

Über die Wirkungsart von Polymerisationsinhibitoren¹

Von G. V. Schulz

(Experimentell bearbeitet von Marlies Straßberger und
Evamaria Glindemann)

Aus dem Institut für physikalische Chemie
der Universität Mainz

ZUSAMMENFASSUNG:

Eine größere Anzahl von Stoffen wird auf ihre polymerisationshemmende Wirkung hin untersucht, indem ihr Einfluß auf die Geschwindigkeit der Polymerisation und den Polymerisationsgrad des entstehenden Produktes bestimmt wird. Die Messungen erlauben es, die Inhibitoren in 4 Klassen einzuteilen, je nachdem welchen Teilvorgang der Polymerisation sie beeinflussen. Gemeinsam mit Professor G. Wittig wird die Frage untersucht, ob Antioxydantien immer als Polymerisationsinhibitoren wirken. Es zeigt sich, daß alle untersuchten Polymerisationsinhibitoren auch die Autoxydation hemmen, daß aber viele Antioxydantien auf die Polymerisation keinen Einfluß haben.

I. Einteilung der Polymerisationsinhibitoren.

Als Inhibitor bezeichnet man bekanntlich einen Stoff, welcher bereits in geringer Menge die Geschwindigkeit einer Reaktion merklich herabsetzt. Die Polymerisationsvorgänge haben als Kettenreaktionen zwei empfindliche Stellen, die der Einwirkung reaktionsfähiger Stoffe in besonderem Maße zugänglich sind, den Kettenstart und den Kettenabbruch. Das Kettenwachstum, welches über radikalartige Zwischenstufen verläuft^{2,3,4}, ist wahrscheinlich chemischen Einwirkungen gegenüber sehr unempfindlich.

Man kann somit vom reaktionskinetischen Standpunkt aus die Inhibitoren danach unterscheiden, in welchen Teilvorgang sie eingreifen. Legt man die allgemeine Gleichung einer Kettenreaktion

$$v_{Br} = \nu v_A$$

(v_{Br} = Bruttoreaktionsgeschwindigkeit; v_A = Geschwindigkeit des Kettenstarts; ν = Kettenlänge) zugrunde, so kann der Inhibitor entweder die Kettenlänge herabsetzen, indem er den Kettenabbruch beschleunigt, oder

¹ 18. Mitt. über die Kinetik der Kettenpolymerisationen; 17. Mitteilung: G. V. Schulz und G. Harborth, (voranstehend).

² H. Staudinger und W. Frost, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 2351 (1935).

³ G. V. Schulz, A. Dinglinger und E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **43**, 385 (1939).

⁴ G. V. Schulz, Z. f. Elektrochem. **47**, 265 (1941).

Wirkungsart von Polymerisationsinhibitoren

den Kettenstart hemmen, wodurch der Umsatz verringert wird, jedoch die Kettenlänge ν unbeeinflusst bleibt oder sogar erhöht wird. In beiden Fällen tritt eine Verlangsamung der Bruttogeschwindigkeit ein.

In einer vorangegangenen Arbeit⁵ wurde auf Grund dieser Überlegung folgende Klassifizierung der Inhibitoren vorgeschlagen:

I. Abbruchinhibitoren. Sie erhöhen allein die Geschwindigkeit des Kettenabbruchs; sie setzen also die Kettenlänge herab, ohne die Geschwindigkeit des Kettenstarts zu beeinflussen.

II. Startinhibitoren. Sie verhindern allein die Geschwindigkeit des Primäraktes, greifen aber nicht direkt in den Kettenabbruch ein.

III. Startabbruchinhibitoren. Sie vereinen die beiden genannten Wirkungen.

IV. Kompensationsinhibitoren. Sie erhöhen zwar die Geschwindigkeit des Primäraktes, setzen aber gleichzeitig die Kettenlänge so stark herab, daß insgesamt das Produkt νv_A und somit nach (1) die Bruttogeschwindigkeit herabgesetzt wird. Die Beschleunigung des Kettenstartes kann entweder direkt oder indirekt geschehen, indem der Inhibitor mit den wachsenden Ketten eine „Übertragungsreaktion“ eingeht⁶.

