

## Unerwarteter „Zweielektronenübergang“ bei cyclischen Hydrazinen – eine voltammetrische Analyse\*\*

Von Michael Dietrich, Jürgen Heinze\*, Hans Fischer und Franz A. Neugebauer\*

Professor Walther Jaenicke zum 65. Geburtstag gewidmet

Von den primären Oxidationsprodukten aromatischer Hydrazine sind bislang nur die Radikalkationen als stabile Teilchen beschrieben worden<sup>[1-3]</sup>; die Dikationen erwiesen sich dagegen als äußerst reaktiv, so daß eine eindeutige Charakterisierung ihrer Redoxeigenschaften noch aussteht.

Bei einer cyclovoltammetrischen Untersuchung der Reihe Tetraphenylhydrazin **1**, Benzo[c]benzo[3,4]cinnolin-1,2-a]cinnolin **2**, 5,6-Dihydro-5,6-diphenylbenzo[c]cinnolin **3** und 5,6-Dihydro-5,6-dimethylbenzo[c]cinnolin **4** gelang uns nun erstmals die reversible Oxidation von **1-4** in flüssigem SO<sub>2</sub> ( $T < -10^\circ\text{C}$ ) bis zu den Dikationen (Tabelle 1). Bei **2** wurde darüber hinaus die reversible Bildung des Trikations beobachtet. Das mit einer optimierten Technik gereinigte SO<sub>2</sub> erwies sich damit erneut als hervorragendes Lösungsmittel zur Erzeugung und Untersuchung hochgeladener Kationen<sup>[4]</sup>.

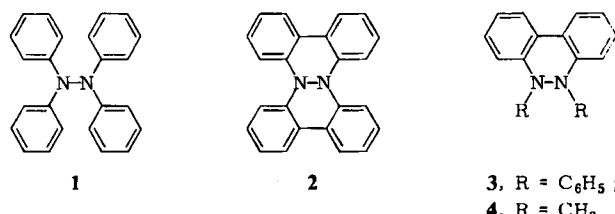


Tabelle 1. Standardpotentiale der Verbindungen **1-4** [als X bezeichnet; vgl. auch Reaktionsschema (1)].

	$E^\circ(X/X^{\bullet\bullet})$ [V] [a]	$E^\circ(X^{\bullet\bullet}/X^{2\bullet})$ [V]	$E^\circ(X^{2\bullet}/X^{3\bullet\bullet})$ [V]
1	0.797	1.652	—
2	0.560	1.165	2.745
3	ee-Konf.: 0.240 [b] aa-Konf.: 0.990 [b]	0.840	—
4	ee-Konf.: 0.320 [b] aa-Konf.: 0.820 [b]	0.870	—

[a] Alle Potentiale beziehen sich auf die wäßrige Ag/AgCl-Elektrode. [b] Diese Standardpotentiale wurden durch digitale Simulation bestimmt.

Zunächst überraschend ist das Cyclovoltammogramm von **3** bei  $-50^\circ\text{C}$  (Abb. 1a): Anstelle der erwarteten gut getrennten Oxidationsstufen für die Bildung von  $3^{\bullet\bullet}$  und  $3^{2\bullet}$  zeigt es eine einzige, überhöhte Welle, der in der Spannungsumkehr eine Welle mit dem seltenen „crossing“-Effekt sowie eine weitere stark kathodisch verschobene Welle gegenüberstehen.

Da **1** und **2** sich reversibel oxidieren lassen, kann man eine übliche Folgereaktion von  $3^{\bullet\bullet}$  (z. B. Addition oder Substitution) ausschließen. Geometrische Überlegungen anhand des Molekülmodells von **3** legen vielmehr nahe,

