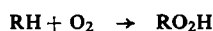


Phenole und aromatische Amine inhibieren die durch freie Radikale initiierte Kohlenwasserstoffoxidation in flüssiger Phase. Im vorliegenden Aufsatz werden die neueren Ergebnisse der kinetischen und thermodynamischen Untersuchungen der Inhibition diskutiert.

1. Einleitung

Organische Verbindungen können in flüssiger Phase durch molekularen Sauerstoff unter 100 °C oxidiert werden.



RH ist ein Kohlenwasserstoff oder Aldehyd und RO₂H das entsprechende Hydroperoxid bzw. die Persäure. Ist der oxidierbare Stoff ein Vinyl-Monomeres, erhält man ein Copolymerisat aus Sauerstoff und dem Vinyl-Monomeren^[1]. Die Reaktion hat den Charakter einer Radikal-Kettenreaktion, die stark von Licht katalysiert und durch Verbindungen, die in Radikale zerfallen, beschleunigt wird.

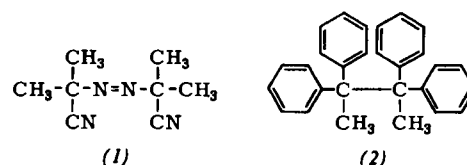
Die Inhibition des Oxidationsprozesses hat große technologische Bedeutung, da häufig unlösliches Material gebildet wird, und gleichzeitig wünschenswerte physikalische Eigenschaften der Ausgangsstoffe verlorengehen. Sehr viele Zusätze wurden deshalb empirisch untersucht und in der Industrie geprüft, um die nutzbare Lebensdauer ihrer luftempfindlichen Produkte zu verlängern.

Das wissenschaftliche Interesse an der Oxidationshemmung konzentrierte sich besonders auf die Aufklärung des Radikalmechanismus. Geringe Mengen von Phenolen und Aminen können die Oxidation der Kohlenwasserstoffe inhibieren. Systematische Untersuchungen in den vergangenen Jahren zeigten die Vielfalt der Reaktionen, die bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen, die Antioxidationsmittel enthalten, auftreten. Bislang gültige Vorstellungen über das Verhalten von Antioxidantien, besonders das der Phenole, mußten revidiert werden. Ältere Übersichtsaufsätze dieses Gebiets^[2,3] sind daher teilweise überholt.

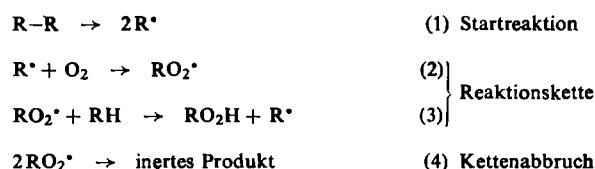
2. Kinetik und Mechanismus der nicht-inhibierten Oxidation

Bei der besten Methode zur kinetischen Untersuchung der Kohlenwasserstoffoxidation^[1] wird die Sauerstoffabsorption als Funktion der Zeit in einer mit Sauer-

stoff gesättigten Lösung dieses Kohlenwasserstoffs oder in einem inerten Lösungsmittel gemessen. Für Untersuchungen im Laboratorium wird dem Kohlenwasserstoff eine Verbindung zugefügt, die mit bekannter Geschwindigkeit und Ausbeute in Radikale zerfällt. Die Konzentration dieser Verbindung wird so gewählt, daß sie während der Messung sehr viel schneller in Radikale zerfällt als das Hydroperoxid. Verbindungen, die häufig als Startersubstanzen (Initiatoren) verwendet werden, sind Azodiisobutyronitril (1) und 2,2,3,3-Tetraphenylbutan (2).



Die beobachteten Absorptionsgeschwindigkeiten des Sauerstoffs sind zu Beginn der Reaktion unabhängig von seiner Konzentration, wenn sein Partialdruck über der Lösung ca. 100 Torr übersteigt, von der Ordnung 1/2 bezogen auf die Initiatorkonzentration und 1. Ordnung hinsichtlich der Kohlenwasserstoffkonzentration. Der folgende allgemein gültige Kettenreaktionsmechanismus erklärt diese Ergebnisse befriedigend.



R-R bedeutet Initiator, R* das Kohlenstoffradikal und RO₂* das als Kettenträger fungierende Peroxyl-Radikal. Bei hohem Sauerstoffdruck ist die Geschwindigkeit der Reaktion (2) groß; die mögliche bimolekulare Kettenabbruchreaktion der Kohlenstoffradikale ist daher unbedeutend. Reaktion (3) ist unter diesen Bedingungen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

$$dO_2/dt = k_3[RO_2^*][RH] \quad (5)$$

Im Gleichgewichtszustand ist die Bildungsgeschwindigkeit der Radikale aus dem Initiator der Geschwindigkeit ihres Verbrauches im System nach Reaktion (4) gleich.

$$2k_1[R-R] = 2k_4[RO_2^*]^2 \quad (6)$$

Löst man nach [RO₂*] auf und setzt in Gl. (5) ein, so erhält man Gl. (7), die durch das Experiment bestätigt wird.

[*] Dr. L. R. Mahoney
Scientific Laboratory
Ford Motor Company
Dearborn, Mich. 48124 (USA)

[1] F. R. Mayo, Accounts chem. Res. 2, 193 (1968), und dort zitierte Literatur.

[2] K. U. Ingold, Chem. Reviews 61, 563 (1961).

[3] G. Scott: Atmospheric Oxidation and Antioxidants. Elsevier, New York 1965.

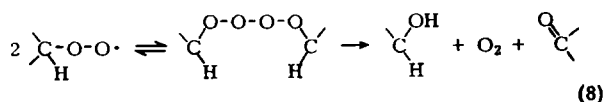
$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{k_3}{(2k_4)^{1/2}} \left\{ 2k_1[R-R] \right\}^{1/2} [RH] \quad (7)$$

Ist der Wert von $2k_1$ bekannt, kann man den Quotienten $k_3/(2k_4)^{1/2}$ durch Oxidationsversuche ermitteln. Die Kombination von photochemischer Initiation und nicht im Gleichgewicht stehenden Systemen erlaubt die Bestimmung der Absolutwerte von k_3 und k_4 [4–6]; Howard und Ingold [7] ermittelten sie kürzlich für eine große Zahl von Kohlenwasserstoffen. Tabelle 1 enthält Werte von k_3 für einige Kohlenwasserstoffe, bezogen auf die Anzahl reaktiver Wasserstoffatome. Deutlich zu erkennen ist die große Zunahme von k_3 bei der Einführung eines dem reaktiven Wasserstoffatom benachbarten π -Elektronensystems.

Tabelle 1. Absolutwerte von k_3 , bezogen auf die Anzahl reaktiver Wasserstoffatome für Kohlenwasserstoffe [7].

Kohlenwasserstoff	T (°C)	$k_3/\text{reaktives H-Atom}$ ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
Cyclohexan	65	0.0061
Cyclohexen	30	1.5
Octalin	30	1.6
9,10-Dihydroanthracen	30	44.0
Cyclopenten	30	7.0
Indan	30	1.2
Toluol	30	0.08
Cumol	30	0.18

Howard und Ingold konnten aus ihren Ergebnissen auch eine Reihe von k_4 -Werten aufstellen, die von der Struktur des Peroxyl-Radikals abhängen. Primäre Peroxyl-Radikale haben k_4 -Werte in der Größenordnung von $10^8 l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, sekundäre von 10^6 bis $10^7 l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und tertiäre von 10^3 – $10^5 l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei 30 °C. Diese Reihenfolge der k_4 -Werte spricht für den Reaktionsablauf des Peroxyl-Radikalkettenabbruchs, den zuerst Russell [8] für die Oxidation von Äthylbenzol postulierte. Dieser Mechanismus (8) setzt die Bildung eines Tetroxids voraus, das bei primären und sekundären Peroxyl-Radikalen in O_2 [9, 10], eine Carbonylverbindung und einen Alkohol zerfällt.



