + 0,0202 g ADBN
  4. 5 ml BA + 0,0116 g Phenol + 0,0404 g ADBN
  5. 5 ml BA + 0,0116 g Phenol + 0,0606 g ADBN
  6. 5 ml BA + 0,0116 g Phenol + 0,0808 g ADBN

im Falle des in Substanz angewandten Benzaldehyds. Die perzentuelle Zunahme des Peroxydgehaltes ist jedoch — ähnlich der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit — geringer, als bei proportionaler Zunahme zu erwarten wäre. Die Ursache dieser Erscheinung ist vermutlich darin zu suchen, daß das Rühren zur Deckung des Sauerstoffbedarfes der Reaktion zufolge der großen Reaktionsgeschwindigkeit nicht ausreicht, daß also nicht der kinetische, sondern der Diffusionsvorgang die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt.

Der Peroxydgehalt ändert sich im Verlauf der Reaktion, wie in unserer vorangegangenen Mitteilung beschrieben. Die prozentuelle Menge des Peroxyds nimmt in Abhängigkeit von der Sauerstoffaufnahme zunächst zu und sinkt dann, nach Erreichung eines Maximums auf einen konstanten Wert ab. Mit steigender ADBN-Menge ändert sich die Höhe des Maximums ebenso wie der dem linearen Abschnitt entsprechende prozentuelle Wert ähnlich der Sauerstoffaufnahme. Sie befinden sich bei den gleichen Sauerstoffaufnahme-Stellen

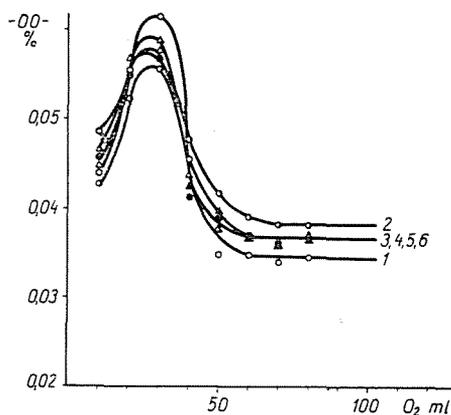


Abb. 11. Änderung der Peroxydkonzentration in Gegenwart von  $5 \cdot 10^{-3}$  Mol Phenol und ADBN

1.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol/mol Benzaldehyd
2.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
3.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
4.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
5.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
6.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol ADBN/mol BA

Einwaage	1.	5 ml BA + 0,0232 g Phenol
	2.	5 ml BA + 0,0232 g Phenol + 0,0080 g ADBN
	3.	5 ml BA + 0,0232 g Phenol + 0,0202 g ADBN
	4.	5 ml BA + 0,0232 g Phenol + 0,0404 g ADBN
	5.	5 ml BA + 0,0232 g Phenol + 0,0606 g ADBN
	6.	5 ml BA + 0,0232 g Phenol + 0,0808 g ADBN

wie bei den Versuchen, die ohne Initiator ausgeführt wurden (Maximum bei 25–30 ml der lineare Abschnitt bei 50–60 ml Sauerstoff).

In den weiteren Versuchen untersuchten wir unter den gleichen Versuchsbedingungen die gemeinsame Wirkung des Phenols und des ADBN. Die Abb. 3–8 zeigen die Sauerstoffaufnahme, die Abb. 9–13 die Änderung des Peroxydgehaltes. In Gegenwart von Phenol wird die Reaktion durch ADBN nicht beschleunigt. Sowohl die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme als auch die Konzentration des Peroxyds sind lediglich von der Konzentration des Phenols abhängig. Die den Reaktionsverlauf darstellenden Kurven können

in Abhängigkeit von der Phenolkonzentration in fünf Gruppen eingeteilt werden. Da das ADBN am Ende der Reaktion im Reaktionsgemisch nicht nachweisbar war, inhibiert das Phenol nicht die Zersetzung der Azoverbindung, sondern die initiierende Wirkung der aus ihr entstehenden Radikale. Bei dieser Wirkung kann es sich nicht um eine einfache radikaleinfangende Wirkung handeln, da es schwer vorstellbar ist, daß ein einziges Molekül des Phenols sämtliche aus zehn Molekülen des ADBN entstehenden Radikale einzufangen vermag. Mutmaßlich wirken nicht nur das Phenol, sondern auch

