

Dipolmomentmessungen an freien Radikalen.

Von

G. Karagunis und Th. Jannakopoulos.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 1. 8. 40.)

1. Es wird eine Anordnung zur Messung der Dipolmomente von freien Radikalen in Lösung nach der Methode der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation beschrieben.

2. Die freien Radikale haben kein Dipolmoment, was im Sinne der Mesomerie diskutiert wird.

3. Es werden aus Analogiegründen einige Schlußfolgerungen für die Stereochemie des dreiwertigen Stickstoffes gezogen.

Vor einigen Jahren hatten wir gezeigt¹⁾, daß bei der Einwirkung von Halogen auf das asymmetrische freie Radikal Phenyl-biphenyl- α -naphthylmethyl unter gleichzeitigem Bestrahlen mit zirkular polarisiertem Licht einer Wellenlänge, die vom Radikal absorbiert wird, optische Aktivität auftritt. Der Befund wurde durch die Annahme gedeutet, daß dieses asymmetrische Arylradikal die Form einer mehr oder minder flachen Pyramide hat und folglich aus einer Mischung zweier Antipoden bestehen muß, welche mit dem Halogen unter dem Einfluß des zirkular polarisierten Lichtes ungleich rasch reagieren²⁾.

T. DAVIS und R. HEGGIE³⁾ haben gezeigt, daß auch bei der Einwirkung von Halogen auf Trinitrostilben, welches mit zirkular polarisiertem Licht bestrahlt wird, optische Aktivität auftritt. Diese Reaktion ist der oben erwähnten sehr ähnlich, wenn man bedenkt, daß die Anregung des Trinitrostilbens durch Lichtabsorption sehr wahrscheinlich in einer „Aufspaltung der Doppelbindung“, ähnlich der Lichtanregung der Fumar- und Maleinsäure⁴⁾, besteht. Durch die Sprengung der Doppelbindung ist die ebene Anordnung aufgehoben und das gebildete „Biradikal“ kann in enantiomorphen Formen auf-

¹⁾ G. KARAGUNIS und G. DRIKOS, Z. physik. Chem. (B) 26 (1934) 428. ²⁾ Vgl. W. KUHN und E. KNOPF, Z. physik. Chem. (B) 7 (1930) 292. ³⁾ T. DAVIS und R. HEGGIE, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 377. ⁴⁾ A. R. OLSON, Trans. Faraday Soc. 27 (1931) 69. R. MULLIKEN, Physic. Rev. 41 (1932) 75.

treten, welche dann unter der Einwirkung des zirkular polarisierten Lichtes ungleich rasch mit dem Halogen reagieren.

Andererseits verlangt die von E. HÜCKEL¹⁾ auf breiter quantenmechanischer Basis aufgestellte Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen, daß die freien Radikale eben gebaut sein sollen. Die Spaltung des Hexaphenyläthans in Triphenylmethyl wird demnach durch den energieliefernden Vorgang der Aufrichtung der Valenzen am *C*-Atom des Methyls verursacht, wobei das gebildete, einsame Elektron nicht mehr am *C*-Atom lokalisiert ist, sondern durch den elektromeren Effekt²⁾ mit den Elektronen der Phenylkerne in Wechselwirkung tritt und seine Ladungswolke gleichmäßig über das ganze Radikalmolekül ausbreitet.

Die Deutung der beobachteten optischen Aktivität bei den oben erwähnten Reaktionen steht jedoch, worauf schon damals hingewiesen wurde, nicht in Widerspruch zu der Forderung der HÜCKELschen Theorie, falls das *C*-Atom durch die von den Phenylkernen gebildete Ebene, ähnlich dem *N*-Atom im Ammoniakmolekül⁴⁾, hindurchschwingt³⁾. Es wäre aber auch an die Möglichkeit zu denken, daß die pyramidale Form eine mögliche, extreme Reaktionsformel darstellt, die erst durch die Einwirkung des Lichtes geschaffen wird. Die Atome eines im Grundzustand eben gebauten Radikalmoleküls könnten durch die Lichtanregung aus der Ebene herausgedrängt werden. Ein Beispiel einer konfigurativen Wirkung des Lichtes hätte man in dem von BORGHJUS⁵⁾ beobachteten Kristallisationsvorgang von $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, das bei Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht in optisch aktiven Kristallen ausfällt.

Um weitere Aufschlüsse über das gestellte Problem zu erhalten und speziell etwas über den Sitz des einsamen Radikalelektrons zu erfahren, haben wir Dipolmessungen an symmetrischen Radikalen wie Hexaphenyläthan \rightleftharpoons Triphenylmethyl und Tribiphenylmethyl ausgeführt. Das Hexaphenyläthan ist bei den angewandten Temperaturen und Verdünnungen bis zu 10% dissoziiert. Das Tribiphenylmethyl tritt nur monomer auf.