Bei tertiären Peroxyl-Radikalen kann keine Disproportionierung eintreten; die Abbruchreaktion ist unbedeutend und kompliziert [10, 11].

[4] L. Bateman u. G. Gee, Trans. Faraday Soc. 47, 155 (1951).

[5] H. R. Cooper u. H. W. Melville, J. chem. Soc. (London) 1951, 1994.

[6] C. H. Bamford u. M. J. S. Dewar, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 198, 252 (1949).

[7] J. A. Howard u. K. U. Ingold, Canad. J. Chem. 45, 793 (1967).

[8] G. A. Russell, J. Amer. chem. Soc. 79, 3871 (1957).

[9] P. D. Bartlett u. T. G. Traylor, J. Amer. chem. Soc. 85, 2407 (1963).

[10] J. A. Howard u. K. U. Ingold, J. Amer. chem. Soc. 90, 1056 (1968).

[11] P. D. Bartlett u. G. Guaraldi, J. Amer. chem. Soc. 89, 4799 (1967).

3. Inhibitions-Zeit-Untersuchungen

Durch Einführen eines phenolischen Antioxidans in ein System aus einem reaktiven Kohlenwasserstoff und einem Initiator erhält man den in Abbildung 1 gezeigten typischen Verlauf der Sauerstoffabsorption in Abhängigkeit von der Zeit. Nach einer Periode starker Hemmung steigt die Sauerstoffabsorption der Probe schnell an und erreicht schließlich eine Geschwindigkeit, die der ohne Antioxidans beobachteten gleich ist.

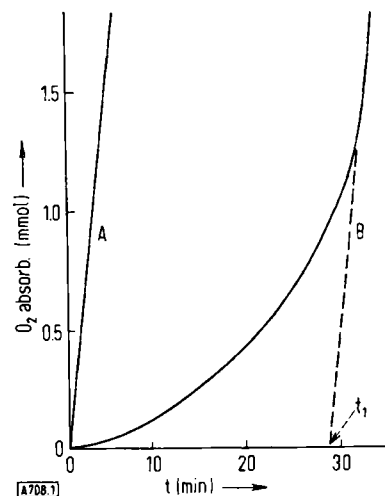
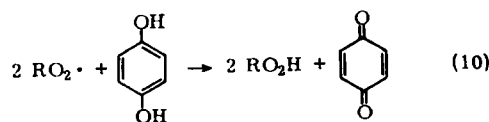


Abb. 1. Sauerstoffabsorption einer Lösung von 148 mmol 9,10-Dihydroanthracen in Chlorbenzol bei 60 °C mit 0.31 mmol 2,2,3,3-Tetraphenylbutan. A: kein Inhibitor; B: 0.1 mmol Hydrochinon.

In vielen Fällen ist die Dauer dieser Inhibitionszeit t_1 der Ausgangskonzentration des Antioxidans proportional. Bei den Initiatoren Azodiisobutyronitril (1) oder Tetraphenylbutan (2) kann man das Verhältnis der während der Inhibitionszeit aus dem Initiator gebildeten Radikale zur Ausgangskonzentration des Inhibitors berechnen.

$$\frac{1}{[\text{Inhibitor}]_0} \int_0^{t_1} 2k_1[R-R] dt = n \quad (9)$$

Für n , bekannt als stöchiometrischer Faktor [12], fand man häufig kleine ganzzahlige Werte. Ein solches Ergebnis läßt vermuten, daß der Inhibitor durch Reaktion mit Peroxyl-Radikalen in stöchiometrisch einfachen Prozessen den Kettenabbruch bewirkt. Hydrochinone z. B. haben n -Werte von 2. Die vollständige Abbruchreaktion kann deshalb durch Gl. (10) beschrieben werden [13].

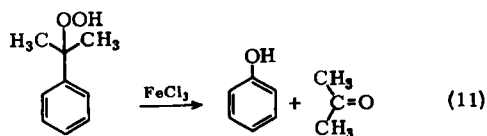


Werden große und gebrochene Werte des stöchiometrischen Faktors beobachtet, ist nach diesen Ergebnissen eine verwickeltere und wahrscheinlich nicht-

[12] C. E. Boozer, G. S. Hammond, C. E. Hamilton u. J. N. Sen, J. Amer. chem. Soc. 77, 3233 (1955).

[13] A. F. Bickel u. E. C. Kooyman, J. chem. Soc. (London) 1954, 3211.

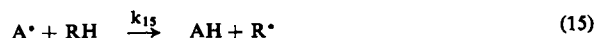
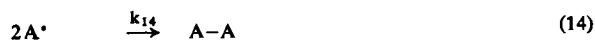
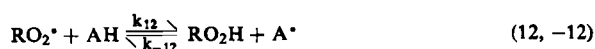
radikalische Reaktion der Radikalabbruchreaktion überlagert. Zum Beispiel werden hohe n -Werte für das sehr spezifische Antioxidans FeCl_3 bei der Oxidation von Arylalkyl-Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase erhalten^[14]. Die Anfangs-Wirkung von FeCl_3 in solchen Systemen ist auf die hochwirksame Katalyse der Umlagerung geringer Mengen Hydroperoxid zurückzuführen; dabei entstehen Aceton und das Antioxidans Phenol [Gl. (11)].



Die Inhibitionsperiode wird durch Vereinigung des Katalysators FeCl_3 mit Donormolekülen (Wasser, Aceton usw.), die während der Inhibitionszeit entstehen, beendet.

4. Kinetik und Mechanismus der Inhibition durch Phenole

Die Geschwindigkeit der nicht-inhibierten Oxidation eines Kohlenwasserstoffs ist bei konstanter Radikalbildungsgeschwindigkeit abhängig von der Geschwindigkeit zweier Reaktionen (s. Abschnitt 2). Die erste ist Reaktion (3) (Wasserstoffabspaltung aus dem Kohlenwasserstoff durch das die Reaktionskette fortführende Peroxyl-Radikal); die zweite ist Reaktion (4) (die bimolekulare Abbruchreaktion zweier Peroxyl-Radikale). Bei der Betrachtung der Oxidationsgeschwindigkeit eines mit einem phenolischen Antioxidans inhibierten Kohlenwasserstoffs muß eine größere Zahl von Reaktionen berücksichtigt werden (s. Schema 1).



Schema 1.

AH ist das Phenol, A^\bullet das daraus entstandene Radikal. Mit diesem Reaktionsschema können alle phenolischen Antioxidantien nach ihrem kinetischen und mechanistischen Verhalten in zwei Klassen eingeteilt werden.

Die erste Klasse enthält sterisch gehinderte Phenole, z. B. 2,6-Di-*tert*-butylphenol und Hydrochinone. Die

Geschwindigkeiten des Radikalkettenabbruchs in Kohlenwasserstoffsystemen mit diesen Verbindungen, Reaktion (13) und (14), übertreffen bei weitem die Geschwindigkeiten der Reaktionen (–12) und (15). Das Peroxyl-Radikal ist daher das einzige Radikal, das die Reaktionskette fortsetzt; die Sauerstoffabsorptionsgeschwindigkeit wird durch Gl. (16) ausgedrückt.

$$-d\text{O}_2/dt = 2k_1[\text{R}-\text{R}] + k_3[\text{RO}_2^\bullet][\text{RH}] \quad (16)$$

Reaktion (12) ist der langsame Schritt beim Kettenabbruch. Im Gleichgewichtszustand wird die Konzentration an Radikalen durch Gl. (17) wiedergegeben.

$$2k_1[\text{R}-\text{R}] = 2k_{12}[\text{RO}_2^\bullet][\text{AH}] \quad (17)$$

Die Oxidationsgeschwindigkeit ist demnach eine Funktion der Werte von k_3 und k_{12} .

