

Wesen und Bedeutung freier Radikale

Von Prof. Dr. EUGEN MÜLLER, Eichersheim¹⁾

Nach einem Rückblick auf die Entdeckung des ersten freien Radikals wird das Wesen dieser Stoffe im Lichte der neueren elektronentheoretischen Anschauungen betrachtet und die auch heute noch vorhandene Problematik der Deutung der Existenz freier Radikale gezeigt. Fragen des Bindungszustandes und Reaktionsvermögens sowie der Raumlage der Substituenten einer Doppelbindung stellen den Inhalt der neueren Forschungsergebnisse an Biradikalen dar. Die gesicherte Existenz instabiler, kurzlebiger freier Radikale, Träger einer hohen Energie und, dadurch bedingt, eines besonderen Reaktionsvermögens führt uns in eine „Neue organische Chemie“ mit einer noch nicht absehbaren Fülle synthetisch-präparativer und angewandt-technischer Möglichkeiten, aus denen die Kettenreaktionen mit gesättigten und ungesättigten Verbindungen, insbes. die Telomerisation hervorragen.

Freie Radikale langer Lebensdauer

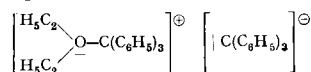
Zur Entdeckung des ersten freien Radikals, des Triphenylmethyls

Die Chemie der freien organischen Radikale beginnt mit der Entdeckung des Triphenylmethyls vor einem halben Jahrhundert durch *Moses Gomberg*²⁾ an der Universität Ann Arbor, Michigan. Gelegentlich eines Studienaufenthaltes im Heidelberger Chemischen Institut, das damals unter der Leitung von *Viktor Meyer* stand, war *Gomberg* die Synthese des Tetraphenylmethans geglückt³⁾, dessen Konstitution durch die Herstellung des völlig phenylierten Äthans, des Hexaphenyläthans, gesichert werden sollte. Die Umsetzung des Triphenylchlormethans mit Silber-Pulver ergab, zur Überraschung des Entdeckers, aber eine neue sauerstoffhaltige Verbindung⁴⁾, deren Sauerstoff aus der Luft aufgenommen worden war, das Triphenylmethylperoxyd. Bei der analogen Umsetzung unter Ausschluß des Luftsauerstoffs entstand eine höchst reaktionsfähige Substanz. Die feste, farblose Verbindung der Zusammensetzung $C_{19}H_{15}$ — wie wir heute wissen, lag das Hexaphenyläthan vor — wurde zunächst als das freie Radikal Triphenylmethyl angesehen, da das Hexaphenyläthan — „gemäß allem, was wir zur Zeit vom Wesen der freien Valenz wissen, eine gesättigte Verbindung sein mußte“. — Die scheinbare Existenz des festen Triphenylmethyls wurde durch die Annahme eines dreiwertigen Kohlenstoffatoms gedeutet, und *Gomberg* meinte, daß „wenn drei Valenzen eines Kohlenstoffatoms durch drei Phenylgruppen gesättigt sind, es schwierig, vielleicht unmöglich wird, noch als vierte solch' eine komplizierte Gruppe einzuführen, wie es der Rest $(C_6H_5)_3C$ ist.“

Es ist von hohem Reiz, die Konstitutionsermittlung des neuen, sehr reaktionsfähigen, ungesättigten Stoffes durch *Gomberg* zu verfolgen. *Richard Willstätter* hat in seinen Lebenserinnerungen dieses glänzende Experiment als eines der schönsten der organischen Chemie bezeichnet. Die Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff macht die Entwicklung von Apparaten und Methoden zum Arbeiten unter Luftausschluß erforderlich. Auch die hohe Reaktionsfähigkeit des neuen Stoffes bedingt manche unerwartete Schwierigkeit. Arbeitet man bei der Herstellung der Verbindung in Essigester oder in Äther, so kristallisieren auch bei sorgfältigstem Luftabschluß regelmäßig sauerstoff-haltige Verbindungen aus⁵⁾. Es sind dies Additionsverbindungen der Lösungsmittelmolekeln mit dem freien Radikal. Äther⁶⁾, Thioäther, Ketone — nicht aber Aceton —, verschiedene Ester — außer Methyl- und Äthylformiat —, Nitrile, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, ferner Benzol und seine Homologen, Cyclohexan u. a., ja selbst die Paraffine, wie Heptan, Oktan, Dekan — nicht Hexan —, geben diese in ihrer Konstitution z. Teil noch unbekannten Additionsverbindungen. Erinnert dieses Verhalten gerade mit den letztgenannten Stoffen nicht an die von *W. Schlenk jun.* untersuchten organischen Einschlußverbindungen⁷⁾.

Der neue Kohlenwasserstoff hatte aber noch andere Überraschungen für seinen Entdecker, denn die Bestimmung seines Molekulargewichtes ergab ein dimeres Triphenylmethyl⁸⁾. Der Widerspruch, daß nach dem chemischen Verhalten eine monomere, ungesättigte Molekel $(C_6H_5)_3C$, nach dem osmotischen Befund aber ein Dimeres $[(C_6H_5)_3C]_2$ vorliegt, wurde mit der Annahme und dem

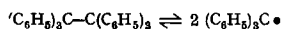
¹⁾ Für die Bildung der Additionsverbindungen dürfte nicht das freie Radikal, sondern das Äthan-Derivat verantwortlich sein, wofür auch die fast immer gefundene Zusammensetzung (Äthan-Derivat = 2 Radikalreste) + 1 Mol X sowie die Existenz einer Molekelverbindung, z. B. von $(C_6H_5)_3CH$, C_6H_6 spricht. Die Molekelverbindungen mit Äther, Nitrilen, also Verbindungen, die Atome mit einsamen Elektronenpaaren tragen, werden von *S. T. Bowden* salzartig formuliert, z. B.



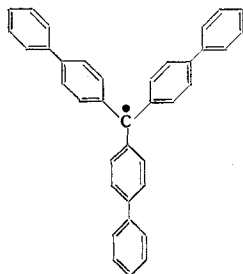
- ²⁾ J. Chem. Soc. [London] 1939, 33.
³⁾ Liebigs Ann. Chem. 565, 204 [1949]; 573, 142 [1951]; Experientia 6, 292 [1950] u. Fortsch. d. chem. Forsch. 2, 92 [1951]; ferner *W. J. Zimmerschied*, *R. A. Dinerstein*, *A. W. Weitkamp* u. *R. F. Marschner*, Ind. Engng. Chem. 42, 1300 [1950].
⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 2731 [1901]; 37, 2037 [1904].

¹⁾ Nach einem Vortrag zur Hauptversammlung der GDCh in Köln, 28. Sept. 1951.
²⁾ Geb. am 8. 2. 1866 in Elisabetgrad, Rußland. *Gombergs* Vater mußte wegen einer Anklage als Anti-Zarist nach Chicago fliehen. In den Jahren 1896–97 arbeitete *Gomberg* zunächst in *Baeyers* Laboratorium in München unter *Thiele* und daran anschließend in Heidelberg bei *Viktor Meyer*. *Gomberg* starb am 12. 2. 1947. — (Ein Nachruf von *Schoepfle* u. *Bachmann* ist in J. Amer. Chem. Soc. 69, 2921 [1948] erschienen).
³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 2043 [1897].
⁴⁾ Ebenda 33, 3150 [1900].
⁵⁾ Ebenda 34, 2726 [1901]; 38, 1333, 2447 [1904]; Chem. Zbl. 1916, 1, 470; J. Amer. Chem. Soc. 37, 2569 [1915]; V. C. Rogers u. G. Dougherty, Hexaphenyläthan-Alkylsulfid-Additionsverbindungen, J. Amer. Chem. Soc. 50, 149 [1928]; Chem. Zbl. 1928, 1, 1407.

Beweis eines Gleichgewichtszustandes zwischen der monomolekularen Form einerseits und der dimeren Form andererseits gelöst⁹).



Seinen vorläufigen Abschluß und seine Krönung fand das Problem in dem Versuch von W. Schlenk¹⁰), dem die Synthese des ersten völlig freien organischen Radikals, des Tri-biphenylylmethyls, gelang¹¹).



So, wie auf den Entdecker des ersten freien Radikals — der Fund der „êtres imaginaires“¹²), dieser „chemischen Geister“ war zwangsläufig ein Zufall — eine Fülle von weiteren Problemen einströmte, tauchten immer neue Fragen auf.

Neue Anschauungen über das Wesen freier Radikale

Einer der Schöpfer der modernen Elektronentheorie der Bindung, G. N. Lewis¹³), stellte schon 1924 die homöopolare Bindung durch ein, beiden an der Atombindung beteiligten Atomen gemeinsames Elektronenpaar dar. Bricht eine Atombindung so auseinander, daß jedes der beiden entstehenden Bruchstücke ein Elektron des gemeinsamen Elektronenpaares behält — wir sagen heute dazu Homolyse — so besitzt jedes Bruchstück eine insgesamt ungerade Elektronenzahl. Ein Elektron ist allein, ein „odd“-Elektron.

Nachweis freier Radikale

Der exakte Nachweis eines freien Radikals wird sich daher auf den Nachweis dieses Einzelelektrons beziehen. Die Ladung des „odd“-Elektrons ist bei einem Radikal durch den Kern kompensiert. Die Masse des Einzelelektrons ist im Verhältnis zur Gesamtmasse der Rumpfmolekel zu klein, um leicht meßbar zu sein. Aber der durch das ungesättigte magnetische Moment — genauer das Spinnmoment — hervorgerufene Paramagnetismus ist nicht nur eine bei organischen Verbindungen seltene Erscheinung, sondern auch leicht zu messen. So folgt aus den neueren Anschauungen des elektronischen Aufbaus organischer Verbindungen zwangsläufig die Methode zur einwandfreien Feststellung des Radikalcharakters — der Nachweis des Vorhandenseins von Paramagnetismus und damit die magnetische Messung als methodisches Hilfsmittel.

Qualitativ haben diese Voraussage schon N. W. Taylor und G. N. Lewis 1925 durch Messung einer benzolischen Lösung des α -Naphthyl-diphenylmethyls bestätigen können¹⁴). Sicher und quantitativ anwendbar wurde die ma-

gnetische Methode durch eine Reihe von Untersuchungen meiner Mitarbeiter und von mir. Man kann berechnen, daß bei einem völlig monomeren freien Radikal die Größe des zu findenden magnetischen Gesamtspinmomentes, ausgedrückt in der Maßeinheit des Magnetismus, $\mu = \sqrt{3}\mu_B$ sein muß. Diesen Wert haben wir bei einer Reihe von Kohlenstoff- und Stickstoff-Radikalen gefunden, und zwar in vorzüglicher Übereinstimmung zwischen physikalischer Theorie und chemischem Experiment¹⁵).

Die von P. W. Selwood¹⁶) berichteten und von den unsrigen abweichenden Befunde am Triphenylmethyl dürften auf der präparativ sehr schwierigen Reindarstellung dieses Stoffes beruhen. Er lagert ebenso leicht wie das Trityl Lösungsmittelmolekeln an, gibt sie aber schwer wieder ab. Man kann die magnetische Methode auch zum Nachweis und zur Bestimmung des Gleichgewichtszustandes¹⁵) Triarylmethyl \rightleftharpoons Hexaaryläthan benutzen und hieraus die Dissoziationswärmen von aromatisch substituierten Äthanen berechnen. Derartige Messungen wurden von uns¹⁷) und später in größerem Umfang vor allem von Marvel¹⁸) und Mitarbeitern, Michaelis¹⁹) und Selwood²⁰) ausgeführt. Die Kenntnis der Spaltungs- und Aktivierungswärmen von zerfallenden Äthanen führen uns zu der Frage, warum geeignet substituierte Äthane zerfallen können, bzw. welches die Ursachen der Stabilität des Triphenylmethyls sind.

Ursachen der Stabilität freier Radikale

Die zuerst von E. Hückel²¹), Pauling und Wheland²²) angestellte, später durch F. Seel²³) ergänzte Überlegung, physikalisch die Stabilität des Triphenylmethyls zu begründen, bedient sich der für die Erklärung des besonderen Verhaltens aromatischer und ungesättigter Verbindungen entwickelten neueren Vorstellungen. F. Arndt und E. Weitz hatten schon frühzeitig die später von angelsächsischen Forschern wie Ingold, Pauling, Wheland u. a. weiter ausgebaut Mesomerievorstellung entwickelt²⁴). Ihre Anwendung ergibt, daß das „odd“-Elektron im Triphenylmethyl in eine Wechselwirkung mit den die „Doppelbindung“ der aromatischen Kerne herstellenden π -Elektronen treten kann.

Mit dieser Verteilung des „odd“-Elektrons und der π -Elektronen der Benzolkkerne wird, wie sich rechnerisch ermitteln läßt, eine zur Stabilisierung des freien Radikals ausreichende Energie gewonnen²⁵). So kann man weiterhin auf physikalischer Grundlage in guter Abschätzung den bekannten Gang in den Stabilitäten freier aromatischer Radikale wiedergeben, der vom Trityl über die durch Xenyl-Reste substituierten Radikale schließlich zum beständigen und monomeren Triphenylmethyl führt. Auch der Einfluß ungesättigter Reste auf die Spaltungstendenz einer Äthan-C-C-Bindung läßt sich verstehen.

⁹) Wohl zuerst von Flürschheim 1905 ausgesprochen, vgl. hierzu den Nachruf auf M. Gomberg in J. Amer. Chem. Soc. 69, 2921 [1948] von Schoepfle u. Bachmann. — Die Si-Si-Bindung im Hexaphenyl-disilan ist erst mit Na/K Legierung in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur spaltbar in $(C_6H_5)_3SiK$, eine Reaktion, die beim Hexaphenyläthan schon mit Natriumamalgam leicht gelingt. Gilman u. Wu, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4031 [1951]; ferner H. Gilman u. G. E. Dunn, ebenda 5077 [1951]. Geb. 1879 in München. Lehrte später in Jena, Wien, Berlin und Tübingen, wo er 1943 starb.

¹⁰) Liebigs Ann. Chem. 372, 1 [1910].

¹¹) M. Berthelot, 1860, vgl. Walden: Geschichte der organ. Chemie, 11. Band, Springer-Verlag 1941, Berlin.

¹²) Chem. Rev. 1, 231 [1924].

¹³) J. Amer. Chem. Soc. 48, 854 [1926].

¹⁵) Eugen Müller, Ilse Müller-Rodloff u. W. Bunge, Liebigs Ann. Chem. 520, 235 [1935]. — Zusammenfassende Darstellung: Eugen Müller, Fortschr. d. chem. Forsch. Bd. I, 325 [1949].

¹⁶) J. Amer. Chem. Soc. 72, 3860 [1950].

¹⁷) Eugen Müller u. Ilse Müller-Rodloff, Liebigs Ann. Chem. 621, 89 [1935].

¹⁸) J. Amer. Chem. Soc. 62, 1551 [1940]; 63, 1892 [1941]; 64, 1824 [1942].

¹⁹) Über die magnetometrische Methode vgl. Ann. New York Acad. Sci. 40, 39 [1940].

²⁰) Preckel u. Selwood, J. Amer. Chem. Soc. 63, 3397 [1941].

²¹) Z. Physik 83, 632 [1933]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 752 [1937].

²²) J. Chem. Phys. 1, 362 [1933].

²³) Naturwiss. 31, 504 [1943]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 182 [1948].

²⁴) Ausführliche Literatur s. B. Eistert: Chemismus u. Konstitution, 1. Teil S. 110ff., F. Enke, Stuttgart 1948.

²⁵) Diese Konjugationsenergie soll bei Annahme einer ebenen Lagerung des Trityls etwa 50—65 kcal betragen, womit der experimentell bestimmte Wert der Spaltungsenergie des Hexaphenyläthans von 11—12 kcal durchaus verständlich ist.

Der Vergleich der von K. Ziegler²⁶⁾ gemessenen Aktivierungsenergie von aryl-substituierten Äthanen, deren Aryl-Reste schrittweise durch nichtmesomeriefähige CH_3 -Gruppen ersetzt werden, mit den theoretischen Abschätzungen ihrer Dissoziationswärmen läßt sich zu Gunsten der Richtigkeit der zu Grunde gelegten theoretischen Anschauungen verwenden.

Führt man an Stelle von vier Phenyl-Gruppen im Hexaphenyläthan aliphatische Reste ein, wie C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_6H_{11} , so erhält man, wie K. Ziegler²⁷⁾ gezeigt hat, Aktivierungswärmen, die vom Tetramethyl-diphenyläthan bis zum Tetracyclohexyl-diphenyläthan von etwa 50 auf rund 20 kcal abfallen²⁸⁾.

Aliphatische, nicht mesomeriefähige Reste müssen daher ebenfalls einen sehr wesentlichen Einfluß auf die Dissoziationsfähigkeit geeigneter Äthane haben.

Die quantentheoretische Deutung der Stabilität von Radikalen wie dem Triphenylmethyl hat eine zur experimentellen Prüfung einladende Voraussetzung. Es müssen, um den maximalen Gewinn an „Konjugationsenergie“ zwischen dem „odd“-Elektron und den π -Elektronen der aromatischen Kerne zu erreichen, alle Benzolringe in einer Ebene liegen; das Trityl und ähnliche Verbindungen müßten daher eben gebaut sein. Dann nimmt das „odd“-Elektron den Charakter eines π -Elektrons an und tritt in die Energie liefernde Wechselwirkung mit den übrigen 18 π -Elektronen der Benzolkerne.

