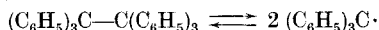


243. Absorptionsversuche zur Spaltung eines racemischen freien Radikales

von Georg Karagounis.

(24. VI. 49.)

Die Elektronentheorie der konjugierten ungesättigten Verbindungen hat in ihrer neuen Form, in der Theorie der Mesomerie bzw. Resonanz, eine Erklärung der Dissoziationstendenz der Hexaaryläthane in zwei Triarylmethyle und somit eine Erklärung für das Auftreten der freien Triarylradikale gegeben. Nach dieser Deutung kommt die Spaltung eines Hexaaryläthanes in zwei Triarylmethyle:



deswegen zustande, weil das einsame Elektron des freien Radikales mit den π -Elektronen der drei Phenylkerne in Resonanz tritt, wodurch ein Energieminimum des freien Triarylmethyls gegenüber dem Hexaaryläthan zustande kommt.

Nun verknüpft aber die Resonanztheorie diese Dissoziations-tendenz der Hexaaryläthane mit der stereochemischen Struktur des freien Radikales selbst. Diese Verknüpfung geschieht dadurch, dass eine maximale Resonanzwirkung unter den π -Elektronen nur dann zustande kommen kann, wenn diese Elektronen und die daran geknüpften Atome in einer Ebene liegen, indem gewissermassen die dritte Dimension wie eine Sperre für diese Elektronen wirkt.

Merkwürdigerweise hat man schon früh, fast gleichzeitig mit der Entdeckung der freien Triarylmethylradikale, die Frage nach ihrer stereochemischen Struktur aufgeworfen, ohne etwas von dem ursächlichen Zusammenhang zwischen Spaltungstendenz des Hexaaryläthanes und der Aufrichtung der Valenzen im Triphenylmethyl zu wissen.

Eine Prüfung dieser Forderung der Theorie, wonach das einsame Elektron des freien Radikales über die ganze Molekel verbreitet ist, während die drei Valenzen die ursprüngliche, tetraedrische Anordnung verlassen haben und in eine flache Anordnung übergegangen sind, wurde mit Hilfe von Dipolmomentmessungen¹⁾ von freien Radikalen versucht. Hätte das Elektron seine ursprüngliche Lage an der Stelle eines Liganden im Tetraeder beibehalten, so müsste das Radikal ein Dipolmoment besitzen. Die Messungen jedoch ergaben, dass die freien Radikale Triphenylmethyl und Tribiphenylmethyl kein Dipolmoment besitzen. Dies kann zunächst als eine Aussage zugunsten der Forderung der Resonanztheorie angesehen werden.

¹⁾ G. Karagounis und T. Jannakopoulos, Z. phys. Ch. (B) **47**, 343 (1940).

Versucht man aber mit Hilfe der *Pauling*'schen Atomabstände ein vollständig flaches trigonales Triphenylmethyl zu konstruieren, so stellt sich heraus, dass die o-ständigen Wasserstoffatome sich gegenseitig so stark stören, dass eine vollständige Flachlegung des Triphenylmethyls kaum möglich ist¹). In noch stärkerem Masse ist dies beim Tri-o-tolylmethyl der Fall²).

Während nun die klassische Strukturtheorie für die Dissoziation der Hexaaryläthane nur sterische Faktoren ins Feld ziehen konnte, ohne dass damit eine Erklärung geglückt wäre (das Tetraphenylmethan ist durchaus beständig), scheint andererseits, dass der Resonanzeffekt allein nicht ausreicht, um die Stabilität und vor allen Dingen auch die Reihenfolge der Dissoziation der verschiedenen Hexaaryläthane zu deuten. Faktoren wie Raumerfüllung und sterische Hinderung müssen auch eine entscheidende Rolle spielen.

Eine Möglichkeit, um über die stereochemische Struktur der freien Radikale etwas zu erfahren, wäre, den Versuch zu unternehmen, ein freies Radikal mit asymmetrischem Kohlenstoffatom in optisch aktive Komponenten zu spalten. Dieses Problem ist verschiedentlich von organisch-präparativer Seite angefasst worden³), ohne dass man jedoch zu einem definitiven Resultat gekommen wäre. Wenn es auch nicht gelang, ein optisch aktives Radikal herzustellen, was für seine tetraedrische Anordnung als bündiger Beweis angesehen werden kann, so ist auch der Gegenbeweis einer flachen Anordnung auf Grund der bisherigen Versuche nicht erbracht, weil sämtliche Spaltungs- bzw. Umsetzungsversuche am asymmetrischen Kohlenstoffatom selbst durchgeführt wurden, wobei Racemisierungen nicht ausgeschlossen sind.

