

UNTERSUCHUNG DES ZUSAMMENHANGES ZWISCHEN INHIBITORWIRKUNG UND CHEMISCHER KONSTITUTION

Von

Z. CsÚRÖS, I. GÉCZY, J. MORGÓS und B. LOSONCZI

Lehrstuhl für Organisch-Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 22. Oktober 1960)

Autoxydationsprozesse wurden bereits vielfach untersucht. Verschiedene Autoren befaßten sich mit der theoretischen Seite des Problems, andere mit dem Wirkungsmechanismus bestimmter Verbindungen und Verbindungsgruppen. MOUREAU und DUFFRAISSE [1, 2, 3, 4, 5] nannten Substanzen, die die Autoxydation begünstigen, Prosauerstoffe, und solche, die sie hemmen, Antisauerstoffe, während sie nach YOUNG [6] als Inhibitoren bezeichnet werden.

Nach MOUREAU und DUFFRAISSE [5] besitzen die Inhibitoren die charakteristische Eigenschaft der Oxydierbarkeit. Eine Substanz ist als Inhibitor um so wirksamer, je größer ihre Affinität zum Sauerstoff. Die stärkste Wirkung besitzen Jod, Schwefel, Phosphor, Arsen und deren Verbindungen, ein- und mehrwertige Phenole und Aminogruppe enthaltende Verbindungen. Es gibt Verbindungen, die sich bestimmten Substraten gegenüber als Antisauerstoff, anderen gegenüber als Prosauerstoffe verhalten [7, 8, 9]. Weiters sind Verbindungen bekannt, die auf das gleiche Substrat je nach ihrer Konzentration als Pro- oder Antisauerstoffe wirken [8, 9].

Die Inhibitoren verlängern die Induktionsperiode der Autoxydationsreaktionen, deren Reaktionsdauer der Konzentration der Inhibitoren direkt proportional ist [12]. Nach MOUREAU und DUFFRAISSE [2] so wie nach MILAS [10] und BÄCKSTRÖM [11] vermindert sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Autoxydationsprozesse proportional der Konzentration des Inhibitors.

Über den Wirkungsmechanismus der Inhibitoren bestehen verschiedene Theorien. Manche Autoren behaupten, die Inhibitoren durch Inaktivierung der aktivierten Substratmoleküle die Peroxydbildung hemmen [13, 14, 15, 16], während andere die Ansicht vertreten, daß die Inhibitoren die Reaktion durch Zersetzung der aktiven Peroxyde verhindern [8, 9, 16, 17].

DUNN und Mitarbeiter [18] verzögerten die durch Benzoylperoxyd katalysierte Oxydation des Benzaldehyds mit Hilfe von Verbindungen der Anthrazengruppe. Ihrer Auffassung nach sind die Inhibitor-Eigenschaften der im Verlaufe der Reaktion oxydierenden Anthrazenderivate veränderlich, weshalb drei Gruppen derartiger Derivate unterschieden werden können:

1. Die Ausgangsverbindung ist ein Inhibitor, der oxydiert, wirkungslos wird.

2. Die Ausgangsverbindung sowie ihr oxydiertes Produkt sind Inhibitoren annähernd gleich starker Wirkung.

3. Die Ausgangsverbindung ist ein schwächerer, ihr oxydiertes Produkt ein stärkerer Inhibitor.

BRANCH und Mitarbeiter [19] stellten fest, daß die Oxydation des Anthrazens nicht durch die während der Reaktion in großen Mengen entstehende Benzoepersäure, sondern durch irgend ein anderes Peroxyd erfolgt. WATERS und Mitarbeiter [20] untersuchten am Modell des Benzaldehyds die Inhibitorwirkung des p-Kresols. Sie stellten fest, der Inhibitor inaktiviert und verändert sich im Laufe der Reaktion nicht. BAWN [21] studierte die Wirkung des Hydrochinons auf die durch Kobaltsalz katalysierte Autoxydation des Benzaldehyds. Auf Grund seiner Ergebnisse nimmt er an, daß Chinon einen Kettenabschluß bewirkt.

BOLLAND und TEN HAVE [22] inhibierten die Oxydation des gleichfalls autoxydierbaren Äthyllinoleats mit Phenolderivaten. Sie sind der Ansicht, daß die Inhibitorwirkung um so stärker ist, eine je schwächere Bindung die Hydroxylgruppe zeigt.

BICKOFF und Mitarbeiter [26, 27] untersuchten die Inhibitorwirkung verschiedener stickstoffhaltiger Verbindungen und Pyrogallolderivate am Modell des β -Karotins. Sie konnten keinen engen Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Wirkung nachweisen.

BERL und WINNACKER [23] untersuchten in verschiedenen Lösungsmitteln die Autoxydationsgeschwindigkeit des Benzaldehyds und stellten fest, daß die meisten Lösungsmittel eine Inhibitor-Wirkung ausüben. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten CsÜRÖS und Mitarbeiter [24].

CsÜRÖS und HAJÓS [25] stellten fest, daß auch feste Substanzen großer Oberfläche Inhibitoren sein können. Sie führten ihre Versuche am Modell des Benzaldehyds mit verschiedenen Kohlen- und Rußsorten aus. Sie ermittelten hierbei gewisse Zusammenhänge zwischen Inhibitorwirkung und Volumgewicht.

