

## Über das Auftreten freier Radikale bei organischen Reaktionen

Von Prof. Dr. GEORG WITTIG

Chemisches Institut

der Universität Freiburg i. Br.

Eingep. 31. Oktober 1938

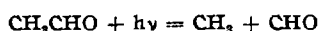
**Inhalt:** Einleitung. — A. Reaktionen in der Gasphase; Thermische und photochemische Zersetzung des Acetaldehyds und homologer Aldehyde, des Acetons und homologer Ketone, des Azomethans und des Diazomethans, des Methans und homologer Kohlenwasserstoffe; Photohalogenierung; Einwirkung von Natrium auf Alkyl- und Arylhaloide. — B. Reaktionen in Lösung; Auftreten von Triphenylmethyl; Benzidinumlagerung; Isomerisation des Tetraphenylbernsteinsäuredinitrils; Zersetzung thermolabiler Azoverbindungen und Peroxyde; Photolyse aliphatischer Ketone; Additionsreaktionen der Olefine; Photohalogenierung von Zimtsäure; Glykolbildung aus Äthylen; Autoxydation des Tetraphenylxylolens und des Triphenylmethyls; Polymerisation ungesättigter Verbindungen wie Vinylchlorid, Äthylen, Styrol und Butadien (asymm. Diphenyl-äthylen). — Schluß.

Im Jahre 1929 wies Paneth<sup>1)</sup> nach, daß beim Erhitzen von Bleitetramethyl,  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ , unter vermindertem Druck freies Methyl entsteht, das für kurze Zeit Metallspiegel, z. B. aus Zink unter Bildung von Zinkdimethyl, aufzulösen vermag, und dessen Halbwertszeit unter gewissen Voraussetzungen zu  $6 \cdot 10^{-8}$  s berechnet wurde. Entsprechend bildet sich das Äthyl<sup>2)</sup> beim Erhitzen von Bleitetraäthyl im Wasserstoffstrom und vermag als kurzlebige Gebilde von außerordentlicher Reaktionsfreudigkeit ebenfalls Metalle, wie Zink, Blei, Antimon und Quecksilber, ferner Elemente, wie Tellur und Jod, zu binden.

Die Entdeckung dieser einfachen Kohlenstoffradikale gab den Impuls zu der jetzt in vollem Fluß befindlichen Forschung, die sich mit dem Problem beschäftigt, ob derartige Gebilde mit „dreiwertigem“ Kohlenstoff bei organischen Reaktionen auftreten und an diesen teilhaben können. Damit ist nach hundertjähriger Unterbrechung die alte These von Liebig und Wöhler wieder aufgegriffen, wonach bestimmte Atomgruppierungen, sog. Radikale, die unverändert von einer Verbindung in die andere übergehen und damit eine besondere Stabilität zeigen, für sich existenzfähig sein sollten.

In den letzten 10 Jahren ist in größeren Untersuchungsreihen nachgewiesen worden, daß bei der thermischen Zersetzung<sup>3)</sup> organischer Verbindungen bei Temperaturen zwischen 800° und 1000° freie Radikale auftreten. Die bei derartigen Molekülsplattungen gefundene Aktivierungsenergie von 70—85 kcal entspricht der theoretisch zu erwartenden Dissoziationsarbeit, die für die Trennung einer C-C-Bindung rund 70 kcal beträgt.

Die photochemische Aktivierung ist ein weiterer allgemeiner Prozeß zur Bildung freier Radikale, wie die eingehenden Untersuchungen an gasförmigen Aldehyden und Ketonen beweisen. Das Bandenspektrum des Acetaldehyds zeigt Prädissoziation, deren langwellige Grenze (bei 3500 Å) einer Energie von etwa 80 kcal, also der Spaltungsarbeit einer C—C-Bindung, entspricht. Danach dürfte der Primärakt bei der noch zu besprechenden Photolyse des Aldehyds im Sinne des folgenden Schemas:



zu formulieren sein<sup>4)</sup>.

Die thermisch oder photochemisch entstehenden Radikale haben als äußerst reaktive Körper nur eine kurze Lebensdauer, die für den Gaszustand von derselben

Größenordnung wie die von Paneth ermittelte ist<sup>5)</sup>. Gebilde wie Methyl, Äthyl oder Phenyl reagieren entweder mit sich selbst unter Bildung stabiler Moleküle, oder sie schlagen beim Zusammenstoß mit intakten Molekülen neue Radikale heraus und „zündend“ dadurch eine Kettenreaktion, die mit der gegenseitigen Bindung zweier Radikale abgebrochen wird. Bei Erzeugung derartiger Radikale in Lösung kommt die Umsetzung mit dem Lösungsmittel als charakteristisches Moment hinzu. Da die Zahl der Zusammenstöße in Lösung und auch in der flüssigen Phase um Zehnerpotenzen größer ist als im Gasraum, so wird verständlich, daß der Nachweis der kurzlebigen Radikale hier auf große Schwierigkeiten trifft. Hier ist der Spekulation Tür und Tor geöffnet.

Im folgenden soll das Auftreten freier Radikale bei organischen Reaktionen zunächst in der Gasphase und dann in Lösung besprochen werden. In Anbetracht des bereits vorliegenden gewaltigen Materials, das rund 300 Arbeiten umfaßt, ist eine registrierende Aufzählung unmöglich<sup>6)</sup>. Aus der Fülle der Arbeiten sollen in dem vorliegenden Bericht die wesentlichen Gedankengänge herausgehoben und an einzelnen Beispielen entwickelt werden.

### A. Reaktionen in der Gasphase<sup>6a)</sup>.

Besonders eingehend untersucht sind die Zersetzungsreaktionen der Aldehyde und Ketone und von diesen vor allem die des Acetaldehyds, die näher besprochen sei. Die thermische Spaltung des Acetaldehyds<sup>7)</sup> liefert entsprechend dem Schema:



50% Kohlenoxyd und annähernd 50% Methan. Die in den ersten Arbeiten gefundene monomolekulare Reaktionsordnung scheint den Reaktionsverlauf zu bestätigen.

<sup>6)</sup> Rice, Johnston u. Evering, J. Amer. chem. Soc. 54, 3529 [1932].

<sup>7)</sup> Für die Reaktionen in der Gasphase vgl. den umfassenden Bericht von v. Mäffling u. Maeß I. c.<sup>4)</sup>.

<sup>6a)</sup> Vgl. hierzu Sachse, „Über die Rolle der freien Radikale bei Gasreaktionen“, diese Ztschr. 50, 847 [1937].

<sup>7)</sup> Zur thermischen Spaltung der Aldehyde s. Rice u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 56, 284 [1934]; J. chem. Physics 6, 273 [1938]; Hinshelwood u. Mitarb., Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 146, 327 [1934]; Patat u. Mitarb., Z. physik. Chem., Abt. B 82, 274, 294 [1936]; J. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 85, 265 [1936]. Zur photochemischen Spaltung der Aldehyde s. Norrish u. Mitarb., J. chem. Soc. London 1932, 1518; 1935, 1504; 1936, 890; Trans. Faraday Soc. 80, 103 [1934]; Nature, London 138, 1016 [1936]; 140, 195 [1937]; Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 163, 221 [1937]; Pearson u. Mitarb., J. chem. Soc. London 1934, 1718; 1935, 1151; 1936, 253; Mitchell u. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 159, 32 [1937]; Patat u. Mitarb., Z. physik. Chem., Abt. B 25, 208 [1934]; 27, 431 [1934]; 82, 274 [1936]; Leighton u. Blacet, J. Amer. chem. Soc. 55, 1766 [1933]; Leermakers, ebenda 56, 1537 [1934]; Bowen u. Horton, J. chem. Soc. London 1936, 1685.

<sup>1)</sup> Paneth u. Hofeditz, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1335 [1929].

<sup>2)</sup> Paneth u. Lautsch, ebenda 64, 2702, 2708 [1931]; Pearson, Robinson u. Stoddart, Nature, London 129, 832 [1932].

<sup>3)</sup> F. O. Rice, Chem. Reviews 10, 135 [1932]; F. O. Rice u. K. K. Rice: The Aliphatic Free Radicals, The Johns Hopkins Press Baltimore 1935.

<sup>4)</sup> Vgl. v. Mäffling u. Maeß, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 435 [1938].

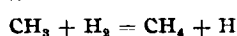
Daß aber dieses Zerfallsschema des Acetaldehyds nicht den wirklichen Vorgang darstellt, folgt schon aus der Tatsache, daß unter den Zersetzungsprodukten außer Kohlenoxyd und Methan geringe Mengen Wasserstoff gefunden werden<sup>8)</sup>. Nach einer zusammenfassenden Betrachtung von *Letort*<sup>9)</sup> dürfte der folgende als Kettenreaktion zu formulierende Vorgang der Gesamtheit der Beobachtungen, die sich allerdings z. T. widersprechen, am ehesten gerecht werden:

1.  $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_3 + \text{CO} + \text{H}$
2.  $\text{H} + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CO}$  (oder  $\text{CH}_3 + \text{CO}$ )
3.  $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{CH}_3$
4.  $2 \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$

Die Zersetzung des Aldehyds wird durch die Spaltung weniger Moleküle an ihrer C—C-Bindung als der schwächsten Stelle im Molekül eingeleitet (1.); das instabile CHO zerfällt sofort weiter in  $\text{H} + \text{CO}$  (1.). Der atomare Wasserstoff und das Methyl reagieren mit unzersetztem Acetaldehyd nach 2. und 3. und induzieren mit der Neubildung von Methyl eine Kettenreaktion, die mit der Vereinigung zweier Methylradikale zu Äthan abgebrochen wird (4).

