

Aroyloxy-Radikal. Die Aktivierungsenergien bei der Kohlendioxyd-Abspaltung und bei der Anlagerung an Benzol-Doppelbindung

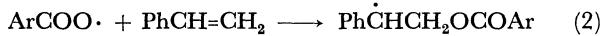
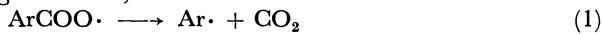
Tadashi SUEHIRO und Mototoshi ISHIDA

Chemisches Institut der Gakushuin Universität, Mejiro, Tokio

(Eingegangen am 11. Januar, 1971)

Bei der Einwirkung von Trityl-Radikal auf Benzoylperoxyd-carbonyl-¹⁴C, *p*-Chlorbenzoylperoxyd-carbonyl-¹⁴C bzw. auf *p*-Methoxybenzoylperoxyd-carbonyl-¹⁴C in Benzol bei 25°C und 45°C wurde die Ausbeute an Kohlendioxyd, Tetraphenylmethan und an Benzoesäure-trityl-ester nach der Isotopen-Verdünnungsmethode bestimmt. Aus der Abhängigkeit der Ausbeute von Temperatur wurden die relativen Aktivierungsenergien der Aroyloxy-Radikale bei der Kohlendioxyd-Abspaltung ($E_{1,r}$) und bei der Anlagerung an die Benzol-Doppelbindung ($E_{4,r}$) im Vergleich zu der bei der Kombination mit Trityl-Radikal (E_s) errechnet. Die relativen Aktivierungsenergien waren wie folgt: Bei Benzoyloxy-Radikal $E_{1,r}=12.9$ Kcal/Mol und $E_{4,r}=6.3$ Kcal/Mol; bei *p*-Chlorbenzoyloxy-Radikal $E_{1,r}=13.5$ Kcal/Mol und $E_{4,r}=6.2$ Kcal/Mol; bei *p*-Methoxybenzoyloxy-Radikal $E_{1,r}=14.7$ Kcal/Mol und $E_{4,r}=6.1$ Kcal/Mol.

Die Reaktivität des freien Radikals mit der Aktivierungsenergie der betreffenden Reaktionen zu bewerten ist von Bedeutung. Viele Forscher¹⁻⁴⁾ nahmen Interesse an der Zersetzung des Aroyloxy-Radikals, darunter haben Bevington und seine Mitarbeiter¹⁾ mit Hilfe der Vinyl-Polymerisationstechnik die Aktivierungsenergie vom Benzoyloxy-Radikal bei der Kohlendioxyd-Abspaltung (Reaktion (1)) auf 14 Kcal/Mol^{1c)} geschätzt. Die Unsicherheit ihrer Bestimmung besteht darin, dass sie statt der Aktivierungsenergie des Benzoyloxy-Radikals bei der Anlagerung an die Äthylen-Doppelbindung des Styrols (Reaktion (2)) die der Kettenwachstumsreaktion⁵⁾ von 7 Kcal/Mol, d. h. die der Anlagerung des Polymer Radikals an Olefin-Doppelbindung angenommen haben. Die Ergebnisse der anderen Forscher enthalten eine Aktivierungsenergie der entsprechenden Referenz-Reaktion. Wir haben auf anderem Wege die Messungen der Aktivierungsenergie von Aroyloxy-Radikal bei der Kohlendioxyd-Abspaltung (Reaktion (1)) und bei der Anlagerung an Benzol (Reaktion (4)) vorgenommen, darüber wir hier berichten wollen.



Experimentelle Methode und Ergebnisse

Wir haben uns mit der Einwirkung von Trityl-Radikal auf Benzoylperoxyd in aromatischen Lösungsmitteln beschäftigt,⁶⁾ dabei haben wir festgestellt, dass das

1) a) J.C. Bevington, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, **239**, 420 (1957); b) J.C. Bevington, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 997 (1957); c) J. C. Bevington und J. Toole, *J. Polym. Sci.*, **28**, 413 (1958); d) J. C. Bevington, J. Toole, und L. Trossarelli, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 863 (1958); e) J. C. Bevington, J. Toole, und L. Trossarelli, *Makromol. Chem.*, **28**, 237 (1958).

2) L. Jaffe und E. J. Prosen, *J. Chem. Phys.*, **27**, 416 (1957).