Unter der Voraussetzung, daß die Polymerisationsvorgänge Kettenreaktionen der oben gekennzeichneten Art sind, erfaßt diese Einteilung sämtliche Möglichkeiten. Experimentell kann man die Klassenzugehörigkeit eines Inhibitors bestimmen, indem man außer der Polymerisationsgeschwindigkeit auch den Polymerisationsgrad des entstehenden Produkts unter dem Einfluß des Inhibitors bestimmt. Die hieraus gezogenen Schlußfolgerungen sind besonders bei der Polymerisation des Styrols auch quantitativ gut fundiert, da bei diesem die Kettenlänge annähernd gleich dem mittleren Polymerisationsgrad (\bar{P}) ist⁴. Bei der Polymerisation anderer Monomere ist dies nicht immer erfüllt⁶; man kann daher aus der Untersuchung von ν_{Br} und \bar{P} zunächst nur qualitative Schlüsse ziehen; jedoch können auch diese bereits wesentliche Aufklärung über die Wirkungsweise eines Inhibitors geben.

Schwache Inhibitoren werden in der Technik vielfach als Regler benutzt, so daß die von uns vorgeschlagene Systematik der Inhibitoren ohne weiteres auf Regler übertragbar ist.

Um einen Überblick über die verschiedenen möglichen Inhibitorwirkungen zu erhalten und auch dem chemischen Mechanismus dieser Reaktionen

⁵ G. V. Schulz, Chem. Ber. **80** (1947) im Druck.

⁶ z. B. beim Vinylacetat [Medwedew und Kamenskaja, Acta physikochim. USSR. **13**, 565 (1940)] und Methacrylsäureester [G. V. Schulz und G. F. Blaschke, Z. physik. Chem. (B) **51**, 75 (1942)].

näherzukommen, haben wir in den Jahren 1943 bis 1945 im Institut für physikalische Chemie der Universität Rostock eine größere Anzahl organischer und anorganischer Stoffe auf ihre inhibierende Wirkung hin untersucht. Im folgenden teilen wir das Ergebnis dieser Untersuchung mit.

II. Quantitative Charakterisierung von Inhibitoren

Wir benutzen folgende Bezeichnungen:

- v_{Br} Bruttogeschwindigkeit (% Umsatz pro Minute)
 $v_{Br(o)}$ Bruttogeschwindigkeit ohne Zusatz von Inhibitor
 P mittlerer Polymerisationsgrad
 P_o dasselbe ohne Zusatz von Inhibitor
 v_A Geschwindigkeit des Kettenstarts
 $v_{A(o)}$ dasselbe ohne Zusatz von Inhibitor.

a) Unterscheidung der Inhibitor Klassen

Beim Styrol gilt näherungsweise

$$v_A = v_{Br}/P \quad (2)$$

$$v_{A(o)} = v_{Br(o)}/P_o \quad (3)$$

Wir definieren

$$q_v \equiv v_{Br}/v_{Br(o)} \quad (4)$$

und

$$q_p \equiv \bar{P}/\bar{P}_o \quad (5)$$

Diese Quotienten sind ein unmittelbares Maß für den Einfluß eines Inhibitors. Da ein Inhibitor die Bruttogeschwindigkeit herabsetzt, gilt für ihn

$$v_{Br} < v_{Br(o)} \quad \text{bzw.} \quad q_v > 1$$

Über q_p ist von vorn herein nichts auszusagen.

Auf Grund der oben gegebenen Einteilung lassen sich die 4 Inhibitor-(Regler-)Klassen durch folgende Beziehungen unterscheiden:

I. Abbruchinhibitoren. Diese verursachen eine zusätzliche Abbruchreaktion. Da sie sonst keine Wirkung auf den Polymerisationsprozeß haben, setzen sie die Bruttogeschwindigkeit im gleichen Verhältnis wie den Polymerisationsgrad herab. Hieraus ergeben sich folgende Beziehungen:

$$q_v > 1 \quad (I,1)$$

$$q_p > 1 \quad (I,2)$$

$$q_v = q_p \quad (I,3)$$

Ferner ist für diese Inhibitor Klasse $v_A = v_{A(o)}$ und daher

$$\frac{v_{Br(o)}}{\bar{P}_o} = \frac{v_{Br}}{\bar{P}} \quad (I,4)$$

Wirkungsart von Polymerisationsinhibitoren

II. Startinhibitoren. Diese vermindern die Startgeschwindigkeit durch Abfangen eines Teiles des im Primärakt entstehenden aktiven Produktes. Dagegen brechen sie keine bereits im Wachstum befindlichen Ketten ab. Für sie gilt daher