Abgesehen von reaktionskinetischen Daten, die sich aus dem vorliegenden Schema ergeben (Reaktionsordnung  $3/2$  unter bestimmten Bedingungen) und experimentell bestätigt wurden, konnten gewichtige Argumente beigebracht werden, die für den Ablauf im Sinne der vier Gleichungen sprechen. Die Aktivierungsenergie des Aldehydzerfalls wurde nach *Rice* u. *Johnston*<sup>10)</sup> zu 69 kcal bestimmt und aus photochemischen Daten zu 72 kcal<sup>11)</sup> berechnet; das sind Werte, die mit der Dissoziationsarbeit der C—C-Bindung gut übereinstimmen und energetisch dem Primärakt 1 entsprechen.

Der Nachweis von Methyl glückte *Pearson* u. *Purcell*<sup>12)</sup> mittels Tellurspiegel, die im Reaktionsgang verschwinden und nachweislich Tellurdimethyl liefern. *Patat*<sup>13)</sup> ermittelte weiterhin aus der Umwandlungsgeschwindigkeit von zugefügtem Parawasserstoff die stationäre Konzentration an Methyl und atomarem Wasserstoff, die wie alle ein Einzel-elektron tragenden Gebilde die Umlagerungsgeschwindigkeit des Parawasserstoffs erhöhen. Aus der photochemisch bestimmbaren Methylkonzentration ließ sich hiernach die Konzentration des bei der Aldehydzerersetzung entstehenden atomaren Wasserstoffs errechnen. Da ein Teil des Methyls gemäß dem Vorgang:



sehr wahrscheinlich verschwindet, wird die Äthanbildung praktisch unterdrückt. Hiernach wird verständlich, daß der Nachweis von Äthan unter den Zerfallsprodukten des Acetaldehyds bisher nicht einwandfrei zu führen war. Daß bei der Photolyse des Acetaldehyds freie Radikale auftreten, die den Aldehydzerfall in Reaktionsketten weiterführen, konnte nach der Methode von *Hinschelwood*<sup>14)</sup> sichergestellt werden, wonach ein Zusatz von Stickoxyd reaktionshemmend wirkt, da die Radikale vom NO abgefangen werden. Bei der photochemischen Zersetzung des Acetaldehyds bei 300° wird pro Molquant absorbierten Lichtes ein Mol NO gebunden.

Für den Kettenchemismus im Sinne der oben gebrachten Reaktionsfolge spricht weiterhin die Feststellung, daß bei

Zuführung von freiem Methyl, das aus zerfallendem Azomethan<sup>15)</sup> in der Aldehydatmosphäre entsteht, der Zerfall des Acetaldehyds „gezündet“ wird. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß man bei der Photolyse des Acetaldehyds bei Temperaturen, bei denen ein thermischer Zerfall ausgeschlossen ist, Quantenausbeuten bis zu 300 erhielt; ein Befund, der auf längere Ketten hinweist<sup>16)</sup>.

Die Quantenausbeute ist von der Versuchstemperatur abhängig, da die Umsetzung auch der freien Radikale mit intakten Molekülen eine Aktivierungsenergie erfordert, die allerdings mit rd. 10 kcal<sup>17)</sup> bei der Aldehydreaktion recht klein ist gegenüber den Aktivierungswärmen bei Reaktionen von Molekül zu Molekül. Deren Größe läßt sich bestimmen, wenn man in das reagierende System atomaren Wasserstoff oder Radikale bekannter Konzentration einführt und die Temperaturabhängigkeit des hierdurch induzierten Zerfalls mißt. Demgemäß nimmt die Quantenausbeute an zerfallendem Acetaldehyd (gemessen durch das sich entwickelnde CO) mit zunehmender Temperatur zu und erreicht bei 310° den Wert 300. Bei Zimmertemperatur beträgt sie nur 0,3<sup>17)</sup>, da die Aktivierungswärme für tiefe Temperaturen so hoch liegt, daß die Reaktionen 2. und 3. nur mit kleiner Wahrscheinlichkeit ablaufen, und da sich deshalb die Radikale untereinander binden, ehe sie im erfolgreichen Stoß auf Aldehydmoleküle eine Kettenreaktion einleiten.

Nach dem vorliegenden Versuchsmaterial kann als gesichert gelten, daß beim Zerfall des Acetaldehyds freie Radikale im Spiel sind, welche die Zersetzung im Sinne einer Kettenreaktion weiterführen. Ob aber das oben gebrachte Schema den Vorgang in allen Einzelheiten einschließt, muß dahingestellt bleiben. Es wird hiernach verständlich, daß die Untersuchung der Zerfallsreaktionen bei den homologen Aldehyden, schon beim Propionaldehyd<sup>18)</sup>, auf sehr große Schwierigkeiten stößt. Der thermische Zerfall von Formaldehyd<sup>19)</sup> führt unmittelbar zum Kohlenoxyd und Wasserstoff und verläuft anscheinend nicht über freie Radikale als Zwischenstufen<sup>19)</sup>.

Bei den Ketonen ist vor allem die Zersetzung des Acetons nach den Gesichtspunkten studiert worden, die am Beispiel des Acetaldehyds entwickelt wurden<sup>20)</sup>. Die Abspaltung der beiden Methylradikale im Molekül erfolgt stufenweise. Bei Zimmertemperatur entspricht der photochemische Zerfall des Acetons dem folgenden Reaktionschema:

1.  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + h\nu = \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3$
2.  $\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{CO} = \text{CH}_3\text{COCOCH}_3$
3.  $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$ , daneben  $\text{CH}_4$  und höhere Paraffine<sup>21)</sup>

In dem über 60° photolysierten Gemisch läßt sich kein Diacetyl mehr nachweisen, da jetzt mit größerer Wahrscheinlichkeit die Reaktion:

4.  $\text{CH}_3\text{CO} = \text{CH}_3 + \text{CO}$

<sup>15)</sup> *Allen* u. *Sickman*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2031 [1934]; *Fletcher* u. *Rollefson*, ebenda **58**, 2129, 2135 [1936].

<sup>16)</sup> *Mitchell* u. *Hinschelwood*, l. c.; *Leermakers*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1537 [1934].

<sup>17)</sup> *Blacet* u. *Leighton*, ebenda **55**, 1766 [1933].

<sup>18)</sup> *Leighton* u. *Blacet*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3165 [1932]; *Mitchell* u. *Hinschelwood*, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **159**, 32 [1937].

<sup>19)</sup> *Patat* u. *Sachse*, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl., N. F. **1**, 41 [1935].

<sup>20)</sup> Zur thermischen und photochemischen Spaltung der Ketone s. *Norrish* u. *Mitarb.*, J. chem. Soc., London **1933**, 1533; **1934**, 874, 1456; **1935**, 455, 1504, 1638; **1936**, 890; J. Amer. chem. Soc. **56**, 1644 [1934]; *Nature*, London **138**, 1016 [1936]; *Rice* u. *Mitarb.*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 214, 1760, 2497 [1934]; J. chem. Physics **6**, 273 [1938]; *Hinschelwood* u. *Mitarb.*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **111**, 245 [1926]; **142**, 77 [1933]; **149**, 340 [1935]; **159**, 32 [1937]; J. chem. Soc. London **1937**, 1568; *Pearson* u. *Mitarb.*, ebenda **1934**, 1718; **1935**, 1151; **1937**, 567; **1938**, 409; *Patat*, Z. physik. Chem., Ser. B **32**, 274, 294 [1936]; *Leermakers*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1899, [1934]; *Spence* u. *Wild*, *Nature*, London **138**, 206 [1936]; J. chem. Soc. London **1937**, 352.

<sup>21)</sup> *Pearson* u. *Glacbrook*, J. chem. Soc. London **1937**, 567; *Spence* u. *Wild*, ebenda **1937**, 352.

<sup>8)</sup> *Blacet* u. *Mitarb.*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 278 [1936]; **60**, 1243 [1938].

<sup>9)</sup> J. Chim. physique **34**, 206, 265, 355, 428 [1937].

<sup>10)</sup> J. Amer. chem. Soc. **56**, 214 [1934].

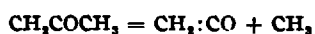
<sup>11)</sup> *Akeroyd* u. *Norrish*, J. chem. Soc. London **1936**, 890; *Leermakers*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1537 [1934]; *Letort*, l. c.

<sup>12)</sup> J. chem. Soc. London **1935**, 1151; vgl. *Akeroyd* u. *Norrish*, ebenda **1936**, 890.

