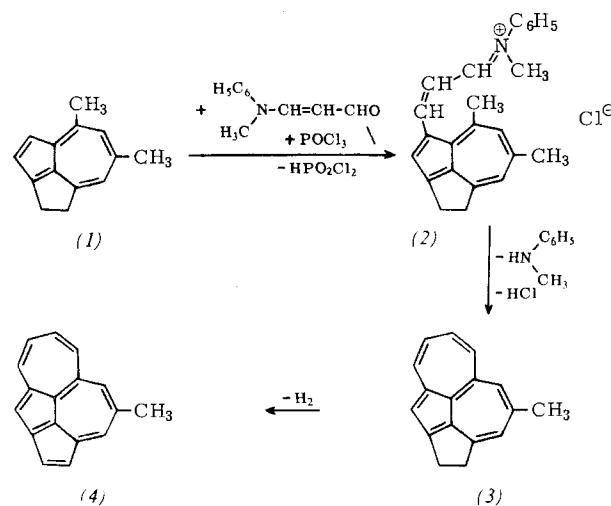
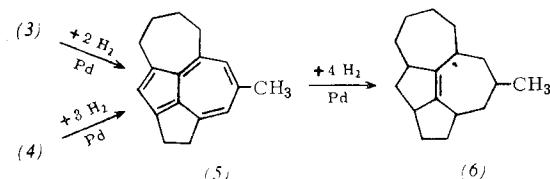


Ausgehend von dem früher beschriebenen 4,6-Dimethyl-1,8-cyclopenteno-azulen (1) [2] konnte der tetracyclische Kohlenwasserstoff (4), ein nichtbenzoides Isomeres eines Methylpyrens, dargestellt werden, in dem formal Pentalen mit Heptalen oder zwei Azulenmoleküle miteinander kombiniert sind und das die Bauelemente des Sesquifulvalens, Heptafulvens und Fulvens enthält. Verbindung (1) reagiert mit N-Methylanilinoacrolein in Gegenwart von Phosphoroxydchlorid bei 20 °C unter Bildung des Immonium-Salzes (2) (Ausbeute 90 %, Perchloraat: schwarzviolette Kristalle, Zersptk. > 260 °C), das in Gegenwart von Natriummethylat in siedendem Methanol unter Abspaltung von N-Methylanilin intramolekular zu (3) (Ausbeute: 35 %, braune Kristalle, Fp = 62–63 °C, Trinitrobenzol-Komplex: Fp = 196 °C) kondensiert. Die Dehydrierung von (3) mit Chloranil in Benzol bei 20 °C liefert (4) in 65-proz. Ausbeute als thermisch beständige schwarze Nadeln vom Fp = 109 °C, die sich in organischen Lösungsmitteln mit weinroter Farbe lösen; die Lösung fluoresziert grün. Das UV-Spektrum von (4) zeigt Maxima bei 255 (log ε = 4,55), 262 (4,57),



284 (4,75), 291 (4,83), 317 (4,24), 367 (3,55), 382 (3,61), 396 (3,38), 405 (3,35), 421 (3,58), 449 (3,76), 504 (2,74), 539 (3,00), 582 (3,11), 710 (2,08) und 813 (1,70) m μ (in n-Hexan).

Das NMR-Spektrum weist neben dem Protonensignal der Methylgruppe (Singulett bei 7,25 τ) das Multiplett der 9 Ringprotonen bei 1,5–3,3 τ auf. Verbindung (4) bildet einen Trinitrobenzol-Komplex vom Fp = 209 °C und läßt sich unter Aufnahme der für drei Doppelbindungen berechneten Wasserstoffmenge zum Azulen (5) (blaugrüne Nadeln, Fp = 64 °C; Trinitrobenzol-Komplex: Fp = 139 °C) hydrieren (Normal-



druck), das auch durch Reduktion von (3) zugänglich ist. Die weitere katalytische Hydrierung von (5) bei Normaldruck führt unter Aufnahme von 4 Mol H₂ vermutlich zum Kohlenwasserstoff (6), dessen Doppelbindung mit Brom oder Tetranitromethan nachgewiesen werden kann. Als cyclisch konjugiertes System mit 4n π-Elektronen (n = 4) ist (4) gegenüber elektrophilen Agentien überraschend stabil. Es löst sich in 70-proz. Perchlorsäure und kann bei 0 °C durch Verdünnen dieser Lösung unverändert zurückgewonnen werden.

