

Über organische Elektronenüberträgersysteme, I

Elektrochemische und spektroskopische Untersuchung bromsubstituierter Triarylamin-Redoxsysteme

Werner Schmidt und Eberhard Steckhan*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 2. Mai 1979

Das Redoxverhalten der bromsubstituierten Triarylamine **2–7** wurde mit Hilfe der Methode der cyclischen Voltammetrie untersucht. Die Oxidationspotentiale des Redoxpaars Amin/Radikalkation hängen stark vom Substitutionsgrad in den *ortho*-Positionen ab, wobei zusätzlich zu einem starken elektronischen Effekt ein schwächerer sterischer Einfluß beobachtet wird. Der Einfluß der Substitution auf das zweite Oxidationspotential, Radikalkation/Dikation, ist wesentlich geringer. Die UV/VIS-Spektren der zugehörigen Radikalkationen sind mit zunehmender *ortho*-Substitution bathochrom verschoben. Zwischen Redoxpotential der Amine und langwelligstem Absorptionsmaximum der Radikalkationen besteht ein linearer Zusammenhang. Redoxpotentiale und UV/VIS-Spektren gestatten eine partielle Termanalyse der Amine und der zugehörigen Radikalkationen. Die ESR-Spektren der Radikalkationen zeigen breite unaufgelöste Signale.

Organic Electron Transfer Agents, I

Electrochemical and Spectroscopical Study of Bromo-substituted Triarylamine Redox Systems

The redox behaviour of the bromo-substituted triarylamines **2–7** has been studied by cyclic voltammetry. The oxidation potentials of the redox pair amine/cation radical strongly depend on the degree of substitution in *ortho*-position showing a smaller sterical influence in addition to a strong electronic effect. The second oxidation potential, cation radical/dication, is influenced by substitution to a much smaller degree. The UV/VIS spectra of the corresponding cation radicals are shifted bathochromically with increasing *ortho*-substitution. A linear relationship between redox potentials of the amines and long wave-length absorbance maxima of the cation radicals is observed. Redox potentials and UV/VIS spectra allow partial analysis of the term schemes of the amines and the corresponding cation radicals. ESR spectra of the cation radicals show broad and unresolved signals.

1. Einleitung

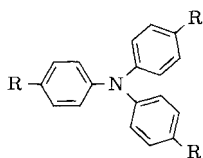
Indirekte elektrochemische Redoxprozesse^{1–4)} können der direkten Elektrodenreaktion in verschiedener Hinsicht überlegen sein. So ist die Passivierung der Elektrodenoberfläche ausgeschlossen. Die Elektronenübertragungsreaktion verläuft in homogener Lösung und unterliegt somit keiner Hemmung. In vielen Fällen können Elektronenübertragungsreaktionen in Lösung bereits bei Potentialen ablaufen, die bis zu 600 mV niedriger sind als die Elektrodenpotentiale der Substrate^{3,4)}. Dies ist dann der Fall, wenn auf den Elektronenübertragungsschritt rasche und

weitgehend irreversible Reaktionsschritte folgen, so daß das Produkt der Elektronenübertragung dem Gleichgewicht entzogen wird. Das für die indirekte elektrochemische Umsetzung notwendige Redoxagens wird nur in katalytischen Mengen benötigt.

Zur Verwirklichung indirekter elektrochemischer Prozesse ist es notwendig, auf ein größeres Repertoire an Elektronenübertragungsreagentien (Mediatoren) mit einem breiten Potentialbereich zurückgreifen zu können. Die Mediatoren müssen folgende Bedingungen erfüllen:

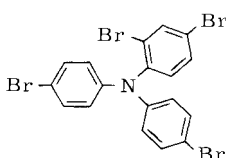
1. Beide Redoxstufen müssen chemisch stabil sein.
2. Der homogene Elektronentransfer muß rasch erfolgen.
3. Um eine schnelle elektrochemische Regeneration zu ermöglichen, muß die Elektrodenreaktion reversibel und diffusionskontrolliert ablaufen.
4. Beide Redoxstufen müssen in organischen Lösungsmitteln ausreichende Löslichkeit aufweisen.