<sup>13)</sup> Z. physik. Chem., Ser. B **32**, 274, 294 [1936].

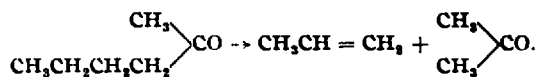
<sup>14)</sup> *Mitchell* u. *Hinschelwood*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **159**, 32 [1937]; vgl. ferner *Hinschelwood* u. *Staveley*, J. chem. Soc. London **1936**, 812; **1937**, 1568.

abläuft, die nachweislich zur Bildung von Kohlenoxyd führt<sup>22</sup>). Oberhalb von 400° bildet sich Keten in merklicher Menge, das seine Entstehung nach *Rice* u. *Herzfeld*<sup>23</sup>) angeblich dem folgenden Vorgang:



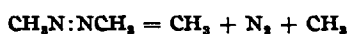
verdankt.

Höhere Ketone neigen zu komplizierteren Zersetzungen, wie das Beispiel des Methyl-butyl-ketons belegen möge<sup>24</sup>):



Erwähnt seien ferner Arbeiten über die Zersetzung von Alkoholen<sup>25</sup>), die i. allg. zunächst unter Wasserstoffabgabe die zugehörigen Aldehyde bilden. Auch der Zerfall von Äthern<sup>26</sup>), Dioxan<sup>27</sup>) und Äthylenoxyd<sup>28</sup>) ist studiert und in mehreren Fällen der Nachweis von Radikalketten erbracht worden.

Klarer liegen die Verhältnisse bei dem thermischen und photolytischen Zerfall des Azomethans<sup>29</sup>). Zu Beginn seiner Zersetzung bildet sich hauptsächlich Stickstoff und Äthan; im Fortgang der Reaktion lassen sich aber außerdem Methan und höhere Paraffine nachweisen. Daß der Spaltung des Azomethans in Stickstoff und Äthan die Bildung freier Methyle vorausgeht, konnte von *Leermakers*<sup>30</sup>), ferner von *Rice* u. *Evering*<sup>31</sup>) sichergestellt werden. Wie oben erwähnt, wird die Aufspaltung des Acetaldehyds durch zerfallendes Azomethan induziert; aus der Beobachtung, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des Aldehyds proportional der Wurzel aus der Azomethankonzentration ist, folgt, daß primär zwei Methyle entsprechend dem Schema:



abgespalten werden (*Allen* u. *Sickman*<sup>32</sup>). Der Azomethanzerfall wird aber nicht im Sinne einer Kettenreaktion weitergeführt; denn der Versuch mißlang, diesen Zerfall mit künstlich zugebrachten Radikalen zu zünden. Außerdem ist die Quantenausbeute bei der Radikalbildung temperaturunabhängig.

Nach Untersuchungen von *Rice* u. *Glazebrook*<sup>33</sup>) soll das Diazomethan beim Erhitzen auf 400–600° in Stickstoff und freies Methylen zerfallen, das Tellur unter Bildung von  $(\text{TeCH}_2)_n$  aufzulösen vermag.

Über den Chemismus der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen ist noch verhältnismäßig wenig Sicheres bekannt, obwohl darüber angesichts der technischen Bedeutung des Crackens eingehend gearbeitet ist. Der Grund ist darin zu suchen, daß bei der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe die neuentstehenden Verbindungen ihrerseits weiterreagieren, und daß die Analyse derartiger Gemische aus chemisch nahestehenden Produkten schwierig ist.

<sup>22</sup>) *Spence* u. *Wild*, *Nature*, London 188, 206 [1936].

<sup>23</sup>) *J. Amer. chem. Soc.* 56, 284 [1934].

<sup>24</sup>) *Bamford* u. *Norrish*, *J. chem. Soc. London* 1935, 1504; *Norrish* u. *Appleyard*, ebenda 1934, 874.

<sup>25</sup>) *Fletcher*, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* 147, 119 [1934]. *Patat*, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 41, 494 [1935]; *Stearie* u. *McDonald*, *Canad. J. Res.* 12, 711 [1935].

<sup>26</sup>) *Fletcher* u. *Rollefson*, *J. Amer. chem. Soc.* 58, 2129, 2135 [1936]; *Staveley* u. *Hinschelwood*, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* 159, 192 [1937]; *J. chem. Soc. London* 1937, 1568.

<sup>27</sup>) *Küchler* u. *Lambert*, *Z. physik. Chem., Abt. B* 87, 285 [1937].

<sup>28</sup>) *Fletcher* u. *Rollefson*, *J. Amer. chem. Soc.* 58, 2129, 2135 [1936]; *Thompson* u. *Meisner*, *Nature*, London 187, 870 [1936]; *Faull* u. *Rollefson*, *J. Amer. chem. Soc.* 59, 1361 [1937].

<sup>29</sup>) *Ribblett* u. *Rubin*, ebenda 59, 1537 [1937]; *Davis*, *Jahn* u. *Burton*, ebenda 60, 10 [1938].

<sup>30</sup>) Ebenda 55, 3499 [1933].

<sup>31</sup>) Ebenda 55, 3898 [1933].

<sup>32</sup>) Ebenda 56, 2031 [1934].

<sup>33</sup>) Ebenda 55, 4329 [1933]; 56, 2381 [1934]; vgl. ferner *Pearson*, *Purcell* u. *Saigh*, *J. chem. Soc. London* 1938, 409; *Staudinger* u. *Kupfer*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 45, 501 [1912]; *Bawn* u. *Hunter*, *Trans. Faraday Soc.* 84, 608 [1938].

Schon über die Zersetzung des Methans, das bei 700–850° hauptsächlich in Kohle und Wasserstoff zerfällt und daneben Acetylen liefert, sind die Meinungen geteilt; nach *Kassel*<sup>34</sup>) zerfällt das Methan primär in Methylen und Wasserstoff:



nach *Rice* u. *Dooly*<sup>35</sup>) ist die Primärstufe wie folgt zu formulieren:



Bei der Photolyse des Methans, bei der — abgesehen vom Wasserstoff — je nach den Bedingungen<sup>36</sup>) ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder die höheren Paraffine überwiegen, scheint es sichergestellt zu sein, daß die Reaktion durch den Methanzerfall in Methyl und atomaren Wasserstoff eingeleitet wird.

Für den Äthanzerfall bringen die einen Argumente für, die anderen gegen den Vorgang einer Kettenreaktion<sup>37</sup>). Für den Zerfall von Propan u. a. Kohlenwasserstoffen<sup>38</sup>) ist der Kettenablauf wahrscheinlich gemacht, da die Zersetzung durch eingeführte Radikale gezündet werden kann. Für das Vorliegen von Radikalketten spricht ferner, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des auf 500° erhitzten Butans<sup>39</sup>) bei Zusatz von NO im Anfang der Reaktion auf  $1/20$  herabgesetzt wird.

Bei einer Reihe der besprochenen thermischen und photochemischen Zersetzungsreaktionen ist nachgewiesen, daß der Zerfall der organischen Verbindung durch künstlich zugeführte freie Radikale induziert werden kann; an die Stelle der organischen Radikale als „Initialzündler“ kann gegebenenfalls auch atomarer Wasserstoff<sup>40</sup>) treten. Unter bestimmten Bedingungen führt auch die Einführung anderer Elementaratome wie die des Halogens und des Natriums zur Bildung organischer Radikale und zur Auslösung von Kettenreaktionen, wie im folgenden kurz ausgeführt sei.

Bereits *Bodenstein* u. Mitarb.<sup>41</sup>) haben nachgewiesen, daß Halogenmoleküle beim Belichten in Atome zerfallen, deren Bildung Kettenreaktionen z. B. mit molekularem Wasserstoff oder Kohlenoxyd auslöst. So ist die Phosgenbildung auf den folgenden Vorgang zurückzuführen:



wonach mit der photochemischen Erzeugung von Chloratomen und mit deren Umsetzung mit Kohlenoxyd COCl-Radikale entstehen, die neue Chloratome erzeugen usw., bis die Kette durch Vereinigung zweier Chloratome zu molekularem Halogen abgebrochen wird.

Nach Arbeiten von *Schumacher*<sup>42</sup>) entspricht auch die photochemische Bromierung des Acetylens dem Chemismus anderer Lichtreaktionen der Halogene. Auch hier nach ist der Primärakt die Bildung atomaren Broms, das im Sinne einer Reaktionskette über die Stufen:



Dibrom-äthylen entstehen läßt. Kettenabbruch erfolgt bei

<sup>34</sup>) *J. Amer. chem. Soc.* 57, 833 [1935]; *Belchetz* u. *Ridenal*, ebenda 57, 1168 [1935].

<sup>35</sup>) Ebenda 56, 2747 [1934]; *Pearson*, *Purcell* u. *Saigh*, *J. chem. Soc. London* 1938, 409.

<sup>36</sup>) *Groth*, *Z. physik. Chem., Abt. B* 88, 366 [1937]; *Leighton* u. *Steiner*, *J. Amer. chem. Soc.* 58, 1823 [1936]; *Morikawa*, *Benedikt* u. *Taylor*, *J. chem. Physics* 5, 212 [1937].

