

## Zur Stereochemie der freien Triarylmethylradikale.

Eine total asymmetrische Synthese<sup>1)</sup>.

Von

G. Karagunis und G. Drikos.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 7. 34.)

Wird an freie asymmetrische Radikale unter gleichzeitiger Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht Halogen addiert, so beobachtet man das Auftreten optischer Aktivität. Diese kann nur durch die Annahme einer pyramidalen Form des Radikals gedeutet werden.

Schon GOMBERG<sup>2)</sup> hat gleichzeitig mit der Entdeckung des freien Triphenylradikals  $(C_6H_5)_3C-$  auch die Frage nach der sterischen Konfiguration desselben aufgeworfen. Wäre ein Radikal mit drei

verschiedenen Substituenten, wie z. B.  $C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5$   $\left. \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{array} \right\} C-$  in einer optisch

aktiven Form existenzfähig, so wäre dieses ein Beweis dafür, dass die drei Kohlenstoffvalenzen auch nach der Abtrennung des vierten Substituenten im Radikal in der vom Tetraeder ursprünglich gegebenen Richtung verharren, indem das Molekül nun eine mehr oder minder flache Pyramide bildet. Mit anderen Worten: ein solches Radikal müsste in zwei optisch aktive Formen, eine links- und eine rechtsdrehende, spaltbar sein. Ein negativer Ausfall dieses Versuches würde nicht unbedingt dafür sprechen, dass die Anordnung der drei Valenzen eine ebene ist, indem diese etwa nach den Ecken eines Dreieckes gerichtet sind, dessen Mittelpunkt das asymmetrische Kohlenstoffatom bildet, weil man eventuell mit einer grossen Racemisationsgeschwindigkeit des an sich räumlich konfigurierten Radikals rechnen müsste.

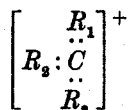
Von vielen Autoren<sup>3)</sup> in dieser Richtung unternommene Versuche blieben ohne Ergebnisse. Es erwies sich als ausserordentlich schwierig

<sup>1)</sup> Vgl. die vorläufige Mitteilung in den Naturwiss. 21 (1933) 607. Praktika. Juni 1934. <sup>2)</sup> GOMBERG, M., Ber. dtsch. chem. Ges. 33 (1900) 3150; 37 (1904) 2036.

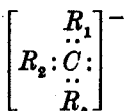
<sup>3)</sup> SCHMIDLIN, J. und GARCIA-BANUS, Ber. dtsch. chem. Ges. 45 (1912) 3188, MEISENHEIMER, J. und NERESHEIMER, Lieb. Ann. 423 (1921) 105. KARAGUNIS, G., Diss., Freiburg i. Br. 1926. KRAUS, H., Diss., München 1927.

zu einem optisch aktiven *d*- oder *l*-Triarylmethylhalogenid zu gelangen, an welchem geprüft werden könnte, ob nach Abtrennung des Chlors die optische Aktivität erhalten bleibt oder nicht.

In letzter Zeit berichtete S. E. WALLIS<sup>1)</sup> und seine Mitarbeiter von der Darstellung komplizierterer Triarylmethanderivate mit optischer Aktivität. Durch Spaltungsversuche stellten sie fest, dass die Carboniumionen



sich unmessbar rasch racemisieren, während die asymmetrischen Anionen



wenigstens für eine geraume Zeit in einer optisch aktiven Form existenzfähig sind. Über die Konfiguration der freien Radikale selbst konnten sie auf Grund ihrer Versuche keine Entscheidung treffen.

Aus Analogiegründen zum dreiwertigen Stickstoff, bei welchem trotz vielfacher Versuche nicht möglich geworden ist optisch aktive Verbindungen darzustellen<sup>2)</sup>, glaubten wir annehmen zu dürfen, dass ein Triarylmethylradikal, falls es räumlich, d. h. pyramidal konfiguriert ist, sicher einer sehr raschen Racemisation unterliegen würde, welche wohl durch eine Schwingung des C-Atoms gegen die Basis der Pyramide zustande kommen dürfte<sup>3)</sup>. Wir waren daher der Meinung, dass man zur Lösung der gestellten Frage mit einer mehr physikalischen Methode an das Radikal selbst herangehen müsste und versuchen sollte, nachzuweisen, ob es eine Mischung zweier spiegelbildlicher Isomeren darstellt. Man würde auf diese Weise die durch die eben genannte rasche Racemisation bedingte Unsicherheit in der Deutung der Ergebnisse, sowie die Schwierigkeiten bei der Darstellung eines optisch aktiven *d*- oder *l*-Triarylmethylhalogenides umgehen können.

