

Hans Musso und Heinrike Döpp

Autoxydationsgeschwindigkeit und Redoxpotential bei Hydrochinon-, Brenzcatechin- und Resorcinderivaten

Aus der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum und dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg¹⁾

(Eingegangen am 26. Mai 1967)

Die Autoxydationsgeschwindigkeit alkylsubstituierter Hydrochinone zeigt die erwartete Abhängigkeit vom Redoxpotential: $\log k_1 - \log k_2 = a \cdot (E_1 - E_2)$. Kinetische Messungen der Autoxydation von Brenzcatechin-, Hydroxy-hydrochinon- und Resorcinderivaten werden im Zusammenhang mit ihrem Potential diskutiert.

Die Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung einfacher *p*-Benzo-, Naphtho-, Anthra- und Diphenochinone steigt, gemessen am Logarithmus der reziproken Halbwertszeit, linear mit dem Redoxpotential an²⁾. Für den Autoxydationsmechanismus von ein- und mehrwertigen Phenolen^{3,4)} ist es von Interesse, ob sich hierbei im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ebenfalls das Redoxpotential bemerkbar macht. Viele mehr qualitative Beobachtungen zeigen an, daß z. B. Hydrochinone schneller oxydiert werden als Resorcinderivate und diese wiederum schneller als einwertige Phenole, wie man es nach dem Potential erwarten sollte³⁾. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, wieweit zwischen der Autoxydationsgeschwindigkeit und dem Redoxpotential bei diesen Verbindungen ein quantitativer Zusammenhang besteht.

Hydrochinone

Hydrochinone und Sauerstoff reagieren in alkalischer Lösung zu Chinonen und Wasserstoffperoxid. Es ist aus Arbeiten von Weissberger^{5,6)} bekannt, daß die Reaktion in bezug auf beide Partner nach der ersten Ordnung verläuft; die Hydroxylionen-Konzentration geht mit der zweiten Potenz in die Geschwindigkeitsgleichung ein. Für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wurde bei diesen Messungen zwischen pH 7–8 die Bildung von Semichinon-Radikalanionen aus Hydrochinon-Dianion und bereits gebildetem Chinon nach Gleichung (1) angesehen⁶⁾. Methylgruppen am Hydrochinon erhöhen dessen Autoxydationsgeschwindigkeit. Das Redoxpotential wurde in diesem Zusammenhang bisher nicht diskutiert^{6,7)}.

1) Derzeitige Anschrift: 355 Marburg-Lahn, Bahnhofstr. 7.

2) H. Musso, K. Figge und D. J. Becker, Chem. Ber. 94, 1107 (1961).

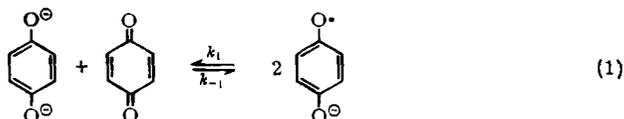
3) Zusammenfassung über Phenoloxydationen: H. Musso, Angew. Chem. 75, 965 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 723 (1963).

4) H. Musso, U. v. Gizycki, H. Krämer und H. Döpp, Chem. Ber. 98, 3952 (1965).

5) T. H. James und A. Weissberger, J. Amer. chem. Soc. 60, 98 (1938).

6) T. H. James, J. M. Snell und A. Weissberger, J. Amer. chem. Soc. 60, 2084 (1938).

7) J. E. Lu Valle und A. Weissberger, J. Amer. chem. Soc. 69, 1576 (1947).



In der im Versuchsteil beschriebenen Apparatur wurden Hydrochinon, die in Tab. 1 aufgeführten Methyl-derivate sowie 2.5- und 2.6-Di-tert.-butyl-hydrochinon in gepufferten Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen, pH-Werten und Sauerstoffdrücken oxydiert. Die Zeit, nach der die Lösung ein halbes Moläquivalent Sauerstoff aufgenommen hatte, diente als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit. Gut meßbare Zeiten (15 Min. bis einige Std.) erhielt man im pH-Bereich von 7.0 bis 9.2 Da die höher alkylierten Derivate in Wasser nicht löslich sind, wurden auch 50proz. Methanol und Glykol-monomethyläther verwendet.

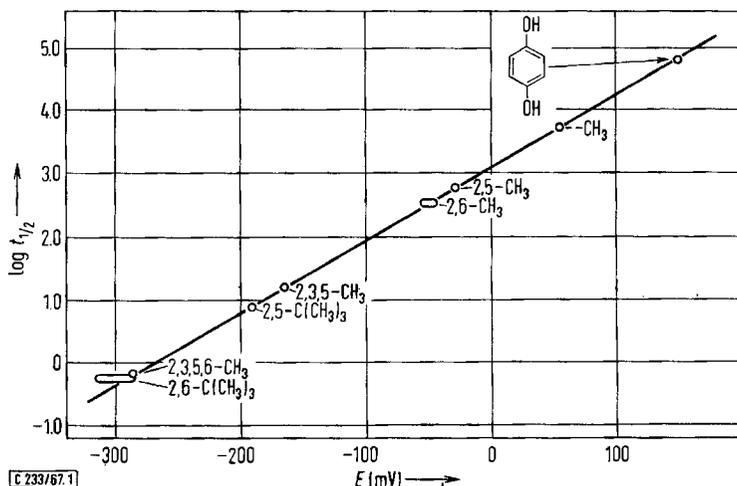
Trägt man den Logarithmus der Halbwertszeit ($t_{1/2}$) gegen den pH-Wert auf, so gibt die Steigung der Geraden ($\text{tg } \alpha$ in Tab. 1) die Potenz der Hydroxylionen-Konzentration in der Geschwindigkeitsgleichung an. Nach Tab. 1 wird in allen Fällen die 2. Ordnung annähernd erreicht; es reagieren also die Dianionen mit dem Sauerstoff. Die geringen Abweichungen kann man durch eine langsamere Oxydation der Monoanionen erklären^{6,7}. In Abbild. 2a) ist für Hydrochinon neben der Autoxydationskurve die Zeitabhängigkeit der Volumenabnahme des Sauerstoffs im Maßstab $1 + \log(V - V_t)$ angegeben, die der Änderung des log der Hydrochinon-Konzentration entspricht. Der gerade Verlauf zeigt an, daß die Reaktionsordnung bis zu hohem Umsatz eingehalten wird.

Tab. 1. Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit von der Hydroxylionen-Konzentration (s. Text)

	Lösungsmittel	tg α
Hydrochinon	Wasser	2.00
	50proz. Methanol	1.97
Methyl-	Wasser	2.00
	50proz. Methanol	1.80
2.6-Dimethyl-	50proz. Methanol	2.00
2.5-Dimethyl-	50proz. Methanol	2.00
Trimethyl-	50proz. Methanol	1.96
Tetramethyl-	Methylglykol	1.80
2.6-Di-tert.-butyl-	50proz. Methanol	1.97
	Methylglykol	1.89
2.5-Di-tert.-butyl-	Methylglykol	1.87

Tetramethyl- und 2.5-Di-tert.-butyl-hydrochinon konnten wegen zu geringer Löslichkeit nur in Glykol-monomethyläther gemessen werden. Um den Anschluß an die Werte in 50proz. Methanol herzustellen, wurden Trimethyl- und 2.6-Di-tert.-butyl-hydrochinon in beiden Lösungsmitteln untersucht und danach die für Tetramethyl- und 2.5-Di-tert.-butyl-hydrochinon in Glykol-monomethyläther gefundenen Werte auf 50proz. Methanol extrapoliert.

