

Jodzahl, durchgeführt. Ausgehend von der Jodzahlbestimmungsmethode von A s c h m a n, dessen Arbeitsweise überprüft und verbessert wurde, konnte allgemein die Verwendbarkeit von wässrigen Lösungen für Jodzahlbestimmungen erwiesen und gezeigt werden, daß auch bei Abwesenheit eines anderen Halogens mit Jod unter bestimmten Umständen analytisch vollkommen befriedigende Jodzahlwerte erhalten werden. Daran sich anschließende, mit einer Reihe von Mitarbeitern durchgeführte Studien über die Reaktionsfähigkeit des Jods gegen Fette betrafen das Verhalten von Jod in organischen Lösungsmitteln, das Verhalten wässriger Jodlösungen, das Auftreten von Säure bei der Jodeinwirkung auf Fette, das Verhalten von Jod-Jodsäure-Lösungen, die Wirkungsweise alkoholischer Lösungen und das Verhalten von Jod-Eisessig-Lösungen. Auf Grundlage der bei diesen Vorstudien gemachten Erfahrungen konnte eine rasch durchführbare Jodzahlbestimmungsmethode, die als Jodzahl Schnellmethode bezeichnet wird, ausgearbeitet werden, bei welcher durch die vereinigte Einwirkung von Alkohol und Wasser eine Beschleunigung des Reaktionsverlaufes zwischen Jod und fetten Ölen und deren Fettsäuren erzielt werden konnte. Die ursprünglich nur auf die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fette anwendbare Schnellmethode konnte in bestimmter Ausführungsform auch für Trane und schließlich auch für feste Fette benutzt werden. Weitere Untersuchungen führten zu der Erkenntnis, daß neben dem der H ü b e l s c h e n Jodzahl entsprechenden Jodzahlwert, der sich nach einer Einwirkungsdauer von fünf Minuten ergibt, auch der nach einer 24stündigen Einwirkung erhaltene Wert, der als Überjodzahl bezeichnet wird, von praktischer Bedeutung ist. Der Begriff der Überjodzahl, der Zusammenhang zwischen Jodverbrauch und der Säurebildung, die Bedeutung der sogenannten Differenzjodzahl (Differenz zwischen der Überjodzahl und der Jodzahl) waren Gegenstand weiterer Studien. Es konnte gezeigt werden, daß in manchen Fällen mit Hilfe der Überjodzahl Öle mit gleicher Jodzahl unterschieden werden können, mitunter dadurch auch die Zusammensetzung von Ölgemischen feststellbar ist. Während ferner die Jodzahl- und Überjodzahlwerte für ein und dieselbe Fettsorte, je nach Herkunft, Raffinationsgrad, Lagerung usw., schwanken, bleibt die Differenzjodzahl in engen Grenzen konstant. Seit dem Jahre 1921 sind von M a r g o s c h e s und seinen Mitarbeitern die Ergebnisse von tausenden Versuchen in 30 Veröffentlichungen allein auf diesem Arbeitsgebiet niedergelegt worden.

Es wurde auch versucht, den Anwendungsbereich der Jodzahl Schnellmethode zu erweitern, wie für die direkte Bestimmung der Jodzahl von Seifen. Ebenso wurden Versuche über das Verhalten von Harzen und Harzsäuren, über die Anwendbarkeit der Jodzahl Schnellmethode für Mineralöle, für Milch, ferner für Phenole, Teere, Huminsäuren, Kohle in Aussicht genommen und zum Teil bereits durchgeführt, wie dies auch im Schlußwort des von M a r g o s c h e s (unter Mitwirkung von L. F r i e d m a n n und L i s b e t h H e r r m a n n - W o l f) verfaßten Buches „Die Jodzahl Schnellmethode und die Überjodzahl der Fette“, das als 25. Band der von ihm begründeten und herausgegebenen Sammlung „Die chemische Analyse“ erschien, angegeben ist.

M a r g o s c h e s hat neben vielen kleineren auch einige größere fachliterarische Arbeiten veröffentlicht, wie über Wollfett (gemeinschaftlich mit E d. D o n a t h) in der Sammlung von A h r e n s - H e r z, über Tetrachlorkohlenstoff, über Celluloid, Viscose u. a. Er war auch Mitarbeiter von U l l m a n n, Enzyklopädie der technischen Chemie, von U b e l o d e - G o l d - s c h m i d t, Handbuch der Technologie der Öle und Fette. Auch einige in Fachvereinen gehaltene Vorträge sind veröffentlicht worden. Seinen letzten Vortrag hielt er auf der Hauptversammlung in Dresden über die Fortschritte auf dem Gebiete der Jodzahl Schnellmethode. Für die Sammlung „Die chemische Analyse“ war M a r g o s c h e s durch sein glänzendes Gedächtnis und seine umfassenden Literaturkenntnisse der prädestinierte Herausgeber. Aus dem Vorwort einzelner Bände dieser Sammlung kann man ersehen, in welcher Weise er deren Erscheinen durch Ratschläge und tätige Mitarbeit gefördert hatte.