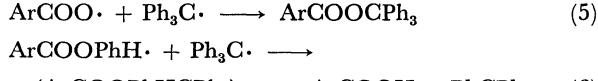
3) C. D. Cook und C. B. Depatie, *J. Org. Chem.*, **24**, 1144 (1959).

4) A. Yamamoto, N. Inamoto, N. Morikawa, und O. Simamura, gelesen vor der 19. Jahrestagung der Chem. Gesellschaft, Japan, April, 1966 in Tokio. Abstrakt III. Seite 113.

5) M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, und E. J. Hart, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1700 (1951).

6) a) T. Suehiro, A. Kanoya, T. Yamauchi, T. Komori, und S. Igeta, *Tetrahedron*, **24**, 1551 (1968); b) T. Suehiro, S. Igeta, O. Kuwabara, und M. Hirai, *ibid.*, **26**, 963 (1970); c) T. Suehiro, S. Igeta, O. Kuwabara, M. Hirai, M. Ishida, und J. Yamazaki, Dieses Bulletin, **43**, 3303 (1970).

Aroyloxy-Radikal, das aus Peroxyd durch Einwirkung von Trityl-Radikal erzeugt wird (Reaktion (3)), konkurriert sich an den aromatischen Ring anlagert (Reaktion (4)) und sich mit Trityl-Radikal vereinigt (Reaktion (5)). Nebenbei läuft Reaktion (1) in geringerem Masse ab. Die Reaktion (4) führt weiter zur Bildung von Tetraphenylmethan (Reaktion (6)). Man kann daraus ersehen, dass die Reaktionen (1), (4), (5) und (6) zusammen die Reaktion von Benzoyloxy-Radikal in Aromaten in Gegenwart des Radikal-Abfängers Trityl-Radikals darstellen. Dass die Reaktion (4) die geschwindigkeits-bestimmende Stufe der Tetraphenylmethan-Bildung ist, ist ebenfalls bewiesen worden.^{6e)} Wenn man infolgedessen die Mengenverhältnisse von Kohlendioxyd und Tetraphenylmethan bezüglich auf Benzoesäure-trityl-ester aus der Reaktion (5) in ihrer Temperatur-Abhängigkeit bestimmt, so erhält man die Aktivierungsenergien der Reaktionen (1) und (4) relativ zu (5).



Obwohl die Aktivierungsenergie der Reaktion (5) noch nicht ermittelt wurde, lässt sie sich sicherlich als 0—3 Kcal/Mol verwerten, darüber wird nachher berichtet.

Wir haben bei 25°C und 45°C die Ausbeute an Kohlendioxyd und an Tetraphenylmethan bei der Einwirkung von Trityl-Radikal auf Benzoylperoxyd-carbonyl-¹⁴C, *p*-Chlorbenzoylperoxyd-carbonyl-¹⁴C und auf *p*-Methoxybenzoylperoxyd-carbonyl-¹⁴C in Benzol ermittelt und daraus die Temperatur-Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Reaktionen (1) und (4) bezüglich auf die Reaktion (5) errechnet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen (1), (2) und (3) wiedergegeben.

Die Ausbeute an Benzoesäure-trityl-ester aus der Reaktion (5) wurde durch Abziehen der Ausbeute der Reaktionen (1) und (4) aus 100% erhalten. Die gute Ausbeute wurde mit der Isotopen-Verdünnungsmethode der gesamten Trityl-Gruppe von den Produkten Tetraphenylmethan und Benzoesäure-trityl-ester beim Um-

TABELLE 1. DIE AUSBEUTE AN TETRA-PHENYLMETHAN, KOHLENDIOXYD UND BENZOESÄURETRITYLESTER BEI DER EINWIRKUNG VON TRITYL-RADIKAL AUF BENZOYLPEROXYD-CARBONYL-¹⁴C IN BENZOL^{a)}

Temp. °C	Ph ₆ C ₂ mMol	Ph ₄ C- ¹⁴ C			Zugabe d. nicht markiert. CO ₂ , mMol	CO ₂ - ¹⁴ C		Benzoësäure- trityl-ester Ausb. ^{b)} %	
		Zugabe d. markiert. Ph ₄ C, mg	Isoliert. Ph ₄ C- ¹⁴ C	c/m/mg	mMol	Ausb.%	c/m/mMol	Ausb.%	
25	0.821	49.63	1247±9.2	0.374	45.6	2.336	40310±913	1.99	52.4
	0.810	43.56	1128±5.6	0.370	45.7	2.162	41540±517	1.92	52.4
45	0.822	50.88	1281±9.4	0.368	44.8	1.712	101150±1201	3.69	51.5
	0.803	48.42	1253±9.2	0.362	45.1	1.956	96940±1153	4.12	50.8

a) Die Ausbeute sind auf Mol Hexaphenyläthan bezogen.

b) Die Ausbeute vom Trityl-ester ist von der Reaktion 5.