$$q_v > 1 \quad (\text{II},1)$$

$$q_p \leq 1 \quad (\text{II},2)$$

$$q_v > q_p \quad (\text{II},3)$$

$$\frac{v_{Br}}{\bar{P}} < \frac{v_{Br(o)}}{\bar{P}_o} \quad (\text{II},4)$$

III. Startabbruchinhibitoren. Sie kombinieren die Wirkung von Klasse I und II; daher gilt für sie

$$q_v > 1 \quad (\text{III},1)$$

$$q_p > 1 \quad (\text{III},2)$$

$$q_v > q_p \quad (\text{III},3)$$

$$\frac{v_{Br}}{\bar{P}} < \frac{v_{Br(o)}}{\bar{P}_o} \quad (\text{III},4)$$

IV. Kompensationsinhibitoren. Sie beschleunigen den Primärakt, setzen aber gleichzeitig den Polymerisationsgrad so stark herab, daß im ganzen eine Verringerung der Bruttogeschwindigkeit herauskommt. Für sie gilt demnach

$$q_v > 1 \quad (\text{IV},1)$$

$$q_p > 1 \quad (\text{IV},2)$$

$$q_v < q_p \quad (\text{IV},3)$$

$$\frac{v_{Br}}{\bar{P}} > \frac{v_{Br(o)}}{\bar{P}_o} \quad (\text{IV},4)$$

Wie man sieht, lassen sich die 4 Inhibitor-(bzw. Regler-)Klassen durch Messung der Bruttogeschwindigkeit und des Polymerisationsgrades eindeutig unterscheiden.

b) Die Halbierungskonzentration $c_{1/2}$

Man kann einen Inhibitor unabhängig von jeder Theorie dadurch charakterisieren, daß man angibt, bei welcher Konzentration er die Reaktionsgeschwindigkeit um einen bestimmten Bruchteil herabsetzt. Ist dieser Bruchteil $1/2$, so bezeichnen wir diese Konzentration als Halbierungskonzentration. Wir können 3 verschiedene Arten von Halbierungskonzentrationen unterscheiden, je nachdem welche Geschwindigkeitsgröße vom Inhibitor halbiert wird. Dieses kann die Bruttogeschwindigkeit, der Primärakt oder der Kettenabbruch sein. Daher ist die Wirkung eines Inhibitors durch 3 verschiedene Halbierungskonzentrationen charakterisiert. Aus dem gegen-

seitigen Verhältnis dieser 3 Größen, welches für einen bestimmten Inhibitor gefunden wird, kann man seine Klassenzugehörigkeit erkennen. Als Maß für die Wirkung auf den Kettenabbruch kann man die Wirkung auf den Polymerisationsgrad verwenden, was reaktionskinetisch nicht ganz korrekt, aber vom praktischen Standpunkt aus zweckmäßig ist.

In Tabelle 2 sind die Halbierungskonzentrationen der hier untersuchten Inhibitoren zusammengestellt. Bei einem Inhibitor der Klasse I sind die Halbierungskonzentrationen für die Bruttogeschwindigkeit und den Polymerisationsgrad übereinstimmend. Bei Klasse III ist die Halbierungskonzentration für die Bruttogeschwindigkeit kleiner als für den Polymerisationsgrad; für Klasse IV gilt das Umgekehrte.

c) Die Inhibierungskonstante k_1

Entsprechend der Theorie der Kettenreaktionen kann man den Inhibierungsvorgang in folgender Weise quantitativ erfassen⁷. Die durchschnittliche Kettenlänge ist durch die Wahrscheinlichkeit β dafür bedingt, daß eine wachsende Kette beim nächsten Reaktionsschritt abgebrochen wird. Für den Fall, daß man den mittleren Polymerisationsgrad gleich der mittleren Kettenlänge setzen kann, gilt demnach

$$\bar{P} = 1/\beta. \quad (6)$$

Bezeichnen wir die „thermische“ Abbruchwahrscheinlichkeit mit β_0 , die durch den Inhibitor verursachte zusätzliche Abbruchwahrscheinlichkeit mit β_i , so gilt $\beta = \beta_0 + \beta_i$ und damit

$$\bar{P} = \frac{1}{\beta_0 + \beta_i} \quad (7)$$

Es ist anzunehmen, daß β_i der InhibitorKonzentration proportional ist. Dann gilt $\beta_i = ac_i$ und somit