1) E. HÜCKEL, Z. Physik 88 (1933) 632. Z. Elektrochem. 43 (1937) 752.

2) B. EISTERT, Tautomerie und Mesomerie, Auflg. 1938, S. 146. 3) Eine bereits eingeleitete Untersuchung der RAMAN-Spektren der freien Radikale soll das etwaige Vorhandensein einer solchen Schwingung nachweisen, 4) E. F. BARKER, Physic. Rev. 83 (1929) 684. 5) BORGHJUS, Natuurwetenschappelijk Tijdschrift 19 (1937) 115.

Falls das einsame Elektron am C-Atom etwa an der Ecke eines Tetraeders lokalisiert wäre, müßte man ein ziemlich hohes Dipolmoment erwarten. Dagegen wird das Dipolmoment des freien Radikals null sein, falls die Ladungswolke des einsamen Elektrons sich gleichmäßig über das ganze Molekül verteilt, was nach E. HÜCKEL¹⁾ zwangsläufig mit dem Übergang der aromatischen Substituenten in die ebene Anordnung verknüpft ist.

Apparatur und Arbeitsweise²⁾.

Da die freien Radikale besonders luftempfindliche Stoffe sind, mußte ihre Herstellung sowie die Messung der Dielektrizitätskonstanten und Dichten ihrer Lösungen unter Luftabschluß vorgenommen werden. Die hierzu benutzte Apparatur ist aus Abb. 1 ersichtlich. Sie erlaubt das Arbeiten unter Luftabschluß in solcher

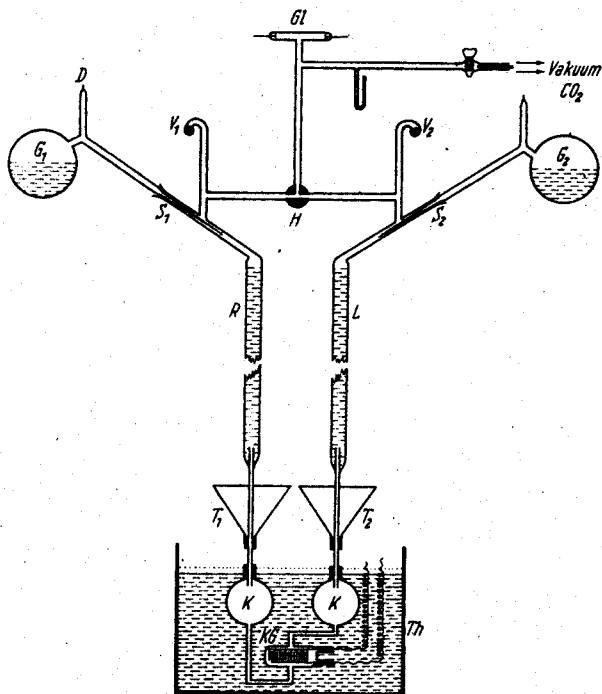


Abb. 1.

¹⁾ E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. 48 (1937) 832. ²⁾ Vgl. KARAGUNIS, DRIKOS und JANNAKOPOULOS, Praktika 12 (1937) 328. Die dort beschriebene Anordnung ist wesentlich abgeändert.

Weise, daß die Radikallösung nirgends mit Hahnfett in Berührung kommt.

Das Gefäß KG enthält den Meßkondensator, welcher aus je zwei Reihen von Kupferplättchen besteht, die in einem Abstand von weniger als 0.5 mm einander gegenüberstehen. Die Kupferplättchen sind erst versilbert und dann vergoldet worden. Zwei an den Enden hartgelötete Platindrähte sind durch das Gefäß hindurchgeschmolzen und dienen als Zuleitung. Das Kondensatorgefäß hat ein Volumen von 35 cm³ bei einer Leerkapazität von 177.2 cm. Dieser Wert sowie seine Änderung mit der Temperatur wurde durch Anwendung von reinstem Benzol als Eichsubstanz unter Zugrundelegung einer temperaturunabhängigen Molekularpolarisation von 26.58 bestimmt¹⁾. Für die erforderlichen Dichten wurden die Werte von ESTERMANN²⁾ eingesetzt.

