

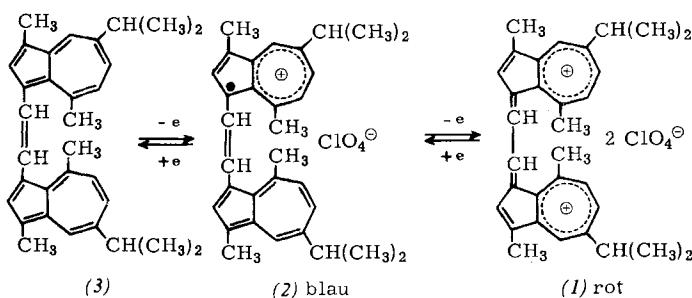
## Stabiles Radikalkation eines Kohlenwasserstoffs [\*]

Von Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. D. Scheutzow und Dr. H. J. Friedrich

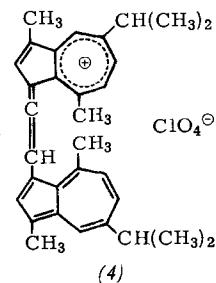
Chemisches Institut der Universität Würzburg

Das aus Guajazulen [1] und Glyoxal mit Perchlorsäure in Acetonitril bequem zugängliche Diperchlorat (1) [2] verwandelt sich in heißem Methanol in ein blaues Monoperchlorat, aus dem Perchlorsäure in Acetonitril wieder das Diperchlorat (1) erzeugt. Kirby und Reid [2] vermuteten eine Säure-Basen-Reaktion und schrieben dem Monoperchlorat die Allenstruktur (4) zu.

Wie wir fanden, wirkt Methanol jedoch als Reduktionsmittel. Das blaue Monoperchlorat besitzt die Struktur (2) und dürfte das erste stabile Radikalkation eines Kohlenwasserstoffs sein.



Eine  $2,5 \cdot 10^{-2}$  M Lösung von (2) in Äthylchlorid/Methylenchlorid (1:9) zeigt sofort nach dem Auflösen eine paramagnetische Molsuszeptibilität  $\chi_{\text{para}}^{\text{Mol}} = 1232 \cdot 10^{-6}$  und ein paramagnetisches Moment  $\mu = 1,70$  B.M. [3]. Das entspricht einem Radikalgehalt von mindestens 95 %, der allerdings in



der konzentrierten Lösung rasch abklingt und nach einem Tag verschwunden ist. (2) ist in  $10^{-5}$  M Lösung in Methylenchlorid wesentlich beständiger und zeigt charakteristische Absorptionsbanden bei  $718 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4,85$ ) und  $995 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4,26$ ).

Durch Reduktion von (2) mit  $\text{NaBH}_4$  ließ sich ein noch nicht völlig reiner Kohlenwasserstoff gewinnen, dem die Struktur (3) zukommen dürfte.

Aus  $1 \cdot 10^{-5}$  Mol/l (1) in Methylenchlorid erzeugt eine äquivalente Menge (3)  $1,6 \cdot 10^{-5}$  Mol/l (2); es muß also eine Komproportionierung eingetreten sein. Die Regenerierung von (1) aus (2) mit Perchlorsäure in Acetonitril ist daher als Disproportionierung zu verstehen, wobei (3) durch Protionierung aus dem Gleichgewicht entfernt wird.

Ein eingegangen am 11. August 1964 [Z 810]

[\*] Vgl. S. Hünig et al., Liebigs Ann. Chem., im Druck; S. Hünig, H. J. Friedrich, D. Scheutzow u. W. Brenninger, Tetrahedron Letters 1964, 181.

[1] Wir danken Prof. K. Hafner, München, für Überlassung des Azulens.

[2] E. C. Kirby u. D. H. Reid, J. chem. Soc. (London) 1961, 3580; M. Fraser u. D. H. Reid, ibid. 1963, 1422.

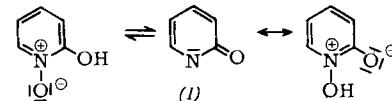
[3] Methode: H. J. Friedrich, Z. Naturforsch. 19b, 280 (1964); Angew. Chem. 76, 496 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 440 (1964).

