

Meerwein ist auch ein Meister in der Kunst des Experimentierens. Mit Ausdauer und unerschöpflicher Phantasie bemüht er sich um die präparative Durchbildung seiner Vorschriften und gab damit in seinen Arbeitskreisen in Bonn, Königsberg und Marburg dieser in Deutschland leider vernachlässigten Richtung die beste Pflegestätte. Aus dem Gefühl dieser Verpflichtung heraus hat er es nun übernommen, das Handbuch von *Houben-Weyl* neu herauszugeben. Schon um 1905, als er noch Saalassistent in Bonn war, beteiligte er sich an der Bearbeitung des maßgebenden Lehrbuchs der Kohlenstoff-Verbindungen von *Richter - Anschütz*. Das chemische Schrifttum dankt ihm auch die langjährige Mitarbeit an der Herausgabe des Journals für praktische Chemie, in dem der größte Teil seiner eigenen Arbeiten erschienen ist. Seine sparsamen Veröffentlichungen sind so aufgebaut, daß sie in den Anmerkungen und Fußnoten das Schönste enthalten, das Umfassende und bislang nur zu Ahnende, während der Text die gesicherten Ergebnisse bringt und ein jedes Wort darin überlegt und keines zu viel ist.

Ein ungehobener Schatz ruht noch in unveröffentlichten Dissertationen und Manuskripten, und vielleicht dürfen wir heute die Bitte an ihn richten, daß er trotz der großen Aufgabe, die er gerade übernommen hat, auch hiervon noch möglichst viel zugänglich macht. Das gleiche möchten wir von so mancher schönen Beobachtung und Verbesserung wünschen, die er in seiner großen Zurückhaltung nicht wert fand, veröffentlicht zu werden. Nicht nur der große Kreis seiner Schüler in Technik und Wissenschaft, sondern darüber hinaus alle Fachgenossen in der ganzen Welt werden das mit Freude begrüßen.

So ist auch der kommende Abschnitt seines Lebens voll großer Aufgaben. Seine Schüler und Freunde wünschen ihm dazu noch zahlreiche Jahre in guter Gesundheit und voll Freude an seiner Arbeit. Der nachfolgende Strauß wissenschaftlicher Arbeiten enthält manches, wozu er einst den Samen ausgesät hat, vieles ist von seinen Ideen geformt und geprägt. Alles aber möchte seinem kritischen Urteil standhalten und damit besser zeigen, als Worte es können, was er der Chemie bedeutet.

G. Hesse

25 Jahre „Zur Kenntnis des „dreiwertigen“ Kohlenstoffs“

Von Prof. Dr. KARL ZIEGLER, Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung¹⁾

Der Name des Jubilars, dem die vorliegende Arbeit gewidmet ist, begegnete mir zum ersten Male als jungem Doktoranden in Marburg: Das erste Referat, das ich 1920 bei K. v. Auwers im Colloquium zu halten hatte, mein erster Vortrag im akademischen Leben überhaupt, betraf *Hans Meerweins* Arbeiten über die Pinakolin-Umlagerungen²⁾. Es war damals noch nicht erkannt, daß diese Vorgänge sich erst nach vorangegangener Ionisation (oder zum mindesten starker Polarisation) am Kation vollziehen, und so wurde der Verlauf der Umlagerung unsymmetrischer Pinakone von *Meerwein* im Sinne des damaligen Wissensstandes folgerichtig mit der „wechselnden Valenzbeanspruchung“ der verschiedenen Substituenten in Verbindung gebracht. G. Hesse hat dies in seinem Aufsatz „Ein halbes Jahrhundert Ionenreaktionen in der organischen Chemie“ auf Seite 162 dieses Heftes ausführlich geschildert. Soweit das Studium dieser Umlagerungsscheinungen zunächst nur die starke Verschiedenheit der Wirkung aromatischer und aliphatischer Reste zu Tage förderte, vermochte es zwar noch keine wesentlich neuen Erkenntnisse zu vermitteln, denn die Ergebnisse lagen ganz im Sinne damals viel diskutierter Gedankengänge von *Johannes Thiele* und *Alfred Werner*³⁾. Die entscheidende Arbeit *Meerweins* aus dem Jahre 1919 trug jedoch bereits den Titel: „Über wechselnde Valenzbeanspruchung aliphatischer Radikale.“ Der darin geführte Nachweis von Unterschieden in der Wirkung nahe verwandter gesättigter aliphatischer Reste war etwas Neues und Überraschendes, und wenn auch die spätere Deutung der Vorgänge sich, wie erwähnt, in Richtung auf die Einführung elektrochemischer Vorstellungen verschoben hat, so haben die *Meerweinschen* Untersuchungen doch ganz wesentlich den Blick dafür geöffnet, wie verschiedenartig jenes Etwas sein kann, das wir durch den Valenzstrich unserer Strukturformeln darstellen.

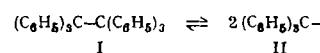
Dieser Aufsatz soll keine *laudatio* des Jubilars sein, er soll im Wesentlichen über Eigenes berichten. Warum dann die Schilderung dieser kleinen Episode aus den Anfängen meiner wissenschaftlichen Tätigkeit? Nun, ich bin gelegentlich gefragt worden, warum ich eigentlich zu Beginn meiner Laufbahn angefangen hätte, gerade über freie organische Radikale zu arbeiten. Meine Antwort war immer: „Ich kann das beim besten Willen nicht sagen“. Und daran hat sich auch heute nichts geändert. Wenn ich aber aus der in vielen Jahren gewonnenen größeren Einsicht heraus die Frage zu beantworten suche, wie es vielleicht oder wahrscheinlich zugegangen ist, so mag diese erste intensive Beschäftigung mit den neuen Überlegungen *Meerweins*, wenn auch dem jungen Anfänger ganz unbewußt, eine der Anregungen

gewesen sein, die mich wenig später auf anderen Gebieten und mit anderen Methoden über Valenzfragen der organischen Chemie haben arbeiten lassen. Daß dies zunächst dann nach ausschließlich synthetisch organischen Methoden geschah, lag ganz im Sinne dessen, was ich in der ausgezeichneten organisch-präparativen Schule K. v. Auwers' gelernt hatte.

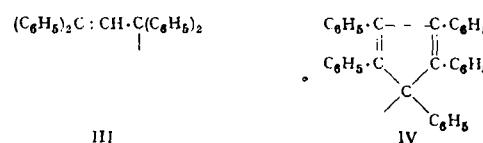
Der 70. Geburtstag *Meerweins* kommt nun einem eigenen kleinen Jubiläum sehr nahe: Ende 1923 erschien meine erste größere Publikation „Zur Kenntnis des „dreiwertigen“ Kohlenstoffs“⁴⁾. Ich überblicke damit aus der eigenen Arbeit heraus reichlich 25 Jahre des Gangs unserer Kenntnis auf dem Radikalgebiet, die noch dazu ziemlich genau mit dem zweiten Vierteljahrhundert der modernen Radikalchemie überhaupt zusammenfallen, und man wird mir verzeihen, wenn ich die gebotene Gelegenheit wahrnehme und in diesem Aufsatz meinen eigenen kleinen Festtag zusammen mit dem des älteren Jubilars feiere, dessen Gedankengänge vielleicht die Wahl meines Wegs vor 25 Jahren mitbestimmt haben.

Die ältere Theorie des Radikalzerfalls und die Versuche ihrer Prüfung

Weshalb ist im Hexaphenyläthan (I) die zentrale C-C-Bindung so schwach, daß der Kohlenwasserstoff in Lösung spontan bis zu einem bestimmten Gleichgewicht in 2 Molekülen Triphenylmethyl (II) zerfällt?



Diese Frage war es, deren Lösung ich mir damals vorgenommen hatte. In jener ersten 1923 erschienenen Arbeit konnte ich über die Darstellung des Tetraphenylallyls (III) berichten und wenig später gelang mir die Synthese des Pentaphenyl-cyclopentadienyls⁵⁾ (IV).



Beide Substanzen sind in Lösung und im festen Zustand praktisch ausschließlich einfach molekulare, tief gefärbte, echte freie Radikale ohne Neigung zur Assoziation⁶⁾, woraus zu schließen war, daß für die Existenz freier Radikale der ungesättigte Charakter der Substituenten offenbar sehr wichtig sein kann.

¹⁾ Diese Arbeit wurde – unter Erweiterung – nach einem Vortrag zusammengestellt, den der Verfasser am 8. Mai 1947 in Mülheim-Ruhr anlässlich der ersten Mitgliederversammlung der GDCh in der Brit. Zone gehalten hat.

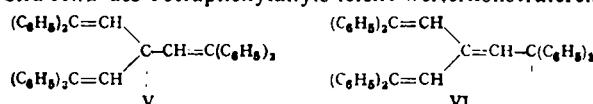
²⁾ Vgl. bes. Liebigs Ann. Chem. 419, 121 [1919]; Einlaufsdatum 30. September 1918.

³⁾ Vgl. Schmidlin: Das Triphenylmethyl, Stuttgart 1914, S. 217ff.
⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 434, 34 [1923]. – Die bisher letzte, Nr. 21, ist ebenda 551, 222 [1942] zu finden.
⁵⁾ Ebenda 445, 266 [1925].
⁶⁾ E. Müller u. Ilse Müller-Rodloff haben dies 1936 (Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 665 [1936]) für das Pentaphenyl-cyclopentadienyl durch magnetische Messungen noch bestätigt. – Für Tetraphenylallyl fanden Ziegler u. Mitarb. bei der Molekulargewichtsbestimmung noch eine leichte Assoziation. Es erscheint heute fraglich, ob dieser Befund reell ist. Eine Nachprüfung wäre nötig.

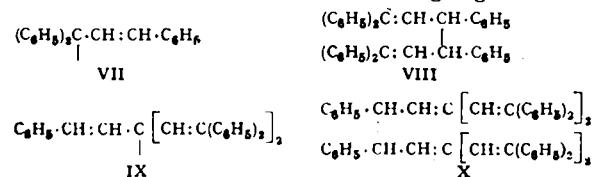
Denn beide Verbindungen lassen sich ja aus dem Triphenylmethyl durch Austausch von einem Phenyl bzw. zwei Phenyleen gegen einen ungesättigten Rest bzw. zwei ungesättigte Reste ableiten.

Mit dieser Sicherstellung des lange gesuchten Einflusses ungesättigter Substituenten bedeutete dieser Beginn meiner eigenen Arbeiten zugleich den Abschluß der älteren Theorie der organischen Radikale, nach der man sich — ohne indes an anderen Erklärungsmöglichkeiten der Instabilität völlig vorbeizusehen — im Sinne der Gedanken von *Johannes Thiele* den Zustand im Triphenylmethyl so vorstelle, daß von den Doppelbindungen der Phenyl-Gruppen Restaffinitäten nach dem zentralen Kohlenstoff-Atom übergreifen sollten. Eine Abschwächung der 4. Valenz und damit eine Verminderung der Assoziationsfähigkeit des Radikals wäre die Folge.

In der Reihe dieser Verbindungen fehlt das Schlußglied: Ein Radikal mit drei ungesättigten Resten. Man kann es nach dem Vorbild etwa des Tetraphenylallyls leicht weiterkonstruieren (V).



und tatsächlich haben G. Wittig und Kosack⁸⁾ 1937 ein freies Radikal mit diesem Kohlenstoffgerüst und dieser Zusammensetzung isoliert. Ob es aber diese Konstitution wirklich hat, ist nicht zu sagen. Denn man muß in ungesättigten Systemen dieser Art mit einer gesteigerten Verschiebbarkeit der Doppelbindungen und der freien Valenz rechnen, wonach ebensowohl auch Formel VI in Frage kommt. Wegen dieser Unbestimmtheit im Bau, habe ich mich seinerzeit auf die Synthese solcher Radikaltypen beschränkt, bei denen eine derartige Umlagerung zu einer mit dem Ausgangszustand identischen Atomkombination führen muß. Das trifft, wie man leicht einsieht, für Tetraphenylallyl und Pentaphenyl-cyclopentadienyl zu. Eine ähnlich symmetrische einfache Anordnung mit drei Doppelbindungen ist nicht vorstellbar. Aus dem gleichen Grund wird auch das schon 1912 von Tschitschibabin⁷⁾ als möglich postulierte Trivinylmethyl für immer eine Utopie bleiben: Schon der Versuch der Synthese auch nur des Triphenylallyls VII oder des etwas komplizierter gebauten Radikals IX⁸⁾ führt stets zu vergleichsweise stabilen Dimeren (VIII bzw. X), bei denen unter Umgruppierung der Valenzen zwei sekundäre Reste aneinander gefügt sind:



Die freien Radikale sind dann etwa von 1930 ab in steigendem Maße Gegenstand der theoretischen Spekulation im Rahmen der Hilfsmittel der modernen Elektrovalenz-Vorstellungen geworden. Ich möchte hier vor allem zwei Entwicklungslinien folgen, die meine eigenen Arbeiten nahe berühren.

Die Mesomerie- und Resonanzvorstellung

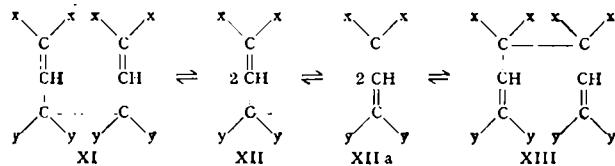
1. Man hat den sog. Mesomeriebegriff auch in die Chemie der freien Radikale eingeführt. Er sei an Hand der Formeln V und VI sogleich erläutert: So wie diese Formeln geschrieben sind, erscheinen sie isomer, rechnet man mit der Möglichkeit einer sehr raschen gegenseitigen Umlagerung, so erscheinen sie tautomer. Nun entspricht die freie Valenz dem Vorhandensein eines einzelnen, nur zu dem einen Kohlenstoffatom zugehörigen Elektrons. Die beiden Formeln unterscheiden sich somit durch verschiedene Stellung des einzelnen Elektrons. Nach der Mesomerielehre sollen nun zwei voneinander verschiedene Molekelformen dieser Art nicht möglich sein, in Wirklichkeit soll ein Zwischenzustand bestehen, in dem das Elektron gleichzeitig sämtlichen betroffenen C-Atomen zugehört⁸²⁾.

²) J. prakt. Chem. [2] 86, 411, 414 [1912].

⁶⁾ Wittig u. Kosack, Liebigs Ann. Chem. 529, 167 [1937].

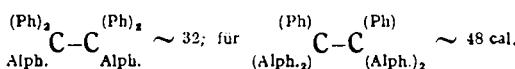
82) Mit dem Mesomerie-Probleme hat sich in einer Reihe schöner Arbeiten auch Eugen Müller (vgl. Liebigs Ann. Chem. 555, 157 [1944] und von den früheren bes. Z. Elektrochem. 46, 593, 595 [1939]) im Zusammenhang mit organischen Biradikalen beschäftigt. Die mit den Biradikalen zusammenhängenden Fragen konnten in diesem Aufsatz nicht behandelt werden (vgl. Schlußbemerkung).