$$\bar{P} = \frac{1}{\beta_0 + ac_i}$$

Da für $c_i = 0$, $\bar{P} = \bar{P}_0 = 1/\beta_0$ ist, erhalten wir schließlich

$$\bar{P} = \frac{P_0}{1 + k_1 c_i} \quad (8)$$

wobei $k_1 = a/\beta_0$ als Inhibierungskonstante bezeichnet sei. Unter Berücksichtigung von (8), (4) und (5) ist dann

$$k_1 = \frac{q_p - 1}{c_i} = \frac{q_v - 1}{c_i} \quad (9)$$

⁷ Vgl. Semenov, *Chem. Kinetics and Chain Reactions* (Oxford 1935); W. Jost, *Verbrennungs- und Explosionsvorgänge in Gasen* (Springer, Berlin 1937). K. K. Jøu und H. N. Alyea, *J. amer. chem. Soc.* **53**, 2527 (1931).

Wirkungsart von Polymerisationsinhibitoren

Die soeben abgeleiteten Gleichungen gelten jedoch nur unter der Voraussetzung, daß der Inhibitor allein auf den Kettenabbruch einwirkt. Beeinflußt er außerdem noch den Primärakt (hindernd oder beschleunigend), so ist auch diese Einwirkung mit in Rechnung zu stellen. Empirisch findet man, daß der Ausdruck

$$k_1 = \frac{\sqrt{q_p q_v} - 1}{c_i} \quad (10)$$

für alle Klassen von Inhibitoren unabhängig von der Konzentration gilt (vgl. Tab. 1).

Reaktionskinetisch läßt sich das in folgender Weise begründen. Variiert man unter sonst gleichen Bedingungen (Temperatur, Konzentration usw.) die Geschwindigkeit des Primäraktes, so zeigt sich in der Regel^{1, 8, 9}, daß der Polymerisationsgrad hierdurch gemäß der Beziehung

$$\bar{P}'_0 = A / \sqrt{v_A} \quad (11)$$

beeinflußt wird, wobei A eine empirische Konstante ist. Erhöhung von v_A führt also zu einer Erniedrigung von \bar{P} und umgekehrt. Allgemein muß Gleichung (11) gelten, wenn die wachsenden Ketten sich gegenseitig (durch Kombination oder Disproportionierung⁹) abbrechen. In (8) ist dann \bar{P}'_0 an Stelle von \bar{P}_0 einzusetzen, so daß man

$$\bar{P} = \frac{\bar{P}'_0}{1 + k_1 c_i} = \frac{A}{\sqrt{v_A} (1 + k_1 c_i)}$$

erhält. Nach Berücksichtigung von (1) ergibt sich daraus, wenn man den Polymerisationsgrad gleich der Kettenlänge setzt,

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{\bar{P}}{v_{Br}}} \frac{A}{1 + k_1 c_i}$$

bzw.

$$\bar{P} = \frac{A^2}{v_{Br} (1 + k_1 c_i)^2}$$

Da für $c_i = 0$ der Klammerausdruck gleich 1 wird, ist

$$A^2 = \bar{P}_0 \cdot v_{Br(0)}$$

und man bekommt

$$\frac{\bar{P}}{\bar{P}_0} = \frac{v_{Br(0)}}{v_{Br} (1 + k_1 c_i)^2}$$

woraus sich nach Einsetzen von (4) und (5) schließlich Gleichung (10) ergibt. Für $q_p = q_v$ geht (10) in (9) über.

⁸ G. V. Schulz und E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **36**, 184 (1937); **39**, 246 (1938); F. Patat, Z. f. Elektrochem. **47**, (1941).

⁹ F. O. Rice und K. K. Rice, The Aliphatic Free Radicals 1935.

Tabelle 1. Berechnung der Inhibierkonstante für eine Anzahl verschiedenartiger Inhibitoren