Trägt man $\log t_{1/2}$ bei pH 8.0 gegen die aus der Literatur^{2, 8)} entnommenen Normalpotentiale auf, so liegen die Meßwerte für Hydrochinon und dessen Methyl- und tert.-Butyl-derivate recht genau auf einer Geraden; die tert.-Butyl-derivate werden jedoch etwas zu langsam oxydiert (Tab. 2). Während bei methylsubstituierten Hydrochinonen der Einfluß jeder Methylgruppe auf den pK_2 -Wert und das Redoxpotential etwa proportional ist, trifft das für die tert.-Butylgruppen wegen der starken Solvatationsbehinderung im Dianion nicht zu. Trägt man aber die Autoxydationsgeschwindigkeit bei gleicher Dianionkonzentration ($pH = pK_2 - 4.9$) auf, so fügen sich auch die tert.-Butylhydrochinone in die durch die anderen Hydrochinone vorgegebene Gerade (Abbild. 1, Tab. 2).



Abbild. 1. Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit ($\log t_{1/2}$) von Hydrochinonen vom Redoxpotential bei gleicher Dianionkonzentration

Tab. 2. Autoxydationsgeschwindigkeit und Redoxpotential bei Hydrochinonen

	E_0 (mV) Lit. ²⁾ Lit. ⁸⁾	pK_2 Wasser	pK_2 50proz. Methanol	$\log t_{1/2}$ pH = 8	$\log t_{1/2}$ pH = $pK_2 - 4.9$	E (mV) pH = $pK_2 - 4.9$
Hydrochinon	699	11.3 ⁹⁾	12.4	3.84	4.82	+150
Methyl-	644 645	11.6 ^{9,10)}	12.7	3.20	3.57 (3.74)	+55
2.5-Dimethyl-	591 —	11.8	12.9	2.80	2.80	-29
2.6-Dimethyl-	593 585	11.9	13.0	2.76	2.56	-44 (-52)
Trimethyl-	527 526	12.3	13.4	2.18	1.20	-165
2.5-Di- tert.-butyl-	546 —	12.6	13.7	2.47	1.04 (0.87)	-190
Tetramethyl-	463 465	12.7 ¹⁰⁾	13.8	1.42	-0.21	-287
2.6-Di- tert.-butyl-	496 522	13.0	14.2	2.31	-0.26	-314 (-286)

⁸⁾ K. J. Kraft, Dissertat., Univ. Marburg 1963.

⁹⁾ G. Kortüm, W. Vogel und K. Andrussov, Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution, S. 440, Butterworths, London 1961.

¹⁰⁾ J. H. Baxendale und H. R. Hardy, Trans. Faraday Soc. **49**, 1140 (1953).

Die pK_2 -Werte in Tab. 2 werden, soweit nicht in der Literatur angegeben, mit dem bekannten Einfluß von Methyl- und tert.-Butylgruppen auf die pK -Werte entsprechend substituierter Benzoesäuren¹¹⁾ und Phenole¹²⁾ geschätzt. Die pK_2 -Werte in 50proz. Methanol werden mit $pK_{2H_2O} + 1.1$ bis 1.2 angenommen. Fehler im pK_2 -Wert von ± 0.2 Einheiten verschieben die Meßpunkte nur wenig auf der Geraden in Abbild. 1, variiert man den pK_2 -Wert um 1.0 Einheiten, so weichen die Meßpunkte nur geringfügig von der Geraden ab. Die Beziehung zwischen $\log t_{1/2}$ und dem Redoxpotential bei gleicher Dianionkonzentration ist also recht unempfindlich gegen Fehler bei der pK_2 -Wert-Abschätzung.

Die Redoxpotentiale beim pH-Wert $pK_2 - 4.9$ (letzte Spalte in Tab. 2) werden nach der bekannten Abhängigkeit des Redoxpotentials vom pH für Hydrochinon¹³⁾ unter der Annahme berechnet, daß diese für alle hier untersuchten Derivate gleich ist.

Wie bei der katalytischen Hydrierung von Chinonen genügt auch die Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit von Hydrochinonen vom Redoxpotential der Gleichung: $\log k_1 - \log k_2 = a \cdot (E_1 - E_2)$. Die tert.-butylsubstituierten Chinone werden aber langsamer hydriert, als es ihrem Potential entspricht, was durch sterische Hinderung an der Katalysatoroberfläche gedeutet wurde. Die Autoxydation der Hydrochinon-Dianionen in homogener Lösung wird offensichtlich nicht durch sperrige Substituenten beeinträchtigt, wenn man den Einfluß auf die Ionisation berücksichtigt.

Da das Redoxpotential den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Autoxydation kontrolliert, kann man schließen, daß hierbei Elektronen vom Hydrochinon-Dianion zum Sauerstoff übertreten. Obwohl Venkataraman und Fraenkel¹⁴⁾ bei der Autoxydation von Hydrochinon das Semichinon-Radikalanion eindeutig am Elektronenspin-Resonanzspektrum in der Lösung erkennen konnten, ist damit nicht bewiesen, daß im ersten Reaktionsschritt nur ein Elektron übertritt, denn nach Diebler, Eigen und Matthies¹⁵⁾ verläuft die Bildung des Semichinons nach dem Gleichgewicht (1) ($k_1 = 7 \cdot 10^7$; $k_{-1} = 2.6 \cdot 10^8$ l/Mol·sec) mindestens 10^4 mal schneller als die Autoxydation ($2.7 \cdot 10^4$ l/Mol·sec)¹⁶⁾.

Folgende Argumente sprechen aber dafür, daß die Autoxydation ebenso in zwei Stufen erfolgt, wie es von Michaelis und Mitarbb.¹⁸⁾ für die Reduktion von Tetramethylbenzochinon gezeigt worden ist. Danach ist das Potential für den ersten Schritt der Oxydation E_1 unterhalb pH 12.5 kleiner als das Potential E_2 für den Schritt vom Semichinon zum Chinon. Somit sollte in unserem Meßbereich (pH 7–9) im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das Hydrochinon-Dianion mit Sauerstoff nach Gleichung (2) zum Semichinon-Anion und O_2^{\ominus} reagieren. Da das Gleichgewicht (1) in diesem pH-Bereich auf der linken Seite liegt, bildet sich das Chinon rascher durch Disproportionierung des Radikals als durch Weiteroxydation über das

11) H. C. Brown, D. H. McDaniel und O. Häflinger in E. A. Braude und F. C. Nachod, Determination of Organic Structures by Physical Methods, Band I, S. 573 und 617, Academic Press, New York 1955.

12) H. R. Gersmann und A. F. Bickel, J. chem. Soc. [London] 1959, 2711.

13) G. E. Penketh, J. appl. Chem. 7, 512 (1957).

14) B. Venkataraman und G. K. Fraenkel, J. Amer. chem. Soc. 77, 2707 (1955).

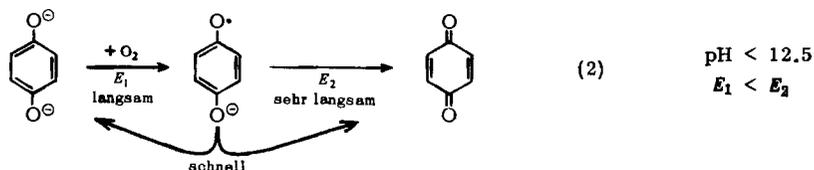
15) H. Diebler, M. Eigen und P. Matthies, Z. Naturforsch. 16b, 629 (1961).