Die sterisch nicht gehinderten Phenole bilden die zweite Gruppe von Antioxidantien. Ihr kinetisches Verhalten ist mit der Anschauung im Einklang, daß die Reaktionen (–12) und (15) mit den Abbruchreaktionen (13) und (14) konkurrieren. Unter diesen Bedingungen erhält man zwei die Reaktionskette fortsetzende Radikale, das Peroxyl- und das Phenoxyl-Radikal.

$$-d\text{O}_2/dt = 2k_1[\text{R}-\text{R}] + k_3[\text{RO}_2^\bullet][\text{RH}] + k_{15}[\text{A}^\bullet][\text{RH}] \quad (18)$$

Da Reaktion (12) im Gleichgewichtszustand nicht der langsamste Schritt beim Kettenabbruch ist, muß die Oxidationsgeschwindigkeit für diese Systeme eine Funktion zahlreicher kinetischer Parameter sein.

$$2k_1[\text{R}-\text{R}] = 2k_4[\text{RO}_2^\bullet]^2 + 2k_{13}[\text{RO}_2^\bullet][\text{A}^\bullet] + 2k_{14}[\text{A}^\bullet]^2 \quad (19)$$

4.1. Sterisch gehinderte Phenole und Hydrochinone

Es sind zahlreiche Untersuchungen über die Anfangsgeschwindigkeiten der Sauerstoffabsorption von Kohlenwasserstofflösungen mit sterisch gehinderten Phenolen und Hydrochinonen bekannt geworden^[15–17]. Die Oxidationsgeschwindigkeiten sind für die Initiatorkonzentration 1. Ordnung und unabhängig vom Sauerstoffdruck, was darauf hindeutet, daß die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte beim Kettenabbruch und bei der Reaktionskette für die Peroxyl-Radikale 1. Ordnung sind. Der Austausch des Wasserstoffs gegen Deuterium an der phenolischen OH-Gruppe des Antioxidans steigert die Geschwindigkeit der inhibierten Oxidation für sterisch gehinderte Phenole um einen Faktor von ca. 10^{16} . Die O–H-Bindung des Antioxidans wird beim langsamen Schritt der Abbruchreaktion gespalten. Da die Sauerstoffabsorptionsgeschwindigkeit der Antioxidanskonzentration umgekehrt proportional ist und bei genügend hohen

[15] A. F. Bickel u. E. C. Kooyman, J. chem. Soc. (London) 1956, 2215.

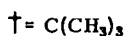
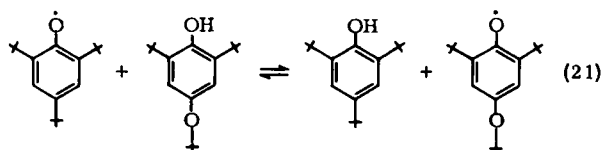
[16] J. A. Howard u. K. U. Ingold, Canad. J. Chem. 40, 1851 (1962).

[17] L. R. Mahoney, J. Amer. chem. Soc. 88, 3035 (1966).

Konzentrationen des Antioxidans auf den Wert $2k_1[R-R]$ [15, 17] verringert wird, kann Reaktion (15) für diese Verbindungen vernachlässigt werden. Reaktion (-12) kann für die kinetische Untersuchung ebenfalls ausgeschlossen werden, da hohe Hydroperoxid-Konzentrationen keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der inhibierten Sauerstoffabsorption haben [16–18]. Diese Überlegungen ergeben zusammengefaßt die Geschwindigkeitsgleichung (20), die aus den Gleichungen (16) und (17) abgeleitet ist.

$$\frac{-dO_2}{dt} = 2k_1[R-R] + \frac{k_3}{2k_{12}} \left\{ 2k_1[R-R] \right\} \frac{[RH]}{[AH]} \quad (20)$$

Da die Wirksamkeit dieser Verbindungen als Antioxidantien durch den Wert von k_{12} bestimmt wird, ist der Einfluß von *p*-Substituenten der sterisch gehinderten Phenole und der Einfluß der Hydrochinon-Struktur auf die antioxidative Wirkung oft untersucht worden. Howard und Ingold [19, 20] prüften den erstgenannten Einfluß; sie fanden, daß eine Beziehung zwischen dem $\log 2k_{12}/k_3$ und den σ^+ -Werten des *p*-Substituenten besteht. Die ρ -Werte betrugen bei 65 °C –1.36 und –1.12 für die Kohlenwasserstoffe Tetralin bzw. Styrol. Nach Howard und Ingold ist der stark polare Charakter des aktivierten Komplexes der Transfer-Reaktion für diese relativ hohen ρ -Werte verantwortlich. Eine andere Interpretation berücksichtigt den Effekt des *p*-Substituenten auf die thermodynamische Stabilität des entstehenden Phenoxy-Radikals. Cook [21] untersuchte das Gleichgewicht zwischen dem 2,4,6-Tert.-butyl-phenoxy-Radikal und 2,6-Di-tert.-butyl-4-tert.-butoxyphenol [Gl. (21)].



Die Geschwindigkeitskonstante hat bei 25 °C in Benzol einen Wert von 51.7 ± 4.1 . Da das Verhältnis der Werte k_{12}/k_3 für diese beiden Phenole annähernd 4 beträgt, können die relativen Geschwindigkeiten der Wasserstoffabspaltung lediglich eine Bestätigung für die Stabilität des entstandenen Radikals sein.

Vor kurzem wurde eine Beziehung zwischen $\log k_{12}/k_3$ und der Energie des höchsten besetzten, nach Hückel berechneten Molekülorbitals der Hydrochinone beschrieben [22]; die theoretische Begründung für die Beziehung lieferte Fueno [23]. Danach sollte die Geschwindigkeit der Reaktion (12) von der Dissoziationsenergie der O–H-Bindung des Hydrochinons beeinflusst werden. Die Dissoziationsenergie kann in

σ - und π -Energieterm getrennt werden; der π -Energieterm hängt von der Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals des Hydrochinons ab.

4.2. Sterisch nicht-gehinderte Phenole

Die Inhibition durch sterisch nicht-gehinderte Phenole ist komplizierter.

Vor kurzem wurde eine systematische Untersuchung mehrerer sterisch nicht-gehinderter Phenole unter Verwendung von 9,10-Dihydroanthracen als Kohlenwasserstoff und Tetraphenylbutan (2) als Initiator beschrieben [22].

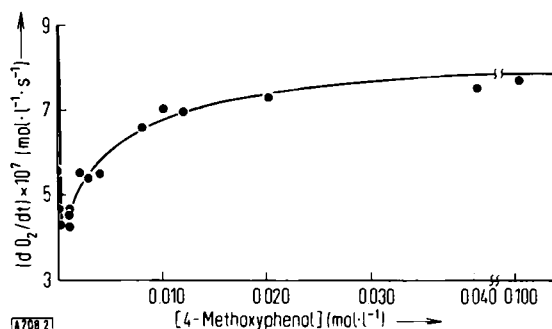


Abb. 2. Sauerstoffabsorptionsgeschwindigkeit einer Lösung von 99 mmol Dihydroanthracen in Chlorbenzol bei 60 °C mit 0.31 mmol 2,2,3,3-Tetraphenylbutan als Funktion der 4-Methoxyphenol-Konzentration.