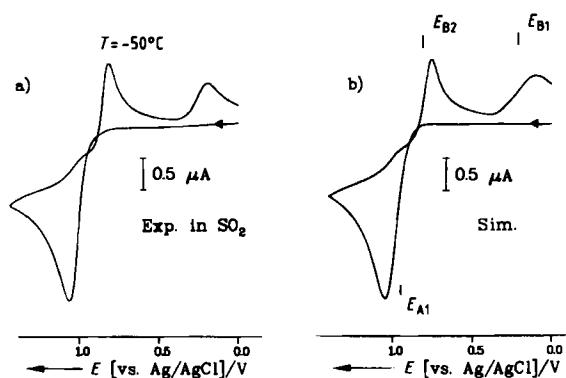


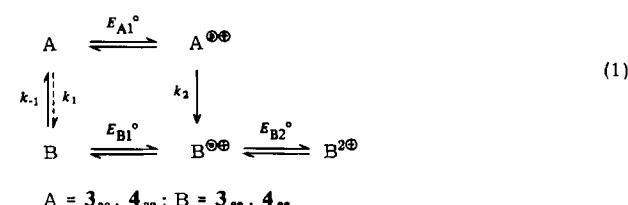
Abb. 1. Cyclovoltammogramm der Oxidation von **3** ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  M,  $v = 100$  mV/s). a) Experimentelles Cyclovoltammogramm in SO<sub>2</sub> (Arbeitselektrode Pt; 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>). b) Simuliertes Cyclovoltammogramm (Simulationsdaten:  $k^0(A/A^{\bullet\bullet}) \cdot \sqrt{D} = 5.0 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-3/2</sup>,  $\alpha(A/A^{\bullet\bullet}) = 0.39$ ,  $k^0(B/B^{\bullet\bullet}) \cdot \sqrt{D} = 3.1 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-3/2</sup>,  $\alpha(B/B^{\bullet\bullet}) = 0.75$ ,  $k^0(B^{\bullet\bullet}/B^{2\bullet}) \cdot \sqrt{D} = 9.3 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-3/2</sup>,  $\alpha(B^{\bullet\bullet}/B^{2\bullet}) = 0.35$ ,  $k_1 = 0$ ,  $k_{-1} = 100$  s<sup>-1</sup>,  $k_2 = 100$  s<sup>-1</sup>).

dass nach dem Ladungstransfer Konformationsumwandlungen eintreten. Aufgrund der sterischen Gegebenheiten sollten im ungeladenen **3** die beiden Phenylgruppen an den überwiegend sp<sup>3</sup>-hybridisierten N-Atomen axial angeordnet sein (aa-Konformation)<sup>[5]</sup>. Weiterhin belegen PE-spektroskopische Untersuchungen an mit **3** eng verwandten Hydrazobenzolen, dass die antiperiplanare Anordnung der Phenylgruppen in der Regel bevorzugt wird<sup>[6]</sup>. Oxidation zum Radikalkation  $3^{\bullet\bullet}$  führt, wie ESR-Untersuchungen zeigten<sup>[3]</sup>, zu einer weitgehenden Einebnung des Gerüsts. Die Phenylgruppen an den nunmehr sp<sup>2</sup>-hybridisierten N-Atomen sind äquatorial angeordnet (ee-Konformation) und schaffen sich durch Zunahme der Torsion um die N-C-Bindung Platz. Bereits Nelsen und Evans et al. konnten das elektrochemische Verhalten von cyclischen aliphatischen Hydrazinen auf die Existenz von Konformeren zurückführen<sup>[7]</sup>. Allerdings sind ihre und unsere Befunde nicht direkt vergleichbar.

Wir gehen davon aus, dass **3** in einer ECE-Schrittfolge<sup>[8]</sup> zum Dikation oxidiert wird, wobei der C-Schritt zu einem ee-Konformer führt. Durch die Einebnung des Gerüsts wird die Konjugation zwischen den beiden Stickstoffzentren soweit vergrößert, dass das Redoxpotential  $E^\circ_{B2}$  für das  $3_{ee}^{\bullet\bullet}/3_{ee}^{2\bullet}$ -Paar negativ zu  $E^\circ_{A1}$  zu liegen kommt. Im voltammetrischen Experiment beobachtet man aus diesem Grund nur eine einzige Welle. Bei der Reduktion des Systems, also nach der Spannungsumkehr, treten zwei gut getrennte Reduktionswellen auf, die von  $3_{ee}^{2\bullet}$  zum neutralen **3**<sub>ee</sub> führen. Die neutrale Spezies lagert sich abschließend aus der ee- wieder irreversibel ( $T = -50^\circ\text{C}$ ,  $k_1 \approx 0$ ,  $k_{-1} \gg 0$ ) in die thermodynamisch stabile aa-Form um (EEC)<sup>[8]</sup>.

Damit ergibt sich das vereinfachte Reaktionsschema (1) (insgesamt existieren für die neutrale Spezies acht Konformere: zwei ee-, zwei aa- und vier ea-Formen<sup>[6]</sup>).