16) Da die Messungen am Gleichgewicht (1)¹⁵⁾ in stark alkalischer Lösung durchgeführt wurden und dort die Autoxydation für unsere Meßanordnung zu schnell erfolgt, wurde $t_{1/2}$ von pH 7–9 auf pH 13 unter Berücksichtigung der pK -Werte extrapoliert: $t_{1/2} = 3.5 \cdot 10^{-4}$ Min.; Hydrochinon-Konzentration $1.25 \cdot 10^{-2}$ Mol/l; Sauerstoff-Konzentration in der Lösung $1.2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l¹⁷⁾.

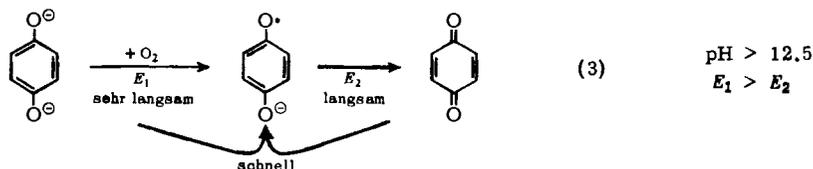
17) K. Wüthrich und S. Fallab, Helv. chim. Acta 47, 1140, 1609 (1964).

18) L. Michaelis, M. P. Schuber, R. K. Reber, J. A. Kuck und S. Granick, J. Amer. chem. Soc. 60, 1678 (1938).

höhere Potential E_2 . Das gebildete O_2^{\ominus} -Radikal besitzt bei pH 7 ein höheres Potential (+ 0.98 V) als O_2 (-0.45 V)¹⁹ und sollte demnach das Hydrochinon-Dianion schneller zum Radikal oxydieren als O_2 und sich kinetisch nicht bemerkbar machen.



Bei pH-Werten oberhalb 12.5 wird E_2 kleiner als E_1 , und das Gleichgewicht (1) liegt weit auf der rechten Seite. Sobald sich etwas Chinon gebildet hat, wird dieses mit dem Hydrochinon-Dianion ständig eine hohe Semichinon-Konzentration aufrechterhalten, dessen Weiteroxydation durch O_2 für den Sauerstoffverbrauch geschwindigkeitsbestimmend wird: Gleichung (3).



Brenzcatechine

Bei Brenzcatechin ist die Reaktion in bezug auf die Brenzcatechin-, Hydroxylionen- und Sauerstoff-Konzentration von erster Ordnung; das Dianion wird ebenfalls oxydiert²⁰. Das Semichinon kann in der Reaktionslösung nachgewiesen werden²¹; huminsäureartige Polymere^{22,23}, 2.5-Dihydroxy-benzochinon²² und Dibenzo-1.4-dioxin-2.3-chinon²¹ konnten je nach den Reaktionsbedingungen als Produkte identifiziert werden.

In dieser Arbeit konnte diese Kinetik von pH 8–10 bestätigt werden, der Kurvenverlauf entspricht bis zur Aufnahme von 60% der Gesamtsauerstoffmenge der Erwartung (Abbild. 2b). Die Ionenstärke der Phosphatpuffer hat nur geringen Einfluß auf die Autoxydationsgeschwindigkeit, Boratpuffer hemmen praktisch vollständig, offenbar durch Komplexbildung.

Hydroxy-hydrochinone

Hydroxy-hydrochinone reagieren bei pH 8.4 wesentlich schneller mit Sauerstoff als Hydrochinone und Brenzcatechine. Bei geeigneter Substitution können die entsprechenden Hydroxy-chinone und Dihydroxy-biphenyl-dichinone als Oxydationsprodukt nachgewiesen werden^{4,24}.

¹⁹ P. George, Vortragsreferat: The Fitness of Oxygen, The Fiftieth Anniversary of the Fitness of the Environment, 1963.

²⁰ M. A. Joslyn und G. E. K. Branch, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1779 (1953).

²¹ F. R. Hewgill, T. J. Stone und W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] **1964**, 408.

²² W. Eller und K. Koch, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1469 (1920); W. Eller, Liebigs Ann. Chem. **431**, 133 (1923).

²³ V. Ettl und J. Pospisil, Chem. Listy **51**, 1153 (1957), C. A. **51**, 15499 (1957).

²⁴ H. Musso, U. v. Gizycki, U.-I. Záhorszky und D. Bormann, Liebigs Ann. Chem. **676**, 10 (1964).

Messungen der Sauerstoff-Aufnahmegeschwindigkeit bei Hydroxy-hydrochinon, den 6-Methyl- und 3,6-Dimethyl-Derivaten zeigen, daß die Menge aufgenommenen Sauerstoffs vom pH-Wert der Lösung abhängen kann. Bei pH 4.9–6.4 kann die Reaktion bequem gemessen werden, und es wird ungefähr ein Moläquivalent verbraucht. Zwischen pH 8 und 9 nehmen die drei genannten Verbindungen schnell ein Moläquivalent und 0.3–0.5 etwas langsamer auf. Nur 2,4,5,2',4'-Pentahydroxy-6,6'-dimethyl-biphenyl (**3**, R = CH₃, R' = H) verbraucht stets die berechnete Menge. Beim Dimethylderivat lassen sich bei pH 12.5 nach Aufnahme von 1.2 Moläquivalenten Sauerstoff nur 0.34 Äquivalente Wasserstoffperoxid in der Lösung nachweisen. Eine Variation der Anfangskonzentration, des pH-Wertes und Sauerstoffdruckes ergibt wieder die erste Ordnung aller beteiligten Partner bis zu einem Umsatz von 30–50%; darüber weichen die Meßwerte deutlich von der aus dem Beginn der Reaktion extrapolierten Geraden für den log der Sauerstoffaufnahme ab (Abbild. 2c, d).

Einmal kann sich das bei der Oxydation gebildete Wasserstoffperoxid zersetzen oder selbst in die Reaktion eingreifen und somit zu einer langsameren Sauerstoffaufnahme führen. Zum anderen liegt die Ausbeute an monomeren und dimeren Hydroxychinonen nicht über 65%, denn sie reagieren leicht zu höhermolekularen Verbindungen weiter, was einen Mehrverbrauch an Sauerstoff zur Folge hat und die Reaktion ebenfalls verlangsamt.

Zu Beginn der Reaktion wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das Monoanion durch Sauerstoff angegriffen. Mit steigender Alkyl- und Arylsubstitution erfolgt die Autoxydation wie erwartet schneller (Tab. 3). Nimmt man an, daß auch in dieser Reihe das Redoxpotential durch jede Methylgruppe um etwa 50 mV und einen Phenylrest um etwa 20 mV erniedrigt wird, so ergibt sich auch hier eine lineare Abhängigkeit von log $t_{1/2}$ vom Potential bei gleicher Konzentration an Monoanion (Abbild. 4).

Resorcinderivate

Resorcinderivate, in denen beide *p*-Stellungen zu den Hydroxygruppen frei sind (Typ **1**), liefern bei der Autoxydation in alkalischer Lösung neben hochmolekularen Produkten dimere Chinone (**4** und **5**), deren Stabilität und Ausbeute mit der Zahl und Raumerfüllung der Substituenten zunimmt^{4,24–28}). Das monomere Chinon **2** kann in bestimmten Fällen als Zwischenprodukt nachgewiesen werden²⁸).

Ist nur noch eine *p*-Stellung wie in **6** frei, so entsteht **4**, dessen Weiteroxydation zu **5** langsamer erfolgt. Sind beide *p*-Stellungen durch Alkylgruppen besetzt (**7**), so bilden sich Chinole **9**²⁹). Beim 4,6-Di-tert.-butyl-resorcin (**7**, R = C(CH₃)₃, R' = H) läßt sich das Chinol-hydroperoxid **8** (R = C(CH₃)₃, R' = H) als Zwischenprodukt isolieren³⁰). Der Mechanismus des Sauerstoffeinbaues ist bereits ausführlich diskutiert worden⁴).