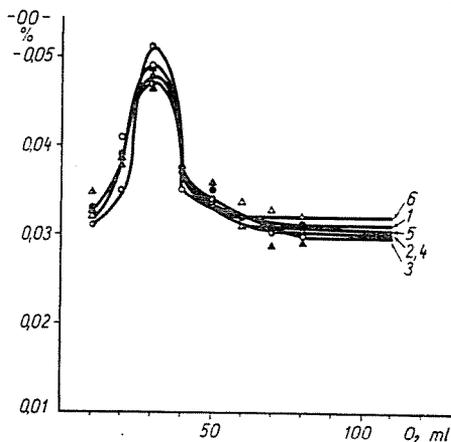


Abb. 12. Änderung der Peroxydkonzentration in Gegenwart von  $7,5 \cdot 10^{-3}$  Mol Phenol und ADBN

1.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol/mol Benzaldehyd
2.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
3.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
4.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
5.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
6.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol ADBN/mol BA

Einwaage	1.	5 ml BA + 0,0349 g Phenol
	2.	5 ml BA + 0,0349 g Phenol + 0,0080 g ADBN
	3.	5 ml BA + 0,0349 g Phenol + 0,0202 g ADBN
	4.	5 ml BA + 0,0349 g Phenol + 0,0404 g ADBN
	5.	5 ml BA + 0,0349 g Phenol + 0,0606 g ADBN
	6.	5 ml BA + 0,0349 g Phenol + 0,0808 g ADBN

die aus ihm durch eingefangene Radikale entstehenden Moleküle — die die aus dem ADBN entstehenden aktiven Radikale irgendwie desaktivieren können — inhibierend.

2. Die Wirkung des Phenols auf die Autoxydation des BA in Gegenwart von BP.

Wir untersuchten — wie bei den Versuchen mit ADBN — zunächst die Wirkung des BP auf die Autoxydation.

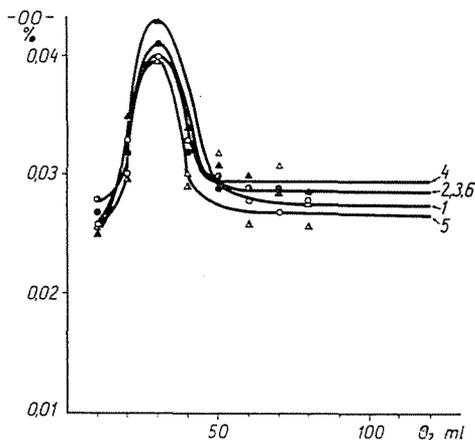


Abb. 13. Änderung der Peroxydkonzentration in Gegenwart von  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol Phenol und ADBN

1.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol/mol Benzaldehyd
2.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
3.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol +  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
4.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol +  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
5.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol +  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol ADBN/mol BA
6.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol ADBN/mol BA

Einwaage	1.	5 ml BA + 0,0395 g Phenol
	2.	5 ml BA + 0,0395 g Phenol + 0,0080 g ADBN
	3.	5 ml BA + 0,0395 g Phenol + 0,0202 g ADBN
	4.	5 ml BA + 0,0395 g Phenol + 0,0404 g ADBN
	5.	5 ml BA + 0,0395 g Phenol + 0,0606 g ADBN
	6.	5 ml BA + 0,0395 g Phenol + 0,0808 g ADBN

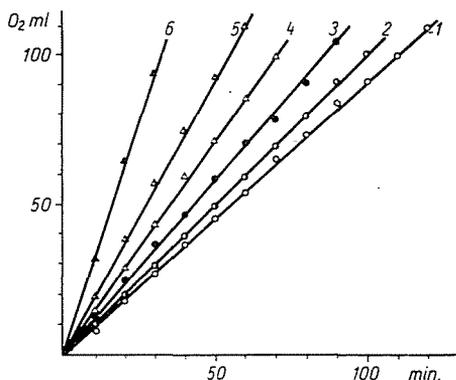


Abb. 14. Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds in Gegenwart von BP

