

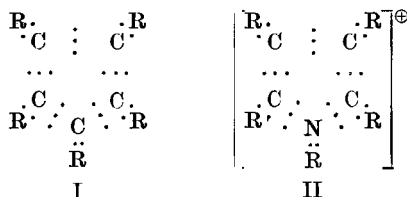
## 90. Richard Kuhn und Helmuth Kainer: Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorat\*)

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie]

(Eingegangen am 18. Februar 1952)

Pentaphenyl-pyrrol reagiert mit einer „jungen“  $\text{AgClO}_4$ /Jod-Lösung unter Bildung eines dunkelblauen, paramagnetischen Radikal-perchlorats  $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{N}^\oplus \cdot \text{ClO}_4^\ominus$  ( $\chi_{\text{molar para}} = +1126 \cdot 10^{-6}$ ,  $T = 297^\circ$ ). Es wird die Einwirkung von Silber(II)-Salzen auf aromatische Amine beschrieben und eine Spannungsreihe für Iniumsalze angegeben.

Fragestellung: Im Pentaphenyl-cyclopentadienyl von K. Ziegler<sup>1)</sup> kann man sich einen Grenzzustand der Elektronenverteilung<sup>2)</sup> vorstellen, bei dem jedes C-Atom des Fünfringes sein Oktett hat und trotzdem die Gesamtzahl der Elektronen ungerade ist ( $5 \times 3 = 15$ ), wie es dem von E. Müller<sup>3)</sup> nachgewiesenen Paramagnetismus dieses Radikals entspricht (I).



Die Entdeckung der Radikale mit 2wertigem Stickstoff durch H. Wieland<sup>4)</sup> hat bedeutsame Vergleiche mit denjenigen des 3wertigen Kohlenstoffs eröffnet. Die Grenzen der Existenzfähigkeit von Verbindungen, die Septette an C-Atomen bzw. an N-Atomen tragen, sind weitgehend bekannt. Es erhebt sich die Frage, ob nicht auch Stickstoffradikale existenzfähig sind, bei denen wie in I alle Ring-Atome, trotz unpaarer Elektronenzahl des Gesamtmoleküls, ihr Oktett haben können.

Das einfachste N-haltige Analogon des Pentaphenyl-cyclopentadienyls (I) wäre das Kation des Pentaphenyl-pyrrols (II). Da das N-Atom ( $Z = 7$ ) 1 Elektron mehr besitzt als das C-Atom ( $Z = 6$ ), kann die der Formel I entsprechende Elektronenverteilung nur zustande kommen, wenn 1 Elektron abgegeben wird, d. h. wenn die N-haltige Verbindung eine positive Ladung trägt (II).

Beim Pentaphenyl-cyclopentadienyl ist es fraglich, ob man von einem Radikal mit „dreiwertigem“ Kohlenstoff sprechen soll. Offenbar kann man

\*) Dem Entdecker der organischen Stickstoff-Radikale zum 75. Geburtstag.

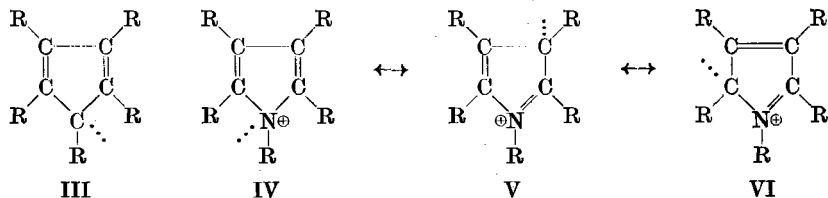
<sup>1)</sup> K. Ziegler u. B. Schnell, A. **445**, 266 [1925].

<sup>2)</sup> K. Löwenbein, A. **487**, 97 [1931]. In bezug auf quantenmechanisch berechnete Stabilität steht das Pentaphenyl-cyclopentadienyl nach E. Hückel (Ztschr. Elektrochem. **43**, 782 [1937]) mit einer gesamten Kopplungsenergie von  $48\beta$  ( $\beta$  = Kopplungsparameter) im Grundzustand neben dem Tribiphenylmethyl von Schlenk ( $51\beta$ ) an der Spitze der Radikale mit 3wertigem Kohlenstoff.

<sup>3)</sup> E. Müller u. I. Müller-Rodloff, B. **69**, 665 [1936].

<sup>4)</sup> H. Wieland, A. **381**, 200 [1911], **392**, 127 [1912]; H. Wieland u. C. Müller, A. **401**, 233 [1913]; H. Wieland, B. **48**, 1098 [1915]; H. Wieland u. A. Reverdy, B. **48**, 1112 [1915].

nicht ein bestimmtes von den 5 C-Atomen des Ringes für 3wertig (Septett) und die übrigen für 4wertig halten (Grenzzustand III), da alle Ring-C-Atome gleichberechtigt erscheinen und es im Grenzfall I auch tatsächlich sind.