Die bei der Umsetzung eines asymmetrischen Triarylmethyls mit Chlor unter gleichzeitiger Bestrahlung mit zirkularpolarisiertem Licht beobachtete optische Aktivität⁴) ist vielleicht nicht für den Zustand des freien Radikales massgebend, sondern für eine seiner extremen Formeln, welche durch die Lichtanregung entsteht.

Vorliegender experimenteller Versuch wurde unternommen, um mit einer milderen Methode, die der Adsorption, eine Spaltung eines racemischen Radikales zu versuchen. Wählt man als Adsorptionsmittel eine Substanz, welche entweder durch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom oder durch asymmetrische Krystallstruktur eine bevorzugte Adsorption für eine der Antipoden aufweist, so könnte damit eine Spaltung eines Racemats herbeigeführt werden. Das Vorkommen von asymmetrischer Adsorption wurde gleichzeitig von

¹) G. W. Wheland, The Theorie of Resonance **1944**, 194; B. Eistert, Chemismus und Konstitution **1948**, 125.

²) Theilacker und Ewald, Naturw. **1943**, 302.

³) Gilman, Organic Chemistry.

⁴) G. Karagounis und G. Drikos, Z. physik. Ch. (B) **26**, 428 (1934).

G. Karagounis und *G. Coumulos*¹⁾ einerseits und *Henderson* und *Rules*²⁾ andererseits beobachtet. *V. Prelog* und *P. Wieland*³⁾ haben nach der Methode der asymmetrischen Adsorption eine Spaltung der *Tröger*'schen Basen in optisch aktive Komponenten in sehr guter Ausbeute bewerkstelligt.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, das freie Radikal Phenyl-biphenyl- α -naphthylmethyl in der unten beschriebenen Apparatur mit D-Laktose, Rohrzucker, *l*-Quarz, *d*-Natriumchlorat sowie Al_2O_3 , dessen Oberfläche mit D-Alanin bzw. D-Lactose belegt war, als Adsorptionsmittel, zu spalten. Durch Kombinationen der zuletzt angeführten Art kann die Zahl der „asymmetrischen Adsorptionsmittel“ sehr vergrössert werden. Sämtliche Versuche (etwa zwanzig), die unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt wurden, liessen keine optische Aktivität erkennen, obwohl die Radikallösung bei der Adsorption und nachheriger Elution ständig im fliessenden Strom im Polarisationsapparat beobachtet wurde.

Für das Ausbleiben der Aktivität kommen folgende Erklärungsmöglichkeiten in Betracht, deren Diskussion zu einer Einengung der Fragestellung führen.

1. Grosse Racemisierungsgeschwindigkeit. Danach ist zwar das Radikal tetraedrisch gebaut und durch den Absorptionsversuch gespalten worden, eine Drehung kann aber wegen grosser Racemisierungsgeschwindigkeit nicht beobachtet werden.

Eine Modellbetrachtung zeigt jedoch, dass eine Autoracemisierung einer trigonalen Pyramide, an deren Spitze das Methylkohlenstoffatom und an deren Basis die Gruppen Phenyl-, Biphenyl, Naphthyl placiert sind, nur dadurch zustande kommen kann, dass das Radikalkohlenstoffatom gegen die Pyramidenbasis mit einer Amplitude von mindestens 3—4 Å schwingt. Bei einer solchen Schwingungsamplitude wäre ein Durchschlüpfen des Methylkohlenstoffatoms durch die Pyramidenbasis möglich. Eine Schwingungsamplitude von 3—4 Å wird man jedoch bei gewöhnlicher Temperatur nicht antreffen. Für H_2O erreicht nur die H-Schwingung Amplituden, die vergleichbar sind mit den Atomabständen⁴⁾.

Auch eine Erleichterung des Durchschlüpfens der C-Atome durch die Pyramidenbasis auf Grund eines wellenmechanischen Tunnel-effektes ist wenig wahrscheinlich. Dieser kommt bekanntlich beim NH_3 vor und führt zu einer Verdoppelung der Linien des Infrarotspektrums, welches einer Schwingung eines zweifach entarteten Zustandes entspricht. Doch ist beim NH_3 die Breite des Potentialberges

¹⁾ *G. Karagounis* und *G. Coumulos*, Praktika der Athener Akad. der Wiss. **13**, 414 (1938).