²⁵) H. Musso, Chem. Ber. **91**, 349 (1958).

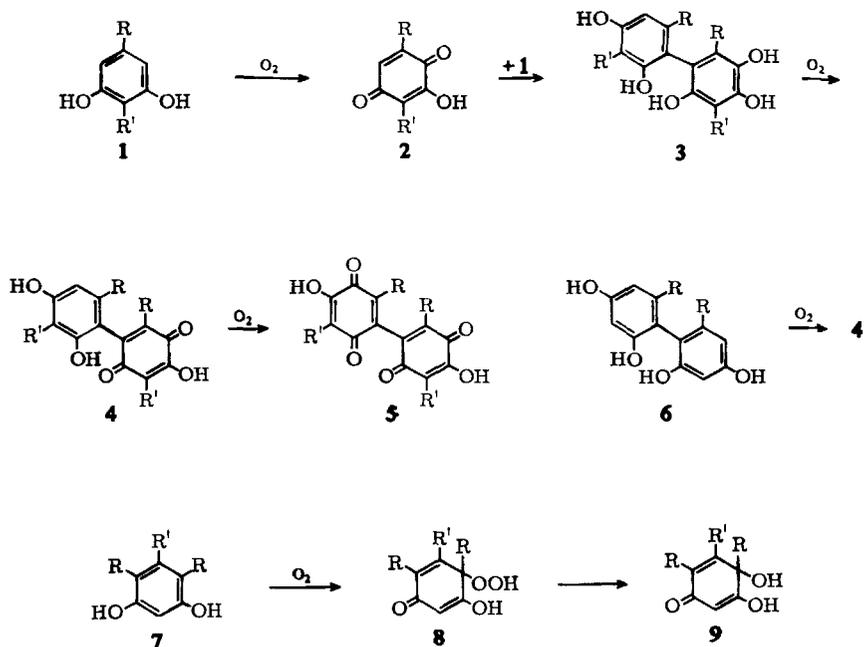
²⁶) H. Musso, U. I. Záhorszky, D. Maaßen und I. Seeger, Chem. Ber. **96**, 1579 (1963).

²⁷) H. Musso und C. Rathjen, Chem. Ber. **96**, 1593 (1963).

²⁸) H. Musso und D. Bormann, Chem. Ber. **98**, 2774 (1965).

²⁹) H. Musso, D. Maaßen und D. Bormann, Chem. Ber. **95**, 2837 (1962).

³⁰) H. Musso und D. Maaßen, Liebigs Ann. Chem. **689**, 93 (1965).

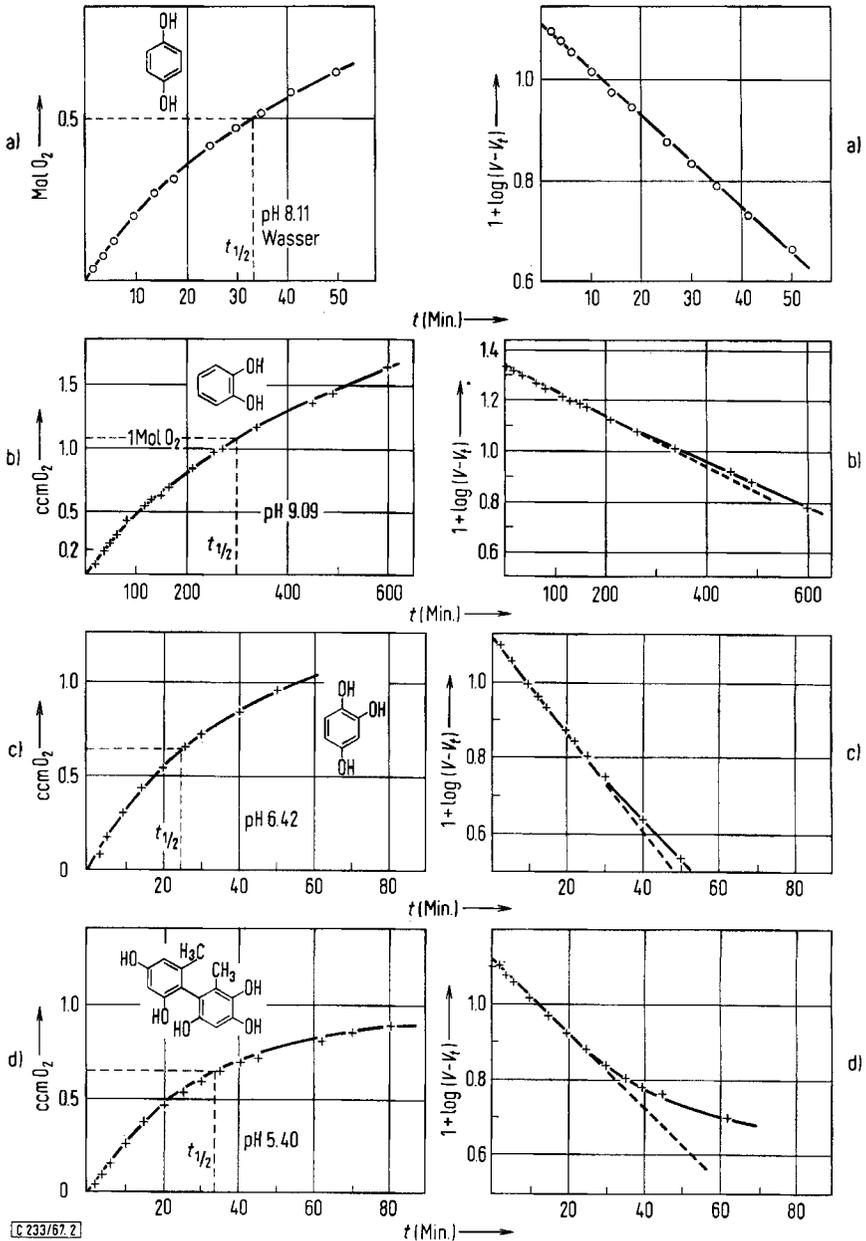


Resorcinderivate werden soviel langsamer als Hydrochinone oxydiert, daß sich die Sauerstoffaufnahme erst oberhalb von pH 10 gut messen läßt. Die Autoxydationskurven zeigen eine deutliche Induktionsperiode, die mit der Halbwertszeit parallel geht und die sich durch Zusatz von Wasserstoffperoxid verkürzen läßt. Bei Verbindungen vom Typ **1** wird die Reaktion nach Aufnahme von etwa 1.5 Moläquivalenten Sauerstoff sehr langsam, bei solchen mit besetzter *p*-Stellung (Typ **6** und **7**) bereits nach einem Moläquivalent (Abbild. 2e–h).

