

Diin-Reaktion, XIX<sup>1)</sup>

## Polarographische Untersuchungen von Acenchinonen und Heteroacenchinonen

Eugen Müller\* und Willy Dilger

Chemisches Institut der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle

Eingegangen am 5. Februar 1973

---

Das polarographische Verhalten einiger neuer Acenchinone und Heteroacenchinone in Acetonitril als Lösungsmittel wird untersucht. Bei allen untersuchten Chinonen werden zwei Ein-Elektronenübergänge beobachtet. Zwischen den Halbstufenpotentialen der ersten Stufe und der Summe der *Hammettschen* Substituentenkonstanten besteht bei substituierten Anthrachinonen eine lineare Beziehung. Die Heteroatome bewirken eine Verschiebung der Halbstufenpotentiale zu negativeren Werten.

Diyne Reaction, XIX<sup>1)</sup>

### Polarographic Studies of Acenquinones and Heteroacenquinones

The polarographic behavior of several new acenquinones and heteroacenquinones in acetonitrile is studied. For all quinones studied, two one-electron reduction steps are observed. For substituted anthraquinones a linear dependence is found between the halve-wave potentials of the first reduction step and the summation of *Hammett* substituent constants. Heteroatoms shift the halve-wave potentials in the negative direction.

---

Seit einigen Jahren beschäftigen wir<sup>2-4)</sup> uns mit der Synthese von Acenchinonen und Heteroacenchinonen mittels Übergangsmetallkomplexen. Im folgenden berichten wir über das polarographische Verhalten dieser neuartigen Chinone. Von besonderem Interesse ist dabei der Einfluß der Substituenten und der Ring-Heteroatome auf das Halbstufenpotential. Durch die Substituenten und die Ring-Heteroatome wird die Elektronenverteilung im Molekül beeinflusst<sup>5)</sup>. Somit ändert sich die Elektronendichte an den polarographisch aktiven Zentren; dies hat eine Halbstufenpotentialverschiebung zur Folge.

---

<sup>1)</sup> XVIII. Mitteil.: Eug. Müller und A. Segnitz, Chem. Ber. **106**, 35 (1973).

<sup>2)</sup> Eug. Müller und E. Langer, Tetrahedron Lett. **1970**, 731; Eug. Müller, C. Beißner, H. Jäkle, E. Langer, H. Muhm, G. Odenigbo, M. Sauerbier, A. Segnitz, D. Streichfuß und R. Thomas, Liebigs Ann. Chem. **754**, 64 (1971).

<sup>3)</sup> Eug. Müller und W. Winter, Chem. Ber. **105**, 2523 (1972).

<sup>4)</sup> Eug. Müller und W. Winter, Liebigs Ann. Chem. **761**, 14 (1972).

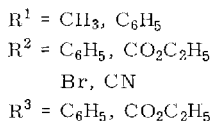
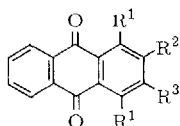
<sup>5)</sup> W. Flaig, H. Beutelspacher, H. Riemer und E. Kälke, Liebigs Ann. Chem. **719**, 96 (1968), dort weitere Literatur.

## A. Meßergebnisse

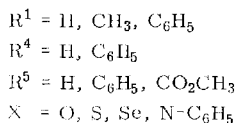
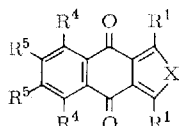
Der Ohmsche Widerstand des polarographischen Stromkreises (Widerstand der Lösung, Elektroden, Arbeitswiderstand des Verstärkers) beeinflusst das Wechselstrompolarogramm<sup>6)</sup>. Außerdem ist das Diffusionspotential zwischen der wäßrigen Kalomelektrode und der organischen Phase nicht bekannt. Die Polarogramme wurden deshalb unter streng gleichen Bedingungen aufgenommen, so daß das Diffusionspotential und der durch den Ohmschen Widerstand verursachte Spannungsabfall bei allen Messungen gleich sind.