<sup>37</sup>) *Rice* u. *Herzfeld*, *J. Amer. chem. Soc.* 56, 284 [1934]; *Sachss*, *Z. physik. Chem., Abt. B* 81, 79 [1935]; *J. chem. Physics* 5, 199 [1937]; *Stearie* u. *Phillips*, ebenda 4, 461 [1936]; 5, 275 [1937]; *Storch* u. *Kassel*, *J. Amer. chem. Soc.* 59, 1240 [1937].

<sup>38</sup>) *Echols* u. *Pease*, ebenda 58, 1317 [1936].

<sup>39</sup>) *Echols* u. *Pease*, ebenda 59, 766 [1937].

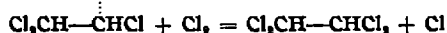
<sup>40</sup>) *Geib* u. *Stearie*, *Z. physik. Chem., Abt. B* 29, 215 [1935]; *Farkas*, *J. chem. Soc. London* 1936, 26; *Morikawa* u. Mitarb., *J. chem. Physics* 5, 203, 212 [1937]; *Stearie*, ebenda 6, 37 [1938].

<sup>41</sup>) *Z. physik. Chem.* 180, 422 [1927]; 181, 153 [1928]; ebenda, *Abt. B* 8, 459 [1929].

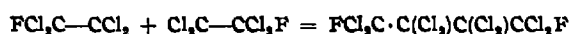
<sup>42</sup>) Ebenda, *Abt. B* 39, 352 [1938]; *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 42, 807 [1937].

der Vereinigung zweier Bromatome zum Halogenmolekül. Daß die Ketten eine beträchtliche Länge erreichen können, folgt aus der Quantenausbeute, die bei 90° und einem Druck von je 100 mm für Brom und Acetylen  $4 \cdot 10^4$  Mol./hv beträgt.

Auch die photochemische Chloraddition an cis- und trans-Dichloräthylen wird nach dem Autor zwanglos so gedeutet, daß atomares Halogen eine Kettenreaktion auslöst, die über die Stufen:



zum Tetrachloräthan führt. Spuren von Sauerstoff unterdrücken diese Chlorierung völlig. In diesem Zusammenhang interessiert die Beobachtung von *Bockemüller*<sup>43)</sup>, daß bei der Addition von Fluor an symm. Tetrachloräthylen in einer Lösung von Difluordichlormethan (bei -80°) neben dem zu erwartenden Difluorid das Difluoroktachlorbutan entsteht, das vielleicht über eine intermediäre Radikalstufe:



gebildet wird.

Bei der Einwirkung von Natriumdampf auf gasförmiges Methylbromid oder Äthylbromid entsteht nach Untersuchungen von *Polanyi* u. Mitarb.<sup>44)</sup> freies Methyl bzw. Äthyl, das im Strom des inerten Trägergases (z. B. Stickstoff) bis zu 8 cm von der Ursprungsstelle durch Umsetzung mit Chlor oder Jod nachzuweisen ist. Entsprechend ließ sich im Gasraum das freie Phenyl durch Beschießen von Brombenzolmolekülen mit Natriumatomen gewinnen und durch Umsetzung mit Jod nachweisen.

## B. Reaktionen in Lösung.

Aus den Untersuchungen über die thermische und photochemische Zersetzung organischer Verbindungen folgt mit Sicherheit, daß deren Moleküle in kleinere Bruchstücke mit freien C-Valenzen zerschlagen werden können. Charakteristisch für die Reaktionsweise der kurzlebigen Gebilde ist die mit kleinen Aktivierungswärmen erfolgende Umsetzung mit intakten Molekülen unter Bildung neuer Radikale, die über Ketten die Reaktion so weit vorwärtreiben, bis sie durch gegenseitige Bindung außer Gefecht gesetzt sind. Nur wenn die Aktivierungsenergie so hoch liegt, daß bei der Versuchstemperatur der ketteneinleitende Prozeß durch Radikale nur mit sehr kleiner Wahrscheinlichkeit statthat, dann werden sich  $2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot \rightleftharpoons (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N-N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \xrightarrow{\text{H}^+} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$  die freien Radikale ohne Kettenreaktion vereinigen; das trifft z. B. für die thermische Zersetzung des Acetons unterhalb von 400° zu.

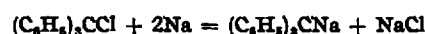
Es erhebt sich nun die Frage, ob derartige Prozesse, bei denen also freie Radikale die Träger der Reaktion sind, auch bei chemischen Umsetzungen in Lösung erfolgen können. Die Aussichten für das Auftreten freier Radikale sind hier weit ungünstiger, da erstens die für Reaktionen gelöster Stoffe üblichen Versuchstemperaturen die Entstehungsmöglichkeit von Methyl, Phenyl u. a. einfachen C-Radikalen auf einen engeren Kreis thermolabiler Verbindungen beschränken, und da zweitens damit zu rechnen ist, daß die sich bildenden Radikale durch Umsetzung mit dem Lösungsmittel abgefangen werden.

<sup>43)</sup> Liebigs Ann. Chem. 506, 30 [1933].

<sup>44)</sup> Z. physik. Chem., Abt. B 11, 97 [1931]; 28, 291 [1933]; 25, 151 [1934]; Trans. Faraday Soc. 30, 189 [1934]; Schay, Z. physik. Chem., Abt. B 11, 291 [1931]; Allen u. Bawn, Trans. Faraday Soc. 34, 463 [1938]; vgl. ferner Phenylbildung nach Dull u. Simons, J. Amer. chem. Soc. 55, 3898 [1933].

Entscheidende Versuche hätten bei der Reaktionsweise solcher Verbindungen einzusetzen, deren Bruchstücke als Radikale in Lösung ein Eigenleben führen können. Es handelt sich dabei allerdings immer um kompliziertere Gebilde, wie das bekannte Triphenylmethyl, dessen Bildung aus Hexaphenyläthan auf Grund der relativ kleinen Dissoziationsarbeit (19 kcal<sup>45)</sup> statt rd. 70 kcal für Äthan) verständlich ist, und dessen Stabilität auf die Konjugation (Resonanz) des einsamen Elektrons am Radikalatom mit den C=C-Bindungen der Phenylsubstituenten zurückzuführen ist. Leider ist unsere Kenntnis über das intermediäre Auftreten derartiger Radikale bei organischen Reaktionen noch gering.

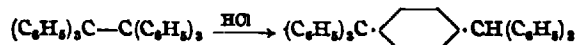
Eine in ihren Stufen durchsichtige (im Sinne des Wortes) Reaktion ist die folgendem Schema:



entsprechende Umsetzung, bei der das intermediäre Auftreten von Triphenylmethyl sichergestellt ist. Denn nach den Beobachtungen von *Schlenk* u. *Ochs*<sup>46)</sup> nimmt eine Lösung von Triphenylmethylchlorid in Äther bei der Einwirkung von Natriumamalgam die für das Radikal charakteristische gelbe Farbe an und erst nach einiger Zeit scheidet sich das rotbraune Triphenylmethylnatrium aus.

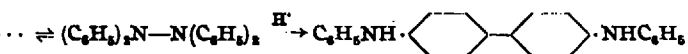
Da in der Gasphase nach den oben erwähnten Arbeiten von *Polanyi* auch einfache Radikale, wie das Methyl z. B., aus Methylbromid und Natriumdampf entstehen können, so ist die Frage berechtigt, ob bei der *Wurtz-Fittigschen* Synthese von Kohlenwasserstoffen ebenfalls freie Radikale auftreten und an der Reaktion teilhaben. Entscheidende Versuche darüber, bei denen die später zu besprechenden (S. 93 ff.) Erfahrungen über das Verhalten einfacher Radikale in Lösungen zunutze zu machen wären, stehen noch aus<sup>47)</sup>.

Ein weiteres ebenfalls noch nicht bearbeitetes Problem ist die Isomerisation des Hexaphenyläthans, die in HCl-haltigen Solventien erfolgt und entsprechend dem Schema:



zum p-Benzhydryl-tetraphenylmethan führt<sup>48)</sup>. Hier erhebt sich die Frage von grundsätzlicher Bedeutung, ob die Umlagerung im Molekülfeld des Dimeren vor sich geht, oder ob erst nach der Radikaldissoziation die beiden Molekülhälften miteinander in Reaktion treten.

Am Beispiel der Benzidinumlagerung hat bereits *Wieland*<sup>49)</sup> dieses Problem bearbeitet und das Auftreten freier Radikale verneint. Denn das Tetraphenylhydrazin, das in saurer Lösung die Benzidinumlagerung:



erleidet, dissoziiert in neutraler Lösung in Diphenylstickstoff-Radikale, ohne daß eine Spur Diphenylbenzidin gebildet wird. Hierbei bleibt allerdings die Möglichkeit unberücksichtigt, daß die freien N-Radikale erst unter der Säureeinwirkung zum Benzidin zusammentreten können<sup>50)</sup>.