So bestechend diese Vorstellung auch sein mag, so muß doch gesagt werden, daß bisher von keiner Seite ein wirklich ernsthafter Versuch unternommen worden ist, um zwei Isomere bzw. besser „Valenztautomere“ der eben geschilderten Art nachzuweisen bzw. auch nur exakt auszuschließen. Das könnte sicherlich nicht im Sinne der klassischen Untersuchungen an Keto-Enol-tautomeren durch getrennte Isolierung der zwei Formen geschehen, wohl aber durch physikalische Untersuchungen bestimmter Art⁹). Die Erscheinungen bei den Radikalen würden jedenfalls auch mit der Coexistenz zweier sich äußerst rasch ineinander umlagernder Formen in Einklang stehen.



Tautomere Dimerisationsprodukte ($XI \rightleftharpoons XIII$) ähnlicher Radikale kann es, wie ich 1933 mit *H. Lüttringhaus*¹⁰ zeigen konnte, wirklich geben. Sie stehen in Lösung mit dem radikal-artigen Zerfallsprodukt ($XII \rightleftharpoons XIIa?$) und damit auch untereinander im Gleichgewicht und unterscheiden sich in einem von uns genau untersuchten Fall sehr stark in der Geschwindigkeit ihres Zerfalls in freie Radikale. Aber natürlich besagt dieser Befund nichts Entscheidendes für oder gegen die gesonderte Existenz zweier Radikalformen¹¹). Immerhin gibt die Erscheinung zu denken, zumal da auch die Farbe der Lösung derartiger Radikale stark vom Lösungsmittel abhängen kann.

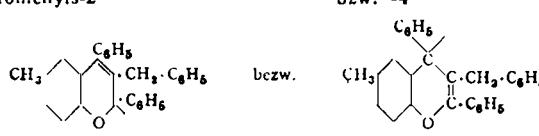
2. Die vorhin erwähnte alte, auf Johannes Thiele zurückgehende Theorie des Triphenylmethyls ist durch theoretische Physiker, insbesondere E. Hückel¹²⁾ und andere, neuerdings auch durch F. See¹³⁾ in eine neue Form gegossen worden, wobei in den diesbezüglichen Überlegungen auch meine oben beschriebenen „Erstlingsradikale“ mehrfach eine Rolle gespielt haben. Hiernach soll der für die Erscheinungen des spontanen Radikalzerfalls entscheidende Faktor in einem Energiegewinn liegen, der bei der Bildung des Triphenylmethyls und seiner Trabanten, nicht aber bei der Entstehung zweier einfacher Methyle aus Äthan zu erhalten ist. Bestimmte Elektronengruppen, die „ π -Elektronen“, der doppeltgebundenen C-Atome der Substituenten sollen im Radikal unter sich und mit dem freien Elektron des zentralen C-Atoms in „Resonanz“ treten, wobei die Resonanzwechselwirkungsenergie gewonnen wird. Um diese Energie, die für zwei Radikalmolekülen auf ca. 54 Cal. berechnet wird, würde sich die Spaltungsarbeit der Äthan-Molekel, für die E. Hückel 70 Cal. ansetzte, vermindern, und damit käme man zu einer Dissoziationsarbeit des Hexaphenyläthans von ca. 16 Cal., ein Wert, niedrig genug, um den Spontanzerfall des Kohlenwasserstoffs verständlich erscheinen zu lassen. E. Hückel hat seine Berechnungen auch auf andere Äthan-Typen ausgedehnt und für



postuliert, während $(\text{Alph.})_3\text{C-C}(\text{Alph.})_3$ die gleiche Beständigkeit wie Äthan besitzen sollte.

* Ob man allerdings durch das Studium der Abhangigkeit der Extinktionskurve eines möglichen Gemisches zweier Valenztautomerer von der Temperatur das Problem — wie es G. Wittig und B. Farlmann (Liebigs Ann. Chem. 564, 213 [1943]) versucht haben — mit Erfolg wird bearbeiten können, erscheint fraglich. Entweder sind im Gleichgewicht merkliche Anteile beider Tautomerer vorhanden, dann sind deren Energieunterschiede klein und der Temperatureinfluß auf die Gleichgewichtslage ist gering. Oder der Temperaturkoeffizient des Umlagerungsgleichgewichts ist — bei größerer Energiedifferenz — für eine deutliche Gleichgewichtsverschiebung mit der Temperatur groß genug, dann wird im allgemeinen die energiereichere Form nur in so geringer Menge vorhanden sein, daß sie sich gegenüber ihrem Isomeren dem optischen Nachweis entzieht. Eher wird man vielleicht durch das Studium der Abhangigkeit der Extinktionskurven vom Lösungsmittel weiterkommen.

¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 504, 189 (1933).
¹¹⁾ Die Erscheinung wurde beobachtet am speziellen Fall zweier dimerer Formen des 2,4-Diphenyl-3-benzyl-6-methyl-chromenins-2, bzw. -4.



Lit. vgl. 10).

¹²⁾ Z. Physik 83, 632 [1933].

¹³) a) Naturwiss. 31, 504 (1943); b) Z. Elektrochem. 52, 182 (1948).

Trotz ihres ganz anderen Gewandes ist mir diese Vorstellung stets als eine neue Variante der alten Theorie erschienen, denn in ihren Konsequenzen – entscheidende Wichtigkeit aromatischer oder ungesättigter Substituenten, Unwirksamkeit aliphatischer Gruppierungen – läuft sie genau auf das alte, oben umrissene Bild hinaus. Dabei war es mir etwas ungemütlich, daß die Unbeständigkeit des Äthans aus Vorgängen im Zerfallsprodukt, dem Radikal erklärt wird: Das Äthan weiß also vor dem Zerfall genau, was das Radikal nachher tun wird¹⁴⁾. Mir ist es – ehe Hückel seine Theorie aufstellt – immer als selbstverständlich vorgekommen, der Zerfall des Äthans müsse aus gewissen Besonderheiten in der Äthan-Moleköl heraus zu verstehen sein. Wir werden nachher auf Erscheinungen stoßen, die tatsächlich kaum anders als durch bestimmte Anomalien in der Äthan-Moleköl erklärt werden können.

Der eben angedeutete Resonanzeffekt ist dabei in vollem Ausmaß nur möglich bei Anordnung des zentralen C-Atoms und aller C-Atome in den substituierenden Arylen in einer Ebene. Aus dem sicher zweifach tetraedrischen Hexaphenyläthan wurden zwei völlig flache scheibenförmige Triphenylmethyle werden. An dieser Konsequenz kann die Prüfung einsetzen. Diese bedient sich zunächst zweckmäßig des Modells, und zwar der in vielen Fällen als brauchbar empfundenen Atomkalotten nach *Stuart*^{15a)}, die ein recht anschauliches und der Wirklichkeit annähernd entsprechendes Bild von der wahren Form der organischen Moleküle vermitteln. Man erkennt dann schon an der in Bild 1 wiedergegebenen Zeichnung eines *Stuart*-Modells des Triphenylmethyle, daß bereits dieses primitivste Radikal vermutlich keine völlig koplanare Lage der drei Phenyle haben wird, denn an den mit X gekennzeichneten Stellen würden sich die Wirkungssphären der Wasserstoffatome überschneiden, d. h. bei größtmöglicher Annäherung der Konfiguration an eine Ebene sind die drei Phenyle um die Achsen Z-A, Z-B und Z-C leicht verdreht, so daß

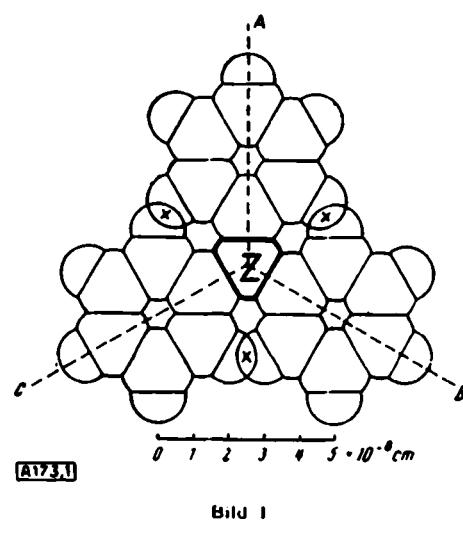


Bild 1
Triphenylmethyl, Zeichnung nach *Stuart*-Modell.

die miteinander kollidierenden Wasserstoffatome paarweise übereinander zu liegen kommen und sich nicht durchdringen. Denkt man sich die durch X gekennzeichneten Wasserstoffatomepaare zu immer größeren Substituenten aufgeblättert, so werden diese Verdrehungen immer größere Ausmaße annehmen müssen. Die Konsequenz ist also, daß mit der Einführung von o-Substituenten und Steigerung von deren Größe die Mehrzahl der Phenyl-C-Atome immer mehr aus der durch A, B, C und Z definierten

¹⁴⁾ Es ist dem Verf., indem er dies niederschreibt, selbstverständlich bewußt, daß der modernen Erkenntnis solche „Vorahnungen“ reagierender Moleküle nicht mehr ungewöhnlich erscheinen. In diesem ja inehr historisch gedachten Aufsatz wird, wie der Verf. hofften darf, diese Bezeichnung nicht mißverstanden werden. Sie mag zeigen, wie sehr sich die Vorstellungen eines präparativen organ. Chemikers von 1920 an innerhalb von annähernd 3 Jahrzehnten haben umstellen müssen.

^{15a)} Bei amerikanischen Lesern dieses Aufsatzes rechne ich auf gencigtes Verständnis, wenn ich einem alten wissenschaftlichen Brauche folge und diese Modelle nach ihrem Autor, H. A. *Stuart* (vgl. Z. physik. Chem. (B) 27, 350 [1934], Chem. Abstracts 29, 2409) und nicht, wie in USA neuerdings üblich geworden, nach dessen Nachahmern, *Fischer*, *Hirschfelder* und *Taylor* benenne. Schon einige Jahre vor dem letzten Krieg waren diese Modelle in deutschen Laboratorien heimisch. Vgl. z. B. die Abb. Liebigs Ann. Chem. 528, 222 [1937]. K. Ziegler.

Ebene herausfällt: die Resonanzmöglichkeit wird immer unvollkommener und fällt schließlich weg, die Assoziationsstendenz müßte durch o-Substituenten steigen. Nun erscheint nach *F. Seel*^{15a)} in dem mathematischen Ausdruck für die Resonanzenergie der Cosinus des Verdrehungswinkels φ. Er ist für kleine φ stets nahe 1, wird erst bei stärkerer Verdrehung merklich kleiner als 1 und ist für φ = 90° (Ebenen der Phenyle senkrecht zur Ebene A, B, C, Z) null, d. h. auch eine nicht völlig ebene Konfiguration des Triphenylmethyle (φ nach Ausmessung am Modell ~ 20°, cos φ = 0,98) selbst bedeutet im Sinne dieser Überlegungen noch nicht viel.

In einer wertvollen Arbeit, deren Bekanntgabe bisher wegen gewisser das deutsche wissenschaftliche Publikationswesen einengender Vorschriften in extenso noch nicht möglich war, hat nun *Walter Theilacker*¹⁵⁾ rechnerisch für Tri-o-tolylmethyl Verdrehungswinkel von 40° bei gleichmäßiger Verdrehung aller drei Benzolkerne¹⁶⁾ errechnet. Ein von Seiten des Verfassers durchgeföhrter modellmäßiger Nachbau des Radikals führt eher zu einem etwas größeren Wert. Bild 2 gibt zunächst dieses Modell

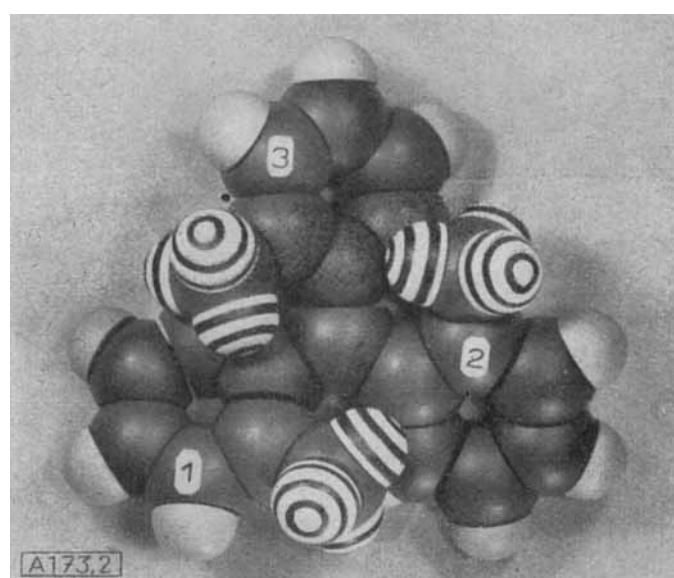


Bild 2
Tri-o-tolylmethyl, Methylwasserstoffe schwarz-weiß geringelt. Numerierung der Toluile wie in Bild 3.

in der flachsten Anordnung wieder. Zur besseren Unterscheidung sind die Wasserstoffatome der Methyl-Gruppen schwarz-weiß geringelt. Für die Aufnahme des Bildes 3 wurde ein o-Tolyl-Rest etwas erhöht und genau parallel der Unterlage festgeklemmt und dann wurde das Modell in der Höhe der Unterlage genau gegen die Seitenkante eines zweiten Toluyl-Restes photographiert. Auf diese Weise ist der Verdrehungswinkel ohne perspektivische Verzerrungen sehr deutlich zu sehen. $\cos 40\text{--}43^\circ$ ist ~ 0,75. Sollte die dadurch bedingte Herabsetzung der „Resonanz“ nicht merklich sein? Tatsächlich ist das von *Theilacker* dann dargestellte Tri-o-tolylmethyl nicht stärker, sondern weit schwächer assoziiert als Triphenylmethyl¹⁷⁾.

¹⁵⁾ Nur 2 kleine vorläufige Mitteilungen waren bisher zugänglich: Naturwiss. 31, 302, 505 [1943].

¹⁶⁾ Nach *Theilacker* ist eine zweite am Modell ebenfalls leicht darstellbare Form mit maximaler Resonanzmöglichkeit konstruierbar, bei der 2 o-Tolye (fast) in einer Ebene liegen und das dritte senkrecht zu dieser Ebene steht. Auch diese Form wurde schwächere Resonanz als Triphenylmethyl und höhere Assoziationsstendenz besitzen müssen. (Vgl. hierzu 15). – Nach neuesten Überlegungen von *Theilacker* (Z. Naturforsch. 16, 234 [1948]) sollen allerdings die Wirkungsradien in den *Stuart*-Modellen etwas zu groß angesetzt sein. Die hiernach notige Korrektur würde zu etwas kleineren Verdrehungswinkeln führen. Die weiter unten diskutierten Ergebnisse der Untersuchung überwiegend aliphatisch substituierter Äthane würden eher dafür sprechen, daß die *Startschen* Wirkungsradien etwas zu klein sind.