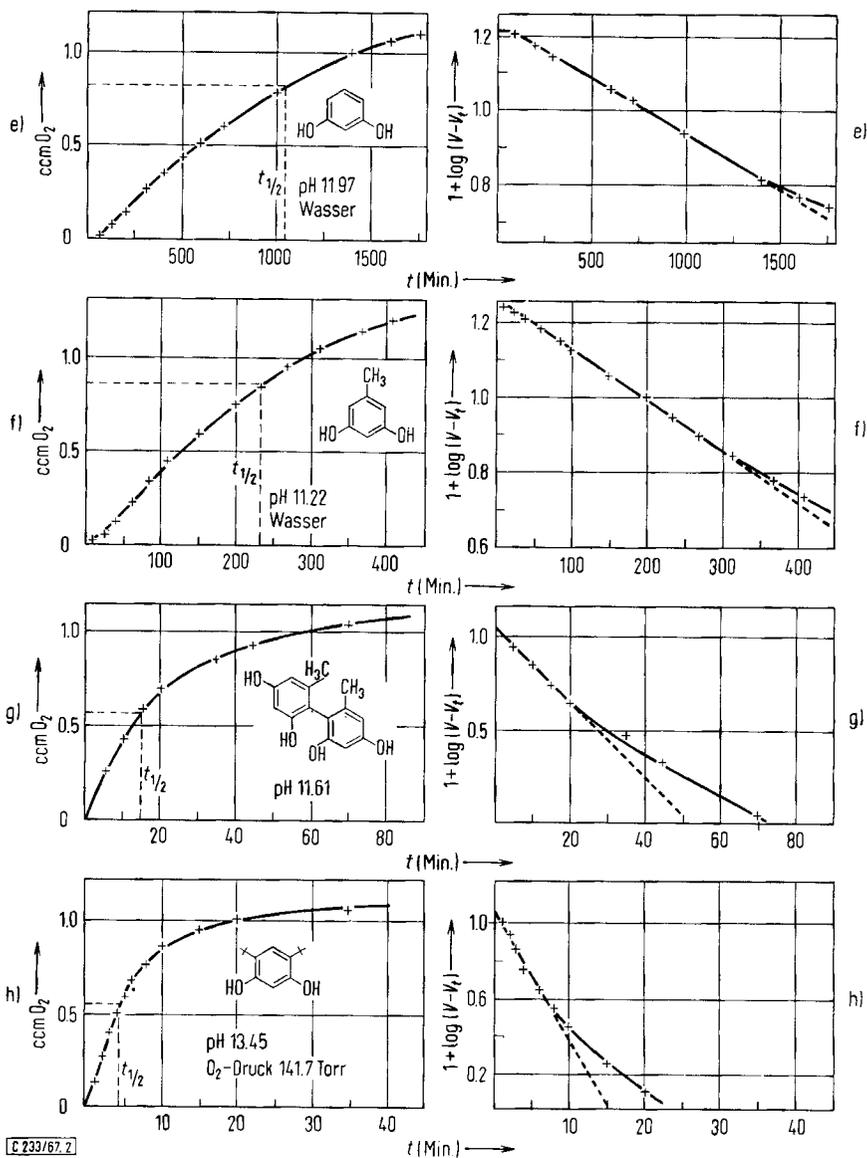
Da die Halbwertszeiten der Autoxydation von Resorcinderivaten recht unterschiedlich von der Pufferkonzentration abhängen, wurde jeweils bei 3 bis 6 verschiedenen Konzentrationen gemessen und zum Vergleich auf die Ionenstärke 0 extrapoliert.

Trägt man den log der Sauerstoffaufnahme gegen die Zeit auf, so folgen die Kurven nur beim Resorcin und Orcin bis etwa zu 60% der Sauerstoffaufnahme einer Geraden (Abbild. 2), die Abhängigkeit von $\log t_{1/2}$ vom Sauerstoffdruck ist jedoch recht genau von der ersten Ordnung. Offensichtlich werden nur die Monoanionen oxydiert, denn die Änderung von $\log t_{1/2}$ mit dem pH-Wert der Lösung entspricht der Abhängigkeit der Monoanion-Konzentration vom pH (Abbild. 3).

Es ist ferner für den Mechanismus⁴⁾ interessant, daß immer dann, wenn dimere Chinone als Produkte gefunden werden, auch Wasserstoffperoxid in der Lösung nachgewiesen werden kann, bei Resorcinderivaten vom Typ **6** und **7** dagegen nicht.



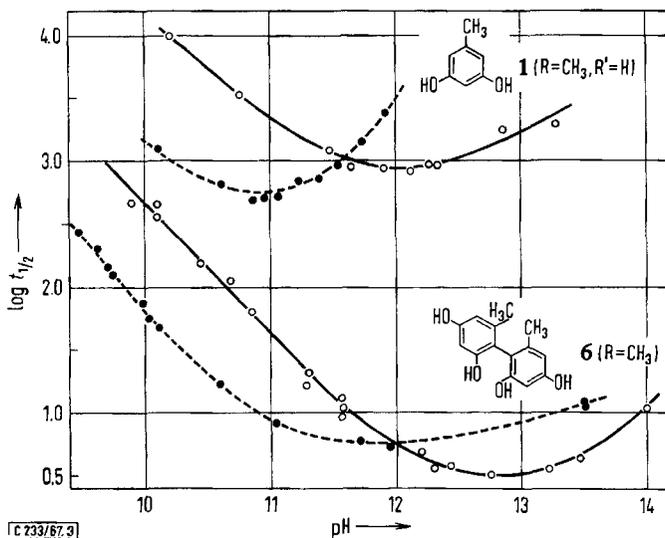
Abbild. 2. Autoxydationskurven (V_t gegen t und $1 + \log(V - V_t)$ gegen t) in Wasser bzw. 50proz. Methanol (O_2 -Druck ca. 750 Torr). a) Hydrochinon, b) Brenzcatechin, c) und d) Hydroxyhydrochinone, e-h) Resorcinderivate. V = Gesamtsauerstoffaufnahme, V_t = Volumen der zur Zeit t aufgenommenen Sauerstoffmenge



E 233/67.2

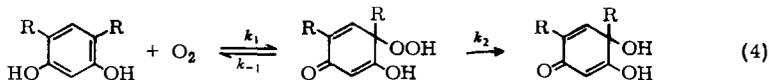
Aus diesen Messungen geht hervor, daß die meisten Resorcinderivate zu Beginn der Autoxydation eine einheitliche Kinetik zeigen $-d[\text{O}_2]/dt = k \cdot [\text{Res.}] \cdot [\text{OH}^\ominus] \cdot [\text{O}_2]$, am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sind die Monoanionen und ein Sauerstoffmolekül beteiligt. Folgende der untersuchten Verbindungen fallen jedoch deutlich aus dem Rahmen.

5-tert.-Butyl-resorcin wird etwa 10mal langsamer oxydiert als Orcin, obwohl die pK-Werte praktisch gleich sind. Offenbar wird der Angriff des Sauerstoffs auf die freie p-Stellung durch die Nachbarschaft der tert.-Butylgruppe räumlich behindert.



Abbild. 3. pH-Abhängigkeit der Autoxydation von Resorcinderivaten in Wasser —●— und in 50proz. Methanol —○—

Bei 4.5- und 4.6-Dimethyl-resorcin liefert die logarithmische Auftragung nur zu Beginn der Reaktion eine Gerade, und dann wird die Reaktion früher langsam als bei den übrigen in *p*-Stellung freien Derivaten. Man kann nach dem reversiblen Gleichgewicht zwischen 4-Methyl-2.6-di-*tert*-butyl-phenol und Sauerstoff einerseits und dem Chinol-peroxid andererseits³¹⁾ annehmen, daß sich zunächst mit k_1 das Gleichgewicht in (4) einstellt, das nicht ganz auf der rechten Seite liegt, und daß dann die Geschwindigkeit der weiteren Sauerstoffaufnahme durch den irreversiblen Zerfall des Hydroperoxids mit k_2 bedingt wird ($k_2 < k_1$).