## Wasserbeständige, kationische Siliciumkomplexe mit 1-Hydroxypyridin-N-oxyd

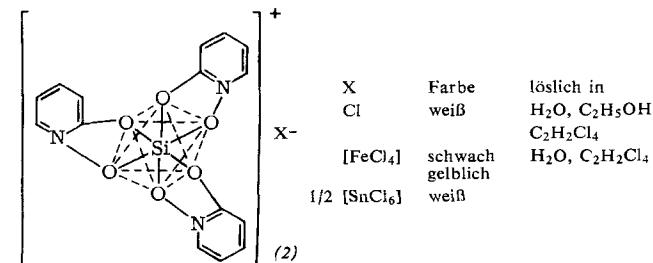
Von Prof. Dr. Armin Weiss und Dr. D. R. Harvey

Anorgan.-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

1-Hydroxypyridin-N-oxyd (1) [1] bildet einen kationischen Kieselsäurekomplex (2) [2], der als Chlorid, als Chloroferrat(III) und als Hexachlorostannat charakterisiert wurde.



Das Chloroferrat(III) verfärbt sich oberhalb  $220^\circ\text{C}$ , ohne zu schmelzen. Beim Chlorostannat(IV) setzt die Veränderung bei  $204$  bis  $206^\circ\text{C}$  ein. Das Chlorid scheint makroskopisch auch bei  $300^\circ\text{C}$  noch unverändert. Es ist dann jedoch röntgenamorph.



Auch Orthokieselsäure ( $< 110 \text{ mg SiO}_2/\text{Liter}$ ) kann bei  $\text{pH} = 6$  glatt zum kationischen Komplex (2) umgesetzt werden. Versuche mit kolloider Kieselsäure zeigten, daß die Komplexbildung wesentlich rascher verläuft als die Depolymerisation der Polykieselsäuren.

Beim Vergleich mit den entsprechenden Silicium-Komplexen mit 1,3-Diketonen [2a], den Siliciumhalogenid-Pyridin-N-oxyd-Verbindungen [3] oder den Esterkomplexen mit 1-Hydroxypyridin fällt die Wasserbeständigkeit auf. Das Chlorid läßt sich beim Eindampfen der wässrigen Lösung unverändert zurückgewinnen. Die Beständigkeit des Komplexes (2) hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß in ihm die positive Ladung auf mehrere Atome verteilt sein kann. Für einen oktaedrischen Bau des Kations spricht die Ähnlichkeit der IR-Spektren mit denen der anionischen Silicium-o-Diphenol-Komplexe.

Der Silicium-Hydroxypyridin-N-oxyd-Komplex erscheint von Interesse im Zusammenhang mit der Beobachtung von Schlipkötter [4], nach der Polyvinylpyridin-N-oxyd im Tierversuch die silikotische Gewebsreaktion nach Quarzapplikation signifikant hemmt. Modellversuche hatten keine direkte Wechselwirkung zwischen Polyvinylpyridin-N-oxyd und Siliciumdioxyd oder der davon abgelösten Kieselsäure erkannt lassen. Man hat daher in letzter Zeit eine direkte Einwirkung auf die Makrophagen diskutiert [5].

Nimmt man dagegen an, daß das Pyridin-N-oxyd als aromatische Verbindung im Organismus oxydativ verändert werden kann, so verdient das 1-Hydroxypyridin-N-oxyd Beachtung. Tierversuche mit 1-Hydroxypyridin-N-oxyd-Derivaten und Quarz sind daher naheliegend.

Ein eingegangen am 3. August 1964 [Z 797]

[1] J. N. Gardner u. A. R. Katritzky, J. chem. Soc. (London) 1957, 4375.

[2] Der Kürzelhalber wurden keine mesomeren Formen angegeben.

[2a] W. Diltz, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 923 (1906).

[3] K. Issleib u. H. Reinhold, Z. anorg. allg. Chem. 314, 113 (1962).

[4] H. W. Schlipkötter u. A. Brockhaus, Dtsch. med. Wschr. 85, 920, 933 (1960); Klin. Wschr. 39, 1182 (1961).

[5] H. W. Schlipkötter u. A. Brockhaus in: Fortschritte der Staublungenforschung. Verlag Niederrhein, Dinslaken 1963, S. 397; H. Antweiler, Beiträge zur Silikose-Forschung, Sonderband Grundfragen 5, 153 (1963).