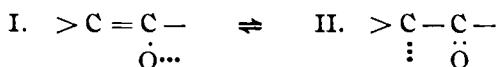


150. G. Wittig, W. Kairies und W. Hopf: Über das *p*-Benzoyl-triphenyl-methyl (gleichzeitig ein Beitrag zur Valenz-Tautomerie ungesättigter Systeme¹⁾).

(Eingegangen am 30. März 1932.)

Mit dem Begriff der „Valenz-Tautomerie“ pflegt man die Vorstellung zu verbinden, daß das wechselnde Verhalten gewisser ungesättigter Verbindungen auf die Existenz valenz-isomerer Formen zurückgeht, die miteinander im Gleichgewicht stehen. So ist R. Pummerer²⁾ in seinen bekannten Untersuchungen über das Dehydro-oxy-binaphthyleneoxyd zu der Auffassung gekommen, daß die Reaktionsweise dieser Substanz, die als Sauerstoff-Radikal (Aroxyl-Form) mit Triphenyl-methyl einen Äther bildet und als Kohlenstoff-Radikal (Keto-methyl-Form) mit Sauerstoff langsam ein Peroxyd liefert, durch die Tautomerie der beiden Radikal-Isomeren bedingt ist.

Außer diesem Naphthalin-Derivat sind weitere Dehydro-phenole der Phenanthren- und Anthracen-Reihe³⁾ bekannt, welche die Möglichkeit einer Valenz-Tautomerie im Sinne des für alle Vertreter gleichen Schemas:



zulassen. Gemeinsam ist diesen Radikalen eine auffallend große Beständigkeit gegen Sauerstoff, die ihre Formulierung als O-Radikale (Aroxyle, I) nahelegte. Aber auch für die C-Radikale (Keto-methyle, II) wird das träge oder gänzlich passive Verhalten gegenüber der Einwirkung von Sauerstoff verständlich, wenn man der Carbonylgruppe einen „anti-oxygenen“ Einfluß auf das benachbarte Radikal-Kohlenstoffatom zuschreibt, das unter diesen Verhältnissen (Induktions-Wirkung: $\bar{\text{O}}:\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{C}}\dots$) einen elektronegativen Charakter⁴⁾ erhält. Im gleichen Sinne wäre das gegenüber Sauerstoff indolente Verhalten des Benzoyl-fluorenyls⁵⁾ und des Benzoyl-diphenyl-methyls⁶⁾ zu interpretieren⁷⁾.

Wir suchten nun die Frage zu beantworten, welche Eigenschaften das Radikal-Kohlenstoffatom annimmt, wenn die Carbonylgruppe durch einen Benzolkern von dem Radikalatom getrennt ist. Da Dipole, wie die C:O-Gruppe, durch Äthylen-Bindungen vermöge deren Induzierbarkeit⁸⁾ so hindurchwirken, als ob sie mit dem Reaktions-Zentrum unmittelbar verbunden sind: $\bar{\text{O}}:\overset{+}{\text{C}}-(\text{C}=\overset{+}{\text{C}})-\overset{-}{\text{C}}\dots$, so war zu erwarten, daß ein Radikal wie das *p*-Benzoyl-triphenyl-methyl (III) die Eigenschaften

¹⁾ I. Mitteil.: G. Wittig u. W. Wiemer, A. 483, 144 [1930].

²⁾ L. Mitteil.: B. 61, 1102 [1928].

³⁾ St. Goldschmidt, A. 445, 123 [1925]; R. Scholl, B. 64, 1158 [1931].

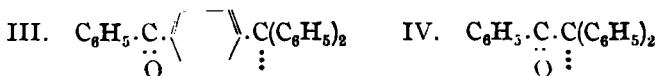
⁴⁾ St. Goldschmidt u. F. Nagel, B. 63, 1213 [1930].

⁵⁾ St. Goldschmidt, l. c.

⁶⁾ A. Löwenbein u. L. Schuster, A. 481, 106 [1930].

⁷⁾ Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie das Naphthochinon-2,6-bis-[diphenyl-methid], erst nach vielstündiger Einwirkungsdauer von Sauerstoff entfärbt werden und in ihren Eigenschaften an der Grenze zwischen einem Chinon und Diradikal stehen (G. Wittig u. W. Wiemer, l. c.). ⁸⁾ vergl. G. Wittig u. M. Leo, B. 63, 946 [1930], 64, 437 [1931].

des Benzoyl-diphenyl-methyls (IV) — wenn auch im abgeschwächten Maße⁹⁾ — erhält:



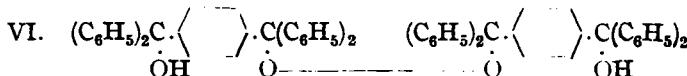
Zur Darstellung des *p*-Benzoyl-triphenyl-methyls behandelte man das *p*-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid in Benzol oder Chloroform unter Stickstoff mit Naturkupfer C, wobei eine tiefrote Lösung entstand. In Benzol ist die Farbe mehr gelbstichig, in Chloroform mehr blau-stichig und von einer leuchtendroten Fluorescenz überdeckt. Nach dem Filtrieren unter Stickstoff und nach der Zugabe von Petroläther zum Filtrat schied sich das Radikal bei längerem Stehen in dunkelroten Prismen ab, die bei 170° schmolzen. Daß tatsächlich das *p*-Benzoyl-triphenyl-methyl entstanden war, konnte in der wiederholt angewandten Weise¹⁰⁾ sichergestellt werden, daß bei Zugabe von Phenyljodidchlorid bis zur Entfärbung das ursprüngliche *p*-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid zurückgebildet wurde¹¹⁾.

Es war nun zu untersuchen, ob das *p*-Benzoyl-triphenyl-methyl auf Grund seiner Eigenschaften Anzeichen einer Valenz-Tautomerie:



erkennen läßt. In seinem Verhalten gegenüber Sauerstoff schließt es sich dem Triphenyl-methyl und nicht dem Benzoyl-diphenyl-methyl an, da seine Lösung beim Durchleiten von Sauerstoff rasch entfärbt wird; beim Umschütteln mit wenig Luft kehrt die rote Farbe einige Male wieder, bis das in Lösung befindliche Dimere ebenfalls verbraucht ist. Das dabei gebildete Peroxyd ließ sich als wohldefinierte Substanz vom Schmp. 175—177° unt. Zers. fassen.

Außer dem Radikal-Kohlenstoffatom, das in das Formelbild III hineinpaßt, konnte die Carbonylgruppe des „Keto-methyls“ nachgewiesen, werden. Das vergleichsweise dargestellte *p*-Benzoyl-triphenyl-methan lieferte bei der Umsetzung mit Phenyl-lithium das zu erwartende *p*-[Diphenyl-oxy-methyl]-triphenyl-methan. Bei Zugabe des gleichen Reagens zu einer Lösung von *p*-Benzoyl-triphenyl-methyl unter Stickstoff färbte sich der Röhren-Inhalt dunkelrot unter Bildung von *p*-[Diphenyl-oxy-methyl]-triphenyl-methyl, das als Peroxyd VI auf Grund der Analyse,

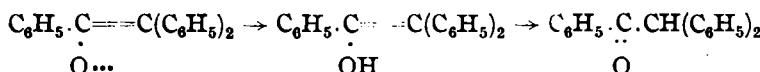


Molekulargewichts-Bestimmung und des Verhaltens gegen Kaliumjodid-Stärke-Papier identifiziert werden konnte.

⁹⁾ Das von K. Ziegler u. E. Boye (A. 458, 248 [1927]) dargestellte *p*-Trinitro-triphenyl-methyl, das sich mit dem *p*-Benzoyl-triphenyl-methyl in Parallel setzen läßt, ist bereits sauerstoff-empfindlich. ¹⁰⁾ Wittig u. Wiemer, 1. c.

¹¹⁾ Selbstverständlich hatte man sich bei der vorhergehenden Radikal-Bildung von dem Endpunkt der Enthalogenierung überzeugt.

Im Gegensatz zum *p*-Benzoyl-triphenyl-methyl wird das Benzoyl-diphenyl-methyl nach Löwenbein (l. c.) von Sauerstoff nicht merklich angegriffen. Ferner reagiert dieses Radikal bei der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid nicht als normales Keton, sondern es wird dabei reduziert nach dem Schema¹²⁾:



Wurde mit diesen Versuchen sichergestellt, daß das *p*-Benzoyl-triphenyl-methyl im Gegensatz zu allen erwähnten Sauerstoff-Kohlenstoff-Radikalen durch die Eigenschaften eines Keto-methyls (II bzw. III) ausgezeichnet ist, dessen Carbonyl-Wirkung am Radikal-Kohlenstoffatom nicht zur Geltung gelangt, so ist damit nicht ausgeschlossen, daß die Enoxyl-Form V — wenn auch zum geringen Anteil — als tautomere Komponente im Gleichgewicht III \rightleftharpoons V vorliegt. Einen Einblick in diese subtilen Verhältnisse erhoffte man, mit der Untersuchung der Absorptionsspektren des *p*-Benzoyl-triphenyl-methyls über den Spektralbereich des ultravioletten und sichtbaren Gebietes zu gewinnen. Während Absorptionsmessungen von Radikalen im sichtbaren Gebiet vorliegen¹³⁾, sind derartige optische Untersuchungen O-empfindlicher Substanzen im Ultravioletten unseres Wissens noch unbekannt. Um stark verdünnte (bis zu 0.0001-molare) Radikal-Lösungen in Quarz-Cuvetten bei völligem Luft-Ausschluß messen zu können, waren einige apparative Schwierigkeiten zu überwinden, die im experimentellen Teil beschrieben sind.