¹⁷⁾ In diesen Überlegungen wird den Auswirkungen notwendiger Verdrehungen der Substituenten am sonst eben gedachten Modell nachgegangen. Es gibt aber grundsätzlich auch eine Prüfung der Alternative flaches Triphenylmethyl (mit verdrehten Phenyle) oder am Methyl-C-Atom tetraedrisches „schirmförmiges“ Triphenylmethyl (vgl. Bild 8) und zwar durch Bestimmung der Dipolmomente von Tri-p-Halogen-Diphenyl-methylen oder Trl-p-halogen-biphenyl-methylen. Auf diese Möglichkeit hat G. Wittig den Verf. wiederholt schriftlich und mündlich hingewiesen. Die experimentelle Prüfung steht noch aus.

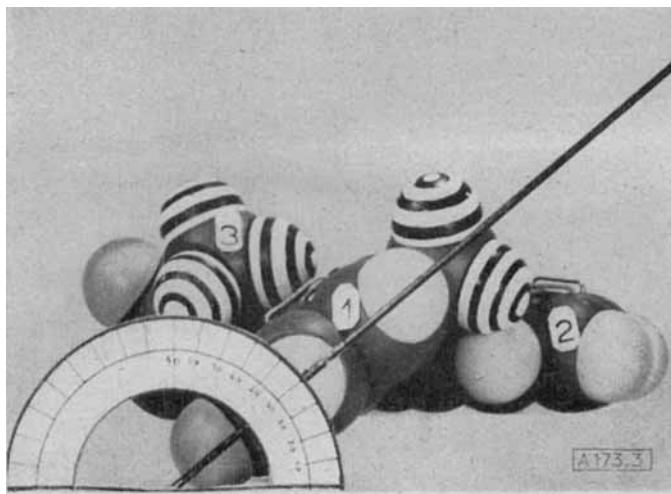


Bild 3

Tri-o-tolylmethyl. Numerierung (der Tolyle) wie in Bild 2. Toluol 2 waagerecht. Seitenansicht.

Radikaldiissoziationen — physikalisch-chemisch gesehen

Doch ich greife damit vor, ich wollte ja meinen eigenen Weg durch die Chemie der Radikale zur Richtschnur dieses Aufsatzes wählen. Ich habe vom Jahre 1928 an die theoretisch-spekulative Behandlung der Radikaldiissoziationen durch eine Serie von Arbeiten ergänzt¹⁸⁾, in denen die Frage der Festigkeit der C-C-Bindung in labilen Äthanen völlig voraussetzungslös, allein von der Seite des Experimentes her, angegangen wird. Diese Untersuchungen bewegten sich zunächst rein im Rahmen der präparativen organischen Chemie: Die zu Beginn meiner Arbeiten bekannten Methoden waren über die Darstellung 6-fach aromatisch substituierter Äthane hinaus kaum anwendbar und es bedurfte zunächst der Entdeckung und Entwicklung neuer synthetischer Methoden, um alle jene Objekte zugänglich zu machen, von deren Untersuchung man eine entscheidende Bereicherung unserer Kenntnis erhoffen durfte, und von denen ich sogleich noch im einzelnen zu reden haben werde. Schon die Darstellung des Tetraphenylallyls war nur nach einer neuen synthetischen Methode möglich gewesen¹⁹⁾. Sodann aber wurde die Messung der Bindfestigkeit nach bekannten physikalisch-chemischen Prinzipien auf eine sichere Grundlage gestellt: In den Hückelschen Berechnungen spielte die Dissoziationswärme der Äthane eine Rolle, d. h. die Energiedifferenz zwischen einem Äthan und den beiden mit ihm im Gleichgewicht befindlichen Radikalen. Die Größe ist aus Messungen von Zerfallsgleichgewichten ableitbar und zwar dadurch, daß man feststellt, in welcher Weise die Gleichgewichtskonstanten sich bei Temperaturänderungen verschieben. Soweit Zerfallsgleichgewichte, wie im Falle des Hexaphenyläthans, beobachtet werden können, sind somit die Dissoziationswärmen grundsätzlich zugänglich.

Zur Vermessung der Zerfallsgleichgewichte muß man geeignete Eigenschaften der Radikale benutzen. Es kommen vor allem 2 Eigenschaften in Betracht: Die Lichtabsorption — die Radikale sind ja gefärbt, die Äthane farblos — und die magnetische

¹⁸⁾ Im Interesse erhöhter Klarheit wird in dieser Arbeit die historische Reihenfolge der einzelnen Vorgänge nicht immer gewahrt. So sind die oben geschilderten theoretischen Vorstellungen größtenteils erst entstanden, nachdem die Hauptrichtung meiner Untersuchungen schon feststand.

¹⁹⁾ Dabei hatte man sich mit der Unbeständigkeit gewisser tertiärer Halogenide vom Typ etwa des 1,1-Diphenyl-athylichlorids, (dies sich stets im Sinne:

$(C_6H_5)_2C(Cl)-CH_3 \rightarrow (C_6H_5)_2C\cdot-CH_2 + HCl$

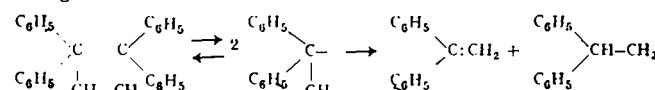
spontan zersetzt), auseinanderzusetzen. Es wurden zwei Lösungen des synthetischen Problems gefunden: Für stark basische Carbinole als Grundkörper: die „Perchloratmethode“ (Liebigs Ann. Chem. 334, 34 [1923]), Ersatz der unbeständigen Chloride als Vorstufen der Radikale durch die vielfach haltbaren Carboniumperchlorate. Für andere Fälle: die „Äthermethode“ (Liebigs Ann. Chem. 337, 227 [1924]), die in ihrer Hauptphase auf eine Wegnahme von Alkalimetall aus einer Alkaliverbindung vom Typ $(R)_3C-Na$ (bzw. K) beruht. Wesentliche Fortschritte der präparativen Methodik auf diesem Gebiet sind auch J. B. Conant, A. Löwenstein, G. Wittig zu verdanken, so Wittig z. B. die Überwindung der sterischen Hinderung im Zuge der Darstellung gewisser Vorstufen wichtiger Radikale, wie der Substanz XII durch Ersatz von Grignardschen Verbindungen durch Lithiumphenyl für metallorganische Synthesen. Das klassische Verfahren zur Darstellung 6-fach substituierter Äthane durch Halogenentzug aus tertiären Halogeniden ist im Laufe der Arbeiten des Verf. erst neuendgültig wieder und zwar für die Synthese der Tetraalkyl-diarylhäthane zu Ehren gekommen (mit Deparade, unpubliziert).

Susceptibilität — Radikale sind, wie vor allem Eugen Müller²⁰⁾ festgestellt hat, paramagnetisch.

Aus Messungen der Lichtabsorption habe ich 1929 zusammen mit Lisa Ewald²¹⁾ die Gleichgewichtskonstante des Hexaphenyläthans und die Dissoziationswärme bestimmt. Der Zahlenwert der Dissoziationskonstanten interessiert hier nicht, doch sei vermerkt, daß der Dissoziationszustand dieses bekannten Gleichgewichts in Benzol bei $+10^\circ$ etwa dem der elektrolytischen Dissoziation gleichkonzentrierter Ameisensäure bei $+20^\circ$ in Wasser entspricht. Die Dissoziationswärme ist ~ 12 Cal, in naher Übereinstimmung mit dem übrigens post festum errechneten Wert 16 Cal von E. Hückel.

Magnetische Messungen von Eugen Müller und Ilse Müller Rodloff^{21a)} und Georg Maria Schwab^{21b)} haben später diese Belege bestätigt, nach dem magnetischen Verfahren haben weiter amerikanische Autoren noch andere ähnliche Zerfallsgleichgewichte vermessen²²⁾, worauf hier nicht näher eingegangen werden soll.

Diese Verfahren der Vermessung von Gleichgewichten lassen sich nun auf solche Äthane nicht anwenden, bei denen die radikalartigen Zerfallsprodukte unbeständig sind und sich rasch irreversibel weiter verändern. Die lange Lebensdauer des Triphenylmethyls und seiner Analogen ist wesentlich bedingt durch die Abwesenheit von Wasserstoff an den dem Methyl-C-nächsten benachbarten Kohlenstoffatomen. Aliphatische Substituenten am Methyl-C-Atom setzen die Lebensdauer der Radikale stark herab wegen der dann besonders leicht möglichen Disproportionierung²³⁾.



Für die Untersuchung derartiger Äthane, die im Zusammenhang mit Hückels Rechnungen besonders wichtig sind, ist also die Gleichgewichtsvermessung zunächst nicht möglich. Man kann aber die Dissoziationswärmen (DW) angenehrt auch nach der Größe der Aktivierungsenergien (AW) der Zerfallsprozesse abschätzen. Sie bedeuten die Energiedifferenz zwischen der undissoziierten („unangeregten“) Äthan-Molekel und dem Zustand höchster Energie, der während des Zerfallsaktes durchlaufen wird. Diese Aktivierungsenergien lassen sich aus der Temperaturabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeiten errechnen²⁴⁾. Sie definieren Höchstwerte für die Dissoziationswärmen — die DW sind in der Regel einige Cal. kleiner als die AW — und lassen sich für viele Schlüsse anstelle der Dissoziationswärmen verwenden.

Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeiten

Aus diesen Überlegungen heraus habe ich sehr viel Mühe darauf verwendet, Methoden zur Bestimmung von Zerfallsgeschwindigkeiten labiler Äthane zu entwickeln²⁵⁾ und auf möglichst viele verschiedenartige Äthane anzuwenden. Die Grundidee dieser Versuche ist sehr einfach, ihre Ausführung allerdings nicht immer ganz leicht: Man verfolgt das Tempo, mit dem Lösungen von labilen Äthanen zugesetzte Reagenzien verbrauchen. Durch geeignete Wahl der Reagenzien und der übrigen Bedingungen kann man es dann häufig erreichen, daß der Verbrauch des Reagenzes genau in dem Tempo erfolgt, in

²⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 521, 89 [1936]. — Weitere Lit. vgl. ebenda 551, 142 Ann.²) [1942].

²¹⁾ Ebenda 473, 163 [1929].

^{21b)} Ebenda 521, 89 [1935].

²²⁾ Z. phys. Chem. [B] 41, 59 [1938]; Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 95 [1940]. Hier wird ein indirektes Verfahren entwickelt, das auf der Katalyse der Umlagerung p-Wasserstoff zu o-Wasserstoff beruht.

²³⁾ Vor allem viele Arbeiten von C. S. Marvel u. Mitarb., letzte dem Verf. z. Zt. zugängliche J. Amer. Chem. Soc. 66, 914 [1944].

²⁴⁾ Zur Disproportionierung selbst: vgl. K. Ziegler u. R. B. Whitney, Liebigs Ann. Chem. 551, 187 [1942].

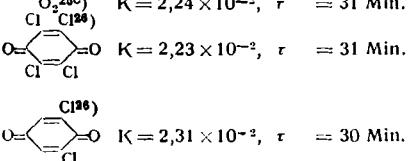
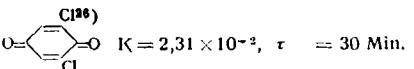
²⁵⁾ Und zwar nach der Arrhenius-Gleichung $K_T = a \cdot e^{-E/RT}$, worin K_T die Zerfallskonstante bei der Temperatur T , a einen temperaturunabhängigen Faktor und E die Aktivierungsenergie bedeuten. E ergibt sich dann zu

$$E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}$$

aus Messungen bei 2 verschiedenen Temperaturen.

²⁶⁾ a) Ebenda, 479, 277 [1930]; b) 504, 131, 182 [1933]; c) 551, 150 [1942].

dem das Äthan das allein reaktionsfähige und praktisch momentan reagierende Radikal liefert. Es ist ganz einfach der Zerfall als langsamster Vorgang geschwindigkeitsbestimmend. Erfolgreich waren solche Versuche mit Jod, Stickoxyd, Sauerstoff und – in letzter Zeit – mit Chinonen²⁶). Eine Gewähr für die Richtigkeit der Ergebnisse hat man dann u. a. dadurch, daß die gefundenen Reaktionskonstanten oder – anschaulicher – Halbwertszeiten (τ) mit ganz verschiedenen Reagenzien gleich werden. Wie weitgehend das der Fall sein kann, zeigen die folgenden Beispiele:

Hexaphenyläthan	Jod ^{a)} ^{25a)}	$K = 2,5 \times 10^{-1}$, $\tau^{**}) = 2,75$ Min.
in Chloroform	NO ₂ ^{b)}	$K = 2,2 \times 10^{-1}$, $\tau = 3,30$ Min.
bei 0°	O ₂ ^{c)}	$K = 2,1 \times 10^{-1}$, $\tau = 3,15$ Min.
Tetraphenyl dimethyläthan	O ₂ ^{25c)}	$K = 2,24 \times 10^{-2}$, $\tau = 31$ Min.
in Brombenzol bei 64,6°		$K = 2,23 \times 10^{-2}$, $\tau = 31$ Min.
		$K = 2,31 \times 10^{-2}$, $\tau = 30$ Min.

^{a)} Methode noch leicht fehlerhaft.

^{**)} τ = Halbwertszeit.

Tabelle 1

Reaktionsgeschwindigkeit labiler Äthane mit verschiedenen Reagenzien

Nach diesen Verfahren sind Zerfallsorgänge mit Halbwertszeiten von etwa 1 min bis zu einigen Stunden bequem meßbar. Bei schnelleren oder langsameren Prozessen ändert man dann den Temperaturbereich in geeigneter Weise und berechnet aus der leicht zu bestimmenden Temperaturabhängigkeit die Zerfallskonstanten bzw. Halbwertszeiten bei beliebigen anderen Temperaturen. Diese Temperaturabhängigkeit ist groß:

Hexaphenyläthan ^{a,b,c)}					
t	– 20°	0°	– 20°		
r	0,4 m	4,4 m	71 m		
Tetraphenyl-dimethyläthan ^{25c)}					
t	90°	60°	20°	10°	0°
r	1,25 m	56 m	28.000 m	19,5 d	131 d
m	= Minuten, d = Tage, a = Jahre.			955 d	2,7 a

Tabelle 2

Halbwertszeiten (r) labiler Äthane bei verschiedenen Temperaturen t.

Einige aus solchen Versuchen abzuleitende Werte der Aktivierungsenergien (AW) gibt Tabelle 3 wieder.

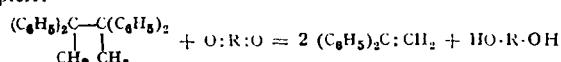
$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3$	^{25b,c)}	$(C_6H_5)_2C-C(C_6H_5)_2$	^{25c)}	$C_6H_5-C-C_6H_5$	²⁷⁾
		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} / \\ (CH_3)_2 \\ \backslash \\ (CH_3)_2 \end{array}$	
DW 12		—	—	—	
AW 19		30	—	50 ²⁸⁾	
DW ber. 16		32	—	48	

Tabelle 3

Aktivierungs-(AW) und Dissoziationswärmen (DW) labiler Äthane.

