

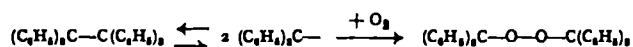
Über die Autoxydation der Aldehyde und ihre Inhibierung¹⁾

Von Prof. Dr. GEORG WITTIG, Chemisches Institut der Universität Tübingen

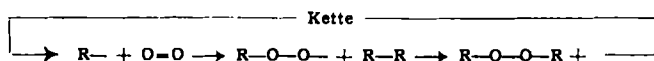
Unter Autoxydation versteht man die Einwirkung von Sauerstoff auf andere Stoffe, die diese sauerstoff-reicher oder wasserstoff-ärmer macht. Der Vorgang ist bekanntlich für technische Belange von großer Bedeutung, da der Luftsauerstoff wohlfeil ist. Es sei auf dem Gebiet der organischen Chemie an die Verwandlung der *Fischer-Tropsch-Kohlenwasserstoffe* in Fettsäuren erinnert, ferner an die Oxydationsprozesse im Verbrennungsmotor und schließlich an die Rolle des Sauerstoffs bei der Polymerisation und der sicher damit zusammenhängenden Trocknung der Öle.

Es ist daher verständlich, daß der Vorgang der Autoxydation auch wissenschaftlich auf breiter Grundlage untersucht wird. Wenn trotz zahlreicher Arbeiten und wertvoller Einzelerkenntnisse eine Aufklärung des Oxydationsverlaufes im Sinne formelmäßig erfaßbarer Reaktionen bei gewissen Stoffsystemen noch problematisch ist, so hängt das einerseits mit dem komplexen Charakter des Vorgangs und andererseits mit der anfechtbaren Methodik des Vorgehens zusammen. Auf die komplexe Natur der Autoxydation weisen die Beobachtungen hin, daß häufig Spuren von Fremdstoffen genügen, um den Prozeß katalytisch zu beschleunigen, aber auch umgekehrt ihn zu hemmen oder gar praktisch zu unterdrücken. Hinzukommt, daß oft genug über einfache Startreaktionen hinweg die Folgereaktionen derart ineinandergreifen, daß die Fülle der sich ergebenden Möglichkeiten nur schwierig den Gesamtvorgang in ein Formelnetz einfangen läßt. Das trifft bereits für das Methan, die einfachste organische Verbindung, zu. Die fortschreitende Erkenntnis fordert daher, die Autoxydation zunächst an solchen Stoffen zu studieren, deren Umsetzung mit Sauerstoff eine möglichst kleine Zahl von Varianten voraussehen läßt, und dann erst zu Systemen (wie den trocknenden Ölen) überzugehen, deren Start- und Folgereaktionen noch undurchsichtig sind. Im folgenden soll demgemäß versucht werden, das Einfachere dem Komplizierteren voranzustellen, um wegweisend das Gesicherte vor das zu Klärende zu setzen.

Geklärt ist durch Untersuchungen von K. Ziegler und Mitarbeitern²⁾ das Verhalten des Hexaphenyläthans bei seiner Autoxydation. Hier vereinfacht sich der Vorgang, da im Kohlenwasserstoff eine C-C-Bindung reaktiv so herausgehoben ist, daß der Sauerstoff diese eine bevorzugt angreift. Das ursprünglich gemäß dem Schmidlinschen Phänomen aufgestellte Schema:



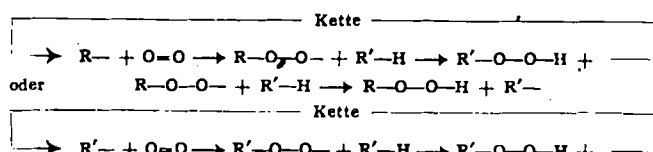
ist auf Grund der reaktionskinetischen Befunde in eine Kettenreaktion abzuwandeln, derzufolge die freien Radikale Triphenylmethyl ($R = (C_6H_5)_3C-$) und Triphenylmethyl-sauerstoff ($R-O-O-$) die tragenden Glieder der Autoxydationskette sind:



Kettenabbruch erfolgt beim Zusammenstoß des Peroxydradikals $R-O-O-$ mit $R-$, wobei ebenfalls Triphenylmethyl-peroxyd $R-O-O-R$ entsteht.

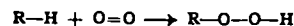
Die intermediär auftretenden Peroxydradikale können auch Fremdstoffe wie Pyrogallol und gewisse Fulvene zur Sauerstoffaufnahme anregen. Es ist aber noch nicht entschieden, ob jene ihren Sauerstoff in aktivierter Form an das Substrat ($R'-H$) abgeben oder ihm Wasserstoff unter Bildung von $R-O-O-H$ ent-

ziehen, wobei die Substratradikale ($R'-$) ihrerseits in einer Kettenfolge der Autoxydation anheimfallen:



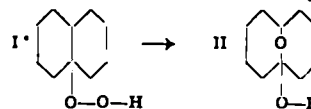
Beide Reaktionswege führen zu Hydroperoxyden des Substrats.

Derartige Hydroperoxyde können auch ohne Zwischenschaltung von Überträgern entstehen, sofern beweglicher, atomar abtrennbarer Wasserstoff in der Molekel deren Autoxydation erleichtert. So liefern Cyclohexen, Tetralin und p-Cymol³⁾ bei der Einwirkung von Sauerstoff die zugehörigen Hydroperoxyde, da benachbarte C=C-Bindungen in diesen Kohlenwasserstoffen die C-H-Gruppe auflockern. Bei der von R. Criegee⁴⁾ beobachteten Umwandlung des Dekalins in sein Hydroperoxyd I wird der tertiär gebundene Wasserstoff vom Kohlenstoff abgelöst. Sinngemäß zu deuten ist die mehr oder weniger große Reaktionsbereitschaft von Äthern und Aldehyden gegenüber Sauerstoff, wobei im einen Falle bekanntlich Ätherperoxyde und im anderen Falle Persäuren gebildet werden. Allen diesen Umsetzungen gemeinsam ist die Addition des autoxydablen Stoffes an die Doppelbindung der Sauerstoffmolekel:



Ob es sich dabei um eine Reaktion zweiter Ordnung oder um einen Kettenprozeß handelt, sei ausdrücklich dahingestellt.