Die Radikallösung befindet sich im Gefäß G_1 , welches um den Schliff S_1 drehbar ist. Der Schliffkonus ist zu einer Spitze verlängert, die schwach vorgeritzt wird und im geeigneten Moment durch Fallenlassen der Schlagkugel V mit Hilfe eines starken Magneten gebrochen wird. Ähnlich ist das Gefäß G_2 angebracht, welches das zum Verdünnen nötige Lösungsmittel (Benzol) enthält. Die an den Schliffen angeschmolzenen Büretten R und L tragen am unteren Ende zwei feine Kapillaren, die mit DE KOTENSKY-Kitt luftdicht angekittet sind. Diese Kapillaren ragen bis zum Beginn der unteren Striche in die Büretten hinein. Sie sind außen von zwei Trichtern T_1 und T_2 umgeben, welche mit Kältemischung ausgefüllt werden können. Dieses System dient als „fettfreier Hahn“ bei der Entnahme eines bestimmten Volumens der Radikallösung bzw. des reinen Lösungsmittels aus den Büretten³⁾. Der Hahn H ist ein Dreiweghahn und dient zum Ausgleich von Druckunterschieden zwischen den beiden Schenkeln des Kondensatorgefäßes nach jeweiligem Verdünnen. Das Kondensatorgefäß taucht samt den daran angeschmolzenen Kugeln K , K in einen Thermostaten Th ein, dessen Temperatur von 8° bis 40° variiert werden kann. Die Temperaturen, bei welchen die Dielektrizitätskonstanten gemessen wurden, waren 8.0°, 15.0°, 22°, 35°. Eine tiefere Temperatur konnte nicht angewandt werden wegen des Gefrierpunktes des Benzols, eine höhere als 35° wiederum nicht,

¹⁾ A. PARTS, Z. physik. Chem. (B) 4 (1929) 227. ²⁾ ESTERMANN, Z. physik. Chem. (B) 1 (1928) 140. ³⁾ Vgl. das Absperren von Apparaturteilen durch Zufrieren von Gasen in engen Kapillaren in den Arbeiten von BODENSTEIN.

weil wir eine etwaige thermische Veränderung des Radikals vermeiden mußten. Wir haben große Sorgfalt auf die Bestimmung der DK und Dichtewerte angewandt, um dadurch die vom engen Temperaturbereich herrührende Unsicherheit in der Auswertung der Dipolmomente möglichst zu kompensieren. Der Meßkondensator war an eine Apparatur zur Messung der DK nach der Schwebungsmethode angeschlossen. Eine genauere Beschreibung derselben erübrigt sich, da sie mehrmals in der Literatur beschrieben ist¹⁾. Als Vergleichskondensator diente ein Normalkondensator von Spindler und Hoyer.

Es erwies sich vorteilhafter, im Vakuum zu arbeiten, als in irgendeiner indifferenten Gasatmosphäre. So umgeht man die Schwierigkeiten der Befreiung der Gase von Sauerstoffspuren und ein etwaiges Verbleiben von Gasbläschen zwischen den engen Plattenbelegungen des Meßkondensators. Für die Schiffe und Hähne wurde ein sehr hartes RAMSAY-Fett benutzt, das in den Benzoldämpfen nicht zerfloß.

Die Arbeitsweise zur Messung der DK bei verschiedenen Temperaturen und Verdünnungen war folgende: Nachdem die Apparatur evakuiert und mit CO_2 mehrmals ausgespült wurde, wurde in die Trichtertasche T_1 Kältemischung eingefüllt, die Spitze des Gefäßes G_1 durch Betätigung der Schlagkugel gebrochen und durch Drehen desselben um den Schliff die Radikallösung in die Meßbürette R eingelassen. Sobald die Lösung in das kalte Kapillarrohr hineinkommt, friert sie fest, wodurch ein Weiterfließen in das Kondensatorgefäß, während die Bürette sich füllt, verhindert wird. Nachdem der Stand der Lösung in der Bürette sich eingestellt hat und abgelesen worden ist, wird die Kältemischung von der Trichtertasche entfernt und durch warmes Wasser ersetzt; dadurch taut in der Kapillare die Lösung auf und läßt die darüberstehende Flüssigkeit in das Kondensatorgefäß hineinfließen. Der Endstand der Radikallösung in der Bürette ist durch den Strich, bis zu welchem das Kapillarrohr in die Bürette hineinragt, bestimmt. Auf diese Weise kommt in das Kondensatorgefäß ein bis auf 0.03 cm^3 genau bekanntes Volumen (etwa 35 cm^3) der Ausgangslösung des Radikals, was für die darauffolgenden Verdünnungen von Wichtigkeit ist. Über die Konzentration dieser Ausgangslösung siehe weiter unten.

¹⁾ K. L. WOLF und GROSS, Z. physik. Chem. (B) 14 (1931) 305.

Dann wird die Kapazität des Meßkondensators bei den oben genannten Temperaturen 8° , 15° , 22° und 35° bestimmt. Bei der Durchführung der Messungen werden beide Kapillaren verschlossen gehalten, wodurch der Raum des Meßkondensators abgesperrt wird und so Konzentrationsverschiebungen durch Kondensation oder Verdampfung vermieden werden.