Man sieht gut, wie im Falle des Hexaphenyläthans, bei dem beide Werte zugänglich sind, die AW tatsächlich um einige Cal. größer ist als die DW. Man erkennt aber auch weiter, daß unsere Werte für die AW gut mit Hückels Berechnungen der DW übereinstimmen.

²⁶⁾ Triphenylmethyl gibt mit Chinon einen ziemlich beständigen Hydrochinon-bis-triphenylmethylether (Schmidlin u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1298 [1910]). Befinden sich neben der freien Valenz im verwandten Radikal mit Wasserstoff verbundene C-Atome, so zerfallen die Hydrochinonäther spontan in Hydrochinon und Olefin, so daß sich, etwa beim Tetraphenyl-dimethyläthan, insgesamt folgende Reaktion abspielt:



Verwendet man chlorierte Chinone, so läßt sich die Reaktion nach Zusatz von Dimethylanilin an Hand der mit dem unverbrauchten Reagens gebildeten tiefblauen Chinhydrone leicht spektralphotometrisch messend verfolgen. (W. Deparade, Dissert., Halle 1945; vgl. a. Ziegler u. Orth, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 628 [1932].)

²⁷⁾ Diesen auch für eine erst ab 250° beobachtbare Reaktion wohl recht hohe Wert einer AW ist auch als AW ein Maximalwert, da er nicht aus einer direkten Messung der Zerfallskonstanten, sondern aus Messungen der Disproportionierungsgeschwindigkeit abgeleitet ist. Groß kann die Differenz gegenüber dem wahren Wert nach vorliegenden Erfahrungen nicht sein (vgl. Liebigs Ann. Chem. 551, 198 [1942].)

Vermindert man unsere Zahlen um einige Calorien, so ist die Übereinstimmung allerdings weniger gut. Immerhin soll man natürlich nicht zuviel verlangen, und so kann man diese Tabelle sicher zu Gunsten der theoretischen Physik buchen.

Prüfung der Resonanzvorstellung — Erweiterung der Theorie

Aber auch nur diese. Das Bild ändert sich sofort, sowie man nun die aliphatischen Reste variiert. Das ist bereits am Typ der Tetraphenyl-dialphyläthane gezeigt worden^{25a)}, wird aber besonders deutlich bei den Tetraalphyl-diphenyläthanen, die in letzter Zeit ausführlicher untersucht worden sind:

R_2C-CR_2	$R = CH_3$	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9	C_6H_{11}
Zerfall gut nachweisbar bei	240°	140°	100–110°	100–110°	30°
AW (Cal.)	50	—	34–38	37–39	21

Tabelle 4

Zerfallstemperaturen und Aktivierungsenergien (AW) einiger Tetraalphyl-diphenyl-äthane²⁹⁾

Dem starken Gang in den Aktivierungs-Energien entspricht genau der Gang der thermischen Beständigkeit, so daß man auch ohne jede exakte Messung der Energiewerte allein durch qualitative Prüfung der Zersetzungseigenschaften einen guten Eindruck von dem starken Einfluß der Natur aliphatischer Reste bekommen kann. Die Unterschiede zwischen den beiden Extremen dieser Reihe sind offenbar bei weitem stärker als die zwischen verschiedenen Hexa-aryläthanen, wie sie in der ersten Epoche der Radikalchemie und neuerdings auch vielfach wieder von amerikanischen Autoren in so großer Zahl dargestellt worden sind, und dies, obwohl nur aliphatische Reste variiert wurden. Wie in jenen ersten eingangs erwähnten Arbeiten Meerweins offenbart sich hier auf einem ganz anderen Gebiet von Erscheinungen eine sehr starke Differenzierung der Wirkung verschiedener Gruppen von rein aliphatischem Charakter. Für eine solche überragende Wirkung der Alphyle ist in der Vorstellung von der besonderen Wichtigkeit der Resonanz von Elektronengruppen an den notwendigerweise ungesättigten bzw. aromatischen Substituenten kein Platz. Man wird den Schlüssel zum Verständnis dieser Erscheinung im Zustand der Äthanmolekel vor dem Zerfall zu suchen haben.

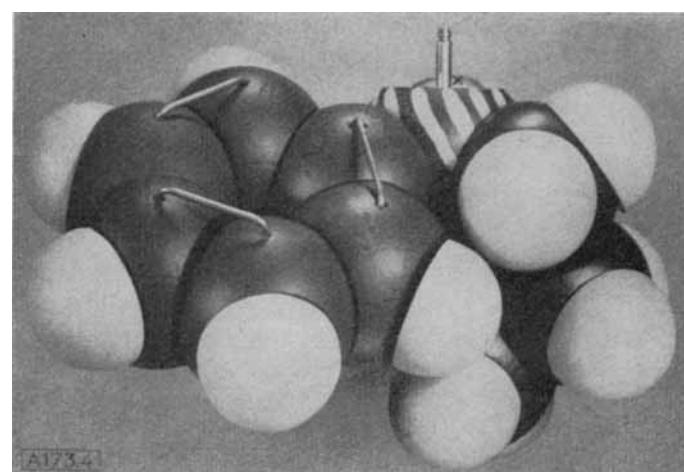


Bild 4

Di-n-propyl-phenylmethyl, kompakteste Anordnung. Seitenansicht in Höhe der „freien“ Valenz. Von zweiten Propyl nur die x-Wasserstoff-Kalotte zu sehen.

Ich habe – zunächst als Arbeitshypothese – die Vermutung ausgesprochen³⁰⁾, es könnten vielleicht in Äthanen dieser Art die zentralen C-C-Bindungen zwischen Äthan-C-Atomen und Substituenten um ein geringes dilatiert sein in dem Sinne, daß jeweils die Bindungen zwischen Äthan-C-Atomen und Substituenten die normale Länge von 1,52 Å hätten, dann aber die Raumerfüllung der Substituenten eine Annäherung der beiden C-Atome bis zum

²⁸⁾ Die ersten 4 Substanzen: vgl. ²⁷⁾, die letzte Liebigs Ann. Chem. 551, 150ff. [1942].

²⁹⁾ Zuletzt Liebigs Ann. Chem. 551, 145, 146 [1942]. – Dort auch frühere Lit.

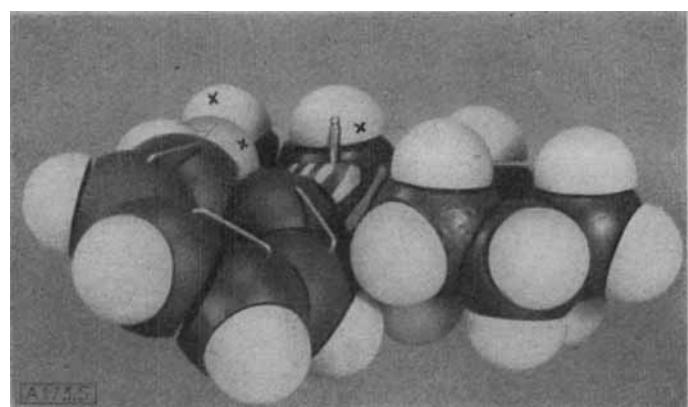


Bild 5
Dicyclohexylphenylmethyl, kompakteste Anordnung, Seitenansicht in Höhe der freien Valenz. Phenyl und ein Cyclohexyl gut sichtbar. Vom zweiten Cyclohexyl stammen die x-Wasserstoff-Kalotten.

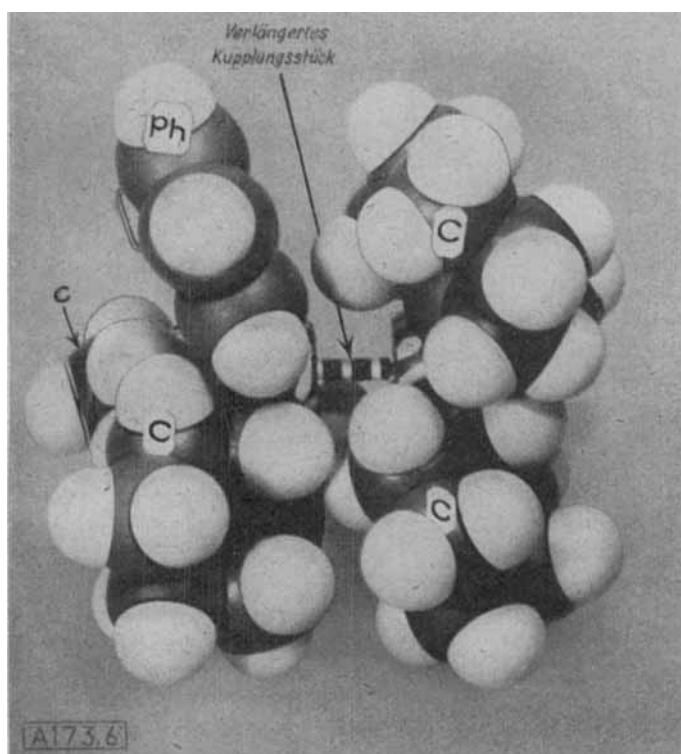


Bild 6
Tetracyclohexyl-diphenyl-äthan. Kompakteste Anordnung. C = Cyclohexyl, Ph = Phenyl. Ein Phenyl verdeckt. Die (gestreiften) Äthan-C-Atome lassen sich nicht zur Berührung bringen. Verbindung der Molekelhälften durch ein verlängertes Kupplungsstück (gestreift).

Normalabstand verhinderte. Da die Valenzkräfte mit der Entfernung sehr rasch abnehmen, genügen ziemlich geringfügige Dilatationen, um starke Abschwächungen der Bindungen hervorzurufen.

Modellbetrachtungen zur Radikalbildung

Diese Vermutung kann eindrucksvoll gestützt werden, wenn man sich die Verhältnisse an Hand von *Stuart*-Modellen klar macht. Die Bilder 4 und 5 geben Dipropyl-phenylmethyl und Dicyclohexyl-phenylmethyl in für den Zusammenschluß zweier gleicher Partner jeweils günstigsten Konfigurationen wieder und zwar sind die beiden Modelle genau in der Ebene der die freie Valenz verkörpernden Kalottenflächen (das Radikal-C-Atom ist schwarz-weiß gestreift wiedergegeben) aufgenommen. Man erkennt, daß bei Bild 4 ein zweites Modell spiegelbildlich gerade noch mit unmittelbarer Berührung der zentralen C-Atome würde aufgesetzt werden können, vor allem, wenn man das zweite Modell gegenüber dem ersten etwas verdreht. Bei Bild 5 ist das nicht mehr möglich. Tatsächlich zeigt dann auch die Photographic des Modells des Tetracyclohexyl-diphenyläthans (Bild 6), daß die beiden Modellhälften nur durch ein verlängertes Kupplungsstück (schwarz-weiß-gestreift) zusammenzuhalten sind und nicht bis zur Berührung der zentralen C-Atome genähert werden können. Dabei wurde mit Sorgfalt die am wenigsten sperrige Konfiguration für die Cyclohexyle ausgewählt (lauter Sessel-Formen,

mit dem Äthan- bzw. Methyl-C-Atom verknüpft durch je eine der sechs radial aus der Peripherie herausragenden Valenzen).

Es wäre nun offenbar falsch, aus der in Bild 4 ausgestellten Form des Dipropyl-phenylmethys den Schluß zu ziehen, das entsprechende Tetrapropyl-diphenyläthan müsse völlig beständig sein. Es gehört keine sehr große Abweichung der Wirklichkeit von der modellmäßigen Vorstellung dazu, um auch in diesem Fall ähnliche Verhältnisse wie bei dem Cyclohexyl-Derivat zu schaffen. Tatsächlich ist ja auch das Tetrapropyl-diphenyläthan labil, wenn auch erst bei einer um etwa 80° höheren Temperatur als das Cyclohexyl-Derivat. Zudem ist es fraglich, ob man diese Dinge immer nur aus der am wenigsten sperrigen Atomanordnung heraus beurteilen darf. Die Substituenten befinden sich ja unzweifelhaft in Schwingungen (bzw. Drehschwingungen). Daß sich bei auch nur geringfügiger Verdrehung von Substituenten das Bild ganz grundsätzlich ändern kann, zeigen die in den Bildern 13 und 13a wiedergegebenen beiden Konfigurationen des erst später zu besprechenden Tripropylmethys.

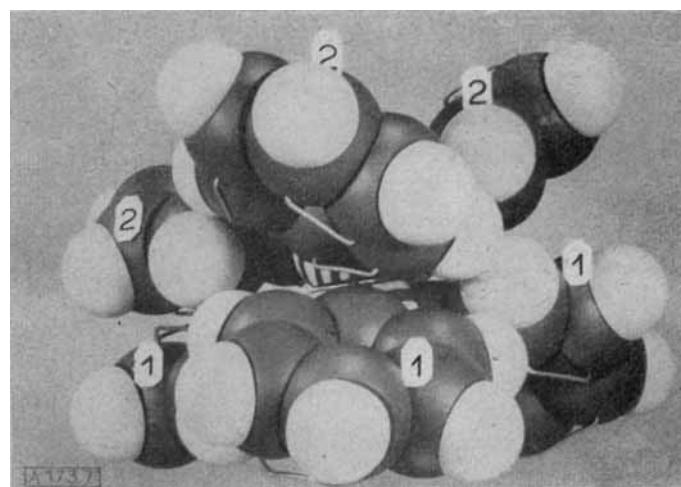


Bild 7
Hexaphenyläthan. Die zu jeder Triphenyl-methyl-Hälfte gehörenden Phenoyle sind durch gleiche Zahlen gekennzeichnet. Oberes Äthan-C-Atom senkrecht gestreift, unteres waagerecht. Von beiden ist nur wenig zu sehen.

Zieht man aus diesen Betrachtungen das Fazit, so kommt man zu folgendem Schluß: Nachdem diese Versuche und andere mehr³¹⁾ den großen Einfluß räumlicher Faktoren auf die Stabilität substituierter Äthane erwiesen haben, kann man dann überhaupt noch mit Sicherheit sagen, im Falle des Hexaphenyläthans aber sei die Resonanzvorstellung die richtige oder allein richtige Erklärung? Man geht meist von der Vorstellung aus, modellmäßig lasse sich das Hexaphenyläthan doch „selbstverständlich“ zusammenbauen. Das ist zwar richtig. Aber die Betrachtung des wirklich zusammengestellten *Stuart*-Modells (Bild 7) wie auch die entsprechenden Bilder 4 und 5 entstandene Aufnahme des hier natürlich tetraedrischen Triphenylmethys (Bild 8)

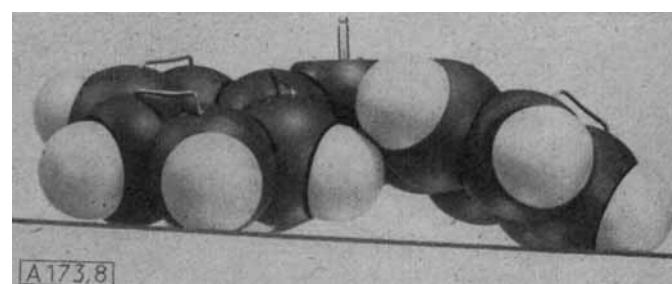


Bild 8
Triphenyl-methyl. Methyl-C-atom tetraedrisch („halbes Hexaphenyläthan“). Seitenansicht in Höhe der freien Valenz.