Die Stuart-Briegleb'schen Molekelmodelle freier Radikale

Betrachten wir das Modell des Trityls, wie es sich uns nach den neuesten Berechnungen der Atomkalotten von Briegleb²⁹⁾ darstellt. Die schematische Zeichnung Bild 1

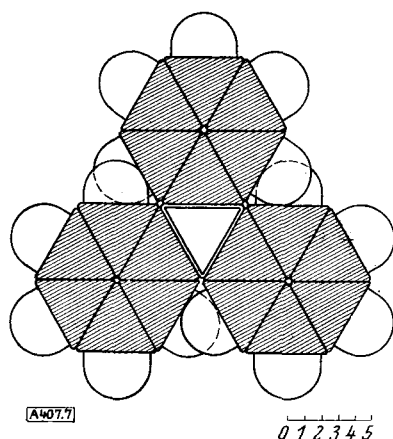


Bild 1

Triphenylmethyl, Zeichnung nach Stuart-Briegleb-Modell

läßt bereits die starke Überlappung der ortho-ständigen H-Atome der Phenyl-Kerne erkennen. Das Modell selbst, dessen Abbildung (Bild 2) im nachstehenden zusammen mit der des früheren Stuartschen Atommodells (Bild 3) gegeben ist, läßt klar erkennen, daß auch bei größtmöglicher Annäherung der drei Phenyle an die Ebene, koplanare Lagerung die einzelnen Benzolkerne unter einem erheblich größeren Winkel als $20\text{--}30^\circ$, wie es dem früheren

²⁶⁾ Diese Ztschr. 61, 172 [1949] u. Liebigs Ann. Chem. 567, 123 [1950].

²⁷⁾ K. Ziegler u. W. Deparade, Liebigs Ann. Chem. 567, 123 [1950] u. 551, 150 [1942].

²⁸⁾ Hieraus läßt sich auf eine Zerfallstemperatur (Halbwertszeit des Zerfalls von etwa 1 h) von $+50^\circ$ beim Hexacyclo-hexyläthan schließen, auch ohne die präparativ offenbar sehr schwierig zugängliche Substanz direkt in Händen zu haben. — Vgl. ferner J. B. Conant, J. Chem. Phys. 1, 430 [1935].

²⁹⁾ Vgl. Fortschr. d. chem. Forsch. 1, 642 [1950].

Modell entsprach, sich aus der Ebene herausdrehen müssen. Zwar geht in die Bestimmung der Konjugationsenergie der Cosinus dieses Winkels ein, aber selbst unter Berücksichtigung des Cosinus muß ein erhebliches Absinken der Mesomerieenergie die Folge sein. Daher werden noch andere Faktoren für die Stabilität des Trityls und die Spaltungsfähigkeit des entsprechenden Äthans eine Rolle spielen. Bevor wir dieser Frage nachgehen, wollen wir uns mit einigen hierfür bedeutungsvollen chemischen Versuchsergebnissen beschäftigen.

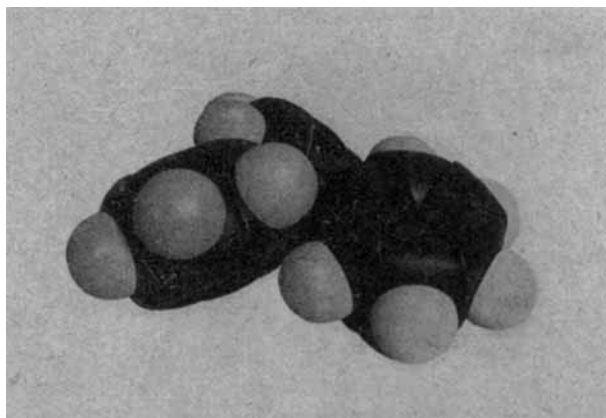


Bild 2

Triphenyl-methyl, Methyl-C-Atom tetraedrisch, neues Stuart-Briegleb-Modell

Führt man eine C_2H_5 -Gruppe in die para-Stellung der Phenylkerne im Hexaphenyläthan ein, so steigt der Dissoziationsgrad des Hexa-p-äthyl-phenyl-äthans auf den Wert $100\alpha = 3,5^{30)}$ gegenüber dem Wert von $100\alpha = 2,1$ für das unsubstituierte Hexaphenyläthan (unter vergleichbaren Bedingungen).

Nimmt hingegen die substituierende Gruppe die ortho-Stellung im Phenylkern ein, so steigt nach Untersuchungen von Marvel³¹⁾ der Dissoziationsgrad des Di-ortho-tolyl-tetraphenyläthans auf 25%, des Di-ortho-äthyl-hexaphenyläthans auf 33%, des Tetra-ortho-äthyl-hexaphenyläthans auf 82%, und nach Theilacker³²⁾ ist das Hexa-

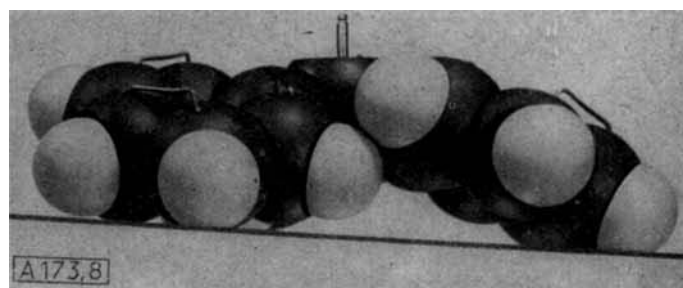


Bild 3*)

Triphenyl-methyl, Methyl-C-atom, tetraedrisch
Seitenansicht in Höhe der freien Valenz, älteres Stuart-Modell (aus »25 Jahre „Zur Kenntnis des ‚dreiwertigen‘ Kohlenstoffs‘« von K. Ziegler, diese Ztschr. 61, 173 (1949))

³⁰⁾ Vgl. W. A. Waters: Chemistry of Free Radicals, S. 55–60, Oxford 1948.

³¹⁾ Vgl. W. A. Waters: Chemistry of Free Radicals, S. 55–60, Oxford 1948. — Ferner C. S. Marvel, J. Whitson u. H. W. Johnston, ortho- OCH_3 ist viel weniger wirksam als o- CH_3 , J. Amer. Chem. Soc. 66, 415 [1944]; über den Einfluß weiterer Alkyl- u. Halogen-haltiger Substituenten (12 neue substituierte Hexa-aryläthan-Derivate werden magnetochem. untersucht) siehe ebenda S. 914. 2 ortho- CH_3 oder C_2H_5 -Gruppen haben einen viel größeren Effekt auf die Dissoziationsfähigkeit als 4 äußere Benzolringe in para-Stellung!

³²⁾ W. Theilacker u. M.-L. Ewald, Naturwiss. 31, 302 [1943]; ferner dagegen F. Seel, ebenda S. 504 u. W. Theilacker, ebenda S. 505.

*) Herrn Professor Dr. Dr. e. h. K. Ziegler danke ich für die freundliche Überlassung dieses Klischees.

ortho-tolyl-äthan ebenfalls weitgehend dissoziiert. Das Ergebnis dieser Versuche wird wieder vom Atommodell (Bild 4) unterstützt, die Verdrehung der Phenylkerne gegen die Ebene erreicht hier noch viel größere Werte als beim Triphenylmethyl, sie ist schätzungsweise etwa doppelt so groß³³⁾.

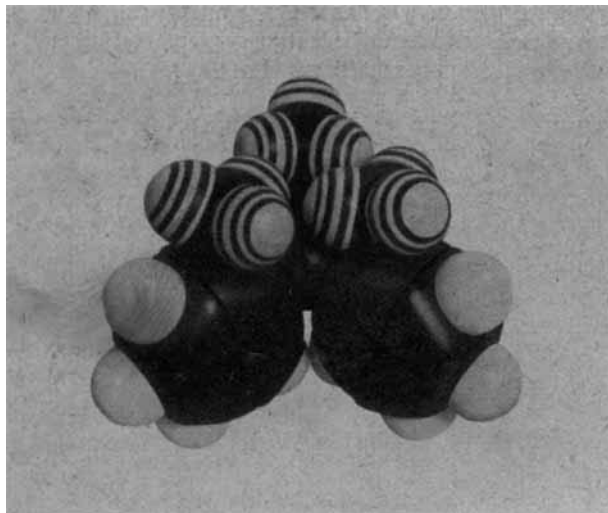


Bild 4
Tri-ortho-tolylmethyl, Methylwasserstoffe schwarz-weiß
geringelt. *Stuart-Briegleb-Modell*

Bisher war nur von benzoiden Grenzformen der Triaryl-methyle die Rede. Es sind aber noch andere Anordnungen denkbar. Eine quasi-ebene Lagerung der Phenylkerne, zumindest im Triphenylmethyl, ist dann modellmäßig darstellbar (Bild 5), wenn man einen der drei Phenylringe

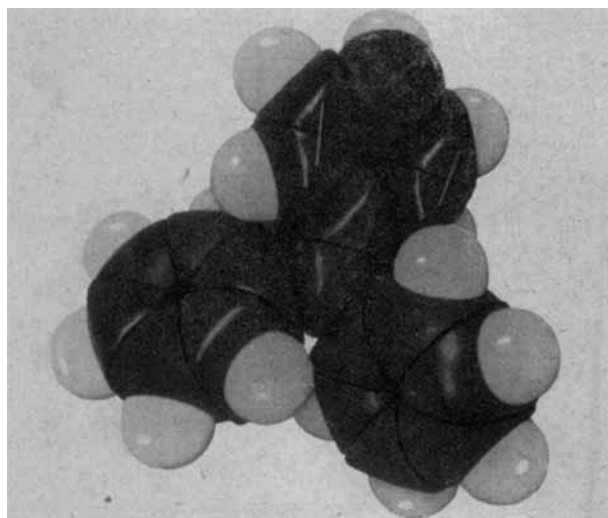
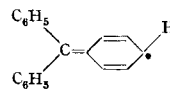


Bild 5
Triphenyl-methyl, mesomere chinoide Grenzform.
Zentrales Äthylen-C-Atom; der obere Ring ist chinoid.
Stuart-Briegleb-Modell

³³⁾ Für die Bedeutung der Raumanordnung sprechen auch die sehr unterschiedlichen Dissoziationsgrade von Di- β -naphthyl-tetra-phenyläthan, $100 a \sim 7-9$ und Di- α -naphthyl-tetra-phenyl-äthan, $100 a \sim 28-31$. Vgl. *H. Gilman: Organic Chemistry*, 1. Band, 590 [1949]. — Im Gegensatz zu obigen Darlegungen steht die Ansicht von *G. Karagounis*, der aus einem Vergleich der experimentellen Daten des U.R.-Spektrums des Trityls und Berechnungen für verschiedene hypothetische Formen des Radikals auf eine ebene Anordnung schließt. Ob hier die chinoiden Grenzformen im U.R.-Spektrum zum Ausdruck kommen? — *Helv. Chim. Acta* 34, 994 [1951].

des Trityls einen mesomeren chinoiden Grenzzustand einnehmen läßt:



Für die Richtigkeit der Annahme der Beteiligung eines chinoiden Zustandes an der Mesomerie des Trityls sprechen einige auffällige chemische Reaktionen desselben³⁴⁾, wie Benzhydryl-tetra-phenylmethan-Bildung, Halogenaustausch in p-Stellung durch Halogen substituierter Tritylhalogenide beim Behandeln mit molekularem Silber³⁵⁾, die Farbigkeit des freien Radikals³⁶⁾, die schon *Gomberg* — damals noch mit den Mitteln der klassischen Strukturlehre — durch Annahme einer Tautomerie zwischen einer benzoiden und einer chinoiden Formulierung zu deuten versuchte³⁷⁾.

Was für Schlüsse kann man aus den experimentellen Tatsachen und den neuen Modellbetrachtungen ziehen? Stehen wir trotz aller experimentellen und theoretischen Befunde letztlich dort, wo vor 50 Jahren *Gomberg* begann? Eines ist fernab von allen theoretischen Vorstellungen sicher: für den Zerfall von Äthanen und die Stabilität freier Radikale wird man die Raumerfüllung und die Raumlage der Substituenten an den zentralen Äthan-C-Atomen und an dem radikalischen Methyl-C-Atom mehr berücksichtigen müssen, als man es bisher getan hat.

Die sterische Behinderung im undissoziierten wie auch im dissoziierten Anteil sowie die zusätzliche weitere Mesomerieenergie einer chinoiden Grenzform des Radikals dürften zusammen für den Radikalzerfall und die Stabilität des entstandenen Bruchstückes verantwortlich sein. Diese zusätzliche Mesomerieenergie ist aber nicht ausschließlich maßgebend oder zum Radikalzerfall von Äthanen unbedingt erforderlich. Ist infolge geeigneter Substitution eine Mesomerie überhaupt nicht möglich, so tritt der sterische Effekt, also die Raumerfüllung der Substituenten, als Ursache des Zerfalls und wohl auch der Stabilisierung des Bruchstückes allein in Erscheinung.

Die Bedeutung der Symmetriefaktoren

Schon bei der Frage der Existenz und der Beständigkeit des Tetraphenylmethans spielen Symmetriefaktoren sicher eine bedeutende Rolle³⁸⁾. Erinnert sei an die grundlegende Betrachtung der Symmetrieverhältnisse der Molekeln, die *Pasteur* zur Deutung der Racem- und Mesoformen der Weinsäure u.ä. Verbindungen und die Trennung der Racemate in ihre optisch aktiven Formen gegeben hat. Auch die Isomerie der ortho-substituierten Diphenyl-derivate u.ä. mehr lassen sich durch Betrachtung der Symmetrieverhältnisse der betreffenden Molekeln leicht verstehen, wie denn überhaupt die Berücksichtigung der Symmetrieverhältnisse der Molekeln sich als ein sehr wesentliches Hilfsmittel zum Verständnis vieler Erscheinungen erwiesen hat.

Bei der Betrachtung des *Stuart-Brieglebschen* Atommodells des Triphenylmethyls fällt als ausgezeichnete sym-

³⁴⁾ Vgl. *Eugen Müller: Neuere Anschauungen d. organ. Chemie*, S. 263ff., Springer-Verlag Berlin 1940.

³⁵⁾ *M. Gomberg u. F. W. Sullivan jr., J. Amer. Chem. Soc.* 44, 1823 [1922], „daß neben der Dissoziation wir auch eine Tautomerisation des benzoiden Triarylmethyls in eine chinoiden Form haben“, Vgl. auch *P. Walden: Chemie der freien Radikale*, Hirzel, Leipzig, 1924.

³⁶⁾ *Z. B. M. Gomberg u. F. F. Blicke, J. Amer. Chem. Soc.* 45, 1765 [1923].

³⁷⁾ Das Vorhandensein einer chinoiden Grenzform wird z. B. von *G. Wittig u. H. Petri* bei der Umlagerung des Tetraphenyl-bernstensäure-dinitrils angenommen, *Liebigs Ann. Chem.* 513, 25 [1934].

³⁸⁾ Struktur von Tetraphenylmethan s. *H. T. Sumsion u. D. Mc. Lachlan jr., Acta Crystallogr.* 3, 217 [1950].

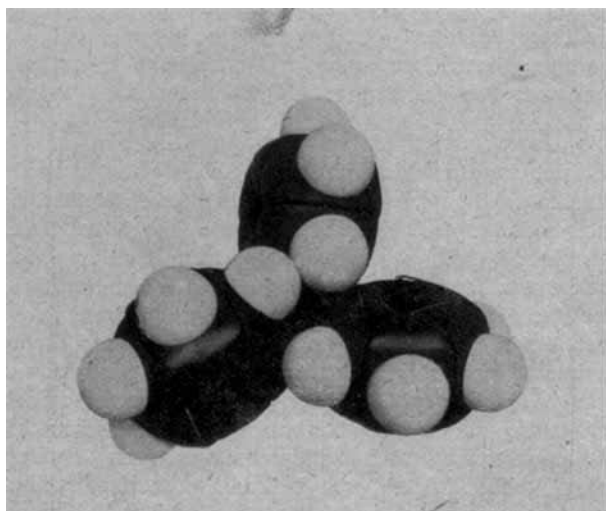


Bild 6
Triphenyl-methyl, symmetrische Raumform, \wedge Projektion des Modells von oben betrachtet. Die Benzolkern \perp zur Zeichenebene (vgl. auch Bild 4). *Stuart-Briegleb-Modell*

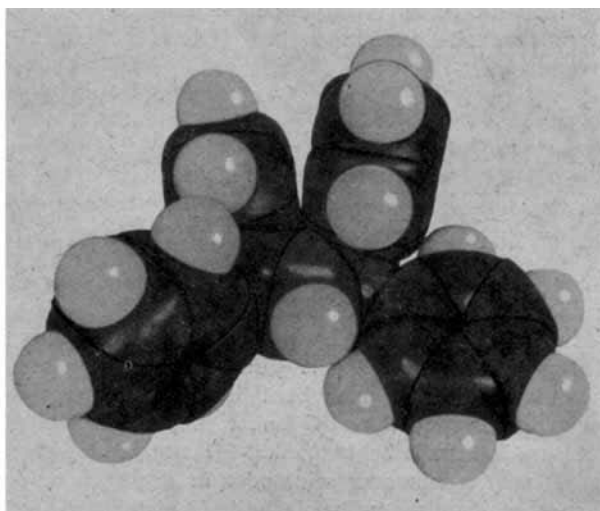


Bild 8
Tetraphenylallyl, benzoide Grenzform. Die „freie Valenz“ ist im Bild von dieser Seite nicht sichtbar. *Stuart-Briegleb-Modell*

metrische Lage die in Bild 6 wiedergegebene auf. Eine solche Raumlage — also eine der denkbaren mesomeren Grenzformen — würde gerade durch ortho-ständige Substituenten der Phenylkerne oder durch räumlich sperrige, nicht mesomeriefähige Substituenten am zentralen C-Atom, wie z.B. Cyclohexyl-Reste, stabilisiert. Auch das Tetraphenylallyl ($C_6H_5)_2C-CH=CH-C_6H_5$ zeigt mit den neuen Modellen weder in der chinoiden (Bild 7) und erst recht nicht in der benzoïden Grenzform (Bild 8) eine ebene Lagerung³⁹.

Vermutlich nimmt auch das Pentaphenyl-cyclopentadienyl in den neueren kompakteren Atommodellen, selbst bei Berücksichtigung chinoider Grenzformen, keineswegs mehr eine sehr ebene Lagerung ein. Schließlich zeigt sogar das *Stuart-Modell* des Pentaphenyläthyls, daß die anschau-

liche, rein räumliche Erklärung völlig ausreichend für die Deutung der Existenz des monomeren Radikals sein kann⁴⁰.