- |    |                                   |                       |
|----|-----------------------------------|-----------------------|
| 1. | Benzaldehyd                       | 5 ml BA               |
| 2. | $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol BP/mol BA | 5 ml BA + 0,1194 g BP |
| 3. | $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol BP/mol BA | 5 ml BA + 0,2985 g BP |
| 4. | $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol BP/mol BA | 5 ml BA + 0,5970 g BP |
| 5. | $7,0 \cdot 10^{-3}$ mol BP/mol BA | 5 ml BA + 0,8955 g BP |
| 6. | $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol BP/mol BA | 5 ml BA + 1,1194 g BP |

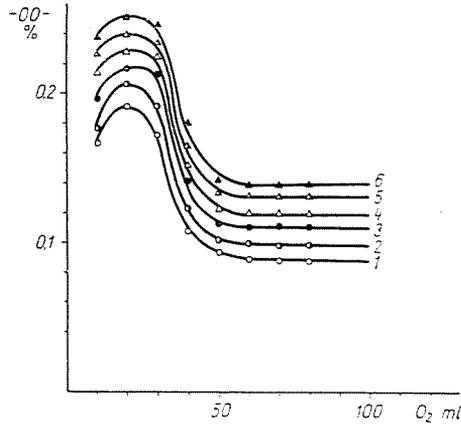


Abb. 15. Änderung der Peroxydkonzentration bei der Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von BP

- |                                      |                       |  |
|--------------------------------------|-----------------------|--|
| 1. Benzaldehyd                       | 5 ml BA               |  |
| 2. $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol BP/mol BA | 5 ml BA + 0,1194 g BP |  |
| 3. $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol BP/mol BA | 5 ml BA + 0,2985 g BP |  |
| 4. $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol BP/mol BA | 5 ml BA + 0,5970 g BP |  |
| 5. $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol BP/mol BA | 5 ml BA + 0,8955 g BP |  |
| 6. $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol BP/mol BA | 5 ml BA + 1,1194 g BP |  |

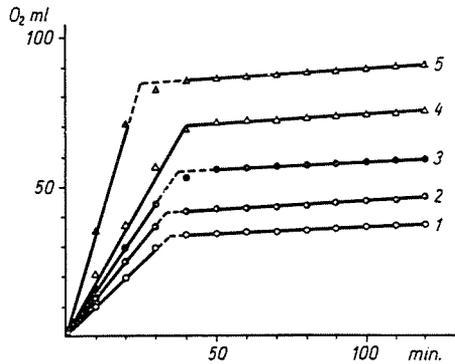


Abb. 16. Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds in Gegenwart von  $1 \cdot 10^{-3}$  Mol Phenol und BP

- |   |  |
|---|--|
| 1. $1 \cdot 10^{-3}$ mol Phenol + $1 \cdot 10^{-3}$ mol BP/mol BA   |  |
| 2. $1 \cdot 10^{-3}$ mol Phenol + $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol BP/mol BA |  |
| 3. $1 \cdot 10^{-3}$ mol Phenol + $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol BP/mol BA |  |
| 4. $1 \cdot 10^{-3}$ mol Phenol + $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol BP/mol BA |  |
| 5. $1 \cdot 10^{-3}$ mol Phenol + $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol BP/mol BA |  |
- 
- |          |  |
|----------|--|
| Einwaage | 1. 5 ml BA + 0,0046 g Phenol + 0,1194 g BP |
|          | 2. 5 ml BA + 0,0046 g Phenol + 0,2985 g BP |
|          | 3. 5 ml BA + 0,0046 g Phenol + 0,5970 g BP |
|          | 4. 5 ml BA + 0,0046 g Phenol + 0,8055 g BP |
|          | 5. 5 ml BA + 0,0046 g Phenol + 1,1940 g BP |

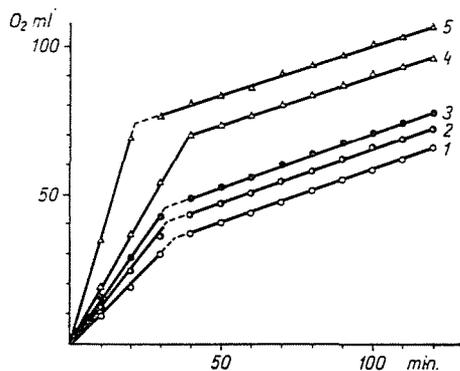


Abb. 17. Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds in Gegenwart von  $2,5 \cdot 10^{-3}$  Mol Phenol und BP