³¹⁾Tri-o-tolylmethyl (s. oben). Ferner Beobachtungen von Coops, Nautta, und Ernsting, daß Radikaldiissoziation bei Häufung o-ständiger Methyle schon in der Reihe des Tetraphenyläthans nachgewiesen werden kann,

zerfällt z. B. ab ca. 50° merklich in Radikale. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 60, 245 [1941]; vgl. auch ebenda 59, 1109 [1940]). — Zum Einfluß sterischer Faktoren s. weiter K. Ziegler, Trans. Faraday Soc. 152, 11, 12 [1933].

lehrt, daß die Grenze der „Selbstverständlichkeit“ schon merklich gestreift wird. Auch hier ist es wieder so, daß die wahren Verhältnisse gar nicht so sehr vom Modell abzuweichen brauchen, um die Situation zu ändern! Es liegt hier somit offensichtlich eine Frage vor, die mit unseren heutigen Hilfsmitteln gar nicht händig zu entscheiden ist. Wer es für richtig hält, neuartige Erklärungen erst dann zuzulassen, wenn es anders gar nicht mehr geht, der könnte in die Bedeutung der Resonanz für den Zerfall des Hexaphenyläthans berechtigte Zweifel setzen. Er wäre vorläufig mit völlig stichhaltigen Gründen nicht zu widerlegen.

Die Wahrheit liegt aber doch wohl in der Mitte. In der Richtung dürften Modellbetrachtungen des Tetraphenylallyls (Bild 9)

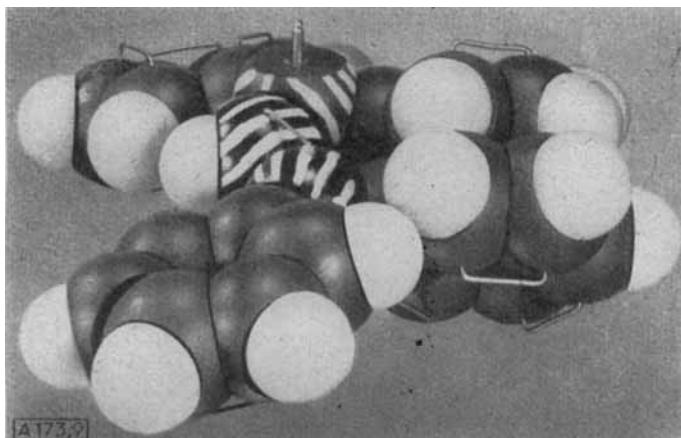


Bild 9

Tetraphenylallyl = $(C_6H_5)_3C-C(CH_3)=CH-C_6H_5_2$ — C 1-3 gestreift, C₄ etwas heller als C₂ und C₃.

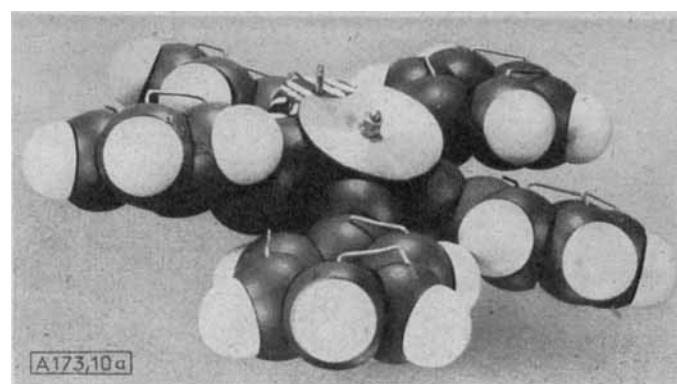


Bild 10a
Pentaphenyl-cyclopentadienyl. Schrägaufnahme. Radikal-C-atom gestreift. Der Raum über der „freien“ Valenz ist leer. Ein zweites Modell würde dicht darüber passen.

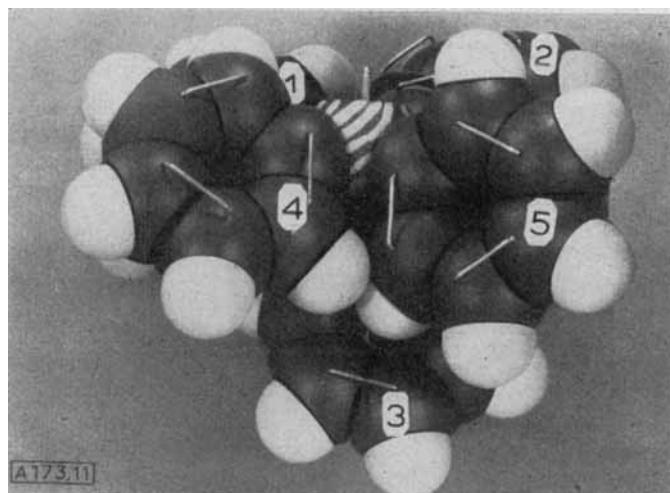


Bild 11
Pentaphenyläthyl, in Höhe der freien Valenz aufgenommen. Das zweite, aliphatische C-Atom ist verdeckt. Die 5 Phenyle sind numeriert
 $(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_2$
| 4, 5.

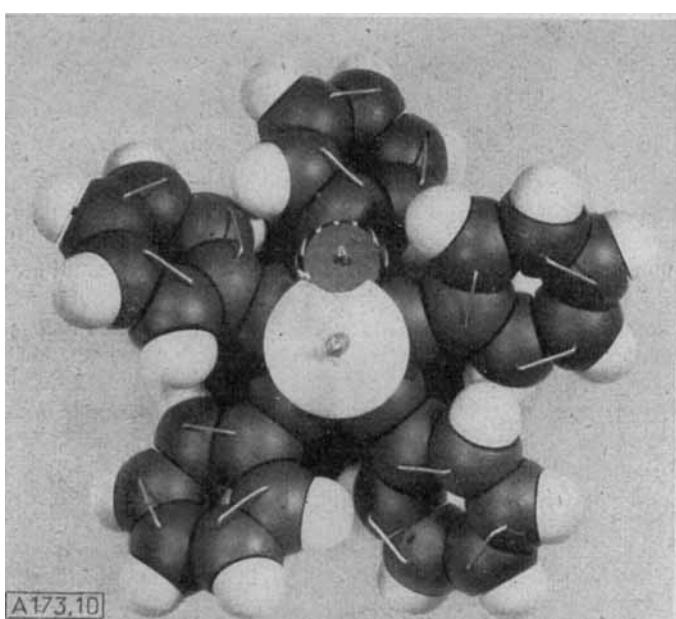


Bild 10

Pentaphenyl-cyclopentadienyl. Die 5 zentralen C-atome sind zwischen Metallplatten gepreßt, da *Stuart*-Kalotten nicht lückenlos zum 5-Ring zusammenpassen. Tetraedrisches Radikal-C-atom am Rande durch weiße Streifen markiert.

und des Pentaphenyl-cyclopentadienyls (Bilder 10 und 10a) überzeugend wirken. Modellmäßig sind beide (hier natürlich mit tetraedrischen Radikal-C-Atomen dargestellten) Radikale ganz ähnlich flache, etwa schirmförmige, Gebilde wie Triphenylmethyl, bei denen vom Modell her kein Grund einzusehen ist, warum sie nicht genau so wie zwei Triphenylmethyle paarweise sich sollten zusammenstecken lassen. Daß trotzdem keine oder nur eine sehr geringe Assoziationsstendenz vorhanden ist, erfordert auf jeden Fall eine aus dem Bereich der räumlichen Überlegungen herausfallende Erklärung und es ist unzweifelhaft ein Verdienst von Autoren wie E. Hückel, in diesem Zusammenhang mit der Resonanzvorstellung moderne physikalische Gedanken in die Theorien der organischen Chemie eingeführt zu haben.

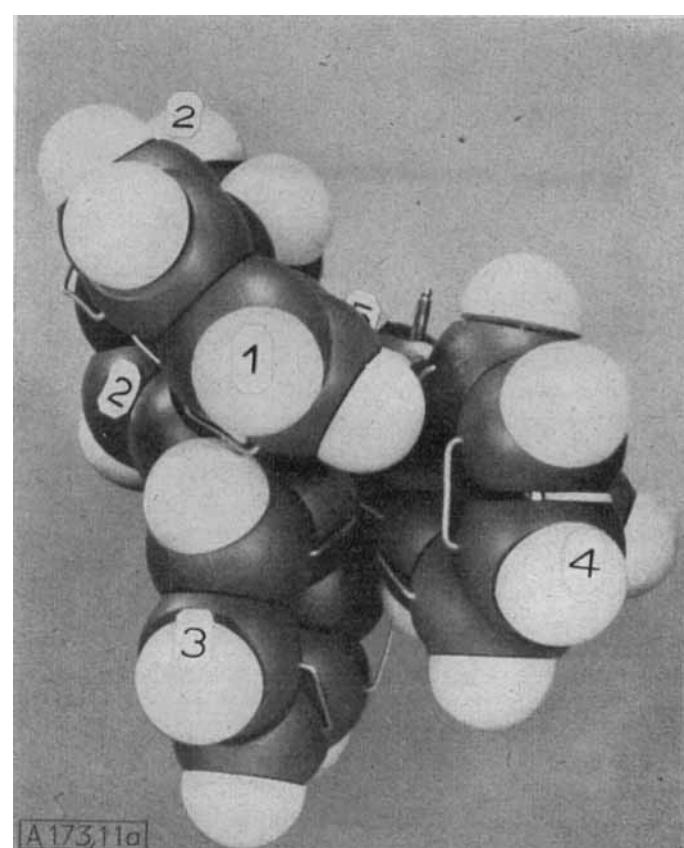


Bild 11a
Pentaphenyläthyl. Modell 11 um 90° gedreht. Links Triphenylmethyl-Gruppe, rechts ein Phenyl der $C(C_6H_5)_2$ -Gruppe, das zweite bis auf einen ganz kleinen Rest verdeckt. Numerierung der Phenyle wie bei Bild 11.

Führt so die Modellbetrachtung im Falle dieser beiden Radikale zu einer Stütze der unanschaulichen modern-physikalischen Deutungen, so scheint sie auf der anderen Seite ein anderes altes, häufig diskutiertes radikalchemisches Problem endgültig ganz im Sinne einer anschaulichen, rein räumlichen Erklärung lösen zu können. Ich meine das 1922 von Schlenk und Mark³²⁾ entdeckte Pentaphenyläthyl: Modelle dieses Radikals sind in Bild 11 und Bild 11a abgebildet und man erkennt ohne weiteres, daß es vollkommen ausgeschlossen ist, etwa zwei solcher Modelle an den Radikal-C-Atomen zu vereinigen und daß es weiter auch nicht geht, etwa das Triphenylmethyl-Modell des Bildes 8 (bzw. die Hälfte des Modells Bild 7) mit dem Modell des Pentaphenyläthyls zusammenzustecken: Es kann also auch, entsprechend den Befunden von Schlenk und Mark, kein Octaphenylpropan geben. Die Betrachtung ist einleuchtend und zwingend. Hier ist es wirklich überflüssig, nach anderen als räumlichen Gründen zu suchen.

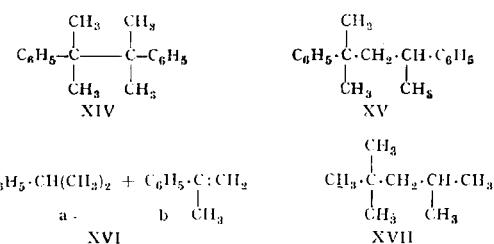
Die Hexaalphyläthane — Radikalbildung und Motorklopfen

Diese Überlegungen führen natürlich weiter auch zur Frage nach dem Verhalten der sechsfach aliphatisch substituierten Äthane. Von diesen ist bis heute eigentlich nur das Hexamethyläthan bekannt. Es zerfällt bei höheren Temperaturen allem Anschein nach nicht in Tertiärbutyl-Radikale. Das läßt sich aus zwei Beobachtungen folgern:

1. hat Conant³³⁾ schon 1933 angegeben, der Kohlenwasserstoff zersetze sich zwar von 500° an, allein es bildeten sich dabei Methan und andere Produkte und nicht Isobutan und Isobutylen, wie sie bei einem primären Zerfall an der zentralen C-C-Bindung infolge der Disproportionierung entstehen müßten.

2. ist dem Treibstoff-Fachmann bekannt, daß das Hexamethyläthan, das einzige feste, ziemlich hoch schmelzende Octan, eine besonders hohe Octanzahl hat, es wirkt also im Motor ausgesprochen klopfhindernd.

Nun hat der Verfasser einmal feststellen lassen³⁴⁾, wie sich gewisse phenyl-substituierte Kohlenwasserstoffe als Zusätze zu normalen Treibstoffen auf die Klopfestigkeit auswirken. Es konnte sich dabei nur um Zusätze von wenigen Prozenten handeln, da unsere Testobjekte größtenteils hohe Molgewichte aufweisen und deshalb wegen zu geringer Flüchtigkeit nicht unverdünnt untersucht werden können. Es wirkt Tetramethyl-diphenyläthan (XIV) ausgesprochen kloppfördernd, sein Isomeres XV ebenso wie das ihm strukturell nahestehende Isooctan XVII klopfhemmend. Führt man XIV durch Erhitzen auf 250–300° (über instabile 2-Phenylisopropyle hinweg) in eine Mischung äquivalenter Mengen Cumol und α -Methylstyrol (XVIa und b) über, so wirkt auch diese Mischung im Gegensatz zum unzersetzten Kohlenwassersstoff (XIV) klopfhemmend.



Hier nach scheint die kloppfördernde Wirkung von den Radikalen auszugehen, wie sie sich bei 300° und darüber aus XIV nach unseren Erfahrungen vorübergehend bilden. Der andere Bau des Isomeren XV lässt offenbar eine solche Dissoziation nicht zu und damit zeigt diese Substanz wieder das normale motorentechnische Verhalten hochverzweigter Kohlenwasserstoffe³⁵⁾.

Da nun Hexamethyläthan, wie gesagt, hoch klopfest ist, so kann es schwerlich primär in tert. Butylradikale zerfallen. Was

³²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 2285 [1922].

³³⁾ J. Chem. Physics 1, 430 [1933].

³⁴⁾ Die Prüfung wurde von Herrn Dr. Pohl im KWI für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, ausgeführt.