Experimenteller Teil

A) Herstellung bzw. Reinigung der Versuchsstoffe

Benzaldehyd. Bei unseren Versuchen verwendeten wir Benzaldehyd »Farbwerke Hoechst Chlorfrei«. Nach zweimaliger Destillation in Stickstoffatmosphäre bewahrten wir das Benzaldehyd in mit Stickstoff ausgeblasenen und mit Paraffin verschlossenen Flaschen von 20 ml Inhalt auf, die wir bis zur Verwendung im Dunkeln hielten. Den Inhalt der geöffneten Flaschen ver-

wendeten wir längstens in 6 Stunden. Die als Inhibitoren benützten Stoffe und deren charakteristische Daten sind aus der Tabelle A ersichtlich.

B) *Versuchsapparatur und Verfahren*

Das Versuchsverfahren [29] und der bei den Versuchen benützte Apparat ist mit den in früheren Publikationen unseres Lehrstuhles über Katalyse beschriebenen identisch [28]. Die Inhibitoren wurden in einer Konzentration von 10^{-2} Mol/Mol Benzaldehyd verwendet.

Zu einem Versuche benötigten wir 5 ml Benzaldehyd.

Unsere Versuche

Wir untersuchten die Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds ohne Lösungsmittel mit Phenol-, Anilin- und Carbamidderivaten. Die meisten Verbindungen dieser drei Gruppen haben Inhibitorwirkung.

Wir bedienten uns bestimmter Verbindungen, die es ermöglichen sollten, auf Grund der Versuchsergebnisse auf den Zusammenhang zwischen Inhibitorwirkung und chemischer Konstitution Schlüsse zu ziehen.

Die Ergebnisse der mit Phenolderivaten ausgeführten Versuche sind den Abbildungen 1, 2, 3, 4 und den Tabellen I, II, III, IV zu entnehmen.

Die auf die Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds ausgeübte Wirkung des Phenols und mehrwertiger Phenole ist aus Abbildung 1 und Tabelle I, die Wirkung der Phenoläther und Kresole aus Abbildung 2 und Tabelle II, die der Nitro- und Aminophenole aus Abbildung 3 und Tabelle III und die des o- und p-Anisidins, der o- und p-Oxybenzoesäure sowie des α - und β -Naphthols aus Abbildung 4 und Tabelle IV ersichtlich.

Die Wirkung der Anilinderivate kann den Abbildungen 5 und 6 und den Tabellen V und VI entnommen werden.

Die Ergebnisse der mittels Zusätzen von Anilin, der drei Diaminobenzole, der isomeren N-Alkyl- und Arylderivate des Anilins und des Benzalanilins ausgeführten Versuche sind in Abbildung 5 und Tabelle V, die mit Zusätzen von Aminophenolen und deren Derivaten sowie o-, m- und p-Nitranilinen erzielten Ergebnisse hingegen in Abbildung 6 und Tabelle VI dargestellt bzw. zusammengefaßt.

Außer den oben beschriebenen Messungen führten wir Versuche aus, um zu ermitteln, ob die retardierende und inhibierende Wirkung additiv ist. Unsere Versuche führten wir mit Reaktionsgemischen aus, in denen Pyrokatechin und Resorcin bzw. von Phenol und Resorcin in Konzentrationen je $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Mol Benzaldehyd vorhanden waren. Während der Versuchszeit von 300 Minuten konnten wir in keinem Fall eine Sauerstoffaufnahme beobachten.

Tabelle A
Charakteristische Daten der angewandten Inhibitoren

Name	Hersteller	Fp bzw. Kp		Reinheitsgrad	Bemerkung
		Literatur °C	Eigene °C		
Carbamid	Bayer	Fp 132	131	puriss.	
Thiocarbamid	B. D. H.	„ 180	178	purum	
Tetra-(Methylthio- carbamido)-methan ...	keine Angaben	215			
Phenol	Finomvegyszer	Kp 181	181	purum	destilliert
Pyrocatechin	Schuchardt	Fp 104	104	purum	
Resorcin	Bayer	„ 118	117,5	puriss.	
Hydrochinon	Schuchardt	„ 169	169	puriss.	
Pyrogallol	Zavod Kim. Reak. civ.	„ 133	132	purum	
Oxyhydrochinon	Bayer	„ 140	138,5	purum	
Phloroglucin	Gyógyszeral- anyag Készl.	„ 217	215	p. a.	
Anisol	Köb. Gyógysz. árugyár	Kp 153	153	techn.	„
Anethol	Chinoin	„ 172	171,5	purum	„
o-Kresol	Schuchardt	Fp 30	30	p. a.	
m-Kresol	„	Kp 202	202	purum	„
p-Kresol	L. Light and Co. Ltd	Fp 36	33,5	purum	
o-Nitrophenol	Schuchardt	„ 45,1	43	purum	
m-Nitrophenol	Riedel de H.	„ 96	95	purum	
p-Nitrophenol	B. D. H.	„ 114	114	purum	
Pikrinsäure	Schuchardt	„ 122	122	purum	
o-Aminophenol	Schuchardt	„ 174	174	puriss.	
m-Aminophenol	Chinoin	„ 123	122,5	techn.	aus Alk. umkr.
p-Aminophenol	Schuchardt	„ 148	147	puriss.	
α -Naphthol	Műanyagip. Kut.	97	94,5	depur.	
β -Naphthol	Kochmeister	121	120	purum	
o-Oxybenzoes.	Schuchardt	156,8	154	purum	
p-Oxybenzoes.	„	213	213	purum	
o-Anisidin	„	52	52	puriss.	
p-Anisidin	Elektrok. V. V.	57	55	purum	
Anilin	Finomvegysz.	182	182	techn.	destilliert
o-Phenylendiamin	Schuchardt	102	101	purum	
m-Phenylendiamin	Fluka	63	60	purum	
p-Phenylendiamin	Chinoin	147	147	p. a.	
Dimethylanilin	Pharma V. V. B.	192,5	192,5	purum	„
Äthylanilin	Schuchardt	204	204	techn.	„
o-Nitranilin	Fluka	71	71	purum	
m-Nitranilin	Schuchardt	114	112,5	puriss.	
p-Nitranilin	„	147	146	purum	
p-Aminodiphenylamin	Schuchardt	75	74,5	purum	
Methylcarbamid	eigene Erz.	101	100,5	(29)	
Methylencarbamid	„	„	105	(29)	
Di-Methylolcarbamid	„	„	190	(29)	
Acetylcabamid	„	212	210	(29)	
Phenylcarbamid	„	146,5	148	(30)	
Diphenylcarbamid	„	242	242	(30)	
Benzalanilin	„	54	54	(31)	