Für das Kation des Pentaphenyl-pyrrols liegen in dieser Hinsicht die Verhältnisse anders. Die Sonderstellung des Stickstoff-Atoms läßt die Ausbildung eines Elektronenseptetts an diesem bevorzugt möglich erscheinen (IV), d. h. die Bildung eines Aminiumsalses im Sinne der von E. Weitz<sup>5)</sup> vorgeschlagenen Nomenklatur. Durch „Ladungsresonanz“<sup>6)</sup> kann IV in den Zustand II übergehen, bei dem sich nicht mehr sagen läßt, ob das N-Atom oder eines der 4 Ring-C-Atome Träger der positiven Ladung ist. Auch sind durch Valenzstrich-Formeln ausdrückbare Grenzzustände in Betracht zu ziehen, bei denen der Stickstoff als echtes Ammoniumsalz zugleich mit 3wertigem Kohlenstoff vorliegt (V u. VI).

Im folgenden werden Darstellung und Eigenschaften des Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorats<sup>7)</sup> (IV, V, VI, II) beschrieben. Sein Kation ist das isoelektronische N-Analogon<sup>8)</sup> zum Pentaphenyl-cyclopentadienyl. Es konnte in einem Reinheitsgrad von 89–95% hergestellt werden. Auffallend ist seine Empfindlichkeit gegen Sauerstoff, die für ein Stickstoffradikal unerwartet erscheinen mag. Das verwandte Tri-*p*-tolyl-aminium-perchlorat ist gegen Sauerstoff sehr beständig, das Pentaphenyl-cyclopentadienyl gehört zu den O<sub>2</sub>-empfindlichsten Radikalen. Die Mittelstellung unseres Radikalsalzes ist gut verständlich, wenn man annimmt, daß es, insbesondere in Lösung, entsprechend den Grenzformeln V und VI als Ammoniumsalz mit 3wertigem Kohlenstoff zu reagieren vermag.

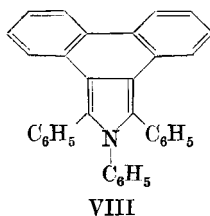
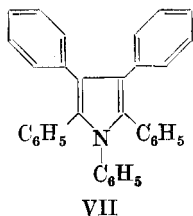
<sup>5)</sup> E. Weitz u. H. W. Schwichten, B. 59, 2307 [1926]; B. Eistert (Chemismus und Konstitution, Enke, Stuttgart 1948, S. 137) bezeichnet die Aminiumsalses als Ameiniumsalses.

<sup>6)</sup> Vergl. dazu Th. Förster, Fluoreszenz organ. Verbindungen, Vandenhoek u. Ruprecht, Göttingen 1951, S. 53.

<sup>7)</sup> Wir benutzen diese Bezeichnung bis auf weiteres im Einvernehmen mit Hrn. Dr. Fr. Richter, dem Direktor des Beilstein-Instituts, nachdem die von anderen tertiären Aminen abgeleiteten Radikalsalze durch Anfügen des Suffixes -ium an die Namen der tertiären Basen gebildet worden sind: Tri-*p*-tolyl-amin  $\rightarrow$  Tri-*p*-tolyl-aminium-perchlorat (E. Weitz, B. 59, 2307 [1926]), Tetra-*p*-tolyl-hydrazin  $\rightarrow$  Tetra-*p*-tolyl-hydrazinium-perchlorat (B. 60, 1203 [1927]), Dihydro-pyocyanin  $\rightarrow$  Pyocyaninium-perchlorat (B. 68, 1537 [1935]). Das dunkelblaue, paramagnetische Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorat gehört in die Familie der „Iniumsalses“. Daß dies aus seinem Namen nicht unmittelbar hervorgeht, kommt daher, daß es sich von einem tertiären Amin ableitet, dessen Name nicht auf -in, sondern auf -ol endigt.

<sup>8)</sup> Zum Begriff „isoelectronic“ vergl. H. C. Longuet-Higgins, Journ. chem. Soc. London 1949, 971; Nature 166, 139 [1950].

Zur Kenntnis des Pentaphenyl-pyrrols: Das als Ausgangsmaterial dienende Pentaphenyl-pyrrol (VII) haben wir nach W. Dilthey<sup>9)</sup> aus Tetraphenyl-cyclopentadienon und Nitrobenzol hergestellt.



Die Substanz ist auch aus Tetraphenylfuran und Anilin-hydrochlorid in Gegenwart von Aluminiumoxyd nach dem Verfahren von J. K. Jurjew<sup>10)</sup> erhältlich. Nach beiden Verfahren ist die Ausbeute gering. Wir haben daher versucht, Iso-bidesyl<sup>11)</sup>, das mit Ammoniumacetat in Eisessig unter den Bedingungen der Knorr'schen Pyrrolsynthese in 85–90-proz. Ausbeute Tetraphenyl-pyrrol liefert<sup>12)</sup>, mit Anilinsalzen bei Temperaturen bis zu 300° (Bombenrohr) in Pentaphenyl-pyrrol zu verwandeln. Diese mannigfach abgeänderten Versuche sind erfolglos geblieben. Neben anderen Produkten erhielten wir Bidesyl, das im Gegensatz zum Iso-bidesyl beim Erhitzen mit Ammoniumacetat in Eisessig auch kein Tetraphenyl-pyrrol liefert.

