

Elektronische Stabilisierung durch 7- π -Elektronen-Konjugation in Heterocyclen Kristall- und Molekülstruktur eines inerten monocyclischen Radikalkations

Hans-Dieter Hausen, Andreas Schulz und Wolfgang Kaim*

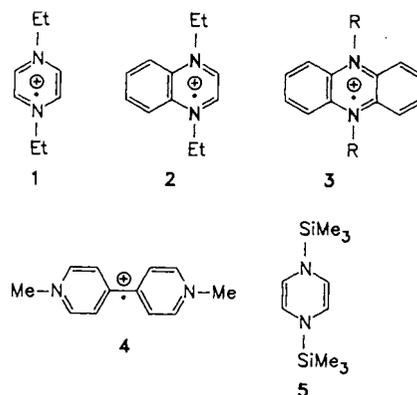
Institut für Anorganische Chemie der Universität,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 21. Juni 1988

Electronic Stabilization Through 7- π Electron Conjugation in Heterocycles. Molecular and Crystal Structure of an Inert Monocyclic Radical Cation

The 1,4-diethylpyrazinium (1) and -quinoxalinium (2) cation radicals are more stable than methylviologen and phenazinium radical cations and do not show association in concentrated solution or in the solid, as demonstrated by ESR and by a crystal structure analysis of 1(BPh₄). Isolation of these unusually stable radical ions has been accomplished for the first time, their persistence stands in contrast to conventional conceptions of radical stabilization which involve either steric shielding or extensive π electron delocalization over many π centers.

Die Existenz stabiler Radikale und Radikal-Ionen wird häufig auf sterisch gehinderte Weiterreaktion oder auf Delokalisation von π -Elektronen über möglichst viele Zentren zurückgeführt. Wir zeigen hier, daß effektive Elektronendelokalisation in dem kleinen monocyclischen System 1 oder auch in dem benzoanellierten 2 elektrochemisch stabilere Radikalzwischenstufen liefern kann als ausgedehnte π -Wechselwirkung in den lange bekannten und viel verwendeten analogen Dialkylphenazinium- (3)^{1,2} und Methylviologen-Radikalkationen 4^{3,4}. Darüber hinaus zeigt dieses Beispiel deutlich die Grenzen⁵ der Hückel-Regel⁶ bei heterocyclischen Verbindungen auf, denn bei Verbindung 1 handelt es sich um ein cyclisch konjugiertes 7- π -Elektronensystem mit markant höherer Stabilität als der „aromatischen“ 6- π -Elektronen-Stufe^{5,7}.



Mehrfach ist bereits darüber berichtet worden, daß sich 1,4-Dihydropyrazin-Radikalkationen vom Typ 1 sehr leicht über allerdings nicht bekannte Reaktionswege bilden⁷. Erstmals gelang uns nun die Reindarstellung und Kristallisation solcher Verbindungen durch definierte Einelektronen-Reduktion von Di quartärsalzen^{7a,d} mit Iodid in Acetonitril, welches als sehr wenig basisches Lösungsmittel ($pK_s = -10.1$ ⁸) noch nicht zur unkontrollierten Zersetzung der Dikationen führt; die so erhaltene Iodide lassen sich leicht in Tetraphenylborate umwandeln. Überraschend weisen die so erstmals dargestellten Kationen 1 und auch 2 nicht nur eine sehr hohe elektrochemische Stabilitätskonstante^{7d,9} $K_c > 10^{15}$ gegenüber Disproportionierung in die beiden terminalen Stufen des „Weitzschen“ Redoxsystems⁴ auf [Gl. (1)], sie zeigen auch eine unerwartet geringe Aktivität im gelösten und kristallinen Zustand.