²⁾ *Henderson* und *Rule*, Soc. **1939**, 1568.

³⁾ *V. Prelog* und *P. Wieland*, Helv. **27**, 1127 (1944).

⁴⁾ *Herzberg*, Infrared and Ramanspectra **1945**, 172.

entsprechend der geringen Höhe der Pyramide (0,37 Å) klein¹⁾, dagegen beim untersuchten Radikal mit der Pyramidenhöhe von 3–4 Å müsste die Breite des Potentialberges entsprechend grösser sein und damit ein Übergang weniger wahrscheinlich.

Eine Autoracemisierungsgeschwindigkeit als Grund für das Ausbleiben der Aktivität eines etwaigen tetraedrisch gebauten Radikals erscheint somit unwahrscheinlich.

2. Das freie Radikal ist eben gebaut. Diese Struktur lässt keine Antipoden zu. Wie aber oben auseinandergesetzt wurde, tritt bei einer solchen Anordnung eine gegenseitige Hinderung der o-ständigen Wasserstoffatome ein, welche einer vollständigen Flachlegung der Molekel entgegen wirkt. Es ergeben sich zwei Möglichkeiten, um eine Kollision der o-ständigen Wasserstoffatome zu vermeiden.

a) Die Abstände zwischen Phenylkernen und dem Methylkohlenstoffatom des freien Radikales sind vergrössert. Eine Modellbetrachtung zeigt, dass eine Dehnung der Molekel am Zentralkohlenstoffatom um 0,15 Å notwendig wäre, um ein Zusammentreffen der o-Wasserstoffatome zu umgehen. Eine Vergrösserung der Atomabstände durch Volumenwirkung von Substituenten ist beim Hexamethyläthan beobachtet worden²⁾. Der C—C'-Abstand ist gegenüber dem Äthan um 0,05 Å vergrössert. Der Betrag von 0,15 Å erscheint zunächst sehr hoch, da man gewohnt ist, Atomabstände bis in der dritten Dezimale genau anzugeben. Man darf jedoch nicht vergessen, dass die Angaben der Atomabstände sich auf die mittlere Lage der Atommittelpunkte bezieht und nichts zu tun haben mit der Definiertheit dieses Atomabstandes, welche für die Betrachtung sterischer Hinderungen massgebend ist. Die Schwingungsamplitude der Atome um ihre Gleichgewichtslage betragen schon bei sehr tiefen Temperaturen 0,1 Å. Jedenfalls könnte eine Überwindung der sterischen Hinderungen, die Vergrösserung dieses Atomabstandes wenigstens für den Fall des Triphenylmethyls leicht stattfinden.

Diese Möglichkeit kann durch röntgenographische Untersuchung experimentell geprüft werden. Es würde damit auch entschieden werden, ob der Energieaufwand zur Dehnung der Molekel durch den Energiegewinn infolge der erhöhten Resonanz gedeckt wird.

b) Die p-Achsen der Phenylkerne liegen zwar in einer Ebene, doch ragen die o-ständigen Wasserstoffatome durch schwache Drehung der Phenylkerne um diese Achsen aus der Ebene heraus. Es entsteht ein propellerartiges Modell, bei welchem die Phenylkerne die Rolle der Windmühlflügel übernehmen. Diese Struktur wäre mit den Dipolmomentmessungen vereinbar.

¹⁾ M. F. Manning, J. chem. Phys. **3**, 136 (1935).

²⁾ S. H. Bauer und J. Y. Beach, Am. Soc. **64**, 1142 (1942).

Eine solche schwache Drehung, da die Molekel jetzt räumlich ist, braucht nicht in Widerspruch zu der Resonanztheorie zu stehen. Denn diese postuliert ein Minimum der freien Energie, bei maximaler Resonanz, welche bei vollkommen flacher Molekel eintritt. Wenn eine Molekel aus Gründen der Raumerfüllung die ebene Anordnung nicht vollkommen annehmen kann, so ist die Resonanzwirkung nicht aufgehoben, sondern vermindert. Die resultierende räumliche Molekel hat einen etwas höheren Energieinhalt als die flache, die bei maximaler Resonanz entstehen würde. Beweisend gegen die Resonanztheorie wäre der Fall, wenn eine Molekel beim Fehlen sterischer Hinderung die vollkommen ebene Anordnung annehmen könnte und es nicht täte. Ein solcher Fall ist bis heute nicht bekannt, wenn wir von der Verlagerung der Phenylkerne im Krystallgitterverband absehen.