1.  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
2.  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
3.  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
4.  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
5.  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol BP/mol BA

Einwaage	1.	5 ml BA + 0,0116 g Phenol + 0,1194 g BP
	2.	5 ml BA + 0,0116 g Phenol + 0,2985 g BP
	3.	5 ml BA + 0,0116 g Phenol + 0,5970 g BP
	4.	5 ml BA + 0,0116 g Phenol + 0,8955 g BP
	5.	5 ml BA + 0,0116 g Phenol + 1,1940 g BP

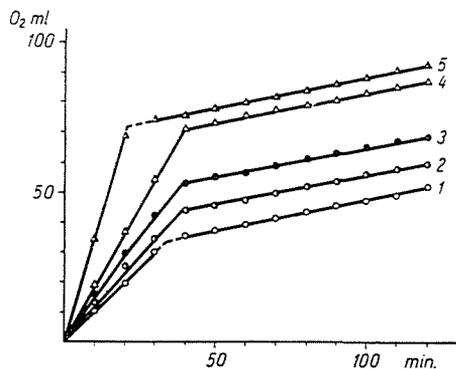


Abb. 18. Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds in Gegenwart von  $5 \cdot 10^{-3}$  Mol Phenol und BP

1.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
2.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
3.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
4.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
5.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol BP/mol BA

Einwaage	1.	5 ml BA + 0,0232 g Phenol + 0,1194 g BP
	2.	5 ml BA + 0,0232 g Phenol + 0,2985 g BP
	3.	5 ml BA + 0,0232 g Phenol + 0,5970 g BP
	4.	5 ml BA + 0,0232 g Phenol + 0,8955 g BP
	5.	5 ml BA + 0,0232 g Phenol + 1,1940 g BP

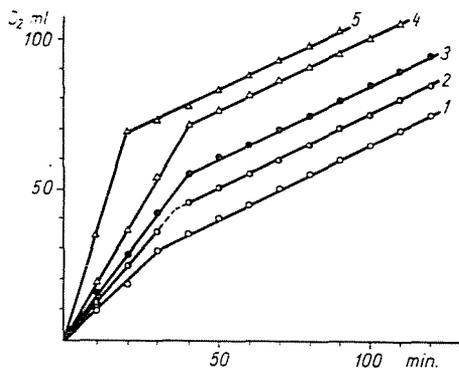


Abb. 19. Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds in Gegenwart von  $7,5 \cdot 10^{-3}$  Mol Phenol und BP

1.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
2.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
3.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $5,5 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
4.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
5.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol BP/mol BA

Einwaage	1.	5 ml BA + 0,0349 Phenol + 0,1194 g BP
	2.	5 ml BA + 0,0349 Phenol + 0,2985 g BP
	3.	5 ml BA + 0,0349 Phenol + 0,5970 g BP
	4.	5 ml BA + 0,0349 Phenol + 0,8955 g BP
	5.	5 ml BA + 0,0349 Phenol + 1,1940 g BP

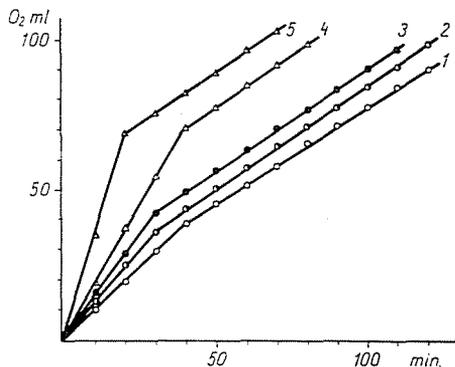


Abb. 20. Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds in Gegenwart von  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol Phenol und BP

1.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
2.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol +  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
3.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol +  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
4.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol +  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
5.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol BP/mol BA

Einwaage	1.	5 ml BA + 0,0395 g Phenol + 0,1194 g BP
	2.	5 ml BA + 0,0395 g Phenol + 0,2985 g BP
	3.	5 ml BA + 0,0395 g Phenol + 0,5970 g BP
	4.	5 ml BA + 0,0395 g Phenol + 0,8955 g BP
	5.	5 ml BA + 0,0395 g Phenol + 1,1940 g BP

Die Zunahme der Geschwindigkeit der Oxydationsreaktion ist der Konzentration des Initiators annähernd proportional (Abb. 14). Die Kurven verlaufen linear. Die Geschwindigkeitszunahme ist größenordnungsmäßig gleich der bei Anwendung des ADBN festgestellten Zunahme.