Das Pentaphenyl-pyrrol (VII, Schmp. 283°) zeigt keine basischen Eigenschaften. W. Dilthey<sup>9)</sup> konnte weder mit Perchlorsäure noch mit Pikrinsäure Salze erhalten. Dasselbe gilt für das 1,2,5-Triphenyl-3,4-diphenylen-(2,2')-pyrrol<sup>8)</sup> (VIII, Schmp. 351°). In bezug auf Fluoreszenz, Absorptions-Spektren und Bildung von Radikalsalzen sind aber VII und VIII auffallend verschieden:

Eigenschaften	VII	VIII
Fluoreszenz in Dioxan (10 <sup>-3</sup> m)	keine	leuchtend himmelblau
Molare Extinktion (x) beim Absorpt.-Maximum (275 mμ)		
in Dioxan	$x = 74 \cdot 10^3$	$x = 137 \cdot 10^3$
Reaktion mit AgClO <sub>4</sub> /J in Äther	tiefblau	keine

Die Diphenylbindung bewirkt somit das Auftreten von lebhafter Fluoreszenz und eine Erhöhung der Hauptabsorptionsbande im Ultraviolett auf nahezu das Doppelte (Abbild. 1). Beide Erscheinungen sind in verblüffend ähnlicher Weise bereits beim Vergleich von Triphenyl-tetrazoliumchlorid (IX, TTC) mit dem leuchtend himmelblau fluoreszierenden 2,3-Diphenylen-(2,2')-5-phenyl-tetrazoliumchlorid (X, Photo-TTC) beschrieben worden<sup>13)</sup>.

Man erkennt, daß bei den untersuchten Verbindungen VII–X durch die Diphenylbindung lebhafte Fluoreszenz bewirkt wird, unabhängig davon, ob

<sup>9)</sup> W. Dilthey, G. Hurtig u. H. Passing, Journ. prakt. Chem. [2] **156**, 36 [1940].

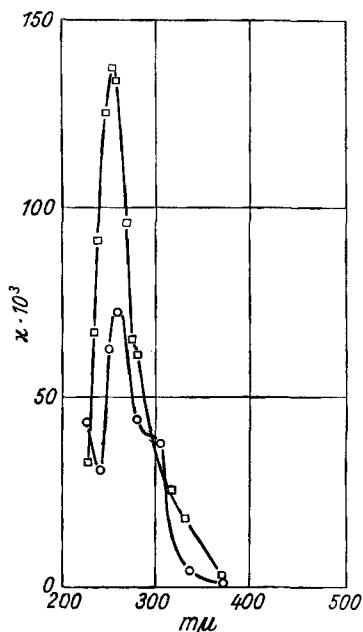
<sup>10)</sup> B. **69**, 1944 [1936].

<sup>11)</sup> E. Knoevenagel, B. **21**, 1358 [1888].

<sup>12)</sup> Unveröff. Versuche von H. Kainer.

<sup>13)</sup> I. Hausser, D. Jerchel u. R. Kuhn, B. **82**, 195 [1949].

der 5 gliedrige Ring geladen ist oder nicht. Es handelt sich um weitere Beispiele für die von R. Meyer<sup>14)</sup> hervorgehobene Bedeutung von Atombrücken

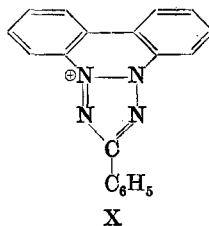
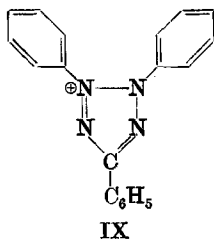


Abbild. 1. Lichtabsorption  
Pentaphenyl-pyrrol (○-○-○) und 1.2.5-Triphenyl-3,4-diphenyl-(2.2')-pyrrol (□-□-□) in Dioxan

Abszisse: Wellenlänge in mμ

Ordinate:  $x = \frac{2.30}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I}$  (c in Mol/l; d in cm)

für die Fluoreszenz organischer Verbindungen, die nach Th. Förster<sup>15)</sup> darauf beruht, daß durch die Atombrücken (d.h. durch die Diphenylbindungen



in unseren Beispielen) eine ebene Einstellung der aromatischen Ringsysteme erzwungen wird. Bei unebenem Bau bzw. bei Fehlen der genannten Atombrücken wird die aufgenommene Energie in metastabilen Zuständen

<sup>14)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **24**, 468 [1897].

