

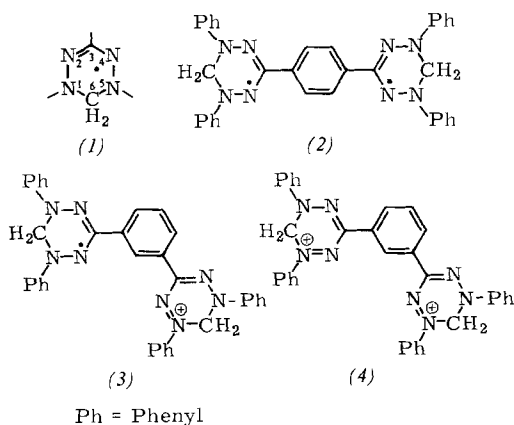
Über Verdazyle und verwandte Stickstoffradikale

R. Kuhn, Heidelberg

GDCh-Ortsverband Mainz, am 4. Juni 1964

Verdazyle (1) [1] ließen sich auch ausgehend von Zuckerphenylhydrazonen gewinnen. Die Löslichkeit in polaren Solventien wird dabei durch hydrophile Substitution in 3-Stellung des 1.5-Diphenyl-verdazyls verbessert (*T. Schwarz-Fischer*). Dargestellt wurden 3-[D-Gluco-, 3-[D-Galacto- und 3-[D-Manno-pentahydroxypentyl]-1.5-diphenyl-verdazyl sowie 3-[D-Arabo-, 3-[D-Rhamno- und 3-[D-Xylo-tetrahydroxybutyl]-1.5-diphenyl-verdazyl. Solche Radikale beeinflussen die H_2O_2 -Zersetzung durch Katalase.

Die Verknüpfung von zwei Verdazylyl-(3)-Resten durch eine 1.3- oder 1.4-Phenylen-Brücke (*F. A. Neugebauer* und *H. Trischmann*) ergibt durchkonjugierte, einebnungsfähige, grüne Biradikale, deren Eigenschaften denen der einfachen Verdazyle entsprechen. Beispiele: 1.3-Bis-[1.5-diphenyl-verdazylyl-(3)]-benzol, Fp = 184–185 °C (Zers.), magnetisches Moment $\mu/\mu_B = 2,46$ (gef.), λ_{max} = 719 m μ ($\epsilon = 8200$); 1.4-Bis-[1.5-diphenyl-verdazylyl-(3)]-benzol, (2), Fp = 190–192 °C (Zers.), λ_{max} = 732 m μ ($\epsilon = 7400$). Die ESR-Spektren dieser Biradikale (*K. H. Hausser* und *P. Fischer*) zeigen nicht die charakteristischen 9 Linien der Verdazyle; sie sprechen für eine Wechselwirkung der beiden ungepaarten Elektronen (auch bei der m-Verbindung). Die reversible polarographische Oxydation führt über das violette Monoradikal-Monokation (3), das ein typisches Verdazyl-ESR-Spektrum mit 9 Linien zeigt, zum diamagnetischen violetten Dikation (4).



Nach fallendem Dehydrierungsvermögen ordnen sich Stickstoffradikale in folgende Reihe: Tetraphenylpyrryl > N,N-Diphenyl-N'-pikryl-hydrazyl > 1.1.5.5-Tetraphenyl-1.2.4.5-tetraaza-pentenyl, 1.1.5.5-Bis-biphenylen-3-aza-pentadienyl > 1.3.5-Triphenyl-verdazyl, 1.1.5.5-Bis-biphenylen-2.3-diaza-

[1] R. Kuhn u. H. Trischmann, *Mh. Chem.* 95, 457 (1964); *Angew. Chem.* 75, 294 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 155 (1963).

pentadienyl. In dieser Reihenfolge übernimmt (dies wurde in Versuchen vorgeführt) jedes dieser N-Radikale aus den darauf folgenden NH-Verbindungen jeweils ein H-Atom und geht selbst in die NH-Verbindung über. [VB 831]