Wir möchten über eine Gruppe von Elektronenübertragungsreagentien berichten, die für Oxidationsreaktionen ideal geeignet sind und den Potentialbereich von +1.30 V bis +1.96 V⁹⁾ abdecken. Bei den Verbindungen 2–7 handelt es sich um Triarylamine mit unterschiedlicher Anzahl an Brom-Substituenten. Das bereits früher ausführlich beschriebene^{6–9)} Tris(4-methoxyphenyl)amin (**1**) erweitert den Potentialbereich bis +0.76 V. Als Oxidationsmittel dienen in allen Fällen die Radikalkationen.

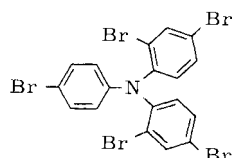


1: R = OCH₃, $E^\circ = 0,76$ V(NHE)

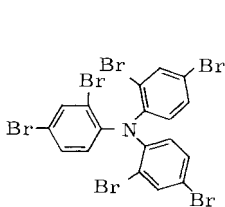
2: R = Br, $E^\circ = 1,30$ V



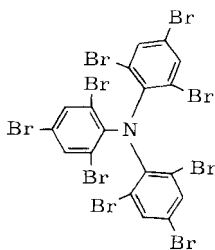
3, $E^\circ = 1,42$ V



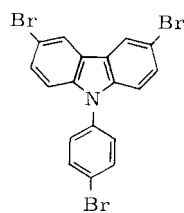
4, $E^\circ = 1,56$ V



5, $E^\circ = 1,74$ V



6, $E^\circ = 1,96$ V



7, $E^\circ = 1,72$ V

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1 Darstellung

Die Verbindungen **2**^{9–11)} und **5**^{11–13)} sind bereits früher synthetisiert, jedoch nicht in allen ihren spektroskopischen und elektrochemischen Daten beschrieben worden. Die Darstellung der Verbindungen **2** und **7** erfolgt durch Umsetzung der unsubstituierten Grundkörper mit der erforderlichen Menge an Brom in Abwesenheit eines Katalysators. Zur Synthese der Verbindungen **3** und **4** setzt man **2** ohne Katalysator mit einem geringfügigen Unterschuß an den für den gewünschten Substitutionsgrad erforderlichen Brommengen um und reinigt die Produkte durch

fraktionierende Kristallisation. Als Reinheitskontrolle dient dabei das cyclische Voltammogramm, da sich die höher bzw. niedriger substituierten Verbindungen in ihrem Oxidationspotential charakteristisch von den gewünschten Produkten unterscheiden. **5** erhält man aus **2** durch Umsetzung mit der erforderlichen Menge an Brom ohne Katalysator. Bei der Darstellung von **6** geht man von **5** aus, das wegen der geringen Reaktivität in Gegenwart von Eisen als Katalysator mit einem gegenüber der berechneten Menge geringfügigen Überschuß an Brom umgesetzt wird. Mit einem größeren Bromüberschuß wird neben **6** auch ein Br_{12} -Derivat des Triphenylamins gebildet¹²⁾. Mit Ausnahme von **6** sind alle Verbindungen durch IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren sowie C,H,Br,N-Analysen eindeutig charakterisiert. In den Massenspektren zeigen sowohl die Molekülionen, als auch die durch Verlust von Br-Atomen entstehenden charakteristischen Bruchstücke die berechnete Isotopenverteilung. Bei Verbindung **6** steht aufgrund von Massenspektren und der Br-Analyse fest, daß es sich um ein Tris(tribromphenyl)amin handelt. Das cyclische Voltammogramm beweist die Einheitlichkeit des Produkts. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutet im Gegensatz zu früheren Befunden¹²⁾, die eine doppelte *ortho*-Substitution ausschließen, auf eine 2,4,6-Substitution hin, da die zwei Phenylprotonen ausschließlich ein Dublett mit einer für *meta*-Wasserstoffe charakteristischen Kopplungskonstante von 2.5 Hz ergeben.

Die Triarylammoniumyl-hexachloroantimonate werden durch Umsetzung der entsprechenden Amine mit Antimonpentachlorid in Methylenchlorid dargestellt. Durch Ausfällen mit Cyclohexan werden mit Ausnahme von **6** die stabilen Radikalkationen als farbige Salze isoliert.