M a r g o s c h e s war ein humorvoller, feinführender, grundgütiger Mensch. Als Institutsvorstand und besonders auch als Dekan der chemischen Abteilung, welche Würde er wiederholt, auch in diesem Jahre, bekleidet hat, stand er den Studenten und seinen Mitarbeitern jederzeit hilfsbereit zur Verfügung, viele Jahre auch während des größten Teils der akademischen Ferien. Neben seiner Gattin Elisabeth, geb. Schlesinger, mit der er 18 Jahre in glücklicher Ehe lebte, hinterläßt M a r g o s c h e s zwei Kinder in noch jugendlichem Alter. Sein frühes Hinscheiden, mitten aus der vollen Arbeit heraus, hat seine Familie, seine Mitarbeiter und Schüler sowie seine Freunde in tiefe Trauer versetzt und bedeutet einen schweren Verlust für die Hochschule, der er 30 Jahre seines Lebens gewidmet hatte. [196.]

Neuere Untersuchungen über organische Radikale aus den Jahren 1922—1928.¹⁾

Von Prof. Dr. F. HENRICH, Erlangen.

(Eingeg. 24. Juli 1928.)

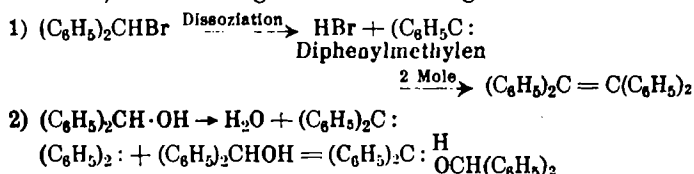
Mit dem Namen „Radikal“ bezeichnete man zu L a v o i s i e r s Zeiten alles, was in den Körpern mit Sauerstoff verbunden war. Später erweiterte sich dieser Begriff, und man nahm auch sauerstoffhaltige Radikale an. Es gab einfache und mehr oder weniger komplizierte Radikale. Die ersteren fanden sich vorzugsweise in den Verbindungen des Mineral-, die letzteren in denen des Tier- und Pflanzenreichs. Im Anfang des vorigen Jahrhunderts fand zuerst G a y l u s s a c, später andere berühmte Chemiker, daß gewisse Gruppen von Atomen in kohlenstoffhaltigen Körpern bei chemischen Umwandlungen unverändert in andere übergehen können, ja, bei einer ganzen

Reihe von chemischen Umsetzungen enthielten die entstehenden neuen Körper immer wieder die betreffende Atomgruppe, das „Radikal“, wie man sagte, Benzaldehyd, Benzoesäure, Benzoylchlorid, Benzamid, Benzoylcyanid u. a. konnten sukzessive aus einander dargestellt werden, und in allen blieb ein Atomkomplex, das Benzoyl, unverändert, so daß es den Anschein hatte, als ob sich um dieses Radikal alles andere ähnlich gruppierte, wie in anorganischen Verbindungen die anderen Atome um ein Element. Diese Beständigkeit veranlaßte die führenden Chemiker, das Radikal Benzoyl als einen zusammengesetzten Grundstoff anzusehen, und mit anderen Radikalen war es ähnlich. Anfangs äußerte sich z. B. L i e b i g dahin, daß die organischen Radikale nur in unserer Vorstellung existieren, aber bald wurden zahlreiche Ver-

¹⁾ Eine erste ausführlichere Fassung wurde auf Wunsch der Redaktion verkürzt. — Vgl. auch das Buch von P. W a l d e n, „Chemie der freien Radikale“, Leipzig 1924.

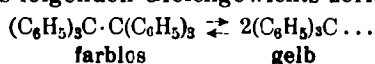
suche gemacht, die Radikale, ähnlich wie die Elemente, frei darzustellen. Tatsächlich wurden dabei Körper von solcher Reaktionsfähigkeit gefunden, daß man an das Verhalten mancher freien Elemente erinnert wurde. Aber die Erfolge stellten sich im Verlaufe der weiteren Entwicklung als Scheinerfolge heraus. In den fünfziger Jahren des vorigen Jahrhunderts betonte dann besonders Gerhardt, daß die Radikale Aneinanderlagerungen von Atomen sind, die sich zwar bei einer Anzahl von Reaktionen nicht trennen, bei anderen aber zerfallen. Sie können zwar aus einer Verbindung in eine andere übergehen, sind aber nicht isolierbar und galten für imaginär. In diesem Sinne gingen sie auch in Kekulé's berühmte Strukturtheorie ein, die bei vielen Verbindungen mehrfache Bindungen gewisser Atome annahm, in denen ohnedies bei der Annahme konstanter Wertigkeit freie paare Valenzen hätten vorhanden sein müssen.