Abbildung 2 zeigt typische Ergebnisse, die man aus dem 9,10-Dihydroanthracen-Tetraphenylbutan (2)-System mit 4-Methoxyphenol in Chloroform bei 60 °C erhält. Da 4-Methoxyphenol kinetische Abhängigkeiten aufweist, die man auch bei anderen sterisch nicht-gehinderten Phenolen beobachtet, kann es als allgemeines Beispiel für alle Antioxidantien dieser Gruppe dienen. Die Sauerstoffabsorptionsgeschwindigkeit ist bei genügend langer kinetischer Reaktionskette von der Ordnung $1/2$ bezogen auf die Initiatorkonzentrationen für den Gesamtbereich der 4-Methoxyphenol-Konzentrationen. Sind sie hoch, so ist die Geschwindigkeit von ihnen unabhängig und bezogen auf den Kohlenwasserstoff 1. Ordnung. Anders als bei den sterisch gehinderten Phenolen sind daher die langsamen Schritte beim Kettenabbruch 2. Ordnung hinsichtlich der Radikalkonzentration. Außerdem wird die Oxidation durch Konzentrationserhöhung des Antioxidans nicht vollständig gebremst. Zugabe von 9,10-Dihydroanthracen-hydroperoxid beschleunigt die Geschwindigkeit bei niederen 4-Methoxyphenol-Konzentrationen, hat nur wenig Einfluß im Minimum und verringert schließlich die Sauerstoffabsorptionsgeschwindigkeit bei höherer 4-Methoxyphenol-Konzentration. Diese Ergebnisse können unter der Annahme erklärt werden, daß sich das sterisch nicht-gehinderte Radikal in einem erneuten Kettenstart nach Gl. (-12) an das Hydroperoxid [18, 24–26] und nach

[18] J. R. Thomas, J. Amer. chem. Soc. 85, 2166 (1963).

[19] J. A. Howard u. K. U. Ingold, Canad. J. Chem. 41, 1744, 2800 (1963).

[20] J. A. Howard u. K. U. Ingold, Canad. J. Chem. 43, 2724 (1965).

[21] D. C. Cook, C. B. Depte u. E. S. English, J. Amer. chem. Soc. 81, 1356 (1959).

[22] L. R. Mahoney, J. Amer. chem. Soc. 89, 1895 (1967).

[23] T. Fueno, T. Ree u. H. Eyring, J. physic. Chem. 63, 1940 (1959).

[24] J. R. Thomas, J. Amer. chem. Soc. 86, 4807 (1964).

[25] J. A. Howard u. K. U. Ingold, Canad. J. Chem. 42, 2324 (1964).

[26] L. R. Mahoney u. F. C. Ferris, J. Amer. chem. Soc. 85, 2345 (1963).

blätter liegen. Allgemein scheinen heterologe Beladungen zwischen tRNAs und Synthetasen aus Hefe und höheren Organismen leichter und häufiger möglich zu sein als Kreuzreaktionen zwischen diesen und den tRNAs und Synthetasen aus Bakterien. Eine Falschbeladung ist erst in zwei Fällen sicher nachgewiesen worden: Eine aus dem Cytoplasma von *Neurospora* stammende Phe-tRNA-Synthetase belädt tRNA^{Ala}_{Coli} und tRNA^{Val}_{Coli} mit Phe^[154]; Phe-tRNA-Synthetase aus Hefe belädt tRNA^{Val}_{Coli}, deren hU-Region derjenigen der tRNA^{Phe}_{Hefe} sehr ähnlich ist^[154a]. Das weitere Studium der heterologen Beladungsreaktionen dürfte demnach interessante Ergebnisse bringen.

Nachdem die Synthetase-Erkennungsregionen bisher nicht in bestimmten Bereichen der tRNAs lokalisiert werden konnten, und nachdem man weiß, daß tRNAs mit veränderter Raumstruktur, nämlich denaturierte tRNAs^[78, 79], Aminosäuren nicht akzeptieren, könnte man daran denken, daß zur Synthetase-Erkennung die *Raumstruktur als Ganzes* unverändert sein müsse. Gegen diese Annahme spricht aber der Befund, daß Dimere, Trimere und höhere Aggregate von tRNA^{Ser}_{Hefe} Akzeptoraktivität besitzen^[155], eine Tatsache, die dann auch für Dimere von tRNA^{Ala}_{Hefe} bestätigt wurde^[156]. Die Form der Aggregate in Lösung ist sicher von der der monomeren tRNAs verschieden. Bestimmte Teile der Raumstruktur dürften jedoch in den Aggregaten und in den Monomeren gleich sein, und diese Teile – nicht die gesamte Raumstruktur – werden von der Synthetase erkannt. Gegen die Notwendigkeit der unveränderten Raumstruktur sprechen auch Versuche mit tRNA-Fragmenten: Heterologe Kombinationen der Halbmoleküle von tRNA^{Phe}_{Hefe} und tRNA^{Phe}_{Weizen}^[156a] sowie homologe Kombinationen von Fragmenten, bei denen ein Teil der tRNA weggelassen wurde^[156b, c], besitzen Akzeptoraktivität.

Ähnlich wie die aktiven Zentren mancher Enzyme, die aus mehreren in der Sequenz weit entfernten, aber durch Faltung einander nahe gebrachten Aminosäuren bestehen, könnten die Synthetase-Erkennungsregionen der tRNAs mehrere in der Primärstruktur nicht zusammenliegende Nucleotidsequenzen enthalten. Das sind u.a. der Stamm der Kleeblatt-Modelle, die hU- und die S-Region oder auch, wie kürzlich diskutiert wurde^[21], allgemein purin-reiche Sequenzen der tRNAs. Die Sequenzen können in der Raumstruktur nahe benachbart sein, brauchen es aber nicht. Man würde ohnehin mehr als eine Haftstelle zwischen tRNA und Synthetase annehmen. Ob eine oder meh-

rere dieser Stellen für die Spezifität der Erkennung verantwortlich sind, ist offen.

Übrigens brauchen die Synthetase-Erkennungsregionen keineswegs bei allen tRNAs in homologen Bereichen der Sequenz zu liegen. Es würde die Aufklärung des Erkennungsvorgangs sehr erleichtern, wenn immer homologe Bereiche der tRNAs betroffen wären; eine notwendige Annahme ist das jedoch nicht.

Das Problem der Synthetase-Erkennung wird leichter zu bearbeiten sein, wenn die Raumstruktur einer oder mehrerer tRNAs bekannt ist. Außerdem ist es notwendig, die strukturellen Voraussetzungen der Bindung der tRNAs an die Synthetase getrennt von denen des eigentlichen katalytischen Schritts, nämlich der Aminoacylierung, zu untersuchen. Hier bieten u.a. die Arbeiten über Synthetase-tRNA-Komplexe^[133, 134, 157, 158] interessante Ansatzpunkte. Aus genauen kinetischen Untersuchungen der Beladung von unveränderten und veränderten tRNAs in Abhängigkeit vom pH-Wert der Inkubationslösung, vom Gehalt der Lösung an Salz oder organischen Lösungsmitteln, von der Temperatur usw. könnten sich Aussagen über die bei der Synthetase-tRNA-Bindung beteiligten Kräfte^[159] und über die im katalytischen Schritt mitwirkenden funktionellen Gruppen ergeben. Hinweise auf die Beteiligung einzelner Regionen der tRNAs an der Synthetase-Erkennung kann man mit „tRNA-Mutanten“ erhalten, in denen einzelne Nucleotide durch bestimmte andere ausgetauscht sind^[159a].