Reaktionskinetische Entscheidungen darüber werden bei den autoxydablen Kohlenwasserstoffen auf große Schwierigkeiten stoßen, da ihre Hydroperoxyde unter den Bedingungen, unter denen sie entstehen, auch leicht wieder zerfallen und in Folgereaktionen den Oxydationsvorgang komplizieren. Es ist daher zum Verständnis der Autoxydation wichtig, daß Criegee⁴⁾ zunächst einmal die Umwandlungsfähigkeit der Peroxyde in ihrem Chemismus am Beispiel des Dekalinperoxyds aufklären konnte. Danach isomerisiert sich das Dekalinperoxyd zum Cycloodecanol II nach Art der Pinakolin-Umlagerung:



Nach diesem Prinzip lassen sich eine Reihe bereits bekannter Peroxydumwandlungen und noch zu besprechender Vorgänge deuten.

Nach der Diskussion der elementaren Möglichkeiten, die bei allen Autoxydationen zu erwägen sind, wird es verständlich, daß auch die anscheinend einfach und übersichtlich verlaufenden Oxydationsprozesse ein sorgfältiges Studium erfordern, um den Vorgang in seiner Ganzheit in ein Formelbild zu fassen⁵⁾. Das bestätigen die Arbeiten über die Autoxydation des Benzaldehyds, die auch von mir über einen Zeitraum von 10 Jahren untersucht wurde und nun in den Vordergrund der Betrachtungen gerückt werden soll.

Bereits Baeyer und Villiger⁶⁾ haben vor etwa 50 Jahren erkannt, daß die Autoxydation von Benzaldehyd zur Benzoesäure

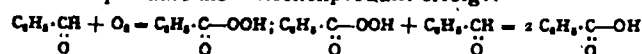
³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 22 [1944]; dort auch Literaturzitate.

⁴⁾ Diese Ztschr. 59, 177 [1947].

⁵⁾ Die Autoxydationen in wäßrigen Medien folgen einem anderen Chemismus, der durch die Wielandsche Dehydrierungstheorie vorgezeichnet ist und bei den hier obwaltenden Verhältnissen unberücksichtigt gelassen werden kann.

⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 1569 [1900].

über Benzopersäure als Zwischenprodukt erfolgt:



Daß tatsächlich der gesamte Sauerstoff zunächst peroxydisch aufgenommen wird, konnte von *Almquist* und *Branch*⁷⁾ sowie durch eigene Untersuchungen⁸⁾ nachgewiesen werden. Wie aus der Kurve der Sauerstoff-Aufnahme durch 5 cm³ Benzaldehyd

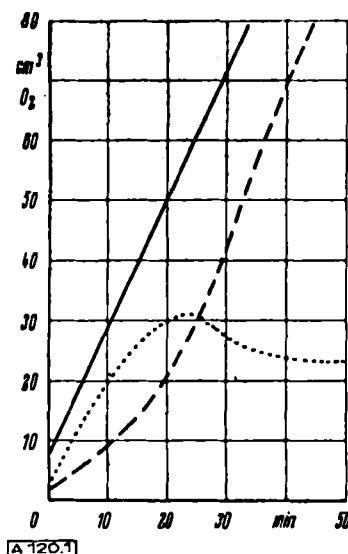


Bild 1

Sauerstoff-Aufnahme von Benzaldehyd in Tetrachlorkohlenstoff
In den Bildern bedeutet: — Gesamtaborption des Sauerstoffs
- - - Peroxy-sauerstoff der Benzopersäure
..... Sauerstoff-Anteil der Benzoesäure

Um festzustellen, ob der peroxydisch gebundene Sauerstoff, der laufend jodometrisch im Autoxydationsgemisch titriert wurde, tatsächlich der Benzopersäure entspricht, wurde zunächst das Verhalten synthetischer Benzopersäure gegenüber Benzaldehyd näher untersucht und reaktionskinetisch analysiert⁹⁾. Aus dem Konzentrationsabfall der Benzopersäure in Tetrachlorkohlenstoff folgt (Bild 2), daß er einer Reaktion 1. Ordnung entspricht:

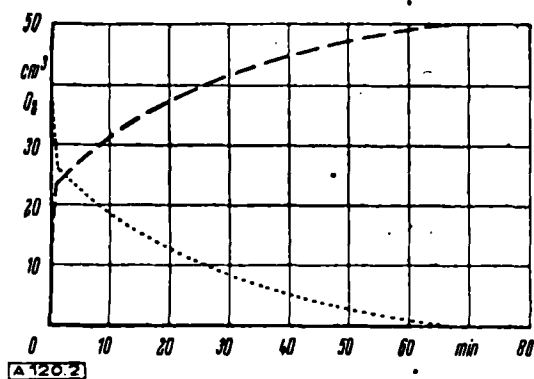


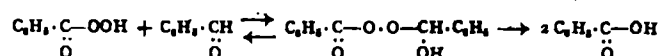
Bild 2

Oxydation von 5 cm³ Benzaldehyd in 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff mit Benzopersäure bei 25°

t min	cm ³ O ₂ , der Persäure äquivalent	k _{mono} · 10 ³
0	31.8	
0.5	26.3	38.0
5	23.8	5.9
10	19.9	4.7
15	16.3	4.5
25	10.2	4.5
35	7.0	4.3
65	1.7	4.5

