

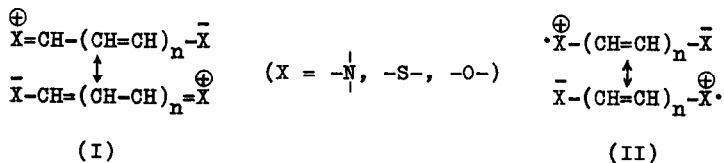
NEUARTIGE RADIKALIONEN
 VERBINDUNGEN DER INDOLIZINREIHE

S.Hünig, H.J.Friedrich,
 D.Scheutzw und W.Brenninger

Chemisches Institut der Universität Würzburg

(Received 26 November 1963)

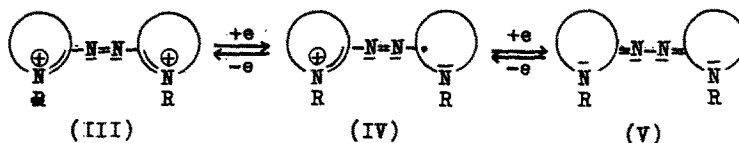
Der Einbau einer ungeraden Zahl von Methingruppen zwischen zwei Schlüsselatome X, im Sinne von I, führt zu einer maximalen Delokalisation der π -Elektronen (Cyanintyp)¹. Dieser Zustand wird auch bei einer geraden Zahl von Methingruppen erreicht, wenn das System im Sinne von II Radikalcharakter besitzt².



Die systematische Anwendung dieses allgemeinen Prinzips erlaubt den Aufbau neuer, stabiler Radikationen, die nach Gleichung 1 in ein reversibles, zweistufiges Redoxsystem eingebettet sind^{2b}.

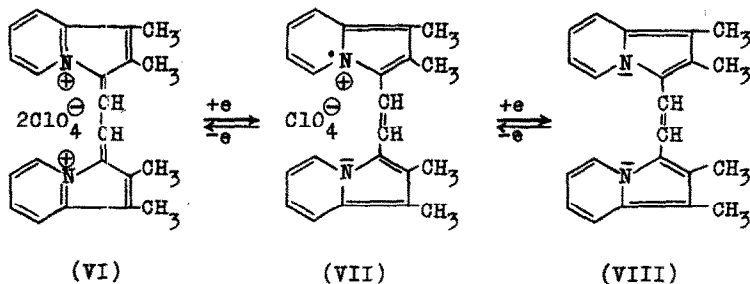


So konnten z.B. die Radikale IV³ mit Benzthiazol-2, Benzimidazol-2, Chinolin-2 und Pyridin-2-Ringen^{2b}, sowie



mit Chinolin-4, Pyridin-4 und Acridin-9-Ringen^{2c} u.a. durch Komproportionierung von III und V erzeugt werden.

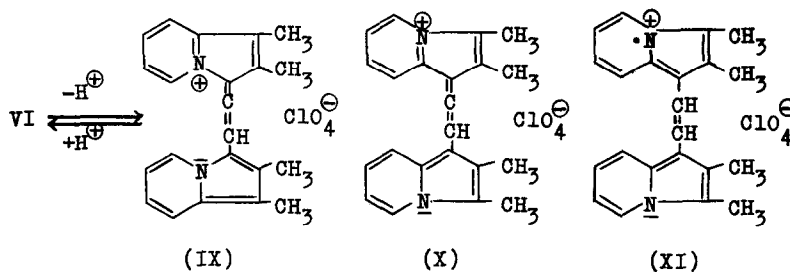
Mit Hilfe des Typus II lassen sich einige merkwürdige Befunde in der neueren Literatur verstehen. So beschrieben z.B. Fraser und Reid⁴ vor kurzem das aus 1,2-Dimethyl-3H-indoliziniumperchlorat und Glyoxal dargestellte rote Diperchlorat VI, das durch Alkohol in ein blaues Monoperchlorat übergeht, welches mit NaBH₄ zur orangefarbenen Base VIII reduziert wird. Die Autoren interpretierten den



Übergang vom roten Diperchlorat zum blauen Monoperchlorat als Säure-Base-Reaktion VI-IX und schrieben letzterem daher

die Allenstruktur IX zu, obwohl die langwellige Lichtabsorption im sichtbaren Spektralbereich nicht dazu passend erschien.

Unsere allgemeine Konzeption ließ vermuten, daß VI im Alkohol nicht ein Proton verliert, sondern ein Elektron aufnimmt (VI-VII). Tatsächlich erweist sich das blaue Monoperchlorat nicht als Allen IX, sondern als Radikalsalz der Formel VII³. Ganz entsprechend besitzt das vom



2,3-Dimethyl-indolizin abgeleitete Monoperchlorat nicht die Allenstruktur X⁴, sondern die Radikalstruktur XI³.

VII und XI zeigen wie die Radikale IV ein kräftiges Elektronenresonanzsignal⁵. Die magnetischen Suszeptibilitäten bzw. Spindichten wurden nach der Methode von Friedrich⁶ mit der Kernresonanz gemessen und ergeben praktisch quantitative Radikalgehalte. Dem-entsprechend reagieren gleichmolare Lösungen von VI und VIII beim Vereinigen augenblicklich nach Gleichung 1 unter Komproportionierung zu VII. Zweifellos besitzt das VII entsprechende, vom

1-Methyl-2-phenyl-indolizin abgeleitete blaue Monoperchlorat⁴ ebenfalls Radikalcharakter(XI).

Die analogen Reidschen Verbindungen, in welchen die heterocyclischen Ringe durch Azulenringe ersetzt sind⁴, werden zur Zeit noch auf ihren Radikalcharakter untersucht. Ebenso sind noch ausgedehnte optische Untersuchungen all dieser Radikale im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich im Gang.

1. Die gleichen Überlegungen gelten für die entsprechenden Anionen; außerdem für den Ersatz der Methin- durch Azagruppen.
- 2a. vgl. die Wursterschen Farbsalze; L.Michaelis et al., J.Amer.Chem.Soc., 61, 1981 (1939) und die Weitzschen Viologene; E.Weitz, Angew.Chem., 66, 658 (1954)
- 2b. S.Hünig, Angew.Chem., 73, 30 (1961) und S.Hünig et al., Liebigs Ann.Chem., im Druck
- 2c. S.Hünig et al., Liebigs Ann.Chem., in Vorbereitung
3. Diese Registrierformel sagt nichts über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Einzelelektrons aus.
4. M.Fraser und D.H.Reid, J.chem.Soc.[London], 1963, 1421
5. Für die Messungen danken wir Herrn Dr. A.Horsfield, Varian-Research-Laboratory, Zürich
6. H.J.Friedrich, Z.Naturforsch., im Druck