6.4. Das Anticodon

Während die strukturellen Voraussetzungen der Nucleinsäure-Protein-Wechselwirkung noch unklar sind, konnten diejenigen, die der Nucleinsäure-Nucleinsäure-Wechselwirkung im Adaptorkomplex (Abb. 1) zugrunde liegen, weitgehend geklärt werden. Schon die Tatsache, daß man in allen tRNAs – und zwar in völlig analogen Positionen der Kleeblatt-Modelle – Trinucleotid-Sequenzen gefunden hat, die zu den zugehörigen Codons antiparallel komplementär sind, ist nahezu ein Beweis für die Adaptor-Hypothese und die Lokalisierung der Anticodons. Das Vorkommen von Inosin in mehreren dieser Sequenzen war zunächst überraschend, doch konnte es durch die „Wobble“- (= „Wackel“-) Hypothese von *Crick*^[160] in einen befriedigenden Zusammenhang mit dem Verhalten der tRNAs bei der Codon-Erkennung gebracht werden. *Crick* postulierte, daß I in der ersten Position des Anticodons als einziges Nucleosid mit drei verschiedenen Nucleosiden der dritten Position des Codons in Wechselwirkung treten kann, nämlich mit U, C und A; außerdem sollen in dieser Position neben den A:U- und G:C-Paaren auch G:U-Paare möglich sein. Die „Wobble“-Paarungen sind nur dann mit dem für Wasserstoffbrückenbindungen nötigen Abstand möglich, wenn die dritte Base des Codons (oder die

[154] P. O. Ritter, F. J. Kull u. K. B. Jacobson, *Biochim. biophysica Acta* 179, 524 (1969).

[154a] R. Taglang, J. P. Waller, N. Befort u. F. Fasiolo, *Europ. J. Biochem.*, im Druck.

[155] H. G. Zachau, *Europ. J. Biochem.* 5, 559 (1968).

[156] J. S. Loehr u. E. B. Keller, *Proc. nat. Acad. Sci. USA* 61, 1115 (1968).

[156a] R. Thiele u. H. G. Zachau, *Biochem. biophysic. Res. Commun.*, im Druck.

[156b] A. D. Mirzabekov, L. Ya. Kazarinova, D. Lastity u. A. A. Bayev, *FEBS Letters* 3, 268 (1969).

[156c] N. Imura, G. B. Weiss u. R. W. Chambers, *Nature (London)* 222, 1147 (1969).

[157] W. Seifert, G. Nass u. W. Zillig, *J. molecular Biol.* 33, 507 (1968); T. Okamoto u. Y. Kawade, *Biochim. biophysica Acta* 145, 613 (1967).

[158] U. Lagerkvist u. L. Rymo, *J. biol. Chemistry* 244, 2476 (1969); M. Iaccarino u. P. Berg, *J. molecular Biol.* 42, 151 (1969); M. Yarus u. P. Berg, *ibid.* 42, 171 (1969); M. Yaniv u. F. Gros, *ibid.*, im Druck.

[159] R. B. Loftfield u. E. A. Eigner, *J. biol. Chemistry* 242, 5355 (1967).

[159a] J. Abelson, L. Barnett, S. Brenner, M. Gester, A. Landy, R. Russell u. J. D. Smith, *FEBS Letters* 3, 1 (1969).

[160] F. H. C. Crick, *J. molecular Biol.* 19, 548 (1966).

schwindigkeitskonstanten für die Peroxyl-Phenoxy-Radikal-abbruchreaktion zur Quadratwurzel der Geschwindigkeitskonstanten für die bimolekulare Abbruchreaktion des Phenoxy-Radikals. Nach einer Analyse der vorhandenen Daten nimmt dieses Verhältnis um den Faktor 500 in der Reihe vom Phenol bis zum Pyren-3-ol zu, was in erster Linie auf die Abnahme von k_{14} zurückzuführen ist, die in gleichem Maße geschieht, wie das Phenoxy-Radikal stärker resonanzstabilisiert wird.

Die Struktur des Phenoxy-Radikals hat nur geringen Einfluß auf die Werte k_{12}/k_{15} ; der Betrag dieses Verhältnisses liegt für viele aromatische Hydroxyverbindungen im Tetraphenylbutan-9,10-Dihydroanthracen-System bei 60 °C im Bereich von 20–100. Das Ergebnis stimmt mit der Ansicht überein, daß die Stabilität des Phenoxy-Radikals beide Reaktionen fast gleichartig beeinflußt. Dieses Verhältnis ändert sich mit dem Kohlenwasserstoffsystem, da k_{15} von der Kohlenwasserstoffstruktur beeinflußt wird während das bei k_{12} nicht der Fall sein sollte.

Eine ausführliche Deutung der relativen Werte von $k_{15}/(2k_{14})^{1/2}$ ist schwierig, da k_{14} und vermutlich auch k_{15} mit wachsender Stabilität des Phenoxy-Radikals fallen. Der Betrag von k_{15}/k_{15}' kann jedoch für ein Phenoxy-Radikal A^* [Gl. (25) und (26)] durch Vergleich der Parameter $k_{15}/(2k_{14})^{1/2}$ und $k_{15}'/(2k_{14})^{1/2}$ sowie k_{12}/k_{15} und k_{12}/k_{15}' berechnet werden.



Eine solche Analyse wurde für Phenol und 4-Methoxyphenol mit den Kohlenwasserstoffen 9,10-Dihydroanthracen und Tetralin bei 60 °C durchgeführt^[22]. Die berechneten Reaktivitätsverhältnisse für die Wasserstoffabspaltung ergaben ungefähr den Wert 70 für das unsubstituierte Phenoxy-Radikal und etwas mehr als 200 für das 4-Methoxyphenoxy-Radikal. Für das entsprechende Peroxyl-Radikal wurde $(k_3)/(k_3')$ zu 17–25 (bei 60 °C) gefunden. Dieser Wert zeigt gute Übereinstimmung mit dem Wert 27 bei 30 °C, der aus den Absolutwerten von k_3 für die beiden Kohlenwasserstoffe berechnet wurde.

5. Thermodynamische Eigenschaften sterisch gehinderter und nicht-gehinderter phenolischer Antioxidantien

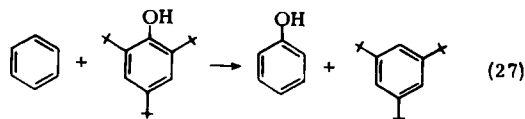
Die thermodynamischen Eigenschaften der beiden Klassen phenolischer Antioxidantien und der von ihnen abgeleiteten Phenoxy-Radikale sind im Einklang mit den kinetischen Untersuchungen und geben eine Grundlage für deren Interpretation.

5.1. Spannungsenergie des 2,4,6-Tri-tert.-butylphenols

Arnett^[30] zeigte kürzlich, daß die Spannungsenergie von 1,2-Di-tert.-butylbenzol-Systemen 22 kcal/mol beträgt. Diese Spannung kann teilweise bei der Abspal-

[30] E. M. Arnett, J. C. Sanda, J. M. Bollinger u. M. Barber, J. Amer. chem. Soc. 89, 5389 (1967).

tung eines Wasserstoffatoms^[31] unter Bildung des entsprechenden 2,6-Di-tert.-butylphenoxy-Radikals aufgehoben werden. Einer quantitativen Abschätzung der Spannungsenergie von 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol, verglichen mit der einfacher Phenole, liegt die hypothetische Reaktion (27) in der Gas-Phase bei 298 °K zugrunde.



Mit den Bildungsenthalpien von 1,3,5-Tri-tert.-butylbenzol^[32] und 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol^[33], der Sublimationsenthalpie dieser Verbindungen^[34] und den bekannten Bildungsenthalpien von Benzol und Phenol in der Gasphase errechnet man die Reaktionsenthalpie zu -8.0 ± 2.0 kcal/mol. Die Größe der Spannungsenergie ist für 2,6-Di-tert.-butylphenol-Systeme außergewöhnlich. So ist die Reaktionsenthalpie der Umsetzung von Benzol mit 2-Methylphenol oder 2,6-Dimethylphenol, die Phenol und den entsprechenden Kohlenwasserstoff ergeben, 0 ± 0.5 kcal/mol.

