

identifizierte Struktur ist mit TiCuSi und ZrCuSi isotyp ($D_{2h}^{16} = Pbnm$ [1]). Die Gitterkonstanten liegen zwischen denen von TiCuSi und ZrCuSi. Die bisherigen Ergebnisse lassen darauf schließen, daß eine lückenlose Mischkristallreihe $Ti_{1-x}Zr_xCuSi$ ($0 \leq x \leq 1$) existiert, wobei die Gitterparameter mit wachsendem x zunehmen (Fig. 1).

Eingegangen am 24. Juli 1967

[1] NICKL, J., u. H. SPRENGER: Naturwissenschaften 54, 18 (1967).

Tabelle. Ausbeuten und physikalische Eigenschaften der 1. ω -Di-H-perchlorpolyene I (n)

n	Ausb. (%)	Fp. (°C)	NMR-Signal (τ ; in CCl_4)	UV-Daten (Hexan) Maximum [in m μ ; (e)]	Schulter
4	81	−41 bis −39	3,53	211 (16400)	235 (4000)
6		44–45	3,51	213,5 (22300)	243 (6200)
8	73	60–61 (54,5–55,5) ¹	3,51	214 (27000)	248 (9000)
12		180,5–181,5	3,48	214 (38000)	252 (14300)
16	26	253,5–255	3,07 (THF)	215 (51400)	255 (21000)

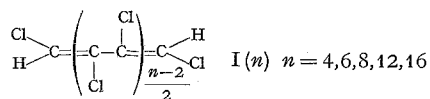
¹ Dimorphie

Darstellung von trans-1. ω -Di-H-perchlorpolyenen [1]

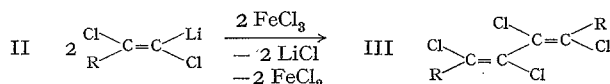
G. KÖBRICH und H. BÜTTNER

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Aus trans-Dichloräthylen erhielten wir durch oxydative Kupplung Chlorpolyene der allgemeinen Struktur I (n): Läßt man auf die bei tiefer Temperatur (−110 °C) in Tetrahydrofuran

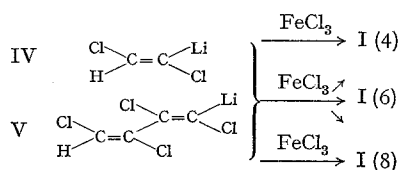


stabilen Lithiumorganylen II [2] überschüssiges $FeCl_3$ (1–2 Mol) einwirken, so resultieren nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur in meist hoher Ausbeute die Dimeren III [3]. So liefert trans-Dichlorvinyl-Lithium (IV) [4] zu 81% das bislang unbekannte cis-cis-1.2.3.4-Tetrachlorbutadien I (4) bzw. III, ($R = H$). Da keines der beiden anderen möglichen Isomeren [5] nachgewiesen werden konnte, wird die neue C–C-Bindung stereospezifisch geknüpft.

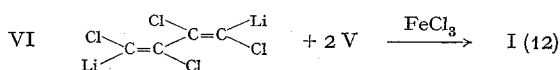


I (4) läßt sich mit 1 Mol Butyllithium in Tetrahydrofuran bei −110 °C zu V metallieren und mit $FeCl_3$ zum Octachloroctatetraen I (8) kuppeln, aus dem man gleichsinnig das Hexadecachlor-hexadecaoctaen I (16) gewinnt.

Zwischenglieder kann man durch gemeinsame Kupplung zweier Lithiumorganylen II mit unterschiedlicher Kettenlänge aufbauen. So entsteht aus Mischungen von trans-Dichlorvinyl-Lithium und V mit Eisensalz neben I (4) (aus 2 Mol IV) und I (8) (aus 2 Mol V) auch das Hexachlor-hexatrien I (6). Die drei Verbindungen bilden sich ungefähr im statistischen Verhältnis und sind säulenchromatographisch trennbar.