2.2 Voltammetrische Untersuchungen

Die in der Tabelle zusammengefaßten Daten wurden sämtlich durch cyclische Voltammetrie (CV)¹⁴⁾ an Platin-Anoden in einem Acetonitril-Elektrolyten gewonnen. Als typisches Beispiel ist das cyclische Voltammogramm der ersten Oxidationsstufe von **5** in Abb. 1 wiedergegeben. Es zeigt die für eine reversible Elektronenübertragung ideale Gestalt, mit der die cyclischen Voltammogramme aller anderen Verbindungen über-

Tab.: Elektrochemische und spektroskopische Daten bromsubstituierter Triarylamine und der Hexachloroantimonate ihrer Radikalkationen.

$E_1^{\circ'}$: Formales Standard-Oxidationspotential des Redoxpaars Amin/Radikalkation aus CV; E_2 : Oxidationspotential des Radikalkations aus CV; ΔE_p : Differenz der anodischen und kathodischen Peakpotentiale aus CV; i_{pc}/i_{pa} : Verhältnis von anodischem und kathodischem Peakstrom aus CV; $i_{pa} \sim \sqrt{v}$: Proportionalität zwischen anodischem Peakstrom und Wurzel aus der Geschwindigkeit der Potentialänderung (erfüllt = +; nicht erfüllt = -)

Verb.	$E_1^{\circ'}$ [V]	ΔE_p [mV]	Triarylammin		λ_{\max} (lg ϵ) [nm]	Triarylammin-Radikalkation		
			i_{pc}/i_{pa}	$i_{pa} \sim \sqrt{v}$		Farbe	λ_{\max} [nm]	E_2 [V]
2	1.30	60	1.0	+	311.5 (4.53) (3.98 eV)	blau	700 (1.77 eV)	2.02
3	1.42	60	1.0	+	307 (4.44) (4.04 eV)	blau	757 (1.64 eV)	2.09
4	1.56	60	1.0	+	305 (4.43) (4.06 eV)	blau- grün	805 (1.54 eV)	2.14
5	1.74	60	1.0	+	301.5 (4.49) (4.11 eV)	grün	880 (1.41 eV)	2.24
6	1.96	60	1.0	+	283 (4.29) (4.38 eV)	-	-	
7	1.72	60	1.0	+	304 (3.66) (4.06 eV)	grün	820 (1.51 eV)	

einstimmen und nur in der Lage der Peakpotentiale abweichen. Die formalen Standardpotentiale des Redoxpaares Amin/Radikalkation wurden bei 85.2% des anodischen Peakstroms i_{pa} abgelesen¹⁵⁾. Sie sind ein Maß für die relative Lage der höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO).

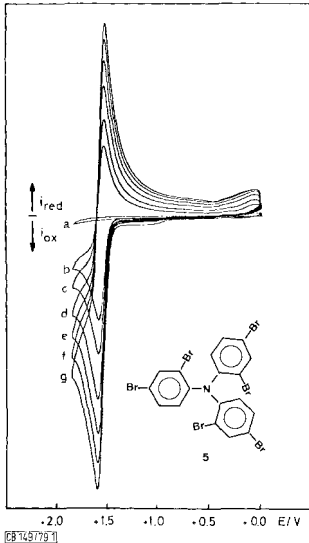


Abb. 1. Cyclisches Voltammogramm von **5** in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M LiClO}_4$. b,c,d,e,f,g: 38, 75, 150, 225, 300, 375 mV/s; a: Grundelektrolyt allein, 375 mV/s