Die Konstanz der k_{mono}-Werte wird aber erst nach 5 min erreicht; nach 0,5 min hätte die für die Reaktion erster Ordnung berechnete Geschwindigkeitskonstante den fast 10fachen Wert. Demnach geht dem monomolekularen Prozeß des Benzopersäure-Verbrauchs und der Benzoesäure-Bildung eine Reaktion voraus, die rascher Benzopersäure unwirksam macht. Dieses Ineinandergreifen zweier Reaktionen läßt sich nur so deuten, daß

in einem vorgelagerten Gleichgewicht sehr schnell ein Addukt aus Benzopersäure und Benzaldehyd gebildet wird, das dann in langsamer und daher geschwindigkeitsbestimmender monomolekularer Reaktion in zwei Molekeln Benzoesäure zerfällt¹⁰⁾:



Wenn nun der jodometrisch bei der Aldehyd-Autoxydation erfaßte Peroxydsauerstoff mit dem der synthetischen Benzopersäure zu identifizieren ist, dann muß sein Verbrauch bei der Aldehyd-Autoxydation durch denselben k_{mono}-Wert bestimmt sein. Wenn man daher diesen Wert mit der Bildungsgeschwindigkeit der Benzopersäure bei der Aldehyd-Autoxydation kombiniert, wobei angenommen wird, daß der gesamte Sauerstoff vom Aldehyd als Benzopersäure aufgenommen wird, so lassen sich von den Versuchszeiten t abhängige Benzopersäure-Mengen C_t berechnen, die den jodometrisch bei der Autoxydation bestimmten gleich sein müssen. Die aus der resultierenden Gleichung¹¹⁾:

$$C_t = \frac{A \cdot t}{2 e^{k \cdot t}} (e^{k \cdot t} + 1)$$

zu errechnenden Werte für Benzopersäure (in O₂-Äquivalenten) erhält man, wenn man für k den (aus Bild 2) ermittelten k_{mono}-Wert 4.5 · 10⁻³ und für A die aus Bild 1 zu entnehmende Geschwindigkeit der Sauerstoff-Absorption = 2.1 cm³/min einsetzt. Wie die folgende Tabelle zeigt, stimmen diese berechneten Werte für C_t mit den bei der Aldehydautoxydation jodometrisch gefundenen hinreichend überein.

t min	Ber.	Gef.
0		3.6
2.9	5.8	5.9
7.1	12.9	12.4
10.5	17.9	18.1
19.4	29.1	26.5
23.5	33.2	28.0

Die nach einiger Zeit zunehmende Abweichung der gefundenen von den berechneten Werten ist darauf zurückzuführen, daß bei der Autoxydation Benzoesäure entsteht, die, wie oben erwähnt, die Umsetzung von Benzaldehyd mit Benzopersäure beschleunigt. Ihre Mitwirkung, die in der obenstehenden Gleichung nicht berücksichtigt werden konnte, läßt sich nun zwanglos mit der H-Ionen-Katalyse der Acetal-Bildung zwischen Aldehyd und Benzopersäure erklären. Da weiterhin hinreichende Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten für C_t auch bei Anwendung von Lösungsmitteln wie Chlorbenzol besteht, in dem die Aldehyd-Autoxydation etwa doppelt so schnell wie in Tetrachlorkohlenstoff erfolgt, so kann als gesichert gelten, daß der bei der Autoxydation nachzuweisende Peroxydsauerstoff der Benzopersäure zuzuschreiben ist und nicht etwa einer Vorverbindung wie dem noch zu besprechenden „Moladdukt“ von Sauerstoff an Benzaldehyd. Über diese gewöhnliche Benzopersäure hinweg wird also der Aldehyd zur Benzoesäure oxydiert.

Damit ist aber noch nicht die Frage beantwortet, wie die Benzopersäure bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Benzaldehyd entsteht. Einen entscheidenden Versuch machte vor etwa 20 Jahren *Bäckström*¹²⁾, der fand, daß die Autoxydation des Benzaldehyds bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht beschleunigt wird, und daß pro eingestrahltener Energiequant rund 10000 Molekeln Aldehyd autoxydiert werden. Dieser Befund ist nur mit einer Kettenreaktion zu vereinbaren. Die Annahme, daß es sich dabei um eine reine Energiekette handelt, ist abzulehnen. Es ist zu unwahrscheinlich, daß die eingestrahlte Anregungsenergie, die die Autoxydation herbeiführt, über tausende von Aldehydmolekeln (namentlich in flüssiger Phase) weitergegeben wird, ohne zwischendurch entwertet zu werden.

Zur chemischen Deutung des Sachverhaltes stellten *Moureu* und *Dufrasse*¹³⁾ eine Hypothese auf, die bis in die heutige Zeit hinein Anerkennung fand und auch von uns zur Erklärung der Befunde bei der Aldehyd-Autoxydation in Gegenwart von Fremd-

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 54, 2293 [1932].

⁸⁾ O. Wittig u. G. Pieper, Liebigs Ann. Chem. 546, 142 [1941].

⁹⁾ Vgl. die früheren Messungen von *Meerwein* u. *Bodendorf*, Dissert. Königsberg [1928]; ferner von *Bräuer* u. *Lardon*, Helv. Chim. Acta 19, 1062 [1936].

¹⁰⁾ Vgl. *Kagan* u. *Lubarski*, J. phys. Chem. 39, 847 [1935]; ferner *A. Rieche*, diese Ztschr. 44, 896 [1931]; 49, 101 [1936].

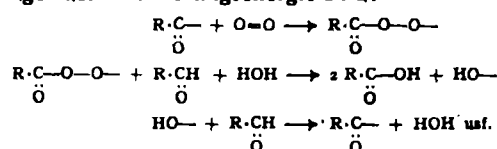
¹¹⁾ Ihre Ableitung und weitere Einzelheiten findet man bei G. Wittig u. G. Pieper, Liebigs Ann. Chem. 546, 149 [1941].

¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. 49, 1460 [1927].