Zu Anfang der neunziger Jahre machte J. U. Nef den Versuch, Radikale, besonders solche mit zweiwertigem Kohlenstoff, wie Methylen CH_2 und seine Derivate als Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen anzunehmen, z. B. bei folgenden Umsetzungen:



Seine Ansichten wurden aber von verschiedenen Seiten angegriffen und drangen nicht durch.

Um die Jahrhundertwende machte aber M. Gomberg eine Entdeckung, die bald zur Annahme von Radikalen mit dreiwertigem Kohlenstoff führte. Gomberg hatte sich die Aufgabe gestellt, Tetraphenylmethan $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}$ und Hexaphenyläthan $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} - \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ darzustellen, die dann auch Lücken in unseren systematischen Kenntnissen ausfüllen würden. Die Herstellung von Tetraphenylmethan führte zu einem Körper, der keine unvorhergesehenen Eigenschaften zeigte. So erwartete Gomberg¹⁾, daß auch das Hexaphenyläthan in die Lücke, die es ausfüllen sollte, normal hineinpaßte. Aber bei seiner Darstellung ergaben sich unerwartete und neuartige Verhältnisse. Es entstand nämlich ein Körper, der sofort Sauerstoff aus der Luft aufnahm und der auch sonst ein so überaus ungesättigtes Verhalten zeigte, daß besondere Darstellungsbedingungen für ihn ausgearbeitet werden mußten. Man erhielt so einen farblosen Kohlenwasserstoff, der richtige Zahlen bei der Elementaranalyse lieferte, der sich aber in Lösungsmitteln, wie Benzol u. a., stets mit gelber Farbe löste, die sich beim Erwärmen vertiefte. Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen ergaben oft Werte, die kleiner waren, als dem Hexaphenyläthan ($m = 486$) entsprach, doch wurden auch stimmende Resultate erhalten. Die niedrigeren Werte lagen zwischen dem halben Molekül des Hexaphenyläthans und dem ganzen Werte. Diese Tatsache und die überaus große Reaktionsfähigkeit des Körpers legten den Gedanken nahe, daß das Hexaphenyläthan in Lösung im Sinne des folgenden Gleichgewichts zerfällt:

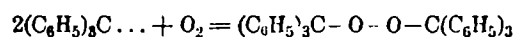


daß sich dabei also ein Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff, das Triphenylmethyl, bildet, und zwar desto mehr, je stärker die Lösung verdünnt wird. Der ungesättigte Charakter des neuen

Kohlenwasserstoffs stimmte vorzüglich mit dieser Annahme überein, wie man aus folgenden Beispielen ersehen kann.

1. Halogene, bes. Jod, addieren sich schon bei sehr niedriger Temperatur. Dabei wird primär von 1 Mol. Triphenylmethyl 1 Atom Halogen aufgenommen. Mit Jod entsteht das Triphenylmethyljodid. Mit Chlor und Brom entstehen sekundär noch Substitutionsprodukte.

2. Sauerstoff wird von der farbigen Lösung bereits durch Stehenlassen an der Luft oder Schütteln mit derselben aufgenommen unter Entfärbung der Lösung. Es entsteht dabei ein Peroxyd nach folgender Gleichung:

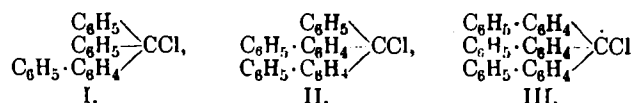


3. Zahlreiche organische Körper, wie Äther, Ester, Ketone, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, aromatische Kohlenwasserstoffe u. a., addieren Triphenylmethyl zu zahlreichen Molekülverbindungen.

4. Licht und Wärme wirken rasch zersetzend auf die Lösungen ein, wobei in beiden Fällen Triphenylmethan erhalten wurde. Bei der Belichtung einer Benzollösung ließ sich außerdem noch ein Äthanderivat fassen.

Außer den chemischen stimmten auch wesentliche physikalische Eigenschaften auf die Annahme einer Dissoziation des Hexaphenyläthans in Lösung in Triphenylmethyl. Es ist bereits erwähnt worden, daß der feste Kohlenwasserstoff farblos ist, daß er sich aber mit gelber Farbe in Lösungsmitteln auflöst, so daß das Triphenylmethyl farblich sein muß. War das richtig, so mußte in dem Maße, wie mehr Radikal gebildet wurde, also bei der Verdünnung, die Intensität der Farbe zunehmen. Das ist tatsächlich auch der Fall. Diese Erscheinung steht im Widerspruch mit einem Grundgesetz der Kolorimetrie, das von Beer formuliert wurde, und nach dem die Intensität der Farbe sich mit der Verdünnung und der damit (in der entsprechenden Versuchsanordnung) verbundenen Vergrößerung der Schichtendicke nicht hätte ändern dürfen.