Nun sieht man aber am Modell, dass bei einer windmühleartigen Triarylmethylmolekel eine Enantiomorphie auftreten muss, je nachdem die Neigung der Windflügel eine Links- oder eine Rechtsrichtung hat. Das Triphenylmethyl selbst müsste in zwei Antipoden spaltbar sein. Dass dies beim hier versuchten Radikal nicht der Fall ist, kann nur durch eine rasche Drehschwingung der Phenylkerne um die p-Achse, welche eine Racemisierung bedeuten würde, erklärt werden¹⁾.

Die Möglichkeit einer propellerartigen Molekel kann in präparativer Weise dadurch entschieden werden, dass man bei einem ortho-substituierten Triarylmethyl nach den zwei Isomeren sucht, die sich voraussehen lassen. Da nämlich die Phenylkerne bei einem ortho-substituierten trigonalen Radikal nicht durch die horizontale Lage hindurchschwingen können, müssen eine cis- und eine trans-Form auftreten, je nachdem ob alle drei Gruppen auf der einen Seite der durch die p-Achsen bestimmten Ebene oder ob zwei Gruppen auf der einen und die dritte auf der anderen Seite liegen. Wir haben Versuche im Gange, um diese Möglichkeit nachzuprüfen.

Experimenteller Teil.

Apparatur und Arbeitsweise.

Als asymmetrisches Radikal kam das Phenyl-biphenyl- α -naphthyl-methyl zur Anwendung, welches durch 30stündiges Schütteln des Phenyl-biphenyl- α -naphthyl-methylchlorides mit Quecksilber in einem Kolben der Form S (Fig. 1) unter Luftabschluss erhalten wurde. Das Chlorid ist aus dem entsprechenden Carbinol durch Behandlung mit HCl hergestellt worden und wiederholt durch Lösen in Benzollösung und Fällen mit ätherischer Salzsäure gereinigt worden. Das Carbinol wurde nach der von *Schlenk* angegebenen Vorschrift dargestellt.

Da die freien Radikale mit Luftsauerstoff momentan unter Bildung von Peroxyd reagieren, sind besondere apparative Massregeln notwendig. Die benutzte Apparatur

¹⁾ G. W. Lewis, *Lipkin* und *Magel*, Am. Soc. **66**, 1579 (1944); **63**, 3005 (1941); **64**, 1774 (1942); *Seel*, Naturw. **1943**, 505.

ist aus Fig. 1 ersichtlich. Hierin ist A das Rohr, welches Adsorptionsmittel enthält, F sind 2 Glasfilter, P ist das Beobachtungsgefäß, welches im Strahlengang des Polarisationsapparates eingeschaltet ist, und G ein Vorratsgefäß. Die zwei Rundkolben S_1 und S_2 enthalten die Radikallösung bzw. das Elutionsmittel. Sie werden an die Apparatur mittels eines Schliffes angeschlossen, welcher zu einer Spitze ausgezogen ist. Die Spitzen sind an einer Stelle schwach geritzt und werden mittels der Schlagkugeln K_1 und K_2 , die durch einen Elektromagneten betätigt werden, abgebrochen. Die benutzten Adsorptionsmittel waren D-Lactose, Rohrzucker, *l*-Quarz, *d*-Natriumchlorat und Aluminiumoxyd, welches oberflächlich mit D-Alanin belegt wurde. Alle diese Adsorptionsmittel wurden durch Mahlen in der Porzellan- bzw. Eisenmühle fein gepulvert und gesiebt. Das *l*-Quarzpulver war aus *l*-Quarzkristallen hergestellt, welche durch Dünnschliff-Aufnahmen zeigten, dass sie aus 89% *l*-Quarz bestanden.