TABELLE 2. DIE AUSBEUTE AN TETRA-PHENYLMETHAN, KOHLENDIOXYD UND BENZOESÄURETRITYLESTER BEI DER EINWIRKUNG VON TRITYL-RADIKAL AUF *p*-CHLORBENZOYLPEROXYD-CARBONYL-¹⁴C IN BENZOL^{a)}

Temp. °C	Ph ₆ C ₂ mMol	Ph ₄ C- ¹⁴ C			Zugabe d. nicht markiert. CO ₂ , mMol	CO ₂ - ¹⁴ C		Benzoësäure- trityl-ester Ausb. ^{b)} %	
		Zugabe d. markiert. Ph ₄ C, mg	Isoliert. Ph ₄ C- ¹⁴ C	c/m/mg	mMol	Ausb.%	c/m/mMol	Ausb.%	
25	0.803	33.97	820.1±4.1	0.437	54.4	2.350	15640±437	0.63	45.0
	0.806	32.39	791.7±5.3	0.435	54.0	2.509	15340±449	0.66	45.4
45	0.800	41.02	965.4±4.8	0.429	53.6	2.613	35650±464	1.61	44.8
	0.804	30.04	746.3±5.0	0.434	54.0	3.084	24620±541	1.30	44.7

a) Die Ausbeute sind auf Mol Hexaphenyläthan bezogen.

b) Die Ausbeute an Trityl-ester ist von der Reaktion 5.

TABELLE 3. DIE AUSBEUTE AN TETRA-PHENYLMETHAN, KOHLENDIOXYD UND BENZOESÄURETRITYLESTER BEI DER EINWIRKUNG VON TRITYL-RADIKAL AUF *p*-METHOXYBENZOYLPEROXYD-CARBONYL-¹⁴C IN BENZOL^{a)}

Temp. °C	Ph ₆ C ₂ mMol	Ph ₄ C- ¹⁴ C			Zugabe d. nicht markiert. CO ₂ , mMol	CO ₂ - ¹⁴ C		Benzoësäure- trityl-ester Ausb. ^{b)} %	
		Zugabe d. markiert. Ph ₄ C, mg	Isoliert. Ph ₄ C- ¹⁴ C	c/m/mg	mMol	Ausb.%	c/m/mMol	Ausb.%	
25	0.801	33.57	1068.2±4.6	0.315	39.3	3.031	3263±221	0.20	60.5
	0.808	34.46	1077.4±4.7	0.320	39.6	3.240	4170±257	0.24	60.2
45	0.804	35.93	1124.7±4.8	0.315	39.2	2.993	9701±269	0.53	60.3
	0.807	35.50	1109.1±4.7	0.317	39.3	2.492	11826±278	0.54	60.2

a) Die Ausbeute sind auf Mol Hexaphenyläthan bezogen.

b) Die Ausbeute an Trityl-ester ist von der Reaktion 5.

setzen von Benzoylperoxyd, 96—97% bezogen auf 2 mal Mol Hexaphenyläthan festgestellt.

Die Bestimmung der Ausbeute an Kohlendioxyd und an Tetraphenylmethan wurde nach der Isotopen-Verdünnungsmethode durchgeführt. Das entwickelte Kohlendioxyd-¹⁴C wurde zunächst durch die Grignard-Reaktion in Benzoësäure-carbonyl-¹⁴C übergeführt und als Benzoësäure-phenacyl-ester ermittelt. Der Isotopie-Effekt bei der Grignard-Reaktion kann rechnerisch vernachlässigt werden, weil die Reaktion in guter Ausbeute (75—78% nach der Reinigung durch Sublimation) verläuft und der Fehler höchstens nur wenige Prozent beträgt.