Die Standard-Redoxpotentiale der Triarylamine nehmen mit steigender *ortho*-Substitution zu, jedoch ist die Zunahme nicht linear von der Zahl der *ortho*-Substituenten abhängig, sondern wächst von Verbindung **2** über **3** und **4** nach **5** von 120 mV über 140 mV auf 180 mV. Beim Übergang von Verbindung **5** zu **6**, bei dem gleichzeitig drei weitere *ortho*-Substituenten eingeführt werden, steigt das Redoxpotential um 220 mV, d. h. um ungefähr 70 mV pro Substituent. Da der elektronische Einfluß aller *ortho*-Substituenten auf das Redoxpotential ungefähr gleich sein sollte, bietet sich die folgende Deutung an. Jeder *ortho*-Brom-Substituent trägt aufgrund seines elektronischen Einflusses etwa 70–100 mV zum Redoxpotential bei. Die darüber hinausgehenden Werte sind auf eine geringere Wechselwirkung der π -Elektronen des Phenylrings mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs durch zunehmende Verdrillung zurückzuführen. Bei **5** ist die Verdrillung offenbar bereits maximal, so daß die Einführung weiterer Brom-Substituenten in *ortho*-Position nur noch den elektronischen Einfluß widerspiegelt. Der Vergleich der ersten Ionisationspotentiale von 4-Bromanilin mit 8.05 eV und 2,4-Dibromanilin mit 8.09 eV, die durch Photoelektronen-Spektroskopie (PE) bestimmt wurden, sollte die Größenordnung des elektronischen Einflusses eines *ortho*-Brom-Substituenten auf ein 4-bromsubstituiertes Arylamin ergeben. Sterische Effekte dürften bei diesen Vergleichssubstanzen keine Rolle spielen. Die Differenz von 0.04 ± 0.03 eV liegt geringfügig niedriger als die Werte von 70–100 mV, die aus dem Standard-Redoxpotentialen für den elektronischen Einfluß ermittelt wurden.

Die Oxidationspotentiale E_2 der Verbindungen **2**–**5** für den Übergang vom Radikalkation zum Dikation nehmen in wesentlich geringerem Maße mit dem Grad der *ortho*-

Substitution zu. Wie erwartet ist der elektronische Einfluß der Brom-Substituenten auf das einfach besetzte Molekülorbital (SOMO) des Radikalkations geringer als auf das HOMO des Amins. Die Werte von E_2 sind keine Standardpotentiale, da der zugehörige Redoxprozeß nicht reversibel ist. Der Vergleich der Peakpotentiale untereinander sollte dadurch jedoch kaum beeinträchtigt werden.

Die Differenz der anodischen und kathodischen Peakpotentiale ΔE_p weicht mit 60 mV nur geringfügig von dem für ideale reversible Einelektronenübertragungen berechneten Wert von 59 mV ab. Somit findet die anodische Oxidation der Verbindungen 2–7 zu den entsprechenden Radikalkationen ohne Hemmung der Elektronendurchtrittsreaktion statt¹⁴⁾.

Ein Wert von 1.0 für den Quotienten aus kathodischem und anodischem Peakstrom i_{pc}/i_{pa} beweist, daß die Radikalkationen der Triarylamine in trockenem Acetonitril chemisch stabil sind und keine chemischen Folgereaktionen eingehen¹⁴⁾.

Die elektrochemische Oxidation aller Substrate verläuft diffusionskontrolliert, wie die lineare Abhängigkeit der anodischen Peakströme von der Wurzel aus der Geschwindigkeit der Potentialänderung nachweist¹⁴⁾.

Geht man von Platin-Anoden zu Elektroden aus glasartigem Kohlenstoff¹⁶⁾ über, so gewinnt man für die Verbindungen 2 und 3 vergleichbare Ergebnisse. Für die Substrate 4–7 erhält man jedoch cyclische Voltammogramme mit sehr breiten Peaks und großem ΔE_p , ein Hinweis auf einen verlangsamten heterogenen Elektronentransfer an der Anode.

2.3 Spektroskopische Untersuchungen

In der Tabelle sind die spektroskopischen Daten zusammengefaßt. Die längstwelligsten Absorptionsmaxima λ_{max} der Elektronenspektren der Triarylamine 2–7 variieren nur wenig in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad. Somit werden die Energien der höchsten besetzten (HOMO) und der tiefsten unbesetzten (LUMO) Molekülorbitale in etwa gleicher Weise durch die Brom-Substituenten abgesenkt.

Die längstwelligsten Absorptionsmaxima der Radikalkationen der homologen Verbindungen 2–6 einschließlich Triphenylamin weisen dagegen eine drastische bathochrome Verschiebung mit zunehmendem Substitutionsgrad auf. Die UV/VIS-Spektren der Radikalkationen sind alle von sehr ähnlicher Gestalt. Die längstwelligsten Absorptionsmaxima haben die höchste Intensität und werden jeweils von einer Schulter geringerer Intensität bei etwas kürzeren Wellenlängen begleitet.