Fassen wir zusammen: Das Problem der Existenz freier aromatischer Radikale ist mit der bisherigen quantenmechanischen Deutung nicht als gelöst anzusehen. Diese Deutung, Konsonanz aller π -Elektronen durch Vermittlung des „odd“-Elektrons in ebener Lagerung aller Molekelteile, bedarf einer Ergänzung und Erweiterung. Es liegt nahe, den Raumbedarf der Gruppen am zentralen C-Atom und die dadurch bedingten neuen Symmetrieeigenschaften der Gesamtmolekel im Sinne einer Stabilisierung des Spaltstückes, des freien Radikals, sowie einer durch die Raumordnung (sterische Hinderung) erleichterten Trennung der C-C-Äthan-Bindung zur Deutung als wichtigen primären Effekt heranzuziehen. In geeigneten Stoffen tritt zusätzlich, aber nicht wie früher angenommen, ausschließlich, die Mesomerie mit annähernd ebenen chinoiden Grenzformen als weiterer Faktor zur Stabilisierung des freien Radikals in Erscheinung.

Biradikale

Existenzbedingungen freier Biradikale

Probleme anderer Art, die mit der Frage des Bindungszustandes und des Reaktionsvermögens sowie der Raumlage der Substituenten einer Doppelbindung in engstem Zusammenhang stehen, hat die Bearbeitung solcher Stoffe ergeben, die zwei freie Bindungen in ihrer Molekel enthalten, die also Biradikale sind.

Welches sind die Bedingungen zur Existenz solcher Stoffe? Zur Beantwortung bedienen wir uns der experimentell gesicherten Befunde der Monoradikal-Chemie und versuchen z. B., eine Trityl-Gruppe zweimal in eine Molekel einzuführen. Dies könnte z. B. so geschehen, daß man in einem Phenylkern eines Trityl-Systems ein H-Atom entfernt, und zwei solcher gleicher Reste zusammenfügt, wobei wegen der möglichen ortho-, meta- und para-Stellung drei verschiedene Verbindungstypen entstehen, oder

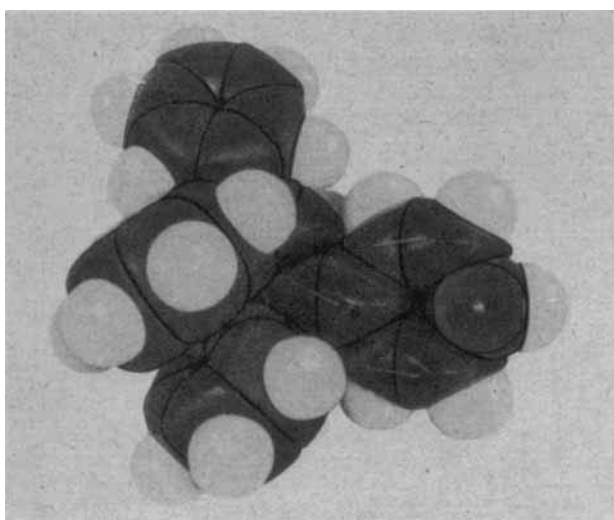
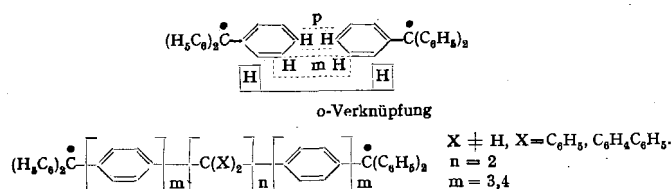


Bild 7
Tetraphenylallyl, chinoider Grenzform. Der rechte Ring ist chinoid, der nach oben stehende Metallstift deutet die „freie Valenz“ an. *Stuart-Briegleb-Modell*

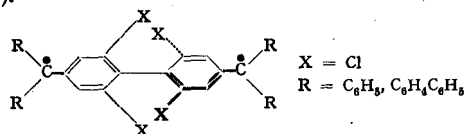
³⁹) Ähnlich dem Tetraphenylallyl könnte möglicherweise auch ein Triphenyl-cyclopropenyl existenzfähig sein.

⁴⁰) Nach *Stuart-Modellen* scheint eine Anhäufung raumerfüllender Substituenten wie im Tri-tert.-butylcarbinol unmöglich zu sein. Es ist aber herstellbar, vgl. *Kuffner, F. u. E. Polke, Mh. Chemie* 82, 330 [1951]. — Mittels der neuen *Stuart-Briegleb-Modelle* läßt sich dagegen das Modell des Tri-tert.-butylcarbinols zwanglos aufbauen. Privatmitteilung von G. Briegleb.

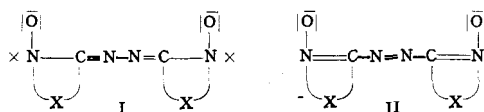
man fügt die beiden Triarylmethyl-Reste über ein, zwei oder mehrere C-Atome in gesättigter Kette zusammen⁴¹⁾:



Zur Prüfung des Radikalcharakters hat sich hier das magnetische Verhalten besonders bewährt. Man findet, daß nur die meta-Verknüpfung sowie die über valenzmäßig gesättigte C-Atome⁴²⁾ zu Stoffen mit typischen Radikaleigenschaften, auch bezüglich des Auftretens von Paramagnetismus, führen. Offenbar müssen zur Bildung von Biradikalen die beiden „odd“-Elektronen weitgehend unabhängig voneinander sein, oder in der Sprache der klassischen organischen Chemie, es darf keine Möglichkeit zur Ausbildung von chinoiden Systemen geben. Substituiert man demgemäß die ortho-Stellung der miteinander zu einem Diphenyl-System verknüpften Phenylkerne der als Ausgangsverbindungen gedachten Triarylmethyle, so erhält man in der Tat paramagnetische Stoffe, die in allem die Eigenschaften eines verdoppelten Monoradikals widerspiegeln. Für die Existenz der Biradikale spielt daher die Raumanordnung der Molekel eine entscheidende Rolle⁴³⁾.



Die Untersuchung einer als Stickstoff-Biradikal angesehenen Verbindung, des Porphyrindins, gab weiteren Aufschluß über die Existenz der Biradikale und biradikalähnlichen Verbindungen (Biradikaloide). In dem folgenden Schema sind nur die für das Weitere wichtigen Gruppen schematisch wiedergegeben:



Die magnetische Untersuchung ergab, daß bei tiefen Temperaturen die diamagnetische Form mit normaler Doppelbindungsanordnung II vorliegt, bei höheren Temperaturen aber im Gleichgewicht die paramagnetische, biradikalische Form I. Berücksichtigt man zahlreiche weitere Befunde, so kommt man zu folgender Deutung: Die beiden „odd“-Elektronen in Biradikalen oder Biradikaloiden können ihre Spinrichtungen antiparallel oder parallel zueinander einstellen. Ist infolge der Raumanordnung der Molekel eine Wechselwirkung zwischen diesen beiden „odd“-Elektronen möglich, so ist im Grundzustand dieser Verbindung der Zustand mit antiparallelen Spinnmomenten be-

günstigt, der Singulettzustand (Diamagnetismus). Genügt die thermisch oder optisch verfügbare Energie (kT) zur Anregung des höher liegenden Zustandes mit parallelen Spinnmomenten (Triplettzustand), so findet man, wie beim Porphyrindin, auch Paramagnetismus ($\mu \geq \sqrt{3}\mu_B$), es handelt sich dann um Biradikale⁴⁴⁾. Sofern aber wegen des räumlichen Baus der Molekel praktisch keine Wechselwirkung zwischen den beiden „odd“-Elektronen mehr möglich ist, wie z. B. bei den atropen Biradikalen, dann entspricht die Spinverteilung dieser „odd“-Elektronen dem Verhältnis der statistischen Gewichte ihrer Zustände (Singulett : Triplett = 1 : 3), woraus sich in schöner Bestätigung der experimentellen Befunde das magnetische Gesamtmoment von $\sqrt{6}\mu_B$ ableiten läßt. Dann und nur dann liegen echte Biradikale vor (verdoppelte Monoradikale!). Hiermit stehen die quantentheoretischen Berechnungen von H. Hartmann⁴⁵⁾, E. Hückel⁴⁶⁾ und F. Seel⁴⁷⁾ in bester Übereinstimmung.

Bedeutung der Raumlage der Substituenten für den Bindungszustand einer Doppelbindung

Was bedeuten diese Ergebnisse für die Raumlage der Substituenten und den Bindungszustand einer Doppelbindung? Experiment und Theorie zeigen, daß aus einer Doppelbindung, in der die beiden „odd“-Elektronen sogar unmittelbar benachbart sind, ein echtes Biradikal nur dann hervorgehen kann, wenn bei der Spin„entkopplung“ der π -Elektronen gleichzeitig für eine Stabilisierung der – atropen – Raumlage Sorge getragen wird. Berechnungen von Eyring⁴⁸⁾ über die Änderung der Anregungsenergie der verschiedenen Zustände des Äthylens in Abhängigkeit vom Verdrehungswinkel der beiden CH_2 -Gruppen zueinander führen von der Theorie her zum gleichen Ergebnis. Derartige atrope Zustände angeregter Doppelbindungssysteme sind vermutlich wesentlich bei chemischen Reaktionen an Stoffen mit Doppelbindungen, z. B. Isomerisationen, Additionen⁴⁹⁾, Polymerisationen, wie sich aus kinetischen Daten ableiten läßt. Mit ihrer vorübergehenden Existenz im „transition state“ ist zu rechnen, womit übrigens auch die sterischen Befunde bei solchen Additionsreaktionen in Einklang stehen. In Substanz – genauer im Grundzustand der betreffenden Verbindung – sind Biradikale aber nur unter den oben genannten Bedingungen herstellbar.

In einer normalen Doppelbindung befinden sich die Substituenten alle in einer Ebene. Führt man Energie, sei es als Licht oder als Wärme, hinzu, so wäre die Möglichkeit der homolytischen Trennung der beiden π -Elektronen gegeben. Mit anderen Worten, man erhielte als angeregten Zustand den „ebenen“ Triplettzustand mit parallelen Spinnmomenten der beiden „odd“-Elektronen.

Geeignete Stoffe mit Doppelbindungen müßten daher z. B. bei Lichteinstrahlung Paramagnetismus zeigen. Dies ist, wie G. N. Lewis⁵⁰⁾ am mit kurzwelligem Licht bestrahlten Fluoreszein gezeigt hat, auch tatsächlich der Fall. Dies und weitere Versuche über das Nachleuchten organischer Stoffe⁵¹⁾ (Phosphoreszenz) zeigen, daß bei thermischer oder optischer Anregung des π -Elektronenpaares

⁴¹⁾ Hier ist keine vollständige Zusammenstellung aller denkbaren Möglichkeiten gegeben, sondern die Übersicht bleibt auf das bis jetzt erarbeitete Material beschränkt. Vgl. Eugen Müller, Fortschr. d. chem. Forsch. 1, 325 ff. [1949].

⁴²⁾ Wegen der Disproportionierungsmöglichkeit müssen diese C-Atome stets von H verschiedene Substituenten tragen, möglichst auch keine CH_3 -Gruppen.

⁴³⁾ Denselben Verhältnissen begegnet man bei Stickstoff-Radikalen. So bildet p,p'-Tetramethyl-diamino-benzol ein stabiles Radikal (blaues Salz), nicht aber das 2,3,5,6-Tetramethyl-p,p'-dimethyl-diaminobenzol (Dimethyl-aminodurob), in dem die Einnahme einer ebenen Lagerung der Gesamtmolekel wegen der Anwesenheit ortho-ständiger Methyle sterisch gehindert ist. — Michaelis, Schubert u. Granick, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1981 [1939]. — Ein Beispiel für die Bedeutung der „ebenen“ Raumanordnung auf einem ganz anderen Gebiet: das 2,2', 6,6'-Tetrachlor-4,4'-dianisol-benzidin ist nicht kristallin flüssig, wohl aber die entsprechenden, nur in 2,2' oder 3,3'-Stellung durch Chlor substituierten Derivate. — Wiegand, diese Ztschr. 63, 127 [1951].

⁴⁴⁾ Zur Bezeichnungsweise s. Eugen Müller, Fortschr. d. chem. Forsch. 1, 375 [1949].

⁴⁵⁾ Z. Naturforsch. 2a, H. 11/12 [1947].

⁴⁶⁾ Z. physikal. Chemie (B) 34, 339 [1936].

⁴⁷⁾ Naturwiss. 33, 60 [1946]; Z. Naturforsch. 3a, 32 [1948]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 191 [1948].

⁴⁸⁾ R. A. Harman u. H. Eyring, J. Chem. Phys. 10, 557 [1942] u. H. M. Hulbert, R. A. Harman, A. V. Tobolsky u. H. Eyring, Annals New York Acad. Sci. 44, 371 [1943].

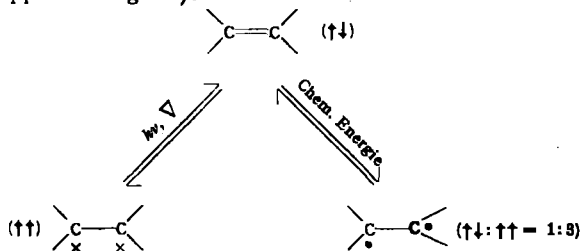
⁴⁹⁾ Z. B. auch bei dem Peroxyd-Effekt, siehe S. 244.

⁵⁰⁾ G. N. Lewis u. M. Calvin, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1232 [1945].

⁵¹⁾ G. N. Lewis u. M. Kaska, J. Amer. Chem. Soc. 66, 2100 [1944]. u. 67, 994 [1945]. — M. Calvin u. G. D. Dorough, ebenda 70; 699 [1948]. — D. S. Mc. Clure, J. Chem. Phys. 17, 905 [1949].

einer Doppelbindung der Triplettzustand angeregt werden kann. Diese Triplettzustände, also angeregte Molekeln, zeigen ein besonderes Reaktionsvermögen gegenüber Stoffen, die sich ebenfalls in Triplettzuständen befinden, wie etwa dem Sauerstoff. Beispiele hierfür sind die photosensibilisierte Oxydation des α -Terpinens zum Ascaridol mit Chlorophyll als Sensibilisator⁵³⁾, die leichte Sauerstoff-Aufnahme von Rubren⁵⁴⁾ oder Meso-diphenyl-helianthren⁵⁴⁾ im Sonnenlicht sowie gegenüber eigenen derart aktivierten Molekeln, wie Dimerisation des Anthracens unter Lichteinfluß, Polymerisation von Thioketonen u.ä.m.⁵⁵⁾. Die besondere Neigung dieser Biradikale zur Stabilisierung durch Ergänzung ihrer unvollständigen Elektronenschale (Septett) bedingt weiterhin die Fähigkeit zur Dehydrierung umgebender Lösungsmittelmolekeln, wie aus zahlreichen in Lösungsmitteln ausgeführten Lichtreaktionen bekannt ist, z. B. Benzophenon + Toluol \rightarrow Benzpinakon + Dibenzyl.

Die Auffindung der Existenzbedingungen für Biradikale führt somit in Übereinstimmung mit den neuen experimentellen und theoretischen Ergebnissen zu folgendem Schema der „radikalischen“ Anregungszustände von Stoffen mit Doppelbindungen⁵⁶⁾:



Es ist nicht unwahrscheinlich, daß ähnliche Anregungszustände auch bei Reaktionen aus polaren Zuständen (Heterolyse) anzunehmen sind.

Hier wie bei den Monoradikalen wird man zweifellos der Raumlage und der damit zusammenhängenden Frage der Symmetrie der Molekeln in Zukunft erhöhte Beobachtung zuwenden müssen.

Freie Radikale kurzer Lebensdauer

Das Wesen kurzlebiger freier Radikale

Die bisher erwähnten freien Radikale zeichnen sich trotz ihrer ungewöhnlich erhöhten Reaktionsfähigkeit durch eine z.T. beträchtliche Stabilität aus. Ihre Lebensdauer ist vielfach lang genug, um sie in Substanz herstellen zu können. Anders liegt der Fall bei den kurzlebigen freien Radikalen, deren Instabilität und kürzere Lebensdauer nicht mehr zu ihrer stofflichen Herstellung ausreicht. Zwischen diesen kurzlebigen freien Radikalen und denen mit langer Lebensdauer gibt es alle denkbaren Übergänge, so daß eine Unterscheidung nach ihrer Lebensdauer gerade bei den Übergangstypen ebenso willkürlich ist, wie es z. B. die Beantwortung der Frage nach einer zeitbegrenzten Lebensdauer schlechthin sein muß. Die kürzere, d. h. zur substantiellen Isolierung dieser freien Radikale nicht mehr ausreichende Lebensdauer bedingt aber eine andere Methodik zur Herstellung und im Umgang mit ihnen. Auch ihre

sichtbaren Wirkungen werden oft andere sein als die der bisher besprochenen Verbindungen. Dies hängt mit ihrem hohen Energiegehalt zusammen, dessen Vorhandensein schon aus einer flüchtigen, vergleichenden Betrachtung der energetischen Verhältnisse bei der Homolyse einer C-C-Bindung im Hexaphenyläthan und im Äthan selbst verständlich wird.

Die Lösung dieser Bindung verlangt beim Hexaphenyläthan eine Spaltungsenergie von etwa 11–12 kcal, beim Äthan hingegen etwa 85 kcal. Daher führen die bei einer solchen Homolyse des Äthans entstehenden Bruchstücke, die Methyl-Radikale, eine ungleich größere Energie mit sich als die Triphenyl-methyl-Radikale und befähigen die entstehenden Radikale zu Reaktionen, die den langlebigen Bruchstücken entweder fremd oder in diesem Maße nicht möglich sind. Damit sind, wie im folgenden gezeigt wird, eine Fülle von sonst nur schwierig oder gar nicht zugänglichen Stoffen der nieder- und hochmolekularen Reihe darstellbar, die z.T. auch technische Bedeutung besitzen.

Die rasch zunehmende Zahl von Patenten und Patentanmeldungen auf diesem Gebiet läßt diese Entwicklung deutlich erkennen, und die vielfach überraschenden Ergebnisse haben im Zusammenhang mit dieser wachsenden technischen Bedeutung das Wort von einer „neuen organischen Chemie“ entstehen lassen.