Die Messungen am 4.6-Di-*tert*-butyl-resorcin, das bei -20° in Äther und Kalium-*tert*-butylat fast quantitativ zum Chinol-hydroperoxid **8**³⁰⁾ ($\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}' = \text{H}$) oxydiert wird, führen in Methanol/Wasser (1:1) bei Raumtemperatur zur Geschwindigkeitsgleichung $-\text{d}[\text{O}_2]/\text{d}t = k \cdot [\text{Res.}] \cdot [\text{OH}^\ominus]^{1/2} \cdot [\text{O}_2]^{1/2}$ mit gebrochenen Exponenten für die Hydroxylionen-Konzentration und den Sauerstoffdruck. Hierauf soll jedoch erst eingegangen werden, wenn Näheres über den Zerfallsmechanismus des Hydroperoxids **7** bekannt geworden ist.

Autoxydationsgeschwindigkeit und Redoxpotential

Will man alle untersuchten Phenoltypen vergleichen, so ist es notwendig, $\log t_{1/2}$ aller Phenole bei gleicher Anion-Konzentration gegen das Redoxpotential bei dem betreffenden pH-Wert aufzutragen.

³¹⁾ H. R. Gersmann und A. F. Bickel, J. chem. Soc. [London] 1962, 2356.

Es wird eine Konzentration von 10^{-6} Mol/l gewählt. Bei den Hydrochinonen wird das Dianion oxidiert, bei einer Gesamtkonzentration von $1,25 \cdot 10^{-2}$ Mol/l liegen bei $\text{pH} = \text{p}K_2 - 2,75$ 10^{-6} Mol/l Dianionen vor. Bei allen anderen Phenolen reagieren die Monoanionen, die Halbwertszeiten sind also auf $\text{pH} = \text{p}K_1 - 4,1$ zu extrapolieren. Noch nicht bekannte $\text{p}K$ -Werte wurden durch potentiometr. Titration bestimmt (Tab.3).

Tab. 3. $\text{p}K$ -Werte und relat. Potentiale von Hydrochinon-, Brenzcatechin- und Resorcinderivaten

	$\text{p}K^{(a)}$ Wasser	$\text{p}K^{(a)}$ 50proz. Methanol	$\text{pH}_V =$ $\text{p}K_2 - 2,75$ $\text{p}K_1 - 4,1$	$\log t_{1/2}$ bei pH_V	E_0 (mV)	$E_{\text{rel.}}$ $\text{pH} = 0$ (mV)	$E_{\text{rel.}}$ $\text{pH} = \text{pH}_V$ (mV)
Hydrochinon	11.3 ⁹⁾	12.4	9.65	0.57	699	560	-155
Toluhydrochinon	11.6 ^{9,10)}	12.7	9.95	-0.51	644	505	-255
2.6-Dimethyl-hydrochinon	11.9	13.0	10.25	-1.75	593	454	-345
2.5-Dimethyl-hydrochinon	11.8	12.9	10.15	-1.50	591	452	-338
Trimethylhydrochinon	12.3	13.4	10.65	-3.10	527	388	-472
Tetramethylhydrochinon	12.7 ¹⁰⁾	13.8	11.05	-4.67	463	324	-592
2.5-Di-tert.-butyl-hydrochinon	12.6	13.7	10.95	-3.47	546 ²⁾	407	-493
2.6-Di-tert.-butyl-hydrochinon	13.0	14.2	11.45	-4.58	522 ³⁾	383	-592
Brenzcatechin	9.40 (9.48 ³²⁾ 9.50 ²⁰⁾	10.17	6.07	5.35	792	600	105
Hydroxy-hydrochinon	9.17	9.80	5.70	2.10	600	460	79 ^{d)}
6-Methyl-hydroxy-hydrochinon	9.24	9.86	5.76	1.22	550 ^{c)}	410 ^{c)}	24 ^{d)}
3.6-Dimethyl-hydroxy-hydrochinon	9.40	10.04	5.94	0.36	500 ^{c)}	360 ^{c)}	-42 ^{d)}
2.4.5.2'.4'-Pentahydroxy-6.6'- dimethyl-biphenyl (3, R = CH ₃ , R' = H)	—	9.90 ^{b)}	5.80	1.13	520 ^{c)}	380 ^{c)}	-10 ^{d)}
Resorcin (1, R = R' = H)	9.36 (9.44 ³²⁾)	10.30	6.20	8.44	—	800	535
Orcin (1, R = CH ₃ , R' = H)	9.50 (9.38 ³³⁾)	10.42 (10.50 ³³⁾)	6.32	7.88	—	750 ^{c)}	480
2.5-Dimethyl-resorcin (1, R = R' = CH ₃)	9.92	10.80	6.70	7.23	—	700 ^{c)}	415
4.5-Dimethyl-resorcin	9.75	10.70	6.60	7.04	—	700 ^{c)}	420
4.6-Dimethyl-resorcin	9.87	10.80	6.70	6.81	—	700 ^{c)}	415
2.4.2'.4'-Tetrahydroxy-6.6'- dimethyl-biphenyl (6, R = CH ₃)	9.34 ³³⁾	10.20 ³³⁾	6.10	6.58	—	720 ^{c)}	460
5-tert.-Butyl-resorcin (1, R = C(CH ₃) ₃ , R' = H)	9.47	10.40	—	—	—	—	—
4.6-Di-tert.-butyl-resorcin (7, R = C(CH ₃) ₃ , R' = H)	—	11.2	—	—	—	—	—

a) $\text{p}K_2$ für alle Hydrochinone (Erläuterungen s. Tab. 2), $\text{p}K_1$ für Hydroxy-hydrochinone, Brenzcatechin und Resorcine, $\text{pH}_V = \text{pH}$, bei dem die Anionkonzentration 10^{-6} Mol/l beträgt.

b) Aus dem Vergleich mit 6-Methyl-hydroxy-hydrochinon abgeschätzt.

c) Abgeschätzt, Einfluß einer Methylgruppe -50 mV, einer Phenylgruppe -20 mV^{8,34)}.

d) pH-Abhängigkeit nach l. c.³⁴⁾.

E_0 bezogen auf die Wasserstoffelektrode, $E_{\text{rel.}}$ bezogen auf die gesätt. Kalomelektrode.

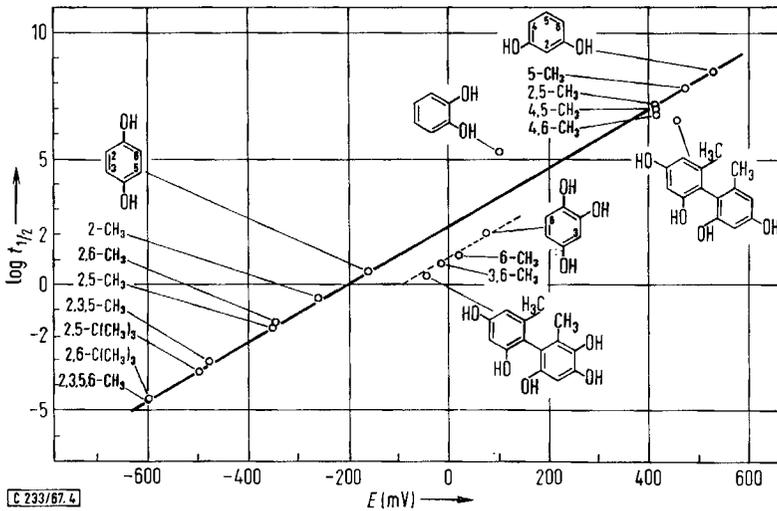
Da die Oxydation von Resorcinen nicht reversibel ist, können für diese Verbindungen keine thermodynamischen Redoxpotentiale bestimmt werden. Zum Vergleich werden hier die polarographisch ermittelten relativen Oxydationspotentiale herangezogen und nach ihrer pH-Abhängigkeit auf den betreffenden pH-Wert umgerechnet¹³⁾. Für

32) H. Euler und I. Bolin, Z. physik. Chem. 66, 71 (1906).