¹³⁾ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 174, 258 [1922]; 186, 196 [1928].

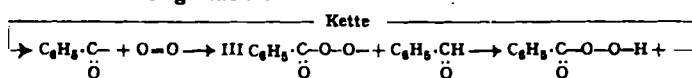
stoffen herangezogen wurde. Danach bildet sich aus einer angeregten Aldehydmolekel und Sauerstoff ein lockeres Additionsprodukt, Moladdukt genannt, das den Sauerstoff in aktivierter Form abgeben kann. Dafür spricht, daß Fremdstoffe wie Hydrochinon oder gewisse von uns untersuchte ungesättigte Kohlenwasserstoffe in diesem Milieu oxydiert werden, wozu elementarer Sauerstoff allein nicht befähigt ist. Gleichzeitig wird die Autoxydation des Aldehyds mehr oder weniger stark verzögert; d. h. die Oxydation weniger Inhibitormolekeln verhindert die sehr vieler Aldehydmolekeln, da die in Kettenreaktionen fortschreitende Autoxydation abgebrochen wird.

Wenn aber Aldehyde den Sauerstoff zu einem Moladdukt binden können, was auf eine irgendwie geartete Wechselwirkung der π -Elektronen der C=O- und O=O-Bindung zurückzuführen wäre, dann sollten auch Ketone dazu in der Lage sein. Unsere Untersuchungen zeigten jedoch, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die in autoxydierendem Benzaldehyd mitoxidiert werden, in Lösungsmitteln wie Acetophenon oder Aceton von Sauerstoff nicht angegriffen werden. Daraus folgt, daß bei den gekoppelten Oxydationen der Aldehyd-Wasserstoff eine entscheidende Rolle spielt. Diese Mitwirkung des Wasserstoffs an der Carbonyl-Gruppe berücksichtigt das von *Haber* und *Willstätter*¹⁴⁾ aufgestellte Schema, wonach die Autoxydation des Benzaldehyds eine Kettenreaktion ist, bei der freie Radikale als Kettenglieder die Träger der Aktivierungsenergie sind:



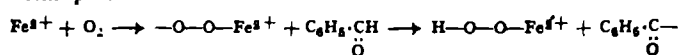
Aber auch dieses Schema — jedenfalls in dieser detaillierten Form — kann nicht zutreffen, da die an sich schon wenig wahrscheinliche Bildung von Hydroxyl-Radikalen nicht nachzuweisen war¹⁵⁾. Da dem autoxydierenden Benzaldehyd zugesetzte ungesättigte Kohlenwasserstoffe kettenabbrechend wirken, hätten diese die als Kettenglieder fungierenden OH-Radikale zu Glykolen oder deren Abwandlungsprodukten abfangen müssen. Hierfür konnten jedoch keine experimentellen Anhaltspunkte gefunden werden.

Die weitere Überlegung, daß die Autoxydationen unter völligem Ausschluß von Wasser vor sich gehen, das von *Haber* und *Willstätter* vorausgesetzt wird, führte uns¹⁶⁾ zur Entwicklung einer einfacheren Kettenfolge, die die Beteiligung von Hydroxyl-Radikalen überflüssig macht:



Das aus der Aldehydmolekel entstehende Benzoyl-Radikal bindet wie nach dem *Haber-Willstätterschen* Schema Sauerstoff zum Peroxyradikal III, das sich mit einer neuen Aldehydmolekel zu Benzopersäure und dem die Autoxydationskette weiterführenden Benzoyl-Radikal umsetzt. Hiermit im Einklang steht der Befund, daß bei der Aldehyd-Autoxydation zunächst ausschließlich Benzopersäure gebildet wird, die nun unabhängig von der Kettenreaktion Benzaldehyd zu Benzoesäure oxydiert.

Im Dunkel liegt noch der erste Schritt der Abspaltung von atomarem Wasserstoff aus der Aldehydmolekel, der zur Bildung des Benzoyl-Radikals führt. Nun haben *R. Kuhn* und *K. Meyer*¹⁷⁾ festgestellt, daß sorgfältig durch Destillation und Ausfrierung gereinigter Benzaldehyd nicht autoxydabel ist, was mit der Beseitigung von Spuren von solchen Salzen erklärt werden kann. Da umgekehrt Spuren von solchen Salzen die Autoxydation katalytisch beschleunigen¹⁸⁾, so ist möglicherweise die Bildung der Benzoyl-Radikale mit der Anwesenheit wertigkeitswechselnder Schwermetallkationen durch den folgenden Vorgang verknüpft:



¹⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2844 [1931].

¹⁵⁾ G. Wittig u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 536, 266 [1938]; 542, 130 [1939]; 546, 142 [1941].

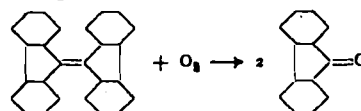
¹⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 558, 201 [1947]; vgl. auch W. Joet, Naturwiss. 33, 267 [1946].

¹⁷⁾ Naturwiss. 16, 1092 [1928].

¹⁸⁾ Cook, J. chem. Soc. [London] 1938, 1768.