Zwischen den Standard-Redoxpotentialen der Amine und den Absorptionsmaxima der entsprechenden Radikalkationen ergibt sich ein linearer Zusammenhang (Abb. 2), der von allen Verbindungen mit Ausnahme von 7 recht gut erfüllt wird. Die Wellenlängen der längstwelligsten Absorptionsmaxima nehmen pro *ortho*-Substituent um 50–70 nm zu, die Anregungsenergien um 0.1–0.13 eV dementsprechend ab, während die Standard-Redoxpotentiale um 0.12–0.18 V ansteigen.

Diese Proportionalität kommt offenbar durch zwei gleichsinnig gerichtete Effekte zustande: 1. Das Absinken des einfach besetzten Molekülorbitals (SOMO) des Radikalkations aufgrund zunehmender *ortho*-Substitution, wie an den Werten von E_2 für die Oxidation des Radikalkations zum Dikation abgelesen werden kann. 2. Das Ansteigen des höchsten doppelt besetzten Molekülorbitals im Radikalkation, hervorgerufen

durch die Aufspaltung der Br_{π} -Orbitale mit den π -Molekülorbitalen der Phenylreste bei steigender Substitution.

Auf der Basis der längstwelligen Absorptionsmaxima der Amine und ihrer Radikalkationen sowie der Redoxpotentiale E_1 und E_2 lassen sich Molekülorbital-Schemata für die Amine und ihre zugehörigen Radikalkationen ermitteln (Abb. 3).

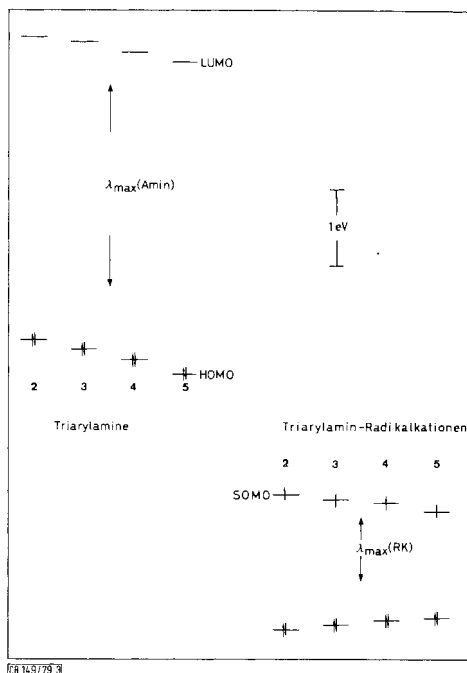
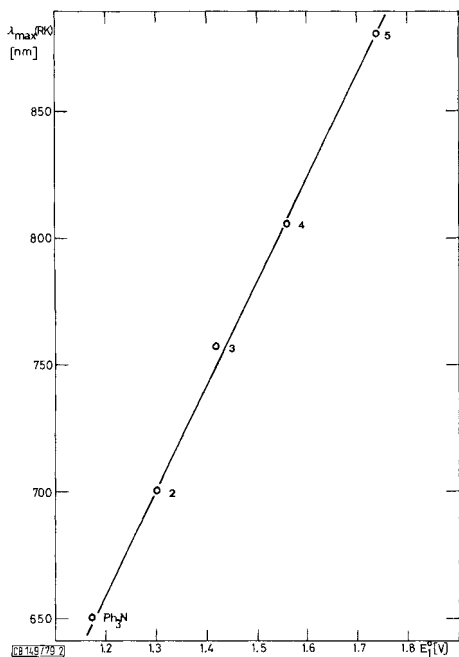


Abb. 2. Korrelation der Standard-Redoxpotentiale von 2–5 und der längstwelligen Absorptionsmaxima ihrer Radikalkationen. Ph₃N: Triphenylamin

Abb. 3. Molekülorbital-Schemata von 2–5 und ihrer Radikalkationen. Relative Lage ermittelt auf der Basis der Redoxpotentiale E_1 und E_2 und der längstwelligen Absorptionsmaxima