33) H. Musso und H. G. Matthies, Chem. Ber. 94, 356 (1961).

34) W. M. Clark, Oxidation-Reduction-Potentials of Organic Systems, The Williams & Wilkins Comp., Baltimore 1960.

Verbindungen, deren relative Potentiale aus der Literatur nicht bekannt waren, wurden diese mit -50 mV für eine Methylgruppe und -20 mV für einen Phenylrest aus dem Potential der unsubstituierten Verbindung geschätzt (Tab. 3).



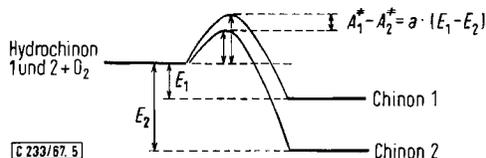
Abbild. 4. Zusammenhang zwischen Autoxydationsgeschwindigkeit und Redoxpotential bei Hydrochinon-, Brenzcatechin- und Resorcinderivaten

Aus Abbild. 4 erkennt man, daß Brenzcatechin und die Hydroxyhydrochinone deutlich von der Geraden abweichen, die Hydrochinone und Resorcine verbindet. Die Korrelation der verschiedenen Phenole ist in groben Zügen jedoch überraschend, wenn man bedenkt, wie ungenau die Potentiale bekannt sind und daß die Halbwertszeiten für diesen Vergleich über einen sehr weiten pH-Bereich extrapoliert werden müssen. Um gut meßbare Autoxydationsgeschwindigkeiten zu erhalten, war es notwendig, die Resorcine bei viel höheren und die Hydrochinone bei viel tieferen pH-Werten zu untersuchen.

Das in Abbild. 4 zusammengefaßte Ergebnis scheint anzudeuten, daß auch bei Resorcinderivaten vom Orcintyp die Geschwindigkeit der Reaktion durch den Übertritt eines Elektrons vom Anion zum Sauerstoff bedingt wird. Eine zwingende Aussage ist bei den Resorcinderivaten jedoch nicht möglich. Erstens weichen die Resorcinderivate mit besetzter *p*-Stellung im Autoxydationsverhalten von denen mit freier *p*-Stellung ab, und zweitens kennt man den Einfluß des bei der Autoxydation des Orcins gebildeten und in der Hauptphase der Reaktion verbrauchten Wasserstoffperoxids noch nicht.

Zuletzt sei darauf hingewiesen, daß zwei Hydrochinone, die sich in der Autoxydationsgeschwindigkeit um eine Zehnerpotenz (1.4 kcal in der Aktivierungsenergie) unterscheiden, nach der Steigung der Geraden in Abbild. 4 eine Potentialdifferenz von 85 mV besitzen. Dieser Potentialdifferenz entspricht im Redoxgleichgewicht beider Chinone bei Raumtemperatur eine Energiedifferenz von 4.0 kcal; d. h. die Chinone liegen im Konzentrationsverhältnis 1:725 vor. Bei ähnlichen Energieprofilen einer

Reaktion von zwei nahe verwandten Derivaten ist auch zu erwarten, daß im Übergangszustand nicht die volle Energiedifferenz der Endprodukte wirksam wird (Abbild. 5).

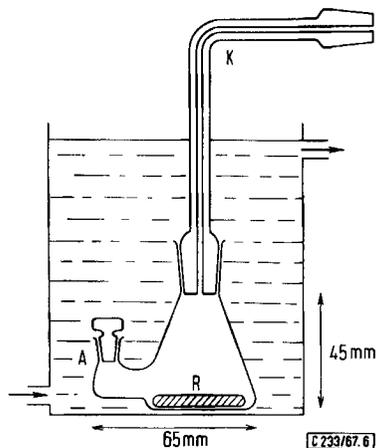


Abbild. 5. Energieprofile bei der Autoxydation von zwei Hydrochinonen

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* danken wir für die Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Zur Messung der Autoxydationsgeschwindigkeit wurden ca. 0.2 mMol Substanz in den seitlichen Ansatz A und 4.0 ccm Pufferlösung in das Reaktionsgefäß (Abbild. 6) eingefüllt. Nun verband man das Gefäß über den Kapillarschenkel K (1 mm Innendurchmesser) mit der thermostatisierten 5-ccm-Gasbürette, füllte die Apparatur mit dem gewünschten Sauerstoff-Stickstoffgemisch und brachte das Gefäß im Thermostaten ($20.0 \pm 0.1^\circ$) bei langsamer Geschwindigkeit des mit Teflon überzogenen Magnetrührers R in das Temperaturgleichgewicht. Die Messung begann durch so schnelles Rühren, daß die Pufferlösung in den seitlichen Ansatz spritzte und die Substanz löste. Oberhalb 200 Umdrehungen/Min. war die Autoxydationsgeschwindigkeit ($t_{1/2} > 15$ Min.) von der Rührgeschwindigkeit unabhängig.



Abbild. 6. Autoxydationsgefäß, Erläuterungen siehe Text

Während des Versuches wurden Außendruck und Temperatur verfolgt und die abgelesenen Volumendifferenzen danach korrigiert. Das Gesamtvolumen der Apparatur ohne Bürette betrug ca. 38 ccm, der Fehler der Ablesung ± 0.01 ccm.

Der pH-Wert der Lösung wurde vor und nach der Autoxydation mit einer Glaselektrode und dem Radiometer Kopenhagen kontrolliert und das Mittel gewertet. Die Halbwertszeiten $t_{1/2}$ in den Tabellen wurden aus den Geraden ($1 + \log(V - V_t)$) gegen die Zeit in Min. aufgetragen) bei Aufnahme der halben insgesamt aufgenommenen O_2 -Menge (V) abgelesen.

Die Substanzen wurden nach bekannten Methoden hergestellt, gereinigt und vor der Messung mehrmals i. Hochvak. sublimiert. Die Pufferlösungen (meistens 0.2 *m*) bereitete man wie üblich aus analysenreinen Salzen.

Im folgenden werden nur einige charakteristische Meßreihen wiedergegeben, die auch die Reproduzierbarkeit erkennen lassen.

Hydrochinone					
Hydrochinon	Einwaage (mg)	pH	pO ₂ (Torr)	<i>t</i> _{1/2} (Min.)	log <i>t</i> _{1/2}
in Wasser 0.2 <i>m</i> Phosphat- puffer	6.1	8.11	735.7	32.4	
	5.7	8.11	735.7	32.2	
	5.6	8.11	736.8	31.8	1.518
	5.4	8.11	741.1	34.1	
	5.4	8.11	742.6	33.1	
	5.3	8.11	746.6	32.5	
	5.2	8.11	746.3	32.8	
	5.4	7.52	749.8	450.	2.638
	5.9	7.52	758.9	435.	
	6.3	7.13	731.9	2990.	3.476
Hydrochinon					
in 50proz. Methanol	5.2	9.15	760.3	37.0	1.565
	5.0	9.11	746.8	47.0	1.665
	5.8	9.07	750.4	53.0	1.732
	4.9	8.98	754.4	86.0	
	4.9	8.98	750.6	87.5	1.932
	5.6	8.98	750.2	83.2	
	5.4	8.98	743.4	112.5	2.054
2.6-Dimethyl- hydrochinon					
in 50proz. Methanol	6.8	8.71	743.1	21.4	1.331
	6.4	8.68	746.1	22.3	1.358
	7.2	8.61	744.8	34.9	
	6.6	8.61	744.9	34.8	1.540
	6.6	8.61	744.9	34.8	
	6.8	8.53	747.5	55.1	1.740
	8.1	8.49	739.8	60.0	
	6.3	8.49	739.8	60.8	1.785
	6.6	8.49	743.0	61.2	
2.5-Di-tert.-butyl- hydrochinon					
in Glykol-mono- methyläther	10.4	7.99	742.3	1120.	3.049
	10.5	8.19	739.3	474.	2.674
	10.7	8.62	740.2	78.5	1.894
	10.2	8.62	742.0	81.9	1.913