Die Nichtigkeit des Beerschen Gesetzes ist seitdem ein wichtiges Hilfsmittel zur Erkennung der Radikalspaltung bei der Dissoziation analog substituierter Äthanderivate geworden. Den Nachweis aber, daß nicht nur das Hexaphenyläthan, sondern ähnliche Äthanderivate allgemein die Radikalspaltung zeigen, verdanken wir W. Schlenk und seinen Schülern. Sie untersuchten die Einwirkungsprodukte von Metallen auf viele andere Chloride des substituierten Triphenylmethans und fanden dabei ein merkwürdiges Verhalten dieser Körper. Aus den drei substituierten Triphenylmethylchloriden:



z. B. entstanden durch Einwirkung von Kupfer zwei farblose (aus I und II) und eine farbige (aus III) feste Verbindung. Aber auch die beiden farblosen Körper, die sicher Äthanderivate waren, lösten sich farblich in Lösungsmitteln, und zwar mit tieferer Farbe als Hexaphenyläthan, nämlich orange und tiefrot. Die Lösung des Körpers aus III war tiefviolett, und ebenso der feste Körper selbst. Nach den früheren Erfahrungen mußte man vermuten, daß die Körper aus I und II wirkliche Äthanderivate, also bimolekular sind, während der aus III ein freies Radikal in festem Zustand darstellt, was durch die Molekulargewichtsbestimmungen und das chemische Verhalten vollkommen bestätigt wurde. Ja, es gelang, noch weitere feste Radikale

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 3150 [1900].

mit dreiwertigem Kohlenstoff herzustellen, als einzelne der Biphenylreste durch Naphthyl ersetzt wurden. Immer bildeten sich so farbige, monomolekulare Verbindungen, die große Empfindlichkeit gegen Sauerstoff u. a. entsprechend den oben aufgeführten Reaktionen zeigten. Außerdem zeigen Lösungen von Radikalen ein charakteristisches Absorptionsspektrum.

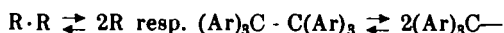
Durch eine besondere Untersuchung von H. Wieland und Kurt Hans Meyer wurde noch festgestellt, daß das Radikal Triphenylmethyl durchaus verschieden ist von dem Ion $(C_6H_5)_3C^+$.

Nachdem man durch alle vorgetragenen Gründe zu der Annahme von Radikalen mit dreiwertigem Kohlenstoff gekommen war, erhob sich die Frage, wie es kommt, daß ein Kohlenstoffatom in diesen Verbindungen dreiwertig reagieren kann. Gegen stereochemische Ursachen führte man an, daß das Tetraphenylmethan $(C_6H_5)_4C$ so beständig ist, daß es nicht in Radikale zerfällt.

Aber durch den Ausbau von Äußerungen J. Thieles und A. Werners gelangte man zu einer Ansicht, die jetzt als „Theorie der Affinitäts- oder Valenzbeanspruchung“ schon weite Kreise gezogen hat. Man hat dabei die Auffassung Kekulé's verlassen, nach der die Affinität des Kohlenstoffs immer in vier gleichen Teilen (Valenzen) wirkt. Man nimmt vielmehr an, daß die gesamte Affinitätskraft eines Kohlenstoffatoms a priori ungeteilt ist, und daß Atome oder Atomgruppen, die an dies Kohlenstoffatom herantreten, bestimmte Beträge dieser Affinität für sich in Anspruch nehmen.

Drei Phenylgruppen gebrauchen nun so viel Affinität von einem mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatom, daß von der Gesamtaffinität desselben nur wenig übrig bleibt. Infolgedessen ist die Bindung zweier solcher Kohlenstoffatome durch diese Affinitätsreste im Hexaphenyläthan so schwach, daß sie schon beim Prozeß der Auflösung mehr oder weniger wieder gelöst wird. Wenn die Phenylgruppen durch Biphenylreste oder Naphthyl ersetzt werden, bleibt am Zentralkohlenstoffatom so wenig Valenzkraft übrig, daß sich die Zusammenlagerung zum Äthanderivat so gut wie gar nicht mehr vollziehen kann, und dann ist das Radikal als solches beständig. Wir werden auf diese Theorie im folgenden mehrfach zurückkommen. Auch wird noch eine weitere Frage zu erörtern sein, die naturgemäß auftrat, ob nämlich bei chemischen Umsetzungen freie Radikale auftreten und mit ihren freien Valenzen weiter reagieren, oder ob es bei solchen Umsetzungen erst gar nicht zur Radikalbildung kommt.

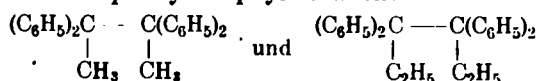
Bisher waren vorzugsweise die Triphenylmethylene als Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff untersucht worden. Hexasubstituierte Äthane können nach dem Schema:



ganz oder teilweise in Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff zerfallen, wenn die Atomgruppen, die am Zentralkohlenstoff sitzen, soviel Valenzkraft von diesem Kohlenstoffatom beanspruchen, daß zur Äthanbindung nicht mehr viel übrig bleibt. War das nun die einzige Bedingung für diesen Reaktionsmechanismus, oder waren noch andere Faktoren, wie Raumerfüllung, elektrochemischer Charakter, von Einfluß?