Nach der erfolgreichen asymmetrischen Zersetzung des Dimethylamides der racemischen  $\alpha$ -Azidopropionsäure mit Hilfe von zirkular

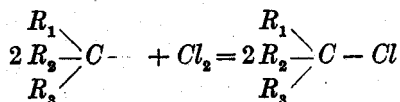
<sup>1)</sup> WALLIS, S. E., J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 4753; 55 (1933) 3838.

<sup>2)</sup> MEISENHEIMER, J., ANGERMANN, L., FINN, O. und VLEWEG, E., Ber. deutsch. chem. Ges. 57 (1924) 1744.

<sup>3)</sup> Vgl. ähnliche Annahme von MEISENHEIMER für den dreiwertigen Stickstoff, Ber. deutsch. chem. Ges. 57 (1924) 1747.

polarisiertem Licht durch KUHN und KNOPF<sup>1)</sup> und des Nitrosites des Humulins durch MITCHELL<sup>2)</sup> erschien es uns als durchaus möglich, zu einer experimentellen Entscheidung der gestellten Frage durch Anwendung folgender Überlegungen zu gelangen, welche auf den in letzter Zeit vor allem von W. KUHN<sup>3)</sup> entwickelten Anschauungen über die optische Aktivität beruhen. Würde man einem in Lösung befindlichen Triarylmethylradikal mit drei verschiedenen Substituenten seinen vierten fehlenden Liganden, unter gleichzeitiger Bestrahlung des reagierenden Gemisches mit zirkular polarisiertem Licht einer Wellenlänge, die vom Radikal absorbiert wird, zuführen, so wäre unter Umständen<sup>3)</sup> zu erwarten, dass die Anlagerung des vierten Substituenten mit verschiedener Geschwindigkeit an die beiden spiegelbildlichen Isomeren erfolgt. Denn ein zirkular polarisierter Strahl wird von zwei spiegelbildlichen Isomeren nach Massgabe des Anisotropiefaktors  $g = \varepsilon_r - \varepsilon_l / \varepsilon$  der zugehörigen Absorptionsbande ungleich stark absorbiert. Wäre ein freies Radikal räumlich konfiguriert, und bestände es im Falle dreier verschiedener Substituenten aus einer links- und einer rechtsdrehenden Modifikation, so müsste deren Mengenverhältnis während des Reaktionsverlaufes wegen der verschiedenen Lichtabsorption und der damit verbundenen verschiedenen Aktivierung und Reaktionsgeschwindigkeit verschoben werden, und somit optische Aktivität auftreten.

Die Wahl der für die Synthese in Frage kommenden Substituenten war aber sehr beschränkt. Vor allem fehlt es bei den monomeren, vollkommen dissoziierten Radikalen an einer rein photochemischen Reaktion, d. h. einer solchen, welche nur unter der Wirkung des Lichtes stattfindet. Wir entschlossen uns die Anlagerung der Halogene an das Radikal vorzunehmen, obwohl es nicht leicht zu entscheiden war, in welchem Grade die auch im Dunkel rasch stattfindende Reaktion:



durch die Belichtung beeinflusst wird. Wir glaubten jedoch aus Analogiegründen zu der bekannten photochemischen Umlagerung der

<sup>1)</sup> KUHN, W. u. KNOPF, E., Z. physik. Chem. (B) 7 (1930) 292. <sup>2)</sup> MITCHELL, S., J. chem. Soc. London 1928, 3258. <sup>3)</sup> KUHN, W. und FREUDENBERG, K., Natürliche Drehung der Polarisationssebene. Hand- u. Jahrb. Bd. 8/III.