<sup>15)</sup> Naturwiss. **33**, 220 [1946]; Fluoreszenz organ. Verbindungen, Vandenhoek u. Ruprecht, Göttingen 1951, S. 109 usw.

gespeichert und in strahlungslosen Übergängen allmählich an Molekeln des Lösungsmittels usw. abgegeben.

Auf den ersten Blick erscheint es schwer verständlich, daß VII mit  $\text{AgClO}_4/\text{J}$  ein Radikalsalz bildet, VIII dagegen nicht. Die vorangehenden Betrachtungen zeigen jedoch, daß auch in optischer Hinsicht VII und VIII sehr verschieden sind. Im Grunde scheint hier dasselbe zum Ausdruck zu kommen wie in der Tatsache, daß Diphenylamin zu einem Radikal mit 2wertigem N dehydriert werden kann, nicht dagegen das fluoreszierende Carbazol.

**Darstellung des Radikal-Salzes:** In der Absicht, Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorat zu erhalten, versetzten wir Pentaphenyl-pyrrol mit einer nach M. Gomberg<sup>16)</sup> aus Silberperchlorat und Jod hergestellten Lösung von Chlortetroxyd ( $\text{Cl}_2\text{O}_3$ ) in Äther. Dabei ereignete sich gar nichts. An der Chlortetroxyd-Lösung, die aus Kaliumjodid in der von M. Gomberg beschriebenen Weise Jod ausschied und mit Dihydropyocyanin sofort eine tiefgrüne Fällung von Pyocyaninium-perchlorat gab<sup>17)</sup>, konnte es nicht liegen. Eine genau stöchiometrisch bereitete „alte“ Lösung ließ sich weder durch Zusatz von Jod (wobei  $\text{JClO}_4$  hätte entstehen können) noch durch Versetzen mit  $\text{AgClO}_4$  (wobei eine Bildung von  $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$  nicht ausgeschlossen schien) reaktionsfähig machen. Mit Bleitetraacetat in Eisessig reagiert Pentaphenyl-pyrrol ebenfalls nicht.

Als wir jedoch in der von E. Weitz und H. W. Schwechten<sup>5)</sup> empfohlenen Weise das Pentaphenyl-pyrrol zunächst mit Jod in Äther und dann erst mit einer Suspension von Silberperchlorat in Äther versetzten, entstand eine blaue, Silberjodid enthaltende Fällung, der sich mit Chloroform das gebildete Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorat leicht entziehen ließ. Aus der tief dunkelblauen Lösung in Chloroform wird das Radikal-Salz durch Zusatz von trockenem Äther ausgefällt. Die Darstellung gelingt auch mit einer klaren aus Silberperchlorat und Jod in Äther bereiteten Lösung, die man durch Abfiltrieren des noch nicht in Lösung gegangenen Silberperchlorats und des erst teilweise entstandenen Silberjodids erhält. Eine solche „junge“ Lösung besitzt noch Jodfarbe und enthält gleichzeitig noch Silber. Sie zeigt das von M. Gomberg<sup>16)</sup> beschriebene Phänomen der nachträglichen Abscheidung von Silberjodid. Es wird zu prüfen sein, ob die darin enthaltene reaktionsfähige Verbindung ein anorganisches Analogon der von A. Simonini<sup>18)</sup> aufgefundenen und von H. Wieland mit F. G. Fischer<sup>19)</sup> näher untersuchten Komplexverbindungen darstellt, die aus Silbersalzen von Carbonsäuren und Jod erhältlich sind.

**Eigenschaften:** Die Substanz,  $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{N}^{\oplus} \cdot \text{ClO}_4^{\ominus}$ , färbt sich beim Erhitzen im offenen Röhrchen ab  $156^{\circ}$  grau und schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei  $188\text{--}190^{\circ}$  (unkorr.). Sie ist in Äther, Petroläther, Benzol, Alkohol, Dioxan und in Tetrachlorkohlenstoff nicht löslich. In Chloroform löst sie sich mit tief dunkelblauer Farbe (4 mg in 10 ccm Chloroform absorbieren bei

<sup>16)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 398 [1923].

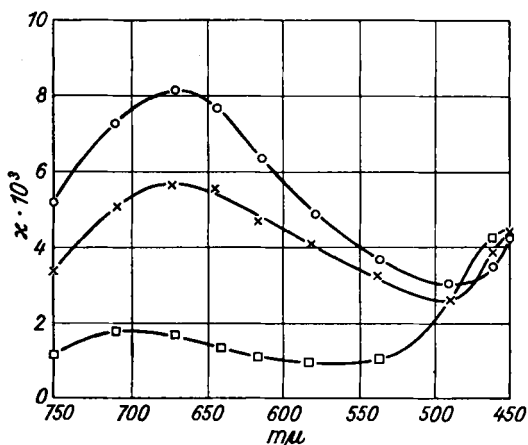
<sup>17)</sup> R. Kuhn u. K. Schön, B. **68**, 1537 [1935].

