

Elektrochemische und spektroskopische Charakterisierung von *N,N'*-Dialkylchinoxalium-Redoxsystemen

Andreas Schulz und Wolfgang Kaim*

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

Eingegangen am 14. Mai 1990

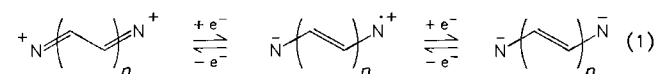
Key Words: Quinoxalium salts / Redox systems / Electrochemistry / Radical cations

Electrochemical and Spectroscopic Characterization of *N,N'*-Dialkylquinoxalium Redox Systems

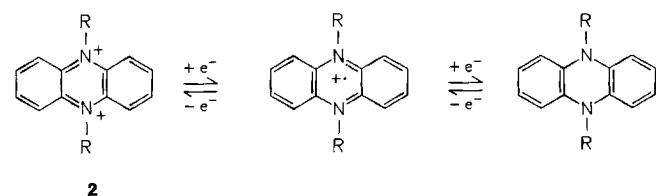
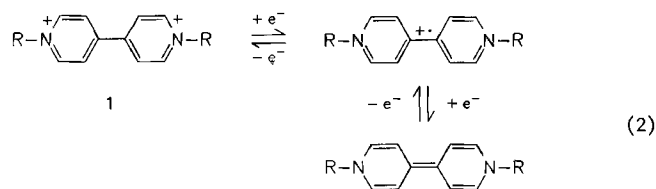
The outstanding position of the 1,4-isomer, quinoxaline, among the diazanaphthalenes is confirmed by comparing LUMO energies from HMO perturbation calculations. Diquaternary salts $[(R^+)_2(\text{quin})](X^-)_2$, $R = \text{Me, Et}$; quin = quinoxaline, 2,3- and 6,7-dimethyl- and 2,3,6,7-tetramethylquinoxaline, $X^- = \text{BF}_4^-$ or SbCl_6^- (**4a-g**), were isolated and characterized as compounds which are sensitive to reduction and hydrolysis. Cyclic voltammetry of the two-step redox systems of the Weitz type showed two reversible one-electron reduc-

tions with an extraordinarily stable radical cation intermediate ($\lg K_c > 12$). The redox potentials are less negative than those of the 4,4'-bipyridinium systems but also less positive in comparison to the values of *N,N'*-dialkylphenazinium compounds. The radical cation intermediates which include a TCNQ^- salt cannot only be characterized by ESR, but also by absorption spectroscopy in comparison to the respective dications.

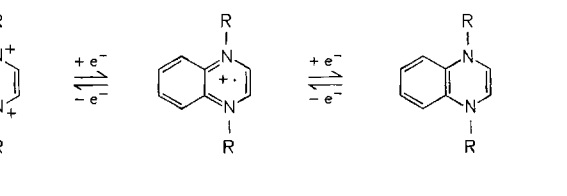
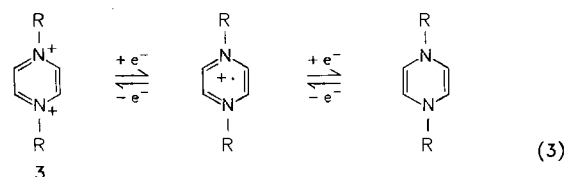
Zweistufige Redoxsysteme¹⁾, deren Potentialbereich zwischen -1 und $+1$ V liegt, haben Anwendung gefunden als Herbizide²⁾, als Komponenten eindimensional leitfähiger³⁾ oder elektrochromer⁴⁾ Materialien, in Systemen zur (Solar)Energieumwandlung und H_2 -Erzeugung⁵⁾, speziell im Zusammenhang mit (supra)molekularer Architektur⁶⁾, sowie in der elektroorganischen Synthese und in der Bioelektrochemie⁸⁾. Vor allem die Verbindungsklasse der Weitzschen Redoxsysteme (**1**)^{1b)} ist für Elektronenübertragungs-Prozesse prädestiniert^{2,3,5,7,8)}; zusätzliche Aufmerksamkeit haben derartige Quartärsalze kürzlich wegen ihrer möglichen Neurotoxizität gefunden (Parkinsonismus)⁹⁾.