Nachweis kurzlebiger freier Radikale

Analog zu den langlebigen freien Radikalen müssen auch die kurzlebigen Molekelbruchstücke, sofern sie dem Typus der freien Monoradikale wirklich angehören, infolge ihrer ungeraden Gesamtelektronenzahl (unabgesättigtes Spinnmoment) Paramagnetismus aufweisen.

Eine allgemein anwendbare Methode zum Nachweis des Paramagnetismus bei kurzlebigen freien Radikalen ist noch nicht bekannt. Die erfolgreichen Ergebnisse beim Stern-Gerlach-Versuch mit Atomen, die eine ungerade Gesamtelektronenzahl besitzen, lassen aber mit ziemlicher Sicherheit den Schluß zu, daß auch Verbindungen wie das freie Methyl paramagnetisch sind. Umgekehrt, zum Nachweis, ob ein intermediär entstehender instabiler Stoff auch tatsächlich ein freies Radikal ist, wäre eine Methode des direkten Nachweises des Paramagnetismus sicher sehr wertvoll. Vielleicht läßt sich die von Schwenkhagen und Gutwill⁵⁷⁾ auf eine Anregung von mir kurz vor Ausbruch des zweiten Weltkrieges entwickelte hochfrequente Meßmethode der paramagnetischen Suszeptibilität dafür verwenden. So beziehen sich die im folgenden erwähnten Nachweismethoden freier kurzlebiger Radikale auf ihre stofflichen Wirkungen, woraus man mit mehr oder weniger großer Wahrscheinlichkeit auf die Ursache — hier also die Radikalnatur — schließen kann.

Da paramagnetische Teilchen die ortho-para-Wasserstoff-Umwandlung katalytisch beeinflussen, lassen sich auf diesem Wege freie kurzlebige Radikale nachweisen, wobei bis jetzt wohl meist Reaktionen im Gaszustand untersucht worden sind⁵⁸⁾.

Ebenfalls auf den Nachweis freier kurzlebiger Radikale im Gaszustand bezieht sich die schon klassisch zu nennende Spiegelmethode von Paneth und Hofeditz, bei der dünne Blei- (auch radioaktive Radium D-Spiegel), Antimon- oder Tellur-Spiegel durch das aktive Agens, z. B. freies Methyl, Äthyl, Propyl, Benzyl, unter Bildung der entsprechenden metallorganischen Verbindungen angegriffen

⁵³⁾ G. O. Schenck, Z. Naturforschg. 3b, 59 [1948]. — G. O. Schenck u. K. Kinkel, Naturwiss. 38, 355 [1951] u. G. O. Schenck u. H. Ziegler, ebenda 38, 856 [1951].

⁵⁴⁾ Ch. Dufrasse, C. R. heb. Stances Acad. Sci. 200, 912 [1935].

⁵⁵⁾ Ch. Dufrasse u. G. Sauvage, ebenda 226, 1167 [1941].

⁵⁶⁾ Literatur vgl. E. Müller, Fortschr. d. chem. Forschg. 1, 394 ff. [1949]. — s. ferner die photosensibilisierte Oxydation des Toluols mit Anthrachinon (2,2-Chinon) u. ähnl. Reaktionen; A. Schönberg, N. Latif, R. Monbasher u. A. Sina, J. chem. Soc. [London] 1951, 1364 oder die Lichtreaktionen von Chinonen mit SO₂; G. O. Schenck, diese Ztschr. 62, 481 [1950]. — Biradikale sind Elektronenacceptoren, also elektrophil.

⁵⁷⁾ Zur Schreibweise: ein Punkt • bedeutet ein σ -Elektron, ein Kreuz x ein π -Elektron.

⁵⁸⁾ VDE-Fachber. 10, 101 [1938].

⁵⁹⁾ Vgl. Waters: Chemistry of Free Radicals, S. 86, 128/129; Pata u. Sachsse, Z. physik. Chemie (B) 31, 105 [1935] u. 32, 294 [1936].

werden⁵⁹). Aber auch atomarer Wasserstoff löst Blei-Spiegel unter Bildung eines flüchtigen, instabilen Bleihydrids auf, so daß der exakte Radikalnachweis nur unter Beachtung dieses Umstandes möglich ist⁶⁰).

Entsprechend abgewandelt findet das Prinzip der Spiegel-Methode auch Anwendung zum Nachweis kurzlebiger freier Radikale in Lösung. Dabei entstehen unter Auflösung der in geeigneter Form dargebotenen Metalle, wie Pb, Sn, Hg, Sb, Bi, Te, Ag, Au z. Teil metallorganische Verbindungen in so reichem Maße, daß man hieraus eine Methode zur Darstellung metallorganischer Verbindungen entwickelt hat⁶¹).

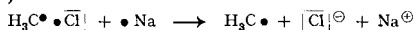
Die Fähigkeit kurzlebiger freier Radikale zur Auslösung von Polymerisationen geeigneter Verbindungen läßt sich, wie K. Ziegler⁶²) in schönen Arbeiten gezeigt hat, methodisch so ausgestalten, daß selbst äußerst langsam in freie Radikale zerfallende Stoffe diesen Zerfall in den zugänglichen Meßbereich rücken lassen. Mittels der Kontraktometermethode mit Acrylnitril als Testsubstanz konnte der Zerfall von Verbindungen in freie Radikale nachgewiesen werden, die zu ihrem vollständigen Zerfall einen Zeitraum bis zu 10000 Jahren benötigen, also nur minimalste Radikalkonzentrationen jeweils aufweisen können.

Die hier unvollständige Wiedergabe der verschiedenen Nachweismethoden freier kurzlebiger Radikale läßt erkennen, daß grundsätzlich die flüchtige Existenz radikalischer Stoffe als gesichert angesehen werden kann. Wohl aber kann es im Einzelfall oft große Schwierigkeiten machen, den exakten Nachweis für das intermediäre Auftreten freier kurzlebiger Radikale zu führen, und dies mahnt zur Vorsicht in der Auslegung entsprechender Versuche.

Herstellung kurzlebiger freier Radikale

Im Wesen der kurzlebigen freien Radikale, als deren Grundtypus das freie Methyl angesehen werden kann, liegt es, daß die Methoden zur Herstellung dieser unbeständigen, energiereichen Stoffe doch etwas andere sind, als wir sie von der Herstellung stabiler freier Radikale gewohnt sind.

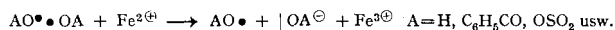
Während zum Beispiel das Trityl aus seinem Halogen-Derivat durch Behandeln mit Silber-Pulver in Lösung leicht erhältlich und die Ketylen durch Addition von metallischem Natrium an aromatische Ketone in Lösung bequem zu gewinnen sind, muß man die entsprechende Herstellung des freien Methyls mit einatomigen Metalldämpfen (Natrium-Dampf) ausführen, also in der Gasphase arbeiten⁶³).



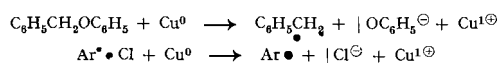
Das Metallatom wirkt als Ein-elektronenspender, löst reduktiv die C-Cl-Bindung, wobei als freies Radikal $\cdot\text{CH}_3$ und ein Anion (Cl^\ominus) aus dem ursprünglichen Halogenid (CH_3Cl) werden und das Metallatom selbst zum Kation oxydiert wird.

Das Prinzip dieser Polanyischen Methode, also die Übertragung eines und nur eines Elektrons auf die zu spaltende Bindung, eine monovalente Reduktion läßt sich

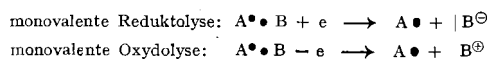
auch auf Vorgänge in der flüssigen Phase übertragen. Es ist das Verdienst von Kern⁶⁴), Patat und Logemann sowie unabhängig von ihnen von Baxendale, Evans und Park⁶⁵), die Bedeutung dieses Prinzips für die Emulsionspolymerisation erkannt zu haben. Die dort üblichen peroxydischen Katalysatoren erleiden nämlich die gleiche Spaltung mit milden Reduktionsmitteln, die eine Ein-Elektronenübertragung ermöglichen⁶⁶).



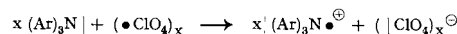
Willstätter, Haber⁶⁷) und Weiß⁶⁸) haben schon vor vielen Jahren einen ähnlichen Reaktionsmechanismus z. B. für die katalytische Umsetzung von Eisen(II)-Salzen mit Wasserstoffperoxyd u. ä. angenommen. Vorgänge dieser Art scheinen weit verbreitet und auch biologisch von Bedeutung zu sein. Die thermische Zersetzung von gewissen Äthern⁶⁹) (Claisen-Umlagerung) von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ in Chinolin mit Kupferpulver, die Ullmann⁷⁰), Sandmeyer- und Gattermann Reaktion⁷¹) dürften sich wohl teilweise nach diesem Reaktionsprinzip abspielen:



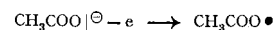
Die durch Zufuhr eines Elektrons bewirkte Reduktolyse einer Atombindung läßt sich auch umkehren, d. h. also Fortnahme eines Elektrons und dadurch gegebenenfalls bedingte Oxydolyse einer Atombindung:



Die Fortnahme eines Elektrons aus einem einsamen Elektronenpaar ist z. B. realisiert in der Oxydation des Triarylamins mit dem Perchlorat (ClO_4)_x⁷²):

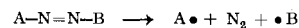


oder der anodischen Entladung des Acetat-Anions bei der Elektrolyse von Kaliumacetat:

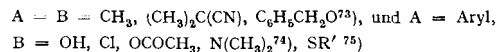


(Kolbesche Elektrolyse fettsaurer Salze).

Eine andere, allgemeiner Anwendung fähige Methode, deren Prinzip schon Gomberg zur Herstellung des Tetraphenylmethans benützt hat, bedient sich der thermischen Zersetzung geeigneter Verbindungen. Viele symmetrisch wie auch unsymmetrisch substituierte Azoverbindungen zerfallen beim Erwärmen unter Stickstoff-Entwicklung und Bildung labiler freier Radikale:



wobei



sein kann.

⁵⁹) Waters: Chemistry of Free Radicals, S. 517 u. 126.

⁶⁰) G. R. Schultze u. Eugen Müller, Z. physik. Chem. (B) 6, 267 [1929].

⁶¹) Waters, J. Chem. Soc. [London] 1937, 113, 2007; 1938, 843, 1077; 1939, 864; Nesmejanow, Kozeschkow u. Klimowa, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1877 [1935]; Gilman, J. Amer. Chem. Soc. 61, 3586 [1939]; 63, 949 [1941]. Ferner z. B. Chem. Abstr. 44, 9478f.

⁶²) K. Ziegler, W. Deparade u. H. Kühlborn, Liebig's Ann. Chem. 567, 151 [1950].

⁶³) von Hartel u. Polanyi, Z. physik. Chem. B 11, 97 [1930]; Polanyi, Horn u. Style, Trans. Faraday Soc. 30, 179 [1934]. — Von weiteren Möglichkeiten zur Erzeugung freier kurzlebiger Radikale im Gaszustand soll hier nicht die Rede sein, obgleich wichtige technische Gebiete wie das Cracken oder die Verbrennung gasförmiger Kohlenwasserstoffe u. ä. m. dazuzählen sind. Für diese schon länger bekannten Gebiete gibt es gute zusammenfassende Darstellungen, z. B. F. D. u. K. K. Rice: The Aliphatic Free Radicals, Baltimore 1935.

⁶⁴) Makromol. Chem. 1, 222 [1947]; ferner diese Ztschr. 61, 471 [1949].

⁶⁵) Trans. Faraday Soc. 42, 155 [1946].

⁶⁶) Die Oxydation von Alkoholen mit Persulfat oder Perhydrol und Eisen(II)-salzen zu Aldehyden nach Fenton startet nach dem gleichen Prinzip.

⁶⁷) F. Haber u. R. Willstätter, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2844 [1931].

⁶⁸) F. Haber u. Weiss, Proc. Roy. Soc. A 147, 333 [1934]; Weiss, Trans. Faraday Soc. 43, 116 [1946].

⁶⁹) Waters: Chemistry of Free Radicals, S. 171/172.

⁷⁰) Rapson u. Shuttleworth, Nature [London] 147, 675 [1941].

⁷¹) Vgl. Waters: Chemistry of Free Radicals, S. 164/165.

⁷²) Hierzu gehört auch die Bildung der „Semichinone“ von Michaelis durch monovalente Oxydation arom. Basen.

⁷³) Harris, Marshall u. Jarett, Nature [London] 159, 843 [1947]. — Sterische Faktoren bei der Zersetzung von Azo-bis-nitrilen siehe C. G. Overberger u. M. B. Berenbaum, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2618 [1951].

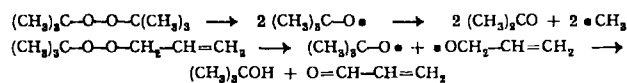
⁷⁴) Elks u. Hey, J. Chem. Soc. [London] 1943, 441. — Die mit HCl eintretende Spaltungsreaktion des Triazens fällt in die Reihe von Reaktionen der technisch wichtigen „stabilisierten“ Diazoverbindungen, von denen sicher noch manche zur Erzeugung freier Radikale benutzt werden können.

⁷⁵) R' = p-Tolyl oder β-Naphthyl; Phillips Petroleum Co., W. B. Reynolds, E. W. Cotten u. R. K. Harris, AP. 2540011 v. 30. 1. 1951. — Stoffe dieser Art sollen sich für die Butadien-Mischpolymerisation und zur Modifizierung von Kautschuk eignen.

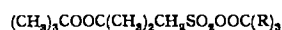
Auch die Peroxyde erleiden, wie *Gelissen*⁷⁶⁾ und *H. Wieland*⁷⁸⁾ gezeigt haben, einen thermischen Zerfall, wobei die Diaroyl-peroxyde ähnlich den Azoverbindungen unter Abgabe eines gasförmigen Bestandteils, hier CO₂, und Hinterlassung radikalischer Bruchstücke zerfallen, woran sich



komplizierte Folgereaktionen anschließen^{78a)}. Andere Peroxyde, wie z. B. das Di-tert.-butylperoxyd⁷⁷⁾ oder das tert.-Butyl-allyl-peroxyd⁷⁸⁾, zersetzen sich bei Erwärmung folgendermaßen:

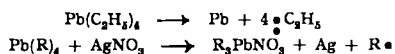


Auch Peroxyde mit Ester-Eigenschaften⁷⁹⁾ wie z. B. das

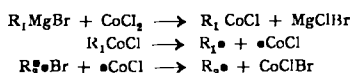


oder vom Sulfamid-Typus $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$ ⁸⁰⁾, dienen zur Anregung der Polymerisation bzw. sollen für Emulsionspolymerisationen und Bleichprozesse geeignet sein⁸¹⁾.

Metallorganische Verbindungen können ebenfalls thermisch unter Bildung stabiler Metallatome und instabiler freier Radikale zersetzt werden, wie es dem Prinzip der *Panethschen* Spiegelmethode entspricht:

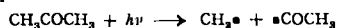


Interessant ist, daß sogar die Kombination einer thermisch rasch zerfallenden organischen Verbindung mit einer ein-elektronischen, reduktiven Spaltung einer Atombindung von *Kharasch*⁸²⁾ gefunden wurde:



Dieser Vorgang, der sich mit katalytischen Mengen Kobaltsalzen (~1%) abspielt, läßt gleich zwei voneinander verschiedene Radikale R₁· und R₂· entstehen. Die Instabilität von Chromverbindungen, z. B. der von *Hein*⁸³⁾ gefundenen (R)₃CrX mit R = C₆H₅, die unter Phenylradikal-Entwicklung zerfallen sollen, scheint noch nicht ausgenutzt worden zu sein.

Als dritte wichtige und allgemein anwendbare Methode ist der photochemische Zerfall geeigneter Verbindungen anzusehen, der z. B. beim Aceton die nötige Energie zur Spaltung der hier recht festen Atombindung in freie Radikale liefert.



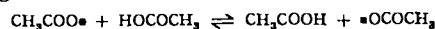
- ⁷⁶⁾ Literatur s. *Waters*: Chemistry of Free Radicals, S. 165ff.
^{76a)} Kinetik der Reaktion von Diacetylperoxyd mit prim. u. sec. Alkoholen, deren OH durch OD ersetzt ist, siehe *M. S. Kharasch, J. L. Rowe, W. H. Urry, J. org. Chem.* 16, 905 [1951].
⁷⁷⁾ *Milas u. Perry, J. Amer. Chem. Soc.* 68, 1938 [1946]; *Vaughan u. Mitarb.*, ebenda 70, 88, 95 [1948].
⁷⁸⁾ *T. W. Campbell u. G. M. Coppinger*, ebenda 73, 1788 [1951].
^{78a)} *F. F. Rust, A. R. Stiles, W. E. Vaughan, A. P.* 2536008 v. 26, 12, 1950.
⁸⁰⁾ Dieselben, *A. P.* 2542578 v. 20, 2, 1951.
⁸¹⁾ Die thermische Zersetzung von Diacetylperoxyd in verschiedenen Alkylhalogeniden als Lösungsmittel untersuchen *M. S. Kharasch und G. Bücher, J. Amer. Chem. Soc.* 73, 632 [1951]. Sie stellen eine Reihenfolge der Punkte bevorzugten Angriffs durch das entstandene Methylradikal auf: H_{tert.} > H_{sec.} > prim. u. sec. Cl > tert. Cl u. prim. H. Das RCHCl ist weniger reaktionsfähig als das RCH₂-Radikal. Analoges gilt für RR'CCl und RR'CH-Radikale. — Über die thermische Zersetzung von tert.-Butyl- α -cumol-peroxyd berichten *M. S. Kharasch, A. Fono u. W. Nudenberg in J. org. Chemistry* 16, 105 [1951]. — Sie berichten dort, p. 113 u. 128, über den komplizierten Verlauf der therm. Zersetzung von α -Cumol-hydroperoxyd.
⁸²⁾ *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 2316 [1941]; 65, 491, 493 [1943]; 66, 365, 481 [1944]. — *M. S. Kharasch u. Ch. F. Fuchs, J. org. Chemistry* 10, 1292 [1945]. — *M. S. Kharasch, Mc. Bay u. Urry*, ebenda 10, 404 [1945] gelangten auf diesem Wege auch zur Synthese des Hex-oestrols. (Vgl. S. 242).
⁸³⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* 54, 2711 [1921]; 61, 730 [1928]; 62, 1157 [1929].