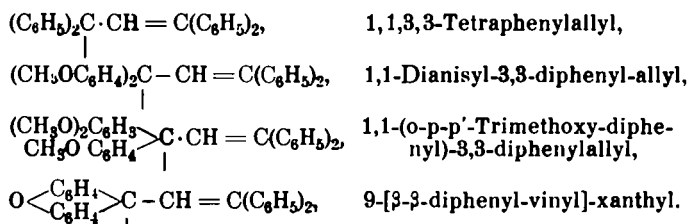
Auf diese Fragen haben die Untersuchungen von K. Ziegler mit B. Schnell, F. A. Fries, F. Sälzer und C. Boye^{*)} Antwort gegeben. Nachdem sie in der Umsetzung von Perchloraten mit Phenyl-

magnesiumbromiden eine passende Gewinnungsmethode gefunden hatten, stellten sie eine Reihe von neuen Radikalen, resp. Äthanen dar, deren Substituenten in ihrer ungesättigten Natur stark variiert waren. Bei den gesättigten Tetraphenyldialphyl-äthanen:



wurde keine Dissoziation in Radikale, sondern Zersetzung in anderem Sinne beobachtet, ebenso in dem Falle, wo Alkyl durch Benzyl ersetzt war. Man kann das im Sinne der Theorie der Valenzbeanspruchung folgendermaßen erklären. Wenn diese Äthane anfangs in geringem Maße dissoziieren, so setzt sogleich eine Zersetzung (etwa eine Disproportionierung) ein, die mit größerer Geschwindigkeit verläuft als die Radikaldissoziation.

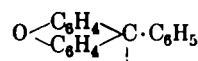
Dann suchten Ziegler und Schnell Triphenylmethylene darzustellen, bei denen statt Phenyl sich Gruppen mit geringerer Raumerfüllung und stärker ungesättigtem Charakter im Molekül befanden. Erfolg hatten Versuche mit der Einführung der Diphenylvinylgruppe $-CH=C(C_6H_5)_2$. Es gelang, die folgenden Radikale darzustellen:



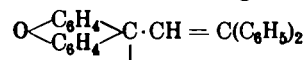
Sie zeigten ebenfalls Gleichgewichte entsprechend dem Schema:



die aber stärker auf die Radikalseite verschoben waren als bei Hexaphenyläthan resp. Triphenylmethyl. Das stimmt mit dem Gesetz der Valenzbeanspruchung überein: ungesättigte Radikale beanspruchen mehr Valenz vom Zentralkohlenstoffatom, so daß die Stärke der Äthanbindung herabgesetzt, die Radikalbildung befördert werden muß. Im einzelnen zeigten sich freilich auch Widersprüche: Das Radikal

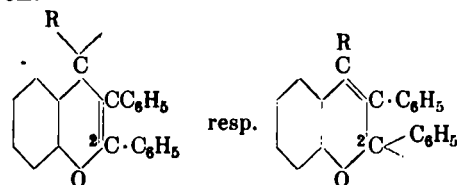


ist in Naphthalinlösung bei 80° zu 50—70% dissoziiert, und man mußte erwarten, daß, wenn in dieser Verbindung Phenyl durch das noch ungesättigtere Diphenylvinyl ersetzt ist, die so entstehende Verbindung noch stärker dissoziiert ist. Aber es zeigte sich, daß



erheblich weniger dissoziiert ist.

Um den Einfluß sauerstoffhaltiger heterocyclischer Ringe auf die Neigung, Radikale zu bilden, zu untersuchen, haben A. Loewenbein und B. Rosenbaum^{*)} einerseits, und K. Ziegler mit F. A. Fries und F. Sälzer^{*)} andererseits Chromenylradikale von den Typen:



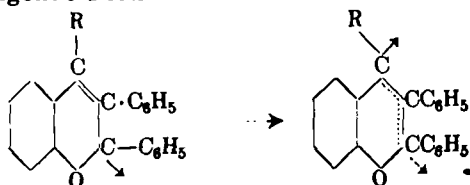
darzustellen versucht.

^{*)} LIEBIGS ANN. 448, 223 [1926].

^{*)} Ebenda 448, 249 [1926].

^{*)} LIEBIGS ANN. 434, 34 [1923]; 437, 227 [1924]; 445, 266 [1925]; 448, 249 [1926]; 458, 229, 248 [1927].