Die Polyene I (n) werden mit 2 Mol Butyllithium glatt in Dilithium-organylen I (n) (Li statt H) übergeführt; z.B. entsteht aus I (4) über die Stufe V nahezu quantitativ VI, wie die nach der Carboxylierung zu 91% isolierte Dicarbonsäure III ($R = CO_2H$) beweist (Fp 207–208°). Hierauf gründet sich eine weitere Variante der Kupplungsreaktion: Die gemeinsame Umsetzung von Mono- und Dilithiumverbindung (V + VI) mit Eisensalz liefert neben I (8), I (16) und schwerlöslichen Polymeren das Dodecachlor-dodecahexaen I (12), welches wir uns aus der beidseitigen Verknüpfung von VI mit jeweils einem Molekül V gemäß



entstanden denken.

Die Struktur der Verbindungen I (n) ist durch Analysen, Massenspektren und andere spektroskopische Daten (vgl. Tabelle),

ferner durch chemische Umsetzungen belegt. Die am Kalottenmodell demonstrierbare sterische Wechselwirkung der Chloratome mit dem Halogen am jeweils übernächsten Kohlenstoff verhindert eine koplanare Einstellung benachbarter Doppelbindungen und erlaubt somit keine durchlaufende Konjugation. Daher sind auch die höheren Glieder farblos und ähneln in ihren UV-Spektren, abgesehen von den erwartungsgemäß größeren ϵ -Werten, den niederen Homologen (Tabelle).

Eingegangen am 14. Juli 1967

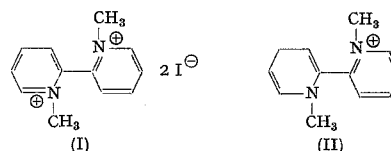
[1] Stabile Carbenoide. XXVIII.—XXVII. Mitteil.: KÖBRICH, G., u. H. R. MERKLE: Chem. Ber. 100 (im Druck). — [2] Übersicht: KÖBRICH, G. et al.: Angew. Chem. 79, 15 (1967). — [3] Darstellung und Eigenschaften der intermediären Lithiumorganylen werden anderenorts beschrieben. — [4] KÖBRICH, G., u. K. FLORY: Chem. Ber. 99, 1773 (1966). — [5] Vgl. MÜLLER, E., u. F. HÜTHER: Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 589 (1931); ROEDIG, A., u. R. KLOSS: Liebigs Ann. Chem. 612, 1 (1958).

Radical Cation from 2,2'-Bipyridyl Dimethiodide

L. A. SUMMERS

University of Newcastle, New South Wales, Australia

Certain bridged diquaternary salts of 2,2'-bipyridyl are reduced to stable radical cations at a potential (E_0) of about −0.35 to −0.58 volts [1]. This reaction is thought to be involved in the herbicidal action of these salts [2, 3]. 2,2'-Bipyridyl dimethiodide (I), however, is not a herbicide and has been reported not to be reduced to a radical cation at a potential attainable in aqueous solution [1, 2]. In connection with our study of diquaternary salts related to bipyridylum herbicides [4, 5] we have investigated the reduction of an aqueous solution of (I) with zinc dust and find that, contrary to the previous report, it is reduced to a fairly stable radical cation, although the reduction occurs at a potential lower than the potentials at which the herbicidal bipyridylum salts are reduced.



On treatment with zinc dust an aqueous solution of (I) gave an amber solution, the colouration being attributed, at least in part, to the radical cation of which (II) is one canonical form. The zinc treated solution gave a complex ESR signal consisting of more than 30 lines with a total width of about 30 gauss. The presence of a high concentration of a radical was confirmed by the observation that the NMR spectrum of the coloured solution was of low intensity and was poorly resolved. When the reducing agent was removed and the solution was shaken in air, the intensity of the colour diminished. The NMR spectrum obtained then was substantially that of (I), indicating that the one electron transfer is reversed by atmospheric oxidation although there were clearly appreciable amounts of other products present which are presumably formed from (II) by dimerisation or by other reactions. On polarographic examination in 0.067 M Sorensen phosphate buffers of pH 5.9, 6.8 and 8.04, compound (I), at concentrations between 0.001 M and 0.0015 M, gave a typical symmetrical one electron reduction wave with a half-wave potential of about −1.02 volts (against a standard calomel electrode) independent of pH and concentration. The ESR spectrum