Triarylmethylchloride in Carboniumsalze von LIFSCHITZ<sup>1)</sup>, auch bei der verwandten Reaktion zwischen Radikal und Halogen eine Beeinflussung durch Licht annehmen zu dürfen. Auch waren wir über den Anisotropiefaktor der Radikalbanden, von dessen Grösse der Erfolg des Versuches abhinge, im unklaren, weil dessen Ermittlung die Herstellung und Isolierung des eben in Frage stehenden freien Radikales mit optischer Aktivität voraussetzte. Wir konnten somit nur durch den Ausfall des oben auseinandergesetzten Experimentes entscheiden, ob den Absorptionsbanden des freien Radikales ein von Null verschiedener Anisotropiefaktor zukommt. Das Ergebnis unserer Versuche haben diese Vermutungen bestätigt. Nimmt man die Halogenanlagerung an das Radikal unter gleichzeitiger Belichtung mit zirkular polarisiertem Licht vor, so beobachtet man das Auftreten einer schwachen, aber deutlich erkennbaren, ausserhalb der Messfehler liegenden, optischen Aktivität, deren Vorzeichen entgegengesetzt ist dem des angewandten zirkular polarisierten Lichtes.

### Beschreibung der Apparatur.

Der wesentliche Teil der benutzten, in Fig. 1 skizzierten Versuchsanordnung besteht aus einem Polarisationsgefäss *Q* von einer solchen Konstruktion, dass es zugleich als Reaktionsgefäss dienen kann. Es besteht aus einem Quarzrohr mit Kühlermantel von 10 cm Länge, mit aufgeschmolzenen, planparallelen Fenstern und zwei Zuführungsröhren *R*. Es wird in den Strahlengang *P* des Polarisationsapparates<sup>2)</sup> genau zentriert. Dieses Reaktionsgefäss trägt in der Mitte oben ein drittes planparalleles Fenster aufgeschmolzen, durch welches der zirkular polarisierte Strahl senkrecht von oben hindurchkommt. Dicht unterhalb dieses Fensters ist ein 0.2 mm enges Loch *L* geblasen, durch welches eine spitz ausgezogene Kapillarröhre luftdicht eingeführt wird (abdichten mit wenig DE KHOTINSKY-Kitt). Diese Kapillarröhre ist durch einen Hahn *F* (in Fig. 2 grösser gezeichnet) mit einem Gefäss *A* verbunden, welches je nach dem Versuch flüssiges Brom oder eine an Chlor gesättigte  $CCl_4$ -Lösung enthält. Das in Lösung befindliche Radikal lässt im Reaktionsgefäss unterhalb dieses oberen Fensters einen kleinen mit  $CO_2$  gefüllten Raum frei, in welchen durch Öffnen des Hahnes *F* das Halogen langsam eingeführt wird. So kommt das Halogen nur an der bestrahlten Oberfläche mit dem Radikal in Berührung, an welcher es mit ihm schneller reagiert, als es in das Innere der Flüssigkeit hineindiffundieren kann, wo der zirkular polarisierte Strahl wegen der starken Absorption nicht eindringt. Diese Anordnung ist notwendig in Anbetracht der

<sup>1)</sup> LIFSCHITZ, J., Ber. dtsh. chem. Ges. 52 (1919) 1919. LIFSCHITZ, J. und JOFFÉ, C. J., Z. physik. Chem. 97 (1921) 426. LIFSCHITZ, J., Ber. dtsh. chem. Ges. 58 (1925) 2434. <sup>2)</sup> Wir möchten Herrn Prof. G. ATHANASSIADIS und Prof. D. HONDROS für die bereitwillige Überlassung des Polarisationsapparates und anderer im Laufe dieser Arbeit benutzten Instrumente aus dem physikalischen Institut der Universität bestens danken.

raschen Dunkelreaktion. So ist man imstande, gleichzeitig durch eine verhältnismässig lange Schicht von 10 cm während des ganzen Reaktionsverlaufes polarimetrische Beobachtungen zu machen. Durch den Kühlmantel des Polarisations-