<sup>18)</sup> Monatsh. Chem. **13**, 320 [1892].

<sup>19)</sup> A. **446**, 49 [1926].

675  $m\mu$  und einer Schichtdicke von 0.5 cm über 95% des Lichts). Die gute Löslichkeit von Aminiumsalzen in Chloroform ist schon E. Weitz<sup>5)</sup> aufgefallen.

Im Vakuum ist unser Radikal-perchlorat in festem Zustand bei Raumtemperatur mehrere Wochen ohne erhebliche Veränderung haltbar. In Chloroform, dem einzigen Lösungsmittel, das wir kennen, ist es recht zersetzlich, auch wenn man für Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit sorgt; 0.1-proz. Lösungen in reinstem Chloroform hatten nach magnetischen und optischen Messungen eine Halbwertszeit in der Größenordnung von 20 Min. (20°). Die rasche zeitliche Änderung des Absorptionsspektrums, das ein breites Maximum der Absorption um  $\lambda_{\max} = 670 m\mu$  erkennen läßt, ist aus Abbild. 2 ersichtlich.



Abbild. 2. Lichtabsorption

Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorat in Chloroform (4.0 mg Sbst. in 10 ccm  $\text{CHCl}_3$ ; Schichtdicke 0.5 cm) o-o-o 2-3 Min. nach Lösung, x-x-x nach 3-5 Min., □-□-□ nach etwa 15 Min. Gemessen im Stufenphotometer nach Pulfrich ohne Luftausschluß

Abzisse: Wellenlänge in  $m\mu$

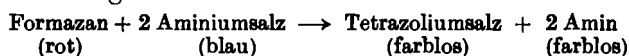
Ordinate:  $x = \frac{2.30}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I}$  (c in Mol/l; d in cm)

Mit freiem Auge erkennt man, daß die rein blauen Lösungen in Stickstoff-Atmosphäre unter Farbaufhellung bald grünstichig blau, später rein grün und schließlich, nach mehreren Stunden, hellgelb werden. Leitet man Sauerstoff ein, so schlägt die blaue Farbe in wenigen Sekunden nach Dunkelrot um. Auch Stickstoffmonoxyd, das nach den Angaben von H. Wieland<sup>4)</sup> besonders rein dargestellt wurde, zersetzt momentan. Zusatz von Wasser, Eisessig oder verd. Salzsäure zur blauen Chloroform-Lösung beschleunigt die Zersetzung außerordentlich. Konz. Schwefelsäure löst das feste Farbsalz für Sekunden mit blauer Farbe, die rasch in ein schmutziges Gelbgrün übergeht.

Die große Empfindlichkeit gegen Säuren gestattete nicht, die von H. Wieland<sup>20)</sup> bei der Bestimmung des Oxydationswertes von Tribromiden tertiärer

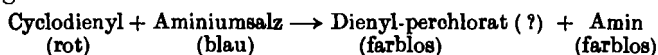
<sup>20)</sup> B. 40, 4265 [1907].

Amine angewandte  $\text{SnCl}_2$ -Methode anzuwenden. Ein sehr geeignetes, neutrales und zugleich säurebindendes Reduktionsmittel ist Triphenylformazan, das in Chloroform-Lösung das Radikal-Salz scharf zu titrieren erlaubt:

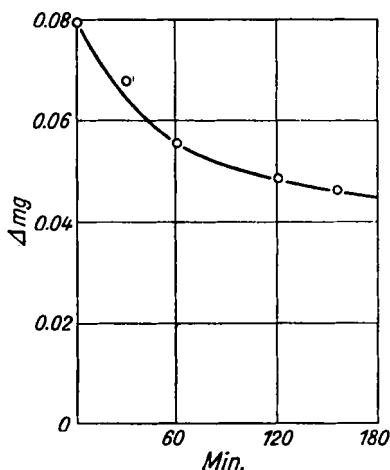


Nach dieser Methode ergab sich für frisch hergestellte Präparate von Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorat durchschnittlich ein Reinheitsgrad von 89–95%. Das aus dem Radikal-Salz zurückgebildete Amin ließ sich vom wasserlöslichen Tetrazolium-Salz leicht trennen und als unverändertes Pentaphenyl-pyrrol vom Schmp. und Misch-Schmp. 179° identifizieren.

Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorat dehydriert glatt das rote 1-Benzolazo-2-phenylamino-naphthalin zum farblosen Naphthotriazolium-Salz<sup>21)</sup> und wird entfärbt durch das gelbe *syn* 2-Benzoyl-pyridin-phenylhydrazon<sup>22)</sup>. Mit einer Lösung von Pentaphenyl-cyclopentadienyl<sup>1)</sup> in Chloroform erfolgt momentane Umsetzung:



**Magnetische Suszeptibilität:** Zur Sicherstellung des Radikalcharakters haben wir das magnetische Verhalten untersucht. Suszeptibilitätsmessungen an den blauen Lösungen in Chloroform zeigten die in Abbild. 3 angegebene zeitliche Zunahme des Diamagnetismus.