Der prominenteste Vertreter dieser Substanzklasse ist zweifellos das 4,4'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-System (Paraquat, Methylviologen, **1**)^{1,2,10)}, außerdem sind diquartärisierte Phenazinium-Salze (**2**) zu nennen^{8,11)}.

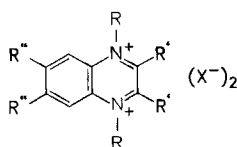


Methylviologene decken den Redoxpotential-Bereich zwischen -0.7 und -0.2 V gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE) ab^{1b)}, während *N,N'*-Dialkylphenazinium-Systeme Potentiale im mehr positiven Bereich bis $+1$ V gegen SCE in Acetonitril aufweisen^{11a)} und daher bislang ausschließlich in der reduzierten Form dargestellt wurden. Eigene Untersuchungen zur Diquartärisierung von Phenazin haben rote, extrem reduktionsempfindliche Salze geliefert¹²⁾. Es besteht daher ein Bedarf an zweistufigen Redoxsystemen im Zwischenbereich um ca. 0 V gegen SCE. Während Hünig und Mitarbeiter^{1b)} sowie Roullier und Laviron¹³⁾ eine Reihe solcher Systeme, darunter auch einige *N,N'*-dialkylierte Diazanaphthaline, beschrieben haben (s. Tab. 4), sind für die Debenzo-Analogen **3** und **4** von **2** Redoxprozesse im Potentialbereich zwischen -0.6 und $+0.6$ V gegen SCE in Acetonitril zu erwarten¹⁴⁾. Obwohl teilweise schon länger ESR-spektroskopisch bekannt¹⁵⁾, konnten die stabilen Radikalzwischenstufen von *N,N'*-Dialkylpyrazinium- (**3**)¹⁶⁾ und *N,N'*-Dialkylchinoxalium-Redoxsystemen (**4**) erst kürzlich



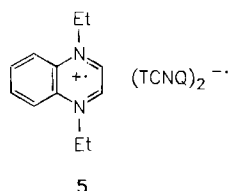
isoliert¹⁷⁾ und sogar strukturanalytisch charakterisiert werden^{16,18)}.

In dieser Arbeit wird eine HMO-gestützte Bewertung des Chinoxalin- π -Systems **4** im Vergleich zu anderen Isomeren gegeben, bevor die Darstellung, NMR- und UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung und elektrochemische Reduktion der Dikationen anhand der Derivate **4a–g** beschrieben wird. Zusätzlich zur bereits veröffentlichten Synthese, ESR-Spektroskopie und Struktur von Radikalzwischenstufen¹⁷⁾ berichten wir hier über die Absorptionsspektroskopie von Radikalkationen, insbesondere eines erstmals vorgestellten Salzes **5** mit 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan-Radikalanion TCNQ^{-•} als Gegenion.



	R	R'	R''	X ⁻
4a	Me	H	H	BF ₄ ⁻
b	Me	H	H	SbCl ₆ ⁻
c	Et	H	H	BF ₄ ⁻
d	Me	Me	H	BF ₄ ⁻

	R	R'	R''	X ⁻
4e	Me	H	Me	BF ₄ ⁻
f	Et	H	Me	BF ₄ ⁻
g	Me	Me	Me	BF ₄ ⁻

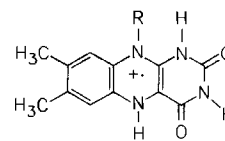


Charakterisierung des Chinoxalin- π -Systems

Bei Chinoxalin als einem Vertreter der 1,4-Diazine¹⁹⁾ handelt es sich um einen elektronenarmen, ungesättigten Benzannellierten Heterocyclus mit freien Elektronenpaaren an den beiden Stickstoffatomen in der Ringebene, die zwei Elektrophile (H⁺²⁰⁾, R⁺, Metallfragmente²¹⁾) addieren können. Über diquartärisierte Pyrazine (**3**) haben lediglich Curphey und Prasad im Jahre 1972 berichtet²²⁾. Die Verbindungen erwiesen sich als sehr schwierig handhabbar und zeigten eine starke Neigung zur unkontrollierten Radikalbildung. Über diquartärisierte Chinoxaline wurde noch nicht berichtet, obwohl gerade dieses heterocyclische System aus wohlfeilen Ausgangsmaterialien, α -Dicarbonylverbindungen und aromatischen 1,2-Diaminen, leicht zugänglich und modifizierbar ist; eine Vielzahl von Monoquartärsalzen ist beschrieben worden²³⁾.