Für die Zwecke des optischen Vergleichs wurden die Ultraviolett-Kurven des *p*-Benzoyl-triphenyl-methans und des *p*-Benzoyl-triphenyl-methylchlorids aufgenommen, die unten mit der bekannten des Benzophenons zusammengestellt seien. Für das Benzophenon läßt der Kurvenverlauf, der die Abhängigkeit des logarithmischen Wertes des Extinktionskoeffizienten ($\log e$) von der Wellenlänge (in $m\mu$) wiedergibt, zwei Maxima erkennen. Von diesen ist das eine bei $330 m\mu$ der Bande des Carbonyls und das andere bei $255 m\mu$ der des Benzolkerns auf Grund ausgedehnter Vergleichs-Messungen¹⁴⁾ zuzuschreiben. Die Extinktionskurven des *p*-Benzoyl-triphenyl-methans und des *p*-Benzoyl-triphenyl-methylchlorids zeigen die gleiche Gestalt wie die Benzophenon-Kurve; die Lage der beiden Absorptionsmaxima ist nur wenig (um ca. $10 m\mu$) nach dem sichtbaren Gebiet hin verschoben; auch an der Höhe der beiden Banden hat sich nicht viel gegenüber den Benzophenon-Banden geändert. Man kann also mit einiger Sicherheit die Absorptionsbanden der beiden *p*-Benzoyl-Derivate mit dem

¹²⁾ Die Reaktionsweise des Phenyl-lithiums und Phenyl-magnesiumbromids ist allerdings nicht ohne weiteres gleichzusetzen, wie das reduzierende Verhalten der Grignard-Verbindung und das addierende Verhalten des Phenyl-lithiums gegenüber 1,8-Dibenzoyle-naphthalin beweist (G. Wittig u. Mitarb., B. 64, 2405 [1931]). Leider konnten die Umsetzungen des *p*-Benzoyl-triphenyl-methyls mit Phenyl-magnesiumbromid u. a. Reagenzien, wie Phenyl-hydrizin, nicht durchgeführt werden, da die Arbeit aus äußeren Gründen zum Abschluß gebracht werden mußte.

¹³⁾ z. B. von K. Ziegler u. L. Ewald, A. 478, 163 [1929].

¹⁴⁾ V. Henri, Etudes photochimiques, Paris [1919]; G. Scheibe, B. 58, 586 [1925], 60, 1406 [1927].

Scheitelpunkt um $340 \text{ m}\mu$ der Carbonylgruppe in beiden Verbindungen zu verteilen.

Ein gänzlich verändertes Bild zeigt demgegenüber der Verlauf der Extinktionskurve beim *p*-Benzoyl-triphenyl-methyl¹⁵⁾. Das Absorptionsfeld im Ultravioletten bis zum $\lambda = 400 \text{ m}\mu$ ist ganz beträchtlich vergrößert; außerdem erhebt sich im sichtbaren Gebiet eine neue Absorptionsbande mit dem Maximum um $600 \text{ m}\mu$, deren Kurventeil nach dem Rot hin sehr steil abfällt. Der Carbonyl-Bande der anderen Ketone entspricht eine Bande a mit dem Maximum bei etwa $340 \text{ m}\mu$, die ihrer Lage nach der Carbonylgruppe des Radikals zukommen dürfte. Ihre auffallende Höhe kann sie der Ausbildung einer noch vorläufig unbestimmten Bande b mit dem Absorptionsmaximum bei $400 \text{ m}\mu$ verdanken, auf deren Kurven-Abfall nach dem Ultravioletten hin die Carbonyl-Bande gewissermaßen aufgesetzt ist. Mit der gleichen Sicherheit dürfte die Bande d mit dem Scheitelpunkt bei etwa $600 \text{ m}\mu$ dem Radikal-Kohlenstoffatom zugesprochen werden, da der Steilabfall und die geringe „Persistenz“¹⁶⁾ der Kurve mit dem Absorptionsvermögen, z. B. des Triphenyl-methyls, im Einklang steht.

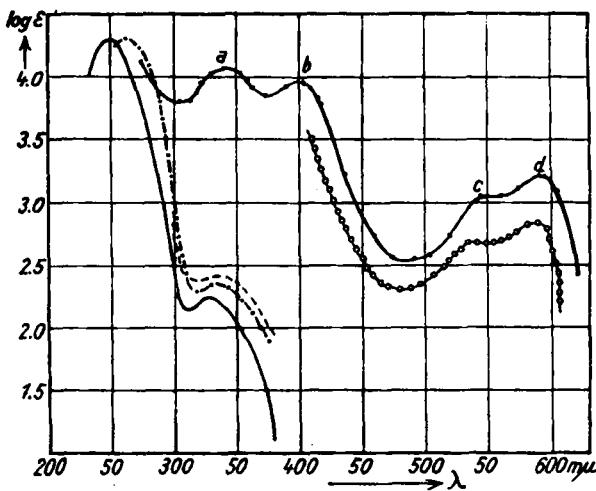


Fig. 1.