Raumanordnung und „Stabilität“ kurzlebiger freier Radikale

Freie kurzlebige Radikale behalten bei mäßigen Temperaturen ihre Struktur bei, d. h. eine Isomerisierung von z. B. n-Propyl zu iso-Propyl findet nicht ohne weiteres statt.

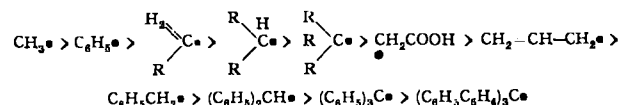
Die Frage der Raumanordnung der drei an einem C-Atom haftenden Substituenten ist auch bei den kurzlebigen freien Radikalen noch nicht entschieden. Wohl nimmt man für das freie Methyl im aktivierten Komplex (*transition state*) eine ebene Lagerung aller drei H-Atome an, dagegen eine nichtebene Lagerung für die aktive Molekel⁸⁴⁾, und ähnliches mag auch für das freie Äthyl, Propyl gelten. Komplizierte freie Radikale⁸⁵⁾, besonders, wenn man durch den Einbau des radikalischen C-Atoms in ein Brückensystem die Möglichkeit zur ebenen Lagerung der Substituenten verhindert⁸⁶⁾, sind sicher räumlich und nicht eben gebaut. Die Einnahme einer ebenen Lagerung ist offensichtlich nicht mit der Existenz instabiler Verbindungen dieser Art verknüpft.

Die „Stabilität“ freier Radikale gibt sich in ihrer Lebensdauer zu erkennen. Dabei ist wohl zu unterscheiden zwischen einer wirklichen und einer „scheinbaren“ Lebensdauer. Was damit gemeint ist, läßt folgende Reaktionsgleichung erkennen:



Zersetzt man thermisch das Diacetylperoxyd in Eisessig als Lösungsmittel, so findet durch Reaktion des Acetoxyl-Radikals mit dem Lösungsmittel ein Austausch der Acetoxyl-Radikale statt, deren Lebensdauer so anomal verlängert erscheint⁸⁷⁾.

Im Zusammenhang mit der wirklichen Lebensdauer dürfte dagegen die Reaktivität der freien Radikale stehen, insofern als die energiereichsten Radikale auch die unbeständigsten und die energieärmsten die stabilsten Typen darstellen. Man kann folgende Reihenfolge steigender Reaktivität aufstellen:



Die Raumerfüllung der Substituenten am radikalischen C-Atom sowie die z. B. beim Allyl- oder Benzyl-Radikal gegebene Möglichkeit der Wechselwirkung des „odd“-Elektrons mit vorhandenen π -Elektronen (Mesomerie) scheinen für die „Stabilität“ bzw. wirkliche Lebensdauer freier Radikale in einem im einzelnen noch nicht sehr genau bekannten Maße verantwortlich zu sein. Die Problematik entspricht der bei den langlebigen Radikalen und kann noch

- ⁸⁴⁾ *M. S. Kharasch, Kane u. Brown, J. Amer. Chem. Soc.* 63, 526 [1941]. — *R. A. Marcus u. O. K. Rice, J. phys. colloid Chemistry* 55, 898 [1951].

⁸⁵⁾ Z. B. das optisch aktive $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-C-H} \\ | \\ \text{COOR} \end{array}$ gibt bei der Reaktion mit $\cdot\text{CH}_3$ das racemische $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-C} \quad \text{C-C}_2\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{ROOC} \quad \text{COOR} \end{array}$, was für die Beibehaltung der Raumkonfiguration des intermediär auftretenden freien Radikals $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-C}\cdot \\ | \\ \text{COOR} \end{array}$ spricht. *M. S. Kharasch, Sutton u. W. A. Waters, Disc. Faraday Soc.* 2, 62 [1947], vgl. ferner die Bildung von 98% meso- u. 2% racem. Form des Butan-tetracarbonsäure-esters aus Bernsteinsäure-ester und Peroxyden. *M. S. Kharasch, H. C. Mc Bay u. W. H. Urry, J. org. Chemistry* 10, 394 [1945].

- ⁸⁶⁾ l-Apocamphyl, aus dem entspr. Peroxyd durch thermische Zersetzung erhältlich. *M. S. Kharasch u. Gladstone, J. Amer. Chem. Soc.* 65, 15 [1943].
⁸⁷⁾ *Kharasch u. Gladstone, J. Amer. Chem. Soc.* 65, 15 [1943] u. *J. org. Chemistry* 10, 306, 394 [1945].

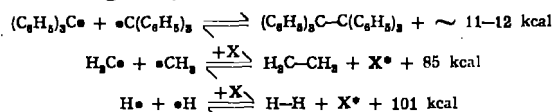
schwieriger zu lösen sein, wenn andere als Kohlenstoffatome z. B. O, S, N, P und Si-Atome als Radikalträger kurzlebiger Radikale auftreten.

Das reaktive Verhalten instabiler freier Radikale

Die wichtigsten Reaktionstypen kurzlebiger freier Radikale, wie sie sich auch bei den uns hier besonders interessierenden Vorgängen in Lösung abspielen, sind:

Die Rekombination bzw. Dimerisierung

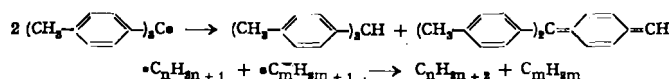
Der scheinbar einfachste Fall der Reaktion eines freien Radikals mit seinem gleichen Partner, wie es z. B. der Vereinigung zweier Trityl-Reste zum Hexaaryläthan im Spaltungsgleichgewicht entspricht, ist infolge der den instabilen freien Radikalen innewohnenden Energie nur in Anwesenheit eines dritten, die freiwerdende Energie aufnehmenden Partners möglich⁸⁸.



Zwischen diesen extremen Fällen sind alle Übergänge denkbar, und es hängt daher von der Konstitution des betreffenden freien Radikals wie auch von den sonstigen Gegebenheiten ab, in welchem Ausmaß sich diese Reaktion — Rekombination bei der Wiedervereinigung der zuerst gespaltenen Molekel bzw. Dimerisation bei Vereinigung gleicher, aber auf sekundärem Weg entstandener freier Radikale — vollzieht. Diese Reaktionsweise ist wichtig für zahlreiche Synthesen (vgl. weiter unten).

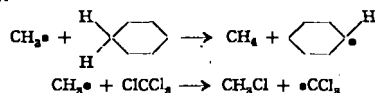
2. Die Disproportionierung

Das Bestreben zur Auffüllung der instabilen Elektronenschale freier Radikale kann auch bei geeigneten Wasserstoffhaltigen Radikalen durch Entfernung eines H-Atoms von einem und Aufnahme des H-Atoms vom andern Partner erfüllt werden. Es ist dies ein Vorgang, der sich auch bei stabilen aromatischen Radikalen leicht vollziehen kann z. B.



3. Die Radikalotropie⁸⁹

Stellt man auf einem der vorgenannten Wege ein freies kurzlebiges Radikal in einem Lösungsmittel her, so werden meist viele Lösungsmittelmolekeln die radikalische „Start“-Molekel in unmittelbarer Nähe umgeben. Wie bei der Disproportionierung ist dabei dem Startradikal Gelegenheit gegeben, sein instabiles Elektronenseptett durch Aufnahme eines Atoms bzw. eines entsprechenden Restes zu ergänzen⁹⁰.



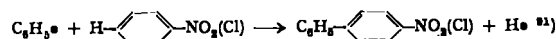
⁸⁸) Die Kinetik der Rekombination von Methylradikalen und Jod-Atomen entsprechend der Reaktion $\text{CH}_3\cdot + \cdot\text{J} \rightarrow \text{CH}_3\text{J}$ untersucht insbes. hinsichtlich der sterischen Effekte und der Druckabhängigkeit der Rekombinationsgeschwindigkeit neuerdings R. A. Marcus u. O. K. Rice. Die Arbeit gibt einen Eindruck, wie schwierig es ist, genauere Aussagen über den wirklichen Reaktionsablauf selbst so einfach erscheinender Reaktionen zu erhalten. — J. physical colloid Chemistry 55, 894 [1951].

⁸⁹) Vgl. B. Eistert: Chemismus u. Konstitution, Enke Stuttgart, S. 284 [1948].

⁹⁰) An Stelle von Cyclohexan kann man n-Hexan, Äther, Dioxan, Aceton, Essigsäureanhydrid u. ä. als Lösungsmittel nehmen, wobei dann die entspr. neuen Radikale durch Radikalotropie entstehen. — Auch langlebige freie Radikale wie $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}\cdot$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot$ können bei mehrstündigem Erhitzen

auf 100—138° mit Benzylalkohol in gleicher Weise wie die kurzlebigen freien Radikale unter Dehydrierung des Alkohols zum Aldehyd reagieren. (70% Ausbeute). A. Schönberg u. A. Mustafa, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2401 [1951].

Das Startradikal hat seine Radikaleigenschaft sozusagen auf eine Lösungsmittelmolekel übertragen, wobei neue Radikale mit neuen Eigenschaften entstehen. Diese Radikalotropie kann auch so geleitet werden, daß nicht die neuentstehenden Radikale, sondern das Stabilisierungsprodukt des Startradikals interessieren.

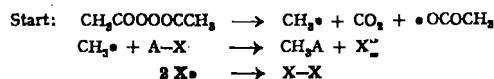


Diese Reaktionen spielen sich um so leichter ab, je instabiler, reaktionsfähiger das Startradikal und je unpolarer die zu homolysierende Bindung ist. Bevorzugt wird ferner die Reaktionsrichtung, die zu energieärmeren Stoffen führt⁹².

Dimerisation radikalotrop entstandener freier Radikale

Das Verhalten der durch Radikalotropie entstehenden neuen Radikale ist von besonderem Interesse, können sich doch alle drei oben genannten Reaktionstypen, Dimerisierung, Disproportionierung und erneute Radikalotropie an ihnen vollziehen, wodurch zum Teil auf anderem Wege schwer oder gar nicht zugängliche Stoffe entstehen.

Eine Auswahl der durch Reaktion der Startradikale, z. B. $\cdot\text{CH}_3$ oder $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$ mit dem Lösungsmittel⁹³ und anschließender Dimerisierung entstehenden Stoffe ist in der Tabelle 1 zusammengestellt.



Es entstehen mit Diacetylperoxyd als Startmittel:




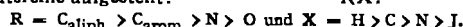
A = H und	Bernsteinsäure, fast quantit. ¹⁾
X = CH ₃ COOH	Dichlorbernsteinsäure ²⁾
X = CHClCOOH	Tetrachlorbernsteinsäureester ³⁾
X = Cl ₂ CCOOR	Diacetylbernsteinsäureester ¹⁾
X = CH ₃ COCHCOOR	Tetramethylbernsteinsäure ²⁾
X = (CH ₃) ₂ CCOOH	1,4-Diketone ⁴⁾
X = R(R')CCOCH(R')R	
X = CH ₃ O-  -CHC ₆ H ₅	CH ₃ O-  -CH-CH-  -OCH ₃ ⁵⁾
X = NCC(R')R	Dicyanalkane ⁶⁾

Tabelle 1

¹⁾ M. S. Kharasch u. M. T. Gladstone, J. Amer. Chem. Soc. 65, 15 [1943]; M. S. Kharasch, H. C. Mc. Bay, W. C. Urry, J. Organ. Chemistry 10, 394 [1945]. — ²⁾ M. S. Kharasch u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 70, 1269 [1948]. — ³⁾ M. S. Kharasch u. Mitarb., J. Organ. Chemistry 10, 386 [1945]. — ⁴⁾ M. S. Kharasch, A. P. 2524319; Analog mit Arylalkanen, die ein sec. oder tert. H-Atom besitzen: A. P. 2524318. (3. 10. 1950).

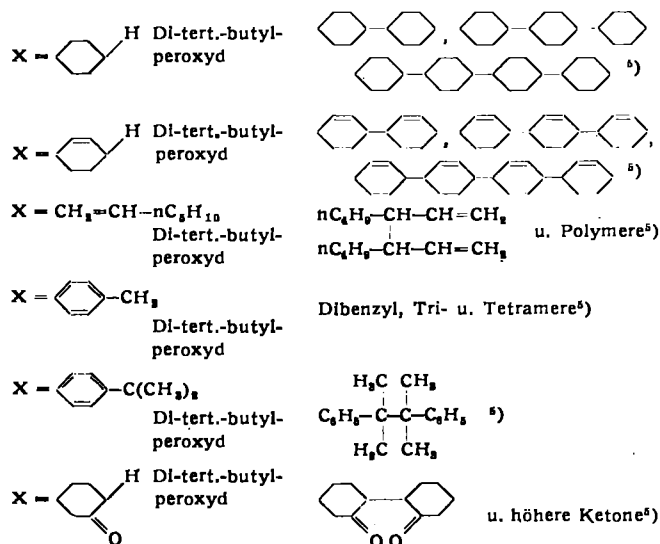
⁵⁾ De Los, De Tar u. H. J. Schelfele jun. haben kürzlich die dirigierende Wirkung von NO₂- und Cl-Gruppen bei diesen Diazo-reaktionen quantitativ untersucht. Die NO₂-Gruppe wirkt fast nur o- u. p-dirigierend (60—70% 2-Nitro-, 0—10% 3-Nitro- u. 30—40% 4-Nitro-diphenyl aus Benzoldiazoacetat, Benzoldiazo-niumchlorid + Alkali bzw. N-Nitrosoacetanilid in Nitrobenzol als Lösungsmittel). Dies spricht für den Mechanismus über freie Radikale. Der CH₃COO· Anteil des Nitrosoacetanilids findet sich zu 80—85% als Essigsäure wieder. J. Amer. Chem. Soc. 73, 1442 [1951]. — Der Reaktionsweg scheint zwar im wesentlichen über freie Radikale zu verlaufen, jedoch auch zu einem gewissen Teil über ionische bzw. kryptolonische Anordnungen seinen Weg zu nehmen. De Los u. De Tar, ebenda S. 1666, vgl. auch R. Huisgen, Liebigs Ann. Chem. 562, 137 [1949]. — Hier ist erwähnenswert, daß Trityl mit Nitrobenzol das Triphenylcarbinol sowie Reduktionsprodukte des RNO₂ liefert. G. S. Hammond u. A. Raore, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1890 [1951]. — Zur Aufklärung des Mechanismus der oben genannten Reaktion ist eine neue Arbeit von G. S. Hammond, J. T. Rudesill u. F. J. Moelic, J. Amer. Chem. Soc. 73, 3929 [1951] wichtig, in der die Spaltung des Dibenzoylperoxyds durch Trityl in Benzol untersucht wird. Hier tritt keine Decarboxylierung auf, was möglicherweise mit einer termolekularen Reaktion (2 Mol freies Radikal + anzugreifende Molekel) zusammenhängt. Dann würde der Mechanismus dieser Reaktionen, die formal den Reaktionen ·CH₃ + HX → CH₄ + X· gleichen, hier ein anderer (termolekularer?) sein. Die Entfernung des H-Atoms würde dann zugleich mit der Bildung einer neuen Bindung erfolgen. (Krypto-radikalbildung im „Übergangszustand“?).

⁶⁾ Für das zu homolysierende Lösungsmittel hat man folgende Stabilitätsreihe aufgestellt: RX:

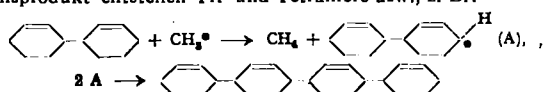
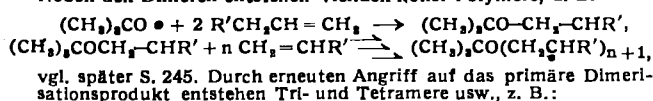


⁹²⁾ Bei diesen Reaktionen werden offenbar aus räumlichen Gründen trotz der höheren Spaltungsenergie von C-H (~100 kcal), C-C (~80 kcal), H-Atome von der Peripherie der Lösungsmittelmolekel ohne Beeinflussung des C-Skeletts entfernt. H-Atome verhalten sich entgegengesetzt.

Fortsetzung von Tabelle 1



⁵⁾ E. H. Farmer u. C. G. Moore, J. Chem. Soc. [London] 1951, 131. Neben den Dimeren entstehen vielfach höher Polymere, z. B.



Beispiele für den auf S. 242 genannten Reaktionstyp, bei dem der mit dem Startradikal entstehende Stoff selbst Interesse beansprucht, finden sich in Tabelle 2.

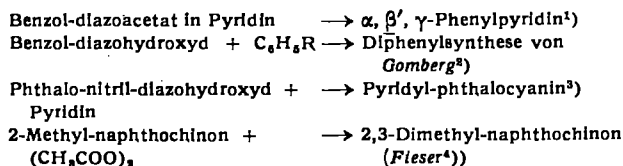
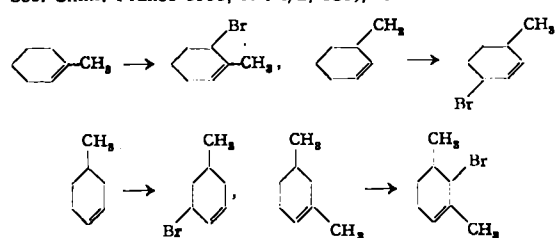
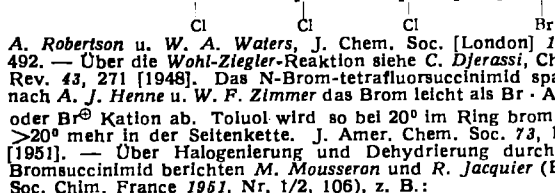


Tabelle 2

¹⁾ Haworth, Heilbron u. Hey, J. Chem. Soc. [London] 1940, 372. — ²⁾ Gombert u. Bachmann, J. Amer. Chem. Soc. 46, 2339 [1924]; Gombert u. Pernert, ebenda 48, 1372 [1926]; Hey u. Mitarb., J. Chem. Soc. [London] 1932, 1888, 2245; 1934, 1797, 1966; Hey u. Lawton, ebenda 1940, 374; Swain u. Todd, ebenda 1941, 674. — Zusammenfassungen in Organic Reactions, Band II, Kapitel VI (Herausg. R. Adams u. a., New York 1944). — ³⁾ Hey u. Mitarb., J. Chem. Soc. [London] 1945, 409, A. P. 2277629. — ⁴⁾ Fieser u. Oxford, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2060 [1942].