Gegen die Mitwirkung von N-Radikalen bzw. Radikationen bei der Benzidinumlagerung sprechen die Versuche von *Ingold* u. *Kidd*<sup>51)</sup>, welche die Isomerisation einer Mischung von 2,2'-Dimethoxyhydrazobenzol und 2,2'-Diäthoxyhydrazobenzol verfolgten und die Bildung einer

<sup>45)</sup> Ziegler, Liebigs Ann. Chem. 504, 140 [1933].

<sup>46)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 609, Anm. 2 [1916].

<sup>47)</sup> Vgl. dazu die Ausführungen von *W. Hückel*: Theoret. Grundlagen d. org. Chemie, 1. Band, S. 420, Leipzig 1934.

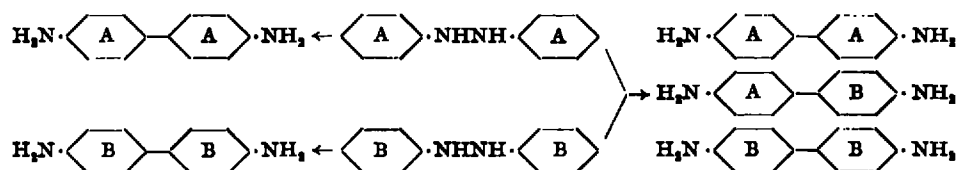
<sup>48)</sup> *Gomberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3914 [1902]; *Tschitschibabin*, ebenda 37, 4709 [1904].

<sup>49)</sup> Ebenda 48, 1098 [1915]; 55, 1816 [1922].

<sup>50)</sup> Vgl. ferner *Wieland* u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 381, 212 [1911]; Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1100 [1915].

<sup>51)</sup> J. chem. Soc. London 1928, 984.

Methoxy-äthoxy-benzidin-Verbindung ausschließen. Beim Auftreten freier Radikale wäre entsprechend dem Schema:



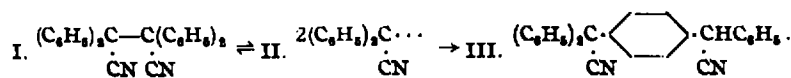
mit der Entstehung des unsymmetrischen Benzidins zu rechnen gewesen.

Ein anderes Prinzip, mittels dessen die Mitwirkung von Radikalen bei Umsetzungen rein chemisch zu entscheiden ist, wandte *Wieland*<sup>58)</sup> zur Klärung der Frage an, ob die Disproportionierung von Hydrazobenzol zu Azobenzol und Anilin:

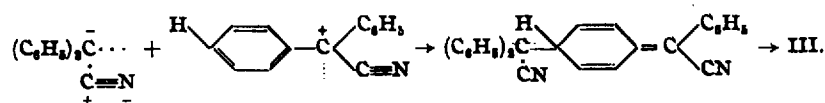


über freie Radikale erfolgt. Die Zersetzung unsymmetrischer Hydrazobenzole, wie 4-Methyl-hydrazobenzol oder 4-Methyl-4'-methoxy-hydrazobenzol, liefert ausschließlich die zugehörigen unsymmetrischen Azobenzole; beim Auftreten freier Radikale hätten sich auch symmetrische Azobenzole nebenher bilden müssen.

Diese Ergebnisse, die für eine Isomerisation und Disproportionierung des Hydrazobenzols unter Ausschluß von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot$ -Radikalen sprechen, schließen aber nicht die Möglichkeit aus, daß bei Belastung der N—N-Brücke mit Substituenten, die eine Radikaldissoziation begünstigen, die Isomerisation ihren Weg über die freien Radikale nimmt. Einen Hinweis hierfür gibt die Isomerisation des Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitrils, bei der die Mitwirkung freier Radikale sichergestellt ist<sup>59)</sup>:



Das Dinitril, das in neutralen Solventien reversibel in C-Radikale zerfällt, isomerisiert sich irreversibel in basischen Lösungsmitteln wie Dimethylanilin, wobei sich die intermediären Radikale unter dem polarisierenden Einfluß desamins dem folgenden Schema entsprechend zusammenlagern:

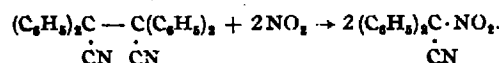


Die Beweisführung für die Mitwirkung der Radikale gründet sich auf reaktionskinetische Daten. Im Bereich höherer Aminkonzentrationen verläuft die Umlagerung (I→III) streng monomolekular und nahezu unabhängig von der Aminkonzentration<sup>64)</sup>, da die Radikaldissoziation als die langsamere Reaktion die Ordnung bestimmt, und da die durch das Amin herbeigeführte Vereinigung der Radikale zum Isodinitril (II→III) Abfangreaktion ist. Im Bereiche kleinster Aminkonzentrationen nähert sich die Umlagerung der bimolekularen Reaktion und ist in der Geschwindigkeit proportional der Aminkonzentration, da jetzt die Vereinigung der Radikale zum Isomeren als die langsame Reaktion die ordnungbestimmende ist.

In Übereinstimmung mit dem formulierten Vorgang stehen auch die gefundenen Aktivierungswärmen<sup>65)</sup>. Die

Werte der Dissoziationsarbeit des Dinitrils in Lösungen von Triäthylamin + Chloroform und von Dimethylanilin streuen bei wechselnden Temperaturintervallen zwischen 20,1 und 23,6 kcal, sie entsprechen also der von *Ziegler*<sup>66)</sup> für die Dissoziation des Hexaphenyläthans gefundenen Aktivierungsenergie von rd. 19 kcal.

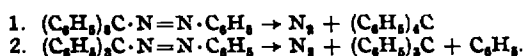
Wieweit die hier nachgewiesene Isomerisation über freie Radikale auf andere Umlagerungen zu übertragen ist, muß dahingestellt bleiben, da bei der Isodinitrilbildung Radikale auftreten, die wie das Triphenylmethyl existenzfähig sind. Daß aber selbst zum Radikalzerfall neigende Verbindungen wie das Dinitril Reaktionen von Molekül zu Molekül eingehen, beweist dessen Verhalten gegen Stickstoffdioxid. Beim Einleiten des Gases in eine Lösung des Dinitrils in Chloroform bildet sich in der Kälte innerhalb von 30 min das Diphenyl-nitro-acetonitril:



Da nun die Halbwertszeit für die Radikaldissoziation des Dinitrils bei 40° rd. 300 min, also das Zehnfache der Reaktionsdauer, beträgt, so folgt, daß das Stickstoffdioxid nicht allein das Radikal abfängt, sondern auch das nichtdissoziierte Dinitril an der gelockerten C—C-Bindung aufspaltet<sup>67)</sup>; ein Vorgang, der bei der außerordentlichen Reaktionsfähigkeit des  $\text{NO}_2$  durchaus verständlich ist.

Während bei einigen Reaktionen, bei denen die Bildung stabiler Radikale möglich ist, deren Mittlerrolle nachgewiesen werden konnte, ist das intermediäre Auftreten von einfacheren Gebilden wie  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot$ , denen eine besonders große Reaktionsfreudigkeit zukommen muß, ausgeschlossen worden. Daß aber auch mit der Bildung einfacher Molekülfragmente wie Phenyl zu rechnen ist, folgt aus Untersuchungen über das Verhalten thermolabiler Verbindungen in Lösung.

*Wieland* u. Mitarb.<sup>68)</sup> haben den thermischen Zerfall des Triphenylmethyl-azobenzols in Benzin bei 80° untersucht und die folgenden beiden Möglichkeiten der Zersetzung diskutiert:



Da neben geringen Mengen Tetraphenylmethan (bis zu 2%) Triphenylmethyl bis zu 35% entsteht, gewinnt die Annahme an Wahrscheinlichkeit, daß mit der Abspaltung von Stickstoff ein Zerfall in Radikale entsprechend 2. eintritt. Daß sich dabei das Phenyl als freies Radikal dem Nachweis entzieht, ist angesichts der im Gaszustand festgestellten enormen Reaktionsfähigkeit verständlich. Dagegen überrascht zunächst, daß das Dimere des Phenyls, das Diphenyl, das bei der Bildung gasförmigen Phenyls das normale Reaktionsprodukt ist<sup>69)</sup>, in der Lösung nicht nachzuweisen ist. Statt dessen findet man Benzol in rd. 40% Ausbeute, da offenbar das Phenyl dem Benzin Wasserstoff entzieht.

Daß das anzunehmende Radikal mit dem Lösungsmittel reagieren kann, folgt aus Versuchen in anderen Solventien. So liefert die Zersetzung des Triphenylmethyl-azobenzols in Tetrachlorkohlenstoff Chlorbenzol<sup>69)</sup>, wonach das Phenyl dem Lösungsmittel Halogen entrissen hat. Die Zersetzung der Azoverbindung in aromatischen Lösungs-

<sup>58)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1103 [1915].

<sup>59)</sup> Wittig u. Petri, Liebigs Ann. Chem. 518, 26 [1934].

<sup>64)</sup> Entspreche die monomolekulare Reaktion der Isomerisation innerhalb des Molekülverbandes, dann wäre sie selbstverständlich stark abhängig von der Konzentration der organischen Base.