- Benzophenon
- - - *p*-Benzoyl-triphenyl-methan
- · - · - *p*-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid
- | - - | - *p*-Benzoyl-triphenyl-methyl in Chloroform
- o - o - o - *p*-Benzoyl-triphenyl-methyl in Benzol

Ungeklärt bleibt noch die Bedeutung der Absorptionsbanden b und c, die zu der Annahme reizen, daß sie ihren Ursprung der zweiten valenz-isomeren Enoxyl-Form V verdanken. Eine Entscheidung hierüber kann die

¹⁵⁾ In den zur Messung gelangten, stark verdünnten (zwischen 0.001- und 0.0006-molaren) Lösungen ist das Radikal praktisch vollständig dissoziiert.

¹⁶⁾ A. Burawoy, B. 63, 3155 [1930], 64, 1635 [1931].

Verschiebbarkeit der Extinktionsmaxima bei Temperatur-Änderungen oder beim Wechsel des Lösungsmittels bringen. Liegen nämlich zwei im Gleichgewicht befindliche Molekel-Arten (z. B. III und V) vor, dann werden die zugehörigen Absorptionsmaxima bei einer Gleichgewichts-Verlagerung durch Temperatur-Änderung nur in ihrer Höhe, aber nicht in ihrer Lage (bezogen auf die Wellenlängen) verschoben; entsprechend der Konzentrations-Änderung der tautomeren Komponenten wird das eine Kurven-Maximum gehoben auf Kosten des anderen, das um einen bestimmten Betrag gesenkt wird. Da im Schnittpunkt der Kurven diese Differenz-Beträge jeweils gleich sind, so müssen also die Kurven-Scharen beim Vorliegen eines Gleichgewichts valenz-isomerer Formen durch einen Punkt¹⁷⁾ gehen. Handelt es sich dagegen bei dem *p*-Benzoyl-triphenyl-methyl und den anderen genannten Radikalen nicht um eine Valenz-Tautomerie zweier realer Verbindungen (O- und C-Radikal), sondern um eine einzige Molekel-Art, die unter den wechselnden Versuchs-Bedingungen außerordentlich leicht zur einen oder anderen Form umlagerbar ist (Deformation unter Verschiebung der Valenz-Elektronen), so wird sich die Änderung der Absorption in einer Verlagerung der Kurven-Scheitelpunkte nach dem roten oder ultravioletten Spektralbereich hin auswirken.

Eine Banden-Verschiebung bei der Variation des Lösungsmittels kompliziert insofern die Verhältnisse, als mit der möglichen Verlagerung des Gleichgewichts eine weitere Deformation beider Molekel-Arten durch das Solvens parallel gehen kann. Gleichwohl wurde zunächst den Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorption untersucht, da hier gröbere Effekte als bei Temperatur-Änderungen zu erwarten waren, für deren Studium die Meßtechnik der Radikale noch nicht ausreichend durchgebildet ist.

Die augenfällige Änderung der Farbnuance vom Blaustichigen zum Gelbstichigen beim Wechsel des Lösungsmittels Chloroform gegen Benzol wurde absorptiometrisch verfolgt. Wie ein Vergleich der beiden Extinktionskurven im sichtbaren Gebiet erkennen läßt, bleibt für die Benzol-Lösung die Kurven-Form erhalten; lediglich eine kleine Translation um ca. 5 mp nach dem Ultravioletten hin ist feststellbar. Die für die Beurteilung der Sachlage weniger wichtige GesamtSenkung der Absorptionskurve nach den kleineren Extinktionswerten hin bleibe vorläufig unerörtert, da mit der in Benzolträger verlaufenden Radikal-Bildung ein Konzentrations-Fehler in die Berechnung eingegangen sein kann. Die Untersuchungen, die eine klare Stellungnahme für oder wider eine Valenz-Tautomerie noch nicht ermöglichen, werden in der hier charakterisierten Richtung weitergeführt.

Hrn. Dr. Springemann und Hrn. Dr. Diehl möchte ich für ihre Unterweisungen in der Handhabung des Hilger-Spektrographen und des Spektrophotometers von König-Martens meinen herzlichen Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche.