Sehen wir von dieser noch hypothetischen ersten Stufe der Bildung von Benzoyl-Radikalen ab, so lassen sich mit der gebrachten Formulierung der Aldehyd-Autoxydation im Sinne einer Kettenreaktion über Peroxyd-Radikale nun die Erscheinungen zwanglos deuten, die bei der Autoxydation in Gegenwart von Fremdstoffen beobachtet werden. Generell gilt, daß die Autoxydation des Benzaldehyds bei Zusatz von ungesättigten Kohlenwasserstoffen gehemmt wird, wobei die für sich allein gegen Sauerstoff und Benzopersäure beständigen Inhibitoren oxydiert werden. Bei Zugabe geringer Mengen von Tetraphenyläthen und seinen Vinylen-Homologen bis zum ω,ω' -Tetraphenyl-dodekahexaen hinauf lösen diese Verbindungen eine mit zunehmender Zahl der C=C-Bindungen sich verstärkende Inhibitorwirkung aus¹⁹⁾, wobei gleichzeitig die sonst gegen Sauerstoff und Benzopersäure stabilen Kohlenwasserstoffe zunehmend oxydiert werden. Daraus folgt, daß die Verzögerung der Aldehyd-Autoxydation und die Oxydation der Inhibitoren chemisch gekoppelte Vorgänge sind. Über das Ausmaß der Oxydationshemmung möge das folgende Zahlenbeispiel ein Bild geben: Während 15 cm³ Benzaldehyd allein in 1.5 h 22 cm³ Sauerstoff aufnehmen, absorbiert die gleiche Menge Aldehyd unter denselben äußeren Bedingungen bei Zusatz von 0.1 g Tetraphenyl-octatetraen keinen Sauerstoff und in 20 h nur 0.4 cm³. Der Inhibitoreffekt ist bei diesen Verbindungen auf die Reaktionsbereitschaft der C=C-Bindungen zurückzuführen, die dabei oxydativ angegriffen werden. Über die Art der Oxydationskopplung konnte hier kein Aufschluß erhalten werden, da angesichts der Konjugationskette Gemische zu erwarten waren und aufgefunden wurden, die bei den notwendig anzuwendenden geringen Substanzmengen (um 0.1 g) nicht zu entwirren waren.

Um in diese wichtige Wechselwirkung zwischen autoxydierendem Aldehyd und Inhibitor auch chemisch Einblick zu gewinnen, wurden nun solche Kohlenwasserstoffe zugesetzt, in deren Molekeln eine C=C-Bindung als besonders reaktionsfreudig herausgehoben ist. Hierfür geeignet erwies sich das Dibiphenyläthen²⁰⁾, dessen orangefarbenen Lösungen gegen Sauerstoff und Benzopersäure beständig sind. Eine Lösung von 0.2 g des Kohlenwasserstoffs in 15 cm³ Benzaldehyd und 15 cm³ Tetrachlorkohlenstoff dagegen wird nach einstündigem Schütteln unter Sauerstoff zu Fluorenon oxydiert, wie der Farbumschlag von Orange nach Gelb bereits ankündigt:



Gleichzeitig wird die Autoxydation des Aldehyds (Bild 3) gehemmt, aber nur solange, als noch Dibiphenyläthen vorhanden ist.

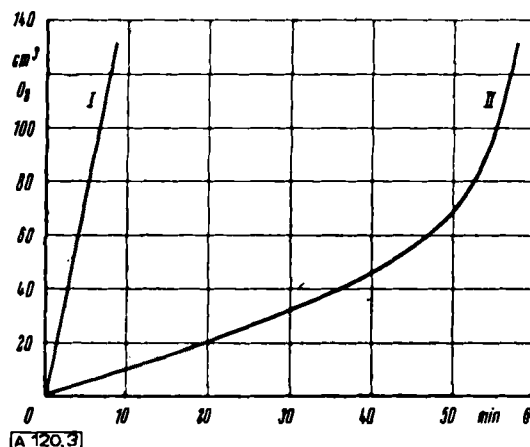


Bild 3

Hemmung der Autoxydation von Benzaldehyd mit Dibiphenyläthen

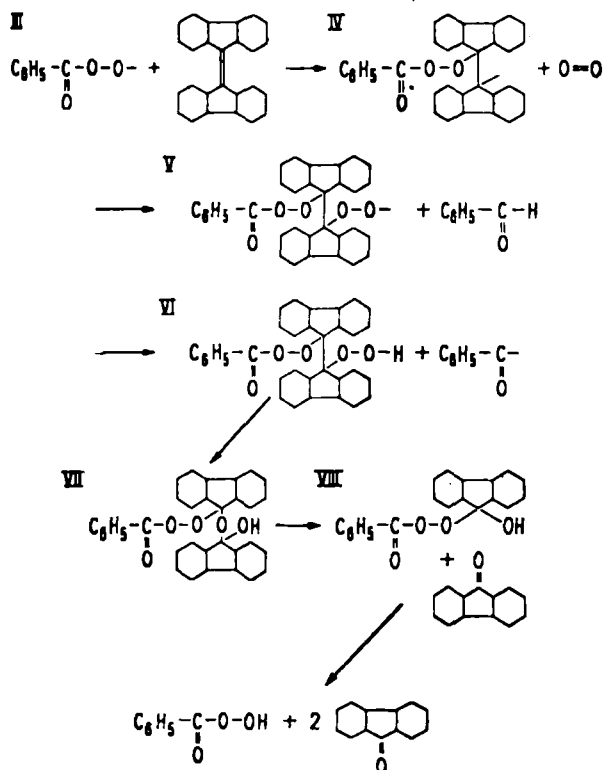
- I 15 cm³ Benzaldehyd + 15 cm³ Tetrachlorkohlenstoff
II 15 cm³ " + 15 cm³ " + 0.2 g Dibiphenyläthen

den ist. Nach seiner Oxydation zu Fluorenon erreicht die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Absorption fast die des Aldehyds allein, wie die Kurven I und II erkennen lassen.

¹⁹⁾ G. Wittig u. H. Kröhne, Liebigs Ann. Chem. 529, 151 [1937].

²⁰⁾ G. Wittig u. W. Lange, Liebigs Ann. Chem. 536, 268 [1938].