Abbild. 3

Magnetische Zerfallskurve des Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorats in Chloroform + Benzol (9:1) im doppelseitigen Röhrchen gemessen gegenüber reinem Chloroform

Abszisse: Zeit in Min., Ordinate: Magnetische  $\Delta\text{mg}$ -Werte, gemessen mit einer magnetischen Waage nach Gouy

Gleichsinnig mit dem magnetischen Zerfall nimmt auch die Intensität der Absorptionsbande im sichtbaren Gebiet mit zunehmender Zersetzung des

<sup>21)</sup> Vergl. R. Kuhn u. E. Ludolphy, A. 564, 35 [1949].

<sup>22)</sup> Vergl. R. Kuhn u. W. Münzing, B. 85, 29 [1952].

Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorats ab. Eine einwandfreie Entscheidung zugunsten eines freien Radikals konnten wir durch Messung der Suszeptibilität der festen Substanz erbringen, die wir ebenso wie die Messungen an den Radikal-Lösungen mit einer magnetischen Waage nach Gouy ausführten. Durch Bestimmung der  $\chi$ -Werte bei verschiedenen Feldstärken überzeugten wir uns von der Abwesenheit ferromagnetischer Verunreinigungen. In der folgenden Tafel sind die gefundenen Suszeptibilitätswerte zusammengestellt und mit den theoretisch berechneten verglichen<sup>23)</sup>.

Tafel. Suszeptibilitätswerte

Temperatur	Substanz	$\chi_g \cdot 10^{-6}$	$\chi_{\text{molar}} \cdot 10^{-6}$ gef.	$\chi_{\text{molar}} \cdot 10^{-6}$ ber.
24°	Pentaphenyl-pyrrol (VII) . . . . .	-0.6620	-295.5	293.3
24°	Triphenyl-diphenyl-pyrrol (VIII) . .	-0.634	-282.5	284.4
24°	Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorat . .	+1.460	+798.6	942.5

Die gesamte Suszeptibilität eines freien Radikals setzt sich aus dem Paramagnetismus des unpaaren Elektrons und dem diamagnetischen Anteil des übrigen Moleküls zusammen:

$$\chi_{\text{gesamt molar}} = \chi_{\text{para molar}} + \chi_{\text{dia molar}}.$$

Die diamagnetische Korrektur ergab sich aus den molaren Suszeptibilitäten des Pentaphenyl-pyrrols (nach der Tafel  $\chi_{\text{molar}} = -295.5 \cdot 10^{-6}$ ) und des Perchlorat-Ions ( $\chi_{\text{molar}} = -32 \cdot 10^{-6}$ <sup>24)</sup>). Nach Abzug des diamagnetischen Anteiles ( $\chi_{\text{diamolar}} = -327.5 \cdot 10^{-6}$ ) findet man für den Paramagnetismus des Radikal-perchlorats einen Wert von

$$\chi_{\text{para molar}} = +1126 \cdot 10^{-6}.$$

Daß der experimentell bestimmte Wert (88.5 % d.Th.) etwas hinter dem theoretischen von  $+1270 \cdot 10^{-6}$  zurücksteht, ist bei der Zersetzlichkeit der Substanz nicht überraschend. Das nach der Gleichung  $\mu_{\text{eff}} = 2.84 \cdot \sqrt{\chi \cdot T}$  berechnete effektive Moment ergibt sich zu  $\mu_{\text{eff}} = 1.53$ . Doch dürfte der so erhaltene Wert infolge einer zu erwartenden, kleinen Abweichung vom Curieschen Gesetz dem theoretisch berechneten noch etwas näher liegen. Die Messung der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen wird Aufschluß geben, ob der Magnetismus nur von dem Spin des ungepaarten Elektrons ( $\Sigma$ -Zustand) herrührt oder ob auch noch ein meßbares Bahnmoment vorhanden ist. Letztere Möglichkeit ist nach den eingehenden Untersuchungen von E. Müller<sup>3)</sup>, der bei sämtlichen bis jetzt gemessenen Radikalen einen  $\Sigma$ -Zustand gefunden hat, nicht sehr wahrscheinlich.

Spannungsreihe der Iniumsalze: Tri-*p*-tolylamin<sup>5)</sup> und Dihydropyocyanin<sup>17)</sup> setzen sich, wovon wir uns eingehend erneut überzeugt haben, auch

<sup>23)</sup> A. Pacault, Ann. Chim. 1946, 527; Les Systématiques Magnétochimiques, Revue Scientifique 86, 38 [1948].