Eingegangen am 9. November 1964 [Z 859]

[1] K. Hafner, Angew. Chem. 75, 1041 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 165 (1964).

[2] K. Hafner u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 624, 37 (1959).

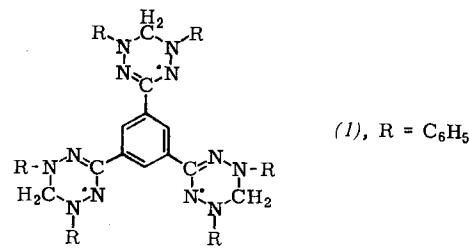
Über ein Triradikal [*]

Von Prof. Dr. Richard Kuhn, Dr. F. A. Neugebauer und H. Trischmann

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

Die Bildungsfreudigkeit und Beständigkeit der Verbazyle [1] hat die Gewinnung einer Verbindung mit drei ungepaarten Elektronen pro Molekül möglich gemacht. 1,3,5-Triformylbenzol wurde über das Trisphenylhydrazon mit kristallisiertem Benzoldiazoniumchlorid in Pyridin in das äußerst schwer lösliche, rote Trisformazan (es verpufft bei 272 bis 273 °C) verwandelt.

Dessen Suspension in Dimethylformamid (DMF) ergab mit BaO + Ba(OH)₂ und Methyljodid [1] das tiefgrüne dreifache Radikal 1,3,5-Tris-(1,2-diphenylverdazyl-3-yl)-benzol (1), das zehn in Konjugation stehende Sechsringe (7 Benzolkerne und 3 Heterocyclen) enthält. Aus DMF/Methanol kristallisiert es in nahezu schwarzen Prismen vom Zersptk. 242 bis 243 °C.



Bei der katalytischen Hydrierung in DMF mit Pd/BaSO₄ nimmt (1) sehr rasch 1,48–1,50 Mol H₂ (ber.: 1,50 Mol) auf. Seine molare Extinktion in DMF, ε = 12500 bei λ_{max} = 721 m μ , ist fast dreimal so groß wie die von 1,3,5-Triphenylverdazyl (λ_{max} = 720 m μ , ε = 4400).

Die mit der magnetischen Waage gemessene paramagnetische Suszeptibilität μ_{eff}/μ_B (berechnet für drei ungepaarte, entkoppelte Elektronen, $\sqrt{9} = 3$) beträgt

bei 298 °K: 2,96 ± 0,06

bei 195 °K: 2,97

bei 77 °K: 3,02

Das ESR-Spektrum [2] erstreckt sich wie dasjenige des 1,3,5-Triphenylverdazys über 50 Gauß. Die Tatsache, daß die Hyperfeinstruktur im Gegensatz zu derjenigen des 1,3,5-Triphenylverdazys (9 Linien im Abstand von 6 Gauß; Intensitätsverhältnis 1:4:10:16:19:16:10:4:1) nicht aufgelöst ist, führen wir auf eine Wechselwirkung zwischen den Elektronenpins zurück.

Die Messungen zeigen, daß die drei Radikal-Elektronen im π-Elektronensystem des Triradikals in den angewendeten Magnetfeldern von > 3000 Gauß praktisch vollständig entkoppelt sind ($\uparrow \uparrow \uparrow$).

Im Gegensatz zu den Biradikalen Porphyrindin [3] und NO-Indigo [4], deren Paramagnetismus mit sinkender Temperatur abnimmt, bleiben die Elektronen des Triradikals bis 77 °K ungepaart, obwohl sich mesomere Formen eines Zwitterion-Monoradikals schreiben lassen, bei denen die Spinkonzentration auf 1/3 zurückgehen müßte ($\uparrow \downarrow \uparrow$).

Eingegangen am 11. November 1964 [Z 860]

[*] 5. Mitteilung über Verbazyle; – 4. Mitteilung: Angew. Chem. 76, 691 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 762 (1964); – 3. Mitteilung: Angew. Chem. 76, 230 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 232 (1964).

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

[2] Herrn Prof. Dr. K. H. Haussler danken wir für die ESR-Messung und deren Diskussion.

[3] R. Kuhn u. H. Katz, Angew. Chem. 46, 478 (1933); E. Müller u. I. Müller-Rodloff, Liebigs Ann. Chem. 521, 81 (1936).

[4] R. Kuhn u. W. Blau, Liebigs Ann. Chem. 615, 99 (1958).