Ein formal analoges Schema postulierten bereits Olsen und Evans sowie Hammerich und Parker für die Reduktion von Bianthon-Derivaten, deren Radikalionen ebenfalls Konformationsumwandlungen eingehen<sup>[9]</sup>.



[\*] Priv.-Doz. Dr. J. Heinze, Dipl.-Chem. M. Dietrich  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Prof. Dr. F. A. Neugebauer, H. Fischer  
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung,  
Abt. Organische Chemie  
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Zwei weitere Ergebnisse vervollständigen unsere Interpretation. Der deutlich sichtbare „crossing“-Effekt beweist eine homogene Disproportionierung<sup>[10]</sup> gemäß



wobei der anodische Strom in der Spannungsumkehr aus der Reoxidation von  $B^{2+}$  zu  $B^{2+}$  an der Elektrodenoberfläche resultiert. Die digitale Simulation des gesamten Prozesses einschließlich der Disproportionierung (Abb. 1b) stimmt ausgezeichnet mit den experimentellen Daten überein. Prinzipiell lassen sich die experimentellen Daten bei  $-50^\circ\text{C}$  auch über einen  $E_iE_r$ -Mechanismus<sup>[8]</sup> ( $i$ =irreversibel,  $r$ =reversibel) anstelle der vorgeschlagenen ECE-Sequenz simulieren. In diesem Falle müßte aber  $E_{A1}^0 < E_{B2}^0$  sein, und der Übergang  $B^{2+} \rightarrow B$  bei  $E_{B1}^0$  wäre nicht existent. Messungen bei  $T > 60^\circ\text{C}$  in Benzoniitril zeigen aber dem Ladungstransfer vorgelagerte Konformationsumwandlungen an, die bereits bei der neutralen Spezies, wenn auch nur in geringem Umfang, zur ee-Form sowie den ea-Formen führen ( $k_r > 0$ ). **3<sup>2+</sup>** bildet sich in diesem Fall beim Standardpotential  $E_{B1}^0$ . Damit kann die  $E_iE_r$ -Route ausgeschlossen werden.

Im Multisweep-Experiment im Bereich zwischen  $+0.6$  V und  $+1.5$  V beobachtet man einen Isopotentialpunkt (IPP) bei  $+0.94$  V. Hierbei wächst die Welle für das reversible Redoxpaar  $B^{2+}/B^{2+}$  bei  $E_{B2}^0 = 0.840$  V an unter gleichzeitiger Abnahme der Welle für die Bildung von  $A^{2+}$  bei  $E_{A1}^0 = 1.080$  V. Isopotentialpunkte treten immer dann auf, wenn sich eine elektroaktive Spezies vollständig in eine andere elektroaktive Spezies umwandelt, im vorliegenden Fall also axiales  $A^{2+}$  in äquatoriales  $B^{2+}$ <sup>[11]</sup>.

Ein weitgehend ähnliches Reaktionsschema wie bei **3** ergibt sich für **4** bei  $-70^\circ\text{C}$  (Abb. 2). Aufgrund der geringeren sterischen Hinderung durch die beiden Methylgruppen bleibt  $E_{A1}^0 < E_{B2}^0$ , so daß der „crossing“-Effekt fehlt. Erhöht man die Temperatur (Abb. 2), so erscheint zwischen  $+0.3$  V und  $+0.7$  V eine anodische Welle, und bei  $-13^\circ\text{C}$  ist die Normalform einer reversiblen potentialgetrennten Zweistufenoxidation erreicht. Analog zu **3**, aber wegen der geringeren Aktivierungsbarriere bei tieferen

Temperaturen, wandelt sich **4** vor dem Elektronentransfer aus der aa- oder ea-Konformation in die ee-Konformation um (CEE). Da es acht Konformationen gibt, ist das vollständige kinetische Schema sehr komplex. NMR-spektroskopische Messungen in einem sehr großen Temperaturbereich ergeben keinerlei Hinweise auf Konformationsumwandlungen. Daraus folgt, daß das thermodynamische Gleichgewicht in Einklang mit den elektrochemischen Befunden auf der Seite der aa-Konformation liegt. In der Cyclovoltammetrie wird durch die Elektrodenreaktion das ee-Konformer **B** laufend dem Gleichgewicht entzogen. Bei ausreichend hoher Bildungsgeschwindigkeit ( $k_r > 0$ ) von **B** wird somit ein eindeutiger experimenteller Nachweis solcher thermodynamisch wenig begünstigter Konformere möglich.