Mit Ausnahme von 6 zeigen alle Radikalkationen breite (40–70 Gauß) und aufgrund der starken Kernquadrupolmomente der Bromisotope unaufgelöste⁹⁾ ESR-Signale. Die Reaktivität des Radikalkations von 6 war zu groß, um ein ESR-Spektrum aufzunehmen. Die Brom-Substituenten sind verantwortlich für die hohen g -Faktoren der ESR-Signale, die im Bereich von 2.01 liegen.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Verbindungen 2–7 alle Bedingungen für die Anwendung als homogene Elektronenübertragungsreagentien erfüllen. Ihre Bedeutung als Mediatoren für indirekte elektrochemische Oxidationen und für homogene Oxidationen unter Verwendung stöchiometrischer Mengen ihrer stabilen Radikalkation-hexachloroantimonate wurde für 2 im Falle der selektiven Spaltung von 4-Methoxybenzylethern^{4,17)} und der Oxidation von Benzyl- und Allylalkoholen zu α,β -

ungesättigten Aldehyden¹⁷⁾ nachgewiesen. **4** und **5** wurden erfolgreich zur Spaltung unsubstituierter Benzylether eingesetzt¹⁸⁾.

Wir danken Dr. H. Friege für die Aufnahme von PE-Spektren sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeines: IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektralphotometer 177; UV-Spektren: Leitz Unicam SP 800 A Spektrophotometer sowie Cary 14 und Cary 219 der Fa. Varian; ¹H-NMR-Spektren: Varian Gerät HA 100 (δ -Werte, TMS innerer Standard); ¹³C-NMR-Spektren: WH 90 der Fa. Bruker Physik AG (δ -Werte, chemische Verschiebung relativ zum Solvens CDCl₃ gemessen und unter Benutzung des Faktors 77.0 auf die TMS-Skala umgerechnet); Massenspektren: MAT SM 1 der Fa. Varian; ESR-Spektren: ER 420 der Fa. Bruker Physik AG; Schmelzpunkte: Kofler-Mikroheiztisch der Fa. Reichert; Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

Darstellung der Triarylamine

Tris(4-bromphenyl)amin (2): Darstellung nach Literaturangaben¹¹⁾.

Bis(4-bromphenyl)(2,4-dibromphenyl)amin (3): Zu einer Lösung von 4.82 g (10 mmol) **2** in 20 ml Chloroform werden langsam 1.5 g (9.5 mmol) Brom, gelöst in Chloroform, getropft. Bei Raumtemp. wird über Nacht gerührt. Nach Zugabe von Ethanol scheidet sich ein Öl ab, das innerhalb von 3 d kristallisiert. Das Rohprodukt wird durch fraktionierende Kristallisation aus Chloroform/Ethanol gereinigt. Als Reinheitskontrolle dient die CV. Isolierte Ausb. 1.96 g (35 %); Schmp. 120–121 °C (Chloroform/Ethanol). – IR (KBr): 1455 (C–N), 1065, 1000 (C–H), 865, 810 (C–H), 690 cm⁻¹(C–Br). – UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 307 nm (4.44). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.75 (d, J = 3 Hz, 1 H), 7.40 (dd, J_1 = 3 Hz, J_2 = 9 Hz, 1 H), 7.31 (d, J = 9 Hz, 4 H), 6.78 (d, J = 9 Hz, 5 H). – MS (100 eV): m/e = 565, 563, 561, 559, 557 (8, 32, 50, 32, 8%, M⁺) sowie M⁺ – Br, – 2 Br, – 3 Br, – 4 Br.

C₁₈H₁₁Br₄N (560.9) Ber. C 38.54 H 1.98 N 2.50 Gef. C 38.71 H 2.00 N 2.59

(4-Bromphenyl)bis(2,4-dibromphenyl)amin (4): Entsprechend der Darstellung von **3** werden 4.82 g (10 mmol) **2** und 3.05 g (19 mmol) Brom umgesetzt. Fraktionierende Kristallisation aus Chloroform/Ethanol ergibt 2.56 g (40%); Schmp. 146.5–148.5 °C (Chloroform/Ethanol). – IR (KBr): 1450 (C–N), 1280, 1065, 1035 (C–H), 860, 810 (C–H), 690 cm⁻¹ (C–Br). – UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 305 nm (4.43). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.73 (d, J = 2.75 Hz, 2 H), 7.34 (dd, J_1 = 2.75 Hz, J_2 = 9 Hz, 2 H), 7.26 (d, J = 9 Hz, 2 H), 6.90 (d, J = 9 Hz, 2 H), 6.52 (d, J = 9 Hz, 2 H). – MS (100 eV): m/e = 645, 643, 641, 639, 637, 635 (10, 50, 100, 100, 50, 10%, M⁺) sowie M⁺ – Br, – 2 Br, – 3 Br, – 4 Br, – 5 Br.

