

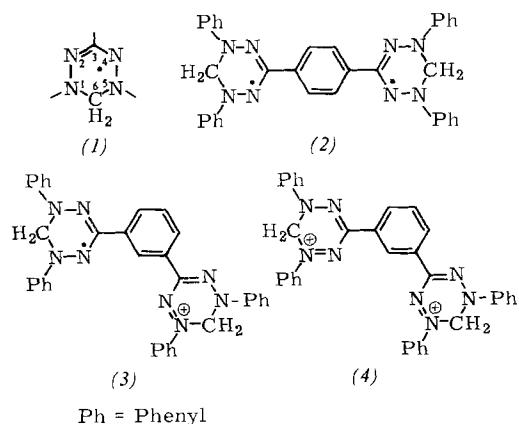
# Über Verdatazole und verwandte Stickstoffradikale

R. Kuhn, Heidelberg

GDCh-Ortsverband Mainz, am 4. Juni 1964

Verdatazole (1) [1] ließen sich auch ausgehend von Zuckerphenylhydrazenen gewinnen. Die Löslichkeit in polaren Solventien wird dabei durch hydrophile Substitution in 3-Stellung des 1.5-Diphenyl-verdazyls verbessert (*T. Schwarzer-Fischer*). Dargestellt wurden 3-[D-Glucosyloxy]-, 3-[D-Galactosyloxy]- und 3-[D-Mannosyloxy]-1.5-diphenyl-verdazyl sowie 3-[D-Arabinosyloxy]-, 3-[D-Rhamnosyloxy]- und 3-[D-Xylosyloxy]-1.5-diphenyl-verdazyl. Solche Radikale beeinflussen die  $H_2O_2$ -Zersetzung durch Katalase.

Die Verknüpfung von zwei Verdazyl-(3)-Resten durch eine 1,3- oder 1,4-Phenyl-Brücke (*F. A. Neugebauer* und *H. Trischmann*) ergibt durchkonjugierte, cinebunghafte, grüne Biradikale, deren Eigenschaften denen der einfachen Verdatazole entsprechen. Beispiele: 1,3-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-(3)]-benzol,  $F_p = 184\text{--}185^\circ C$  (Zers.), magnetisches Moment  $\mu/\mu_B = 2,46$  (gef.),  $\lambda_{max} = 719 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 8200$ ); 1,4-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-(3)]-benzol, (2),  $F_p = 190\text{--}192^\circ C$  (Zers.),  $\lambda_{max} = 732 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 7400$ ). Die ESR-Spektren dieser Biradikale (*K. H. Haussner* und *P. Fischer*) zeigen nicht die charakteristischen 9 Linien der Verdatazole; 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 Verdatazol-ESR-Spektrum mit 9 Linien zeigt, zum diamagnetischen violetten Dikation (4).



Ph = Phenyl

Nach fallendem Dehydrierungsvermögen ordnen sich Stickstoffradikale in folgende Reihe: Tetraphenylpyrrol > N,N'-Diphenyl-N,N'-pikryl-hydrazyl > 1,1,5,5-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetraaza-pentenyl, 1,1,5,5-Bis-biphenyl-3-aza-pentadienyl > 1,3,5-Triphenyl-verdazyl, 1,1,5,5-Bis-biphenyl-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]

## Doppeloxide 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:  $M_2^{\text{II}}[\text{HgO}_2]$  mit  $\text{HgO}_2^{2-}$ -Hanteln) unterscheiden. Übergänge zwischen beiden sind strukturell oft besonders interessant. Zahlreiche neu dargestellte Verbindungen sind hier einzurichten, von denen einige besonders erwähnt sein sollen:

$K_2\text{Tb}^{\text{IV}}\text{O}_3$  (gelbbraun,  $a = 5,11 \text{ \AA}$ ) kristallisiert wie das zuvor erhaltene  $\text{Na}_2\text{TbO}_3$  im NaCl-Typ. Dagegen zeigt  $K\text{Tb}^{\text{III}}\text{O}_2$  (ockerbraun,  $a = 3,495 \text{ \AA}$ ,  $c = 18,61 \text{ \AA}$ ) wie auch  $K\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_2$  den  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Typ, zu dem nach Pulveraufnahmen auch  $K_2\text{CeO}_3$  (farblos,  $a = 3,59 \text{ \AA}$ ,  $c = 18,68 \text{ \AA}$ ) und  $K_2\text{PrO}_3$  (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  $\text{Li}_2\text{PbO}_3$  (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.  $\text{CsScO}_2$  (farblose Einkristalle) kristallisiert nach Untersuchungen an Einkristallen kubisch mit einer Riesen Zelle ( $a = 17,45 \text{ \AA}$ ,  $Z = 64$  Formeleinheiten, Strukturaufklärung im Gange), die wie der am  $\text{KGaO}_2$  (rhombisch,  $a = 5,515 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,076 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,818 \text{ \AA}$ ,  $Z = 16$  Formeleinheiten, Struktur aufgeklärt, dreidimensionale Verfeinerung im Gange) erstmals aufgeklärte  $\text{KFeO}_2$ -Typ zu einer größeren Strukturfamilie gehört.  $\text{CsGaO}_2$  entspricht nach Pulveraufnahmen dem  $\text{CsScO}_2$ ,  $\text{RbGaO}_2$  dagegen dem  $\text{KGaO}_2$ , und  $\text{CsYO}_2$  dem  $\beta\text{-RbScO}_2$ . Erwähnt sei auch  $\text{CsInO}_2$  (farblose Nadeln, Pulver hellgelb, Strukturbestimmung im Gange).

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