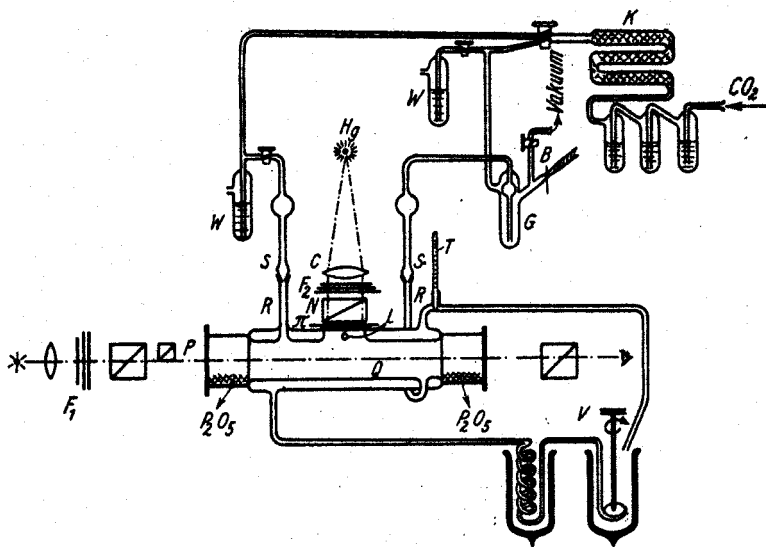


Fig. 1.

und Reaktionsrohres wird durch eine Pumpvorrichtung *V* ständig temperierte Flüssigkeit hindurchgeleitet (*T* ist ein Thermometer), wodurch das Reaktionsgemisch auf konstanter Temperatur gehalten wird.

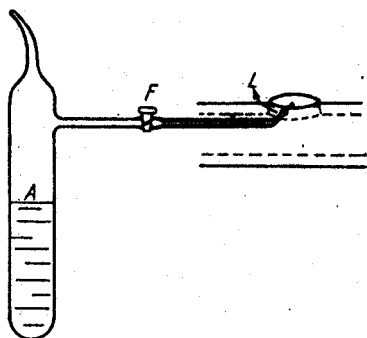


Fig. 2.

Die von oben senkrecht zur Beobachtungsrichtung erfolgende Bestrahlung wird durch eine Quecksilberlampe oder durch eine elektrische Natriumdampflampe grosser Intensität bewerkstelligt. Der Strahlengang ist aus der Fig. 1 ersichtlich. *C* ist eine Kondenslinse, durch welche das Licht parallel gemacht wird, *F<sub>2</sub>* eine Filterreihe, welche für den Fall einer Bestrahlung mit der Wellenlänge 4350 Å, aus einer 3% igen Chininsulfatlösung und zwei Kobaltgläsern besteht. Wie spektroskopisch nachgewiesen wurde, wird durch diese Filter nur die Wellenlänge 4350 Å

(sehr schwach auch die von der *Zn-Cd*-Füllung herrührenden Linien 4050, 4100, 4675, 4725 und 4800 Å) hindurchgelassen. *N* ist ein Nicolprisma und  $\pi$  ein dazu passend orientiertes  $\lambda/4$ -Glimmerplättchen, wodurch der Lichtstrahl zirkular polarisiert wird. Das beschriebene Reaktionsgefäss ist mit der übrigen Glasapparatur durch zwei Schiffe *S* verbunden, die so mit chloriertem Hochvakuumfett geschmiert sind,

dass die hindurchgehende Radikallösung nur wenig mit demselben in Berührung kam. *G* ist das Gefäss, in welches die Radikallösung hineinfltriert wird, *W* sind mit  $H_2SO_4$  gefüllte Flaschen, die zum Absperrn von der atmosphärischen Luft dienen, *K* sind Trocken- und Reinigungsvorlagen für das zum Füllen der Apparatur dienende  $CO_2$ . Die ganze Apparatur konnte mit einer Hochvakuumpumpe verbunden werden und von der Luft durch wiederholtes Evakuieren und Nachfüllen mit trockenem Kohlendioxyd befreit werden.