Die Änderung des Peroxydgehaltes, dargestellt als Funktion des aufgenommenen Sauerstoffes (Abb. 15), ist der in der vorigen Versuchsreihe festgestellten ähnlich. Die maximalen Peroxydkonzentrationen sind ihrer Größen-

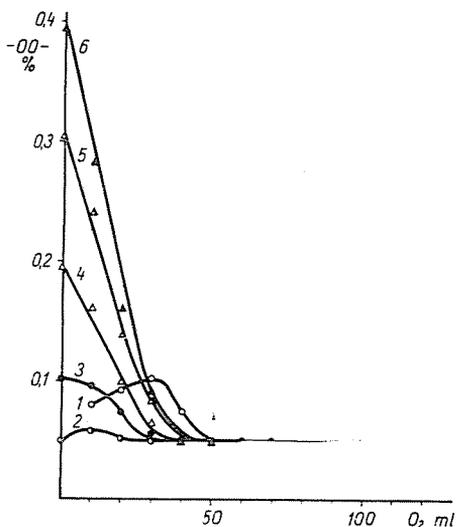


Abb. 21. Änderung der Peroxydkonzentration in Gegenwart von  $1 \cdot 10^{-3}$  Mol Phenol und BP

1.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol/mol BA
2.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
3.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
4.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
5.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
6.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol BP/mol BA

Einwaage	1. 5 ml BA
	2. 5 ml BA + 0,0046 g Phenol + 0,1194 g BP
	3. 5 ml BA + 0,0046 g Phenol + 0,2985 g BP
	4. 5 ml BA + 0,0046 g Phenol + 0,5970 g BP
	5. 5 ml BA + 0,0046 g Phenol + 0,8955 g BP
	6. 5 ml BA + 0,0046 g Phenol + 1,1940 g BP

ordnung nach gleich den Werten, die wir in den mit äquimolaren Mengen ADBN angestellten Versuchen erhielten. Die konstanten Peroxydkonzentrationen der linearen Kurvenabschnitte erreichen jedoch nur 50–65% der Werte, die wir bei den entsprechenden Versuchen mit ADBN ermittelten. Dies läßt vermuten, daß die Zahl der parallel verlaufenden Kettenreaktionen bzw. die Zahl der Zusammenstöße innerhalb einer Kettenreaktion bei Anwendung von BP geringer ist als bei Anwendung von ADBN.

Bei gleichzeitiger Anwendung des Phenols und des BP (Abb. 16–20) wird die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme im ersten Abschnitt der Reaktion ausschließlich von der Konzentration des Initiators bestimmt. Nach Aufnahme von 30–40 ml Sauerstoff zeigen die Kurven einen scharfen Knick. Im nachfolgenden Abschnitt ist die Phenolkonzentration geschwindigkeitsbestimmend. Auffallend ist, daß die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme in diesem zweiten Abschnitt mit wachsender Konzentration des

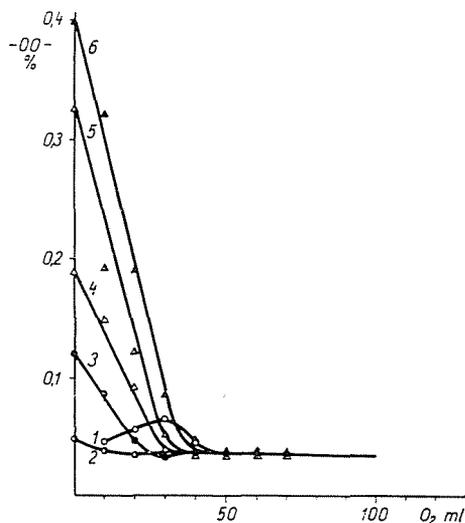


Abb. 22. Änderung der Peroxydkonzentration in Gegenwart von  $2,5 \cdot 10^{-3}$  Mol Phenol und BP