Doppeloxyde und Oxokomplexe

R. Hoppe, Münster/Westf.

GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 8. Juni 1964

Bei ternären Oxyden der Metalle kann man die Grenzfälle Doppeloxyd (statistische Verteilung beider Metalle auf äquivalente Gitterplätze, Beispiel: $\alpha\text{-NaTiO}_2$, [NaCl-Typ]) und Oxokomplex (strukturell deutlich abgegrenzte „Anionen“, Beispiel: $\text{M}_2^{\text{II}}[\text{HgO}_2]$ mit HgO_2^{2-} -Hanteln) unterscheiden. Übergänge zwischen beiden sind strukturell oft besonders interessant. Zahlreiche neu dargestellte Verbindungen sind hier einzuordnen, von denen einige besonders erwähnt sein sollen:

$\text{K}_2\text{Tb}^{\text{IV}}\text{O}_3$ (gelbbraun, $a = 5,11 \text{ \AA}$) kristallisiert wie das zuvor erhaltene Na_2TbO_3 im NaCl-Typ. Dagegen zeigt $\text{KTb}^{\text{III}}\text{O}_2$ (ockerbraun, $a = 3,49_5 \text{ \AA}$, $c = 18,61 \text{ \AA}$) wie auch $\text{KEr}^{\text{III}}\text{O}_2$ den $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Typ, zu dem nach Pulveraufnahmen auch K_2CeO_3 (farblos, $a = 3,59 \text{ \AA}$, $c = 18,6_8 \text{ \AA}$) und K_2PrO_3 (hellbraun) gehören. Erhalten wurde ferner $\text{BaTb}^{\text{IV}}\text{O}_3$ (gelb, Perowskit-Typ, $a = 4,28 \text{ \AA}$, magnetisches Moment $\mu = 7,7\mu_B$). Zur $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Strukturfamilie gehört auch die Hochtemperaturform von Li_2PbO_3 (fast farblose, durchsichtige Einkristalle, Strukturaufklärung im Gange), während die entsprechende Tieftemperaturform eine noch unbekannte Struktur besitzt. Die Metrik der Elementarzelle wird beim $\alpha\text{-LiFeO}_2$ und $\alpha\text{-NaFeO}_2$ durch mehrere Faktoren bestimmt, die z. T. noch nicht voll zu übersehen sind. Die Madelung-Faktoren beider Strukturtypen zeigen eine bemerkenswerte Abhängigkeit vom Verhältnis c/a und vom struktur-bestimmenden Parameter der Sauerstoff-Teilchen, z_o .

Komplizierte Strukturen liegen bei den besonders schwierig darzustellenden Cäsiumverbindungen vor. CsScO_2 (farblose Einkristalle) kristallisiert nach Untersuchungen an Einkristallen kubisch mit einer Riesenzelle ($a = 17,45 \text{ \AA}$, $Z = 64$ Formeleinheiten, Strukturaufklärung im Gange), die wie der am KGaO_2 (rhombisch, $a = 5,51_5 \text{ \AA}$, $b = 11,07_6 \text{ \AA}$, $c = 15,81_8 \text{ \AA}$, $Z = 16$ Formeleinheiten, Struktur aufgeklärt, dreidimensionale Verfeinerung im Gange) erstmals aufgeklärte KFeO_2 -Typ zu einer größeren Strukturfamilie gehört. CsGaO_2 entspricht nach Pulveraufnahmen dem CsScO_2 , RbGaO_2 dagegen dem KGaO_2 , und CsYO_2 dem $\beta\text{-RbScO}_2$. Erwähnt sei auch CsInO_2 (farblose Nadeln, Pulver hellgelb, Strukturbestimmung im Gange).

Besonders kompliziert sind die Verhältnisse bei den Oxozinkaten und Oxocadmaten der Alkalimetalle. Neu dargestellt wurden hier Na_2CdO_2 (gelbgrün, Strukturbestimmung an Einkristallen im Gange) sowie K_2CdO_2 (gelb) und Rb_2CdO_2 (grünlichgelb). $\text{Na}_2[\text{Zn}_2\text{O}_3]$ (monoklin) entspricht in seiner Struktur wie das früher aufgeklärte BaZnO_2 weitgehend einem Oxokomplex. [VB 828]