Die Arbeitsweise war folgende: etwa 0,5 g des *d,l*-Triarylmethylchlorids wurden in etwa 35 cm<sup>3</sup> reinem, frisch destilliertem und getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit Überschuss an reinem Quecksilber in einem KÖlbchen bei vollkommenem Luftabschluss etwa 10 Stunden kräftig geschüttelt. Die tiefgefärbte Lösung des freien Radikals wurde, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen (weil das Radikal sich sonst momentan durch Sauerstoffaufnahme in das schwerlösliche Peroxyd verwandelt), erst durch zwei Schichten von Glaswolle und dann durch ein Glas- und Barytfilter in das Gefäss *G* hineinfltriert. Die Apparatur wird dann an der Stelle *B* abgeschmolzen. Die vollkommen klare Lösung wird durch  $CO_2$  von *G* in das Reaktions- und Beobachtungsgefäss *Q* hinübergedrückt. Die Kohlensäure entstammt einem KIPPSchen Apparat und ist vollkommen frei von Wasser und Sauerstoffspuren. Das Gefäss *G* hat eine solche Form, dass beim Überführen der Radikallösung immer etwas von dieser in der kugelförmigen Erweiterung *M* zurückbleibt, und so wird das hindurchgehende Kohlendioxyd von etwaigen letzten Sauerstoffspuren befreit. Sehr wesentlich für die einwandfreie Durchführung des Versuches ist die vollkommene Abwesenheit von Sauerstoff. Denn das in kleinen Mengen sich bildende Peroxyd bleibt in Lösung als feine Trübung, welche die polarimetrischen Ablesungen fälschen könnte<sup>1)</sup>. Nach Eintreten der Temperaturkonstanz liest man den Nullpunkt ab und beginnt die Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht, indem man zugleich den Hahn *F* öffnet, um das Halogen durch das kapillare Rohr in das Reaktionsgefäss eintreten zu lassen. Die Ablesungen, auf welche wir besondere Sorgfalt verwandten, und welche auf 0,01° genau waren, wurden alle 3 bis 5 Minuten gemacht, nachdem jedesmal der Hahn *F* geschlossen wurde und durch kräftiges Rühren mit Kohlendioxyd die durch die Reaktion entstandenen Konzentrationsunterschiede in der ganzen Lösung ausgeglichen waren. Wegen der starken Absorption des Phenyl-biphenyl- $\alpha$ -naphthylmethyls wandten wir als Lichtquelle für den Polarisationsapparat eine starke Projektionsglühlampe an. Durch eine Serie *F*<sub>1</sub>, von roten Glasfiltern wurde der Bereich zwischen 6430 und 7000 Å isoliert. Im Falle des an zweiter Stelle unten angeführten Radikales, welches erst im Violetten absorbiert, wurden diese Filter durch einen Monochromator ersetzt, wodurch Messungen auch im grünen Teil des Spektrums möglich waren.

Die Versuche wurden einerseits mit dem monomeren, vollkommen dissoziierten Phenyl-biphenyl- $\alpha$ -naphthylmethyl, andererseits mit dem unvollständig dissoziierten Phenyl-*p*-methylphenyl-*p*-äthylphenylmethyl durchgeführt. Die meisten Versuche wurden jedoch mit dem ersten Radikal durchgeführt, weil wir vom letzteren nur wenig Substanz hatten. Das Phenyl-biphenyl- $\alpha$ -naphthylmethylradikal hat in  $CCl_4$  eine tief weinrote Farbe, welche in der angewandten Konzentration den gesamten sichtbaren Teil des Spektrums bis zu 6850 Å absorbiert. In grösserer Ver-

1) ZOCHER, H., Z. physik. Chem. 98 (1921) 293.

dünnung<sup>1)</sup> (1:5000) zeigt das Absorptionsspektrum ein breites Band, welches bei etwa 5000 Å beginnt und bis ins Ultraviolette hineinreicht und eine schmale, schwächere Absorptionsbande um den Bereich der gelben Natriumlinie herum. Es wurde daher mit der 4350 Å Wellenlänge einer Hg-Lampe und der 5890 Å einer elektrischen Natriumdampflampe bestrahlt.