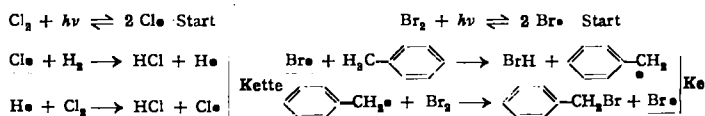
⁵⁾ Über eine Verbesserung des Ziegler'schen Verfahrens durch Zusatz von 5–10 Mol% Benzoylperoxyd berichten H. Schmidt u. P. Karrer, Helv. Chim. Acta 21, 573 [1946]. So sind auch Verbindungen mit tert. Wasserstoff oder auch Toluol in der Seitenkette nach diesem Verfahren leicht und rasch bromierbar. Ähnlich wirksam sind: $\text{Ar}-\text{N}-\text{COR}$, $\text{H}_2\text{C}-\text{COR}$, $\text{R}_2\text{C}-\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHCN}$:



Gefahren durch Anwendung von N-Halogen-Imiden bei organi-

Kettenreaktionen freier Radikale mit gesättigten Verbindungen

Was geschieht, wenn das radikalotrop entstandene neue Radikal in der Lage ist, nach geeigneter Reaktion ein gleiches Radikal wiederum durch Radikalotropie zu erzeugen? Dann regeneriert sich das erste Haupt-Reaktionsglied fortwährend; wir haben eine Kettenreaktion vor uns, deren Prototyp zuerst 1916 von W. Nernst für die Chlorknallgas-Reaktion aufgestellt worden ist:



Das gleiche Schema gilt für die Chlorierung oder Bromierung von Kohlenwasserstoffen (gesättigte und ungesättigte) mit freien Halogenen und wohl auch teilweise für die Halogenierung nach Wohl-Ziegler mit Halogenatome liefernden Stoffen, wie z. B. N-Bromsuccinimid usw.⁶⁴⁾. Die Startradikale können auch auf einem der genannten Wege chemisch erzeugt werden. Dann vollzieht sich in einer Dunkelreaktion der gleiche Vorgang⁶⁵⁾. Die Halogenierung geschieht am besten in halogenierten Lösungsmitteln unter Stickstoff.

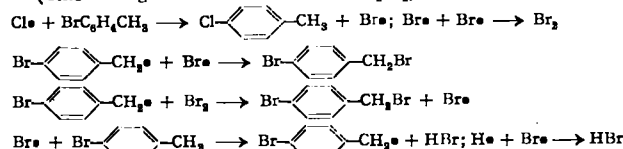
Auf einem der obigen Reaktion grundsätzlich gleichen Weg läßt sich die durch Peroxyd katalysierte Halogenierung von Kohlenwasserstoffen mittels Sulfurylchlorid im Dunkeln ausführen⁶⁶⁾.

Arbeitet man mit Sulfurylchlorid in Gegenwart tertiärer Basen und zündet die Kette durch Bestrahlen mit Licht geeigneter Wellenlänge, so tritt die Bildung von Sulfurylchloriden in den Vordergrund, ähnlich also wie bei dem bekannten Verfahren von Reed⁶⁷⁾. Bestrahlt man Kohlenwasserstoffe mit Cl_2 als Startmittel in Schwefelkohlenstoff-Lösung, so entstehen in guter Ausbeute Mercaptane. Analog kann man die Carboxylierung mit zum Teil guten Ausbeuten durch Bestrahlen von Oxalylchlorid mit Licht kurzer Wellenlänge erreichen⁶⁸⁾. Ein gesättigter aliphatischer oder alicyclischer Kohlenwasserstoff läßt sich durch Sulfoxydation mit Sauerstoff und Schwefeldioxyd im Licht oder mit Persulfaten^{69a)} als Startmittel im Dunkeln über eine Radikalkettenreaktion direkt in Paraffinsulfosäuren umwandeln, wobei die Alkansulfoperoxide Abschlusglieder der Kette sind, aber auch ihrerseits wieder neue Startradikale liefern können^{69b)}.

schen Reaktionen vgl. R. H. Martin, Nature [London] 168, 32 [1951], heftige Explosion beim Chlorieren von Xylol mit 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin. — Untersuchung des Reaktionsmechanismus von N-Chlor-succinimid mit Toluol mit und ohne Bestrahlung (Spuren von O_2 hemmen, Spuren HCl beschleunigen), vgl. P. Goldfinger, P. A. Gosselain u. R. H. Martin, Nature [London] 168, 30 [1951]. — Anwendung in der Steroidreihe siehe St. Kaufmann, J. Pataki, G. Rosenkranz, J. Romo, C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4531 [1950].

⁶⁵⁾ Jod reagiert nicht in dieser Weise. — Zur Chlorierung der gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe vgl. auch F. Asinger, diese Ztschr. 57, 140 [1944].

⁶⁶⁾ Hierbei können auch Nebenreaktionen folgender Art eintreten: (Chlorierung von Bromtoluol mit SO_2Cl_2):



G. L. Goemer, R. C. Nametz, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2940 [1951].

⁶⁷⁾ S. Anmerkung 9, Tabelle 4.
⁶⁸⁾ Cyclohexan gibt in 65proz. Ausbeute Cyclohexyl-carbonsäurechlorid. Aliphatische Kohlenwasserstoffe wie n-Pentan, n-Heptan oder Isooctan reagieren kaum.

^{69a)} Neuerdings auch mit Azoisobuttersäureestern, W. H. Lockwood AP 2, 503, 280.

^{69b)} $\text{R} \cdot + \text{SO}_2 \rightarrow \text{RSO}_2 \cdot; \text{RSO}_2 \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RSO}_2\text{O}_2 \cdot; \text{RSO}_2\text{O}_2 \cdot + \text{RH} \rightarrow \text{RSO}_2\text{O}_2\text{H} + \text{R} \cdot$

Cyclohexan	SO ₂ Cl ₂ PO →	Chlorcyclohexan (72—89% Ausbeute in 90')
Toluol	SO ₂ Cl ₂ PO →	Benzylchlorid (in 15' fast quantitativ ¹⁾)
Äthylbenzol	SO ₂ Cl ₂ PO →	α-Chloräthylbenzol ¹⁾ (in 15' ~ 85%)
tert.-Butylbenzol	SO ₂ Cl ₂ PO →	ω-Chlormethyl-dimethyl-toluol ¹⁾ (β-Chlor-tert.-butylbenzol, 70% in 12')
aliph. Carbon-säuren u. Ester	SO ₂ Cl ₂ PO →	β-Halogencarbonsäuren ^{1,2)} u. β-Halogen-ester
aliph. Carbon-säuren-halogenide	SO ₂ Cl ₂ PO →	β-Halogencarbonsäure-halogenide ¹⁾
Trimethylsig-säurehalogenid	SO ₂ Cl ₂ PO →	Monochlor-trimethyl-acetylchlorid ^{1, 2)}
ges. Kohlenwasserstoff (Alkan)	SO ₂ Cl ₂ + hv + Pyridin	Kohlenwasserstoff-sulfochlorid ³⁾
Alkan	CS ₂ + Cl ₂ od. hv	K.W.-Mercaptane ⁴⁾
Alkan	(COCl) ₂ hv od. PO	K.W.-Carbonsäure-halogenide ⁵⁾
Alkan	O ₂ + SO ₂ hv od. PO bzw. Azoverbb.	K.W.-Sulfosäuren ⁶⁾
Alkan	SO ₂ hv →	K.W.-Sulfinosäuren ⁷⁾
Alkan	NO ₂	K.W.-Nitroverbindungen ⁸⁾
Alkan	O ₂	Verbrennung bzw. Autoxydationsprodukte ¹⁰⁾

Tabelle 3

¹⁾ A. P. 2302228, Dupont, vom 17. 11. 1942. — Benzol kann als Lösungsmittel verwandt werden ohne Gefahr einer Kernchlorierung. Auch fortgesetzte Chlorierung zum Benzotrichlorid läßt noch kein Halogen in den Kern eintreten (Benzaldehyd-Herstellung!). M. S. Kharasch u. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2142 [1939]. — Auch durch Zusatz von 0,3–0,5 Mol-Proz. Azoisobuttersäurederivate Chlorierung von Toluol, Cyclohexan usw. mit SOCl₂, 50–80% Ausbeute. M. C. Ford u. W. A. Waters, J. chem. Soc. 1951, 1851. — Sulfochlorierung fester Paraffin-kwstoffe, DP. Ann. E. 935 (120) vom 4. 4. 50 / 9. 8. 51, Farbwerke Höchst, L. Orthner, R. Graf, H. Koch, u. DP. Ann. E. 34 (120) vom 10. 11. 49 / 9. 8. 51, Farbwerke Höchst, R. Graf. — ²⁾ M. S. Kharasch u. H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 62, 925 [1940]. — ³⁾ M. S. Kharasch u. A. T. Reid, ebenda 61, 3089 [1939]. — ⁴⁾ M. S. Kharasch u. Eberley, J. Amer. Chem. Soc. 63, 625 [1941]. — Z. B. Cyclohexan gibt in guter Ausbeute Cyclohexylmercaptan. — ⁵⁾ M. S. Kharasch, Th. Chao u. H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 62, 454 [1940]; 64, 329 [1942]. (Bei hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen sehr gute Ausbeuten). — ⁶⁾ S. Orthner, diese Ztschr. 62, 302 [1950]. — ⁷⁾ F. S. Dainton u. K. J. Join, Trans. Faraday Soc. 46, 374 [1950]. — ⁸⁾ Vgl. Ch. Grundmann, diese Ztschr. 62, 556 [1950], ebenda 56, 159 [1943] u. O. v. Schickh, Chemie u. Technologie der Nitroalkane, diese Ztschr. 62, 547 [1950]. Kurzübersicht der experiment. Ergebn. s. z. B. Fuson: Adv. Organic Chemistry, 1950, S. 40 ff. — ¹⁰⁾ S. Waters: Chemistry of Free Radicals, S. 131/132.

Phosphorsäure-Derivate sind auf diesem Wege ebenfalls durch Umsetzung des Kohlenwasserstoffes mit Phosphortrichlorid und Sauerstoff zugänglich¹⁰⁰⁾. Die Nitrierung und die Oxydation mit molekularem Sauerstoff (Autoxydation) von Paraffinen gehören weiterhin zu diesen radikalkettenkatalysierten Reaktionen¹⁰¹⁾.

Schließlich lassen sich durch Radikalkettenkatalyse bei metallorganischen Verbindungen neue und wichtige Reaktionen ausführen. Die Einwirkung vom molekularen O₂ auf Lithium-diphenyl ergibt in über 85% Ausbeute Quaterphenyl¹⁰²⁾, und die Umsetzung von Grignard-schen Verbindungen mit katalytischen Mengen von Kobaltchloriden liefert neue Radikale, deren Dimerisierung z. B. einen Weg zur Darstellung von Alkyl-phenyl-äthanen auf-

¹⁰⁰⁾ Die Ausbeute betrug etwa 25%, berechnet auf PCl₃. Licht scheint ohne Einfluß zu sein. Auch Toluol und höhere Benzolhomologe reagieren in der aliphatischen Seitenkette, Benzol reagiert nicht. J. A. Clayton u. W. L. Jensen, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3880 [1948].

¹⁰¹⁾ S. Waters: Chemistry of Free Radicals, S. 131/132. — Durch Bromwasserstoff katalysierte Oxydation von Kohlenwasserstoffen (bei 180–190°): Trimethylmethan → Ketone, Propan → Aceton, Äthan → Essigsäure. F. F. Rust u. W. E. Vaughan, Ind. Engng. Chem. 41, 2595 [1949]. HBr + O₂ → Br• + HOO•, (CH₃)₃CH + Br• → (CH₃)₃C• + HBr, (CH₃)₃C• + O₂ → (CH₃)₃CO₂•, (CH₃)₃CO₂• + HBr → (CH₃)₃COOH + Br•, (CH₃)₂CO + CH₃OH

¹⁰²⁾ E. Müller u. T. Töpel, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 273 [1939].

zeigt und auch zur Herstellung des Stilboestrols bereits nutzbar gemacht worden ist¹⁰³⁾.

Kettenreaktionen freier Radikale mit ungesättigten Verbindungen

Das Streben nach Stabilisierung des Elektronenseptetts eines kurzlebigen freien Radikals kann aber nicht nur durch Absättigung mit seinesgleichen, ferner mit einem H-Atom oder mit einem anderen Atom unter Übertragung der Radikaleigenschaften erfüllt werden. Auch das π-Elektronenpaar der Doppel- oder Dreifachbindung liefert oft spielend leicht das zur Stabilisierung des Ausgangsradikals erforderliche Elektron, wobei ein neues, mehr oder weniger instabiles Radikal entsteht (Radikalotropie).

Dieses neue Radikal kann sich nun in verschiedener, sehr charakteristischer Weise stabilisieren, und zwar:

1) Durch Abstoßung des zuerst aufgenommenen Atoms oder Radikals unter Rückbildung der Doppelbindung, womit vielfach eine cis-trans-Isomerisierung verknüpft ist¹⁰⁴⁾.

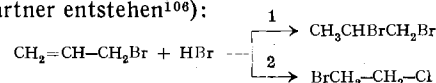
2) Durch Aufnahme eines weiteren Atoms oder Radikals, also unter Bildung eines 1:1-Adduktes.

3) Durch erneute und vielfach wiederholte Radikalotropie mit weiteren ungesättigten Molekeln, wobei schließlich hochpolymere Verbindungen entstehen.

Die cis-trans-Isomerisierung mittels photochemisch erzeugter Halogenatome läßt sich auch mit Stickstoffmonoxyd oder Peroxyden im Dunkeln, also mit paramagnetischen Stoffen, ausführen. Interessant ist, daß die radikal-katalysierte Reaktion weniger Energie verlangt als die photochemisch katalysierte, da bei letzterer Reaktion der Triplettzustand der Doppelbindung angeregt werden muß, während, worauf früher hingewiesen war, sich unter dem Einfluß des mit dem Radikal oder Atom verbundenen Magnetfeldes die Reaktion aus einer Biradikalanordnung — im *transition state* — vollziehen dürfte¹⁰⁵⁾.

Peroxydeffekt

Bei der unter 2 genannten radikal-katalysierten 1:1 Adduktbildung müssen zwei Möglichkeiten bei der Addition unsymmetrisch substituierter Doppelbindungen mit einem AB-Partner entstehen¹⁰⁶⁾:



¹⁰³⁾ M. S. Kharasch u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 63, 2510 [1941]; 65, 498 [1943]; 66, 365 [1944]. — Über eine peroxydgestartete Aldehydzersetzung s. M. S. Kharasch u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 69, 2916 [1947]; Abspaltung von CO und Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen.

¹⁰⁴⁾ Die Reaktionen zwischen Brom und cis- und trans-1,2-Dichloräthylen in flüssiger Phase, ohne Lösungsmittel, unter Verwendung von Licht der Wellenlänge 5461 Å untersuchten J. A. Ketelaar, P. F. van Velden, G. H. J. Broers u. H. R. Gersmann, J. physical colloid Chemistry 55, 987 [1951]. Es existieren enge Beziehungen zwischen der Isomerisation und der Addition, unabhängig vom O₂-Gehalt der Reaktionspartner. Für die Isomerisierung werden die Reaktionen ABr• (A = Äthylen-Derivat) + T (trans-Äthylen-Derivat) → ABr• + C (cis-Äthylen-Derivat) und ABr• + C → ABr• + T angenommen und Br• + C → ABr•, Br• + T → ABr• herangezogen, mit denen gleichzeitig die Addition ABr• + Br₂ → ABr₂ + Br• sich abspielen kann.

¹⁰⁵⁾ Aktivierung der Brom-katalysierten Reaktion durch Licht der Wellenlänge 4360 Å, der Doppelbindung durch λ = 3130 Å

¹⁰⁶⁾ $\text{R}\cdot + \text{HBr} \rightarrow \text{RH} + \text{Br}\cdot$ | Start
 $\text{Br}\cdot + \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}$
 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{Br} + \text{BrH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br} + \text{Br}\cdot$ } Kette

Als Inhibitoren wirken Stoffe, die leicht H abgeben, z. B. Diphenylamin, Hydrochinon, Thiophenol. Lösungsmittel haben hierbei keinen Einfluß auf die Reaktion, es sei denn, sie greifen in den Start ein. Der Abbruch der Kette kann z. B. durch Rekombination der Startradikale Br• geschehen. Bei α-Olefinen kann offenbar die Kettenabbruchreaktion auch durch Entfernung eines H-Atoms der α-Methylen-Gruppe des Olefins mit den •CCl₃-Radikalen unter Bildung von CHCl₃ (gefunden) und eines stabileren, in seinem weiteren Schicksal noch unbekannten Allyltyp-Radikals verlaufen, das wegen der Mesomeriemöglichkeiten nicht sehr reaktiv ist. E. C. Koryjmann, Rec. Trav. Chim. Pays Bas 69, 492 [1950]. — Die „Aufrichtbarkeit“ der Doppelbindung scheint im allgemeinen leichter möglich zu sein als die Trennung einer C-H-Bindung.

Der Weg 1 entspricht der *Markownikow-Regel* und wird bei polarer Addition beschriftet.

