

**329. Kurt H. Meyer und Heinrich Wieland:
Über das Absorptionsspektrum des Triphenylmethyls und der
Triphenylcarbinolsalze.**

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 2. August 1911.)

Trotz der großen Zahl von Untersuchungen, die in den vergangenen 10 Jahren über das Triphenylmethyl angestellt worden sind, liegen noch keinerlei Angaben über das optische Verhalten, über die Absorption dieses eigenartigen Kohlenwasserstoffes vor. Und gerade sie besitzt große Bedeutung angesichts der Beziehungen des gelben Kohlenwasserstoffes zu den ebenfalls gelben Triphenylcarbinol-Salzen und -Doppelsalzen. Im allgemeinen haben nämlich in der ganzen Gruppe die Lösungen der freien Methyle und die der Carboniumsalze die gleiche oder wenigstens sehr ähnliche Farbe, wodurch vielfach die irrige Anschauung sich bildete, als befänden sich die Methyle in beiden Fällen in identischem Zustand. Zwar haben die wichtigen elektrochemischen Resultate von Walden¹⁾ und Gomberg²⁾, nach denen die gelben Lösungen der Triphenylcarboniumsalze den elektrischen Strom gut leiten, also Ionen R_3C^+ enthalten, für diese Form des farbigen Triphenylmethyls eine scharfe Unterscheidung von dem auch chemisch ganz anders gearteten freien Radikal gebracht, allein für den Zustand des in flüssigem Schwefeldioxyd gelösten, leitenden Triphenylmethyls fehlte die klare Erkenntnis. Wir haben nun im Verlauf einer Diskussion über das vorliegende Thema den recht naheliegenden Versuch gemacht, das Spektroskop zur Entscheidung der Sache zu Hilfe zu nehmen, und fanden dabei, daß die Spektren der beiden Lösungsgattungen von Grund aus verschieden sind: Triphenylmethyl — und auch alle anderen Methyle, die wir vornahmen — besitzt ein äußerst charakteristisches Bandenspektrum, mit einem auch bei großer Verdünnung, wenn die allgemeine Absorption schon aufgehört hat, noch deutlich sichtbaren, scharf abgegrenzten Streifen und einem zweiten, weniger deutlichen, während die kontinuierliche Absorption der gelben Carbinolsalzlösungen bei gleicher Konzentration weit früher im Bereich der kurzwelligen Strahlen endigt. Das typische Bandenspektrum des Radikals Triphenylmethyl erinnert auffallend an das gleichartige, bandenreichere des Stickstoffdioxyds, auf dessen Verwandtschaft mit dem Triphenylmethyl der eine von uns (Wieland) vor einiger Zeit aufmerksam gemacht hat³⁾. Es besteht

¹⁾ Ph. Ch. **43**, 443 [1903].

²⁾ B. **37**, 2045 [1904].

³⁾ B. **42**, 3029 [1909].

also optisch ein fundamentaler Unterschied zwischen dem freien gelben Radikal und dem gelben Triphenylmethyl-Ion, wie es in den binären Triphenylcarbinol-Derivaten anzunehmen ist. Die gleichartige Färbung des Triphenylmethyls und der Triphenylcarbinolsalze, wie sie sich subjektiv darstellt, ist demnach eine zufällige. In der *p*-Jod-Reihe erkennt man den Unterschied mit dem Auge allein: *p*-Trijod-triphenylmethyl ist rotstichig gelb, die Salze des Carbinols dagegen sind tief carmoisinrot gefärbt. Eine weit größere Differenz läßt sich einer Angabe von Schlenk¹⁾ entnehmen, nach der die Carbinolsalze vom Biphenylen-biphenyl-carbinol blau, das entsprechende Methyl aber braunrot gefärbt ist. Im gleichen Zusammenhang sei auf die verschiedene Farbe des Nitro-Radikals(NO₂) und des in den Lösungen der Nitrite vorliegenden Nitro-Ions hingewiesen. Nach derselben Richtung wie hier — Radikal tiefer gefärbt als Ion — fällt der Unterschied bei dem kürzlich von Staudinger²⁾ beschriebenen Triphenylmethyl-carbonsäurechlorid, wo das Methyl rotviolett, die Carbinolsalze aber gelb sind.