Der Chinoxalin-Heterocyclus ist nicht nur Bestandteil von Antibiotika²⁴⁾, in teilweise *N*-protonierter oder *N*-alkylierter Form wurden Derivate auch als Polymerisationsstarter verwendet²⁵⁾. Chinoxalin-Radikalkationen können sich durch „Wasserstoffübertragung“ bilden²⁶⁾; auch bei ihrer Anwendung als Farbstoffbleichkatalysatoren in der Photographie spielt dieser Wasserstofftransfer eine wichtige Rolle²⁷⁾. Darüber hinaus zeichnet sich das *N,N'*-di-

substituierte Chinoxalin- π -System durch seine biologische Relevanz aus: Das Isoalloxazinsystem **6** der Flavine in den biochemisch wichtigen Flavoenzymen²⁸⁾ enthält für die Redoxreaktivität ein nur leicht gestörtes Chinoxalin- π -System^{15b,17,29)}.



6

Flavosemichinon-Kation

Da sowohl *N,N'*-dialkylierte Phenazine **2** (in reduzierter Form)¹¹⁾ wie auch eine Reihe diquartärisierter Diazanaphthaline bekannt sind^{1b,13)} und als Überträger von Redoxäquivalenten („Mediatoren“) diskutiert bzw. eingesetzt wurden, sollen Hückel-MO-Rechnungen³⁰⁾ zunächst darüber Aufschluß geben, wie das wegen offenbar präparativer Schwierigkeiten bislang nicht verwendete Chinoxalin-System sich in die Reihe bekannter Diquartärsalze **1** und **3** einordnet. HMO-Störungsrechnungen^{19,30)} für alle isomeren Diazanaphthaline (Abb. 1) zeigen, daß sowohl in der *N,N'*-dialkylierten ($h_N = 1.2$)^{30b)} wie auch in der nicht-alkylierten Form ($h_N = 0.5$)^{30a)} das 1,4-Diazanaphthalin jeweils die niedrigste LUMO-Energie aufweist (h_N : Coulomb-Integral-Parameter für das Stickstoff- π -Zentrum). Im Falle des Phenazins (**2**) liegen die LUMO-Energien sehr niedrig (nicht eingetragen in Abb. 1).

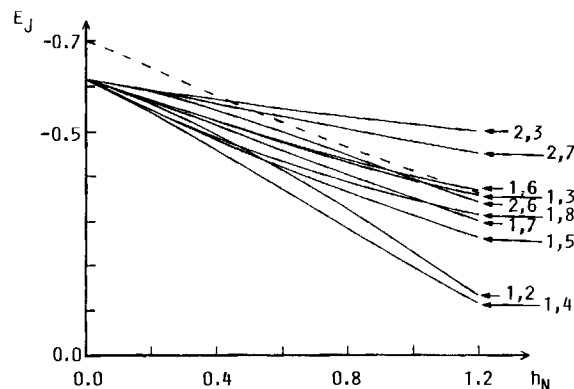


Abb. 1. Korrelationsdiagramm für die LUMO-Energien sämtlicher isomerer Diazanaphthaline und von 4,4'-Bipyridin (---) in Abhängigkeit vom Coulomb-Integral-Parameter h_N

Für eine Isolierbarkeit der Radikalkationen sowie für die Stabilität und Verwendungsfähigkeit eines Redoxsystems (1) ist wichtig, inwieweit sich die Dihydroverbindungen als zweite, ungeladene Reduktionsprodukte überhaupt mit konventioneller Elektronenstruktur bilden können. Als Kriterium wird hier die „Alternanz“³⁰⁾ der Stickstoffatome in den Heterocyclen herangezogen, denn nur im Falle von *N,N'*-Quartärisierungszentren an *alternierenden* Positionen wären die Dihydroverbindungen mit konventioneller Elektronenstruktur (Valenzstrich-Schreibweise) zu formulieren (Tab. 1). 1,4-Diazine erfüllen das Kriterium der N-Alternanz ebenso