I. Präparativer Teil.

p-Benzoyl-triphenyl-methyl: 1 g *p*-Benzoyl-triphenyl-methyl-chlorid¹⁸⁾ in einer Lösung von 20 ccm Benzol wird mit 1 g Naturkupfer C

¹⁷⁾ Nach A. Thiel, Fortschr. Chem., Physik u. physikal. Chem. 18, 116 [1924], isobestischer Punkt genannt. ¹⁸⁾ Darstellung s. voranstehende Mitteil.

unter Stickstoff in der für die Radikal-Darstellung üblichen Weise eingeschmolzen. Allmählich — in Chloroform sofort — tritt eine rote Farbe auf, die sich nach längerem Stehen zu einem schönen Blutrot vertieft. Zur Isolierung des Radikals filtriert man die Lösung nach 1-tägigem Stehen unter Stickstoff, fügt zum Filtrat ausgekochten Petroläther (ca. 100 ccm) und läßt es mehrere Wochen stehen. Dabei scheiden sich die dunkelroten, prismatischen Krystalle des *p*-Benzoyl-triphenyl-methyls ab, die nach dem Filtrieren unter Stickstoff und Auswaschen mit Petroläther scharf bei 170° schmelzen. In getrocknetem Zustande überziehen sie sich nur sehr langsam mit einer farblosen Schicht des entstehenden Peroxydes.

Eine Lösung des Radikals, bereitet aus 0.6 g *p*-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid in 15 ccm Benzol, wurde durch einen getrockneten Watte-pfropfen (der in das seitlich angesetzte Rohr der Schlenk-Röhre eingeschoben war) unter Stickstoff in eine andere Röhre dekantiert. Nachdem man sich davon überzeugt hatte, daß die Lösung halogen-frei (Beilstein-Probe) war, ließ man eine eingestellte Lösung von Phenyljodidchlorid in Benzol bis zur Entfärbung des Röhren-Inhaltes zutropfen, wobei statt 0.22 g Chlorid 0.15 g verbraucht wurden (der zu geringe Wert ist auf unvermeidliche Verluste zurückzuführen, die beim Dekantieren und bei der Radikal-Zersetzung durch geringe Mengen Sauerstoff entstehen). Das im Vakuum vom Lösungsmittel befreite Reaktionsprodukt blieb als Öl zurück, das bei Zugabe von Eisessig-Acetylchlorid (5:1) das krystallisierte Chlorid vom Schmp. 120—122° lieferte. Die Mischprobe mit dem *p*-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid schmolz ohne Depression bei 122—124°. Ausbeute 0.2 g.

Aus dem Filtrat vom Chlorid ließ sich bei Zugabe von Wasser noch 0.1 g des hydrolysierten Chlorids als *p*-Benzoyl-triphenyl-carbinol zur Abscheidung bringen (Schmp. 125—128°; Mischprobe).

Peroxyd des *p*-Benzoyl-triphenyl-methyls: Man leitet in eine Lösung von *p*-Benzoyl-triphenyl-methyl Sauerstoff bis zur Entfärbung ein und fügt Petroläther hinzu. Das auskrystallisierende Peroxyd saugt man ab, kocht es zunächst mit Methylalkohol und dann mit Benzin aus, dem man allmählich 2 Volum-Tle. Benzol hinzusetzt. Auf diese Weise gewinnt man ein rein weißes Krystallpulver vom Schmp. 175—177° unt. Zers.

0.0706 g Sbst.: 0.2222 g CO₂, 0.0346 g H₂O.

C₅₂H₃₈O₄. Ber. C 85.9, H 5.3. Gef. C 85.8, H 5.5.

Peroxyd des *p*-[Diphenyl-oxy-methyl]-triphenyl-methyls (VI): Zu einer Radikal-Lösung, bereitet aus 1 g *p*-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid in Benzol, die man durch trockne Watte in ein zweites Schlenk-Rohr unter Stickstoff filtriert hat, gibt man etwa 2 ccm einer 1.5-molaren Lösung von Phenyl-lithium¹⁹⁾ bei dauerndem Durchleiten von Stickstoff. Sofort tritt eine lebhafte Reaktion ein, bei der sich der Röhren-Inhalt erwärmt und zu einem dunkelroten Brei erstarrt. Anschließend wird Sauerstoff durchgeleitet, bis die rote Farbe zu einem hellen Orangegelb umgeschlagen ist. Nach der Zugabe von Wasser und Äther hebt man die Benzol-Äther-Schicht ab, trocknet den Auszug mit geglühtem Natriumsulfat und verjagt die Lösungsmittel auf dem Wasserbade. Der ölige Rückstand wird beim Anreiben mit Methylalkohol fest und liefert nach wiederholtem Verreiben mit einer Mischung

¹⁹⁾ Zur Bereitung einer Phenyl-lithium-Lösung s. Ziegler u. Colonius, A. 479, 148 [1930]; Wittig u. Leo, B. 64, 2399 [1931].

von Äther und Benzin ein farbloses, mikro-kristallines Pulver vom Schmp. 169–171°.