Versuchsergebnisse

A) Phenol und Phenolderivate

In dieser Verbindungsgruppe befinden sich sowohl Verbindungen, die die Oxydation beschleunigen, als auch Inhibitoren, die nach einer gewissen Sauerstoffaufnahme die Oxydation unterbrechen, weiters retardierende Substanzen, mit denen die Oxydation erst nach einer gewissen Induktionsperiode beginnt.

Das Phenol (Abb. 1, Kurve 2) hat Inhibitorwirkung. Die Zunahme der Hydroxylgruppen am aromatischen Kern führt je nach der Relativlage der Substituenten in einzelnen Fällen zur Steigerung der Inhibitorwirkung. (Pyrocatechin: Abbildung 1, Kurve 3; Pyrogallol: Abb. 1, Kurve 6, Phlorogluzin: Abb. 1, Kurve 8). Die übrigen Polyoxyverbindungen sind retardierende Substanzen. (Resorcin: Abb. 1, Kurve 4, Hydrochinon: Abb. 1, Kurve 5, Oxyhydrochinon: Abb. 1, Kurve 7).

Die Verätherung des phenolischen Hydroxyls steigert die Inhibitorwirkung. Eine Ausnahme bildet die Umwandlung des *o*-Aminophenols (Abb. 3, Kurve 5) zu *o*-Anisidin (Abb. 4, Kurve 2). In diesem Falle ist die Wirkung entgegengesetzt.

Die Verlängerung der Kettenlänge der ätherifizierenden Komponente steigert die Inhibitorwirkung. (Anisol: Abb. 2, Kurve 2; Phenethol: Abb. 2, Kurve 3).

Ähnliche Wirkung haben Substituenten am Benzolkern, die keine Oxygruppen sind. Ausnahme bilden das *m*- und *p*-Aminophenol (Abb. 3, Kurve 6 und 7), deren Inhibitorwirkung schwächer ist als die des Phenols und der Nitrophenole (Abbildung 3, Kurve 2, 3, 4), mit welchen die Sauerstoffaufnahme rascher ist als ohne ihren Zusatz.

Unter den geprüften Verbindungen zeigen die *o*-Derivate die stärkste inhibierende Wirkung. Diese Beobachtung unterstützt auch das *o*-Nitrophenol (Abb. 3, Kurve 2), dessen Wirkung unter den drei Nitroverbindungen die schwächste ist. Die Pikrinsäure ist ein starker Inhibitor.

Das α - und β -Naphthol (Abbildung 4, Kurve 6, 7) ist ein stärkerer Inhibitor als das Phenol.

Die untersuchten Verbindungen lassen sich der Abnahme ihrer Wirkung nach in folgende Reihenfolge einreihen:

a) Die Sauerstoffaufnahme wird erhöht durch:

p-Nitrophenol
m-Nitrophenol
o-Nitrophenol

Tabelle I
Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds in Gegenwart von Phenolderivaten

Zeit Min.	O ₂ Aufnahme ml							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	4,0	10,0	7,0	0,0	0,0	4,0	0,0	0,0
20	10,0	15,0	11,0	0,0	0,0	11,0	0,0	0,0
30	14,0	19,5	14,5	0,0	0,0	15,5	0,0	0,0
40	18,5	25,5	17,5	0,0	0,0	18,0	0,0	0,0
50	23,0	28,0	19,0	0,0	0,0	21,5	0,0	0,0
60	27,5	29,0	20,5	0,0	0,0	24,0	0,0	0,0
70	32,0	30,5	22,0	0,5	0,0	26,5	0,0	0,0
80	37,0	31,0	22,5	5,0	0,0	29,0	0,0	0,0
90	43,0	31,5	23,0	9,5	0,0	30,0	0,0	0,0
100	48,5	32,0	23,5	17,0	0,0	30,0	1,5	0,0
110	53,5	32,5	24,0	26,0	0,0	30,0	4,5	0,0
120	58,0	33,0	24,5	34,0	2,0	30,0	10,5	0,0