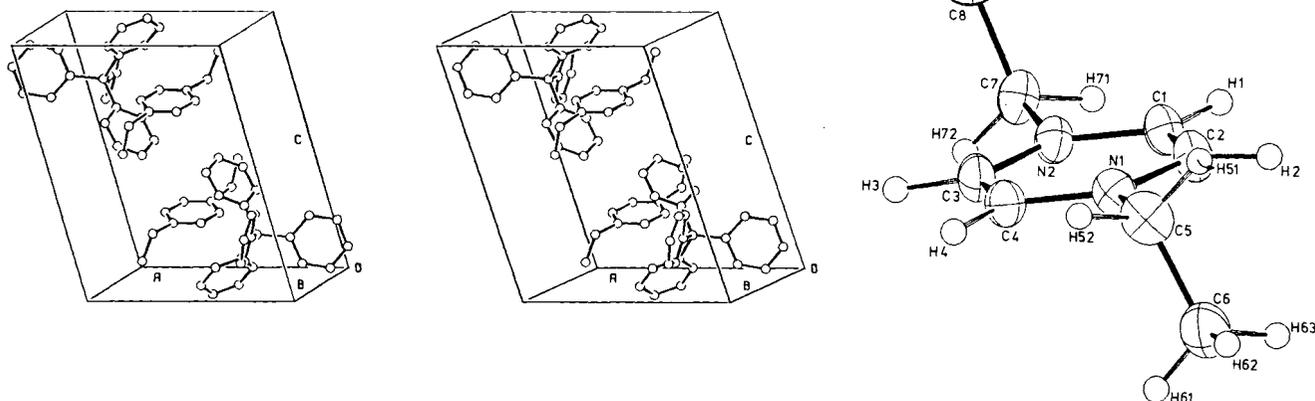
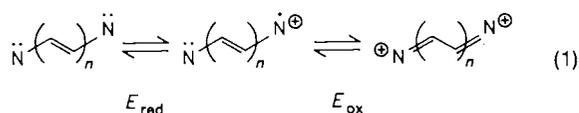


Abb. 1. Elementarzelle von 1(BPh₄) im Kristall (links) und Molekülstruktur des Kations (rechts).

Wichtige Atomabstände [pm], Bindungs- und Torsions-Winkel [°] im Kation 1: C1–C2 133.9(3), C3–C4 134.0(3), N1–C2 137.3(2), N1–C4 137.1(3), N2–C1 137.4(3), N2–C3 136.4(2); N1–C2–C1 121.0(2), C2–C1–N2 121.1(2), N2–C3–C4 121.6(2), C3–C4–N1 120.8(2), C1–N2–C3 117.6(2), C4–N1–C2 117.8(2); C1–N2–C7–C8 –95.5(2), C3–N2–C7–C8 76.4(3), C2–N1–C5–C6 –76.2(3), C4–N1–C5–C6 103.2(2). Abweichungen der Ringatome aus der besten Ebene [pm]: C1 (< –1), C2 (1), N1 (–1), C4 (< 1), C3 (< 1), N2 (< –1)



Im Gegensatz zu den verwandten, lange bekannten und vielverwendeten Phenazinium- (3)¹¹ und 4,4'-Bipyridinium-(Methylviologen-)Radikalkationen 4^{3,4} zeigt beispielsweise 1 weder in konzentrierter Lösung noch im Festkörper (Abb. 1) Assoziation oder auch nur starke Anion/Kation-Wechselwirkung¹⁰.

Die Kristallstruktur des Tetraphenylborats von 1 (Tab. 2) läßt sowohl große Kation-Anion-Atomabstände (> 360 pm; vgl. Lit.¹⁰) als auch sehr große Kation-Kation-Distanzen von mehr als 740 pm erkennen (Abb. 1). Mit dem Auftreten nicht-assoziiierter Radikalkationen im Kristall sind auch die ESR-Befunde für 1 und 2 im Festkörper vereinbar, welche Austausch-verschärfte Signale ($\Delta H_{\text{pp}} = 0.4 \text{ mT}$) bei $g = 2.0034$ liefern^{7d}.

Das Kation 1 zeigt in Einklang mit MNDO-Rechnungen am Stammsystem^{7e} eine ebene Ringkonformation und angenähert anti-periplanare Anordnung für die Ethylgruppen (Abb. 1). Die Bindungslängen im Ring liegen nahezu in der Mitte zwischen den Werten für den 6- π -Elektronen-Aromaten Pyrazin^{11a,b} und für das stabile 8- π -Elektronensystem 5 mit ebenfalls fast planarer Ringkonformation^{11c} (Tab. 1).

Die bemerkenswerte Stabilität der Radikalkationen 1 und 2 liegt in der günstigen cyclischen 7- π -Elektronenkonjugation begründet, auf die Bevorzugung solcher nicht Hückel-aromatischer Oxidationsstufen bei Anwesenheit von elektronegativen Ringzentren wurde kürzlich hingewiesen⁵. Die geringe Reaktivität, der große elektrochemische Existenzbereich bei mittleren Potentialen und die fehlende Neigung zur π -Komplexbildung untereinander sowie gegenüber anderen Substraten lassen an eine Anwendung dieser wegen ihres Radikal-Charakters und ihrer häufig unkontrollierten Bildungsweise bisher „übersehenen“ stabilen Verbindungen als kationische Spin-Labels in polymeren oder biologischen Systemen denken.