0.1340 g Sbst.: 0.4252 g CO₂, 0.0708 g H₂O. — Molgew.-Best. nach Rast: 0.0064 g Sbst. in 0.0679 g Campher: Δ = 4.4°.

C₂₄H₂₀O₄. Ber. C 87.0, H 5.7, Molgew. 882. Gef. C 86.6, H 5.9, Molgew. 857.

Eine Probe des Peroxydes in salzsäure-haltigem Eisessig bläut beim Erwärmen Kaliumjodid-Stärke-Papier. Beim Eintragen des Peroxydes in eine ätherische Methyl-magnesiumjodid-Lösung wird Methan entwickelt (Zerewitinow-Probe auf Hydroxyl). In konz. Schwefelsäure ist das Peroxyd mit gelbroter Farbe löslich.

p-Benzoyl-triphenyl-methan: Zu einer orangeroten Lösung von 0.5 g *p*-Benzoyl-triphenyl-carbinol in 10 ccm konz. Schwefelsäure läßt man unter Kühlung (40–80°) 15 ccm Äthylalkohol zutropfen. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade läßt man die entfärbte Lösung erkalten, wobei sich das *p*-Benzoyl-triphenyl-methan krystallisiert abscheidet. Nach dem Auskochen der abgesaugten Krystalle mit Alkohol und dem Umlösen aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol schmilzt das Reduktionsprodukt bei 164²⁰.

p-[Diphenyl-oxy-methyl]-triphenyl-methan: 0.7 g *p*-Benzoyl-triphenyl-methan werden in ätherischer Suspension mit einer Lösung von ca. 3 Molen Phenyl-lithium unter Stickstoff versetzt. Nach der lebhaften Reaktion läßt man das Gemisch einige Stunden stehen und zerlegt es anschließend mit Wasser. Die ätherische Schicht hebt man ab, läßt das Lösungsmittel verdunsten und krystallisiert den Rückstand aus Methylalkohol um; Schmp. 131–134²¹.

0.1302 g Sbst.: 0.4284 g CO₂, 0.0720 g H₂O.

C₂₄H₂₀O. Ber. C 90.1, H 6.1. Gef. C 89.8, H 6.2.

II. Apparativer Teil und Absorptionsmessungen.

Beschreibung des Apparates.

Die Notwendigkeit, die Absorptionsmessungen des O-empfindlichen *p*-Benzoyl-triphenyl-methyls in stark verdünnten Lösungen vorzunehmen, führte zur Konstruktion eines Apparates, dessen Anordnung und Handhabung im folgenden beschrieben sei.

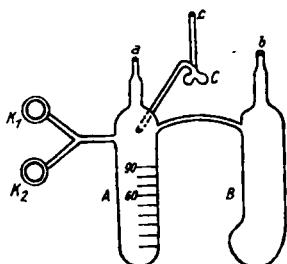


Fig. 2

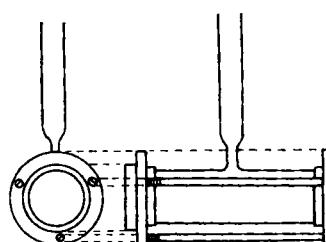


Fig. 3.

²⁰⁾ Bourcet, Bull. Soc. chim. France [3] 15, 950 [1896].

²¹⁾ vergl. Tschitschibabin, B. 41, 2424 [1908].

A und B sind zwei durch eine bogenförmige Glaskügelchen miteinander verbundene Schlenksche Röhren, die eine Füllhöhe von ca. 15 cm und eine lichte Weite von ca. 4 cm haben. Die für das Umgießen notwendige Ausbauchung von B faßt ungefähr 70 ccm. Das graduierte Gefäß A trägt einen ungefähr 10 cm langen, gewinkelten Röhren-Ansatz, der mit dem Gefäß C verbunden ist. Dieses Gefäß besteht aus 2 Glaskügelchen mit einem Fassungsvermögen von je 1.5 ccm und aus einer Einfüllröhre. Weiterhin ist an das Gefäß A ein röhrenförmiger Glasarm angesetzt, der die Cuvetten K₁ und K₂ trägt. In unserem Falle wurde zunächst nur eine Cuvette benutzt, und zwar für die Absorptionsmessungen im sichtbaren Gebiet eine zylindrische Cuvette mit planparallelen, aufgeschmolzenen Glasplatten von 30 mm Durchmesser und mit einem inneren Platten-Abstand von 10.4 mm. Für die Absorptionsmessungen im U.V.-Gebiet gelangte eine Cuvette von denselben Dimensionen zur Anwendung, deren Quarzplatten im Abstand von 10.2 mm planparallel auf den Glasring mit dem seitlichen Röhren-Ansatz (s. Fig. 3) aufgekittet sind. Da der aus Hauseinblase, Mastix und Gummi arabicum bestehende Kitt bei den Destillationen in der abgeschlossenen Apparatur wegen des dabei auftretenden Überdrucks gasdurchlässig wurde, mußten die Quarzplatten durch 2 aufliegende Messingringe, die durch 3 Schrauben miteinander verbunden sind und an der Innenfläche eine Gummi-Einlage tragen, an der Kittstelle fest aufgepreßt werden. In dieser Anordnung, die von der Firma Leybold-Köln ausgeführt wurde, bleiben die Quarz-Cuvetten auch bei einer Druck-Bbeanspruchung bis zu 3 Atmosphären gasdicht. Zweckmäßig bringt man an dem einen Messingring eine Aussparung an, um der Cuvette in dem Cuvetten-Halter eine Führung zu geben.