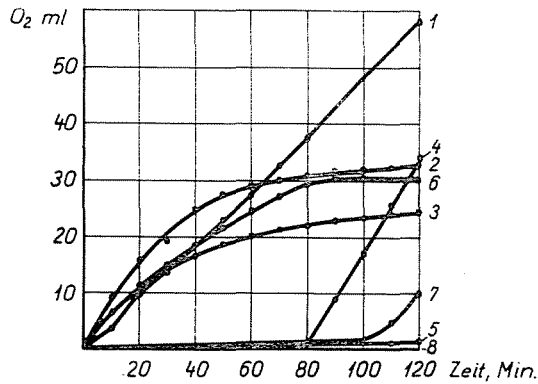


Abb. 1. Graphische Darstellung der Tabelle I

1.	5 ml Benzaldehyd	
2.	5 „ „	+ 0,0047 mg Phenol
3.	5 „ „	+ 0,0055 mg Pyrocatechin
4.	5 „ „	+ 0,0058 mg Resorcin
5.	5 „ „	+ 0,0056 mg Hydrochinon
6.	5 „ „	+ 0,0062 mg Pyrogallol
7.	5 „ „	+ 0,0061 mg Oxyhydrochinon
8.	5 „ „	+ 0,0062 mg Phloroglucin

Tabelle II

Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds in Gegenwart von Phenolderivaten

Zeit Min.	O ₂ Aufnahme ml					
	1	2	3	4	5	6
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	4,0	7,5	10,0	0,0	4,5	0,0
20	10,0	12,5	10,5	0,0	9,5	0,0
30	14,0	13,5	12,0	0,0	10,5	0,0
40	18,5	14,5	12,0	0,0	11,5	4,5
50	23,0	15,5	12,0	0,0	12,0	7,0
60	27,5	15,5	12,0	0,0	12,5	10,5
70	32,0	15,5	12,0	0,0	12,5	14,0
80	37,0	15,5	12,0	0,0	12,5	17,5
90	43,0	15,5	12,0	4,0	12,5	19,5
100	48,5	15,5	12,0	8,0	12,5	21,5
110	53,5	15,5	12,0	12,0	12,5	23,5
120	58,5	15,5	12,0	14,5	12,5	23,5

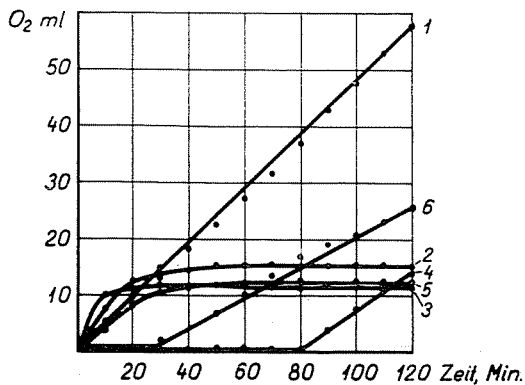


Abb. 2. Graphische Darstellung der Tabelle II

- 1. 5 ml Benzaldehyd
- 2. 5 „ „ + 0,0057 g Anisol
- 3. 5 „ „ + 0,0051 g Phenethol
- 4. 5 „ „ + 0,0056 g o-Kresol
- 5. 5 „ „ + 0,0055 g m-Kresol
- 6. 5 „ „ + 0,0057 g p-Kresol

Tabelle III

Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds in Gegenwart von Phenolderivaten

Zeit Min.	O ₂ Aufnahme ml							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	4,0	5,5	7,0	27,5	0,0	18,5	20,0	3,0
20	10,0	12,0	15,0	51,5	0,0	30,0	26,0	6,0
30	14,0	20,5	24,5	64,5	0,0	37,0	30,0	9,0
40	18,5	28,5	34,5	76,0	0,0	40,0	32,5	9,5
50	23,0	35,0	43,0	84,0	0,0	42,0	32,5	10,5
60	27,5	44,0	55,0	92,5	0,0	42,5	32,5	10,5
70	32,0	50,5	69,0	101,0	0,0	43,5	32,5	10,5
80	37,0	56,0	79,0	108,0	0,0	43,5	32,5	10,5
90	43,0	61,0	91,0	115,0	0,0	43,5	32,5	10,5
100	48,5	64,5	99,0	122,0	0,0	43,5	32,5	10,5
110	53,5	67,5	103,0	128,0	0,0	43,5	32,5	10,5
120	58,5	70,0	106,0		0,0	43,5	32,5	10,5