Die Geschwindigkeit der Kohlendioxyd-Abspaltung (Reaktion (1)) bei 25°C relativ zu der Ester-Bildung (Reaktion (5)) kann man wie folgt ausdrücken:

$$[d(CO_2)/dt]/[d(\text{Trityl-ester})/dt]_{25} =$$

$$k_{1,25}(\text{ArCOO}\cdot)_{25}/k_{5,25}(\text{ArCOO}\cdot)_{25}(\text{Ph}_3\text{C}\cdot)_{25} \quad (7)$$

Auf gleiche Weise erhält man für 45°C die Gleichung (8):

$$[d(CO_2)/dt]/[d(\text{Trityl-ester})/dt]_{45} =$$

$$k_{1,45}(\text{ArCOO}\cdot)_{45}/k_{5,45}(\text{ArCOO}\cdot)_{45}(\text{Ph}_3\text{C}\cdot)_{45} \quad (8)$$

Die Temperatur-Abhängigkeit der relativen Geschwindigkeit, Reaktion (1) gegenüber Reaktion (5), kann man folgenderweise formulieren:

$$\frac{k_{1,45}/k_{5,45}(\text{Ph}_3\text{C}\cdot)_{45}}{k_{1,25}/k_{5,25}(\text{Ph}_3\text{C}\cdot)_{25}} = \frac{[d(CO_2)/dt]/[d(\text{Trityl-ester})/dt]_{45}}{[d(CO_2)/dt]/[d(\text{Trityl-ester})/dt]_{25}} \quad (9)$$

Wenn Hexaphenyläthan in derselben Konzentration verwendet wird, kann man die Konzentration bei 45°C, $(\text{Ph}_3\text{C}\cdot)_{45}$, im Vergleich zu der Konzentration bei 25°C aus den Dissoziationskonstanten, $K_{25}=5.72 \times 10^{-4}$ und $K_{45}=20.9 \times 10^{-4}$ Mol/l⁷), als $1.92=(20.9/5.72)^{1/2}$ er-

TABELLE 4. AKTIVIERUNGSENERGIEN DER AROYLOXY-RADIKALE (Kcal/Mol)

Substituent vom Benzoylperoxyd	Kohlendioxyd-Abspaltung	Anlagerung an Benzol-Doppelbindung	Kombination mit Trityl-Radikal
(H)	$12.9 + E_5 (\pm 0.9)$	$6.3 + E_5 (\pm 0.1)$	$(E_5 = 2.0)$
<i>p</i> -Cl	$13.5 + E_5' (\pm 1.5)$	$6.2 + E_5' (\pm 0.1)$	$(E_5' = 1.5)$
<i>p</i> -CH ₃ O	$14.7 + E_5'' (\pm 0.8)$	$6.1 + E_5'' (\pm 0.1)$	$(E_5'' = 1.5)$

rechnen. Weiter bei Ersetzen $[d(\text{CO}_2)/dt]/d(\text{Trityl-ester})/dt]$ durch $[(\text{CO}_2\%)/(\text{Trityl-ester}_{\text{Reakt.}\%})]$ erhält man folgende Gleichung:

$$\frac{(k_1/k_5)_{45}}{(k_1/k_5)_{25}} = \frac{1.92 \times [(\text{CO}_2\%)/(\text{Trityl-ester}\%)]_{45}}{[(\text{CO}_2\%)/(\text{Trityl-ester}\%)]_{25}} \quad (10)$$

Beim Auftragen von $\log (k_1/k_5)$ gegen $1/T$ erhält man $E_1 - E_5 = 12.9$ Kcal/Mol für Benzoyloxy-Radikal, 13.6 Kcal/Mol für *p*-Chlorbenzoyloxy-Radikal und 14.7 Kcal/Mol für *p*-Methoxybenzoyloxy-Radikal.

Auf gleiche Weise errechnet man für $E_4 - E_5 = 6.3$ Kcal/Mol für Benzoyloxy-Radikal, 6.2 Kcal/Mol für *p*-Chlorbenzoyloxy-Radikal und 6.1 Kcal/Mol für *p*-Methoxybenzoyloxy-Radikal. Sie sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Diskussion

Die genaue zahlenmässige Verwertung von E_5 , E_5' und E_5'' ist schwierig. Man hat dazu als Vergleichswert 0–2 Kcal/Mol bei Kombination zweier kleiner Alkyl-Radikale⁸⁾ und 1–5 Kcal/Mol bei den grösseren und polymeren Alkyl-Radikalen⁹⁾. Ungefähr 7 Kcal/Mol findet man für die Kombination zweier Trityl-Radikale.^{7b)} Wir nehmen vorläufig einfach $E_5 = 2.0$ Kcal/Mol an, weil man bei der Annahme des geometrischen Mittelwerts der Reaktionsgeschwindigkeit der Kreuz-Kombination eine Aktivierungsenergie von 3.5 Kcal/Mol¹⁰⁾ erhält und weil die Kombination wegen der polaren Eigenschaften der Reaktionspartner beschleunigt werden kann.¹¹⁾ E_5' ist wahrscheinlich

7) a) T. Suehiro, A. Kanoya, H. Hara, T. Nakahama, M. Omori, und T. Komori, Dieses Bulletin, **40**, 668 (1967); b) K. Ziegler und L. Ewald, *Ann.*, **473**, 163 (1929). Der Wert bei 45°C wurde durch Extrapolation erhalten.