### Messergebnisse.

Wie aus Fig. 3 und 4 ersichtlich ist, beginnt der Nullpunkt des Polarimeters sich zu verschieben, sobald die Reaktion unter gleichzeitiger Belichtung einsetzt. Die Drehungen erreichen einen Höchst-

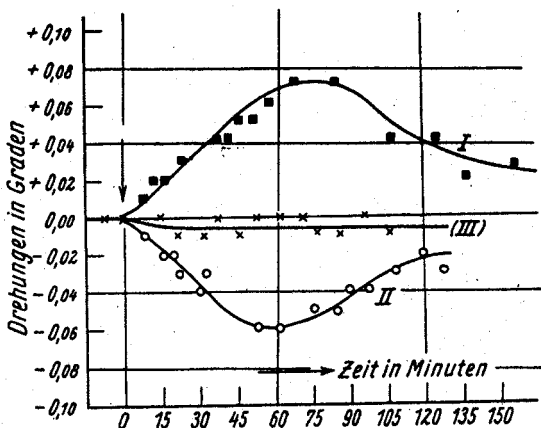


Fig. 3. Polarimetrische Ablesungen bei der Reaktion zwischen Radikal und  $Cl_2$  unter gleichzeitiger Bestrahlung mit linkszirkularem (I), rechtszirkularem (II) bzw. unpolarisiertem (III) Licht der Wellenlänge 4350 Å.

betrag von  $0^{\circ}08'$  bzw.  $0^{\circ}15'$ , um dann beim Fortschreiten der Reaktion wieder abzufallen. Bestrahlt man mit rechtszirkularem Licht, so ist die beobachtete Drehung negativ (Kurve II, bestrahlt man mit linkszirkularem Licht, so ist die Drehung positiv (Kurve I)<sup>2)</sup>. Die Kurven verlaufen nach oben und unten fast symmetrisch, indem sie nach Erreichung des Maximalwertes bis auf einen kleinen Restbetrag auf den ursprünglichen Nullwert zurückgehen. Nimmt man den Versuch unter genau denselben Bedingungen vor, indem man aber mit ge-

1) SCHMIDLIN, J., Das Triphenylmethyl. S. 173. 2) Dies gilt sowohl für die Linie 4350 als auch für die Linie 5890. Die in der vorläufigen Mitteilung gemachte Feststellung, dass die Drehungen durch die eine Linie entgegengesetzt sind der der anderen, rührte von einer versehentlichen Ablesung der Stellung der  $\lambda/4$ -Plättchen und damit des Drehsinnes des zirkular polarisierten Lichtes her.

wöhnlichem Licht bestrahlt, so tritt keine optische Aktivität auf. Wie Kurve III (Fig. 3) zeigt, bleibt der Nullpunkt während der ganzen Reaktion innerhalb der Messgenauigkeit von  $\pm 0'01^\circ$  konstant. Wendet man grössere Konzentrationen an Radikal an (bis zu 3%), so werden im Falle des Phenyl-4-methylphenyl-4-äthylphenyl-methyls bei welchem auch im grünen Spektralbereich polarimetrische Ablesungen möglich waren, Drehungen bis zu  $0'15^\circ$  beobachtet. Wir haben versucht, diese an sich kleine, aber ausserhalb der Messfehler liegende Drehung zu vergrössern. Die Ursachen für die Kleinheit des Dreh-

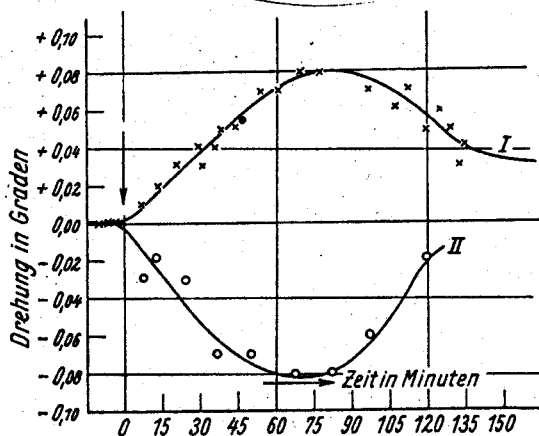
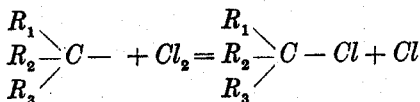


Fig. 4. Polarimetrische Ablesungen bei der Reaktion zwischen Radikal und  $Cl_2$  unter gleichzeitiger Bestrahlung mit linkszirkularem (I) bzw. rechtszirkularem (II) Licht der Wellenlänge 5890 Å.