³⁵⁾ Der Ausgangspunkt dieser Untersuchung war die Überlegung, die bekannte Antiklopfwirkung des Bleitetraäthyls könnte durch in der Hitze gebildeten Äthyl-Radikale hervorgerufen werden. Freie Radikale scheinen nach unseren Beobachtungen eine gerade entgegengesetzte Wirkung zu haben. Beim Bleitetraäthyl würde die Wirkung des Bleistoffs überwiegen. Vgl. hierzu F. O. Rice, Ind. Engng. Chem. 26, 259ff. [1934].

für Hexamethyläthan gilt, braucht nun nach unseren oben erwähnten Erfahrungen für andere Hexa-alkyläthane noch lange nicht zu gelten. Betrachten wir die 3 waagerechten Reihen der folgenden Tabelle, in denen der Versuch einer Extrapolation der Eigenschaften zweier Hexaalphyläthane gemacht wird,

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
-20°	$+60^\circ$	$+240^\circ$	kein Zerfall im Zentrum
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$(\text{C}_6\text{H}_7)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_7)_3$
-20°	10°	$+110^\circ$?+200–300°?
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$
-20°	$+20^\circ$	$+30^\circ$?+50°?

Tabelle 5

Gemessene bzw. geschätzte Temperaturen bei denen die Radikaldiissoziation auf einer Halbwertszeit von ca. 1 h verläuft bzw. verlaufen würde.

so braucht man keineswegs bis zu der aus präparativen Gründen sehr hochgespannten Forderung einer Suche nach dem Hexacyclohexyläthan (Reihe 3, rechts), bzw. Tricyclohexylmethyl (vgl. Bild 12, das wieder erkennen läßt, wie sehr hier die Vereinigung zweier Radikale durch die Substituenten behindert wäre) zu gehen. Zerfallserscheinungen werden vielmehr vielleicht schon bei Verbindungen vom Typ des Hexapropyläthans (Reihe 2, rechts), also bei den nächsten Homologen des Hexamethyläthans auftreten können³⁶⁾. Modellmäßig läßt allerdings das Tripropylmethyl eine Verdoppelung zum Hexapropyläthan ohne weiteres zu (Bild 13), das galt ja aber auch für das Dipropylphenylmethyl (Bild 4) und doch zerfällt hier das entsprechende Äthan bereits

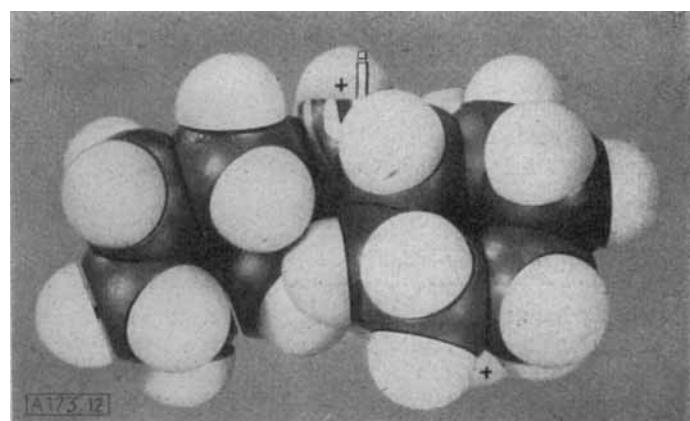


Bild 12
Tricyclo-hexylmethyl, räumlich kompakteste Form. Zwei Cyclohexyle gut sichtbar, vom dritten stammen die beiden x-Wasserstoff-Kalotten. Seitenansicht in Höhe der freien Valenz.

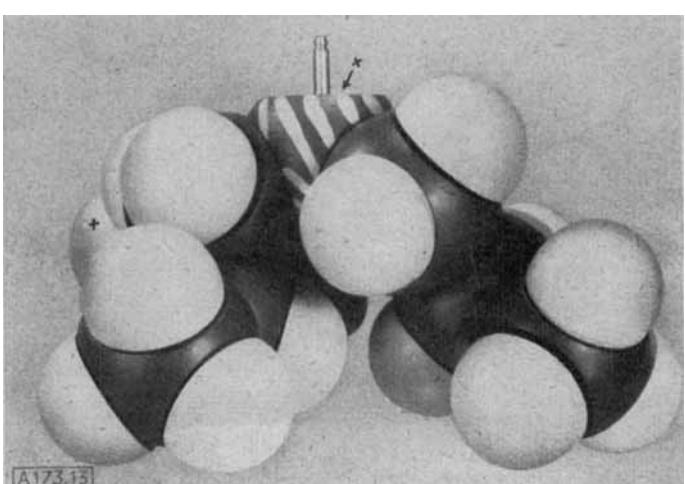


Bild 13
Tripropylmethyl, kompakteste Form. Seitenansicht in Höhe der freien Valenz. Vom dritten (im wesentlichen unsichtbaren) Propyl stammen die x-Wasserstoff-Kalotten.

³⁶⁾ J. B. Conant vermutet, daß die bisher nicht bekannt gewordenen Kohlenwasserstoffe Hexaisopropyläthan und Diäthyltetraisopropyläthan bei Zimmertemperatur dissoziieren würden (J. Chem. Physics 1, 430 [1935]).

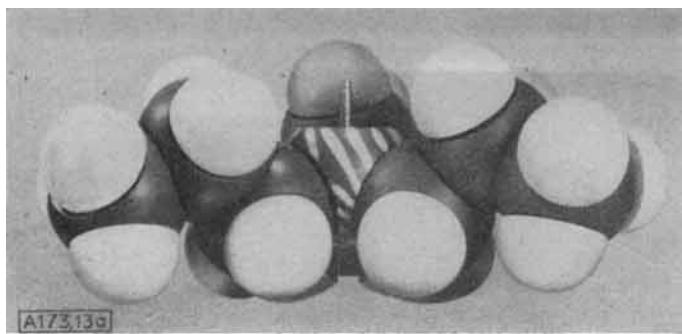
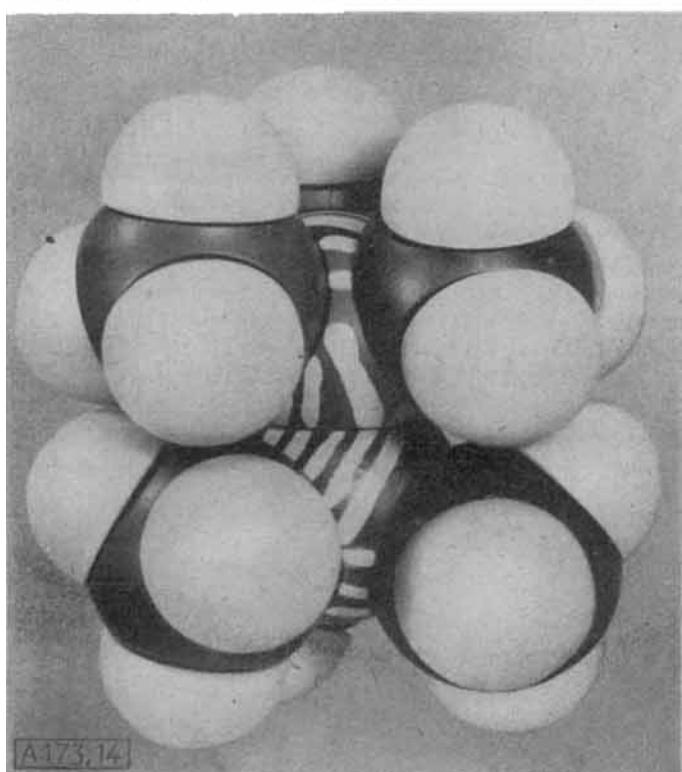
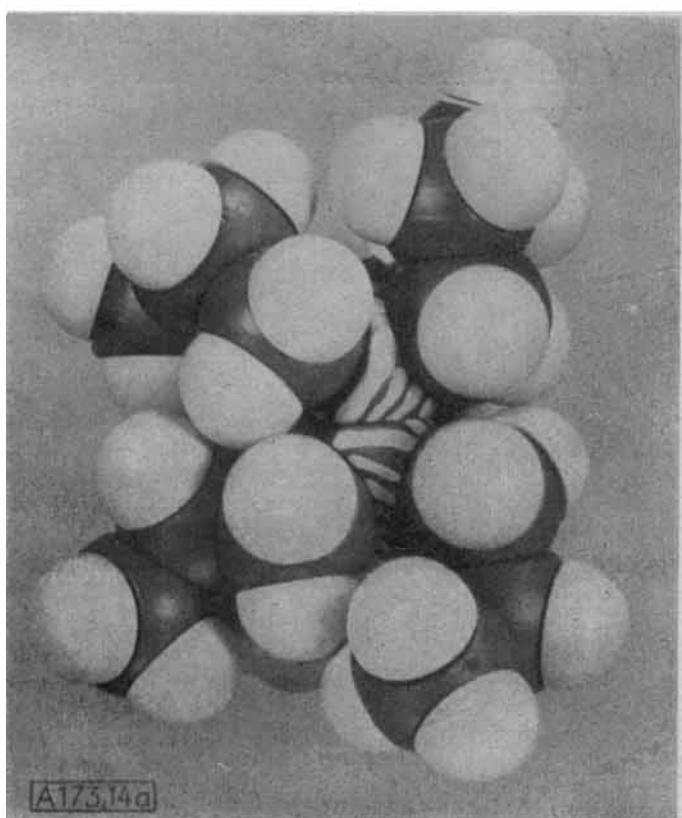


Bild 13a

Tripropylmethyl: Propyle etwas aufgebogen gegenüber der Stellung in Bild 13

Bild 14
HexamethyläthanBild 14a
Hexapropyläthan

wenig über 100%. Die Raumbelegung in der unmittelbaren Umgebung der Methylkohlenstoff-Atome ist in beiden Fällen sehr ähnlich. Geringfügige Verdrehungen der Propyle genügen, um die Verhältnisse im Bereich der freien Methyl-Valenz weitgehend zu ändern (Bild 13a) worauf weiter oben schon hingewiesen wurde. Beim Tertiärbutyl ist entsprechendes kaum möglich und folgerichtig ist Hexamethyläthan (Bild 14) stabil. Man vergleiche damit das „Gedränge“ im Hexapropyläthan (Bild 14a).

Die Prüfung solcher Voraussagen bleibt der Zukunft vorbehalten, denn wieder einmal ist, genau wie vor 25 Jahren, dem Fortschritt der Erkenntnis eine Schranke gesetzt durch das Fehlen geeigneter Methoden für die Herstellung der notwendigen Versuchsobjekte. Schon das Hexamethyläthan ist einigermaßen gut nur auf Umwegen^{36a)} und durch Enthalogenierung von Tertiärbutylchlorid nur mit sehr mäßigen Ausbeuten zugänglich^{36a)}. Seine höheren Homologen haben sich so bisher überhaupt noch nicht darstellen lassen.

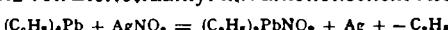
Radikale kurzer Lebensdauer und neue präparative Möglichkeiten

Vielleicht werden hier neuere präparative Verfahren weiterführen, die sich auf eine andere Entwicklungslinie der Chemie der freien Radikale stützen, die D. H. Hey³⁷⁾ vor kurzem in einem zusammenfassenden Aufsatz „Neue organische Chemie“ genannt hat.

Der Ursprung meiner Arbeiten war Gombergs Triphenylmethyl (1900), das klassische Radikal mit langer Lebensdauer. Paneth³⁸⁾ hat 1929–1931 unter den Produkten des Zerfalls von Bleitetramethyl und -äthyl bei höherer Temperatur die Prototypen von Radikalen kurzer Lebensdauer, nämlich Methyl und Äthyl selbst, nachgewiesen. Die Chemie solcher Radikale kurzer Lebensdauer hat sich zunächst ziemlich unabhängig von dem älteren durch Gomberg begründeten Zweig der Radikalchemie entwickelt, ihre Schilderung fällt aus dem Rahmen dieser Arbeit heraus. Die beiden Entwicklungslinien haben sich aber einander mehr und mehr genähert, sie sind heute im Begriff, endgültig miteinander zu verschmelzen. Meine eigenen Arbeiten bieten hierfür Beispiele genug. War doch oben ausführlich von Radikalen die Rede, die sich sofort nach ihrer Entstehung weiter verändern. Mannigfaltige Übergänge sind bekannt. So haben J. B. Conant³⁹⁾ sowie A. Löwenstein⁴⁰⁾ schon vor längerer Zeit gewisse dissoziable Äthane beschrieben, bei denen durch Zerfall in Lösung zwar zunächst farbige Radikale gebildet werden, die sich dann aber – am Farbloswerden erkennbar – allmählich disproportionieren.

Man hat nun gelernt, einfache aliphatische Radikale unter vergleichsweise milden Bedingungen im flüssigen Reaktionsmedium zu entwickeln und es lassen sich dann mit diesen hochreaktionsfähigen Stoffen neue Synthesen durchführen, deren Möglichkeiten unzweifelhaft noch nicht ausgeschöpft sind. Solche radikal-liefernde Reaktionen sind:

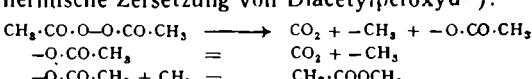
1. Umsatz von Bleitetraalkyl mit alkoholischem Silbernitrat⁴¹⁾:



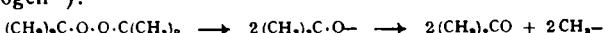
2. Einwirkung von Grignards Reagenzien auf Silber- oder Kupfer(I)-halogenid⁴²⁾:



3. Thermische Zersetzung von Diacetylperoxyd⁴³⁾:



4. Thermische Zersetzung von Ditertiärbutylperoxyd und Homologen⁴⁴⁾:



^{36a)} Bisher bestes Verfahren: Calingaert, Sorvos, Huijsta und Shapiro, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1389 [1944] durch Methylieren von Pentamethyl-athylchlorid mit $CH_3 \cdot MgCl$. Hier auch Literatur über die Enthalogenierung der Tertiärbutyl-halogenide.

³⁷⁾ Nature [London] 156, 36 [1945], vgl. auch W. A. Waters: The Chemistry of free radicals, Oxford 1948, S. 174–200.

³⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1335 [1929]; 64, 2702, 2708 [1931].

³⁹⁾ J. Amer. Chem. Soc. 47, 578 [1925]; 48, 1752 [1926].

⁴⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 448, 233 [1926].

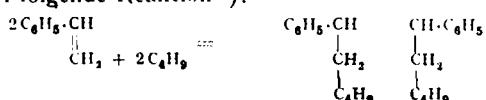
⁴¹⁾ Semerano u. Riccoboni, Z. physik. Chem. (A) 189, 203 [1941]; Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1089 [1941]; Semerano u. Callegari, ebenda 74, 1297 [1941].

⁴²⁾ Vgl. Runge, Organometallverbindungen, Stuttgart 1944, S. 246ff.

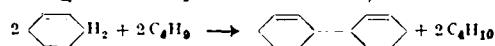
⁴³⁾ Kharasch u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 66, 15 [1943]; J. Org. Chemistry 10, 386, 394 [1945].

⁴⁴⁾ Milas u. Perry, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1938 [1946]. — Vaughan u. Mitarb., ebenda 70, 88, 95 [1948].