Inhibitor *	$c_1 \cdot 10^3$ Mol/Lit.	$v_{Br} \cdot 10^2$ % pro min.	q_v	\bar{P}	q_p	k_i nach (10)	$v_A \cdot 10^5$ nach (2)
ohne Zusatz	—	3,85	—	2330	—	—	1,64
Tetraphenyltetratetraen (3)	2,4	2,02	1,91	1850	1,26	230	1,1
	4,9	1,32	2,82	1355	1,72	245	0,97
	9,7	0,87	4,43	1090	2,13	215	0,80
Tetraphenyldekapentaen (4)	2,3	1,57	2,45	1310	1,78	475	1,05
	4,6	1,05	3,66	1075	2,17	398	0,84
	9,2	0,62	6,2	685	3,41	392	0,9
Dibiphenyläthylen (5)	15	2,73	1,41	1230	1,87	42	2,23
	30	2,34	1,65	910	2,52	35	2,56
Phenylnitroäthylen (8)	6,7	1,77	2,18	533	4,21	300	3,2
	13,4	1,22	3,15	345	6,75	270	3,5
	28,8	0,70	5,50	215	10,9	250	3,3
Hydrazobenzol (32)	5,5	1,41	2,72	835	2,79	318	1,69
	10,9	0,64	6,00	594	3,92	352	1,08
	27,2	0,28	13,7	368	6,35	307	0,76
Azoxybenzol (34)	5,05	3,36	1,15	2188	1,07	22	1,77
	10,1	2,91	1,32	1996	1,17	24	1,62
Nitrobenzol (36)	50	1,56	2,47	1445	1,62	20	1,08
	103	0,95	4,05	1115	2,03	19	0,85
Dinitrobenzol (37)	12	0,97	3,98	963	2,42	175	1,01
	30	0,35	11,0	505	4,62	205	0,69
Dinitronaphtalin 1,8 (39)	4,6	1,43	2,7	1345	1,78	255	1,06
	9,6	0,84	5,3	1050	2,23	265	0,80
	23	0,40	11,1	745	3,11	213	0,54
Dinitronaphtalin 1,5 (40)	2,3	1,41	2,73	1310	1,78	520	1,08
	4,6	0,82	5,35	1000	2,23	530	0,82
	9,2	0,52	8,40	750	3,11	450	0,69
Tetranitromethan (41)	2,5	1,22	3,15	553	4,38	1090	2,2
	5,0	0,81	4,75	405	5,75	850	2,0
	10,0	0,39	9,9	248	9,45	870	1,6
p-Nitranilin (42)	3,6	3,20	1,20	1975	1,18	53	1,63
	7,2	2,95	1,31	1710	1,37	48	1,72
	14,5	2,15	1,79	1440	1,62	48	1,50
2,4-Dinitroanilin (44)	2,7	1,24	3,1	900	2,6	680	1,38
	8,2	0,58	6,6	520	4,5	530	1,11
	16,4	0,36	10,6	365	6,4	680	0,53

* Die eingeklammerte Zahl bezieht sich auf die Nummer in Tabelle 2.

In Tabelle 1 sind eine Reihe von Versuchen zusammengestellt, in welchen die Wirkungsweise verschiedener Inhibitoren in Abhängigkeit von der Konzentration untersucht wurde. Man sieht, daß die nach (10) berechnete Inhibierkonstante innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Konzentration und der Klassenzugehörigkeit des Inhibitors ist.

III. Klassifizierung einer Reihe wirksamer Stoffe

Im folgenden geben wir das Ergebnis einer Untersuchung wieder, in welcher eine Reihe sehr verschiedenartiger Stoffe auf ihre inhibierende Wirkung hin geprüft wurde. Die Bruttogeschwindigkeit wurde nach 2 Methoden bestimmt, durch dilatometrische Messung¹⁰ und nach der Fällungsmethode. Der Polymerisationsgrad wurde viskosimetrisch bestimmt, nachdem wir uns vorher durch vergleichende viskosimetrische und osmotrische Messungen über den Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad und Viskositätszahl orientiert hatten⁸.

In Tabelle 2 sind auch Stoffe aufgenommen, die sich nicht als Inhibitoren erwiesen. Von Interesse waren besonders die kondensierten Aromaten, da diese nach Untersuchungen von Wittig und Pieper¹¹ die Autoxydation stark inhibieren. Auf Grund der Vorstellungen, die Moureu und Dufraise¹² über die Parallelität von Autoxydation und Polymerisationsinhibierung entwickelt haben, war zu erwarten, daß diese Körperklasse auch die Polymerisation des Styrols, inhibieren würde. Wie sich zeigte, ist das nicht der Fall.