wie 1,2-Diazine, von den bislang vorgestellten und untersuchten *N,N'*-Dialkyldiazanaphthalinen erfüllen das 1,5-, das 1,7- und das 2,6-System das Kriterium der Alternanz, die 1,6-, 1,8- und 2,7-Isomeren jedoch nicht. Die Bedeutung des Kriteriums der Alternanz zeigt sich bei cyclovoltammetrischen Untersuchungen: Für nicht-N-alternierende Systeme ist die zweite Reduktionsstufe irreversibel (Tab. 4), wie auch jüngste Untersuchungen an Diazamethylviologen gezeigt haben³¹⁾.

Tab. 1. Alternanz der Diazanaphthaline

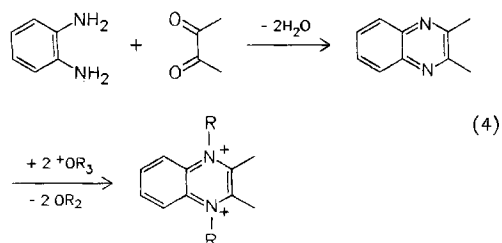
Cinnolin (1,2)	alternierend
Chinazolin (1,3)	nicht-alternierend
Chinoxalin (1,4)	alternierend
1,5-Diazanaphthalin (1,5-Naphthyridin)	alternierend
1,6-Diazanaphthalin (1,6-Naphthyridin)	nicht-alternierend
1,7-Diazanaphthalin (1,7-Naphthyridin)	alternierend
1,8-Diazanaphthalin (1,8-Naphthyridin)	nicht-alternierend
Phthalazin (2,3)	alternierend
2,6-Diazanaphthalin (2,6-Naphthyridin)	alternierend
2,7-Diazanaphthalin (2,7-Naphthyridin)	nicht-alternierend

Die erstmalige Synthese und Charakterisierung der Chinoxalium-Dikationen **4** erwies sich daher als lohnende Herausforderung. Zum Vergleich mit dem Isoalloxazinsystem der Flavine **6** wurde zusätzlich Wert auf Derivate mit Methylsubstitution an den 2,3- und/oder 6,7-Positionen gelegt (**4d–g**).

Präparative Ergebnisse und Stabilität

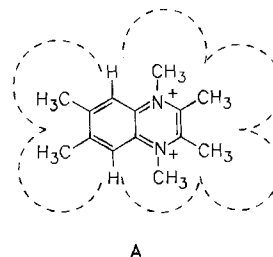
Darstellung der Dikation-Salze

N,N'-Dialkylierte Chinoxaline lassen sich wie auch entsprechende Pyrazine²²⁾ nicht mit Methyljodid herstellen²³⁾, da nach erfolgter Monoalkylierung die Basizität des zweiten Stickstoffatoms so gering ist, daß eine zweite Alkylierung nicht mehr stattfinden kann. Die pK_{BH^+} -Werte betragen ca. 0,6 für die erste, jedoch nur ca. -5 für die zweite Protonierungsstufe²⁰⁾. *N,N'*-Dialkylierte Pyrazine und Chinoxaline sind daher nur durch Umsetzung mit den sehr reaktiven Trialkyloxonium-(Meerwein)Salzen darstellbar.



Während die *N,N'*-dimethylierten Chinoxaline **4a, d, e, g** als Tetrafluoroborate zugänglich waren, wurde das *N,N'*-Dimethylchinoxalium-Dikation in etwas weniger empfindlicher Form auch als Hexachloroantimonat (**4b**) dargestellt. Eine *N,N'*-Diethylierung gelang nur bei solchen Chinoxalinen, die an den Positionen 2 und 3 im Ring nicht substituiert waren (**4c, f**). Versuche, 2,3-Dimethyl- und 2,3,6,7-Tetramethylchinoxalin einer *N,N'*-Diethylierung zu

unterwerfen, schlugen fehl. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der entstandenen und nicht weiter gereinigten Produkte lassen auf Monoethylierung schließen. Möglicherweise sind es sterische Gründe, die hier eine zweifache Quartärisierung verhindern. Nicht nur die 1,2,3,4-Tetraalkylsubstitution, sondern auch die zu erwartende Wechselwirkung der 1,4-Alkylgruppen mit den *peri*-ständigen 5,8-Wasserstoffatomen bedingt diese offenbar zusätzliche Erschwerung der Dialkylierung (**A**).