Das charakteristische Bandenspektrum der Methylene scheint uns für sie ein wichtiges Erkennungsmittel, namentlich in solchen Fällen, wo in einer Kette von Reaktionen nicht faßbare Methylene intermediär auftreten, die man wohl mit dem Spektroskop nicht beobachten können. Es läßt sich jetzt auch scharf entscheiden, welche Art von Triphenylmethyl in der Lösung des Kohlenwasserstoffs in flüssigem Schwefeldioxyd vorhanden ist. Triphenylmethyl leitet — im Gegensatz zu Triphenylchlormethan und zu den gelben Carbinol-abkömmlingen — nur in flüssigem Schwefeldioxyd; seine gelben Lösungen in Benzol³⁾ und wie Hr. Lecher in Gemeinschaft mit uns feststellte, auch in den stärker dissoziierenden Lösungsmitteln Acetylentetrachlorid und Nitrobenzol, leiten gar nicht. Seine Leitfähigkeit kann also nicht auf der bloßen Dissoziation von Hexaphenyläthan in Triphenylmethyl beruhen, es muß vielmehr, wie auch schon Walden und Schlenk vermuten, Bildung eines salzartigen Additionsprodukts stattgefunden haben. Dies äußert sich mit aller Deutlichkeit in der Absorption. Die nicht leitenden Lösungen in den organischen Lösungsmitteln zeigen scharf das Radikalspektrum, während in Schwefeldioxyd keine Banden, sondern lediglich die kontinuierliche Absorption der ionisierbaren Reihe sichtbar ist. Und man kann nun aus dieser Lösung, die alles Triphenylmethyl als Ion enthält,

¹⁾ A. 372, 26; Habilitationsschrift S. 17.

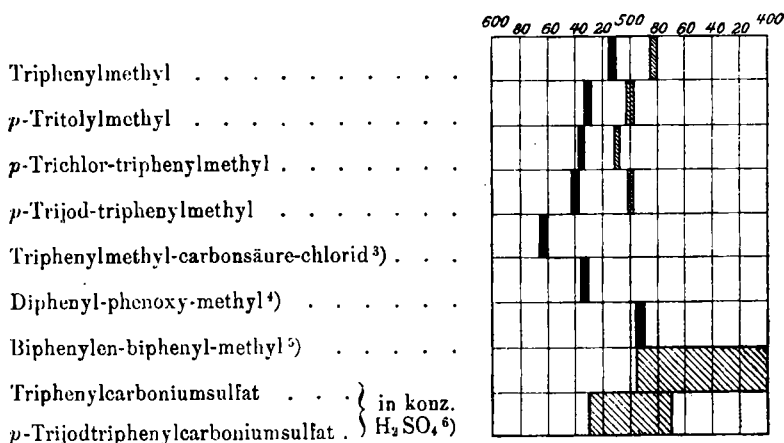
²⁾ B. 44, 1629 [1911].

³⁾ Schlenk, Weickel und Herzenstein haben dies für das völlig dissoziierte Tribiphenylmethyl festgestellt (A. 372, 16).

das entladene Radikal, das echte Triphenylmethyl regenerieren, wenn man im Kohlensäurestrom das Schwefeldioxyd verdampft¹⁾. Dann erhält man nach dem Lösen des Rückstandes in Benzol das charakteristische Bandenspektrum wieder und kann, was bei der Schwefeldioxyd-Lösung nicht möglich ist, den Kohlenwasserstoff als Peroxyd ausschütteln.

Die optische Verschiedenheit zwischen Triphenylmethyl-Radikal und Triphenylmethyl-Ion befindet sich in bester Übereinstimmung mit der Auffassung, die von Baeyer²⁾ schon vor 9 Jahren über die Beziehungen der beiden Formen zu einander geäußert hat.

Spektraltafel für die Methylc.



¹⁾ Daß eine dissoziabile Verbindung von Triphenylmethyl und Schwefeldioxyd in der Lösung vorhanden ist, erkennt man daran, daß das Gas gegen Ende zu ungleich langsamer, als seiner Tension entspricht, verdampft. Schlenk hat beim Tribiphenylmethyl eine labile Additionsverbindung mit Schwefeldioxyd sogar in krystallisiertem Zustand beobachtet (A. 372, 25).

²⁾ B. 35, 1196 [1902]; 38, 570 [1905].

³⁾ Hr. Staudinger hat uns freundlichst ein Präparat des entsprechenden Peroxyds zugesandt, aus dem wir das Methyl darstellen konnten.

⁴⁾ Vergl. die vorhergehende Mitteilung.

⁵⁾ Von Hrn. Schlenk gütigst überlassen. Habilitationsschrift München 1910, S. 17.

⁶⁾ In sehr großer Verdünnung. Subjektiv erscheinen die Lösungen aber tiefer gefärbt, als die der untersuchten Methylc.