Ist eine Meßreihe bei der Anfangskonzentration beendet, dann geht man zur nächstkleineren Konzentration über, indem man aus dem Gefäß G_2 reines Benzol in die Bürette L bringt und aus dieser in der oben geschilderten Weise ein bestimmtes Volumen in das Kondensatorgefäß fließen läßt. Zum Rühren erwärmt man schwach und kühlt abwechselnd die Glaskugeln K , K , wodurch Dampfdruckunterschiede entstehen und die Flüssigkeit durch das Steigen und Sichsenken in den Kugeln durchgerührt und homogen wird. Dann schreitet man zu der DK-Messung der auf diese Weise hergestellten verdünnteren Lösungen. Wir sind so verfahren für den Molenbruchbereich von 0'005 bis 0'020. Alle Operationen fanden im verdunkelten Zimmer statt. Die DK-Werte erweisen sich bis zum Molenbruch 0'02 als linear abhängig von der Konzentration. Die Werte wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Erteilung eines Gewichtes, das der Konzentration proportional ist, ausgeglichen.

Die Dichtemessungen.

Die experimentelle Ermittlung der Dichten von Radikallösungen verschiedener Konzentration bei verschiedenen Temperaturen bereitete uns zunächst Schwierigkeiten. Nach einigen Versuchen¹⁾ fanden wir, daß die unten beschriebene Schwebemethode schnell arbeitet und recht genaue Resultate liefert.

Wir haben kleine, hohle, birnenförmige Glasschwimmer (Maximaldurchmesser 4 bis 5 mm) geblasen, welche mit verschieden gefärbten Flüssigkeiten halb gefüllt und zugeschmolzen wurden. Volumen und Gewicht der Glasschwimmer war derartig, daß ihr spez. Gewicht sich gleichmäßig verteilte in dem Dichtegebiet zwischen der leichtesten (kleine Konzentration, hohe Temperatur) und der schwersten (große Konzentration, tiefe Temperatur) Lösung, d. i. zwischen den Dichten 0'9200 und 0'8500. Um dieses zu erreichen, war es nötig, etwa 50 solcher Glasschwimmer herzustellen, aus welchen dann 13 aus-

¹⁾ Vgl. die bereits zitierte Mitteilung Praktika 12 (1937) 328.

gesucht wurden, welche die geeigneten Dichtewerte besaßen. Die genauen spez. Gewichte der Glasschwimmer wurden mit Hilfe von reinstem Benzol als Eichflüssigkeit in folgender Weise gefunden, die im Prinzip auch die Methode der Dichtebestimmung der Radikallösungen ist. Steigert man die Temperatur der Eichflüssigkeit, in welcher sich die Glasschwimmer befinden, langsam von 8° bis auf 40° , so ändert sich die Dichte der Flüssigkeit, und die Glasschwimmer kommen sukzessive in der Reihenfolge ihrer spez. Gewichte erst zum Schweben, um dann zu Boden zu sinken. Es werden hierbei die Temperaturen genau ermittelt, bei welchem die einzelnen Glasschwimmer schweben, d. h. bei welchen ihr spez. Gewicht gleich der Dichte der Eichflüssigkeit wird. Für die Dichten des Benzols bei den verschiedenen Temperaturen wurden die Werte von ESTERMANN¹⁾ angenommen. Das Temperaturintervall, zwischen dem ein Glasschwimmer vom Schwimmen über den Schwebezustand zum Sinken kommt, ist weniger als 0.1° , so daß die Ermittlung seines Dichtewertes durch Mittelnahme aus mehreren Versuchen, bei welchen der Schwebezustand einmal durch Erwärmen der Flüssigkeit, das andere Mal durch Abkühlen erreicht wird, mit einer Genauigkeit von weniger als 5 Einheiten in der 5. Dezimale möglich ist.

Tabelle 1 zeigt die spez. Gewichte der benutzten Glasschwimmer.

Tabelle 1.

Nummer des Glasschwimmers	Dichte	Nummer des Glasschwimmers	Dichte
1	0.9175 ²⁾	7	0.88814
2	0.90233	8	0.88636
3	0.89873	9	0.88385
4	0.89361	10	0.88082
5	0.89125	11	0.87232
6	0.89088	12	0.86635
		13	0.85731

Die Bestimmung der Dichten der Radikallösungen geschah in einer in Abb. 2 skizzierten Anordnung. Sie besteht aus zwei Kolben G_1 und G_2 ³⁾, welche die Radikallösung bzw. das reine Lösungsmittel enthalten. Sie sind durch Schiffe mit zwei Büretten R und L verbunden, die am unteren Ende zwei Kapillarröhren tragen, ähnlich

¹⁾ ESTERMANN, loc. cit. ²⁾ Ermittelt mit Wasser-Alkoholmischung als Eichflüssigkeit. ³⁾ Der obere Teil der Apparatur ist aus Platzersparnisgründen nicht gezeichnet. Er ist identisch mit dem in Abb. 1 skizzierten der DK-Messungen.

wie in der oben bei der Messung der DK beschriebenen Anordnung. Die Kapillarröhren sind an das Dichtebestimmungsgefäß *D* angeschmolzen, in welches ein in Zehntelgrad geteiltes Thermometer luftdicht eintaucht. In diesem Dichtebestimmungsgefäß befinden sich außer den 13 Glasschwimmern zwei weitere Glasschwimmer, welche mit Eisenspänen halb gefüllt sind. Sie werden bei den Dichtemessungen regelmäßig mit einem Stabmagneten von außen bewegt, so daß gute Durchmischung zur Vermeidung von lokalen Temperatur- und Dichteunterschieden erzielt wird.