Diese Arbeit wurde von der *Stiftung Volkswagenwerk*, der *Flughafen-Frankfurt-Main-AG* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden in vorgereinigten Lösungsmitteln durchgeführt. — ESR-Spektren: Varian E 9. — Cyclische Voltammetrie: Potentiostat PAR 363, Spannungsgenerator Bank SG 72, Dreielektroden-Konfiguration mit Glaskohlenstoff-Arbeits- und gesättigter Kalomel-Referenzelektrode (SCE); Spannungsvorschub 100 mV/s, Elektrolytlösung bestehend aus trockenem Acetonitril und 0.1 M Tetrabutylammonium-perchlorat.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese stabiler Radikalkation-Salze: Die durch Quartärnierung der Heterocyclen mit $\text{R}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ in 1,2-Dichlorethan zugänglichen Dikationen^{7a,d} werden in Acetonitril mit äquimolarer Menge NaI versetzt. Die farbigen Radikalkationen (1: grün-braun, 2: rotbraun) können durch Entfernen des CH_3CN im Vakuum und Aufnehmen mit Dichlormethan als Iodide isoliert werden; einfacher ist die Ausfällung der Tetraphenylborate durch Zugabe von NaBPh_4 und anschließende Umkristallisation in Acetonitril.

1(BPh₄): 18% Ausb. grün-schwarze Kristalle; $E_{\text{ox}} = +0.36 \text{ V}$, $E_{\text{red}} = -0.67 \text{ V}$ gegen SCE in Acetonitril.

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{BN}_2$ (457.4) Ber. C 84.02 H 7.49 N 6.12
Gef. C 81.24 H 7.46 N 5.91

2(I): 22%, dunkelbraune, an Glas haftende Kristalle.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{IN}_2$ (315.2) Ber. C 45.73 H 5.12 N 8.89
Gef. C 45.31 H 5.10 N 8.90

2(BPh₄): 28%, dunkelbraune Kristalle; $E_{\text{ox}} = +0.58 \text{ V}$, $E_{\text{red}} = -0.34 \text{ V}$ gegen SCE in CH_3CN .

$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{BN}_2$ (507.5) Ber. C 85.20 H 7.95 N 5.52
Gef. C 85.73 H 7.13 N 5.59

Kristallstrukturanalyse von 1(BPh₄): Triklin, $P\bar{1}$, $a = 1009.5(1)$, $b = 1016.8(1)$, $c = 1402.6(2) \text{ pm}$, $\alpha = 73.64(1)$, $\beta = 73.25(1)$, $\gamma = 72.14(1)^\circ$, $Z = 2$, $V = 1282.4(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $d_{\text{ber}} = 1.18$, 4432 [$I > 2\sigma(I)$] von 5818 unabhängigen Reflexen beobachtet (Diffraktometer Syntex P2₁, MoK α -Strahlung mit Graphitmonochromator, $3^\circ < 2\theta < 55^\circ$, -110°C). Lösung der Struktur über direkte Methoden¹², Verfeinerung (volle Matrix) der Wasserstoffatome (aus Differenz-Fourier-Synthesen) nur mit isotropen, der übrigen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren (Tab. 2)¹³, Konvergenz bei $R = 0.051$, $R_w = 0.043$ ¹⁴.

Tab. 1. Mittlere Bindungslängen d [pm] in Pyrazin-Ringen mit 6, 7 und 8 π -Elektronen

Verbindung	$d_{\text{C-C}}$	$d_{\text{N-C}}$	Literatur
Pyrazin	135.8	131.4	11a)
	139.7	133.8	11b)
1(BPh ₄)	134.0	137.1	diese Arbeit
5	132.4	141.8	11c)

Tab. 2. Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren der Nicht-Wasserstoffatome. Der Parameter U des isotropen Temperaturfaktors $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ ist in Einheiten von pm^2 angegeben