C₁₈H₁₀Br₅N (639.8) Ber. C 33.79 H 1.57 N 2.18 Gef. C 33.60 H 1.57 N 2.17

Tris(2,4-dibromphenyl)amin (5): Entsprechend der Darstellung von **3** werden 4.82 g (10 mmol) **2** und 4.8 g (30 mmol) Brom umgesetzt. Umkristallisation des Rohprodukts ergibt 5.78 g (80%); Schmp. 216–218 °C (Chloroform/Ethanol). – IR (KBr): 1460 (C–N), 1280, 1080, 1035 (C–H), 870, 810 (C–H), 690, 658 cm⁻¹ (C–Br). – UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 301.5 nm (4.49). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.705 (d, J = 3 Hz, 3 H), 7.275 (dd, J_1 = 3 Hz, J_2 = 9 Hz, 3 H), 6.75 (d, J = 9 Hz, 3 H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 118.5, 122.1, 127.9, 131.3, 137.2, 144.1. – MS (100 eV): m/e = 725, 723, 721, 719, 717, 715, 713 (5, 30, 74, 100, 77, 30, 5%, M⁺) sowie M⁺ – Br, – 2 Br, – 3 Br, – 4 Br, – 5 Br, – 6 Br.

C₁₈H₉Br₆N (718.7) Ber. C 30.08 H 1.26 Br 66.71 N 1.94
Gef. C 30.03 H 1.23 Br 66.71 N 1.92

Tris(2,4,6-tribromphenyl)amin (6): 14.38 g (20 mmol) **5** in 50 ml Chloroform werden mit 12.8 g (80 mmol) Brom in 15 ml Chloroform versetzt. Nach Zugabe von 1.0 g Fe reduct. wird 7 d bei 25°C gerührt. Das Rohprodukt wird durch Zugabe von Ethanol ausgefällt und durch dreimaliges Umkristallisieren aus Chloroform/Ethanol gereinigt. Ausb. 4.22 g (22%); Schmp. 192–194°C (Chloroform/Ethanol). – IR (KBr): 1440 (C–N), 1300, 1040 (C–H), 870, 750 cm⁻¹ (C–H). – UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 283 nm (4.29). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.72 (d, J = 2.5 Hz). – MS (100 eV): m/e = 961, 959, 957, 955, 953, 951 (6, 12, 20, 22, 13, 7%, M⁺) sowie M⁺ – Br, – 2 Br, – 3 Br, – 4 Br, – 5 Br, – 6 Br, – 7 Br.

C₁₈H₆Br₉N (955.4) Ber. Br 75.27 Gef. Br 75.21

3,6-Dibrom-9-(4-bromphenyl)carbazol (7): Zu einer Lösung von 2.43 g (10 mmol) 9-Phenylcarbazol in 30 ml Chloroform werden 6.4 g (40 mmol) Brom langsam zugetropft. Nach Rühren über Nacht wird in der Siedehitze langsam Ethanol zugetropft bis sich ein Öl abscheidet. Das Öl wird dekantiert, in Chloroform aufgenommen und das Produkt in der Siedehitze durch Zugabe von Ethanol ausgefällt. Zweimalige Umkristallisation aus Chloroform/Ethanol ergibt 3.20 g (66%); Schmp. 124.5–125.5°C (Chloroform/Ethanol). – IR (KBr): 3020 (C–H), 1585, 1535 (C–C), 1425 (C–N), 1265, 1220, 1200, 1035 (C–H), 840, 800, 765, 755 (C–H), 685, 630 (C–Br). – UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 260 (3.90), 273.5 (3.78), 304 nm (3.66). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.51 (d, J = 1.5 Hz, 2H), 7.20–7.70 (m, 7H), 6.875 (d, J = 9 Hz, 1H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 105.09, 112.16, 112.68, 113.72, 122.30, 122.94, 126.13, 129.12, 129.77, 130.03, 133.48, 136.84, 136.92, 141.91. – MS (100 eV): m/e = 483, 481, 479, 477 (32, 100, 100, 34%, M⁺) sowie M⁺ – Br, – 2 Br, – 3 Br.