1.	$2,5 \cdot 10^{-3}$ mol Phenol/mol BA
2.	$2,5 \cdot 10^{-3}$ mol Phenol + $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol BP/mol BA
3.	$2,5 \cdot 10^{-3}$ mol Phenol + $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol BP/mol BA
4.	$2,5 \cdot 10^{-3}$ mol Phenol + $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol BP/mol BA
5.	$2,5 \cdot 10^{-3}$ mol Phenol + $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol BP/mol BA
6.	$2,5 \cdot 10^{-3}$ mol Phenol + $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol BP/mol BA
Einwaage	1. 5 ml BA + 0,0116 g Phenol
	2. 5 ml BA + 0,0116 g Phenol + 0,1194 g BP
	3. 5 ml BA + 0,0116 g Phenol + 0,2985 g BP
	4. 5 ml BA + 0,0116 g Phenol + 0,5970 g BP
	5. 5 ml BA + 0,0116 g Phenol + 0,8955 g BP
	6. 5 ml BA + 0,0116 g Phenol + 1,1940 g BP

Phenols ein wenig zunimmt. Als Erklärung für diese Erscheinung nehmen wir an, daß der Energiegehalt der aus dem BP entstehenden Radikale des Typus O wesentlich geringer ist als der dem Typ C angehörigen Radikale, die aus dem ADBN entstehen [14], weshalb nur ein geringer Teil der Radikale die zur Phenol-Radikal-Reaktion erforderliche Energie besitzt. Dieser Vorgang verursacht demnach keine meßbare Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Zufolge der vermutlich geringen kinetischen Länge der Reaktionsketten ist

die beschleunigende Wirkung des BP nach dem Zerfall des Initiators von kurzer Dauer, da die Autoxydation des BA durch Phenol inhibiert wird. Die Verbindung, die beim Zusammenstoß des BP-Radikals und des Phenols entsteht und deren Menge der Phenolkonzentration proportional ist, wird entweder oxydiert, oder es entsteht aus ihrer Zersetzung ein Radikal, das die Autoxydationskette des BA auslöst.

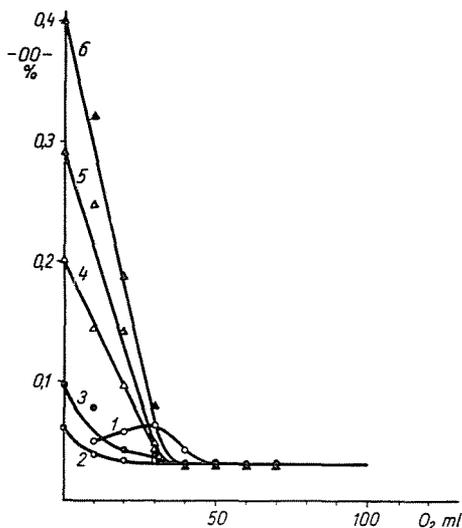


Abb. 23. Änderung der Peroxydkonzentration in Gegenwart von  $5 \cdot 10^{-3}$  Mol Phenol und BP

1.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol/mol BA
2.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
3.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
4.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
5.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
6.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol BP/mol BA

- Einwaage
1. 5 ml BA + 0,0232 g Phenol
  2. 5 ml BA + 0,0232 g Phenol + 0,1194 g BP
  3. 5 ml BA + 0,0232 g Phenol + 0,2985 g BP
  4. 5 ml BA + 0,0232 g Phenol + 0,5970 g BP
  5. 5 ml BA + 0,0232 g Phenol + 0,8955 g BP
  6. 5 ml BA + 0,0232 g Phenol + 1,1940 g BP

Die Änderung der Peroxydkonzentration entspricht den oben beschriebenen Ergebnissen (Abb. 21—25). Infolge der Gegenwart des Peroxyds, das beim Einsetzen der Reaktion dem Reaktionsgemisch zugegeben wird, zeigt sich das Maximum zu Beginn der Reaktion. Während der Aufnahme von 30—40 ml Sauerstoff sinkt die Peroxydkonzentration auf den durch das Phenol bestimmten Wert ab, um im weiteren auf diesem konstantem Peroxydniveau zu verbleiben.