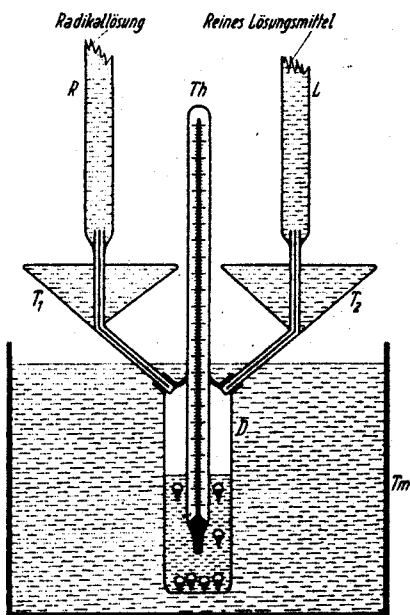


Abb. 2.

Das Füllen des Gefäßes mit einem genauen Volumen der Anfangsradikallösung und ihr nachträgliches, sukzessives Verdünnen geschieht in der bei der DK-Apparatur geschilderten Weise.

Zur Ausführung der Dichtemessung wird der Thermostat auf die Temperatur von 8° gebracht, abgewartet, bis auch das Innenthermometer 8° zeigt, und dann durch Zugabe von warmem Wasser in den Thermostaten langsam die Temperatur gesteigert. Unter ständigem Rühren mit dem Stabmagneten werden am Innenthermometer die Temperaturen beobachtet,

bei welchen die einzelnen Glasschwimmer gerade schweben.

Wenn man die Temperatur von etwa 35° erreicht hat, sind ungefähr 4 bis 8 (je nach der Verdünnung) Glasschwimmer nacheinander zum Schweben gekommen, so daß man genügend Punkte für die Dichte-Temperaturkurve der betreffenden Radikallösung hat.

Hat man die Dichte-Temperaturkurve der Anfangsradikallösung ermittelt, dann geht man zur nächst niederen Konzentration durch Verdünnen, wie oben beschrieben, über und bestimmt auch deren Dichte bei allen Temperaturen. Abb. 3 stellt als Beispiel die Dichte-Temperaturkurven benzolischer Hexaphenyläthanlösungen bei verschiedenen Molenbrüchen dar.

Die Meßergebnisse zeigen, daß die Dichte-Temperaturkurven sowohl der Hexaphenyläthan \rightleftharpoons Triphenylmethyl- wie auch die der Triphenylmethylösungen für Molenbrüche bis 0'02 einen linearen Verlauf zeigen, und zwar parallel der Dichte-Temperaturkurve des reinen Benzols. Die Abweichungen der Beobachtungspunkte von der mittlern Parallelen betragen im Höchsthalle 0'00015. Ebenfalls linear ist die Abhängigkeit der Dichten der Lösungen von deren Molenbruch.

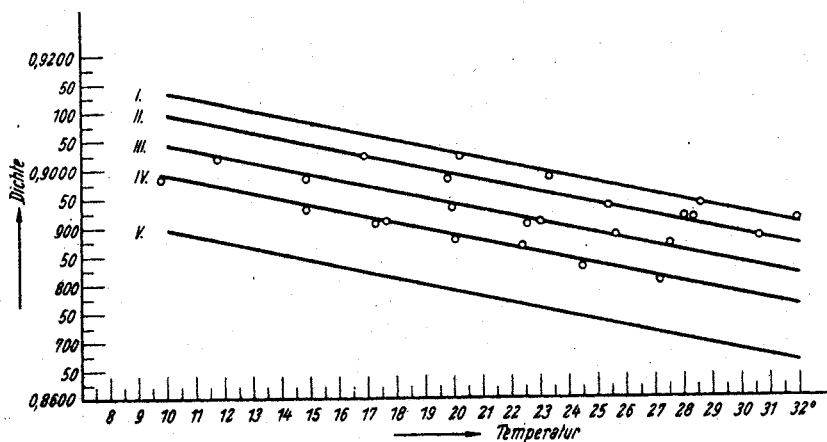
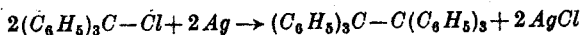


Abb. 3. Dichte-Temperaturkurven benzolischer Hexaphenyläthanlösungen verschiedener Molenbrüche. V. reines Benzol.

Die Präparate.