5.2. Bindungsenergien sterisch gehinderter und nicht-gehinderter Phenole

Die Spannungsverminderung eines sterisch gehinderten Phenols, die bei der Bildung des Phenoxy-Radikals eintritt, hat einen ungewöhnlich kleinen Wert für die O–H-Bindungsenergie dieser Verbindungen zur Folge. Die Reaktionsenthalpie der Umsetzung des 2,4,6-Tri-tert.-butylphenoxyradikals mit Hydrazobenzol, die 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol und *trans*-Azobenzol liefert, ist kürzlich kalorimetrisch^[35] gemessen worden. Aus diesem Meßergebnis und aus Schätzungen der Wärmemengen, die notwendig sind, um das Phenol und das Phenoxy-Radikal aus der Lösung in die Gasphase zu überführen, wurde die O–H-Bindungsenergie zu 79.9 ± 0.5 kcal/mol berechnet. Dieser Wert ist etwa 10 kcal/mol kleiner als der Wert, der früher für die O–H-Bindungsenergie von Phenol^[36] vorgeschlagen wurde. Der große Unterschied der O–H-Bindungsenergien sterisch gehinderter und nicht-gehinderter Phenole beeinflußt direkt die Werte der Gleichgewichtskonstanten k_{12}/k_{15} der beiden Antioxidansklassen.

5.3. Werte für k_{12}/k_{15}

Wir haben kürzlich die Werte der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (28) als Funktion der Temperatur bestimmt, wobei RO_2^* das Tetralylperoxy-Radikal

[31] Die Rotation der OH-Gruppe in 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol ist stark gehindert, siehe M. Davis u. L. Meakins, J. chem. Physics 26, 1584 (1956).

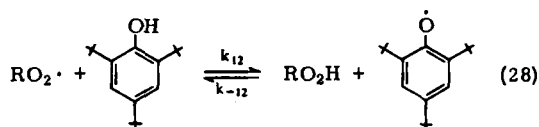
[32] U. Krueske, C. Hoogzand u. W. Hubel, Chem. Ber. 94, 2817 (1961).

[33] Bestimmt von Dr. G. Sinke, Dow Chemical Company, Midland/Michigan.

[34] M. Davies u. B. Kybett, Trans. Faraday Soc. 61, 1608 (1965).

[35] L. R. Mahoney u. M. A. DaRooge, unveröffentlicht.

[36] S. W. Benson, J. Amer. chem. Soc. 87, 972 (1965).



ist [37]. Bei der Untersuchung der Umsetzung des 2,4,6-Tri-tert.-butylphenoxy-Radikals mit Tetralylhydroperoxid wurden die Absolutwerte von k_{-12} direkt mit dem „stop-flow“-Verfahren [38] gemessen. Die Hemmung der Tetralinoxidation durch 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol ergab Werte von $2k_{12}/k_3$, aus denen Absolutwerte von k_{12} mit Hilfe der früher bestimmten Absolutwerte von k_3 für Tetralin [39] berechnet wurden. Der aus diesen Ergebnissen errechnete k_{12}/k_{-12} -Wert wird durch die Beziehung (29) wiedergegeben. Der

$$\frac{k_{12}}{k_{-12}} = 1.98 e^{[5400 \pm 1000]/RT} \quad (29)$$

sehr große Wert dieser Gleichgewichtskonstanten, $3 \cdot 10^4$ bei 60 °C, erklärt den fehlenden Hydroperoxid-effekt auf die antioxidative Wirksamkeit des sterisch gehinderten Phenols.

Der k_{12}/k_{-12} -Wert für sterisch nicht-gehinderte Phenole ist dagegen ziemlich klein. Aus der absoluten Geschwindigkeitskonstanten für die Dimerisierung des unsubstituierten Phenoxy-Radikals [40,41] und den Parametern, die durch eine kinetische Untersuchung von Phenol als Antioxidans [22] erhalten wurden, ließ sich der k_{12}/k_{-12} -Wert für Phenol bei 60 °C zu 0.05 berechnen.

6. Synergistisches Verhalten phenolischer Antioxidans-Gemische

Schon vor einiger Zeit war beobachtet worden, daß bestimmte Mischungen zweier Phenole, AH und BH, weitaus wirksamer bei der Inhibition der Autoxidation waren als entweder AH oder BH allein [42]. Kürzlich wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der das synergistische Verhalten solcher Gemische aus AH, einem sterisch nicht-gehinderten Phenol, und BH, einem sterisch gehinderten Phenol, quantitativ erklärt [43].

6.1. Sterisch gehinderte und nicht-gehinderte Phenole

Das Hauptmerkmal des Mechanismus ist eine Abnahme der Gleichgewichtskonzentration von $A\cdot$ und Regeneration von AH durch das Transfer-Gleichgewicht (30).

[37] L. R. Mahoney u. M. A. DaRooge, unveröffentlicht.

[38] M. A. DaRooge u. L. R. Mahoney, J. org. Chemistry 32, 1 (1967).

[39] A. J. Howard u. K. U. Ingold, Canad. J. Chem. 44, 1119 (1966).

[40] G. Dobson u. L. I. Grossweiner, Trans. Faraday Soc. 61, 708 (1960).

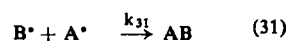
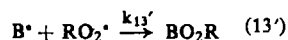
[41] E. J. Land, G. Porter u. E. Stracken, Trans. Faraday Soc. 64, 2016 (1963).

[42] K. U. Ingold, J. Inst. Petroleum 117, 375 (1961).

[43] L. R. Mahoney u. M. A. DaRooge, J. Amer. chem. Soc. 89, 5619 (1967).

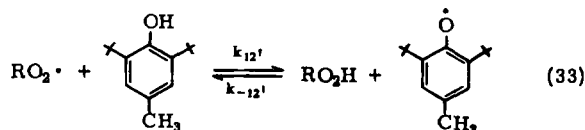
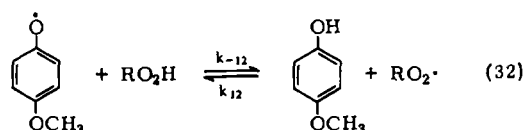


Das Gleichgewicht wird weitgehend auf der rechten Seite liegen, da die O–H-Bindungsenergie von BH viel kleiner als die von AH ist (vgl. Abschnitt 5.2.). Wegen der Abnahme der Gleichgewichtskonzentration von $A\cdot$ verringert sich die Geschwindigkeit der erneuten Kettenstartreaktion dieser Moleküart mit Hydroperoxid und Kohlenwasserstoff. Der Kettenabbruch im Reaktionsgemisch erfolgt dann durch $B\cdot$ in den Reaktionen (13') und (31).



Der quantitative Aspekt soll nun am Beispiel des 4-Methoxyphenols und des 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenols im 9,10-Dihydroanthracen-Tetraphenylbutan-System näher betrachtet werden.