Tabelle 2. Inhibierende Wirkung einiger Stoffe*

Nr.	Substanz	k_1	Wirkung auf Primärakt	$v_{1/2} \cdot 10^3$			Regler-Klasse
				v_{Br}	\bar{P}	v_A	
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Derivate (vgl. Nr. 17)							
1	Tetraphenyltetradien	unwirksam	—	—	—	—	—
2	Tetraphenylhexatrien	42	behindernd	15	56	ca. 25	III
3	Tetraphenylloktatetraen	230	behindernd	2,5	3,8	10	III
4	Tetraphenyldekapentaen	420	behindernd	1,6	3,5	5	III
5	Dibiphenylenäthylen	42	beschleunigend	21	16	—	IV
6	Dipenten	beschleunigt etwas	—	—	—	—	—
7	Diphenylvinylbromid	10	beschleun. etwas	—	—	—	IV
8	Phenylnitroäthylen	300	beschleunigend	6,7	2,4	—	IV
Kondensierte Aromaten							
9	Pyren	unwirksam	—	—	—	—	—
10	Chrysen	unwirksam	—	—	—	—	—

Die Anzahl unserer Versuche reicht noch nicht dazu aus, um einen vollständigen Überblick über die Polymerisationsbehinderung zu erhalten. Im einzelnen zeigen sich aber schon einige aufschlußreiche Zusammenhänge, auf die kurz eingegangen sei:

¹⁰ Die Methode ist beschrieben bei G. V. Schulz und G. Harborth, *Angew. Chemie* **59** (1947) 90.

¹¹ Erscheint demnächst.

¹² Vgl. den zusammenfassenden Bericht von Ch. Dufraise, im *Handbuch der Katalyse* Bd. II (Springer, Wien 1940).

G. V. Schulz

Nr.	Substanz	k_1	Wirkung auf Primärakt	$c_{1/2} \cdot 10^3$			Regler- klasse
				v_{Br}	\bar{P}	v_A	
11	Tetracen		unwirksam				
12	Perylen		unwirksam				
13	Diphenylanthracen		unwirksam				
14	Rubicen	20	beschleunigt	—	—	—	IV
15	Rubren		beschleunigt etwas	—	—	—	—
Sauerstoffhaltige Verbindungen							
16	Butyraldehyd		beschleunigt etwas	—	—	—	—
17	Crotonaldehyd		unwirksam				
18	Phenol		beschleunigt etwas	—	—	—	—
19	Benzaldehyd	0,7	—	—	—	—	—
20	Benzoesäure		unwirksam				
21	Hydrochinon		unwirksam				
22	Chinon (p)	20000	beschleunigt	—	ca. 0,1	—	IV
23	Anthrachinon		unwirksam				
24	Phenanthrenchinon	340	behindert	2,2	4,5	ca. 7	III
Amine und Verwandtes							
25	Triäthylamin	1,2	unmerklich	—	—	—	—
26	Benzylamin	2,3	unmerklich	—	—	—	—
27	Anilin		unwirksam				
28	Dimethylanilin		unwirksam				
29	Pyridin	0,6	unmerklich	—	—	—	—
30	Acetamid		unwirksam				
31	Benzamid		unwirksam				
32	Hydrazobenzol	325	behindernd	3,2	3,5	23	III
33	Azobenzol		unwirksam				
34	Azoxybenzol	23	unmerklich	ca. 40	ca. 50	—	I
35	Benzophenoxim		unwirksam				
Nitroverbindungen und Verwandtes (vgl. Nr. 8)							
36	Nitrobenzol	19	behindernd	33	90,	103	III
37	Dinitrobenzol	190	behindernd	4	8,4	21	III
38	Trinitrobenzol	1510	behindernd	0,6	0,8	9	III
39	Dinitronaphtalin 1,8	245	behindernd	1,8	6,5	9,5	III
40	Dinitronaphtalin 1,5	500	behindernd	1,3	3,3	5,5	III
41	Tetranitromethan	850	etwas beschleun.	1,5	1,1	—	IV
42	p-Nitranilin	50	unmerklich	18	19	—	I
43	2,4-Dinitroanilin	74	behindernd	11	16	40	III
44	Nitrophenol (o-, m-, p-)	ca. 10 ⁴	—	—	—	—	—
45	Nitrosobenzol	ca. 10 ⁴	—	—	—	—	—
Elemente **							
46	Schwefel	ca. 10 ⁴	behindernd	—	—	—	III
47	Jod	2500	behindernd	—	—	—	III

* Ein großer Teil der untersuchten Substanzen wurde uns freundlicherweise von Herrn Prof. Wittig zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