Reaktivität der Dikationen

Erweisen sich die vor kurzem erstmals beschriebenen Radikalkationen *N,N'*-dialkylierter Chinoxaline^{14,17)} in Form ihrer Iodide, Triiodide oder Tetraphenylborate als relativ luftstabil^{17,18)}, so sind die Dikationen **4** äußerst empfindlich gegenüber selbst schwach basischen Agenzien. Schon mit geringen Spuren von Wasser, Alkoholen oder anderen Donor-Lösungsmitteln wie etwa *N,N*-Dimethylformamid (DMF) reagieren sie in unkontrollierter, nicht geklärter Weise unter Bildung von Radikalkationen. Curphey und Prasad²²⁾ schlugen als Reaktionsmechanismus für die Alkoholyse des *N,N'*-Diethylpyrazinium-Dikations **3** den Angriff einer Alkoxygruppe am α -Kohlenstoff unter Bildung einer Pseudobase, die Abspaltung eines Protons und Bildung eines intermediären 8- π -Elektronensystems vor. Dieses Zwischenprodukt soll dann zwei weitere Dikationen durch Einelektronentransfer-Reaktion zu Radikalkationen reduzieren, wobei es selber zu einem substituierten 6- π -Elektronensystem oxidiert wird.

Die verwandte und seit langem bekannte³²⁾, allerdings erst unter wesentlich basischeren Bedingungen verlaufende Bildung der Radikalkationen von Methylviologen **1** in wäßriger Lösung wird derzeit immer noch mechanistisch untersucht³³⁾. Auch dabei handelt es sich offenbar um einen sehr komplexen Mechanismus. Diskutiert werden als Primärzwischenstufe ein N-Ylid³⁴⁾ oder wieder eine Pseudobase-Form³³⁾. Der Angriff von OH⁻ oder OR⁻ an den α -Kohlenstoff ist für neutrale elektronenarme Heterocyclen, etwa Pteridin, bekannt³⁵⁾. Die N-Ylid-Alternative bedeutet eine Deprotonierung an der vermutlich aciden *N*-Alkylgruppe; von Alkylbenzol- und Alkylamin-Radikalkationen sind hohe Aciditäten des α -CH bekannt³⁵⁾. Eigene ESR-Untersuchungen mit 1,4-Diethylpyrazinium-Dikationen zeigten jedoch, daß Auflösen in deuteriertem Wasser oder Natronlauge (D₂O/NaOD) keinerlei Austausch von Ring- oder Methylenprotonen im entstehenden Radikalkation bewirkt³⁶⁾, was eher für einen Pseudobasemechanismus spricht.

Im Gegensatz zu Methylviologen sind die *N,N'*-Diethylpyrazinium- und *N,N'*-Dialkylchinoxalium-Dikationen aufgrund der Gegenwart von zwei positiven Ladungen in einem sechsgliedrigen Ring nur in Lösungsmitteln mit

$pK_{BH^+} < -5$ beständig. Hierzu zählen nicht mehr Alkohole ($pK_{BH^+} \approx -2.4$)³⁷, Wasser ($pK_{BH^+} = -1.74$) oder DMF ($pK_{BH^+} = -1.2$)³⁸, aber noch konzentrierte Schwefelsäure, Trifluoressigsäure, Chlorkohlenwasserstoffe und Acetonitril ($pK_{BH^+} = -10.1$)³⁸. In Acetonitril und Trifluoressigsäure sind die Dikationen nicht nur beständig, sondern auch gut löslich, in 1,2-Dichlorethan (DCE) ist ihre Löslichkeit nur gering.