Wenn man den Einfluß der Substituenten und Heteroatome nicht durch das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  der ersten Stufe, sondern als relative Verschiebung  $\Delta E_{1/2}$  gegen das Halbstufenpotential des Anthrachinons ausdrückt, erhält man Werte, die vom Diffusionspotential und der verwendeten Bezugs elektrode unabhängig sind (Tab. 1).

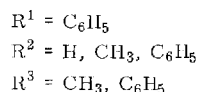
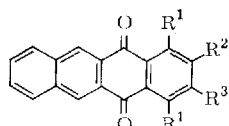
Folgende Chinonsysteme wurden untersucht:



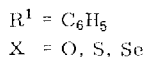
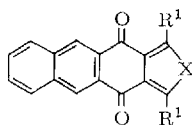
1



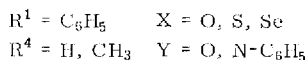
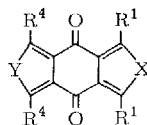
2



3



4



5

### 1. Acenchinone, Einfluß der Substituenten auf das Halbstufenpotential

Neuerdings nimmt man bei der polarographischen Reduktion von Chinonen die Sauerstoffatome als reaktives Zentrum<sup>7)</sup> an. Durch elektronenziehende Substituenten werden die Elektronen in der C=O-Gruppe vom Sauerstoff zum Kohlenstoff hin verschoben. Dadurch wird die Elektronenaufnahme am Sauerstoff erleichtert. Dies ist aber gleichbedeutend mit einer Vergrößerung (Verschiebung zu positiven Werten) des Halbstufenpotentials, wie Tab. 1 zeigt.

<sup>6)</sup> H. W. Nürnberg und G. Wolf, Chem.-Ing.-Techn. **38**, 160 (1966).

<sup>7)</sup> S. Berger und A. Rieker, Tetrahedron **28**, 3123 (1972), dort weitere Literatur.

Tab. 1. Halbstufenpotentialverschiebung von Acenchinonen gegenüber Anthrachinon, gemessen in Acetonitril mit Tetraäthylammoniumperchlorat als Leitsalz

Chinon Nr.	R <sup>1</sup>	Substituenten R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	$\Delta E_{1/2}$ [mV]
<b>1a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-20
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CN	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+100
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Br	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+30
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	CN	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+40
<b>e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+150
<b>3a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-140
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-130
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-210

Nach Zuman<sup>8)</sup> kann man den Substituenteneinfluß auf das Halbstufenpotential mit der modifizierten *Hammett*-Gleichung

$$\Delta E_{1/2} = p_{\pi} \sigma_{\text{para}}$$

ausdrücken. Die Reaktionskonstante  $p_{\pi}$  ist ein Maß für die Empfindlichkeit der  $\pi$ -Elektronen des chinoiden Systems gegenüber Substituenteneinflüssen. Die Substituentenkonstante  $\sigma_{\text{para}}$  drückt den Einfluß der Substituenten auf die Elektronendichte am Reaktionszentrum aus. Man verwendet den  $\sigma_{\text{para}}$ -Wert, weil dieser im Gegensatz zum  $\sigma_{\text{meta}}$ -Wert neben dem induktiven Effekt auch den mesomeren Effekt berücksichtigt<sup>9)</sup>.

Bei Mehrfachsubstitution haben die Substituenteneinflüsse auf das Halbstufenpotential additiven Charakter<sup>8-10)</sup>, d.h. es geht die Summe der Substituentenkonstanten in die modifizierte *Hammett*-Gleichung ein

$$\Delta E_{1/2} = p_{\pi} \Sigma \sigma_{\text{para}}$$

Für die Anthrachinone **1a**–**e** wurden unter Verwendung der *Jafféschen* Substituentenkonstanten<sup>11)</sup> die Summe der  $\sigma_{\text{para}}$ -Werte berechnet. Aus der Abb. geht hervor, daß sich für die untersuchten Anthrachinone die Substituentenkonstanten  $\sigma_{\text{para}}$  in Bezug auf die Korrelation zu den Halbstufenpotentialen additiv verhalten.