Eingegangen am 12. Juni,  
veränderte Fassung am 11. Juli 1986 [Z 1810]

CAS-Registry-Nummern:

$1^{2+}$ : 34832-17-2 /  $2^{2+}$ : 104419-46-7 /  $3^{2+}$ : 104369-55-3 /  $4^{2+}$ : 65938-53-6.

- [1] G. Cauquis, M. Genies, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3959; G. Cauquis, H. Delhomme, D. Serve, *ibid.* 1971, 4649; G. Cauquis, B. Chabaud, M. Genies, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 3482; G. Cauquis, H. Delhomme, D. Serve, *Electrochim. Acta* 20 (1975) 1019; U. Svanholm, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5507.
- [2] A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomson: *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, Academic Press, London 1968, S. 123; R. M. Das, A. V. Patankar, B. Venkataraman, *Proc. Indian Acad. Sci. A* 53 (1961) 273; F. A. Neugebauer, S. Bamberger, *Chem. Ber.* 105 (1972) 2058; F. A. Neugebauer, H. Weger, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1152.
- [3] F. A. Neugebauer, M. Bock, S. Kuhnhäuser, H. Kurreck, *Chem. Ber.* 119 (1986) 980.
- [4] M. Dietrich, J. Mortensen, J. Heinze, *Angew. Chem.* 97 (1985) 502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 508.
- [5] Dies wird durch die Röntgen-Strukturanalyse bestätigt; K. Krieger, unveröffentlicht.
- [6] P. Rademacher, V.-M. Bass, M. Wildemann, H. Weger, *Chem. Ber.* 110 (1977) 1939.
- [7] S. F. Nelsen, L. Echegoyen, D. H. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3530; S. F. Nelsen, L. Echegoyen, E. L. Clennan, D. H. Evans, D. A. Corrigan, *ibid.* 99 (1977) 1130; S. F. Nelsen, E. L. Clennan, D. H. Evans, *ibid.* 100 (1978) 4012; S. F. Nelsen, G. T. Cunkle, D. H. Evans, K. J. Haller, M. Kaftory, B. Kirste, H. Kurreck, T. Clark, *ibid.* 107 (1985) 3829.
- [8] J. Heinze, *Angew. Chem.* 96 (1984) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 831.
- [9] B. H. Olsen, D. H. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 839; O. Hammarich, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 35 (1981) 395.
- [10] C. Amatore, J. Pinson, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 107 (1980) 59.
- [11] J. G. Gaudiello, T. C. Wright, R. A. Jones, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 888.

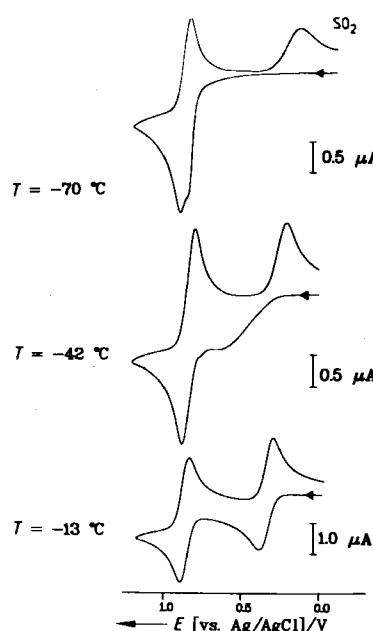


Abb. 2. Experimentelle Cyclovoltammogramme der Oxidation von **4** ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  M,  $v = 100$  mV/s) in  $\text{SO}_2$  bei mehreren Temperaturen (Arbeitselektrode Pt;  $0.1$  M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ).

## Ein einfacher Weg zu Ruthenacycloalkanen\*\*

Von **Ekkehard Lindner\***, **Rolf-Michael Jansen** und **Hermann August Mayer**

Bei Übergangsmetallkatalysierten organischen Synthesen, wie Olefincarbonylierungen, Oligomerisierungen von Olefinen oder Metathesereaktionen, treten Metallacyclokane häufig als reaktive Zwischenstufen auf<sup>[1]</sup>. In den letzten Jahren wurden von zahlreichen Übergangsmetallen solche Verbindungen als Modellsubstanzen beschrieben<sup>[2]</sup>.

[\*] Prof. Dr. E. Lindner, R.-M. Jansen, Dr. H. A. Mayer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[\*\*] Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, 54. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 53. Mitteilung: E. Lindner, K. Auch, G. A. Weiß, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.*, im Druck.