Aus den Versuchen geht hervor, daß das Phenol die Reaktion durch Einfangen oder durch Desaktivierung der Radikale des Typus C verlangsamt, die bei der Autoxydation des BA durch radikale Zersetzung des Substrates entstehen. Die Wirkung der in der Kettenreaktion entstehenden Radikale des Typus O wird nur wenig verringert. Bei der Rekombination mit den letzteren entsteht eine Verbindung, die selbst zur Oxydation neigt oder zur

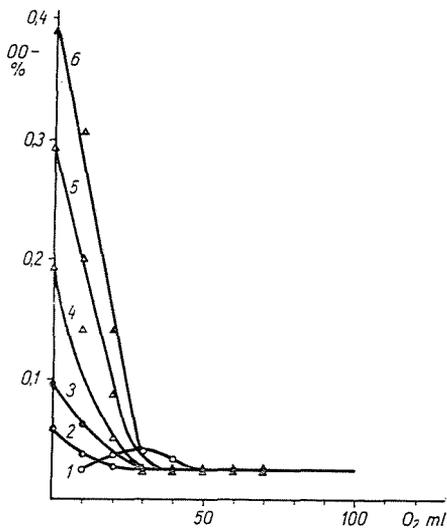


Abb. 24. Änderung der Peroxydkonzentration in Gegenwart von  $7,5 \cdot 10^{-3}$  Mol Phenol und BP

1.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol/mol BA
2.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
3.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
4.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
5.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
6.  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol BP/mol BA

Einwaage	1.	5 ml BA + 0,0349 g Phenol
	2.	5 ml BA + 0,0349 g Phenol + 0,1194 g BP
	3.	5 ml BA + 0,0349 g Phenol + 0,2985 g BP
	4.	5 ml BA + 0,0349 g Phenol + 0,5970 g BP
	5.	5 ml BA + 0,0349 g Phenol + 0,8955 g BP
	6.	5 ml BA + 0,0349 g Phenol + 1,1940 g BP

Bildung von Radikalen fähig ist, die sich zur Auslösung einer degenerierten Kettenreaktion eignen. Wird das Reaktionsgemisch mit einem Initiator versetzt, der Radikale von Typus O bildet, werden die durch die Radikale des Initiators gebildeten Radikale vom Typus C durch das Phenol zum größten Teil eingefangen, und die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt nach der Zersetzung des Initiators rasch auf den Wert ab, der durch das Phenol bestimmt wird.

Es gelang uns, die Richtigkeit dieser Annahme dadurch zu beweisen, daß wir in einer qualitativen Reaktion das phenolhaltige Reaktionsgemisch

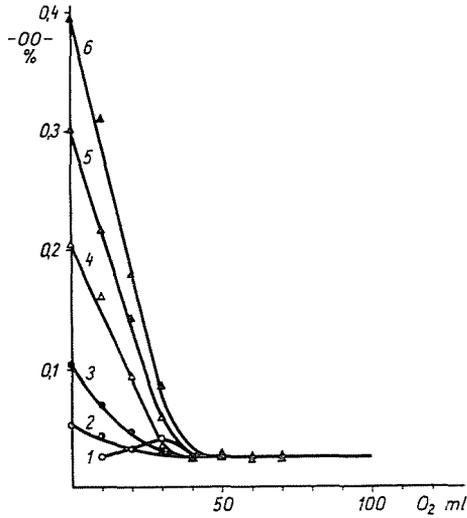


Abb. 25. Änderung der Peroxykonzentration in Gegenwart von  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol Phenol und BP

1.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol/mol BA
2.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
3.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol +  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
4.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol +  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
5.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol +  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol BP/mol BA
6.  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol Phenol +  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol BP/mol BA

- Einwaage
1. 5 ml BA + 0,0395 g Phenol
  2. 5 ml BA + 0,0395 g Phenol + 0,1194 g BP
  3. 5 ml BA + 0,0395 g Phenol + 0,2985 g BP
  4. 5 ml BA + 0,0395 g Phenol + 0,5970 g BP
  5. 5 ml BA + 0,0395 g Phenol + 0,8955 g BP
  6. 5 ml BA + 0,0395 g Phenol + 1,1940 g BP