Atom	x/a	y/b	z/c	U
N1	3535(2)	5626(2)	7676(1)	295(9)
N2	5041(2)	7674(2)	7121(1)	280(9)
C1	3599(2)	8029(2)	7171(2)	296(11)
C2	2864(2)	7036(2)	7450(2)	303(11)
C3	5696(2)	6274(2)	7367(2)	293(11)
C4	4970(2)	5273(2)	7640(2)	301(11)
C5	2731(3)	4546(2)	7955(2)	370(12)
C6	1853(3)	4420(3)	9025(2)	436(14)
C7	5881(2)	8740(2)	6691(2)	317(11)
C8	6576(3)	8757(3)	5589(2)	415(13)
B	1228(2)	8753(2)	2472(1)	192(10)
C9	-337(2)	8755(2)	2359(1)	190(9)
C10	-1383(2)	8209(2)	3133(1)	230(10)
C11	-2698(2)	8255(2)	2976(2)	277(10)
C12	-3027(2)	8085(2)	2034(2)	282(11)
C13	-2050(2)	9489(2)	1260(2)	293(11)
C14	-745(2)	9416(2)	1425(1)	257(10)
C15	1058(2)	10368(2)	2575(1)	188(9)
C16	1386(2)	11472(2)	1764(1)	235(10)
C17	1158(2)	12844(2)	1894(2)	279(11)
C18	568(2)	13161(2)	2847(2)	294(11)
C19	191(2)	12110(2)	3663(2)	278(10)
C20	435(2)	10749(2)	3524(1)	238(10)
C21	1793(2)	7598(2)	3444(1)	195(9)
C22	1440(2)	6294(2)	3861(1)	245(10)
C23	2023(2)	5308(2)	4643(2)	312(11)
C24	3002(2)	5572(2)	5021(2)	330(12)
C25	3408(2)	6828(2)	4615(2)	329(12)
C26	2812(2)	7810(2)	3853(1)	256(10)
C27	2457(2)	8271(2)	1486(1)	186(9)
C28	2362(2)	7291(2)	997(1)	256(10)
C29	3446(2)	6785(2)	225(2)	311(11)
C30	4690(2)	7239(2)	-92(2)	298(11)
C31	4842(2)	8191(2)	377(1)	269(10)
C32	3742(2)	8689(2)	1149(1)	214(9)

CAS-Registry-Nummern

1: 115860-81-6 / 2 · I: 115860-82-7 / 2 · BPh₄: 115860-83-8

- ¹⁾ H. J. Keller, Z. G. Soos, *Top. Curr. Chem.* **127** (1985) 169.
- ²⁾ R. F. Nelson, D. W. Leedy, E. T. Seo, R. N. Adams, *Z. Anal. Chem.* **224** (1967) 184.
- ³⁾ ^{3a)} L. A. Summers, *The Bipyridinium Herbicides*, Academic Press, New York 1980. — ^{3b)} A. L. Rieger, P. H. Rieger, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 5845, und dort zitierte Literatur.
- ⁴⁾ ^{4a)} S. Hünig, H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* **92** (1980) 1. — ^{4b)} K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* **90** (1978) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 875.
- ⁵⁾ W. Kaim, *Rev. Chem. Intermed.* **8** (1987) 247. Vgl. hierzu als Pendant nicht-aromatische Heterocyclen mit 6 π -Elektronen: P. H. M. Budzelaar, D. Cremer, M. Wallasch, E.-U. Würthwein, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6290.
- ⁶⁾ Vgl. H. Bock, *Angew. Chem.* **89** (1977) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 613.
- ⁷⁾ ^{7a)} T. J. Curphey, K. S. Prasad, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 2259. — ^{7b)} W. Kaim, *Heterocycles* **23** (1985) 1363. — ^{7c)} W. Kaim, *Angew. Chem.* **95** (1983) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 171. — ^{7d)} ESR-Daten: A. Schulz, W. Kaim, H.-D. Hausen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, im Druck. — ^{7e)} W. Kaim, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **109** (1984) 277.
- ⁸⁾ A. Streitwieser, jr., C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, S. 1393, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- ⁹⁾ ^{9a)} M. Horner, S. Hünig, H. Pütter, *Electrochim. Acta* **27** (1982) 205. — ^{9b)} B. Hellrung, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 1531.
- ¹⁰⁾ G. J. Moody, R. K. Owusu, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, J. D. R. Thomas, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **99** (1987) 939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 890.
- ¹¹⁾ ^{11a)} G. R. Newkome, W. W. Paudler, *Contemporary Heterocyclic Chemistry*, S. 409, Wiley, New York 1982. — ^{11b)} S. Craddock, P. B. Liescheski, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2758. — ^{11c)} H.-D. Hausen, O. Mundt, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **296** (1985) 321.
- ¹²⁾ SHELXS 86; G. H. Sheldrick, *Crystallographic Computing 3*, (G. H. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, Ed.), S. 175–189, Oxford University Press, 1985 [ISBN 019855 2114].
- ¹³⁾ J. M. Stewart, P. A. Machin, C. W. Dickinson, H. L. Ammon, H. Heck, H. Flack, *The X-Ray System of Crystallographic Programs*, The University of Maryland, Maryland 1976.
- ¹⁴⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53066, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[165/88]