Der Weg 2 ist erstmals von W. Bauer¹⁰⁷) bei der Addition von HBr an Vinylbromid (Bildung von CH₂BrCH₂Br unter dem Einfluß gewisser Oxydationsmittel) beobachtet worden. Eine gleichartige Beobachtung an der Undecylensäure (+ HBr mit oder ohne Luftsauerstoff) wurde später von Urushitara und Robinson¹⁰⁸) gemacht. In seiner vollen Bedeutung wurde dieser Peroxydeffekt aber erst von M. S. Kharasch erkannt und in hervorragender Weise an einer großen Zahl von verschiedenartigsten Beispielen untersucht. Kharasch konnte zeigen, daß durch Anwendung von Radikalen (thermische Zersetzung von Peroxyden wie Benzoyl-, Lauryl-peroxyd, Perbenzoesäure, Ascaridol oder durch Lichtstart erzeugte Radikale) der Weg 2 entgegen der *Markownikow-Regel* bei den Olefinen sich erreichen läßt¹⁰⁹).

Da das Halogenatom oder das freie Radikal stets ein Elektron zur Ergänzung seines Elektronenseptetts sucht, es also als elektrophiles Agens wirkt, sucht es sich bei diesen Additionen die Stelle möglichst hoher Elektronendichte und dazu noch in der Weise auf, daß das entstehende neue Radikal die größte Entropie aller denkbaren Additionsformen besitzt. Hierin liegt auch der bei solchen Reaktionen sehr wesentliche räumliche Faktor (geringste sterische Hinderung) mit eingeschlossen. Die Umkehrung der Addition von paramagnetischen Addenden an ungesättigte

Verbindungen — entgegen der *Markownikow-Regel* — ist im Hinblick auf die intermediäre Bildung eines nichtionischen, biradikalischen aktivierten Komplexes — *transitionstate* — verständlich¹¹⁰). Diese Radikalregel scheint allgemeinere Bedeutung zu haben, gilt also auch für Polymerisationen¹¹¹).

Von den Halogenwasserstoffsäuren gelangte bisher nur der Bromwasserstoff zu diesem Additionstyp, da HCl und HF offenbar zu hohe Aktivierungsenergien haben und HJ andererseits zu inaktive Jodatome liefert.

An Stelle von Bromwasserstoff lassen sich nun in der gleichen Weise eine große Zahl von Verbindungen an Olefine addieren, aber auch an Acetylene sind derartige Additionen mit Erfolg ausgeführt worden, wobei unter Umständen durch zweifache Addition die gesättigte, endständig substituierte Verbindung gewonnen werden kann.

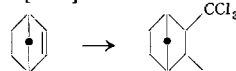
¹⁰⁷) A. P. 1540748 v. 26. 4. 1922. ¹⁰⁸) Chem. and Ind. 11, 219 [1933]. ¹⁰⁹) J. Amer. Chem. Soc. 55, 2468, 2521, 2531 [1933]; J. Organ. Chemistry, 11, 288, 400 [1937]. — Nur bei besonders polar gebauten Olefinen wie Acryl- oder Zimtsäuren wird der Weg 1 bevorzugt beschriftet. — Durch Einblasen von Luft oder O₂ in Methacrylester, Styrol, Vinylacetat bei ca. 40° reagieren die entstehenden O-Radikale erneut mit den ungesättigten Verbindungen usw., bis schließlich O₂-Mischpolymerisate, farblose, gummiartige Massen entstehen, deren katalytische Hydrierung Glykole liefert. — C. E. Barnes, R. M. Eloffson u. G. D. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 72, 210 [1950]. Vgl. auch die Mischpolymerisation von Trityl mit O₂ (Marvel u. Mitarb.). ¹¹⁰) Vgl. die Ausführungen über Biradikale, S. 237. ¹¹¹) In Bezug auf die Anlagerungsfähigkeit der radikalotrop reagierenden Verbindungen an C=C-Doppelbindungen bestehen größere Unterschiede, die sich auch in unterschiedlichen Ausbeuten bemerkbar machen. Vgl. hierzu M. S. Kharasch u. H. U. Friedländer, J. organ. Chemistry 14, 238, 542 [1949].

Olefin	Additions- komponente	Start- mittel	Reaktionsprodukt	Olefin	Additions- komponente	Start- mittel	Reaktionsprodukt
RCH=CH ₂	CHCl ₃	PO	RCH ₂ -CH ₂ CCl ₃ ¹⁾	RCH=CH ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}'-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	PO od. Azo- Verb.	RCH ₂ -CH ₂ COR ¹¹⁾
RCH=CH ₂	CHBr ₃	PO	RCH ₂ -CH ₂ CBr ₃ ¹⁾	CF ₂ =CF ₂	HSO ₃ Na	PO	HCF ₂ -CF ₂ SO ₃ Na ¹²⁾
RCH=CH ₂	CHBrCl ₂	PO	RCHBr-CH ₂ CHCl ₂ ²⁾	CFCl=CF ₂	CF ₃ J	PO	CF ₃ CFCl-CF ₂ J ¹³⁾
RCH=CH ₂	CCl ₄	PO	RCHCl-CH ₂ CCl ₃ ¹⁾	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{SO}_2 \end{array}$	CCl ₄	PO	Cl ₃ CCH ₂ CH=CHCH ₂ Cl ¹⁴⁾
RCH=CH ₂	CBr ₄	PO	RCHBr-CH ₂ CBr ₃ ¹⁾	H ₂ C SO ₂ CH ₂	BrCCl ₃	PO	BrHC-CHCCl ₃ ¹⁵⁾
RCH=CH ₂	CCl ₃ Br	PO	RCHBr-CH ₂ CCl ₃ ³⁾	Acetylen- verbindungen			$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{SO}_2 \end{array}$
RCH=CH ₂	(R) ₂ CBrCOOR	PO	RCHBr-CH ₂ C(R) ₂ COOR ⁴⁾	R-C≡CH	BrCCl ₃	PO	RCBr=CHCCl ₃ ¹⁶⁾
RCH=CH ₂	BrCH(COOR) ₂	PO	RCHBr-CH ₂ CH(COOR) ₂ ⁴⁾	CH≡CH	HSiCl ₃	PO	CH ₂ =CHSiCl ₃ ¹⁷⁾
RCH=CH ₂	PCl ₃	PO	RCHCl-CH ₂ PCl ₂ ⁵⁾	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -C≡CH	2 HSiCl ₃	PO	Cl ₃ SiCH ₂ -CH ₂ SiCl ₃ ¹⁷⁾
RCH=CH ₂	SiHCl ₃	PO	RCH ₂ -CH ₂ SiCl ₃ ⁶⁾		HSiCl ₃	PO	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH=CHSiCl ₃ ¹⁸⁾
RCH=CH ₂	SiHCl ₂ CH ₃	PO	RCH ₂ -CH ₂ -SiCH ₂ Cl ₂ ⁷⁾				
RCH=CH ₂	H ₂ S, HSAr, ClSAr, NCS-SAr, CH ₃ COSH, Cy- stein, Glutathion	PO	RCH ₂ -CH ₂ SH(Ar, X) ⁸⁾				
RCH=CH ₂	SO ₂ Cl ₂	PO	(RCHCl-CH ₂) ₂ SO ₂ ⁹⁾				
RCH=CH ₂	CCl ₄ SO ₂ Cl	PO	RCH(SO ₂ Cl)-CH ₂ CCl ₃ ¹⁰⁾ bzw. RCHCl-CH ₂ CCl ₃				

Tabelle 4

¹⁾ M. S. Kharasch, E. V. Jensen u. W. H. Urry, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1100 [1947]. — G. Dupont, R. Dulon, P. Quantin, Bull. Soc. Chim. France 1951, 59. — Addition von CCl₄ an Nopinen bei 80° liefert quantitativ (Benzoyl- oder Acetylperoxyd als Startmittel) vermutlich: G. Dupont u. Mitarb., Bull. Soc. chim. France 1950, 1056. — S. A. Glickman, A. P. 2560219 v. 23. 11. 1948. — ²⁾ M. S. Kharasch, F. P. 961365 vom 10. 5. 1950. — Durch HBr-Abspaltung und Hydrolyse entsteht aus CH₂CHBrCH₂CHCl₂ → CH₂=CH=CH-CHO.

³⁾ M. S. Kharasch, Reinmuth u. W. H. Urry, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1105 [1947]. — Allylbromid u. BrCCl₃, M. S. Kharasch u. M. Sage, J. organ. Chemistry 14, 79 [1949]. — Mit Fumar- oder Maleinsäureester: M. S. Kharasch, F. P. 973354 [1951]. — Addition an

„Ene“ in Brückenringssystemen, z. B. 

M. S. Kharasch, J. organ. Chem. 14, 238 [1949]. — ⁴⁾ M. S. Kharasch, P. S. Skell u. P. Fischer, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1055 [1948]. — M. S. Kharasch u. H. N. Friedländer, J. organ. Chem. 14, 239 [1949]. — M. S. Kharasch, E. V. Jensen u. W. H. Urry, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1626 [1945]. — E. P. 646960 vom 29. 11. 1950 und E. P. 648463 (U. S. Rubber Co.). — ⁵⁾ M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1864 [1945]. — ⁶⁾ L. H. Sommer, E. W. Pietrusza u. F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 69, 188 [1947]. — C. A. Burkhard u. R. H. Kriebel, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2687 [1947]. — ⁷⁾ C. A. Burkhard u. R. H. Kriebel, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2687 [1947]. General Electric Co., R. H. Kriebel, A. P. 2479374 v. 16. 8. 1949 u. A. P. 2524529 v. 3. 10. 1950. — ⁸⁾ Jones u. Reid, J. Amer. Chem. Soc. 60, 2452 [1938]. — M. S. Kharasch, Read u. Mayo, Chem. Ind. 57, 752 [1938]; Cunneen, J. Chem. Soc. [London] 1947, 36, 134; Ipatieff u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 60, 2731 [1938]; 61, 71 [1939]; Vaughan u. Rust, J. Org. Chem. 7, 472 [1942]; Morgan u. Friedman, J. biol. Chemistry

32, 733 [1938]. — Diäthyl-diallylsilan + Mercapto-essigsäureester + PO s. A. P. 2515857. — Cyclohexen + RSCl od. RSSCN s. M. S. Kharasch, H. L. Wehrmeister u. H. Tiegemann, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1612 [1947]. CH₃COSH + RCH=CH₂ + P.O., R. Brown, W. E. Jones, A. R. Pinder, J. chem. Soc. 1951, 2123. — ⁹⁾ M. S. Kharasch u. Zavist, J. Amer. Chem. Soc. 73, 964 [1951]; Verff. beschreiben eine Reihe durch Peroxyd induzierter Additionen von Sulfurylchlorid an 1-Alkene. Es entstehen neben den 1,2-Dichloralkanen die β-Chlor-n-alkylsulfone (R'CHClCH₂)₂SO₂, wobei vermutlich das •SO₂Cl-Radikal eine Rolle spielt (R• + SO₂Cl₂ → RCl + •SO₂Cl; R'CH=CH₂ + •SO₂Cl → R'(ClO₂SCH₂)CH• → R'(ClO₂SCH₂)CH₂SO₂• → R'CH(Cl)CH₂SO₂• + R'CH=CH₂ → R'CH(Cl)CH₂SO₂CH₂-CHR'; R'CH(Cl)CH₂SO₂CH₂-CHR' → (R'CH(Cl)CH₂)₂SO₂ + •SO₂Cl, (mit 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Okten und 1-Decen). Unter geeigneten Bedingungen erhält man aus 1-Okten und SO₂Cl₂ (20°) 1,2-Dichloroctan und 1-Cl-2-octyl-chlorsulfid. ¹⁰⁾ E. C. Ladd u. C. J. Kiley, F. P. 974431 [1951] — mit 1-Octen 91,5% Ausb. an 1:1-Addukt, E. P. 650204. — ¹¹⁾ K. Ziegler, Brennstoff-Chem. 30, 181 [1949]. M. S. Kharasch, W. H. Urry u. Kuderna, J. organ. Chem. 14, 248 [1949]. — E. C. Ladd, A. P. 2560770. — ¹²⁾ P. C. Barrick, A. P. 2403207 [1946]. — Bisulfite-Addition an Olefine PhCH=CH₂ → PhCH₂CH₂SO₃H; vgl. Kharasch, E. M. Mayt u. Fr. R. Mayo, J. organ. Chem. 3, 175 [1938]. — Ferner D. Harman, A. P. 2504411, z. B. 1-Octen + wäßrig. Lsg. von NH₄HSO₃ in CH₃OH + 2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)butan, 22h, 120°, Octansulfosaures Ammonium in 97% Ausb. — ¹³⁾ A. L. Henne u. D. W. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1791 [1951]. — ¹⁴⁾ M. S. Kharasch, M. Freiman, W. H. Urry, J. org. Chemistry 13, 570 [1948]; W. R. Peterson, A. P. 2401099 u. A. P. 4820888. — ¹⁵⁾ M. S. Kharasch, A. P. 2485099 [1949]; M. S. Kharasch, M. Freiman, W. H. Urry, J. org. Chemistry 13, 570 [1948]. — ¹⁶⁾ Dieselben, ebenda 13, 966 [1950]. — M. S. Kharasch, J. J. Jerome u. W. H. Urry, J. org. Chemistry 15, 461, 966 [1950]. — ¹⁷⁾ A. Burkhard u. Kriebel, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1687 [1947]; 72, 1402 [1950]. — ¹⁸⁾ A. Burkhard, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1402 [1950].

Wie aus den in der Tabelle 4 wiedergegebenen Beispielen hervorgeht, lassen sich mit Hilfe des Peroxyd-Effektes die verschiedenartig substituierten Verbindungen des Typus RCH_2-CH_2X herstellen. Die Technik der Herstellung dieser Verbindungen ist z. T. sehr einfach. Man gibt das Olefin beispielsweise zu einem Überschuß von Tetrachlorkohlenstoff, versetzt mit einer Spur Peroxyd (0,02 Mol Diacetyl- oder Dibenzoylperoxyd) und erhitzt das Gemisch. Verwendet man als Olefin das Hexadien-(1,5), so erhält man nach zweimaliger Addition des CCl_4 das Octachloroctan in einer Ausbeute von über 60%. Daneben entstehen noch höhermolekulare Stoffe, die weiter unten besprochen werden. Das Octachloroctan ist zu ω, ω' -2,5-Dichlorsuberinsäure (Korksäure) verseifbar. An Octen-1 läßt sich Bromessigester in einer Ausbeute von 57% zu den Estern $C_6H_{13}CHBrCH_2CH_2COOR$ und an α -Brompropionester oder Brommalonestern zu den entsprechenden 1:1-Addukten in ähnlichen Ausbeuten umsetzen. Verwendet man als Additionskomponente $CHBrCl_2$, so lassen sich die Addukte nach Abspaltung von HBr und Verseifung in ungesättigte Aldehyde überführen. Das Additionsprodukt von 1-Octen mit Trichlormethan-sulfurylchlorid bildet sich in einer Ausbeute von 91,5%, und das 1:1-Addukt mit NH_4HSO_3 , das octansulfosaure Ammonium, entsteht in 97% Ausbeute. Für die Keton-Synthesen verwendet man nach K. Ziegler besser Azoverbindungen als Katalysatoren, aber auch mit Peroxyden kann man z. T. gute Ausbeuten erhalten, z. B. aus 1-Octen + Heptylaldehyd das 7-Pentadecanon in 75% Ausbeute. Aus 1-Hexen und Butyraldehyd entsteht das 4-Decanon in einer Ausbeute von 41%.

Weitere synthetische Möglichkeiten bieten sich durch Anwendung von fluorierten Äthylenen als olefinische Komponente, wohingegen die Acetylene etwas schwerer als die Äthylenen in Reaktion treten.

Telomerisation

Bei den Peroxyd-Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen bilden sich vielfach Polymerisate, die man zum Hauptprodukt der Reaktion machen kann. Die Bildung dieser Polymerisate verläuft so, daß das zunächst radikalotrop aus dem Startradikal entstehende Radikal sich nicht mit z. B. CCl_4 unter Regenerierung des Cl -Atoms und Festlegung als 1:1-Addukt $CCl_3CH_2-CH_2Cl$ der weiteren Reaktion entzieht. Vielmehr lagert das zwischendurch entstehende Radikal weitere Olefinmolekeln gleichermaßen an, bis schließlich die Kette durch Umsetzung mit dem zu addierenden Stoff unter Erzeugung eines neuen Startradikals und Bildung des höhermolekularen Stoffes — eines Telomeren — abgebrochen wird¹¹²). Bei der Polymerisation des Styrols in Gegenwart von CCl_4 fand bereits Breitenbach¹¹³) Produkte der Zusammensetzung $CCl_4(Styrol)_n$ (n bis herab zu 4–5), ohne selbst die richtige Deutung der Vorgänge zu geben.

Die Fülle von synthetischen Möglichkeiten, von denen manche auch von Bedeutung für die Technik sein werden, im Zusammenhang mit den aus diesen Versuchen hervorgegangenen neuartigen Polymerisationen, macht es verständlich, daß man hier von einer „neuen organischen Chemie“ gesprochen hat.

Nicht: $CCl_3-CH_2-CH_2R' + CCl_4 \rightarrow CCl_3CH_2-CH_2R'Cl + \bullet CCl_3$

sondern: $Cl_3C-CH_2-CH_2R' + nR'CH=CH_2 \xrightarrow{\text{Peroxid}} Cl_3C(CH_2-CH_2R')_nCH_2-CH_2R'$
 $Cl_3C(CH_2-CH_2R')_nCH_2-CH_2R' + CCl_4 \rightarrow Cl_3C(CH_2-CH_2R')_{n+1}CH_2-CH_2R' + \bullet CCl_3$

allgemein: $YZ + nA \rightarrow Y(A)_nZ$

Versuche mit Äthylen als olefinischer Komponente — man nennt diese Komponente das Taxogen — haben gezeigt, daß für den erreichten Polymerisationsgrad der angewandte Druck und im wesentlichen aber das angewandte, die Endgruppen liefernde Mittel, das Telogen, entscheidend sind¹¹⁴). Im allgemeinen, nicht immer, ist der schließlich zu erreichende Polymerisationsgrad niedriger als bei der bisher üblichen Art der Polymerisation.