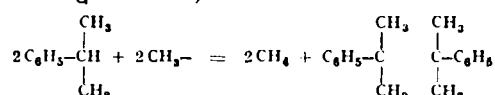
Gewisse ungesättigte Verbindungen lassen sich mit den so dargestellten Radikalen alkylieren. So gibt beispielsweise Styrol mit Butyl folgende Reaktion⁴⁵⁾:



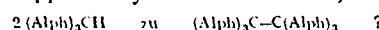
während Butyl gegenüber Olefinen mit CH_2 neben der Doppelbindung vorzugsweise dehydrierend wirkt⁴⁵⁾:



Dieser letzte Reaktionstyp läßt sich nun nach Kharasch besonders elegant mit Methyl aus thermisch zersetzen Diacetylperoxyd verwirklichen und so ist eine mit ausgezeichneter Ausbeute verlaufende Umwandlung des Cumols in Tetramethyl-diphenyläthan bekannt geworden⁴⁶⁾:



Darf man hoffen, in dieser Weise auch rein aliphatisch substituierte Methin-Gruppen dehydrieren zu können, etwa



Es spricht manches dafür, insbesondere die neuerdings von Criegee⁴⁷⁾ beschriebene Analogie der Methin-Gruppe in $(\text{R})_3\text{CH}$ mit dem Methylen in



bei der Autoxydation, doch werden erst entsprechende Versuche diese Frage zu entscheiden vermögen.

Radikalkettenreaktionen bei Autoxydationen und Polymerisationen

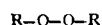
Gelingt es, auf diesem oder auf einem anderen Wege höhere Hexa-alphyläthane darzustellen, so wird allerdings die Situation für die weitere Untersuchung der Substanzen ungleich günstiger als vor 20 oder 25 Jahren liegen, da uns jetzt ein ganz anderer Schatz an Erfahrungen zu Gebote steht. Zunächst läßt sich mit Sicherheit voraussagen, daß bei der Dissoziation der Hexa-alphyl-äthane keine haltbaren Radikale vom Typ des Triphenylmethyls entstehen werden. Es wird sich durchweg um Radikale mit kurzer Lebensdauer mit erheblicher Tendenz zur Disproportionierung handeln müssen. Nach einem dem Triphenylmethyl irgendwie ähnlichen, haltbaren Tricyclohexylmethyl zu suchen, wäre ein aussichtsloses Beginnen. Trotzdem haben wir viele Mittel in der Hand, um die Existenz auch derartig kurzlebiger Radikale ganz zweifelsfrei festzustellen und damit die gesuchten Zerfallsprozesse nachzuweisen. Mit die schönste und empfindlichste Methode ist dabei die Auslösung von Kettenreaktionen durch Radikale, mit deren Schilderung ich meinen Aufsatz beschließen will.

Es ist möglich, durch einige wenige Radikale innerhalb einer dazu geeigneten Umgebung eine ganze Lawine von fremden Reaktionen anzuregen. Dabei werden sich stoffliche Änderungen in einem Ausmaß abspielen, das in gar keinem Verhältnis steht zu den geringen Spuren der zunächst vorhanden gewesenen Erreger. Daraus wird sich eine erhebliche Verstärkungswirkung und somit ein sehr empfindlicher Nachweis der primären Radikalbildung ergeben. Dieser Effekt erscheint am schönsten bei der Beschleunigung von Autoxydations- und der Erregung von Polymerisationsvorgängen durch Radikale⁴⁸⁾.

Im Verlauf der ausführlichen Untersuchung der Reaktion zwischen Radikalen und Sauerstoff im Rahmen meiner reaktionskinetischen Versuche hat sich herausgestellt⁴⁹⁾, daß z. B. Triphenylmethyl mit Sauerstoff primär ein Peroxyd vom Typ



gibt, das unter normalen Bedingungen rasch ein zweites R einfängt und



⁴⁵⁾ K. Ziegler u. W. Hechelhammer, unpubliziert.

⁴⁶⁾ J. Org. Chemistry, 10, 401 [1945].

⁴⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 22 [1944] und FIAT Review, Präparative Org. Chemie, im Druck. Vgl. auch Liebigs Ann. Chem. 560, 135 [1948].

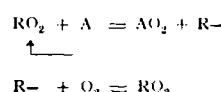
⁴⁸⁾ Der erste Nachweis von Radikalkettenreaktionen überhaupt gelang wohl Rice. Der Autor fand, daß solche Vorgänge bei Krackprozessen eine Rolle spielen können. — (J. Amer. Chem. Soc. 55, 3035 [1933]; 56, 284 [1934].

⁴⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 479, 287 [1930]; Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 628 [1932]; Liebigs Ann. Chem. 504, 9 162 [1933]; 551, 213 [1942].

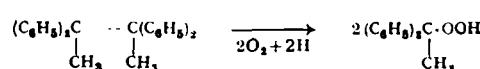
bildet, jedoch bei Gegenwart von Pyrogallol in ganz anderer Weise, nämlich zu



stabilisiert wird. An bestimmte ungesättigte Substanzen vermag RO_2 seinen Sauerstoff im Ganzen abzugeben:

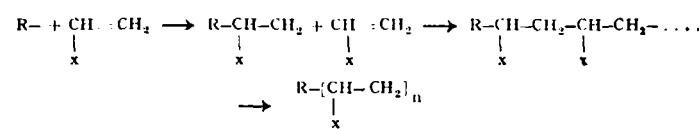


Da nun R- mit O_2 wieder RO_2 liefert, so können die beiden Prozesse sich nach dem Prinzip der Kettenreaktionen aneinanderhängen, wobei dann das Radikal als – je nach dem Acceptor – mehr oder weniger wirksamer Sauerstoffüberträger fungieren kann⁵⁰⁾. Kettenabbruch tritt schließlich durch $\text{RO}_2 + \text{R} = \text{R-O-O-R}$ ein. Mit den Aczeptoren Styrol, Cyclohexadien, Inden und Anisaldehyd werden leicht pro Mol Radikal einige hundert O_2 -Moleküle übertragen, mit einem bestimmten Fulven leicht tausend und unter besonderen sorgfältig ausgewählten Bedingungen bis zu 50000. Das bedeutet, daß man in der Lage ist, noch mit $1/1000$ mg Triphenylmethyl oder eines ähnlichen Radikals merkbare Beschleunigung der Sauerstoff-Absorption zu erhalten. Diese sauerstoff-übertragende Wirkung ist nun auch allen jenen vorhin besprochenen Äthanen eigentlich, bei denen man wegen der Disproportionierung die Radikale nicht unmittelbar nachweisen kann. Unter vergleichbaren Bedingungen hängt dabei die Stärke der sauerstoff-übertragenden Wirkung von der Zerfallsgeschwindigkeit ab, wie der Vergleich der Sauerstoffaufnahme von Benzodimethylfulven bei 0° mit Tetraphenyldiäthyläthan ($\tau = 3$ h) und Tetraphenyldimethyläthan ($\tau = 2,4$ Jahre) ergibt. Die erste Substanz vermochte in einem gegebenen Fall in einer Menge von 20 mg etwa $100 \text{ cm}^3 \text{ O}_2/\text{min}$ zu übertragen, die zweite hatte nur eine kaum nachweisbare Wirkung⁵¹⁾. Pyrogallol und ähnliche Stoffe verhindern die Erscheinung ganz. Nach dem vorhin Gesagten ist jetzt die Wirkung dieser Antioxydantien verständlich: Sie stabilisieren die labilen Peroxyde, die als Zwischenstufen auftreten, zu R-O-O-H; und auch darauf kann man eine Methode zum Nachweis rasch veränderlicher Radikale gründen: Tetraphenyldimethyläthan gibt bei 80° mit Sauerstoff und Pyrogallol ganz glatt Diphenyläthyl-hydroperoxyd⁵²⁾:



obwohl, wie weiter oben gezeigt wird, Diphenyl-äthyle wegen der Disproportionierung nicht haltbar sind.

Von größerer Bedeutung scheint die Fähigkeit der Radikale werden zu sollen, Polymerisationsreaktionen auszulösen. Amerikanische Autoren⁵³⁾ und schließlich G. Wittig und G. V. Schulz⁵⁴⁾ haben 1930 bis 1939 durch Experimente belegt, daß Radikale nach folgendem Schema auf Äthylen-Verbindungen polymerisierend wirken können:



wobei n unter Umständen sehr groß wird. Der Prozeß kommt zum Stillstand durch Anlagerung eines zweiten R oder durch gegenseitige Absättigung zweier derartiger wachsender Ketten.

Ich habe das Studium solcher Reaktionen aus zwei Gründen aufgenommen:

Einmal im Zusammenhang mit meiner langjährigen Beschäftigung mit der Polymerisation des Butadiens – und das gehört nicht hierher.

⁵⁰⁾ G. Wittig hat dieser Deutung der Radikalwirkung neuerdings eine andere Auffassung entgegengesetzt (vgl. diese Ztschr. 60, 169 [1948]), die der Verf. vorläufig in den hier besprochenen Fällen für unwahrscheinlich halten möchte. Im hier gegebenen Zusammenhang ist es zunächst gleichgültig, wie die O_2 -Übertragung im einzelnen zu Stande kommt.

⁵¹⁾ Vgl. Liebigs Ann. Chem. 551, 215 Fig. 1 [1942].

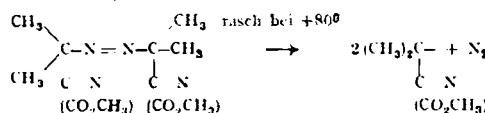
⁵²⁾ Ebenda 551, 206 [1942].

⁵³⁾ Rice u. Sickman, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1384 [1935]; Taylor u. Jones, ebenda 52, 1111 [1930]; Cramer, ebenda 56, 1234 [1934].

⁵⁴⁾ Naturwiss. 27, 387, 659 [1939]; Z. Elektrochem. 47, 265 [1941]. – Die Literatur über Radikalkettenpolymerisation ist inzwischen stark angewachsen und kann hier nicht voll berücksichtigt werden.

Zum anderen weil ich prüfen wollte, wie weit die Polymerisationskatalyse als Nachweis der Radikalbildung insbesondere bei langsam verlaufenden Radikaldoxisationen brauchbar ist. Es hat sich dabei dreierlei herausgestellt^{55).}

1. Die Erregerwirkung hängt stark von der speziellen Natur der Radikale ab, sie wird aber – glücklicherweise – umso stärker, je mehr sich die Radikale in ihrem Bau vom Triphenylmethyl entfernen, insbesondere je stärker aliphatischen Charakter die Substituenten tragen. Dadurch war in allen vorhin besprochenen Fällen, in denen ein direkter Radikalnachweis nicht geführt werden konnte, zusätzlich zum Kriterium der Autoxydationskatalyse noch ein weiterer Beweis für die Zwischenexistenz der Radikale zu erbringen. Als besonders gute Polymerisationserreger haben sich auch die bei der Zersetzung des Azo-isobuttersäurenitrils oder des zugehörigen Esters entstehenden Radikale erwiesen^{56).}

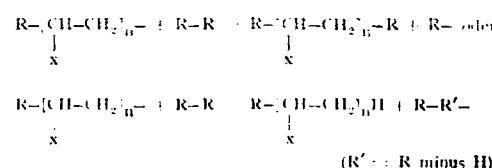


2. In der Polymerisationskatalyse besitzen wir die bisher empfindlichste Methode zum Nachweis von Radikaldoxisationen und zwar vor allem dann, wenn man als polymerisierbare Substanz das Acrylsäurenitril wählt. Polymeres Acrylsäurenitril ist, wie lange bekannt, im monomeren und auch sonst in den meisten Mitteln völlig unlöslich^{57).} Radikaldoxisation einer darin gelösten Substanz zeigt sich daher sofort durch eine bald einsetzende mehr oder weniger rasch fortschreitende Trübung an. Der Effekt kommt nur dann zur vollen Auswirkung, wenn man bei völligem Sauerstoffausschluß, am besten in einer Stock-schen Hochvakuumapparatur arbeitet. Unter den Umständen ist es leicht, pro gebildetes Radikal ca. 50000 bis einige hunderttausend Acrylsäurenitrite zur Polymerisation zu bringen. Dabei ist es infolge der genauen Kenntnis der Geschwindigkeiten der radikal-liefernden Prozesse hier ein Leichtes, derartige Reaktionskettenlängen ziemlich sicher abzuschätzen^{58).}

Von ähnlich großen Effekten habe ich zwar vorhin bei der Autoxydationskatalyse auch schon gesprochen, sie sind dort aber nur sehr umständlich zu erreichen und nur mit einem Acceptor, der keine höhere Temperatur als 0° zuläßt. Die praktisch bequemen Acceptoren geben nur einige hundert bis höchstens 1000 Kettenglieder. Daher kann man jetzt bei Benutzung von Acrylnitril recht einfach mit einem ganz enormen Verstärkereffekt arbeiten und hat weiter nichts nötig, als das Eintreten und Fortschreiten der Trübungen zu verfolgen, oder die gebildete Menge Polymeres zu wiegen oder in geeigneten Dilato- oder besser gesagt „Kontraktometern“ die Kontraktion bei der Polymerisation zu messen^{59).}

3. Das oben gegebene einfache Schema für die Radikal-Kette der Polymerisation ist nicht ganz korrekt. Es spielen sog. Übertragungsreaktionen mit hinein, die durch die äußerst reak-

tiven freien Radikale der wachsenden Kette ausgelöst werden. Solche können nachweislich sein:



wobei dann R- bzw. R-R'- wieder neue Polymerisationsketten einleiten. Hiernach kann ein ursprünglich nur äußerst selten primär Radikale liefernder Prozeß „fortzeugend“ neue Radikale „gebären“. Das wirkt sich natürlich in einer enormen Vergrößerung der reaktions-kinetischen Kettenlänge – bei Senkung des durchschnittlichen Molgewichts der Polymeren – aus und die sehr hohen nachgewiesenen Extremwerte von bis zu mehreren 100000 Gliedern der Reaktionsketten dürften mit auf das Konto dieses Effekts kommen^{59a).}

Tetraphenyl-dimethyläthan mit einer Halbwertszeit von 2,4 Jahren bei 0° beschleunigte Autoxydationsprozesse bei dieser Temperatur praktisch nicht. Löst man es bei 0° in Acrylnitril, so tritt binnen kurzem eine Trübung auf und Polymerisationsgeschwindigkeiten von vielen Promille pro Stunde können leicht erzielt werden. Azo-isobuttersäureester, der einigermaßen rasch erst bei + 80° zerfällt und der bei + 20° nach Messungen von W. Meye eine Halbwertszeit von etwa 1,3 Jahren hat, ruft bereits bei -20° eine merkliche fortschreitende Trübung des Nitrits hervor. Die Halbwertszeit des Azoesters beträgt bei dieser tiefen Temperatur ca. 5000 Jahre.