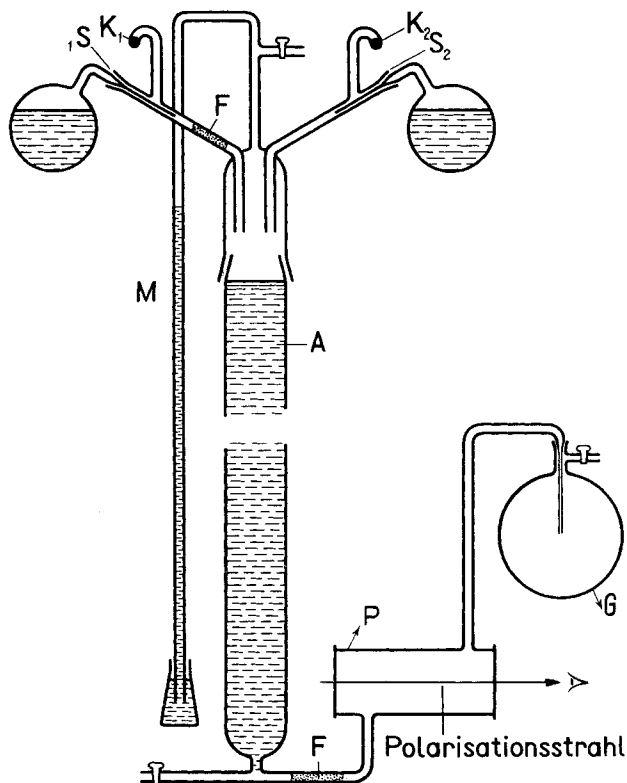


Fig. 1.

Das Natriumchlorat wurde durch Impfen einer übersättigten Natriumchloratlösung mit feinen *d*-Krystallen erhalten, welche wiederum aus einem Krystallinat von Natriumchlorat mit Hilfe eines Polarisationsmikroskopes ausgesucht wurden. Dies ist möglich, da das Natriumchlorat im kubischen System krystallisiert. Eine Aktivierung der Adsorptionssäule erfolgte nur durch Erwärmen bis auf 60° im Vakuum. Die Güte des Vakuums wird am Manometer M ständig beobachtet.

Die Arbeitsweise ist folgende. Nachdem die Apparatur durch wiederholtes Evakuieren und Füllen mit CO₂ von Sauerstoff befreit ist, wird durch Fallenlassen der Kugel

K₁ die Spitze des Kolbens S₁ gebrochen und durch Drehen des Kolbens die Radikallösung durch das Glasfilter F auf die Adsorptionssäule gebracht. Nachdem sie diese passiert hat, geht sie durch das Filter F durch, welches eventuelle Pulverteilchen zurückhält, füllt das Beobachtungsgefäß P und gelangt in den Kolben G. Die ersten Flüssigkeitsanteile, die hindurch gehen, sind in der Regel wegen der Adsorption in der Säule schwächer gefärbt als die ursprüngliche Lösung. Die Lösung wird ständig im Polarisationsapparat beobachtet, während sie vom Kolben S₁ durch die Adsorptionssäule A in den Kolben G gelangt. Die Adsorption war am stärksten bei reinem Aluminiumoxyd, es bildete sich ein zinnoberroter Ring. Die Oberflächenbelegung des Al₂O₃ mit D-Alanin geschah durch Eindampfen einer 0,3-proz. D-Alanin- bzw. D-Lactoselösung, in die Al₂O₃ eingestreut war, und nachherigem Trocknen des Rückstandes bei 150°. Durch diese Oberflächenbelegung wird jedoch die Adsorptionsfähigkeit des Al₂O₃ für das Radikal stark vermindert.

Beim *l*-Quarzpulver war der Ring von hellroter Farbe, während die D-Lactose eine diffuse Adsorption unter rosa Färbung zeigte. Alle diese gefärbten Adsorbate verlieren augenblicklich ihre Farbe, wenn sie an die Luft gebracht werden.

Nachdem die ganze Radikallösung die Adsorptionssäule passiert hat, wird durch Betätigung der Schlagkugel K₂ mittels eines Magneten das Elutionsgefäß S₂ aufgebrochen und die Adsorptionssäule mit Elutionsmittel ausgewaschen. Als solche kamen Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Äther zur Anwendung.

Obwohl der Polarisationsapparat eine Ablesungsgenauigkeit von 0,02° erlaubte, wurde keinerlei Drehung sowohl beim Passieren der Radikallösung wie auch beim Eluieren der adsorbierten Anteile beobachtet.

Ich möchte Herrn Professor *Ruzicka* für die mir in seinem Institut gewährte Gastfreundschaft auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurde versucht, das freie Radikal Phenyl-biphenyl- α -naphtyl-methyl nach der Methode der asymmetrischen Adsorption in optisch aktive Komponenten zu zerlegen. Als Adsorptionsmittel in Form einer *Tswett*'schen Säule kamen folgende Substanzen zur Anwendung: D-Lactose, Rohrzucker, *l*-Quarz, *d*-Natriumchlorat und Al₂O₃, welches oberflächlich mit D-Alanin bzw. D-Lactose belegt war. Es wurde keine Aktivität beobachtet. Es werden die sich daraus für die Struktur der freien Radikale ergebenden Folgerungen diskutiert.

Laboratorium für organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich.