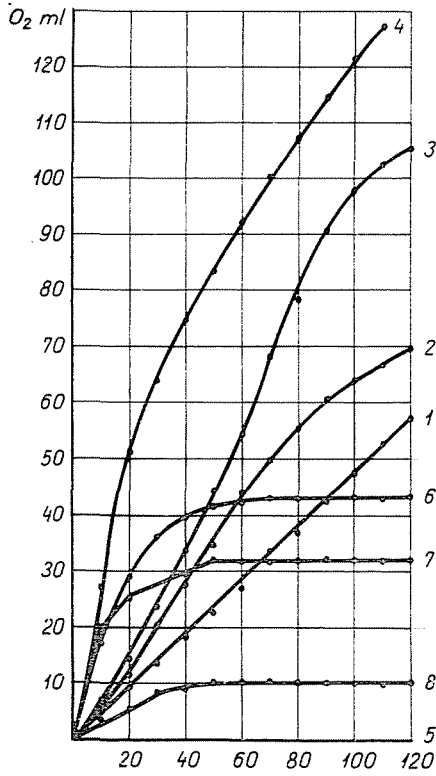


Abb. 3. Graphische Darstellung der Tabelle III

1. 5 ml Benzaldehyd
 2. 5 + 0,0069 g o-Nitrophenol
 3. 5 + 0,0071 g m-Nitrophenol
 4. 5 + 0,0063 g p-Nitrophenol
 5. 5 + 0,0054 g o-Aminophenol
 6. 5 + 0,0054 g m-Aminophenol
 7. 5 + 0,0050 g p-Aminophenol
 8. 5 + 0,0106 g Pikrinsäure

Tabelle IV

Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds in Gegenwart von Phenolderivaten

Zeit Min.	O ₂ Aufnahme ml						
	1	2	3	4	5	6	7
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	4,0	12,5	6,0	7,5	5,0	1,0	0,0
20	10,0	22,0	6,5	10,0	5,5	4,5	0,0
30	14,0	27,5	6,5	11,0	6,0	4,5	0,0
40	18,5	28,5	6,5	11,5	6,0	4,5	0,0
50	23,0	30,0	6,5	11,5	6,0	4,5	0,0
60	27,5	30,5	6,5	11,5	6,0	4,5	0,0
70	32,0	30,5	6,5	11,5	6,0	4,5	0,0
80	37,0	30,5	6,5	11,5	6,0	4,5	0,0
90	43,0	30,5	6,5	11,5	6,0	4,5	0,0
100	48,5	30,5	6,5	11,5	6,0	4,5	0,0
110	53,5	30,5	6,5	11,5	6,0	4,5	0,0
120	58,5	30,5	6,5	11,5	6,0	4,5	0,0

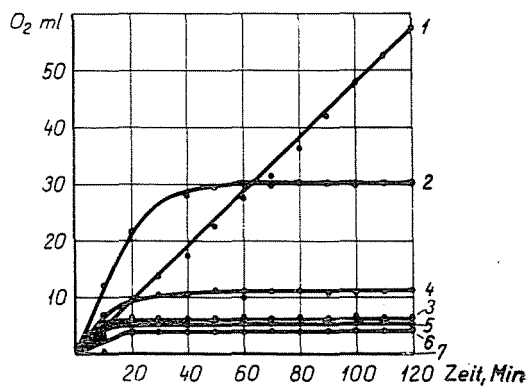


Abb. 4. Graphische Darstellung der Tabelle IV

- 1. 5 ml Benzaldehyd
- 2. 5 " " + 0,0066 g o-Anisidin
- 3. 5 " " + 0,0061 g p-Anisidin
- 4. 5 " " + 0,0069 g o-Oxybenzoesäure
- 5. 5 " " + 0,0063 g p-Oxybenzoesäure
- 6. 5 " " + 0,0072 g α -Naphthol
- 7. 5 " " + 0,0072 g β -Naphthol

Tabelle V
Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds in Gegenwart von Anilinderivaten

Zeit Min.	O ₂ Aufnahme ml								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	4,0	1,5	16,0	0,0	1,5	0,0	20,5	4,5	10,0
20	10,0	4,5	26,0	0,0	1,5	0,0	31,5	5,5	14,5
30	14,0	4,5	31,0	0,0	1,5	0,0	36,5	5,5	17,0
40	18,5	4,5	33,0	2,5	1,5	0,0	41,5	5,5	17,5
50	23,0	4,5	33,5	8,5	1,5	0,0	41,5	5,5	18,0
60	27,5	4,5	33,5	8,5	1,5	0,0	41,5	5,5	18,0
70	32,0	4,5	33,5	8,5	1,5	0,0	41,5	5,5	18,0
80	37,0	4,5	33,5	8,5	1,5	0,0	41,5	5,5	18,0
90	43,0	4,5	33,5	8,5	1,5	0,0	41,5	5,5	18,0
100	48,5	4,5	33,5	8,5	1,5	0,0	41,5	5,5	18,0
110	53,5	4,5	33,5	8,5	1,5	0,0	41,5	5,5	18,0
120	58,0	4,5	33,5	8,5	1,5	0,0	41,5	5,5	18,0