Handhabung des Apparates: Der Apparat wird durch Ausspülen mit Wasser (das möglichst kurze Zeit in der Cuvette verblieben soll), reinem Alkohol und Äther gereinigt und getrocknet. Dann wird er umgekehrt so eingespannt, daß die Cuvette den höchststehenden Teil bildet, und O-freier, trockner Stickstoff durch b mehrere Stunden eingeleitet; der Gasaustritt erfolgt dabei abwechselnd durch a und c, wenn man c bzw. a durch einen Stopfen verschließt. Die mit Stickstoff gefüllte Apparatur wird jetzt aufrecht gestellt und beschickt. Im ununterbrochenen Stickstoffstrom bringt man durch einen Trichter, der ein unten schwach gewinkeltes Rohr von passender Länge trägt, in das eine Kügelchen des Gefäßes C das sorgfältig gereinigte und genau gewogene (ca. 30 mg) *p*-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid und in das andere Kügelchen etwa die gleiche Gewichtsmenge getrocknetes²²⁾ Naturkupfer C. Hierauf wird das Gefäß C bei c abgeschmolzen. Anschließend füllt man in die Röhre A etwa 60 ccm reines Lösungsmittel (Benzol bzw. Chloroform²³⁾), läßt den Stickstoff jetzt bei a eintreten und beschickt B mit ca. 1.5 g des mehrere Stunden im Vakuum bei 100° getrockneten *p*,*p'*-Bis-[diphenyl-chlor-methyl]- α , β -diphenyl-äthans²⁴⁾, ferner der gleichen Gewichtsmenge Naturkupfer C und 20 ccm Benzol bzw. Chloroform. Dann werden die gut gekühlten Gefäße A und B bei a und b unter Stickstoff abgeschmolzen.

Das in dem Gefäß B sich bildende Radikal dient nach dem von K. Ziegler und L. Ewald²⁵⁾ angewandten Verfahren dazu, um mit seiner Hilfe die letzten Reste Sauerstoff aus der Apparatur zu entfernen. Für diese Zwecke

²²⁾ Nach Schmidlin, „Das Triphenylmethyl“, S. 51 (Stuttgart, 1914).

²³⁾ Chloroform wurde nach dem Ausschütteln mit Sodalösung und Wasser einen Tag mit Chlorcalcium und einen weiteren Tag mit Phosphorpentoxyd geschüttelt; anschließend wurde, unter Verwerfung eines reichlich bemessenen Vor- und Nachlaufs, destilliert. Das Benzol wurde tagelang über Natriumdraht getrocknet.

²⁴⁾ Wittig u. Leo, B. 61, 860 [1928]. ²⁵⁾ A. 478, 183 [1929].

eignet sich das von uns benutzte Radikal in besonderem Maße, da es mit seiner tiefvioletten Farbe als Indicator eine große O-Empfindlichkeit verbindet. Man dekantiert die Radikal-Lösung in das Nachbargefäß A und in die Cuvetten K₁ und K₂, ohne den Inhalt der Kügelchen von C zu vermischen, gießt die evtl. entfärbte Lösung in das Ausgangsgefäß B zurück, das zur erneuten Radikal-Darstellung erwärmt wird, und spült die Apparatur unter Wiederholung der Operationen solange, bis die violette Radikal-Farbe beim Stehen der Lösung (mindestens 30 Min.) erhalten bleibt. Nach dem Zurückgießen in das Gefäß B destilliert man das Lösungsmittel nach A, wobei diese Röhre mit einer Kältemischung aus Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Kohlendioxyd gekühlt wird. Um ein Hinüberdestillieren nach C zu vermeiden, hält man dieses Gefäß auf die Temperatur des Destillierbades (für Benzol ca. 110° und für Chloroform ca. 80°). Mit dem reinen Lösungsmittel wäscht man Gefäß A und die Cuvetten, gießt die Waschflüssigkeit in das Gefäß B zurück, destilliert und spült erneut bis zur Reinigung der Apparate-Teile. Hierauf destilliert man eine bestimmte Menge des Solvens (ca. 60 ccm) nach A, schwenkt einen Teil davon nach C, bis die Kügelchen kommunizierend gefüllt sind, und vermischt unter Schütteln den Inhalt von C. Nach 1-tägigem Stehen, wenn die Radikal-Bildung beendet ist, verdünnt man die Lösung durch Hin- und herschwenken mit dem in A befindlichen Solvens. Jetzt kann man die Radikal-Lösung von genau bekannter Konzentration in die Cuvetten hinzugießen und zur Messung bringen.