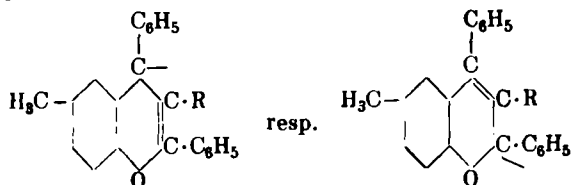
Loewenbein und Rosenbaum erhielten farblose Bischromenyle, die sich in Lösung ähnlich (mit Farbe) in grüne Radikale spalteten, wie Hexaphenyläthan in Triphenylmethyl. Die beiden Forscher fanden dabei bemerkenswerte Anhaltspunkte über die Verteilung der freien Valenz. Ihr größter Teil muß am Kohlenstoffatom 2 angenommen werden, doch ist dies nicht der alleinige Träger. Die Radikalvalenz dürfte vielmehr auch auf die benachbarten Atome eine bestimmte Rückwirkung ausüben, so daß Valenzreste an anderen Stellen des Moleküls verstärkt und neue Partialvalenzen erzeugt werden. Loewenbein und Rosenbaum veranschaulichen diese Vorstellung durch folgende Formelbilder:



Wenn in diesen Radikalen $R = CH_2 \cdot C_6H_5$ ist, so zeigen sie eine Unbeständigkeit, die einen Zerfall im Sinne einer analogen Disproportionierung zur Folge hat, wie sie Ziegler am 2,2,3,3-Tetraphenylbutan und seinen Homologen beobachtete.

Auch wenn diese Radikale sich mit ihren Dimeren im Gleichgewicht befinden, zeigt es sich, daß die Dissoziation der letzteren hinter der des Bisphenylxanthyls im gleichen Lösungsmittel und in noch höherem Maße hinter dem des bimeren Tetraphenylallyls $[(C_6H_5)_2C \cdot CH = C(C_6H_5)_2]$ zurückbleibt.

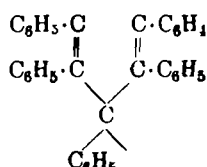
Ziegler, Fries und Sälzer stellten Chromenyle der Formeln:



dar und fanden, daß auch sie im Gegensatz zum Tetraphenylallyl eine erhebliche Neigung zur Assoziation in den bimeren Zustand haben. In festem Zustand farblos, also Bischromenyle, dissoziieren sie in Lösungen zu grünen Chromenylradikalen, aber weniger stark als Tetraphenylallyl.

Bei dem Bestreben, weitere Zwischenglieder zwischen den Triarylmethanen und den bisher noch unbekannten Radikalen mit drei ungesättigten Gruppen am zentralen Kohlenstoffatom darzustellen, verzichteten Ziegler und Schnell zunächst auf die Darstellung des Radikals $ArC[CH = C(C_6H_5)_2]_2$, weil hier Umlage-

runge durch sogenanntes „Fließen“ der Doppelbindungen und der freien Valenzen nicht ausgeschlossen waren. Sie stellten vielmehr eine Verbindung dar, bei der ein Fließen der Doppelbindung immer zu einem mit dem Ausgangspunkt identischen Molekül führen muß. Das ist das 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-cyclopentadien $(2 = 4 -)yl(1)$:



Das als Zwischenprodukt erhaltene Phenol, bei dem also die freie Valenz durch OH ersetzt ist, erwies sich als ein sehr schwach basischer Körper und nach

früheren Erfahrungen mußte man dann erwarten, daß das daraus entstehende freie Radikal eine erhebliche Neigung zur Assoziation hat und darum zum größten Teil im dimeren, äthanartigen Zustand existieren würde. Aber das Gegenteil war der Fall. Es erwies sich als ein vorzüglich kristallisierender Körper, der intensiv violett gefärbt war und mit sehr tiefer, blautichig-roter Farbe in Lösung ging. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben denn auch, daß der Körper schon in kalter Benzollösung völlig monomolekular ist.

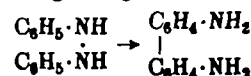
Auch hier hatte sich also gezeigt, daß die Assoziationsfähigkeit des dreiwertigen Kohlenstoffs herabgesetzt und die Radikalbildung gefördert wird, wenn man dies Kohlenstoffatom mit ungesättigten Gruppen belädt. Aber wieder wurde gefunden, daß, entgegen früheren Beobachtungen, die Dissoziationsfähigkeit der entsprechenden Äthane und die Radikalbildung nicht parallel gehen mit dem basischen Charakter der zugehörigen Carbinole, der seinerseits natürlich eine Folge der Valenzbeanspruchung der substituierenden Gruppen sein sollte. Ziegler und Boye⁶⁾ zeigten daraufhin in einer besonderen Untersuchung, daß Carbinolbasizität und Valenzbeanspruchung nicht parallel gehen.

Außer diesen Befunden ergaben sich aber mehrfach Anhaltspunkte dafür, daß bei der Dissoziation der C-C-Bindung in den sechsfach substituierten Äthanen auch sterische Verhältnisse eine Rolle spielen⁷⁾. Außerdem ist es aber auch wahrscheinlich, daß der elektrochemische Charakter⁸⁾ der substituierenden Gruppen von Einfluß ist, und daß die Triphenylmethyl-desto stärker zur Dissoziation neigen, je ausgeprägter ihr elektrochemischer Charakter ist.