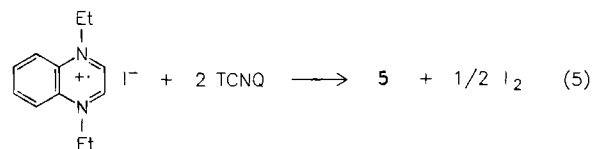
Versuche zur Darstellung einfacher 1,4-Dihydrochinoxaline durch Reduktion über die zweite Stufe hinaus haben bislang zu keinen in reiner Form isolierbaren Verbindungen geführt. Es ist bekannt, daß solche elektronenreichen „antiaromatischen“ Verbindungen mit Endiamin-Struktur zur Umlagerung zu 1,2-Dihydroisomeren neigen¹⁹; eine Tendenz, die allerdings durch Einführen sterisch anspruchsvoller Substituenten²⁷) und die damit erzwungene Abwinkelung des acht π -Elektronen enthaltenden Heterocyclus^{39–41}) unterdrückt werden kann.

Darstellung eines Radikalkationsalzes 5 mit (TCNQ^{-•}/TCNQ^{-•})-Gegenion

Über die erstmalige kontrollierte Darstellung, Isolierung sowie über die molekulare und Kristall-Struktur von Tetraphenylboraten, Iodiden und Triiodid-Salzen der *N,N'*-Dialkylpyrazinium- und *N,N'*-Dialkylchinoxalinium-Radikalkationen haben wir kürzlich berichtet^{16–18}). Mit Blick auf „organische Leiter“ aus Radikalkationen und Tetracyanochinodimethan-(TCNQ-)Radikalanionen⁴²) wurde versucht, ionische Verbindungen mit einem der Chinoxalinium-Radikalkationen und TCNQ^{-•} herzustellen. π -Komplexe des teilreduzierten TCNQ mit Methylviologen^{3a}), *N,N'*-Dialkylphenazinium-Kationen^{3b}) sowie auch mit nicht-radikalischen monoalkylierten Phenazinen⁴³), Pyrazinen oder Chinoxalinen⁴⁴) sind bekannt und wurden durch einfache Addition (Ionenaustausch) synthetisiert. Als lösliche Form des TCNQ-Radikalanions wurde hier das Lithiumsalz verwendet⁴⁵).

Beim Versuch der Darstellung von Komplexen aus Radikalkation und TCNQ^{-•} in äquimolarem Verhältnis wurden die Radikalkationen als Tetraphenylborate¹⁷) eingesetzt und zu einer Lösung von $Li^+TCNQ^{\cdot-}$ in Ethanol, Wasser oder Acetonitril gegeben. Es wurde auch versucht, Komplexe im Verhältnis 1:2 für Radikalkation und TCNQ durch Reduktion eines Äquivalents Dikation mit zwei Äquivalenten $Li^+TCNQ^{\cdot-}$ unter Bildung von TCNQ in Acetonitril darzustellen. Zwar konnte die gleichzeitige Existenz von Radikalkation und Radikalanion in Lösung ESR-spektroskopisch wie auch elektrochemisch beobachtet werden (s. u.), eine Isolierung schlug jedoch in beiden Fällen fehl. Als Festkörper wurde jeweils nur $Li^+TCNQ^{\cdot-}$ isoliert, so daß eine Ursache hierfür in der starken Elektrophilie des kleinen Lithium-Ions zu suchen ist. Da mit Iodid sowohl die Dikationen als auch TCNQ reduzierbar sind [$E(I_2/2I^-) \approx 0.4$ V gegen SCE in Acetonitril], wurde weiter versucht, mit Kaliumiodid und [2.2.2]-Kryptand beide Radikale in situ zu erzeugen. $K^+TCNQ^{\cdot-}$ ist schwerlöslich, daher sollte der Kryptand durch Komplexierung des K^+ die Lösung von TCNQ^{-•} gewährleisten. Auf diese Weise konnten schwarze

Pulver erhalten werden, deren elektrochemisches Verhalten wieder auf die Existenz beider Radikale schließen ließ. Es wurden jedoch keine analysenreine Verbindungen isoliert. Schließlich wurde versucht, die Radikalkationen als Iodide einzusetzen¹⁷), um mit dem Iodid das TCNQ zu reduzieren. Die Reinigung des Reaktionsprodukts ist dann auf ein Minimum reduziert, denn das entstehende Iod läßt sich relativ leicht abtrennen^{16–18}).