Die Verzögerung der Aldehyd-Autoxydation einerseits und die damit chemisch gekoppelte Oxydation des Dibiphenyläthens zu Fluorenon andererseits lassen sich nun auf der Basis der S. 171 entwickelten Kettenreaktion in Formelbildern verständlich machen. Bei der Autoxydation des Benzaldehyds vereinigt sich das entstehende Peroxyd-Radikal III, statt einer Aldehyd-Molekel seinen Wasserstoff zu entreißen, mit dem Dibiphenyläthen zu dem Radikal IV, das nach der Addition von weiterem Sauerstoff nun als neues Peroxydradikal V einer Aldehydmolekel atomaren Wasserstoff entzieht:

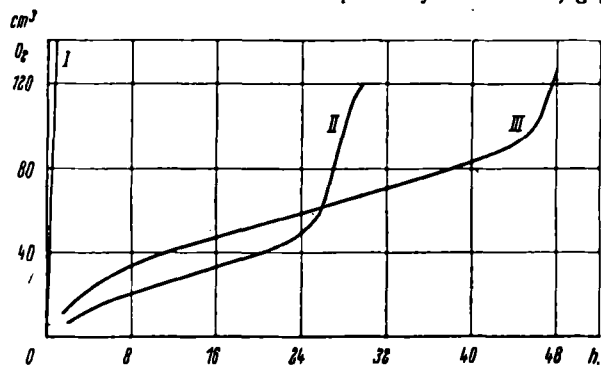


[A 120.3a]

Bild 3a

Das dabei gleichzeitig sich bildende Benzoyl-Radikal geht unter Sauerstoff-Aufnahme in das Benzoylperoxyd-Radikal III über, das nun wieder über IV und V die Kette weiter führt. Bei der Einwirkung von V auf Benzaldehyd entsteht neben dem Benzoyl-Radikal das Hydroperoxyd VI, das nun entsprechend der von Criegee entdeckten Umlagerung des Dekalinperoxyds zum Cyclodecanolon (I \rightarrow II) in das Halbacetal VII verwandelt wird. Schließlich zerfällt dieses über VIII, das isoliert und charakterisiert werden konnte, in Fluorenon und Benzopersäure.

Als ein weiteres Beispiel aus der großen Zahl der untersuchten Fälle sei das Verhalten des Di-p-anisyl-äthens²¹⁾ gegen-



[A 120.4]

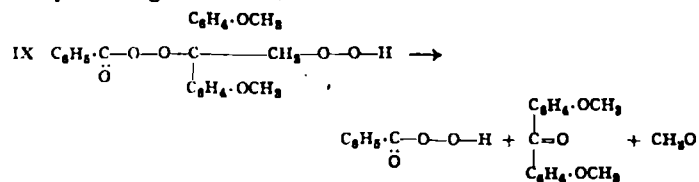
Bild 4
Di-p-anisyl-äthen als Inhibitor

I 15 cm³ Benzaldehyd allein; II 15 cm³ Benzaldehyd + 0.001 Mol 1,1-Di-p-anisyl-äthen; III 15 cm³ Benzaldehyd + 0.002 Mol 1,1-Di-p-anisyl-äthen über autoxydierendem Benzaldehyd herausgegriffen. Wie die Kurven der Sauerstoffabsorption zeigen (Bild 4), hemmt das Äthylen-Derivat die Aldehyd-Autoxydation nur solange, bis es selbst zum quantitativ isolierbaren Di-p-anisyl-keton oxydiert ist; bei Verdopplung der Inhibitorkonzentration verdoppelt sich

²¹⁾ G. Wittig u. W. Gauß, Ber. dtsch. chem. Ges. 80, 366 [1947].

auch die Inhibierungszeit für die gleichbleibende Menge an Aldehyd. An den Wendepunkten der beiden Kurven, an denen sich die Autoxydationsgeschwindigkeiten der des reinen Benzaldehyds nähern, sind von den Lösungen je zwei Mol. Sauerstoff pro Mol. Dianisyläthen aufgenommen.

Diese Beobachtungen führen zur Aufstellung des folgenden Formelschemas, das der Aufnahme von zwei Molekeln Sauerstoff pro Inhibitormolekel und zugleich der Oxydation zum Di-p-anisyl-keton gerecht wird:



Das neue Autoxydationsschema, das sich im Gegensatz zur Moladdukthypothese ausschließlich auf bekannte Vorgänge stützt, gestattet einen tieferen Einblick in das reaktive Verhalten der Inhibitoren. Da die als Fremdstoffe dem autoxydierenden Benzaldehyd beigefügten ungesättigten Verbindungen kettenabbrechend wirken, so müssen sie leichter als der Aldehyd mit dem Benzoylperoxyd-Radikal III, z. B. unter Bildung von IV, reagieren. Das ist verständlich, da die Abspaltung von atomarem Wasserstoff aus der Aldehydmolekel eine größere Zahl von Begegnungen zwischen den Reaktionspartnern erfordern wird, als eine bloße Anlagerung des Radikals an die C-C-Bindung. Da weiterhin die Inhibitoren Unterschiede in ihrem hemmenden Verhalten zeigen, so wird nicht jedes Zusammentreffen der ungesättigten Verbindung mit dem Peroxyd-Radikal III zu einer Anlagerung führen. Je additionsfreudiger die Kohlenstoff-Doppelbindung ist, um so wirksamer wird der Inhibitor sein. Die Vereinigung des Peroxyd-Radikals mit Dianisyläthen wird eine kleinere Zahl von Begegnungen zwischen den Reaktionspartnern erfordern als die mit Dibiphenyläthen; denn im ersten Falle wird der Sauerstoff nur zur Bildung des Hydroperoxyds IX verbraucht, während im zweiten Falle mehr Sauerstoff aufgenommen wird, als das Hydroperoxyd VI verlangt, da dem Benzaldehyd Zeit bleibt, sich gleichzeitig zu autoxydieren. — Wenn schließlich die Sauerstoff-Aufnahme in Gegenwart der Inhibitoren verlangsamt wird, obwohl sich das Peroxyd-Radikal III mit dem Inhibitor zu IV und V rascher als mit Benzaldehyd umsetzt, so ist das nur so zu verstehen, daß das neue Peroxydradikal V öfter als III mit einer Aldehyd-Molekel zusammentreffen muß, um ihm den Wasserstoff zu entreißen. Offenbar ist das gegenüber III massigere Radikal V weniger wendig und braucht daher mehr Zeit, um mit seinem reaktionsempfindlichen Bezirk an die Aldehydmolekel anzustoßen.