<sup>65)</sup> Dissertation *Uta Pockels*, Braunschweig 1937.

<sup>66)</sup> L. c.

<sup>67)</sup> Wittig u. Pockels, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 790 [1936].

<sup>68)</sup> Ebenda 55, 1816 [1922]; Liebigs Ann. Chem. 448, 31 [1926]; s. ferner 452, 1 [1927].

<sup>69)</sup> Polanyi u. Horn, Z. physik. Chem. Abt. B. 25, 151 [1934].

<sup>70)</sup> *Wieland* u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 514, 145 [1934].

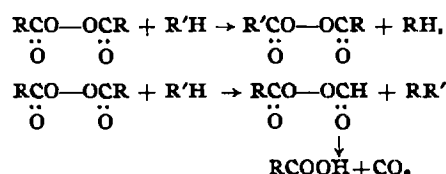
mitteln führt zu Diphenylderivaten<sup>61)</sup>, und zwar in Benzol zu Diphenyl, in Chlorbenzol zu 4-Chlor-diphenyl, in Toluol zu 2- und 4-Methyl-diphenyl, schließlich in Pyridin zu 2- und 4-Phenyl-pyridin.

Die naheliegende Erklärung, daß die Einwirkung primär entstehender Phenylradikale auf das Solvens zu den hier aufgezählten Benzol- und Diphenyl-Derivaten führt, erhält eine weitere Stütze durch die Feststellung von *Waters*, ferner *Grieve* u. *Hey*<sup>62)</sup>, daß die thermische Zersetzung von Nitrosoacetanilid in den genannten Lösungsmitteln zu den gleichen aromatischen Verbindungen führt. Danach würde das Nitrosoacetanilid, das im tautomeren Gleichgewicht mit dem Diazoacetat steht, unter Abspaltung von Stickstoff in Phenyl und den Acetatrest zerfallen:

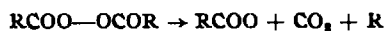


Das Phenyl reagiert sofort in der oben beschriebenen Weise mit dem Lösungsmittel weiter, wobei beobachtet wurde, daß das Radikal in aromatischen Lösungsmitteln stets in die Parastellung zum vorhandenen Substituenten eintritt — auch dann, wenn es sich um Substituenten zweiter Ordnung handelt. So bildet sich in Nitrobenzol 4-Nitro-diphenyl und nicht das Metaisomere. Gerade dieser anormale Verlauf deutet an, daß dem Vorgang nicht die übliche Reaktion von Molekül zu Molekül zugrunde liegt.

*Gelissen* u. *Hermans*<sup>63)</sup> haben gezeigt, daß bei der Zersetzung von Dibenzoylperoxyd in siedendem Benzol neben Diphenyl, Benzoesäure und Kohlendioxyd auch kleine Mengen von Phenylbenzoat u. a. m. entstehen. *Böeseken* u. *Hermans*<sup>64)</sup> deuten diese und weitere Zerfallsreaktionen von Diacylperoxyden in Lösung (R'H) im Sinne der folgenden zwischenmolekularen Umsetzung:



Auch *Wieland* u. Mitarb.<sup>65)</sup> lehnen auf Grund eigener Versuche die intermediäre Mitwirkung freier Radikale ab, während *Hey* u. *Waters*<sup>66)</sup> geltend machen, daß z. B. das Dibenzoylperoxyd bei seiner thermischen Zersetzung in den verschiedenen Lösungsmitteln dasselbe Verhalten zeigt wie das oben besprochene Triphenylmethyl-azobenzol und das Nitrosoacetanilid. Sie ziehen daraus den Schluß, daß auch hier freies Phenyl bzw. andere Arylradikale entsprechend dem Schema

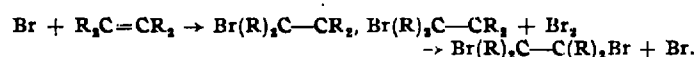


auftreten, die mit den angewandten Solventien weiterreagieren.

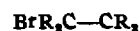
Analog den Arylradikalen verhalten sich freie Alkyle in Lösung. Nach einer Arbeit von *Norrish* u. *Bamford*<sup>67)</sup> entstehen bei der photochemischen Zersetzung von Ketonen freie Alkyle, die nicht wie im Gaszustand unter Bildung der zugehörigen Kohlenwasserstoffe zusammentreten, sondern dem als Solvens dienenden Paraffinöl Wasserstoff entziehen, wobei dieses nachweislich in Olefine verwandelt wird. Also auch hier bietet sich dasselbe Bild wie bei den freien Arylen: Während den freien Radikalen im Gaszustand bei hinreichen-

den Unterdrücken ein kurzes Dasein gestattet ist, wird dieses im Lösungszustand durch das allen Partikeln benachbarte Solvens ausgelöscht. Da das hochaktive Radikal mit dem ersten sich darbietenden Molekül reagiert, ist die Wahrscheinlichkeit einer Umsetzung mit seinesgleichen oder mit den Molekülen der Ausgangsverbindung nur sehr gering.

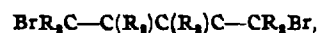
Die Existenz einfacher Radikale wie Methyl oder Phenyl ist also nur indirekt aus der anomalen Reaktionsfähigkeit der Lösungsmittel abzuleiten; ein unmittelbarer Nachweis dieser einfachen Radikale in Lösung ist bisher noch nicht erbracht. Die gleichen Schwierigkeiten erheben sich bei der Interpretation der Additionsreaktionen von ungesättigten Verbindungen<sup>68)</sup>. Daß Halogenatome in Einwirkung auf Äthylen oder Acetylen Radikalketten auslösen, ist für den Gaszustand bereits oben beschrieben. Einen analogen Verlauf nimmt nach *Berthoud*<sup>69)</sup> die photochemische Halogenierung von Zimtsäure und Derivaten in unpolaren Lösungsmitteln, wonach z. B. die Aufspaltung von molekularem Brom in seine Atome die folgende Reaktionskette induziert:



Die Beobachtung, daß die Additions geschwindigkeit unter best. Bedingungen proportional der Quadratwurzel der Lichtintensität ist, spricht für die Anlagerung von Bromatomen an die C=C-Bindung. Das dabei entstehende Radikal



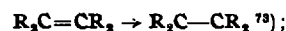
stabilisiert sich in einer Nebenreaktion zum Dimeren:



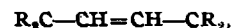
das bei der Bromaddition an  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril isoliert werden konnte<sup>70)</sup>.

Wasserstoffsuperoxyd addiert sich beim Belichten an Äthylen unter Bildung von Glykol<sup>71)</sup>. Diese Feststellung ist nicht beweisend für das Auftreten von Hydroxylradikalen, da die Anlagerung auch auf eine Photoaktivierung der C=C-Bindung zurückgeführt werden kann<sup>72)</sup>.

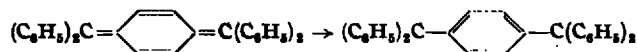
Bei gewissen Reaktionen ist die Möglichkeit diskutiert worden, daß die Aktivierung der Äthylenverbindung der Überführung in ihre Diylform entspricht:



sinngemäß würde sich ein Butadien in die folgende aktive Form umwandeln:



die an die reaktiven Gebilde der Partialvalenztheorie von *Thiele* erinnert. Ob derartige Diradikale bei Reaktionen mitwirken, mußte zunächst an solchen ungesättigten Verbindungen studiert werden, die auf Grund ihrer Zusammensetzung eine Diylbildung herausfordern. Ein Beispiel wäre das Tetraphenyl-p-xylylen, dessen Elektronenumgruppierung



<sup>61)</sup> Zur intermediären Bildung von Radikalen mit „zweitwertigem Kohlenstoff“ s. *Hückel*: Theoret. Grundlagen d. org. Chemie, Band I, S. 419 [1934]; ferner u. a. *Meerwein* u. *van Emster*, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1815 [1920]; *Staudinger* u. Mitarb., ebenda 49, 1884, 1897, 1928, 1951 [1916].

<sup>62)</sup> Helv. chim. Acta 18, 385, 437 [1930].

<sup>63)</sup> Vgl. *Bockemüller*, l. c.

<sup>64)</sup> *Milas*, Kurz u. *Analov*, J. Amer. chem. Soc. 59, 543 [1937].

<sup>65)</sup> Die Anschauung von *Haber* u. *Willstätter* (Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2844 [1931]), daß bei der Autoxydation und anderen Umformungen der Aldehyde freie Hydroxyle mitwirken, wird von anderen Autoren abgelehnt; vgl. *Wittig* u. *Lange*, Liebigs Ann. Chem. 538, 266 [1938]; *Fredenhagen* u. *Bonhoeffer*, Z. physik. Chem. Abt. A. 181, 386 [1938]; *Bonhoeffer* u. *Walters*, ebenda 181, 441 [1938].

<sup>66)</sup> *Engler* u. *Weißberg*: Vorgänge der Autoxydation, S. 50, Braunschweig 1904.