betrages dürften in erster Linie an der bereits oben erwähnten raschen Dunkelreaktion liegen, sowie an der Tatsache, dass bei der Reaktion zwischen Radikal und Halogen im Sinne der Gleichung:

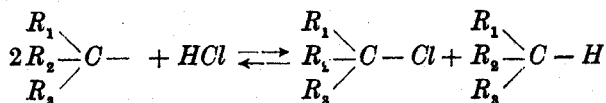


Halogenatome entstehen, welche unterschiedslos mit gleicher Geschwindigkeit mit beiden Formen *d* und *l* reagieren, trotz Belichtung mit zirkular polarisiertem Licht. Um die Lichtreaktion gegenüber der Dunkelreaktion stärker hervortreten zu lassen, wiederholten wir die Versuche bei einer Temperatur von  $-60^\circ$ , indem wir durch den Kühlermantel Benzin als Kältetransportmittel zirkulieren liessen. Dieses



passierte erst durch Bleischlangen, die in einer Kohlendioxyd—Alkohol—Kältemischung hingen (vgl. Fig. 1). Das Polarisationsgefäß wurde zur Vermeidung eines Beschlagens der Fenster mit zwei Doppelfenstern versehen. In den Zwischenraum wurde  $P_2O_5$  gebracht.

Doch konnte die Dunkelreaktion auch bei dieser Temperatur nicht wesentlich herabgesetzt werden, wohl wegen ihrer kleinen Aktivierungswärme. Tiefere Temperaturen konnten wir nicht anwenden, da die Löslichkeit des sich bei der Reaktion bildenden Triarylmethylhalogenids in allen indifferenten Lösungsmitteln bei tieferer Temperatur als  $-60^\circ$  zu gering war, und sein Ausfallen die polarimetrischen Ablesungen unmöglich machte. Wir versuchten auch die Reaktion zwischen Radikal und Jod photochemisch auf asymmetrische Weise zu beeinflussen. Die Versuche führten jedoch zu keiner optischen Aktivität, weil diese Reaktion zu einem Gleichgewicht führt und etwa gebildetes, optisch-aktives Jodid sich wiederum über das freie Radikal racemisiert. Auch wurden die Beobachtungen durch die Lichtabsorption seitens des Jods erschwert, welche sich zu der des Radikals addierte und dadurch das Gesichtsfeld sehr dunkel machte. Dagegen gelang es, die Anlagerung von  $HCl$  an das Radikal<sup>1)</sup> im Sinne der Gleichung:



durch zirkuläres Licht zu beeinflussen und Drehungen bis zu  $0.1^\circ$  zu beobachten.

### Diskussion der Ergebnisse.

Bezüglich der Deutung der beobachteten optischen Aktivität glauben wir, dass sie auf eine total asymmetrische Synthese, d. h. auf die Bildung der einen der beiden Formen des *d-l*-Triarylmethylhalogenides aus dem Radikal in etwas überwiegender Menge zurückzuführen ist. Eine asymmetrische Zersetzung der bei der Reaktion entstehenden Halogenide durch das Licht, kommt schon deswegen nicht in Frage, weil diese farblos sind. Die angewandten Wellenlängen 4350 und 5890 Å werden von diesen nicht absorbiert und können folglich nicht zersetzend wirken. Zur Kontrolle wurden Lösungen der reinen *d-l*-Triarylmethylhalogenide im beschriebenen Polarisations- und Reaktionsgefäß mit den Wellenlängen 4350 und 5890 Å bestrahlt,

<sup>1)</sup> SCHLENK, W. und HERZENSTEIN, A., Ber. dtsh. chem. Ges. 43 (1910) 3544.

ohne dass dabei die geringste optische Aktivität aufkam. Da jedoch bei der Reaktion zwischen Radikal und Halogen auch kernhalogenierte Produkte in geringer Menge entstehen<sup>1)</sup>, welche sekundär einer Zersetzung durch das Licht unterliegen könnten, wurde eine im Dunkeln aus Radikal und Halogen bereitete Halogenidlösung mit zirkular polarisiertem Licht bestrahlt, ohne dass jedoch hierbei optische Aktivität beobachtet wurde. Auch das freie Radikal selbst, vor allem das vollkommen dissoziierte, erleidet in diesem Spektralbereich keine photochemische Zersetzung, was durch den Versuch in gleicher Weise wie beim Halogenid geprüft wurde.