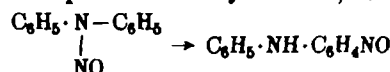
Die Radikalbildung bei der Dissoziation hexasubstituierter Äthane ist also nicht von einem Faktor, sondern vom Zusammenwirken mehrerer Faktoren⁹⁾ abhängig.

Nachdem die Möglichkeit dargetan war, daß freie Radikale existieren können, erhob sich, wie gesagt, von neuem die Frage, ob bei den zahlreichen Reaktionen der organischen Chemie Radikale auch intermediär auftreten. Besonders bei Spaltungen und Umlagerungen konnte ein vorübergehendes Auftreten von freien Radikalen angenommen werden.

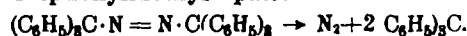
H. Wieland hatte schon früher festgestellt, daß bei der Benzidinumlagerung:



und bei der mit ihr verwandten Umlagerung von Diarylnitrosaminen zu p-Nitroso-diarylaminen, z. B.



keine freien Radikale auftreten. Nun untersuchte H. Wieland mit seinen Mitarbeitern Egon Popper und Hermann Seefried die thermische Zersetzung labiler Azoverbindungen. Schon 1909 hatte er gefunden, daß Azo-triphenylmethan sich beim Erhitzen in Stickstoff und Triphenylmethyl spaltet:



Hier konnte sich aber intermediär zuerst Hexaphenyläthan gebildet haben, das dann sekundär in das Radikal dissoziierte. Wenn man aber unsymmetrische Azokörper verwendete, die als eine Komponente Triphenylmethyl, als zweite Phenyl-, Benzoyl- oder andere

⁶⁾ LIEBIGS Ann. 458, 229 [1927].

⁷⁾ Ebenda 458, 245 [1926].

⁸⁾ Ebenda loc. cit.

⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 1482 [1926].

Acyde enthalten, so mußte sich die Frage entscheiden lassen. Dabei war außer dem intermediären Auftreten freier Radikale zu berücksichtigen: 1. daß primär gesättigte Zwischenprodukte entstehen, die dann in weiterer Reaktion zu den Umlagerungsprodukten führen; 2. daß sich die extremen Strukturveränderungen mehr aus Verlagerungen innerhalb der Bindungszone des Moleküls ergeben können, die aber nicht zu einer Dissoziation führen.

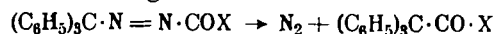
Wieland, Popper und Seefried zersetzten nun Verbindungen der Formel $R \cdot N = N \cdot C(C_6H_5)_3$ durch Erhitzen in geeigneten Lösungsmitteln und konnten bei allen Spaltungen das Radikal Triphenylmethyl oft in beträchtlichen Mengen nachweisen. Aber es ergaben sich auch, besonders in den Fällen, wo $R = \text{Acyl}$ war, Anzeichen für das Auftreten dieser Radikale in der viel intensiveren — meist karminroten — Farbe, die die Lösungen bei der Zersetzung annahmen. Triphenylmethyl bewirkt nur eine gelbe oder orange-rote Färbung der Lösungen.

Was wurde aber in den verschiedenen Fällen aus dem Radikal R weiterhin? Als es Phenyl war, suchte man natürlich sofort nach Biphenyl, aber es konnte nie isoliert werden, und ähnlich war es bei substituierten Phenylen. Als auch hier keine Diphenylderivate, sondern Anzeichen dafür gefunden wurden, daß die Radikalvalenz durch Wasserstoff ersetzt war, blieb nur die Erklärung, daß bei der thermischen Zersetzung der Azokörper $(C_6H_5)_3C \cdot N = N \cdot R$ primär zwar Radikale gebildet werden, daß sie sich aber unter Disproportionierung so zersetzen, daß sich immer ein Radikal auf Kosten des anderen hydriert.

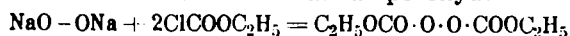
Um die Fälle zu studieren, wo R ein Acylradikal ist, stellte H. Wieland mit H. van Hove und Karl Börner Verbindungen dar, in denen die eine Azokomponente ein aromatisches Acylradikal (Benzoyl-p-Brombenzoyl u. a.) war, und mit A. Hintermaier und Ingefroh Dennstedt solche, bei denen sie aliphatische Acyle darstellte (Acetyl-Dimethylacetyl- und Trimethylacetyl).