Die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung des 4-Methoxyphenoxy-Radikals mit 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenols und mit Hydroperoxid (k_{30}/k_{-12}) und mit Kohlenwasserstoff (k_{30}/k_{15}) konnten aus folgenden Untersuchungen gewonnen werden. Der Wert der Gleichgewichtskonstanten



(k_{30}/k_{-30}) im System 4-Methoxyphenoxy-Radikal und 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol ist gleich dem Produkt (34) der Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (32) und (33).

$$\frac{k_{30}}{k_{-30}} = \frac{k_{12} \cdot k_{12'}}{k_{12} \cdot k_{-12'}} \quad (34)$$

Nach Umformung erhält man Gleichung (35).

$$\frac{k_{30}}{k_{-12}} = \frac{k_{12'} \cdot k_{-30}}{k_{12} \cdot k_{-12'}} = \frac{k_{12'} \cdot k_{-30} \cdot k_3}{k_3 \cdot k_{-12'} \cdot k_{12}} \quad (35)$$

Die Werte $k_{12'}/k_3$ und k_3/k_{12} entstammen den Untersuchungen über die mit sterisch gehindertem und nicht-gehindertem Phenol inhibierte Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Die Absolutwerte von k_{-30} und $k_{-12'}$ wurden aus kinetischen Messungen der Umsetzung des 2,4,6-Tri-tert.-butylphenoxy-Radikals mit 4-Methoxyphenol und mit Hydroperoxid gewonnen [44]. Der aus Gl. (35) berechnete Wert für k_{30}/k_{-12} für 4-Methoxyphenol bei 60 °C beträgt 650. Für das Verhältnis k_{30}/k_{15} läßt sich dann 10^4 aus dem Produkt

[44] Die Geschwindigkeit der Wasserstoffübertragung ist für 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol und für 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol sehr ähnlich, siehe [42].

von k_{30}/k_{-12} und dem Zahlenwert des Parameters k_{-12}/k_{15} errechnen. Dieser Wert entstammt der Untersuchung des 4-Methoxyphenol-9,10-Dihydroanthracen-Systems.

$$\frac{-dO_2}{dt} = 2k_1[R-R] + \frac{k_3 \{2k_1[R-R]\} [RH]}{2k_{12}[4\text{-Methoxyphenol}] + 2k_{12}'[2,6\text{-Di-tert.-butyl-4-methylphenol}]} \quad (36)$$

Die Ergebnisse der Oxidationsuntersuchungen an Kohlenwasserstoffen, die 4-Methoxyphenol und sterisch gehinderte Phenole enthalten, zeigen quantitative Übereinstimmung mit der Anschauung, daß die erneute Kettenstartreaktion des 4-Methoxyphenoxyl-Radikals in Gegenwart des sterisch gehinderten Phenols wirkungsvoll unterdrückt wird. Die Sauerstoffabsorptionsgeschwindigkeit des Tetraphenylbutan (2)-9,10-Dihydroanthracen-Systems wird z.B. in Gegenwart eines Gemisches aus 4-Methoxyphenol und 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol durch den Ausdruck (36) wiedergegeben, wenn das Verhältnis RH zu 2,6-Di-tert.-butyl-4-methoxyphenol kleiner als 10^4 ist. Die Werte für $k_3/2k_{12}$ und $k_3/2k_{12}'$ aus diesen Ergebnissen stimmen gut mit denen aus der Untersuchung der Oxidation dieser Verbindungen überein.

Der eindrucksvolle Effekt, der bei Zugabe kleiner Mengen sterisch gehinderter Phenole auf die Inhibitionszeit – z.B. bei 4-Methoxyphenol (vgl. Abb. 3) –

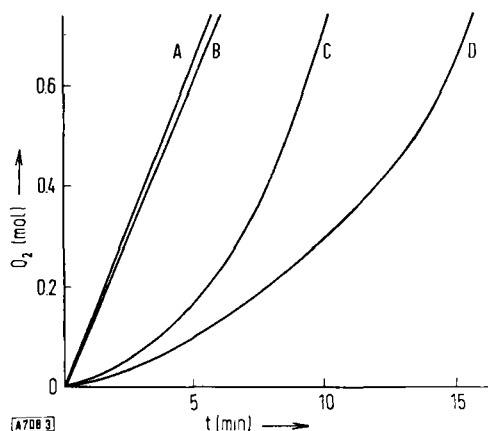


Abb. 3. Sauerstoffabsorption einer Lösung von 148 mmol 9,10-Dihydroanthracen bei 60°C mit 1.24 mmol 2,2,3,3-Tetraphenylbutan. A: kein Inhibitor; B: 0.1 mmol 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol; C: 0.1 mmol 4-Methoxyphenol; D: 0.1 mmol 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol und 0.1 mmol 4-Methoxyphenol.

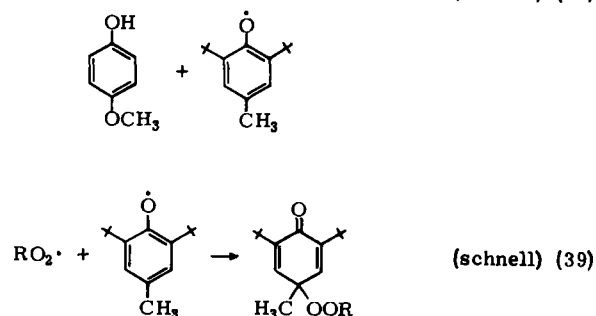
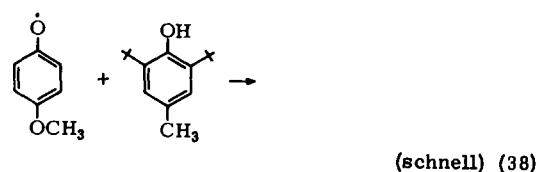
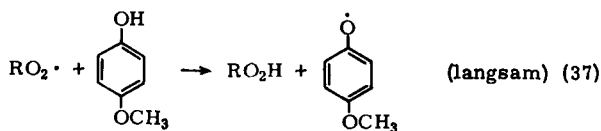
zu beobachten ist, entspricht ebenfalls der erneuten Bildung von 4-Methoxyphenol durch die schnelle Übertragungsreaktion (30).

Die Ergebnisse kinetischer Untersuchungen und Produktanalysen legen den Schluß nahe, daß auch Kettenabbruchreaktionen, z.B. (40), unter Bedingungen vorkommen können, bei denen die Geschwindigkeit der Reaktion (–30) beträchtlichen Anteil hat, d.h. bei hohen 4-Methoxyphenolkonzentrationen.

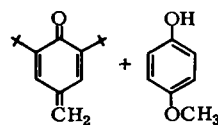
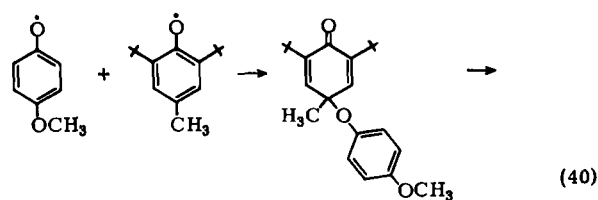
Dieser Mechanismus gibt ein gutes Abbild der in der Praxis beobachteten synergistischen Effekte. Die erfolgreiche Konkurrenz des sterisch gehinderten Phenols mit dem Hydroperoxid und dem Kohlenwasserstoff um das sterisch nicht-gehinderte Phenoxyl-Radi-

kal (entsprechend dem Wert k_{30}/k_{-12}) bestimmt die Größe des synergistischen Effektes. Die k_{30}/k_{-12} -Werte für 4-tert.-Butylphenol, 4-Methoxyphenol und 2,4,6-Trimethylphenol sind 100, 600 bzw. >600. Für

den synergistischen Anteil dieser Phenole im Gemisch mit 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol in Mineralöl bei 160°C wurde k_{30}/k_{-12} zu 5.45 bzw. 160 min gefunden^[42]. Verbindungen, die mit 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol keinen synergistischen Effekt zeigten,



nämlich α -Naphthol und 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol, bewirkten auch keinen erneuten Kettenstart nach den Gleichungen (–12) und (15).



6.2. Gemische sterisch nicht-gehinderter Phenole

Wir haben die Oxidation zahlreicher Kohlenwasserstoffe bei genügend hoher Konzentration eines sterisch nicht-gehinderten Phenols untersucht^[45], die durch Gl. (41) wiedergegeben wird.

$$\frac{-dO_2}{dt} = 2k_1[R-R] + \frac{k_{15}}{(2k_{14})^{1/2}} \left\{ 2k_1[R-R] \right\}^{1/2} [RH] \quad (41)$$

[45] L. R. Manhoneu u. M. A. DaRooge, unveröffentlicht.