8) F. Moseley und J. C. Robb, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, **243**, 119 (1957); G. O. Pritchard und J. R. Dacery, *Can. J. Chem.*, **38**, 182 (1960); A. Shepp und K. O. Kutschke, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1020 (1957); G. O. Pritchard, Y. P. Hsia, und G. H. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1568 (1963); Priv. Mitt. zitiert in H. W. Melville, J. C. Robb, und R. C. Tutton, *Discuss. Faraday Soc.*, **14**, 150 (1953).

9) W. I. Bengough und H. W. Melville, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, **230**, 429 (1955); M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, und E. J. Hart, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 497 (1949); M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, und E. J. Hart, *ibid.*, **73**, 5395 (1951); N. Grassie und E. Vance, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 727 (1956).

10) Wir nehmen den Wert 0 Kcal/Mol für die Aktivierungsenergie der Kombination zweier Benzoyloxy-Radikale an, dazu haben wir als Vergleichswert 0 Kcal/Mol für *t*-Butoxy-Radikal (D. J. Carlsson und K. U. Ingold, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 4891 (1967)).

11) Die Geschwindigkeit der Kombination von Trichlormethyl-Radikal mit 2-Trichlormethylcyclohexyl-Radikal ist 7 mal oder noch grösser als die Kombination zweier Trichlormethyl-Radikale oder zweier 2-Trichlormethylcyclohexyl-Radikale (H. W. Melville, J. C. Robb, und R. C. Tutton, *Discuss. Faraday Soc.*, **14**, 150 (1953)). Wenn man annimmt, dass die Beschleunigung aus der Verminderung der Aktivierungsenergie herkommt, beträgt sie ca. 1.5 Kcal/Mol.

kleiner als E_5 , weil *p*-Chlorbenzoyloxy-Radikal elektronegativer als Benzoyloxy-Radikal ist. Den Unterschied, $E_5 - E_5' = 0.5$ Kcal/Mol ziehen wir aufgrund der Differenz der Aktivierungsenergie von 1.2 Kcal/Mol zwischen den durch Trityl-Radikal induzierten Zersetzung von Benzoyl- und *p*-Chlorbenzoylperoxyden^{7a)} vor. Ähnlicherweise nehmen wir an $E_5 - E_5'' = 0.5$ Kcal/Mol.^{7a)}

Unter dieser Annahme erhält man $E_1 = 15$ Kcal/Mol für Benzoyloxy- und *p*-Chlorbenzoyloxy-Radikale und 16.2 Kcal/Mol für *p*-Methoxybenzoyloxy-Radikal. Weiter errechnet man $E_4 = 8.3$ Kcal/Mol für Benzoyloxy-Radikal, $E_4' = 7.7$ Kcal/Mol für *p*-Chlorbenzoyloxy-Radikal und $E_4'' = 7.6$ Kcal/Mol für *p*-Methoxybenzoyloxy-Radikal.

Der Wert 15 Kcal/Mol für E_1 steht in guter Übereinstimmung mit dem von 14 Kcal/Mol von Bevington und anderen.¹⁰⁾ Simamura und andere⁴⁾ berichteten den Unterschied von 10 Kcal/Mol zwischen den Aktivierungsenergien bei der Kohlendioxyd-Abspaltung von Benzoyloxy- und Acetoxy-Radikalen. Nimmt man den Wert 6.6 Kcal/Mol¹²⁾ für Acetoxy-Radikal an, so rechnet man für E_1 16.6 Kcal/Mol, der auch dem anderen Wert nahekommt. Unser Ergebnis $E_1'' = 16.2$ Kcal/Mol steht auch im Einklang mit dem 17 Kcal/Mol von Bevington und anderen.¹³⁾ Der *p*-Chlor-Substituent übt keine merkliche Wirkung auf die Aktivierungsenergie bei der Zersetzung von Aroyloxy-Radikal in Aryl-Radikal und Kohlendioxyd aus, dagegen erhöht der *p*-Methoxy-Substituent die Aktivierungsenergie.