C₁₈H₁₀Br₃N (480.0) Ber. C 45.04 H 2.09 N 2.91 Gef. C 44.84 H 2.05 N 2.87

Darstellung der Triarylammoniumyl-hexachloroantimonate

Eine Lösung von 1 mmol des jeweiligenamins in 3 ml Dichlormethan wird mit einer Lösung von 0.2 ml Antimonpentachlorid in 2 ml Dichlormethan versetzt. Die tief gefärbten Lösungen werden in absol. Cyclohexan eingegossen. Die dabei ausfallenden Radikalkation-Salze werden abgenutscht und mit Cyclohexan gewaschen. Die Ausbeuten betragen 90 bis 97%. Mit Ausnahme des Radikalkation-Salzes von **3** fallen alle Verbindungen kristallin an. Von **6** konnte kein Radikalkation-hexachloroantimonat erhalten werden. Da die Radikalkationen in vielen Fällen mit Feuchtigkeit reagieren, die Messungen der Elektronenspektren jedoch nicht unter völligem Feuchtigkeitsschluss vorgenommen wurden, werden für die UV-Banden keine Extinktionskoeffizienten angegeben.

Cyclische Voltammetrie

Die cyclischen Voltammogramme wurden mit dem Wenking-Potentiostaten LB 75 L der Fa. Bank aufgenommen. Als Referenzelektrode diente eine Ag/AgNO₃(0.1 M)-Elektrode in reinem Acetonitril, die gegen eine wäßrige Ag/AgCl-Elektrode geeicht wurde. Das Potential wurde auf die Normalwasserstoffelektrode umgerechnet. Als Arbeitselektrode wurde eine stationäre Platin-Elektrode bzw. eine Anode aus glasartigem Kohlenstoff verwendet. Ein Platinnetz diente als Gegenelektrode. Der Grundelektrolyt bestand aus einer Lösung von LiClO₄ (0.1 M) in reinem Acetonitril, das über Aluminiumoxid getrocknet wurde. Der Spannungsvorschub, erzeugt durch einen Wavetek Funktionsgenerator 133 LF, variierte zwischen 30 und 700 mV/s. Zur Registrierung diente ein Hewlett-Packard 7045-A XY-Schreiber.

Literatur

- 1) *J. Wellmann* und *E. Steckhan*, *Chem. Ber.* **110**, 3561 (1977).
- 2) *J. Wellmann* und *E. Steckhan*, *Synthesis* **1978**, 901.
- 3) *W. Schmidt* und *E. Steckhan*, *J. Electroanal. Chem.* **89**, 215 (1978).
- 4) *W. Schmidt* und *E. Steckhan*, *Angew. Chem.* **90**, 717 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 673 (1978).
- 5) Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich alle Potentiale auf die Normalwasserstoffelektrode.
- 6) *H. Wieland* und *E. Wecker*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **43**, 699 (1910).
- 7) *R. I. Walter*, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5999 (1955).
- 8) *R. I. Walter*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1923 (1966).
- 9) *E. T. Seo*, *R. F. Nelson*, *J. M. Fritsch*, *L. S. Marcoux*, *D. W. Leedy* und *R. N. Adams*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3498 (1966).
- 10) *H. Wieland*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40**, 4260 (1907).
- 11) *T. N. Baker*, *W. P. Doherty*, *W. S. Kelley*, *W. Newmeyer*, *J. E. Rogers*, *R. E. Spalding* und *R. I. Walter*, *J. Org. Chem.* **30**, 3714 (1965).
- 12) *W. S. Kelly*, *L. Monack*, *P. T. Rogge*, *R. N. Schwartz*, *S. P. Varimbi* und *R. I. Walter*, *Liebigs Ann. Chem.* **744**, 129 (1971).
- 13) *D. H. R. Barton*, *R. K. Haynes*, *G. Leclerc*, *P. D. Magnus* und *I. D. Menzies*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 2055.
- 14) *E. R. Brown* und *R. F. Large*, *Techniques of Chemistry (A. Weissberger)*, Vol. I, Part IIA, S. 423, Wiley-Interscience, New York 1971.
- 15) *R. N. Adams*, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, S. 132, Marcel Dekker, Inc., New York 1969.
- 16) Sigri Elektrographit GmbH, Meitingen.
- 17) *W. Schmidt* und *E. Steckhan*, unveröffentlicht.
- 18) *W. Schmidt* und *E. Steckhan*, *Angew. Chem.*, im Druck.

[149/79]