** Die Konzentration wurde hier in Grammatom pro Liter gerechnet.

Wirkungsart von Polymerisationsinhibitoren

Eine einzelne Doppelbindung hat für sich allein keinen oder nur einen sehr geringfügigen Einfluß auf die Polymerisation (7,17). Konjugierte Doppelbindungen inhibieren in um so stärkerem Maße, je mehr sie sich im Molekül häufen. (1—4). Befinden sich in einer inhibierenden Substanz noch zusätzlich Doppelbindungen, so wirken diese vielfach beschleunigend auf den Primärakt, so daß die Wirkung der Klasse IV auftritt (5, 7, 8, 22). Hierbei ist vorläufig nicht zu unterscheiden, ob es sich um primären Start oder um eine Übertragungsreaktion handelt. Kondensierte Aromaten wirken nicht inhibierend [das Rubicen (14) enthält möglicherweise etwas Peroxyd].

Interessant ist die sehr starke Wirkung des Benzochinons (22) im Gegensatz zu der sehr schwachen bzw. nicht vorhandenen Wirkung der Chinone von kondensierten Ringsystemen. (23, 24).

Die Nitrogruppe scheint in jeder Kombination mit anderen Gruppen stark zu inhibieren (8, 36—45). Mehrere Nitrogruppen verstärken sich sehr erheblich in ihrer Wirkung (36—38). Interessant ist es, daß Gruppen, die für sich allein wenig wirksam sind, in ihrer Kombination mit Nitrogruppen starke Inhibitoren ergeben. Beispielsweise ist Nitrobenzol ein sehr schwacher, Phenol kein Inhibitor. Die Nitrophenole dagegen sind sämtlich äußerst starke Inhibitoren (22, 36, 45). Auch die Kombination einer Nitrogruppe mit einer Doppelbindung (8) bzw. einer Aminogruppe (42, 43) führt zu einer Verstärkung des Inhibierungseffektes.

Manche Befunde legen die Annahme nahe, daß Oxydations- bzw. Dehydrierungsvorgänge bei der Inhibierung eine Rolle spielen¹³. Doch tritt dieses im Rahmen des bisherigen Überblicks noch nicht sehr deutlich in Erscheinung. Das Chinon geht möglicherweise bei der Inhibierung in Hydrochinon über¹⁴. Über einige dahingehende Versuche wird an anderer Stelle berichtet¹⁵.

Um zu erkennen, wie weit die am Styrol gewonnenen Ergebnisse zu verallgemeinern sind, wurde eine größere Anzahl der Inhibitoren aus Tabelle 2 auf Methacrylsäuremethylester einwirken gelassen¹⁶. Qualitativ zeigte sich im wesentlichen Übereinstimmung. Einige Abweichungen sind dadurch zu erklären, daß der Methacrylsäureester nur nach Zusatz von Peroxyd polymerisiert. Beispielsweise wirkt Dimethylanilin zuerst beschleunigend dann hemmend auf die Polymerisation des Methacrylsäureesters, während es auf die Styrolpolymerisation keinen Einfluß hat. Das liegt daran, daß sich eine Reaktion zwischen dem Peroxyd und Dimethyl-

¹³ Vgl. den Artikel von J. W. Breitenbach ebenda Bd. VII, 1 (1943).

¹⁴ W. Kern und K. Feuerstein, J. prakt. Chem. **158**, 186 (1942).

¹⁵ G. V. Schulz, H. Kämmerer und J. Lorentz, Chem. Ber. **80** 1947, im Druck.

¹⁶ Unveröffentlichte Versuche von G. Harborth.

anilin einschleibt, die bei dem rein thermisch polymerisierenden Styrol ausbleibt. Diese Untersuchungen mußten leider Anfang 1945 unterbrochen werden.

IV. Vergleich zwischen Autoxydations- und Polymerisationsinhibierung

Gemeinsam mit Prof. G. Wittig wurde eine Untersuchung in Angriff genommen, welche den Zusammenhang zwischen der Inhibierung der Polymerisation und der Autoxydation des Benzaldehyds klären sollte. Auch diese Arbeit konnte nicht zu Ende geführt werden; die wichtigsten hierbei gewonnenen Ereignisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Wir haben zum Vergleich der beiden Reaktionsarten die auf die Bruttogeschwindigkeit bezogene Halbwertsungskonzentration verwendet, da bei der Autoxydation die Kettenlänge nicht genau bekannt ist. Die für die Autoxydation geltenden