Dass die beobachteten Effekte wirklich auf die Entstehung einer kleinen Menge einer molekular aktiven Verbindung zurückzuführen ist, wurde durch einen Kontrollversuch mit dem symmetrischen Triphenylmethylradikal bekräftigt, welches unter genau denselben Bedingungen mit Chlor und zirkular polarisiertem Licht behandelt, keine optische Aktivität zeigte. Ob nun die beobachteten Drehungen dem bei der Reaktion sich bildenden aktivem Chlorid oder dem übrigbleibenden, optisch aktiven Radikal zukommt, bleibt zunächst unentschieden. Wahrscheinlich ist jedoch, dass letzteres sich unmessbar rasch racemisiert, so dass die Drehung dem aktiven Halogenid zukommt. Dadurch ist sogar die Möglichkeit der Bildung nur der einen Form des Halogenides gegeben. Wie es dem aber auch sei, es könnte auf die beschriebene Art aus einem plankonfigurierten Radikal keine optische Aktivität entstehen, denn die Wahrscheinlichkeit für die Anlagerung des Halogens an die eine oder andere Seite der durch ein planes Radikal bestimmten Ebene und somit die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung der *d*- und *l*-Form wären gleich gross. Wir müssen aus diesen Versuchen folgern, dass die von uns untersuchten asymmetrischen Radikale die Form einer mehr oder minder flachen Pyramide haben.

In dieser Hinsicht möchten wir auf die Arbeiten von E. HÜCKEL<sup>2)</sup> hinweisen, welcher das Problem der Dissoziation der Hexaaryläthane in freie Radikale von theoretischem Standpunkte behandelt. Nach E. HÜCKEL kommt die Dissoziation der Äthane in freie Radikale dadurch zustande, dass die Substituenten durch ihre Wechselwirkung von der tetraedrischen in die flache Anordnung übergehen und die dabei freiwerdende Resonanzenergie einen Teil der zur Sprengung der

<sup>1)</sup> SCHMIDLIN, J., Das Triphenylmethyl. S. 86.

<sup>2)</sup> HÜCKEL, E., Z. Physik

Äthanbindungen nötigen Arbeit liefert. Die drei Valenzen des Radikals lägen demnach in einer Ebene.

Dieser Gegensatz zwischen den hier mitgeteilten Experimenten und den theoretischen Überlegungen E. HÜCKELS ist vielleicht nur ein scheinbarer. Nimmt man an, dass das Kohlenstoffatom des Radikals Schwingungen gegen die Basis der Pyramide ausführt, so wäre die Konfiguration desselben im zeitlichen Mittel eine ebene. Die Überlegungen HÜCKELS würden das Verhalten des freien Radikales im zeitlichen Mittel betreffen und beschreiben. Durch das beschriebene photochemische Reaktionsverfahren hätten wir hingegen das Radikal in einer seiner extremen Lage, d. h. in seiner räumlich pyramidalen Form gefasst und durch die Halogenaddition festgelegt. Die Möglichkeit, dass das Radikal im normalen Zustand plankonfiguriert ist und erst durch die Lichtabsorption in die räumliche Form übergeht, erscheint uns unwahrscheinlich.

Wir haben Versuche im Gange um diese Resultate auf anderem, unabhängigem Wege zu prüfen.

#### Zusammenfassung.

1. Es wird eine Anordnung beschrieben, welche gestattet, die Reaktion zwischen einem freien, asymmetrischen Radikal und Halogen unter gleichzeitiger Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht polarimetrisch zu verfolgen.

2. Hierbei wird das Auftreten von Drehungen bis zu einem Betrage von  $0'08^\circ$  bzw.  $0'15^\circ$  festgestellt.

3. Die Ergebnisse werden diskutiert und dahin gedeutet, dass die beobachtete Drehung auf einer total asymmetrischen Synthese beruht, und dass somit die drei Valenzen des freien Radikales nicht in einer Ebene liegen.

Athen (Griechenland), Physikal.-chem. Laboratorium der Universität.