<sup>61)</sup> *Hey*, J. chem. Soc. London 1934, 1966.

<sup>62)</sup> *Waters*, ebenda 1937, 113; *Grieve* u. *Hey*, ebenda 1934, 1797; s. ferner *Hey*, ebenda 1932, 2636.

<sup>63)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 285, 476, 765, 770, 984, 2396 [1925]; 59, 662 [1926].

<sup>64)</sup> *Liebigs Ann. Chem.* 519, 133 [1935]; *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 54, 760 [1935].

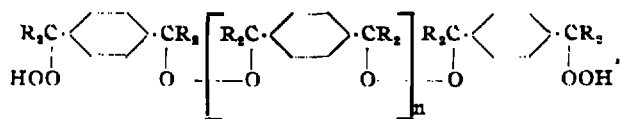
<sup>65)</sup> *Liebigs Ann. Chem.* 480, 157 [1930]; 518, 93 [1934].

<sup>66)</sup> J. chem. Soc. London 1934, 1966; *Nature*, London 140, 934 [1937]; vgl. ferner *Overhoff* u. *Tilman*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 48, 993 [1929]; *Walker* u. *Wild*, J. Soc. chem. London 1937, 1132.

<sup>67)</sup> *Nature*, London 140, 195 [1937].

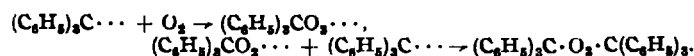


der Radikaldissoziation des Hexaphenyläthans zur Seite gestellt werden könnte. Tatsächlich oxydiert sich der Kohlenwasserstoff in Analogie zum Triphenylmethyl bei der Einwirkung von Sauerstoff zu einem Peroxyd:



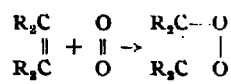
wobei über wachsende Radikale hinweg lange Moleküle mit Hydroxylen als Endgruppen entstehen<sup>74)</sup>. Von den von *Wittig* u. *Wiemer*<sup>75)</sup> diskutierten beiden Möglichkeiten, ob die Dylformen im Sinne einer Valenztautomerie bereits vorgebildet sind, oder ob sie sich erst bei der Reaktion ausbilden, ist die erste auf Grund magnetochemischer Untersuchungen von *En. Müller* u. Mitarb.<sup>76)</sup> unwahrscheinlich gemacht.

In diesem Zusammenhang sei auf die wichtige Feststellung von *Ziegler*<sup>77)</sup> u. Mitarb. hingewiesen, daß das Triphenylmethyl bei seiner Oxydation durch Sauerstoff über eine labile Moloxydstufe das Triphenylmethylperoxyd bildet:

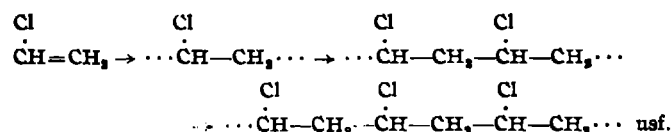


Über das Zwischengebilde wird Sauerstoff auf oxydable Substanzen so oft (nachgewiesen bis zu 50000mal) übertragen, bis jenes auf ein zweites Triphenylmethyl unter Bildung des stabilen Peroxydes stößt. Ähnlich wie das Triphenylmethyl können auch Äthylenderivate als Zwischenträger Sauerstoff oxydativ weitergeben, so das Tetraphenyl-p-xylylen an Hydrochinon, das zu Chinhydron oxydiert wird<sup>76)</sup>; das Dibiphenylenäthyl an Benzaldehyd oder Dioxan, die ebenfalls dabei Sauerstoff aufnehmen<sup>79)</sup>.

Diese Aktivierung molekularen Sauerstoffs durch ungesättigte Verbindungen hat gleichzeitig eine Aktivierung der Kohlenstoffdoppelbindung zur Folge, entsprechend dem Schema:



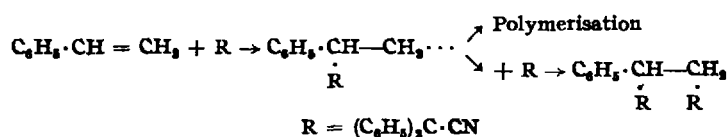
Ob sich bei der Bindung von Sauerstoff an die Äthylengruppe die Valenzelektronen bis zu diesem Grenzzustand der Diylform verschieben, bleibe dahingestellt, zumal die gegenseitige Aktivierung von Sauerstoff und Äthylenderivat noch anders gedeutet werden kann (s. u.). Sicherergestellt ist, daß der „Peroxydstoß“ die Polymerisation ungesättigter Verbindungen einleiten kann, die nach den bekannten Arbeiten von *Staudinger*<sup>80</sup>, *G. V. Schulz*<sup>81</sup>) u. a. in einem Kettenmechanismus zu Makromolekülen führt. Dabei wachsen die Moleküle über Radikale als Zwischenstufen:



bis zum Kettenabbruch durch Aufnahme von Wasserstoff an den Enden des Moleküls. Wir haben hier wie bei der Peroxybildung des Tetraphenylxylylens Beispiele einer

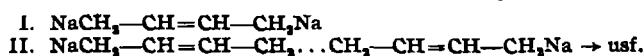
**Kettenreaktion, bei der die Radikalketten gewissermaßen eingefroren und in substantia isolierbar sind.**

Daß derartige Polymerisationen durch künstlich eingeführte Radikale gezündet werden können, beweist für den Gaszustand eine Arbeit von *Rice u. Sickman*<sup>82)</sup>, nach der Äthylen bei 300° durch kleine Mengen beigefügten Azomethans rasch polymerisiert wird. Entsprechend dem Zerfall eines Azomethanmoleküls in zwei Methylradikale ist die Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation proportional der Wurzel aus dem Partialdruck des Azomethans. In Lösung ist die Äthylenpolymerisation in Gegenwart zerfallenden Quecksilberdiäthyls<sup>83)</sup> und Bleitetraäthyls<sup>84)</sup> studiert worden. Nach eigenen orientierenden Versuchen in Gemeinschaft mit *G. V. Schulz*<sup>85)</sup> vermögen auch stabilere Radikale, die z. B. bei der Dissoziation des Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitrils entstehen, Styrol zur Polymerisation anzuregen; nebenher bildet sich das wohldefinierte Addukt zweier Radikale an Styrol. Danach spielt sich der folgende Vorgang ab:



Die Deutung der Polymerisation im Sinne einer Bildung von Radikalketten birgt aber auch noch Schwierigkeiten. So ist schwer erklärlich, daß z. B. nach Versuchen von *Staudinger* u. *Steinhofer*<sup>86)</sup> die Polymerisation des Styrols in Lösungen von Eisessig, Essigsäureanhydrid, Chloroform, Piperidin oder Methanol (im Verhältnis 1:5) erfolgt, ohne daß Fremdgruppen im Polymerisat nachzuweisen wären. Anscheinend bleibt das Lösungsmittel — im Gegensatz zu den oben gebrachten Beobachtungen an zerfallenden thermolabilen Verbindungen wie Triphenylmethyl-azobenzol — hier ohne Einfluß auf die intermediär auftretenden Radikale. Einen Ausweg aus dieser Schwierigkeit bietet die Erklärung, daß die sich bildenden Radikale mit dem angrenzenden Solvens erst nach wiederholten Stößen reagieren können, während die Umsetzung mit einem Styrolmolekül vermöge der ungleich größeren Reaktionsbereitschaft der C=C-Bindung (also kleineren erforderlichen Aktivierungsenergie) auf „Antrieb“ erfolgt. Hier könnten weitere Versuche namentlich in großer Verdünnung Klärung bringen.

Daß Polymerisationen in Gegenwart von Alkalimetallen (Buna) einem anderen Schema folgen, beweisen die Arbeiten von Ziegler u. Mitarb.<sup>67)</sup>, wonach bei der Polymerisation des Butadiens primär ein 1,4-Anlagerungsprodukt entsteht, das dann fortlaufend weitere Moleküle Butadien zwischen Alkalimetall und Kohlenwasserstoffrest einlagert:



Nach G. V. Schulz<sup>88)</sup> ist bei Gegenwart nur geringer Mengen Natrium mit der Möglichkeit zu rechnen, daß das Primäraddukt von Natrium an Butadien:



als Radikal eine Polymerisation über Radikalketten induziert, und daß das Primäraddukt erst bei der Aufnahme eines zweiten Alkalimetallatoms ( $\text{III} \rightarrow \text{I}$ ) die Polymerisation im Sinne einer metallorganischen Synthese weiterführt.

Das gleiche Problem ist von *Schlenk*<sup>89</sup> u. *Ziegler*<sup>90)</sup> bereits an dem einfachen Beispiel der Bildung von Dinatrium-

<sup>74)</sup> Willig u. Kröhne, Liebig's Ann. Chem. 529, 142 [1937]; vgl. dazu die Autoxydation des asymm. Diphenyläthylens, Staudinger u. Lautenschläger, ebenda 488, 1 [1931]; Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1075 [1925].

<sup>75)</sup> Liebigs Ann. Chem. **483**, 144 [1930].