Während für die überwiegende Mehrzahl der bislang untersuchten Inhibitoren gilt, daß sie auf sehr kleine Konzentrationen herab unabhängig davon die Autoxydation des Benzaldehyds verzögern, was in den ausgeprägten Wendepunkten der sonst linearen Absorptionskurven (Bild 4) zum Ausdruck kommt²²⁾, trifft das nicht für das Dibiphenyläthen zu. Seine Sonderstellung läßt sich nun ebenfalls durch die Radikalkettentheorie zwanglos erklären. Die die Autoxydationsgeschwindigkeit des Aldehyds beeinflussende Wirkung des Dibiphenyläthens ist stark von seiner Konzentration abhängig, wie die beiden folgenden Tabellen beweisen²³⁾. (V_1 bedeutet die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Absorption in cm³/h. Da die Konzentration des Inhibitors c in Mol/l Benzaldehyd dauernd sinkt, wurden jeweilig die bei Beginn der Reaktion gemessenen Werte eingesetzt).

(V_0 für 10 cm³ Benzaldehyd bei 20° = 90 cm³/h)

c	5	9.15	12.5	25	50	100
V_1	10.0	4.5	6.0	12.1	25.0	40.1

(V_0 für 3 Millimol Benzaldehyd in 30 cm³ Tetrachlorkohlenstoff bei 25° = 0.33 cm³/h)

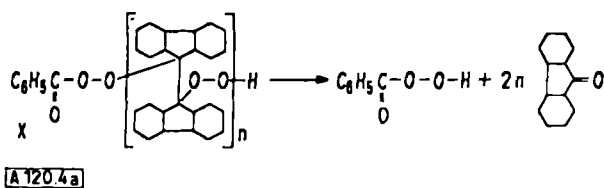
Dibiphenyläthen in mmol	V_1
3	9.0
10	24

²²⁾ G. Wittig u. G. Pieper, Liebigs Ann. Chem. 558, 207 [1947].

²³⁾ Dieselben, ebenda 558, 218 [1947].

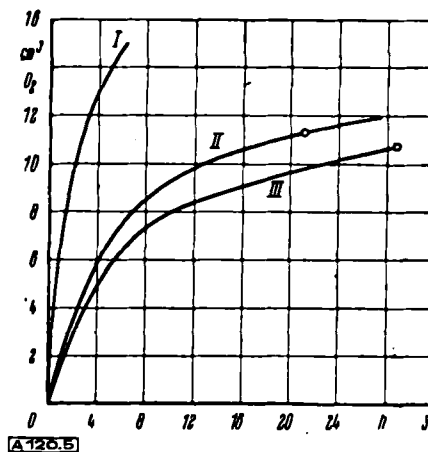
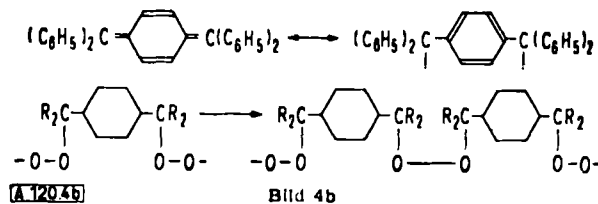
Aus der Extrapolation der V_i -Werte kann man abschätzen, daß das Dibiphenyläthen bei einer Konzentration von rund $10 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Benzaldehyd seine größte inhibierende Wirkung entfaltet; der Wert beträgt dann $4 \text{ cm}^3/\text{h}$. Nach dem Durchlaufen des Minimums steigt die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Aufnahme ständig an, bis sie das 70fache der Absorptionsgeschwindigkeit des reinen Benzaldehyds in Tetrachlorkohlenstoff erreicht hat. Das Molverhältnis zwischen Benzaldehyd und Dibiphenyläthen hat sich dabei von 2000:1 bis zu 1:3 verschoben. Aus der Verteilung der aufgenommenen Sauerstoff-Mengen auf den Aldehyd und den Kohlenwasserstoff ergibt sich, daß die beschleunigte Autoxydation nicht auf eine zunehmende Oxydationsgeschwindigkeit des Aldehyds, sondern des Dibiphenyläthens zurückzuführen ist. Damit stimmt überein, daß die pro Dibiphenyläthen-Molekel bis zur völligen Oxydation zu Fluorenon aufgenommene Anzahl von Sauerstoff-Molekeln abnehmend dem Wert 1 zustrebt.

Dieses besondere Verhalten des Dibiphenyläthens läßt sich jetzt ohne Schwierigkeiten dahingehend interpretieren, daß bei der Autoxydation nach einleitender Zündung durch das Peroxyd-Radikal III eine aus Kohlenwasserstoff- und Sauerstoff-Molekeln bestehende Reaktionskette entwickelt wird, ohne daß Benzoyl-Radikale dazwischen geschaltet zu werden brauchen. Während bei kleinen Inhibitorkonzentrationen das Hydroperoxyd VI mit einer Kohlenwasserstoff-Molekel entsteht, bilden sich mit zunehmender Dibiphenyläthen-Konzentration größer werdende Peroxyd-Addukte vom Typus X, die entsprechend den S. 172 entwickelten Anschauungen ebenfalls in Benzopersäure und Fluorenon zerfallen:



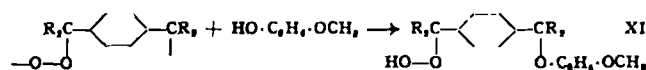
Dieser Sonderstellung zufolge nimmt also das Dibiphenyläthen die Eigenschaften eines Diradikals an, wenn es auf ein Benzoylperoxyd-Radikal stößt. Elementarer Sauerstoff oder Benzopersäure sind dazu nicht imstande. Es war daher von Interesse, auch solche Kohlenwasserstoffe auf ihre inhibierenden Eigenschaften hin zu untersuchen, die als „Biradikaloide“ bereits allein mit Sauerstoff Peroxyde bilden können. Hierher gehört das Tetraphenyl-p-xylylen²⁴⁾, das unter der Einwirkung von Sauerstoff in indifferenten Solvenzien ein Gemisch polymer homologer Peroxyde bildet:

²⁴⁾ G. Wittig u. H. Kröhne, Liebigs Ann. Chem. 529, 142 [1937].