Das Triphenylchlormethan, das zur Herstellung des Triphenylmethyls benötigt wird, wurde nach der üblichen Methode aus CCl_4 und Benzol nach FRIEDEL-CRAFTS hergestellt, im Hochvakuum destilliert und das Destillat mehrmals durch Auflösen in wenig heißem Benzol und Fällen mit wenig trockenem Äther gereinigt¹⁾. Das schneeweiße Präparat schmolz bei 112°.

Zur Herstellung der Hexaphenyläthanlösung, die in Triphenylmethyl dissoziiert ist, wurden Proben von analytisch genau gewogenem Triphenylchlormethan in genau bekanntem Volumen von reinstem Benzol aufgelöst und unter Luftabschluß mit molekularem Silber 24 Stunden geschüttelt. Dann wurde die Lösung in den Kolben G_1 hineinfltriert, der an der Stelle D zugeschmolzen wird. Die so hergestellten Radikallösungen zeigen keine Halogenreaktion nach BEILSTEIN. Dieses bedeutet, daß die Lösung, wie besondere Versuche zeigten, nur noch 0'01% unverändertes Triphenylchlormethan enthalten kann, welches keinen Einfluß auf die DK hat. Da bei der erwähnten Operation keine Verdampfung vom Lösungsmittel stattfindet und die Reaktion



¹⁾ Siehe GATTERMANN-WIELAND, Organische Präparate. S. 334.

praktisch vollständig verläuft, setzten wir die Konzentration der hergestellten Hexaphenyläthanlösung gleich der Konzentration der Ausgangslösung von Triphenylchlormethan. Die Berechtigung dazu wurde durch einen besonderen Versuch bekräftigt, bei welchem wir die hergestellte Lösung mit Sauerstoff reagieren ließen, das gebildete Peroxyd abfiltrierten und abwogen. Die Menge des Peroxyds stimmte mit der aus der Chlorideinwaage überein, wenn man noch berücksichtigt, daß nur 95% des Radikals mit O_2 unter Peroxydbildung reagieren¹⁾. Da sämtliche Operationen im verdunkelten Raum ausgeführt wurden²⁾ und die Lösungen gleich nach ihrer Herstellung gemessen wurden, waren keine Nebenreaktionen zu befürchten.

In der Tabelle 2 sind die gemessenen Konstanten angegeben. Es bedeuten c_1 den Molenbruch des Hexaphenyläthans, e_{12} die DK, d_{12} die Dichte und P_{12} die Polarisation der Lösung und P_1 die Gesamtmolekularpolarisation des Gelösten.

Tabelle 2. Hexaphenyläthan \rightleftharpoons Triphenylmethyl.

c_1	e_{12}	d_{12}	P_{12}	P_1
8°				
0·0080	2·3308	0·90309	27·647	160·0
0·0100	2·3362	0·90593	27·919	160·5
0·0130	2·3445	0·91017	28·325	160·9
0·0180	2·3580	0·91724	28·995	160·7
0·0200	2·3635	0·92007	29·263	160·7
				$P_1 = 160·7$
15°				
0·0080	2·3155	0·89559	27·660	161·7
0·0100	2·3212	0·89842	27·933	161·9
0·0130	2·3295	0·90266	28·340	162·0
0·0180	2·3435	0·90973	29·018	162·0
0·0200	2·3490	0·91256	29·290	162·0
				$P_1 = 162·0$
22°				
0·0080	2·3000	0·88814	27·663	162·0
0·0100	2·3055	0·89097	27·933	161·9
0·0130	2·3140	0·89521	28·344	162·3
0·0180	2·3280	0·90228	29·024	162·3
0·0200	2·3335	0·90511	29·293	162·3
				$P_1 = 162·1$
35°				
0·000	2·2498	0·8630		
0·0080	2·2710	0·87432	27·659	161·5
0·0100	2·2765	0·87715	27·932	161·8
0·0200	2·3045	0·89129	29·297	162·4
				$P_1 = 162·0$

1) M. GOMBERG und SCHÖPFLE, J. Amer. chem. Soc. **39** (1917) 1664.

2) Hexaphenyläthanlösungen reagieren im Licht unter Bildung von Diphenylen-diphenyläthan und Triphenylmethan.

Tribiphenylmethyl.

Es wurde aus Tribiphenylmethylchlorid durch 24stündiges Schütteln mit molekularem Silber in Benzollösung unter Luftausschluß erhalten. Das dazu benötigte Tribiphenylchloromethan wurde aus *p-p'*-Diphenylbenzophenon hergestellt, welches mit PCl_5 in Ketochlorid verwandelt wird und dann mit Biphenyl nach FRIEDEL-CRAFTS gekoppelt wird¹⁾. Seine Reinigung erfolgte durch mehrmaliges Auflösen in Benzol und Fällen mit Äther. Schmelzpunkt 194°.