Wenn es erforderlich wird, die Lösung auf eine kleinere Konzentration zu bringen, vereinigt man die in C und K befindlichen Anteile in A, gießt einen aliquoten Teil der Lösung nach B und destilliert das reine Lösungsmittel in berechneter Menge in das graduierte Gefäß A zurück. Grundsätzlich ist es auch möglich, durch Abdestillieren einer bestimmten Lösungsmittel-Menge von A nach B die Konzentration der Radikal-Lösung zu erhöhen; eine Operation, die wir wegen einer möglichen Radikal-Zersetzung bei höherer Temperatur vermieden haben.

Absorptionsmessungen im U. V.-Gebiet.

Zur Messung der Absorptionsspektren im ultravioletten Gebiet verwandten wir den Hilger-Spektrographen nach der von G. Scheibe²⁶⁾ beschriebenen Methode des rotierenden Sektors. Als Lichtquelle wurde der Eisen-Kupfer-Bogen benutzt. Für die Absorptionsmessungen des *p*-Benzoyl-triphenyl-methans und des *p*-Benzoyl-triphenyl-methylchlorids gelangten 0.001-molare Lösungen mit den Schichtdicken 5.027, 2.008, 0.990 und 0.390 cm und 0.0001-molare Lösungen mit den Schichtdicken 2.008, 0.790 und 0.316 cm zur Untersuchung²⁷⁾. Das *p*-Benzoyl-triphenyl-methyl lag in einer 0.00010-molaren und in einer 0.00006-molaren Chloroform-Lösung vor, von denen in der Quarz-Cuvette mit dem Platten-Abstand 1.02 cm je 2 Meßreihen aufgestellt wurden.

²⁶⁾ B. 57, 1330 [1924].

²⁷⁾ Zwecks Raum-Ersparnis sei auf die Wiedergabe der logarithmischen Werte der Extinktionskoeffizienten in ihrer Abhängigkeit von den Wellenlängen verzichtet; s. die demnächst erscheinende Dissertation von W. Hopf, Marburg.

Es folgen die logarithmischen Werte der Extinktionskoeffizienten, welche Mittelwerte aus den Meßresultaten darstellen.

λ in $m\mu$	$\log \epsilon$	λ in $m\mu$	$\log \epsilon$
272	4.13	338	4.05
276	4.07	341	4.06
280	4.00	351	4.06
285	3.93	356	4.04
288	3.89	360	3.98
292	3.85	365	3.92
295	3.83	376	3.86
313	3.82	385	3.89
315	3.84	390	3.92
318	3.88	399	3.96
321	3.92	402	3.96
324	3.96	405	3.92
327	3.99	413	3.87
330	4.01	416	3.83

Absorptionsmessungen im sichtbaren Spektralgebiet.

Für die Messungen im sichtbaren Gebiet wurde das Spektralphotometer von König-Martens in der bekannten Ausführung benutzt. Das *p*-Benzoyl-triphenyl-methyl gelangte in Lösungen von Chloroform und Benzol zur Untersuchung, die sich in einer Glas-Cuvette mit dem Platten-Abstand 1.04 cm befanden.

Messungen mit einer 0.00109-molaren und 0.00011-molaren Lösung in Chloroform.

λ in $m\mu$	$\log \epsilon$	λ in $m\mu$	$\log \epsilon$
405	3.85	546	3.04
436	3.21	562	3.05
460	2.74	578	3.11
475	2.55	595	3.21
492	2.59	600	3.17
505	2.62	605	3.10
520	2.76	610	2.98
535	2.96	615	2.84
		620	2.64

Es sei auf die für unsere Zwecke hinreichend genaue Übereinstimmung der $\log \epsilon$ -Werte 3.92 (nach Scheibe-Hilger) und 3.85 (nach König-Martens) für die Wellenlänge 405 $m\mu$ hingewiesen.

Messungen mit einer 0.00102-molaren und 0.00017-molaren Lösung in Benzol.

λ in $m\mu$	$\log \epsilon$	λ in $m\mu$	$\log \epsilon$
405	3.59	535	2.69
436	2.80	546	2.73
460	2.45	562	2.71
475	2.36	578	2.84
492	2.40	595	2.84
505	2.43	610	2.42
520	2.55		