Brenzcatechin, 50proz. Methanol, 0,2*m* Phosphatpuffer

Einwaage	pH	pO ₂ (Torr)	<i>t</i> _{1/2} (Min.)	log <i>t</i> _{1/2}
6.03	8.24	697.8	1560	3.19
5.49	8.85	689.0	408	2.61
5.57	8.85	688.4	393	2.59
5.94	9.03	694.7	210	2.32
4.90	9.09	699.7	300	2.48
5.74	9.18	697.8	181.5	2.26
5.60	9.18	685.8	162	2.21
6.00	9.40	700.4	100	2.00
7.70	9.40	700.9	98	1.99
5.20	9.40	686.1	97	1.99
6.28	9.40	697.6	127	2.10
4.50	9.80	704.2	49	1.69
6.40	9.80	690.4	58	1.76
5.90	9.80	685.7	61	1.78
5.40	9.90	683.8	44	1.64
6.20	9.90	138.2	219	2.34
5.30	10.12	689.8	27.5	1.43
5.50	10.12	139.6	126	2.10
6.23	10.12	139.8	129	2.11
5.20	10.45	689.8	11.5	1.06
5.00	10.45	139.7	53	1.72
5.39	11.66	690.4	1.1	0.04
5.90		689.8	1.9	0.28

Hydroxy-hydrochinon, 50proz. Methanol, 0,2*m* Citratpuffer, *) 0,2*m* Acetatpuffer

6.30	5.52	697.3	189.5	2.28 *)
6.10	5.60	697.1	167	2.22
7.20	5.66	697.2	124	2.09 *)
7.70	5.72	694.5	128	2.11
6.90	5.82	694.3	98	1.99
5.50	5.85	699.6	78.3	1.89 *)
6.40	5.94	697.2	77.7	1.89
6.70	6.07	697.1	53.9	1.73 *)
5.90	6.08	697.6	45.7	1.66
5.22	6.20	698.2	37.5	1.57
6.50	6.20	337.0	80	1.90
6.50	6.20	139.7	189	2.28
5.70	6.20	690.2	41.2	1.61
5.89	6.32	697.9	30	1.48
6.60	6.42	697.3	24.8	1.40 *)
7.07	6.42	699.6	24.6	1.39

2.4.5.2'.4'-Pentahydroxy-6.6'-dimethyl-biphenyl (3, R = CH₃, R' = H)
in 50proz. Methanol, 0.2*m* Citratpuffer

Einwaage	pH	pO ₂ (Torr)	t _{1/2} (Min.)	log t _{1/2}
10.1	4.83	690.2	130.0	2.11
13.4	5.07	692.1	73.3	1.87
13.0	5.30	692.8	42.0	1.62
13.7	5.40	690.9	32.4	1.51
12.3	5.40	138.5	147.0	2.17

Orcin (1, R = CH₃, R' = H) in 50proz. Methanol, Phosphatpuffer.
Die aufgeführten Werte sind Mittelwerte aus mehreren Messungen, maximaler Fehler ± 10%.
Einwaagen 5.5–6.3 mg. In = Induktionsperiode, μ = Ionenstärke

pH	μ	log pO ₂	log t _{1/2}	log t _{1/2} μ = 0	In (Min.)
10.20	0.65	2.86	3.95	4.00	1200
10.74	0.68	2.86	3.48	3.53	160
11.40	0.72	2.86	3.04	3.10	120
11.66	0.75	2.86	2.91	2.97	50
11.90	0.83	2.86	2.89	2.96	54
12.09	0.91	2.86	2.87	2.94	35
12.12	0.92	2.86	2.87	2.94	40
12.25	1.0	2.86	2.92	3.00	60
12.33	1.02	2.86	2.92	3.00	55
12.85	1.12	2.86	3.17	3.26	150
13.27	1.17	2.86	3.19	3.28	170
11.66	0.75	2.15	3.61	3.67	250
11.66	0.75	2.58	3.14	3.20	180
11.66	0.75	2.73	2.99	3.05	60

2.4.2'.4'-Tetrahydroxy-6.6'-dimethyl-biphenyl (6, R = CH₃)
in 50proz. Methanol, 0.2*m* Boratpuffer, *) 0.2*m* Phosphatpuffer

Einwaage (mg)	pH	log pO ₂	t _{1/2} (Min.)	log t _{1/2}	log t _{1/2} μ = 0, log pO ₂ = 2.86
12.20	9.85	2.85	492	2.69	2.68 *)
12.17	10.09	2.84	500	2.70	2.68 *)
12.25	10.09	2.85	370	2.57	2.56 *)
11.32	10.42	2.85	161	2.21	2.20 *)
10.69	10.68	2.84	116	2.06	2.05
11.02	10.85	2.84	67	1.83	1.81
12.91	11.27	2.15	45.8	1.66	1.18
11.68	11.28	2.14	88	1.94	1.23
11.44	11.30	2.84	22	1.34	1.33
11.79	11.57	2.86	13	1.11	1.13
12.91	11.57	2.15	45.8	1.66	0.97
11.53	11.61	2.84	14.4	1.16	1.16
12.36	11.94	2.15	27.8	1.44	0.75
11.19	12.20	2.15	24.8	1.39	0.70
11.88	12.29	2.15	19.6	1.29	0.58 *)
12.34	12.43	2.15	19	1.28	0.59
11.46	12.75	2.15	17	1.23	0.52
12.15	12.92	2.15	26.8	1.43	0.74
11.49	13.21	2.15	18.9	1.28	0.57
11.48	13.21	2.15	19.6	1.29	0.58
11.31	13.45	2.15	22.6	1.35	0.66
11.92	2 <i>n</i> KOH	2.14	73	1.86	1.18

4.6-Di-tert.-butyl-resorcin (7, R = C(CH₃)₃, R' = H)
in 50proz. Methanol, 0.2*m* Phosphatpuffer, *) 0.2*m* Boratpuffer

Einwaage (mg)	pH	log pO ₂	t _{1/2} (Min.)	log t _{1/2}	log t _{1/2} μ = 0
10.34	8.80	2.85	407	2.61	2.61
10.96	9.94	2.85	102	2.01	2.01
9.38	10.35	2.85	63.8	1.80	1.80 *)
10.82	10.35	2.15	162	2.21	1.86 *)
11.49	10.35	2.85	72	1.86	1.86 *)
10.13	10.90	2.85	32.6	1.51	1.51
9.73	10.90	2.15	63	1.80	1.45
11.43	10.90	2.15	58.7	1.77	1.42
10.32	11.47	2.15	38	1.58	1.23
9.89	11.47	2.15	42	1.62	1.27
10.71	11.47	2.15	43.5	1.64	1.29
10.05	11.47	2.15	43	1.63	1.28
10.55	11.47	2.85	17.8	1.25	1.25
8.90	12.00	2.15	18.4	1.26	0.91
11.21	12.40	2.15	10.7	1.03	0.68
10.89	12.87	2.15	6.9	0.82	0.47
10.82	13.45	2.82	2	0.30	0.30
10.04	13.45	2.15	4.7	0.67	0.32
10.51	2 <i>n</i> KOH	2.15	4.7	0.67	0.32
9.30	7.15 <i>n</i> KOH	2.15	12.5	1.10	0.75

[233/67]