Bei den aromatischen Azokörpern spaltete sich der Azostickstoff meist viel rascher ab, ja manche zersetzten sich in Lösung schon in der Kälte. Die dabei auftretenden Acylradikale suchte man durch Einwirkung von

Sauerstoff abzufangen, weil nach allen Erfahrungen die Oxydation zu Peroxyden, $R \cdot O \cdot O \cdot R$, geschwinder verlief als die gewöhnliche thermische Zersetzung, nämlich die Pinakolinbildung:



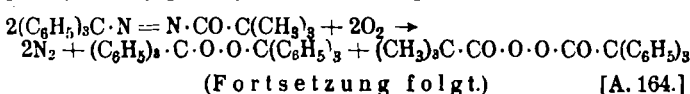
Tatsächlich gelang es bei der Zersetzung des Triphenylmethyl-azocarbonsäureesters den zu erwartenden Peroxydicarbonsäureester $C_6H_5OCO \cdot O \cdot O \cdot COOC_6H_5$ nachzuweisen und seine Konstitution durch eine Synthese aus Chlorkohlensäureester und Natriumperoxyd:



sicherzustellen.

Damit war in einem einfachen Falle bewiesen, daß bei der oben besprochenen Azospaltung Radikale wirklich intermediär auftreten können. Andere Peroxyde, wie Benzoylperoxyd oder Peroxyde anderer aromatischer Acylradikale konnten bei der Zersetzung der entsprechenden Azokörper freilich nicht erhalten werden. Hier entstand bei Gegenwart von Sauerstoff immer ein Gemisch von Säure und Kohlendioxyd, Produkte, die bei Ausschluß von Sauerstoff nicht auftraten. Doch verriet sich das Radikal Benzoyl durch die Bildung von Benzoylchlorid, als die Zersetzung des Benzoyl-azo-triphenylmethyls in Tetrachlorkohlenstofflösung vorgenommen wurde. Dann konnten bei der Zersetzung von Azodibenzoyl und Benzoylazo-triphenylmethan Spuren von Benzaldehyd durch den Geruch nachgewiesen werden, nie aber Benzil $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Von den drei Azoderivaten $CH_3 \cdot CO \cdot N = N \cdot C(C_6H_5)_3$, $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot N = N \cdot C(C_6H_5)_3$ und $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot N = N \cdot C(C_6H_5)_3$ ist das erste beständiger als die aromatischen Analogen, die beiden anderen mit verzweigter Acylkette sind aber sehr unbeständig und zersetzen sich in Lösung bei Zimmertemperatur bereits nach kurzer Zeit von selbst. Dabei tritt in allen drei Fällen die charakteristische karminrote Farbe auf, die man den freien Acylradikalen zuschreiben muß. Als Sauerstoff eingeschüttelt wurde, entstanden Diacylperoxyde, die auch gefaßt werden konnten neben Triphenylmethylperoxyd. Zum Beispiel:



(Fortsetzung folgt.) [A. 164.]

Die Schnellbestimmung von Legierungsbestandteilen in Eisen durch quantitative Emissionsspektralanalyse.

Von Prof. Dr. G. SCHEIBE und Dr. A. NEUHÄUSSER, Erlangen.
Institut für angewandte Chemie, physikalisch-chemische Abteilung.

(Eingeg. am 2. Aug. 1928.)

Für die Eigenschaft vieler Stoffe, insbesondere der Legierungen, spielen kleine Zusätze bis hinauf zu einigen Prozent und auch herunter bis zu $1/1000$ % eine wichtige Rolle. In manchen Fällen ist die chemische Analyse zeitraubend und auch teuer wegen des großen Verbrauchs von Substanz, besonders, wenn es sich um Bestimmung sehr kleiner Zusätze handelt. Hier kann häufig die Spektralanalyse helfen, wobei noch die Vorteile eines sehr raschen Verfahrens, eines minimalen Substanzverbrauchs und schließlich bei photographischer Fixierung der Spektren die der Gewinnung eines Dokuments hinzukommen. Es sind zwei Probleme zu unterscheiden: 1. die qualitative Analyse, 2. die quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandteile. Um den Ausbau der Methode haben sich vor allem De Grammont¹⁾ in Frankreich und Hartley²⁾ in England

verdient gemacht, während sie in Deutschland gänzlich vernachlässigt und erst nach dem Kriege von F. Löwe³⁾ bei uns zur Geltung gebracht wurde. Die Methoden genannter Forscher, quantitativ einen Zusatz in einer Grundsubstanz zu bestimmen, hatten noch erhebliche Fehlerquellen, da die Resultate von der Anregungsapparatur und dem Spektrographen stark abhängig waren.

Im Prinzip handelt es sich immer darum, das Spektrum einer Substanz zu erregen, wozu sich am geeignetsten der kondensierte elektrische Funke erwiesen hat.

¹⁾ A. De Grammont, z. B. Compt. rend. Acad. Sciences 159, 6; 171, 1106.

²⁾ W. N. Hartley, Philos. Trans. Roy. Soc. London 1884, 50.

³⁾ F. Löwe: Optische Messungen, Dresden u. Leipzig 1925; dort auch weitere Literaturangaben.