Die erhaltenen Ergebnisse von der Aktivierungsenergie der Reaktion (4) sind plausibel klein, wenn man auf die schnelle umkehrbare Anlagerung des Aroyloxy-Radikals an die aromatische Doppelbindung¹³⁾ Rücksicht nimmt. Für die rapide Anlagerungsreaktion des Aroyloxy-Radikals an die Benzol-Doppelbindung konnten wir keinen Einfluss der Substituenten *p*-Methoxy-, H und *p*-Chlor- auf die Aktivierungsenergie differenzieren. Man kann sich hier nur qualitativ vorstellen, dass Aroyloxy-Radikal mit negativen Substituenten sich schneller an die Doppelbindung anlagert als das Radikal mit positiven Substituenten.

Beschreibung der Versuche

Die typische Durchführung der Versuche ist folgende: Man löst im Dunkeln in der Stickstoff-Atmosphäre 399.07 mg (0.821 mMol) Hexaphenyläthan und 223.67 mg (0.924 mMol) Benzoylperoxyd-carbonyl-¹⁴C (24046 ± 43 c/m/mg) in je 20 ml

12) W. Braun, L. Rajbenbach, und F. R. Eirich, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1591 (1962).

13) T. Nakata, K. Tokumaru, und O. Simamura, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 3303.

Sauerstoff freiem reinem Benzol und stellt sie gesondert in eine umgekehrt U-förmige Reaktionsapparatur. Nach dem Kühlen der beiden Lösungen mit flüssigem Stickstoff evakuiert man die Apparatur und schliesst sie im Vakuum ab. Man erwärmt im Dunkeln die Apparatur in einem Thermostat von 25°C solange, bis die Lösungen die Temperatur erreichen und sich vermischen und lässt sie im Thermostat 4 Stunden stehen. Man kühlt die Mischung mit flüssigem Stickstoff ab und verbindet die Apparatur mit einem Vakuum-System, das von einer Ampulle mit 2.53 mMol Phenylmagnesiumbromid in 5 ml Äther und von einem Reservoir mit nicht radioaktivem Kohlendioxyd eingerichtet ist. Man destilliert das Kohlendioxyd, das bei der Umsetzung von Trityl-Radikal mit Peroxyd entwickelt wurde, in die Grignard-Lösung ein, während man die Mischung der Umsetzung bei Raumtemperatur und das Grignard-Reagens bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs hält. Aus dem Kohlendioxyd-Reservoir destilliert man 2.336 mMol von nicht markiertem Kohlendioxyd in zwei Portionen zunächst in die Umsetzungsmischung von Trityl-Radikal und Peroxyd ein und anschliessend von dort aus in das Grignard-Reagens über. Man schmilzt dann die Grignard-Mischung im Ampulle ein und lässt die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur einwirken. Man zersetzt die Mischung der

Grignard-Reaktion mit 6N Salzsäure, reinigt die rohe Benzoësäure durch Vakuum-Sublimation und führt sie in den Phenacyl-ester. Man reinigt den Ester zunächst durch Chromatographie an Aluminiumoxyd mit Essigester als Laufmittel und dann durch Kristallisation aus Isopropanol, bis der konstante Schmelzpunkt von 119—119.5°C erreicht wird (Probe für die Analyse des Phenacyl-esters). Zu der Reaktionsmischung vom Trityl und Peroxyd fügt man 49.63 mg des markierten Tetraphenylmethan (4245 \pm 15 c/m/mg), zersetzt den Überschuss vom Peroxyd durch Natriumjodid in Aceton, trennt Benzoësäure ab, und chromatographiert die neutralen Produkte an Aluminiumoxyd mit Benzol-*n*-Hexan als Laufmittel. Das eluierte rohe Tetraphenylmethan-¹⁴C reinigt man durch Vakuum-Sublimation bei 200°C und durch mehrmalige Umkristallisation aus Benzol, bis der Schmelzpunkt 286—286.5°C (im Einschlussrohr) erreicht wird (Probe für die Analyse des Tetraphenylmethans).

Die Bestimmung der Radioaktivität erfolgte mit einem Gerät von Beckman LS-200 Szintillationszähler mit PO-POP-PPO in Toluol. Für diese Bestimmung danken wir Herrn Dr. N. Morikawa von der Universität Tokio vielmals.