<sup>24)</sup> P. W. Selwood, Magnetochemistry, Interscience Publishers, Inc., New York 1943, S. 36.



mit einer „alten“ aus  $\text{AgClO}_4$  und Jod bereiteten Lösung, die Chlortetroxyd ( $\text{Cl}_2\text{O}_8$ ) enthält, momentan unter Bildung der bekannten tieffarbigten Aminiumsalze um. Das Pentaphenyl-pyrrol, das damit nicht reagiert, erscheint als edleres „Metall“ im Sinne von E. Weitz. Danach sollte es möglich sein, durch das unedlere Tri-*p*-tolylamin das Kation des Pentaphenyl-pyrrols zu entladen. Tatsächlich findet dieser Umsatz, wenn man diese beiden Substanzen in Chloroform-Lösung vereinigt, statt. Gibt man die blaue Lösung von Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorat zu Dihydropyocyanin, so fällt unter Entfärbung der Lösung das tiefgrüne Pyocyaninium-perchlorat sofort aus. Der Niederschlag erleidet auf Zusatz von Natronlauge die bekannte Disproportionierung unter Bildung von Pyocyanin. Tri-*p*-tolyl-aminium-perchlorat verhält sich gegenüber Dihydropyocyanin wie Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorat. Tri-dipyridyl-silber(II)-perchlorat<sup>25</sup>), in Chloroform suspendiert, gibt nicht nur mit Tri-*p*-tolylamin, sondern auch mit Pentaphenyl-pyrrol Blaufärbung (Radikal-Salze). Dihydropyocyanin reduziert schon Silber(I)-perchlorat zu metallischem Silber. Man kommt so zur folgenden Spannungsreihe für die Inium- und Silber-Salze:

Tri-dipyridyl-silber(II)-perchlorat

Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorat

Silber(I)-perchlorat

Tri-*p*-tolyl-aminium-perchlorat

Pyocyaninium-perchlorat

Eine Unsicherheit in dieser Reihenfolge betrifft die relative Stellung von Silber(I)-perchlorat und von Tri-*p*-tolyl-aminium-perchlorat. E. Weitz<sup>5</sup>) findet (ohne Angabe des Lösungsmittels), daß Silberperchlorat auf Tri-*p*-tolylamin nicht einwirkt. Wir finden, daß in Chloroform momentan, in Äther langsamer, intensive Blaufärbung eintritt. Vielleicht hängt die Reihenfolge in der Spannungsreihe von der Natur des Lösungsmittels ab. Wir dürfen aber auch folgendes nicht unerwähnt lassen: Das von uns nach der Vorschrift von H. Wieland<sup>18</sup>) aus *p*-Jod-toluol und Di-*p*-tolylamin in angegebener Ausbeute (40–50 % d.Th.) erhaltene Tri-*p*-tolylamin schmolz nicht bei 117° (H. Wieland), sondern bei 102–103°. Dieser Schmelzpunkt blieb auch nach mehrfacher Umkristallisation aus Eisessig und nach chromatographischer Reinigung an Aluminiumoxyd Brockmann (Lösungsmittel Benzol : Benzin = 2 : 1) unverändert<sup>26</sup>). Die elementare Zusammensetzung entsprach derjenigen des Tritolylamins  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}$  (287.4: ber. C 87.77 H 7.36 N 4.87, gef. C 87.83 H 7.43 N 4.93).

Hrn. Dr. K. H. Hausser, Hrn. Dr. Paul Schmidt und Hrn. A. Überle haben wir für die magnetischen Messungen zu danken, Frl. A. Dold für die Messung der UV-Absorptionsspektren, der Studienstiftung des deutschen Volkes für die Gewährung eines Stipendiums.

<sup>25</sup>) Dargest. nach G. T. Morgan u. F. H. Burstall, Journ. chem. Soc. London 1930, 2594.

<sup>26</sup>) Über Dimorphie bei Derivaten des *p*-Toluidins vergl. R. Kuhn u. L. Birkofer, B. 71, 624 [1938], Fußn. 14).

## Beschreibung der Versuche

Pentaphenyl-pyrrol<sup>6)</sup>: 15 g Tetraphenyl-cyclopentadienon werden in 75 ccm Nitrobenzol 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird auf ein Vol. von 25 ccm eingengt. Dabei geht Nitrosobenzol (Farbe, Geruch, Bildung von Azobenzol mit Anilin) mit dem Nitrobenzol über. Zusatz von 50 ccm Methanol fällt mit braunen, schmierigen Substanzen verunreinigtes Rohprodukt aus. Durch mehrmaliges Umlösen aus Methyläthylketon oder Benzol-Methanol erhält man 1.8–2.0 g Pentaphenyl-pyrrol (10–12% d. Th.) vom richtigen Schmp. 283° (unkorr.). Zur Analyse wurde bei 138°/1 Torr getrocknet.  $C_{34}H_{25}N$  (447.2) Ber. C 91.23 H 5.64 N 3.13 Gef. C 91.19 H 5.55 N 3.05