Autoxydation des Tetraphenyl-xylylens
 I 1 g Benzaldehyd in 30 cm³ CCl₄
 II 1 g „ „ 30 cm³ CCl₄ + 0.2 g Xylylen
 o Lsg. farblos.
 III 0.2 g Xylylen „ 30 cm³ CCl₄ o Lsg. schwach gelb.

In Gegenwart von Hydrochinon oder dessen Monomethyläther wird die Autoxydation des Kohlenwasserstoffs verzögert, da die endständigen Peroxyd-Gruppen dem Phenol Wasserstoff entziehen und in Hydroperoxyd-Gruppen übergehen, die nun abgesättigt sind. Das Hydrochinon verwandelt sich dabei in Chinhydron, der Monomethyläther des Hydrochinons wird vom Tetraphenyl-xylylen zu dem wohldefinierten Addukt XI gebunden:



Bei Anwesenheit von Benzaldehyd dagegen wird die Autoxydation des Tetraphenyl-xylylens beschleunigt, wobei gleichzeitig die des Aldehyds verzögert wird (Bild 5).

Die Gesamtheit der hier beschriebenen Erscheinungen spricht dafür, daß es sich bei der Autoxydation des Benzaldehyds um eine Kettenreaktion handelt, deren Glieder freie Radikale sind. Die inhibierende Wirkung gewisser Fremdstoffe ist sinngemäß darauf zurückzuführen, daß sich auch diese in die Kettenfolge einschalten und ihrerseits in radikalische Gebilde umwandeln, die nun konkurrierend mit den übrigen die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Aufnahme durch das Gesamtsystem bestimmen. Dabei hat sich herausgestellt, daß selbst bei einer scheinbar so einfachen Reaktion wie der Autoxydation des Benzaldehyds zur Benzoesäure der tatsächliche Chemismus nur durch ein Ineinandergreifen mehrerer Reaktionsfolgen wiederzugeben ist. Wenn auch vieles im Lichte der neuen Radikalkettentheorie geklärt ist, so bleiben damit eine Reihe von Fragen noch offen, die nun experimentell in der festgelegten Richtung zu beantworten sind.

Eingeg. am 20. April 1948.

[A 120]

Dreikohlenstoff-Verbindungen beim chemischen Umsatz von Fettsäuren u. Fetten

Von Prof. Dr. K. TÄUFEL, Institut für Ernährung und Verpflegungswissenschaft in Potsdam-Rehbrücke

Dreikohlenstoff-Verbindungen spielen beim biologischen Umsatz der Kohlenhydrate und Proteine – wobei für den Chemismus des „Lebendigen“, wie Fr. Knoop¹⁾ vor einiger Zeit überzeugend ausgeführt hat, eine besondere „physiologische Umkehrbarkeit“ in Betracht zu ziehen ist – eine entscheidend wichtige Rolle. Es sei in dieser Beziehung nur an die Bedeutung von Alanin und seinen Substitutionsprodukten (Cystin, Cystein, Serin, Phenylalanin, Tyrosin, Jodgorgosäure, Tryptophan und Histidin) für den Eiweiß-Stoffwechsel erinnert. Noch klarer tritt dies beim aeroben und beim anaeroben Umsatz der Kohlenhydrate in Erscheinung. Eine ganze Schar von Dreikohlenstoff-Verbindungen, zwischen denen in vielgestaltiger Reversibilität das Geschehen des Aufbaues und Abbaues sich vollzieht, ist zu berücksichtigen: Glycerin und seine Abwandlungsprodukte, Methylglyoxal, Aceton und Dioxyaceton, Brenztraubensäure, Milchsäure; vielfach werden die genannten Stoffe durch vorherige Veresterung mit Phosphorsäure in den Umsatz einbezogen.

¹⁾ Münchener Med. Wschr. 1944, Nr. 19/20, S. 252.

Im Gegensatz dazu steht das Geschehen beim Fettabbau und Fettabbau nach den heutigen Kenntnissen kaum mit solchen Dreikohlenstoff-Systemen in Zusammenhang. Die Fähigkeit des Körpers, sich mangelndes Nahrungsfett durch Umbildung von Eiweiß oder Kohlenhydrat zu beschaffen, läßt aber gedanklich eine solche Verknüpfung nicht abwegig erscheinen. Trifft sie zu, dann dürften die Zwischenprodukte bei den drei Hauptnährstoffen mehr oder weniger identisch sein. Damit stehen dem Verständnis für den gegenseitigen Übergang grundsätzliche Schwierigkeiten nicht mehr im Wege.

Für den Zwischen-Fettstoffwechsel sicher erwiesene unilaterale β -Abbau der Fettsäuren – neuerdings durch Versuche mit deuterium-haltigen Fettsäuren klar erwiesen (Übergang von Deutero-Stearinsäure in Deutero-Palmitinsäure) – läßt im normalen Geschehen Dreikohlenstoff-Verbindungen nicht erkennen. Das beim Diabetiker auftretende Aceton ist im Rahmen der vorliegenden Betrachtungen ohne unmittelbare Bedeutung, da es aus dem Vierkohlenstoff-System Acetessigsäure (β -Ketobutter-