Unter diesen Bedingungen führt das sterisch nicht-gehinderte Phenoxyl-Radikal die Reaktionskette fort; die Kettenabbruchreaktion wird durch die Dimerisierung des Phenoxyl-Radikals bewirkt. Wird ein Gemisch zweier sterisch nicht-gehindelter Phenole angewendet, deren Konzentrationen so groß sind, daß Gleichung (41) erfüllt wird, bekommt man ein System, das die Untersuchung der unabhängigen und der gekreuzten Reaktionen beider sterisch nicht-gehindelter Phenoxyl-Radikale ermöglicht. Abbildung 4 zeigt die Ergebnisse der Sauerstoffabsorption des Tetraphenylbutan (2)-9,10-Dihydroanthracen-Systems, das 4-Methoxyphenol und als Zusatz Phenol oder 3,5-Di-tert.-butylphenol enthält.

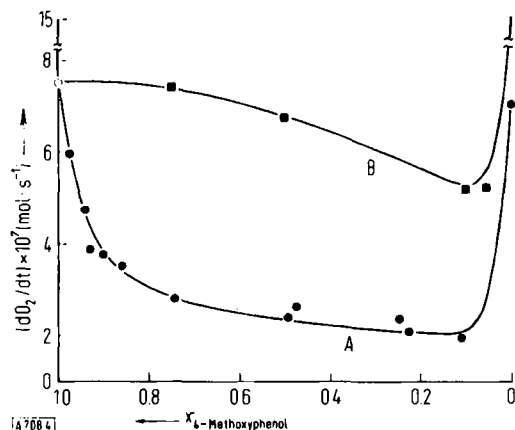
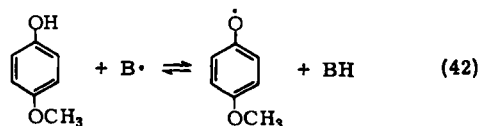


Abb. 4. Sauerstoffabsorptionsgeschwindigkeiten einer Lösung von 99 mmol 9,10-Dihydroanthracen in Chlorbenzol bei 60 °C mit 0,31 mmol 2,2,3,3-Tetraphenylbutan. A: 3,5-Di-tert.-butylphenol + 4-Methoxyphenol; B: Phenol + 4-Methoxyphenol. Die Gesamtkonzentration der beiden Antioxidantien beträgt für beide Kurven 100 mmol.

Der Mechanismus, der das synergistische Verhalten von Gemischen sterisch gehinderter und nicht-gehindelter Phenole erklärt, kann auf Mischungen ausgedehnt werden, in denen beide Phenole sterisch nicht-gehindert sind. Das Gleichgewicht für die Umsetzung der beiden Gemische sollte auf der rechten Seite liegen, wobei B* das 3,5-Di-tert.-butylphenoxyl- oder das unsubstituierte Phenoxyl-Radikal bedeutet.



Dieser Schluß liegt nahe, da die Werte von k_{12}/k_3 , die bei sterisch nicht-gehinderten Phenolen ein Maß für die Stabilität des Phenoxyl-Radikals sein sollten, den Betrag 284, 15,0 und 9,8 für 4-Methoxyphenol, 3,5-Di-tert.-butylphenol bzw. Phenol haben. Der Verlauf von Oxidationskurven wie A und B wird von den relativen Geschwindigkeiten der Abbruchreaktionen abhängig sein.

Eine Prüfung der kinetischen Parameter für das Antioxidans 3,5-Di-tert.-butylphenol im 9,10-Dihydroanthracen-Tetraphenylbutan (2)-System ergibt, daß die Abbruchreaktionen mit dem, während der Umsetzung entstandenen, sterisch gehinderten Phenoxyl-Radikal ziemlich langsam sind.

Die Werte k_{12}/k_3 für 3,5-Dimethylphenol und 3,5-Di-tert.-butylphenol betragen 10,0 und 15,0, diejenigen für $k_{15}/(2k_{14})^{1/2}$ liegen dagegen bei 7×10^{-3} bzw. $40 \times 10^{-3} \text{ l}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{sec}^{-1/2}$. Da die Geschwindigkeitskonstante für Reaktionen an der OH-Gruppe sehr ähnliche Werte hat, sollte der k_{15} -Wert für beide Phenole gleich sein und k_{14} klein für das 3,5-Di-tert.-butylphenol-Radikal.

Die bei dem Gemisch aus 4-Methoxyphenol und 3,5-Di-tert.-butylphenol erhaltenen Oxidationsgeschwindigkeiten sind in Übereinstimmung mit dieser Überlegung solange etwa konstant, bis der Molenbruch für 3,5-Di-tert.-butylphenol 95% überschreitet. 5 Mol-% Phenol verringern dagegen die Oxidationsgeschwindigkeit stark; daher scheint die gekreuzte Abbruchreaktion von 4-Methoxyphenoxyl- mit Phenoxyl-Radikalen verglichen mit der Dimerisierung dieser beiden Radikale sehr schnell zu sein.

Eine genauere Analyse solcher Systeme ist zur Zeit schwierig, da keine Werte für die Geschwindigkeit der Reaktion (30) und / oder für die Gleichgewichtskonstanten k_{30}/k_{-30} für sterisch nicht-gehinderte Phenol-Systeme zur Verfügung stehen.

7. Aromatische Amine als Antioxidantien

Aromatische Amine als Antioxidantien wurden sehr viel weniger systematisch untersucht als Phenole. Die Ergebnisse der Deuterium-Isotopeneffekte hinsichtlich der Abspaltung des Aminwasserstoffatoms stimmen mit denen beim Peroxyl-Radikal überein^[46]. Obgleich die kinetische Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeiten von den Initiator-, Kohlenwasserstoff-, Hydroperoxid- und Inhibitor-Konzentrationen ziemlich komplex ist, kann der relative Einfluß substituierter Diphenylamine und N-Methyl-aniline mit σ^+ -Werten korreliert werden, so daß ρ -Werte von -0,89 bzw. 1,6^[47] im Styrol-System erhalten werden.

Bei der Untersuchung der Amin-Antioxidantien besteht die Schwierigkeit, daß das Amin-Radikal nicht nur neue Kettenreaktionen mit Hydroperoxid und Kohlenwasserstoff startet, sondern auch bei der Umsetzung mit einem Peroxyl-Radikal nach Gl. (43) ein Aminyloxid- und ein Alkoxy-Radikal erzeugt^[48].



Das Alkoxy-Radikal bildet mit Hydroperoxid und Kohlenwasserstoff das Peroxyl-Radikal von neuem. Die Folgereaktionen der Aminyloxid-Radikale sind sehr verwickelt. Sie können offenbar sowohl mit R^{\bullet} und RO_2^{\bullet} als auch mit Hydroperoxid reagieren, wie es am Einfluß des Sauerstoffdruckes und des Hydroperoxids auf die durch stabile Aminoxide inhibierte Kohlenwasserstoffoxidation gezeigt wurde^[49].

Der Autor möchte an dieser Stelle seinen Mitarbeitern im wissenschaftlichen Laboratorium der Ford Motor Company, besonders Dr. Margaret A. DaRooge, für die Zusammenarbeit danken.

Eingegangen am 17. Oktober 1968 [A 708]
Übersetzt von Dr. Helga Ringhardt, Überlingen

[46] I. T. Brownlie u. K. U. Ingold, *Canad. J. Chem.* **44**, 861 (1966).

[47] I. T. Brownlie u. K. U. Ingold, *Canad. J. Chem.* **45**, 2419 (1967).

[48] J. Q. Adams, S. W. Nickless u. J. R. Thomas, *J. chem. Physics* **45**, 654 (1966), und dort zitierte Literatur.

[49] I. T. Brownlie u. K. U. Ingold, *Canad. J. Chem.* **45**, 2427 (1967).