Umsetzung von Jod mit Silberperchlorat<sup>16)</sup>: Das angewandte Silberperchlorat (Riedel-de Haen)<sup>27)</sup> wurde i. Hochvak. über Kaliumhydroxyd und Diphosphor-pentoxyd bei 110° entwässert. Etwa 3 g des absol. trockenen Salzes füllten wir möglichst rasch in ein heißes, vorgetrocknetes Wägegläschen, das mit einem gut schließenden Schliffstopfen versehen war. Nach dem Erkalten im Exsiccator wurde gewogen und das Silberperchlorat schnell in einen 250 ccm-Rundkolben mit 2 seitlichen Ansätzen mit Schliffhähnen gegeben, der mit reinem Stickstoff gefüllt war. Über ein aufgesetztes Verbindungsrohr mit zwei Normalschliffen destillierten wir trockenen, über viel Natrium-Draht aufbewahrten Äther vom Natrium direkt in den Reaktionskolben ab. Auf 2.77 g Silberperchlorat kommen etwa 100 ccm Äther zur Anwendung. Nach dem Abkühlen auf 0° fügte man etwas weniger als die stöchiometrische Menge Jod (1.57 g J auf 2.77 g  $AgClO_4$ ) auf einmal zu. Das rasch in Lösung gehende Jod wird anfangs unter  $AgJ$ -Ausscheidung nahezu momentan verbraucht. Nach wenigen Sekunden bleibt indessen in der Lösung die Farbe des freien Jods bestehen („junge Lösung“). Solange die Lösung noch Silber enthält und Jodfarbe zeigt, ist sie gegenüber Pentaphenyl-pyrrol reaktionsfähig. In diesem Stadium zeigt sie das von M. Gomberg beschriebene „Nachfällungs-phänomen“. Man kann das bereits gebildete  $AgJ$  durch ein dreifaches Faltenfilter entfernen; das vollkommen klare, braune Filtrat scheidet nach einiger Zeit erneut reichliche Mengen von Silberjodid ab. Von Zeit zu Zeit wird der Reaktionskolben kräftig geschüttelt. Zusatz einiger Glasperlen fördert die Durchmischung. Nach eintägigem Stehen bei 0° besitzt die Reaktions-Lösung nur noch ganz schwach gelbe Farbe („alte Lösung“). Sie setzt in Übereinstimmung mit M. Gomberg aus einer Kaliumjodid-Lösung Jod in Freiheit.

Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorat: Eine gesätt. Lösung von 200 mg Pentaphenyl-pyrrol in trockenem,  $HCl$ -freiem Chloroform wird mit etwa 30–40 ccm abfiltrierter „junger“  $AgClO_4/J$ -Lösung versetzt. Der ausfallende dunkelblaue Niederschlag wird nach einigem Stehen rasch abzentrifugiert und mit Äther und anschließend mit Benzol gut ausgewaschen. Dieser Niederschlag enthält noch eine beträchtliche Menge Silberjodid. Durch Lösen in etwa 10 ccm Chloroform, Filtrieren und rasches Ausfällen mit 50 ccm gekühltem Äther erhält man bis zu 70 mg silber- und jod-freies Radikal-perchlorat. Durch Behandeln des Niederschlages mit mehr Chloroform lassen sich, insbesondere bei kleineren Ansätzen, höhere Ausbeuten (bis zu 70–80% d. Th.) erhalten. Allerdings weisen solche Präparate niedrigere Oxydationswerte auf.

$[C_{34}H_{25}N]ClO_4$  (547.2) Ber. C 74.62 H 4.58 N 2.56 Cl 6.48

Gef. C 73.34 H 4.67 N 2.47 Cl 6.72

Weitere, gleichartig dargestellte Präparate ergaben: C 73.12, 72.71, 72.38 H 4.68, 4.53, 4.76.

Bestimmung des Oxydationswertes mit *C-p*-Chlorphenyl-*N,N'*-diphenylformazan: Man löst 122.5 mg des Formazans in 100 ccm reinem Chloroform; 1 ccm dieser Lösung, die man aus einer Bürette zufließen läßt, entspricht theoret. 4.00 mg Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorat. Die Umsetzung findet momentan statt. Der Umschlag von Rot + Blau → farblos ist scharf erkennbar. 16.8 mg eines 2 Stdn. alten Präparates verbr. 4.0 ccm (ber. 4.2 ccm) = 95.3% d. Th., 12.2 mg verbr. 2.9 ccm = 95.1% d. Th., 4.0 mg verbr. 0.89 ccm (ber. 1.0 ccm) = 89% d. Theorie. Ein 4 Wochen altes, an der Luft aufbewahrtes Präparat gab nur noch ~75% des ber. Oxydationswertes.

<sup>27)</sup> Hrn. Direktor Dr. H. Ramstetter sind wir für die freundliche Überlassung sehr zu Dank verpflichtet.