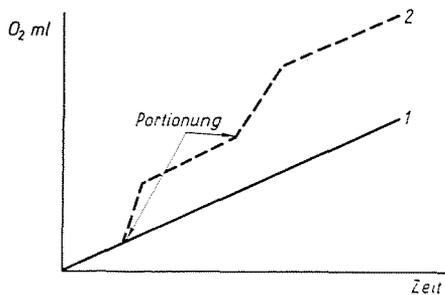


Abb. 26. Wirkung der Zugabe von ADBN und BP auf die Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von Phenol

1. ADBN
2. BP

nach dem Beginn der Oxydation mit wenig BP versetzten. Durch die Wirkung des BP erhöhte sich die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme, um sodann nach Verbrauch des Initiators auf den ursprünglichen Wert zurückzufallen. Bei Anwendung von ADBN konnte eine ähnliche Erscheinung nicht festgestellt werden (Abb. 26).

## V. Zusammenfassung

Unsere Versuche hatten das Ziel, die Wirkung des Phenols auf die Autoxydation des Benzaldehyds zu untersuchen. Als Fortsetzung unserer früheren Versuche [1] führten wir weitere Versuche in Gegenwart der Radikalbildner Phenol und ADBN bzw. Phenol und BP aus. Wir untersuchten die Wirkung obiger Verbindungen auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme und auf den Peroxydgehalt des Reaktionsgemisches. Aus unseren Versuchen zogen wir folgende Schlüsse:

1. Das Phenol besitzt eine radikaleinfangende bzw. kettenabschließende Wirkung.
2. Die Wirkung ist wesentlich stärker mit Radikalen des Typus C als mit solchen des Typus O. Die Erscheinung hängt wahrscheinlich mit dem unterschiedlichen Energiegehalt der beiden Radikale zusammen.
3. Die Radikale vom Typus C werden durch Phenol nicht nur infolge des Einfangens, sondern auch auf anderem Wege deaktiviert.
4. Durch Einfangen der Radikale vom Typus O entsteht eine Verbindung, die entweder oxydiert wird oder sich zur Bildung von Radikalen eignet, die eine Kettenreaktion auslösen können.
5. Das Phenol besitzt die Fähigkeit, den Peroxydgehalt des Reaktionsgemisches auf einem bestimmten Niveau zu halten. Aus dieser Tatsache kann sich eine praktische Anwendungsmöglichkeit ergeben in Vorgängen, die zufolge der Peroxydbildung explosionsgefährlich sind, sofern das Phenol die Reaktion anderweitig nicht stört.

## Literatur

1. Csűrös, Z.—Morgós, J.—Losonczi, B.: *Per. Pol. Ch.* **9**, 47 (1965).
2. MATHESON, M. S.—AUER, E. E.—BEVILACQUA, E. B. — HART, E. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1700 (1951).
3. ARNET, L. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2027 (1952).
4. LOEBL, H.—STEIN, G.: *J. Chem. Soc.* **1949**, 2074.
5. STANNET, V.—MESROBIAN, R. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4125 (1950).
6. HAMOND, G. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3737 (1950).
7. WOJCLECHOWSKI, B. W.—LAIDLER, K. J.: *Can. J. Chem.* **38**, 1027 (1960).
8. WALLING, C.—Mc. ELHILL, E. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2927 (1951).
9. PERRET, A.—PERRET, R.: *Helv. Chim. Acta* **28**, 558 (1945).
10. RASUWAJEV, G. A.—OLDJEKOP, J. A.—GROBOW, L. N.: *Zsur. Obscs. Him.* **23**, 589 (1953).
11. BROWN, D. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2657 (1940).
12. BARTLETT, P. D.—NOZAKI, N.: *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2299 (1947).
13. SWAIN, C. G.—STOCKMAYER, W.—CLARKE, T.: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5426 (1950).
14. KNOPPE, D. G.—MAJSUS, Z. K.—EMANUEL, N. M.: *Uszp. Him.* **26**, 416 (1957).

Prof. Dr. Zoltán Csűrös Dr. Jenő Morgós Dr. Béla Losonczi	} Budapest XI. Műgyetem rkp. 3. Ungarn
---	--