Ahnlich empfindlich ist der Nachweis der Dissoziation des Tetrabutyl-diphenyläthans bei 20°. Der Kohlenwasserstoff zerfällt merklich erst bei 110° ($\tau = \sim 2$ h). Je nachdem man seine noch etwas unsichere Aktivierungsenergie zu 35 oder 38 Cal ansetzt, errechnet sich für + 20° ein $\tau = 600-3000$ Jahre. Trotzdem ist die durch 100 mg des Äthans binnen 24 h in ca. 15 cm³ Acrylnitril bewirkte Polymerisation an der Trübung und Kontraktion von ca. $1/2$ mm³/Tag leicht nachweisbar.⁶⁰⁾ Daß hier tatsächlich die ganz geringen Spuren der aus Tetrabutyl-diphenyläthan bei 20° C gebildeten Dibutyl-phenylmethyle die Polymerisation auslösen, geht einwandfrei aus folgenden Beobachtungen hervor:

1. Die Wirkung bleibt auch nach mehrmaligem Umkristallieren des Kohlenwasserstoffs völlig erhalten.

2. Reines Tetramethyl-diphenyläthan, dessen Zerfall in Radikale erst von 240° an gut nachweisbar wird, hat bei 20° keinerlei polymerisierende Wirkung auf Acrylnitril. Der oben in den Tab. 4 und 5 näher belegte starke Unterschied zwischen Tetrabutyl- und Tetramethyl-Derivat erscheint also auch in diesem Test ganz klar.

Die Größenordnung der eben erwähnten Halbwertszeiten von 600–4000 Jahren ist von der des Radiums (1580 Jahre). Wenn auch – selbstverständlich – die Empfindlichkeit des Nachweises meiner Zerfallsprozesse vielmals kleiner ist als die der radioaktiven Methoden, so ist doch bemerkenswert, daß nunmehr Vorgänge der organischen Chemie von derartiger Langsamkeit auf diesem Spezialgebiet in den Bereich der Untersuchung rücken.

Am Anfang der von mir geschilderten 25-jährigen Entwicklung stand das Tetraphenylallyl, eine Substanz, bei der das zugehörige Äthan so ungemein rasch zerfällt, daß nur das Radikal isolierbar ist. Die Halbwertszeit des Äthans mag nach Sekunden zu bemessen sein. Es ist ein bemerkenswerter Zufall, daß am Ende der vielfach verzweigten und gewundenen Entwicklung der experimentelle Nachweis solcher Radikaldoxisationen steht, deren Halbwertszeit an 1000 Jahre beträgt, und die bis zum

⁵⁵⁾ Mitarbeiter W. Deparade, Helga Kühlhorn, W. Hechelhammer, H. Wilms, W. Meye, bisher unveröffentlicht.

⁵⁶⁾ Das Nitril hat unter dem Namen Porofo N Verwendung zur Erzeugung schaumiger Kunststoffe gefunden. – Als Polymerisationserreger ist von Harris, Marshall u. Jarett (Nature [London] 159, 843 [1947]) auch das Benzylhyponitrit – $C_6H_5\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6H_5$ vorgeschlagen worden. Es scheint ähnliche Wirkung wie das Azonitrit zu besitzen. Ergänzung bei der Korrektur: Soeben berichten F. M. Lewis und M. S. Matheson, J. Amer. Chem. Soc. 71, 747 [1949], darüber, daß sie ebenfalls die besondere Eignung dieser Azokörper, deren einfacher Vertreter von der United States Rubber Company, der Firma der Autoren, als „Porofo N“ vertrieben werde, für radikalchemische Versuche der hier beschriebenen Art erkannt haben. Der Anfang meiner diesbezüglichen Arbeiten liegt schon längere Zeit zurück. Auch ich wurde aus der technischen Anwendung heraus wieder auf diese lange bekannten Stoffe aufmerksam, aber vermutlich früher als die genannten Autoren, deren Firma offenbar erst nach Kriegsschluß mit der Markenbezeichnung „Porofo N“ des früheren I. G. Werks Leverkusen auch die entsprechenden technischen Erfahrungen übernommen hat. Bereits in dem eingangs zitierten Vortrag vom 8. Mai 1947 in Mülheim-Ruhr und auch bei anderen Gelegenheiten habe ich über meine Erfahrungen mit dieser Stoffklasse im hier gegebenen Zusammenhang berichtet. – Die von Lewis und Matheson gemessenen Zerfallskonstanten stimmen der Größenordnung nach mit den im hiesigen Institut von Meye gemessenen überein, die Aktivierungsenergien schließen z. T. mit größeren Fehlern behaftet zu sein.

⁵⁷⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 150 [1948].

⁵⁸⁾ Oder besser Minimalkettenlängen, da zunächst nicht feststeht, ob jedes Radikal eine Kette auslöst oder nicht. Die längste Reaktionskette wurde bisher mit 700 000 beim Methacrylester gefunden.

⁵⁹⁾ G. V. Schultz u. G. Harborth haben vor kurzem (diese Ztschr. 59, 90 [1947]) über das Studium von Polymerisationsprozessen mit Dilatometern ausführlich berichtet. Unsere diesbezügliche, der Schultzschen sehr ähnliche Methodik war bereits vor Erscheinen dieser Arbeit fertig entwickelt.

^{59a)} Diese Feststellungen würden mit Äthanen als Erregern gemacht, die in den Phenyl-Resten mit Jod markiert waren. Die Bestimmung des Jods in den Polymeren erfolgte durch bestimmte Mikromethoden sowie durch radioaktive Indizierung mit J^{131} . Die Ergebnisse stimmten überein. (Helga Kühlhorn, Dissert. Aachen 1949).

⁶⁰⁾ Diese vielleicht etwas kühn anmutenden Behauptungen werden durch eine einfache Überschlagsrechnung verständlich: Der Substanzumsatz einer Kettenreaktion von 50000 Gliedern und der Halbwertszeit von 1000 Jahren sollte ebenso groß sein wie der einer Nicht-Kettenreaktion mit $1/\tau$ Jahr = ca. 7 Tagen Halbwertszeit. Pro Tag ergibt dies einen Umsatz von ca. 7–8%, d. h. bei 100 mg eingesetztem Erreger elnige mg polymeres Nitril pro Tag, was als Trübung in einem cm³ oder als Kontraktion in einem empfindlichen Dilatometer natürlich sofort bemerkbar ist.

praktisch völligen Verschwinden der zerfallenden Substanz Zeiträume von der Größenordnung von 10000 Jahren benötigen. Die Zerfallskonstanten dieser beiden extremen Prozesse liegen um etwa 10 Größenordnungen auseinander. Die große Spanne mag als ein Symbol dafür gelten, welche erstaunliche Vielfältigkeit die Chemie der freien Radikale in den jetzt bald 50 Jahren ihres Bestehens und insbesondere im letzten Vierteljahrhundert angenommen hat. Aus dem gegebenen Anlaß heraus konnte ich dabei in dieser Arbeit nur denjenigen Ausschnitt berücksichtigen, der in meinem eigenen Arbeitskreis entstand oder nahe Beziehungen zu den von mir bearbeiteten speziellen Problemen hatte.

Es ist mir aber ein Bedürfnis, auch hier (einschließlich der schon erwähnten), die an meinen radikalchemischen Untersuchungen beteiligten Mitarbeiter zu nennen. Es waren: F. Andreas, G. Bremer, E. Boye, H. Colonius, W. Deparade, F. Ditzel, Lisa Ewald (jetzt Seidler), F. A. Fries, P. Gänicke, H. Grabbe, W. Hechelhammer, P. Herte, K. Knoevenagel, Helga Kühlhorn, H. Lüttringhaus, W. Mathes, W. Meye, C. Ochs, Ph. Orth, K. Richter, F. Sälzer, W. Schäfer, B. Schnell, A. Seib, F. Thiel, F. Thielmann, K. Tripp, K. Weber, R. B. Whitney, H. Wilms, H. Wollschitt.

Eingeg. am 13. Oktober 1948 [A 173]

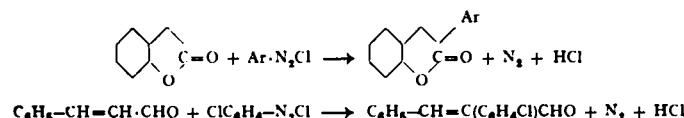
Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf ungesättigte aliphatische Verbindungen

Ausweitung der „Meerwein-Reaktion“

Von Dr. ERWIN MÜLLER*)

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

Aromatische Diazonium-Verbindungen reagieren nach K. H. Meyer¹⁾ mit ungesättigten aliphatischen Verbindungen unter Erhaltung des Stickstoffs zu Azofarbstoffen. Ebenso verhalten sich Diolefine wie Butadien, Cyclopentadien u. a., die ein konjugiertes System von Doppelbindungen enthalten. In einer 1939 von Meerwein und Mitarbeitern veröffentlichten Arbeit²⁾ wird die Einwirkung von aromatischen Diazonium-Verbindungen auf α -, β -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen beschrieben. Unter den von Meerwein angewandten Reaktionsbedingungen entstehen hierbei keine normalen Azoverbindungen, vielmehr wird der gesamte Azostickstoff abgespalten und das zur Carbonyl-Gruppe α -ständige Wasserstoffatom durch den der angewandten Diazoverbindung zu Grunde liegenden Aryl-Rest ersetzt. So wurden aus Cumarin α -Arylcumarin, aus Zimtaldehyd und p-Chlorbenzol-diazoniumchlorid α -(p-Chlorphenyl)-zimtaldehyd erhalten.



In anderen Fällen, wie beispielsweise beim Zimtsäureester, lagern sich beide bei der Spaltung der Diazoniumhalogenide auftretenden Reste Ar und Halogen an die Doppelbindung in der Weise an, daß der Aryl-Rest an das α -ständige, das Halogen an das β -ständige Kohlenstoffatom herantritt. Wieder anders verhält sich die Zimtsäure. Hierbei wird die Carboxyl-Gruppe zum großen Teil als CO_2 abgespalten und es bilden sich an Stelle der α -arylierten Zimtsäure Stilbene. Die Reaktionen verlaufen in saurer Lösung in Gegenwart von Aceton und zweiwertigen Kupfersalzen bei Temperaturen von 5°–40°.

Eine Sonderstellung nimmt die im DRP 508395 v. 23. 10. 24 Erf. F. Günther, Ludwigshafen beschriebene Einwirkung von Diazonium-Verbindungen auf Chinone, die ja ebenfalls als α - β -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen aufzufassen sind, ein. Hierbei erfolgt die Arylierung unter Stickstoff-Entwicklung in essigsaurer Lösung auch ohne Verwendung von Kupfersalzen.

Ziel unserer 1942 durchgeführten Arbeiten war, die „Meerwein-Reaktion“ auf Acrylsäure-Derivate insbesondere auf Acrylnitril und auf Methylvinylketon sowie auf Butadien und seine Substitutionsprodukte und schließlich auf einfache ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Äthylen und Acetylen zu übertragen. Die Untersuchungen wurden durchgeführt, um mittels der „Meerwein-Reaktion“ neue leicht zugängliche Zwischenprodukte zu erhalten.

Umsetzungen mit Acrylnitril und Acrylsäure

Über die Einwirkung von Diazonium-Verbindungen auf Acrylsäure und ihre Derivate lag bereits eine nur in der I.G. intern bekannte Arbeit von L. Schuster und B. Schmitt, Ludwigshafen vor

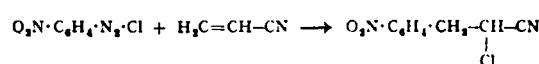
*) Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Prof. Dr. O. Bayer in Zusammenarbeit mit Dr. S. Petersen durchgeführt.

¹⁾ J. prakt. Chem. 142, 184 (1935).

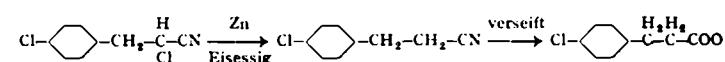
²⁾ J. prakt. Chem. 152, 237 (1939).

über „Sandmeyer-Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen“, auf die wir erst im Verlauf unserer Arbeiten aufmerksam wurden. Die hier beschriebenen Umsetzungen wurden in Gegenwart von Kupferpulver ausgeführt und verliefen bei Verwendung von Diazoniumchlorid und Acrylsäure unter Stickstoff-Abspaltung und Bildung geringer Mengen Zimtsäure bzw. β -Phenylpropionsäure. Wegen der schlechten Ausbeuten wurde dem Verfahren keine technische Bedeutung beigemessen. Schuster und Schmitt haben aber bereits die Substitutionsverhältnisse richtig erkannt.

Wir wandten uns zunächst der Reaktion von p-Nitrophenyl-diazonium-chlorid mit Acrylnitril zu. Durch Übertragung der Meerweinschen Versuchsbedingungen gelang es, ein Kondensationsprodukt in 75% Ausbeute zu erhalten. Die verbesserte Ausbeute ist auf die Anwendung von Kupfer(II)-chlorid und Aceton als Katalysatoren zurückzuführen. Hierdurch wird die normale Sandmeyer-Reaktion (Ersatz der Diazonium-Gruppe durch Halogen) zu Gunsten der Anlagerungsreaktion zurückgedrängt. Die Umsetzung erfolgt in saurer Lösung bei Temperaturen von 20–40° und verläuft derartig, daß unter Abspaltung des Azostickstoffs eine Anlagerung des Aryl-Restes und des Chlors an die Doppelbindung erfolgt. Allerdings verläuft diese Anlagerung gerade umgekehrt wie bei den von Meerwein beschriebenen Beispielen. Während, wie oben angegeben, dort α -Aryl- β -chlor-Derivate entstehen, erfolgt hier die Anlagerung des Aryl-Restes in β -Stellung zur Nitril-Gruppe und das Chlor tritt α -ständig ein. Aus p-Nitrophenyl-diazoniumchlorid und Acrylnitril entsteht demnach α -Chlor- β -(p-Nitrophenyl)-propionitril



Zum Konstitutionsbeweis wurde p-Chlorphenyl-diazoniumchlorid unter den gleichen Bedingungen mit Acrylnitril umgesetzt. Das α -ständig angelagerte Chlor läßt sich mit Zink und Eisessig leicht gegen Wasserstoff austauschen, wobei p-Chlorphenyl-propionsäurenitril entsteht, das zur Säure verseift wurde.



Auf anderem Wege wurde die gleiche Säure nach Perkin aus p-Chlorbenzaldehyd und Essigsäureanhydrid und nachfolgender Reduktion der p-Chlorzimtsäure zur p-Chlorphenylpropionsäure erhalten. Beide erwiesen sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch. Acrylsäure reagiert in gleicher Weise mit Diazonium-Verbindungen. So entsteht z. B. mit p-Chlorbenzol-diazoniumchlorid zunächst die α -Chlor- β -(p-chlorphenyl)-propionsäure, die wieder mit Zink und Eisessig behandelt in die p-Chlorphenyl-propionsäure übergeht. Auch bei Verwendung von Methylvinylketon nimmt die Reaktion den gleichen Verlauf. Aus 2,5-Dichlorphenyl-diazoniumchlorid und Methylvinylketon wurde α -Chlor- β -(2,5-dichlorphenyl)-äthylmethylketon