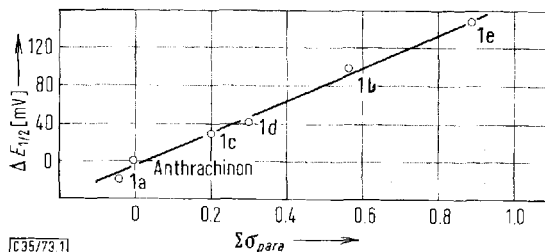


Abb. Halbstufenpotentialverschiebung durch Substituenteneinflüsse in Abhängigkeit von der Summe der Substituentenkonstanten

<sup>8)</sup> P. Zuman, Collect. Czech. Chem. Commun. **27**, 1029 (1962).

<sup>9)</sup> H. Berg und K. Kramarczyk, Talanta **12**, 1127 (1965).

<sup>10)</sup> O. Ryba, J. Pilar und J. Petranek, Collect. Czech. Chem. Commun. **34**, 2581 (1969).

<sup>11)</sup> H. H. Jaffé, Chem. Rev. **53**, 191 (1953).

## 2. Heteroacenchinone, Einfluß der Ring-Heteroatome auf das Halbstufenpotential

Die untersuchten Heterochinone zeigen durchweg ein kleineres Halbstufenpotential als die entsprechenden Anthrachinone bzw. Tetracenchinone (Tab. 2).

Es fällt dabei auf, daß die durch die Heteroatome bedingte Halbstufenpotentialänderung sehr viel größer ist als bei der Variation der verschiedenen Substituenten. Das Reaktionszentrum muß demnach durch die Heteroatome der Fünfringe stark negatiert werden, so daß die Elektronenaufnahme erheblich erschwert wird.

Tab. 2. Halbstufenpotentialverschiebung von Heteroacenchinonen gegenüber Anthrachinon, gemessen in Acetonitril mit Tetraäthylammoniumperchlorat als Leitsalz

Chinon Nr.	Substituenten			X	Y	$\Delta E_{1/2}$ [mV]	
	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>			gef.	ber.
<b>2a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	O		-140	
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	S		-150	
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	Se		-200	
<b>d</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O		-210	
<b>e</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		-420	
<b>f</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		-230	
<b>4a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			O		-250	
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			S		-260	
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			Se		-300	
<b>5a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H		O	O	-360	-330
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H		S	O	-380	-340
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H		Se	O	-420	-390
<b>d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		O	N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-610	-540
<b>e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		S	N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-630	-550
<b>f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		Se	N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-670	-600

Die Heteroatome verändern die  $\pi$ -Elektronendichte (mesomere und induktive Effekte). Durch Einbeziehung der freien Elektronenpaare der Heteroatome in die Konjugation der  $\pi$ -Elektronen entsteht ein  $\pi$ -Elektronenüberschuß an den Kohlenstoffatomen des Ringes. Das führt zu einer Vergrößerung der Polarität der C=O-Gruppe und somit zu einer Verschiebung der Halbstufenpotentiale in den negativen Bereich.

Ersetzt man im Anthrachinon den rechten anellierten Benzolring durch 2,5-Diphenylfuran, so erhält man das Chinon **2a** mit einer Halbstufenpotentialverschiebung von -140 mV. Diese Potentialverschiebung beträgt beim Ersatz des rechts anellierten Benzolrings durch 2,5-Diphenylthiophen -150 mV (**2b**), durch 2,5-Diphenylselenophen -200 mV (**2c**), durch 2,5-Dimethyl-1-phenylpyrrol -400 mV und durch Furan -190 mV.

Mit diesen Potentialverschiebungen und der Annahme der Additivität der Einflüsse der anellierten Fünfringe ergeben sich für die Chinone des Typs **5**, also beidseitig durch Heterofünfringe ankondensierte *p*-Chinonsysteme, die ebenfalls in Tab. 2 zusammengestellten Werte.

Die Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Werten von ca. 10% liegen etwas außerhalb der Meßfehler. Demnach verhalten sich die Einflüsse der beiden heterocyclischen Fünfringe nicht streng additiv. Man kann aber zumindest den Potentialbereich solcher Heteroacenchinone voraussagen.