Die Tribiphenylmethylösungen wurden in derselben Weise wie beim Hexaphenyläthan hergestellt und gemessen. Tabelle 3 enthält die Meßresultate.

Tabelle 3. Tribiphenylmethyl.

c_1	e_{12}	d_{12}	P_{12}	P_1
8°				
0·0050	2·3253	0·89795	27·287	167·9
0·0080	2·3348	0·90164	27·713	168·1
0·0100	2·3410	0·90411	27·993	167·9
0·0150	2·3565	0·91027	28·700	167·9
0·0200	2·3720	0·91644	29·400	167·6
				${}_0P_1 = 167·9$
15°				
0·0050	2·3092	0·89043	27·283	167·3
0·0080	2·3187	0·89413	27·710	167·8
0·0100	2·3250	0·89660	27·995	168·1
0·0150	2·3408	0·90276	28·705	168·2
0·0200	2·3565	0·90893	29·413	168·2
				${}_0P_1 = 167·9$
22°				
0·0050	2·2935	0·88298	27·284	167·3
0·0080	2·3024	0·88668	27·704	167·1
0·0100	2·3082	0·88915	27·980	166·5
0·0150	2·3234	0·89531	28·683	166·8
0·0200	2·3385	0·90148	29·384	166·8
				${}_0P_1 = 166·8$
32°				
0·0050	2·2718	0·87236	27·290	168·7
0·0080	2·2805	0·87607	27·708	167·6
0·0100	2·2866	0·87853	27·992	167·8
0·0150	2·3018	0·88469	28·697	167·7
0·0200	2·3168	0·89086	29·399	167·5
				${}_0P_1 = 167·7$

Meßergebnisse und Diskussion.

Die Daten der Tabellen 2 und 3 zeigen, daß die Molekularpolarisationen sowohl des Hexaphenyläthans wie auch des Tribiphenylmethyls keine Abhängigkeit von der Konzentration und von der

¹⁾ TH. TSATSAS, Diss. München 1930.

Temperatur aufweisen. Daraus muß man auf das Fehlen einer Orientierungspolarisation und damit eines Dipolmomentes schließen. Wegen des angewandten, engen Temperaturintervalles von etwa 30° würde jedoch ein Dipolmoment, das kleiner als $0.7 \cdot 10^{-18}$ ist, innerhalb der Meßfehler fallen. Auf Grund der gemachten Messungen können wir zunächst sagen, daß die freien Triarylradikale kein Dipolmoment haben, das größer als $0.7 \cdot 10^{-18}$ ist. Zählt man jedoch zu der aus den Atomrefraktionswerten für unendliche Wellenlänge¹⁾ additiv berechneten Elektronenpolarisation des Tribiphenylmethyls von 144.5 cm^3 15% Atompolarisation hinzu²⁾, ein Wert, der gewiß nicht zu hoch veranschlagt ist, so erhält man als Summe der Elektronen- und Atompolarisation den Wert von 166.1 cm^3 , der nur wenig kleiner ist als die gemessene Gesamtpolarisation von 168.7 cm^3 . Bei der additiven Berechnung der Elektronenpolarisation wurde nicht berücksichtigt, daß das eine Kohlenstoffatom des Tribiphenylmethyls in einem besonderen, dreibindigen Zustand sich befindet und ihm sehr wahrscheinlich ein anderes, etwas höheres Refraktionsäquivalent zukommen wird. Es verhält sich so mit dem zweibindigen Kohlenstoffatom in den CO-Derivaten, das ein Refraktionsäquivalent hat, welches um 3.5 cm^3 höher ist³⁾ als das Refraktionsäquivalent des gewöhnlichen vierbindigen Kohlenstoffatoms⁴⁾. Es bleibt somit für eine Orientierungspolarisation kein Raum übrig.

Wir müssen daraus den Schluß ziehen, daß die untersuchten freien Radikale nicht polar gebaut sind. Das ungepaarte Elektron hat keinen festen Platz im Molekül, sondern ist, im Einklang mit der HÜCKELschen Theorie, durch den elektromeren Effekt statistisch gleichmäßig über das ganze Molekül verteilt. Zu demselben Schluß sind ferner SCHWAB und AGALLIDIS⁵⁾ durch Messungen der durch Radikale katalytisch beschleunigten Parawasserstoffumwandlung geführt worden.