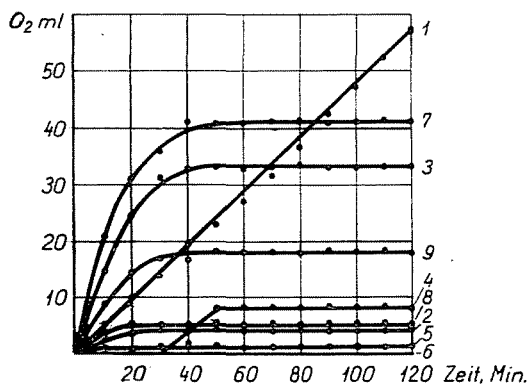


Abb. 5. Graphische Darstellung der Tabelle V

1. 5 ml Benzaldehyd	
2. 5 „ „	+ 0,0049 g Anilin
3. 5 „ „	+ 0,0055 g o-Phenylendiamin
4. 5 „ „	+ 0,0050 g m-Phenylendiamin
5. 5 „ „	+ 0,0050 g p-Phenylendiamin
6. 5 „ „	+ 0,0051 g Dimethylanilin
7. 5 „ „	+ 0,0060 g Äthylanilin
8. 5 „ „	+ 0,0087 g p-Aminodiphenylamin
9. 5 „ „	+ 0,0904 g Benzalanilin

b) Inhibitoren:

Phlorogluzin	m-Kresol
β -Naphthol	Anisol
o-Aminophenol	Pyrocatechin
α -Naphthol	o-Anisidin
o-Oxybenzoesäure	p-Aminophenol
p-Anisidin	Pyrogallol
Pikrinsäure	Phenol
p-Oxybenzoesäure	m-Aminophenol
Phenethol	

- c) Retardierende Substanzen: Hydrochinon
 Oxyhydrochinon
 o-Kresol
 Resorcin
 p-Kresol

B) *Anilin und Anilinderivate*

Anilinderivate sind ausnahmslos Inhibitoren. Einige unter ihnen wirken zu Beginn der Reaktion retardierend und dann als Inhibitoren (m-Phenylendiamin: Abbildung 5, Kurve 4; m- und p-Nitranilin: Abbildung 6, Kurve 6 und 7).

Aus der durch N-Alkylierung des Anilins bewirkten Aktivitätsänderung lassen sich keine eindeutigen Schlüsse ziehen. Ringsubstitutionen vermindern im allgemeinen die Wirkung der Grundsubstanz. Die Nitrogruppe zeigt jedoch auch hier eine von anderen Substituenten abweichende Wirkung. Zwei der drei Nitraniline (m- und p-) haben eine retardierende-inhibierende Wirkung (s. auch weiter oben).

Einige Anilinderivate gaben mit dem Benzaldehyd einen beim Rühren sich lösenden Niederschlag. Sie üben ihre Inhibitorwirkung nicht in Form von Schiffschen Basen aus. Wir führten einige diesbezügliche Versuche mit Benzalanilin aus. Die Inhibitorwirkung des Benzalanilins ist nur etwa halb so stark, wie die des Anilins in äquivalenter Konzentration (Abbildung 5, Kurven 2 und 9). Die angewandten Verbindungen können nach der Abnahme ihrer Wirkung in folgenden Reihenfolge eingeordnet werden:

a) Inhibitoren:

o-Aminophenol	o-Nitranilin
Dimethylanilin	o-Anisidin
p-Phenylendiamin	p-Aminophenol
Anilin	o-Phenylendiamin
p-Aminodiphenylamin	Äthylanilin
p-Anisidin	m-Aminophenol

Tabelle VI

Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds in Gegenwart von Anilinderivaten

Zeit Min.	O ₂ Aufnahme ml								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	4,0	0,0	18,5	20,0	13,0	0,0	0,0	12,5	6,0
20	10,0	0,0	30,0	26,0	20,0	0,0	1,0	22,0	6,5
30	14,0	0,0	37,0	30,0	23,0	0,0	2,5	27,5	6,5
40	18,5	0,0	40,0	32,5	24,5	0,0	8,0	28,5	6,5
50	23,0	0,0	42,0	32,5	25,0	3,0	13,0	30,0	6,5
60	27,5	0,0	42,5	32,5	25,0	4,0	17,0	30,5	6,5
70	32,5	0,0	43,5	32,5	25,0	5,0	23,0	30,5	6,5
80	37,0	0,0	43,5	32,5	25,0	6,0	28,5	30,5	6,5
90	43,0	0,0	43,5	32,5	25,0	7,0	34,0	30,5	6,5
100	48,0	0,0	43,5	32,5	25,0	8,0	40,0	30,5	6,5
110	53,5	0,0	43,5	32,5	25,0	9,0	40,0	30,5	6,5
120	58,0	0,0	43,5	32,5	25,0	10,0	40,0	30,0	6,5

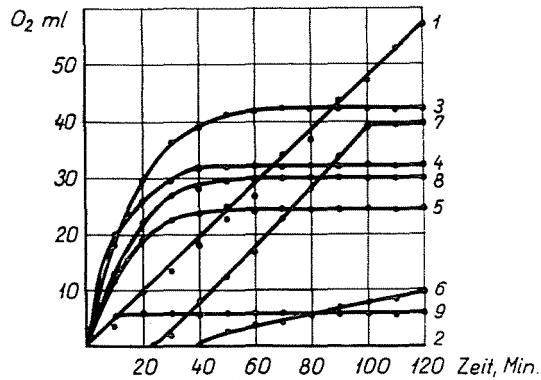


Abb. 6. Graphische Darstellung der Tabelle VI

1.	5 ml Benzaldehyd		
2.	5 "	+	0,0054 g o-Aminophenol
3.	5 "	+	0,0054 g m-Aminophenol
4.	5 "	+	0,0050 g p-Aminophenol
5.	5 "	+	0,0072 g o-Nitranilin
6.	5 "	+	0,0065 g m-Nitranilin
7.	5 "	+	0,0066 g p-Nitranilin
8.	5 "	+	0,0066 g o-Anisidin
9.	5 "	+	0,0061 g p-Anisidin