¹¹²) A. P. 2390099 v. 4. 12. 1945, Jesse Harmon.

¹¹³) Z. physik. Chem. (A) 187, 175 [1940]. — Neuere Arbeit über die Kettenübertragung durch CCl_4 und CBr_4 bei der Styrolpolymerisation, Mh. Chemie 82, 245 [1951]. — Peroxydzusatzung u. Polymerisationsanregung Österr. Chem. Ztg., 52, 222 [1951].

¹¹⁴) Mit CBr_4 1:1, mit CCl_4 1:x-Addukt. Die Reaktionskette kann sehr lang werden und wird auf einige Tausend Glieder geschätzt. Beim Propylen und allen anderen α -Olefinen (außer Äthylen) und mit CCl_4 oder $CHCl_3$ als Telogenen sowie den Thieleschen Azoverbindungen als Startmittel reagieren nur die α -Olefine rasch und vollständig unter Bildung der 1:1-Addukte. K. Ziegler, Brennstoff-Chem. 30, 183 [1949].

Taxogen	Telogen	Telomeres
$nCH_2=CH_2$	CCl_4	$Cl(CH_2-CH_2)_nCCl_3$, 60–120 atü, ($n = 2, 3, 4$ usf.) ¹⁾
$nCH_2=CH_2$	$HCCl_3$	$H(CH_2-CH_2)_nCCl_3$ ²⁾
$nCH_2=CH_2$	H_2C_2J	$H_2C_2(CH_2-CH_2)_nJ$ ²⁾
$nCH_2=CH_2$	$HC(R)_2COOH$	$H(CH_2-CH_2)_nCH(R)_2COOH$ ³⁾
$nCH_2=CH_2$	$BrCH_2CH_2OH$	$Br(CH_2-CH_2)_nCH_2CH_2OH$ ²⁾
$nCH_2=CH_2$	CCl_3COOH	$Cl_3C(CH_2-CH_2)_nCOOH$ ⁴⁾
$nCH_2=CH_2$	CH_3COCl	$Cl(CH_2-CH_2)_nCOCH_3$ ⁵⁾
$nCH_2=CH_2$	SO_2Cl_2	$Cl(CH_2-CH_2)_nSO_2Cl$ ^{1, 6)}
$nCH_2=CH_2$	SCl_2	$Cl(CH_2-CH_2)_nSCl$ ²⁾
$nCH_2=CH_2$	$R-\overset{O}{\underset{H}{\text{C}}}=\text{C}$	$H(CH_2-CH_2)_nCOR$, $n = 1-5$ (50–60%) ⁶⁾
$nCH_2=CH_2$	$SiCl_4(F, Br)_4$	$(F, Br) Cl(CH_2-CH_2)_nSiCl_3 (F, Br)_3$ ⁷⁾ mit SiF_4 MGew. ~ 15000
$nCH_2=CH_2$	$(C_2H_5O)_2SiCl_2SiHCl_3$, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3SiCl$ u. ähnl. mehr	$X(CH_2-CH_2)_nSiY_3$ ⁷⁾
$nCH_2=CH_2$	$Cl_2C=CCl_2$	$Cl(CH_2-CH_2)_nCCl = CCl_2$ ⁸⁾
$nCH_2=CH_2$	HCl	$H(CH_2-CH_2)_nCl$ ⁹⁾
$nCH_2=CH-O-$	H_2S , RSH	$CH_2=CHO(CH_2CH_2S-CH_2CH_2-O)_n-CH_2CH_2SH$ ¹⁰⁾
$-CH=CH_2$	$[(CH_3)_2C=N-]_2$	$NC-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\text{C}}}-(CH_2)_n-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\text{C}}}-CN$ ^{10a)}
$nCH_2=CH-$		$n = 2-5$
$-CH=CH_2$		
$nCH=CH$	CF_3J	$CF_3(CH=CH)_nJ$ ¹¹⁾
$nR'C\equiv CH$	$BrCCl_3$	$Cl_3C(CH=CR')_nBr$ ¹²⁾
$nCF_2=CF_2$	C_6H_{10}	$H(CF_2-CF_2)_nC_6H_{13}$ ¹³⁾
$nCF_2=CF_2$	CCl_4	$Cl(CF_2-CF_2)_nCCl_3$ ^{13a)}
$nCF_2=CF_2$	$RC(=O)CH_2CH_3$	$H(CF_2-CF_2)_nCOR$ ($n = 1-25$) ¹⁴⁾
$nCF_2=CF_2$	CH_3COOH	$H(CF_2-CF_2)_nCH_2COOH$ ($n = 4$ bei 110°) ¹⁴⁾
$nCF_2=CF_2$	$RS-SR$	$RS(CF_2-CF_2)_nSR$ ¹⁴⁾
$nCF_2=CF_2$	HSO_3Na	$H(CF_2-CF_2)_nSO_3Na$ ¹⁵⁾
$nCF_2=CF_2$	Dioxan	$H(CF_2-CF_2)_n-CH-CH_2$ ¹⁶⁾
$nCF_2=CF_2$	Tetrahydrofuran	$H(CF_2-CF_2)_n$ $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_2C \quad CH_2 \\ \quad \\ H-CH-CH_2 \\ \quad \\ O \quad CH_2-CH_2 \end{array}$ ¹⁶⁾
$nCF_2=CF_2$	RCH_2OH	$H(CF_2-CF_2)_n(R)HOH$ ¹⁷⁾

Tabelle 5

¹⁾ R. M. Joyce, W. E. Hanford u. J. Harmon (Dupont), J. Amer. Chem. Soc. 70, 2529 [1948]; Verseifg. mit wäß. H_2SO_4 liefert ω -Chlorcarbonsäuren, daraus mit $NaCN$ ω -Nitrilcarbonsäuren $\rightarrow \omega, \omega'$ -Dicarbonsäuren, Joyce, A. P. 2298430, Jesse Harmon, A. P. 2390099, 4. 12. 1945, derselbe A. P. 2396261 ($CH_2=CHCOOR + CCl_4 \rightarrow Cl_3C(CH_2-CH)_nCl$ — ²⁾ F. P. 938984 [1948] (26 Beispiele). —

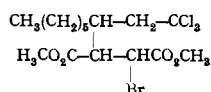
$COOR$
 Butadiensulfon + $CCl_4 \rightarrow Cl_3C(CH_2-CH=CH-CH_2)_nCl$; W. R. Peterson, A. P. 2401099; — Mit wasserlöslichen Bisulfiten + Olefin $\rightarrow H(CH_2-CH_2)_nSO_3H$ W. E. Hanford, A. P. 2398426. —

³⁾ A. P. 2433015 [1947] Dupont. — ⁴⁾ A. P. 2440800 [1948]. E. P. 581899. — ⁵⁾ M. S. Kharasch u. A. F. Zavist, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3526 [1948]. — Mit Dimethylsulfat: W. E. Hanford, A. P. 2478390. — ⁶⁾ K. Ziegler, Brennstoff-Chem. 30, 181 [1949]. — M. S. Kharasch, Urry u. Kuderna, J. Org. Chemistry 14, 248 [1949]. — Ch. H. Stiteler u. J. R. Little, F. P. 960124; Aldehyde u. Styrol: Elbert C. Ladd, F. P. 960215. — ⁷⁾ A. P. 2407181 [1946]; G. Le Roy Scott. — Man erhält z. T. wachähnliche Polymere. — ⁸⁾ E. P. 589065 [1944] Dupont. — ⁹⁾ W. E. Hanford u. R. M. Joyce jr., A. P. 2440800 [1948] u. W. E. Hanford u. J. Harmon, A. P. 2440801. Mit HCl in H_2O , 4–500 atü, 7h. Nach Destillation 5% nC_4H_9Cl , 5% $nC_5H_{11}Cl$, 8% $nC_6H_{13}Cl$, 9% $nC_7H_{15}Cl$, 7% $C_8H_{17}Cl$, 5% $C_{10}H_{21}Cl$, 4% $C_{12}H_{25}Cl$, 6% $C_{18}H_{37}Cl$, 5% $C_{20}H_{41}Cl$ und 40% höhersiedende Halogen-Derivate. — ¹⁰⁾ Vaughan u. Rust, A. P. 2522589 u. A. P. 2522590 Belichtung mittels $\lambda \sim 2900-3000 \text{ Å}$, — M.-Gew. $\sim 1000-1100$; viscosc oder wachsartige Beschaffenheit der Telomeren (Schmieröle); Kharasch u. Ch. F. Fuchs, J. Org. Chemistry 13, 97 [1948]. — ^{10a)} D. C. Pease (Du Pont), A. P. 2561068 (30. 6. 49). — ¹¹⁾ R. N. Haszeldine, Nature [London] 165, 152 [1950]. Überwiegend $n=11$ — ¹²⁾ M. S. Kharasch, J. J. Jerome u. Urry, J. organ. Chemistry 15, 966 [1950]. — ¹³⁾ W. E. Hanford, A. P. 2411159 [1946], A. P. 2411158 [1946]. — ^{13a)} $Cl(CF_2CF_2)_nCCl_3 + mCF_3=CF_2 \rightarrow Cl(CF_2CF_2)_nCCl_3(CF_2CF_2)_mCl$, W. E. Hanford u. R. M. Joyce jr. A. P. 2562547 [11. 12. 44/51]. — ¹⁴⁾ Ebenfalls mit $HCOOCH_3$, — ¹⁵⁾ P. C. Barrick, A. P. 2403207 [1946]. — A. P. 2540088 [1943/51]. — ¹⁶⁾ A. P. 2433844 [1946] Dupont. — ¹⁷⁾ R. M. Joyce jr. A. P. 2559628.

Zum Unterschied von der üblichen Art der Polymerisation wird bei der Telomerisation das Polymerisat an den Enden mit im voraus bestimmten Atomen und Atomgruppen abgesättigt. Es ist vielleicht zu erwarten, daß auch das Durchschnittsmolekulargewicht hier in engeren Grenzen liegt als bei der ungesteuerten Polymerisation. Ferner ist es z. T. schon möglich, die ganze Skala aller Addukte 1:1, 1:2, 1:3, 1:x, also eine Folge von Stoffen mit bestimmten Endgruppen und geregeltem stufenweise sich ausdehnendem Polymerisationsgrad herzustellen. Wichtige Textilhilfsmittel, Wachtersatzmittel, Poliermittel, Schmieröle, künstliche Fasern, Weichmacher, Textilfinish-Produkte, kurz die reichhaltige Auswahl der Kunststoffe entsteht hier unter — fast möchte man sagen — „gezielter“ Polymerisation¹¹⁵⁾.

Intertelomerisation

In einem kürzlich erschienenen Patent beschreibt *Kharasch*¹¹⁶⁾ die Bildung eines 1:1:1-Adduktes durch radikal-katalysierte Reaktion von Octen-1 mit Malein- oder Fumarsäure-ester und Trichlorbrommethan (Diacetylperoxyd als Startmittel). Es entsteht so die Verbindung:



Damit ist ein Weg zu einer telogenen Copolymerisation eröffnet, in der verschiedene Taxogene vorhanden und die Enden des „Copolymerisats“ in vorbestimmter Weise mit dem Telogen abgesättigt sind. So gelingt es z. B., n-Octen-1 und Äthylen bzw. Styrol und Äthylen als Taxogene mittels CCl_4 als Telogen zu Telo-copolymerisaten umzusetzen, deren Struktur im einzelnen noch unbekannt ist¹¹⁷⁾. Gelingt die Übertragung dieser Versuche in der gleichen Weise wie bei den 1:1-Addukten, so ist hiermit, abgesehen von der technischen Bedeutung, vielleicht ein Schlüssel zum Verständnis des Aufbaus gerade der natürlichen Hochpolymeren gegeben, deren noch geheimnisvolle regelmäßige Bildung durch die Wirkung von Telogenen — Organisatoren? — zustande kommen könnte.

Kurzlebige Biradikale

Abschließend sei erwähnt, daß man auch kurzlebige freie Biradikale kennt. Bei der Umsetzung von Dibrompropan mit Natrium-Dampf wird die vorübergehende Existenz eines Biradikals ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) angenommen, das sich teilweise zu Cyclopropan isomerisieren soll¹¹⁸⁾.

¹¹⁵⁾ Neuerdings scheinen ähnliche Möglichkeiten sich auch bei der Erforschung der Ionenkettenpolymerisation anzubahnen, 1:2 1:3-Addukte bei der Polymerisation von Acrylsäureester mit NaOCH_3 . Mit sym. Dichloräthylen entstehen niedere Polymere, die stufenweise höherpolymerisiert werden können. W. Bauer, *Chimia* 5, 147 [1951]. — Vgl. ferner H. Meerwein, diese Ztschr. 63, 480/1 [1951]. — Telomerisation mit BF_3 -Äther, Vinyläther (Taxogen) und Malonaldehydacetat (Telogen) s. J. W. Copenhaver, A. P. 2502433.

¹¹⁶⁾ A. P. 2525912 [Oktober 1950].

¹¹⁷⁾ F. P. 938984, Beispiele 23, 24, 25. Aus 63 Teilen $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, 20 Teilen CCl_4 , 120 Teilen H_2O , 0,2 Teilen Benzoylperoxyd, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, bei 65° und 850–950 atü erhält man 47 Teile nicht flüchtiger polymerer Stoffe mit einem Chlor-Gehalt von 43,3%, was einer mittleren Zusammensetzung Äthylen: Vinylchlorid: $\text{CCl}_4=9,13:4,22:1$ entspricht. Die Produkte finden Verwendung als Lösungsmittel, Wärmeübertragungsmittel u. ä. m.

¹¹⁸⁾ Bawn, *Trans. Faraday Soc.* 34, 598, 606 [1938]. Aus Olefinen, SO_2 und Hg-Licht sollen in der Gasphase $\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{SO}_2\bullet$ Biradikale entstehen, die sich rasch in $\text{CHR}=\text{CHSOOH}$ umlagern. In der flüssigen Phase entstehen Copolymere z. B. $-(\text{CHR}-\text{CH}_2\text{SO}_2)_x-$. — Dainton u. Ivin, *Disc. Faraday Soc.* 2, 71 [1947]. Weiteres Beispiel: $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$ das Chinodimethandiyl, vgl. Eugen Müller, *Fortschr. der chem. Forschg.*, Bd. I, 358 [1949]. — Die Halbwertszeit des XCH_2 soll etwa doppelt so groß sein wie die des freien Methyls.

Das beim Zerfall von Diazomethan mit Licht, oder unter der Wirkung von Katalysatoren¹¹⁹⁾, oder bei der Photolyse von Keten entstehende freie Methylen XCH_2 polymerisiert sich zu Polymethylenen mit interessanten Eigenschaften¹²⁰⁾.

Dieser unvollständige Überblick¹²¹⁾ über das Wesen und die Bedeutung freier Radikale wird gezeigt haben, wie aus einer zufälligen Entdeckung vor nunmehr einem halben Jahrhundert und der anschließenden Bearbeitung sich eines der bedeutungsvollsten Gebiete der organischen Chemie vor unseren Augen entwickelt hat.

Die „*êtres imaginaires*“ sind in gewisser Weise Wirklichkeit geworden, zwar unsichtbar, aber doch bei richtiger Behandlung „gute Geister“. Ist es ein Zufall, daß Physik und Chemie in ihrem Wesen heute ähnliche Wege der Forschung begehen? In beiden Forschungsrichtungen wird das Wesen eines einzigen, für sich als Substanz gar nicht mehr herstellbaren Stoffes, sei es ein zerfallendes Atom oder ein freies kurzlebiges Radikal, untersucht. Seine vielfach in gleicher Weise wiederholten Reaktionen — Kettenreaktionen — führen uns durch den Multiplikationseffekt eindringlich sehr sichtbare Wirkungen vor Augen. Das Unanschauliche — hier wird es Ereignis! Und so kann man wohl sagen:

Wer sie nicht kennt

*Die – einfachen und die zusammengesetzten – Elemente,
Ihre Kraft und Eigenschaft,*

Wäre kein Meister

Über die Geister.

Herrn Prof. Dr. *Briegleb* bin ich für die Überlassung seiner neuen Modelle zu herzlichem Dank verpflichtet. Die Aufnahmen der Modelle wurden liebenswürdigerweise in der BASF gemacht, wofür ich insbesondere Herrn Direktor Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. h. c. Dr. eh. W. *Reppe* zu großem Dank verbunden bin. Frau Dr. *E. Wolffhardt* danke ich für ihre freundliche Unterstützung bei den Aufnahmen, Herrn Prof. Dr. *B. Eistert* für die große Hilfe beim Zusammensuchen der Literatur. Der Direktion der Farbwerke Hoechst, vorm. Meister Lucius & Brüning, danke ich für die Überlassung eines internen Literaturberichtes von Dr. *W. Karrenbauer*.

Eingeg. am 12. November 1951 [A 407]

¹¹⁹⁾ Mit Bor-Verbindungen nach Meerwein über kryptoionische Zustände, diese Ztschr. 60, 78 [1948].

¹²⁰⁾ Bisdiazoparaffine, die beim Zerfall doppelte Methylen-Radikale ergeben, sind ebenfalls bekannt und dienen als Vernetzungsmittel bei Nitrocellulose. Erwin Müller, diese Ztschr. 62, 451 [1950]. Die photochemische Reaktion (Hg-Licht) von Diazomethan mit Tetrachlorkohlenstoff bzw. Trichlor-bromkohlenstoff ergibt 1,3-Dichlor-2,2-bis(chlormethyl)propan, (Pentaeritryl-chlorid) bzw. 1,3-Dichlor-2-chlormethyl-2-brommethylpropan. Urry u. Eiszner, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 2977 [1951].

¹²¹⁾ Zusammenfassende Darstellungen: The Structure and Reactivity of Free Radicals, C. E. H. Bawn, *J. chem. Soc. [London]* 1949, 1042. — Conditions of Existence and Physical Properties of Free Radicals, *Bull. Soc. chim. France* 1949, 679–83 (langlebige freie Radikale).