<sup>70)</sup> Ebenda 517, 142 [1935]; diese Ztschr. 51, 658 [1938].

7) Liebigs Ann. Chem. 504, 162, 182 [1933]; Trans. Faraday Soc. 30, 10 [1934].

<sup>76)</sup> Wittig u. Kröhne, Liebig's Ann. Chem. 529, 154 [1937].

79) Wittig u. Lange, l. c.

<sup>80)</sup> Z. B. Staudinger u. Frost, Ber. deutsch. chem. Ges. 68, 2351 [1935].

<sup>81)</sup> Schulz u. Husemann, diese Ztschr. 50, 767 [1937]; Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B. 89, 246 [1938]; daselbst weitere Literatur.

<sup>83)</sup> J. Amer. chem. Soc. **57**, 1384 [1935].

<sup>83)</sup> Taylor u. Jones, ebenda 52, 1111 [1930].

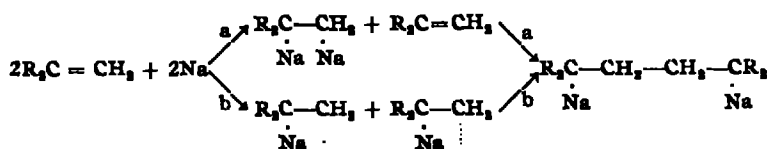
<sup>84</sup>) *Cramer*, ebenda 56, 1234 [1934].<sup>85)</sup> Noch unveröffentlicht.<sup>86)</sup> Liebigs Ann. Chem. 517, 47 [1935].<sup>87)</sup> Ebenda 511, 13, 45, 64 [1934]

<sup>88)</sup> *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* **17**, 367 [1938], bes. S. 405.

<sup>89)</sup> Liebigs Ann. Chem. 468, 3 [1928].

<sup>90)</sup> Ebenda 478, 36 [1929]; vgl. ferner *Crieges*, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 665 [1935].

tetraphenyl-butan aus asymm. Diphenyläthylen und Natrium diskutiert worden. Für den Reaktionsverlauf a bringt *Schlenk* gewichtige Argumente; für den Vorgang b *Ziegler*, ohne daß eine bindende Entscheidung gefallen wäre:



Bei der Deutung des polymerisationseinleitenden Prozesses ist einer dritten Möglichkeit Rechnung zu tragen, der Polarisation der C=C-Bindung durch den Polymerisationsbeschleuniger. Schon bei der induzierenden Wirkung des Sauerstoffs und von Peroxyden ist die Frage noch unentschieden, ob der an die Kohlenstoffdoppelbindung herantretende Sauerstoff Valenzelektronen bis zum Grenzzustand der Diylform:

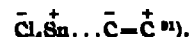


verschiebt, oder ob diese Verlagerung in einem Zwischenstadium stehen bleibt, das dann einer Polarisation der Doppelbindungen entspricht:

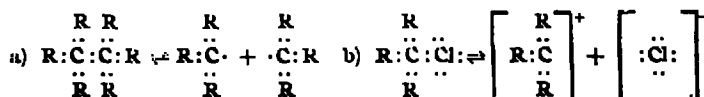


Die in den beiden Doppelbindungen induzierte Elektro-unsymmetrie würde ebenfalls die nachgewiesene Aktivität

sowohl des Sauerstoffs als auch der Äthylenverbindung erklären. Die Wirkung gewisser Polymerisationsbeschleuniger wie der anorganischen Halogenverbindungen, z. B. des Zinntetrachlorids, paßt in den Rahmen der dritten Möglichkeit entsprechend dem Primärakt:



Wir sehen, daß Aktivitätszustände nicht nur durch Aufspaltung eines Elektronenpaares in zwei Einzelelektronen, sondern auch durch Verlagerung eines Elektronendubletts im Sinne der Polarisation zu deuten sind, die im Extremfall zu einer ionogenen Spaltung der Bindung führen wird. An den Beispielen des Hexaphenyläthans und des Triphenylmethylchlorids sei daran erinnert, daß sowohl der Zerfall in neutrale Bestandteile, in die Radikale, als auch der Zerfall in die Ionen:



zu hochaktiven Gebilden führt, welche Reaktionen nach der einen oder anderen Richtung vorwärtstreiben. Die Mitwirkung freier Radikale bei organischen Umsetzungen wird nur auf einen kleinen Bereich in der Mannigfaltigkeit des Reaktionsgeschehens beschränkt sein. [A. 103.]

<sup>(1)</sup> Vgl. *Schmitz-Dumont* u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2189 [1937]; *Eisler*, ebenda 69, 2393 [1936].

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über Reaktionsfähigkeit von Tetrachlorkohlenstoff

Von Dr.-Ing. HANS-JOACHIM HOFMANN

Aus dem Forschungslaboratorium der Rhenania-Ossag, Mineralölwerke A.-G., Hamburg

Eingeg. 26. November 1938.

Verschiedene Beobachtungen bei Mineralöluntersuchungsmethoden veranlaßten uns, über die Reaktionsfähigkeit von Tetrachlorkohlenstoff mit Kohlenwasserstoffen Versuche anzustellen.

Verwendet man keine stark wirkenden Katalysatoren, wie Aluminiumchlorid, Zinkchlorid und andere, oder extreme Versuchsbedingungen, so gilt Tetrachlorkohlenstoff als völlig indifferent. Diese Eigenschaft, verbunden mit einem ausgezeichneten Lösungsvermögen, läßt ihn als Lösungsmittel bei normalen Bedingungen ohne weitere Bedenken geeignet erscheinen. Bei Halogenierung tritt außerdem noch eine Steigerung des Reaktionsvermögens ein. Die Aktivität der Halogeneinwirkung z. B. wird durch Tetrachlorkohlenstoff beträchtlich erhöht, während das Lösungsmittel selbst als völlig chlorierter Kohlenwasserstoff gegen Halogen unbedingt beständig ist. Bei Behandlung von Bitumen mit Tetrachlorkohlenstoff hatte man aber eine Veränderung des bituminösen Materials festgestellt und vor Verwendung von chlorhaltigen Lösungsmitteln gewarnt. (*J. Greuter*<sup>1)</sup>, *H. Kamptner*<sup>2)</sup>, *H. Suida* und *H. Hoffmann*<sup>3)</sup>.)

Wir haben nun versucht, uns ein Bild über die wirkliche Reaktionsfähigkeit des Tetrachlorkohlenstoffs zu machen.

#### Beobachtung einer Lösung von Anilin in CCl<sub>4</sub>.

Wir ließen eine Lösung von Anilin in CCl<sub>4</sub> in einem gewöhnlichen Glaskolben mit Schliffstopfen bei normalem diffusem Zimmerlicht stehen. Als CCl<sub>4</sub> wurde das Präparat

<sup>1)</sup> *J. Greuter*, Bitumen 8, 49 [1933].

<sup>2)</sup> *H. Kamptner*, Öl u. Kohle 18, 940 [1937].

<sup>3)</sup> *H. Suida* u. *H. Hoffmann*, Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 87, 502 [1937].

von Merck pro analysi, das über Chlorcalcium oder entwässertem Natriumsulfat getrocknet wurde, verwendet. Überraschenderweise ist schon nach 60 min in der Lösung eine beträchtliche Menge von Chlorionen nachweisbar. Diese Chlorionen liegen als Salzsäure bzw. als Anilinchlorhydrat vor und sind so durch Titration quantitativ erfaßbar. Die Salzsäure kann nur aus einer Reaktion des CCl<sub>4</sub> stammen, und so hat man durch eine einfache Titration die Möglichkeit, diese Umsetzung zu verfolgen.

#### Einfluß des Lichtes auf die Reaktion.

Am Sonnenlicht ist die Reaktion bedeutend stärker, während bei völligem Lichtabschluß auch nach 20 h keinerlei Umsetzung mit CCl<sub>4</sub> nachweisbar ist. Bei Bestrahlung mit U.V.-Licht ist die Reaktion am stärksten; schon nach 5 min ist eine deutliche Umsetzung nachweisbar.

1 g Anilin in 10 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> verbrauchte an <sup>1</sup>/<sub>10</sub> N KOH in cm<sup>3</sup>:

	Einwirkungszeit in min:					
	5	10	20	30	40	60
Im Tageslicht .....	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Im U.V.-Licht .....	0,2	0,4	0,9	1,0	1,2	1,7

(Die genauen Versuchsbedingungen finden sich im Versuchsteil.)

Es mußte nun die Entstehung des Chlorwasserstoffs geklärt werden.

*A. Benrath*<sup>4)</sup> hatte gezeigt, daß beim Bestrahlen eines Wasser-CCl<sub>4</sub>-Gemisches in Quarzgefäßen mit U.V.-Licht hydrolytische Spaltung erfolgt. *H. W. Doughty*<sup>5)</sup> untersuchte ein Wasser-CCl<sub>4</sub>-Gemisch in einem Glaskolben unter normalen Bedingungen und fand noch nach 12 Wochen keine Chlorionen.

<sup>4)</sup> *A. Benrath*, Liebigs Ann. Chem. 382, 222 [1911].