Tabelle VII

Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds in Gegenwart von Carbamidderivaten

Zeit Min.	O ₂ Aufnahme ml								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	4,0	12,5	12,5	4,0	1,5	10,0	11,5	0,0	0,0
20	10,0	18,0	25,5	8,0	2,0	20,0	23,5	0,0	0,0
30	14,0	21,5	41,0	11,5	2,5	30,0	38,0	0,0	0,0
40	18,5	24,0	55,0	15,0	3,0	40,0	51,0	0,0	0,0
50	23,0	26,0	67,0	19,0	3,5	50,0	63,5	0,0	0,0
60	27,5	29,5	73,0	22,5	4,0	63,0	77,0	0,0	0,0
70	32,0	30,0	75,0	27,0	4,5	76,5	88,0	0,0	0,0
80	37,0	31,0	76,0	33,5	5,0	85,0	101,0	0,0	0,0
90	43,0	32,0	76,0	40,0	5,5	92,5	111,5	0,0	0,0
100	48,5	32,0	76,0	47,5	6,0	98,5	121,5	0,0	0,0
110	53,5	32,0	76,0	55,5	6,5	104,0	124,0	0,0	7,5
120	58,0	32,0	76,0	62,5	7,0	106,0	127,0	0,0	11,0

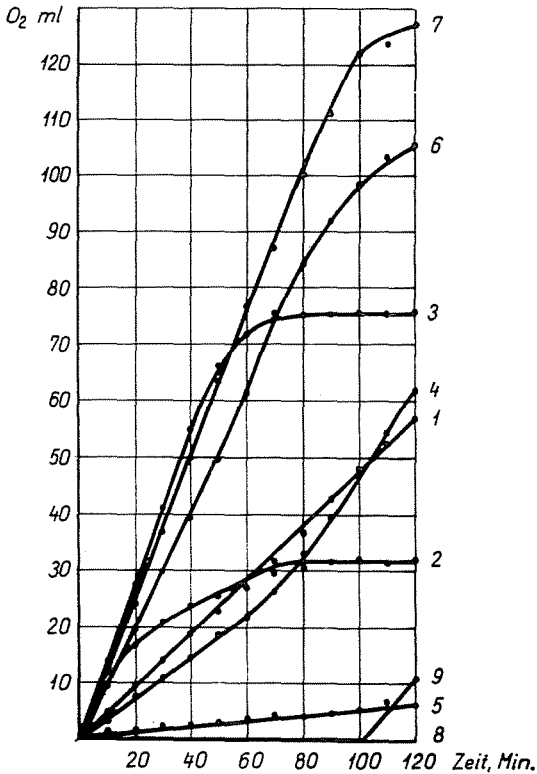


Abb. 7. Graphische Darstellung der Tabelle VII

- 1. 5 ml Benzaldehyd
- 2. 5 „ „ + 0,0028 g Carbamid
- 3. 5 „ „ + 0,0039 g Methylcarbamid
- 4. 5 „ „ + 0,0060 g Phenylcarbamid
- 5. 5 „ „ + 0,0256 g Diphenylcarbamid
- 6. 5 „ „ + 0,0035 g Methylencarbamid
- 7. 5 „ „ + 0,0043 g Acethylcarbamid
- 8. 5 „ „ + 0,0038 g Thiocarbamid
- 9. 5 „ „ + 0,0180 g Tetra-(methylthiocarbamido)-methan

b) Retardierend-inhibierend wirken:

m-Phenylendiamin p-Nitranilin
m-Nitranilin

C) Carbamid und Carbamidderivate

Aus dieser Gruppe sind nur das Carbamid (Abbildung 7, Kurve 2) und das Thiocarbamid (Abbildung 7, Kurve 8) Inhibitoren, die übrigen Verbindungen vermehren die Sauerstoffaufnahme oder sie sind Retardanten. Zu den ersteren gehören die aliphatisch, zu den letzteren die aromatisch substituierten Derivate. Die verschiedenen Verbindungen können in der Reihenfolge abnehmender Wirksamkeit in folgende Gruppen eingeteilt werden:

a) Die Sauerstoffaufnahme erhöhen:

Acetylcarbamid
Methylencarbamid
Methylcarbamid

b) Inhibitoren sind:

Thiocarbamid
Carbamid

c) Retardanten sind:

Tetra-(methylthiocarbamido)-methan
Diphenylcarbamid
Phenylcarbamid

Zusammenfassung

Unsere Versuche hatten folgende Ergebnisse:

1. Jeder der drei untersuchten Verbindungsgruppen Verbindungen mit Inhibitorwirkung angehören.
2. Die wirksamsten Inhibitoren sind die Anilinderivate, die geringste Wirkung besitzen die Derivate des Karbamids.
3. Ein allgemein gültiger Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Inhibitorwirkung kann nicht festgestellt werden. Substituenten an Phenolderivaten verstärken die Inhibitorwirkung, verringern hingegen die Wirksamkeit der Anilin- und Karbamidderivate. Hieraus kann auf einen ähnlichen Wirkungsmechanismus der letztgenannten Gruppen gefolgert werden.
4. Einige Anilinderivate können im Laufe der Reaktion als Retardanten und als Inhibitoren wirken, eine Erscheinung, die an den Verbindungen der beiden anderen Gruppen nicht beobachtet werden kann. Da diese Änderung der Wirkung der Literatur gemäß [17] von der Konzentration der Verbindung abhängt, kann angenommen werden, daß sich die Konzentration der Anilinderivate im Laufe der Reaktion (infolge chemischer Umwandlungen) ändert. Unsere Versuche zur Untersuchung dieser Erscheinung sind im Gange [32]. Da eine ähnliche Wirkung bei den beiden anderen Verbindungsgruppen nicht zu beobachten war, kann angenommen werden, daß sich diese Verbindungen im Laufe der Reaktion nicht ändern.
5. Die Einführung einer Nitrogruppe erhöht in den meisten Fällen die Sauerstoffaufnahme.
6. Bei gleichzeitiger Anwendung der untersuchten Substanzen ist die Wirkung nicht additiv, sondern bedeutend stärker (synergetisch).

Literatur

1. MOUREAU, CH.—DUFFRAISSE, CH.: *Compt. rend.* **174**, 258 (1912).
2. MOUREAU, CH.—DUFFRAISSE, CH.: *Compt. rend.* **176**, 797 (1923).
3. MOUREAU, CH.—DUFFRAISSE, CH.: *Compt. rend.* **178**, 824 (1924).
4. MOUREAU, CH.—DUFFRAISSE, CH.: *Compt. rend.* **179**, 237 (1924).
5. MOUREAU, CH.—DUFFRAISSE, CH.: *Compt. rend.* **180**, 993 (1925).
6. YOUNG, S. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **24**, 297 (1902).
7. MOUREAU, CH.—DUFFRAISSE, CH.: *Compt. rend.* **176**, 624 (1923).
8. MOUREAU, CH.—DUFFRAISSE, CH.: *Bull. Soc. Chim.* **33**, 446 (1924).
9. MOUREAU, CH.—DUFFRAISSE, CH.: *Bull. Soc. Chim.* **33**, 420 (1923).
10. MILAS, N. A.: *J. Am. Chem.* **52**, 729 (1930).
11. BÄCKSTRÖM, H. L. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 1460 (1927).
12. LIPPINCOTT, S. T.—LLOYD, W. G.: *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4811 (1957).
13. DHAR, N. R.: *J. Phys. Chem.* **28**, 948 (1928).
14. PERRIN, F.: *Compt. rend.* **184**, 1121 (1927).
15. MILAS, N. A.: *J. Phys. Chem.* **33**, 1204 (1929).
16. CHRISTIANSEN, J. A.: *J. Phys. Chem.* **28**, 145 (1924).
17. BODENDORF, K.: *Ber.* **66**, 1608 (1933).
18. DUNN, J. R.—WATERS, W. A.—ROIT, J. M.: *J. Chem. Soc.* **1954**, 580.
19. BRANCH, G. E. K.—ALMQUIST, H. J.—GOLSWORTHY, E. C.: *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 4052 (1933).
20. WATERS, W. A.—JONES, CH. W.: *J. Chem. Soc.* **1951**, 812.
21. BAWN, C. E. J.: *Chem. Assoc.* **36**, 465 (1953).
22. BOLLAND, J.—TEN HAVE, W.: *Trans. Farad. Soc.* **43**, 201 (1947).
23. BERL, E. und WINNACKER, K.: *Ztschr. Phys. Chem.* **148**, 261 (1930).
24. CSÚRÖS, Z., GÉCZY, I., LENGYELNÉ und FARAGÓ, Á.: *Acta Chim Hung.* **1**, 45 (1949).
25. CSÚRÖS, Z.—HAJÓS, Z.: *Acta Chim. Hung.* **1**, 359 (1952).
26. BICKOFF, E. M.—LIVINGSTON, A. L.—GUGGOLZ, J.—THOMPSON, C. R.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **29**, 445 (1952).
27. BICKOFF, E. M.—LIVINGSTON, A. L.—THOMPSON, C. R.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **32**, 64 (1955).
28. CSÚRÖS, Z.—ZECH, K.—GÉCZY, I.: *Acta Chim. Hung.* **1**, 1 (1946).
29. VANINO, L.: *Handbuch der präparativen Chemie II.* (1937), Stuttgart. Verlag Enke.
30. VOGEL, A. I.: *A Textbook of Practical Organic Chemistry* (1951). London—New York. Longmans-Green Ltd.
31. CUMMINGS, W. M.—HOPPER, I. W.—WHEELER, T. S.: *Systematic Organic Chemistry* (1950) London, Constable and Co. Ltd.
32. CSÚRÖS, Z.—MORGÓS, J.—LOSONCZI, B.: noch nicht publizierte Untersuchungen.

Prof. Z. CSÚRÖS	}	Budapest XI., Műegyetem rakpart 3., Ungarn.
J. MORGÓS		
B. LOSONCZI		
I. GÉCZY		