Den unterschiedlichen Einfluß der verschiedenen Heteroatome erkennt man aus dem Vergleich von **5a**, **5b**, **5c** und **2d** mit **5d**, **5e**, **5f** und **2e**. Der Sauerstoff der

Furanderivate ist bekanntlich wesentlich weniger als der Stickstoff der Pyrrolderivate befähigt, eines seiner freien Elektronenpaare dem cyclischen Konjugationssystem zur Verfügung zu stellen. Der Unterschied der Halbstufenpotentiale ist hier im wesentlichen durch die größere Elektronegativität des Sauerstoffs bedingt. Zu einem geringeren Teil ist die Halbstufenpotentialverschiebung auch auf die elektronenschiebende Wirkung der beiden Methylgruppen des Pyrrolringes zurückzuführen.

Auch der Gang der Halbstufenpotentiale innerhalb einer Verbindungsklasse vom Furanderivat zum Selenophen-Analogen kann mit der abnehmenden Elektronegativität der Heteroatome erklärt werden. Die Änderung der Elektronegativität kann aber nicht die einzige Ursache sein, denn sonst müßte sich das Potential beim Übergang vom Furanderivat zum Thiophen-Analogen stärker verändern als beim Übergang vom Thiophen- zum Selenophen-Analogen.

### B. Zum Reaktionsmechanismus

Die Wechselstrompolarogramme aller untersuchten Chinone zeigen die gleiche Form. Zwei Wechselstromgipfel ungefähr gleicher Höhe entsprechen den beiden Ein-Elektronenübergängen. Auf Grund der Ähnlichkeit der Polarogramme kann angenommen werden, daß sich die Heterochinone im Prinzip wie das Anthrachinon verhalten. Der erste Wechselstromgipfel zeigt die Aufnahme eines Elektrons an, wobei ein Radikalion entsteht. Die Aufnahme des zweiten Elektrons unter Bildung des zweifach negativen Anions des entsprechenden Hydrochinons verursacht den zweiten Wechselstromgipfel<sup>12)</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Stiftung Volkswagenwerk*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, dem *Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg* sowie der *Direktion der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rhein, für die Unterstützung unserer Arbeiten.

### Experimenteller Teil

Die Darstellung der Chinone wurde bereits früher angegeben<sup>2-4)</sup>.

Die Polarogramme wurden unter Verwendung des Polarographiestandes E 354 als Wechselstrompolarogramme mit dem Polarecord E 261 der Firma Metrohm aufgenommen. Als Wechselstromzusatz diente der AC-Modulator E 393 (ebenfalls von Metrohm).

Als Meßelektrode diente eine Quecksilbertropfelektrode, deren Tropfzeit bei einer Quecksilberhöhe von 40 cm 3.1 s betrug. Eine wäßr. gesättigte Kalomelektrode wurde bei allen Messungen als Bezugslektrode verwendet. Ein Zwei-Brücken-System (wäßr. gesättigte Kaliumchlorid-Lösung und 0.1 M Tetraäthylammoniumperchlorat in Acetonitril) stellte die Verbindung zur Meßlösung her. Die Modulationsspannung wurde zur Verminderung der Zellimpedanz über eine Wolframdrahtelektrode (EA 249, Metrohm) als Hilfselektrode zugeführt.

Als Lösungsmittel wurde wasserfreies Acetonitril (Uvasol Merck) benutzt. Die Lösungen waren  $2 \cdot 10^{-4}$  M an Chinon und 0.1 M an Tetraäthylammoniumperchlorat als Leitsalz. Der gelöste Sauerstoff wurde durch hochgereinigten Stickstoff entfernt. Wegen des hohen Dampfdruckes von Acetonitril wurde der Stickstoff mit Acetonitrildampf gesättigt. Alle Messungen wurden bei 25°C ausgeführt.

<sup>12)</sup> P. H. Given und M. E. Peover, J. Chem. Soc. 1960, 385.