Auf die Tatsache, daß durch den elektromeren Effekt der einsamen Elektronenpaare die Valenzwinkel am zentralen Atom aufgerichtet werden, ist bereits von BIRTLES und HAMPSON⁶⁾ hingewiesen

1) Es sind die in „Dielektrische Polarisation“ von FUCHS und WOLF, S. 258 angegebenen Werte eingesetzt worden. 2) K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) 2 (1928) 39. 3) SCHEIBLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 59 (1926) 1031. 4) Wir haben Versuche im Gange, um die Refraktionswerte der freien Radikale experimentell zu bestimmen. 5) G. M. SCHWAB und E. AGALLIDIS, Z. physik. Chem. (B) 41 (1938) 59. 6) BIRTLES und HAMPSON, J. chem. Soc. London 1937, 10.

worden, die aus Dipolmessungen folgern, daß die Mesomerie mit einer Streckung des Moleküls verknüpft ist. A. LÜTTRINGHAUS¹⁾ findet aus der Anzahl der CH_2 -Gruppen, welche zur Schließung eines zyklischen Äthers erforderlich sind, daß der Valenzwinkel am Sauerstoff beim *p,p*-Dioxydiphenyläther größer ist als beim Diäthyläther, was EISTERT auf eine Streckung des Moleküls durch die elektromere Wirkung des einsamen Elektronenpaares des Sauerstoffes deutet.

Man kann die Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare mit aromatischen Substituenten, die eine Aufrichtung der Valenzwinkel zur Folge hat, auch an Hand der Dipoldaten von substituierten Aminen verfolgen. Tabelle 4 zeigt, daß die Dipolmomente der Amine durch die Einführung von Phenylresten ständig abnehmen.

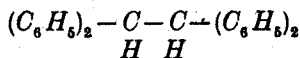
Tabelle 4.

NH_3	$1.46 \cdot 10^{-18}$
$C_6H_5NH_2$	$1.58 \cdot 10^{-18}$
$(C_6H_5)_2NH$	$1.30 \cdot 10^{-18}$
$(C_6H_5)_3N$	0.0

Während das Trimethylamin das Dipolmoment $0.7 \cdot 10^{-18}$ hat, ist das Triphenylamin völlig unpolar.

Man würde versucht sein, hier anzunehmen, daß das einsame Elektronenpaar des Stickstoffes sich über das Triphenylaminmolekül ähnlich ausbreitet wie das ungepaarte Elektron am Radikalmolekül. Damit ist auch eine Planrichtung des Triphenylaminmoleküls verknüpft und folglich ein Verschwinden des Dipolmomentes.

Man sieht auch aus der Tabelle, daß die Verminderung des Dipolmomentes und damit parallel die Steigerung des elektromeren Effektes beim Übergang vom Diphenyl- zum Triphenylamin eine sprunghafte ist. Dies muß man in Parallele setzen zu der sprunghaften Steigerung der Dissoziationsfähigkeit des beständigen

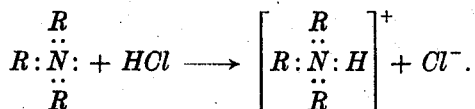


beim Übergang in das Hexaphenyläthan.

Man kann sich auch ein Bild machen für das Fehlen von basischen Eigenschaften beim Triphenylamin. Denn zur Bildung eines

¹⁾ A. LÜTTRINGHAUS, Liebigs Ann. Chem. 528 (1937) 230.

Ammoniumsalzes muß eine Anlagerung eines Protons an das einsame Elektronenpaar des Amins stattfinden.



Das ist zwar möglich bei aliphatischen tertiären Aminen, bei denen das einsame Elektronenpaar des Stickstoffes an der Ecke eines Tetraeders lokalisiert ist, aber nicht bei den aromatischen Aminen, bei welchen die genannten Elektronen über das ganze Molekül sich ausbreiten und somit eine kovalente Bindung nicht zustandekommen kann.

Aus dieser formellen Übertragung der Verhältnisse der Radikale auf die substituierten Amine ergibt sich eine für die Stereochemie des Stickstoffes wichtige Folgerung, daß nämlich die aliphatischen tertiären Amine pyramidal gebaut sind, während die aromatischen Amine zum ebenen Bau tendieren. Daher müßten die Versuche, einen optisch aktiven, dreibindigen Stickstoff herzustellen, an aliphatischen Aminen angestellt werden, wo ein elektromerer Effekt nicht möglich ist. Die meisten bisher zu Spaltungsversuchen benutzten tertiären Amine enthalten Phenylreste oder sonstige Doppelbindungen. Gerade die von MEISENHEIMER¹⁾ zur Spaltung gewählten Triphenylaminderivate müssen, von diesem Standpunkt aus gesehen, als sehr ungeeignet erscheinen.

Wieweit in dem von uns untersuchten Fall der freien Radikale die Streckung der Valenzen eine vollkommene ist, wird sich in empfindlicher Weise durch die Messung der Dipolmomente des monomeren *p*-Trinitrotriphenylmethyls oder ähnlicher *p*-substituierter Triarylmethyle zeigen, mit welcher wir beschäftigt sind. Denn auch ein schwaches Herausragen des *C*-Atoms aus der Molekülebene würde sich wegen der paraständigen, stark polaren Nitrogruppen im Dipolmoment bemerkbar machen.

¹⁾ MEISENHEIMER, Ber. dtsh. chem. Ges. 57 (1924) 1747.