Tabelle 3. Vergleich der Polymerisations- und der Autoxydationsinhibitoren

Stoff	Halbwertsungskonzentration bei der	
	Polymerisation	Autoxydation (Millimol/Liter)
Tetraphenyl-Butadien	unwirksam	0,3
Tetraphenyl-Hexatrien	15	0,15
Tetraphenyl-Oktatetraen	2,5	0,03
Tetraphenyl-Dekapentaen	1,6	0,07
1,1-Diphenyläthylen	21	3
Anthracen	unwirksam	0,01
Pyren	unwirksam	0,02
Chrysen	unwirksam	unklare Wirkung
Tetracen	unwirksam	0,03
Perylen	unwirksam	0,01
Diphenylanthracen	unwirksam	0,01
Rubicen	unwirksam	0,05
Rubren	unwirksam	0,03
Hydrochinon	unwirksam	0,001
Chinon	ca. 0,1	0,01
Anthrachinon	unwirksam	unwirksam
Triäthylamin	ca. 800	20
Hydrazobenzol	3,2	0,001
Azobenzol	unwirksam	0,01
Nitrobenzol	33	0,15
1,3-Dinitrobenzol	4	0,05
1,3,5-Trinitrobenzol	0,6	0,005
Nitrosobenzol	1	0,1

Werte haben nicht die gleiche Genauigkeit wie die für die Polymerisation geltenden, da die angewandte InhibitorKonzentration vielfach ziemlich weit über der Halbwertsungskonzentration lag, so daß eine Extrapolation vorgenommen werden mußte. Sie treffen aber die Größenordnung (die in weiten

Wirkungsart von Polymerisationsinhibitoren

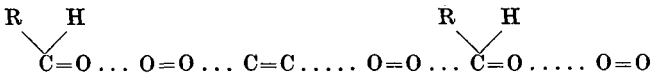
Grenzen variiert) richtig und sind daher für einen Vergleich durchaus geeignet.

Faßt man die in Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnisse zusammen, so kommt man zu folgendem Befund:

1. Alle Polymerisationsinhibitoren inhibieren auch die Autoxydation;
2. Einige Autoxydationsinhibitoren inhibieren nicht die Polymerisation.
3. Die Zahlenwerte für die Halbwertszeit sind bei der Autoxydation durchweg wesentlich niedriger als bei der Polymerisation (durchschnittlich um 3 Größenordnungen); die Wirksamkeit der Inhibitoren ist bei der Autoxydation also sehr viel stärker.
4. Bei Reihen ähnlicher Stoffe bewegen sich die Konstanten von Inhibitoren, die der gleichen Stoffklasse angehören, vielfach parallel. Diese Parallelität verschwindet aber, wenn man Inhibitoren verschiedener Stoffklassen miteinander vergleicht.

Die Autoxydation ist, wie sich ergibt, ein leichter zu inhibierender Prozeß als die Polymerisation. Darüber hinaus bestehen zweifellos Zusammenhänge zwischen den beiden Reaktionsarten, doch sind diese auf Grund des bisher vorliegenden Materials nicht leicht zu deuten.

Nach Arbeiten von Wittig und Pieper^{11 17} sind gewisse ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die von Sauerstoff allein nicht angegriffen werden, mehr oder weniger wirksame Inhibitoren für die Autoxydation des Benzaldehyds, wobei sie selbst der Autoxydation anheimfallen. Es handelt sich dabei also um chemisch gekoppelte Vorgänge, die mit einer Mischpolymerisation vergleichbar sind:



Nur wird die Reaktionskette nicht zu einem Makromolekül „eingefroren“, sondern sie zerfällt unter häftiger Teilung der Sauerstoffmoleküle zu den Oxydationsprodukten der Aldehyde und Inhibitoren. So entsteht in Gegenwart von Dibiphenyl-äthylen als Inhibitor Benzoësäure und Fluorenol.

Bei der Polymerisation des Styrols spielt allerdings Sauerstoff keine Rolle; es treten auch keine Peroxyde auf^{3 8}, eine Annahme, die von Moureu und Dufraisse gemacht wurde. Das Gemeinsame beider Reaktionen sind wohl Radikale, welche als Träger der Kettenreaktion auftreten und von den Inhibitoren abgefangen werden. Hierbei scheinen die Radikale der Autoxydation reaktionsfähiger zu sein, als diejenigen der Polymerisation.

¹⁷ Erscheinen demnächst.