7

Mit Verbindung 7 war ein Radikalkation-Iodid zur Hand¹⁷), mit dem das TCNQ unter Beibehaltung des Radikalkation-Status für den Heterocyclus reduziert werden konnte. Trotz Umsetzung von äquimolaren Mengen konnten gemäß (5) nach mehrmaligem Umkristallisieren nur blauviolette, metallisch glänzende Nadeln gewonnen werden, die sich als 1:2-Komplex 5 analysieren ließen. Möglicherweise reagiert entstehendes I_2 mit noch vorhandenem I^- zum Triiodid I_3^- , das die Menge von verfügbarem Radikalkation pro TCNQ/TCNQ^{-•} verringert; bei der Umsetzung von Triiodiden mit TCNQ konnte keine entsprechende Reaktion beobachtet werden. Die Bildung von Salzen des Typs $(M)^+[(TCNQ)_2]^{\cdot-}$ ist strukturell etabliert⁴⁶), so daß hier eine vergleichbare Situation vermutet werden kann. Elektrochemische und spektroskopische Untersuchungen in polaren Lösungsmitteln haben diese Zusammensetzung bei allerdings völliger Dissoziation der Komponenten gemäß (9) bestätigt (s. u.).

¹H-NMR-Untersuchungen der Dikationen

Als Lösungsmittel für die *N,N'*-Dialkylchinoxalinium-Dikationen wurden $[D_1]$ Trifluoressigsäure oder $[D_3]$ Acetonitril verwendet, da die Verbindungen durch diese Lösungsmittel nicht reduziert werden. Die Messungen hatten jedoch unter strengem Feuchtigkeitsausschluß zu erfolgen, da die durch Hydrolyse gebildeten Radikalkationen auf Grund ihres Paramagnetismus auch in Spuren schon starke NMR-Linienverbreiterungen hervorrufen. Besonders schwierig gestaltete sich die Untersuchung des reaktiven *N,N'*-Dimethylchinoxalinium-Dikations. Das ¹H-NMR-Spektrum des Hexachloroantimonats **4b** ließ sich im Gegensatz zu dem des Tetrafluoroborats **4a** ohne starke Linienverbreiterung aufnehmen.

Erwartungsgemäß sind die Protonen der Dikationen gegenüber entsprechenden Protonen in der jeweiligen Chinoxalin-Base zu tiefem Feld verschoben. Die Methylierung der Stickstoffatome bewirkt eine geringere Tieffeldverschiebung der Signale der Ringprotonen als eine Ethylierung (Tab. 2), obwohl die Ethylgruppe einen etwas stärkeren induktiven Effekt als eine Methylgruppe aufweisen sollte. Verantwortlich hierfür ist möglicherweise die im Zusammen-

hang mit den Radikalkationen strukturell belegte^{18a)} Verlängerung der N⁺ – C(Alkyl)-Bindung infolge sterischer Abstoßung. Methylgruppen an den Kohlenstoffzentren führen erwartungsgemäß zu einer relativen Hochfeldverschiebung.

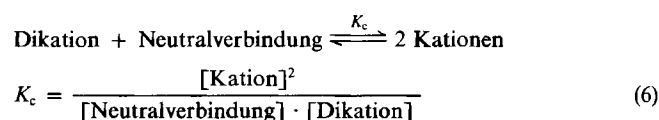
Tab. 2. ¹H-NMR-Daten (δ -Werte) von N,N'-Dialkylchinoxalinium-Dikationen

	4b ^{a,b)}	4c ^{c)}	4d ^{c)}	4e ^{c)}	4f ^{c)}	4g ^{c)}
Meßfrequenz (MHz)	270	80	60	270	270	80
2,3-H	9.78	10.11	—	9.81	9.88	—
5,8-H	8.74	8.93	—	8.64	8.79	8.54
6,7-H	8.79	9.81	8.70	—	—	—
2,3-CH ₃	—	—	3.53	—	—	3.46
6,7-CH ₃	—	—	—	2.90	2.92	2.83
1,4-CH ₃	4.94	—	5.02	5.12	—	4.96
1,4-CH ₂ , q	—	5.61 ^{d)}	—	—	5.53 ^{d)}	—
CH ₃ (CH ₂), t	—	2.05 ^{d)}	—	—	2.00 ^{d)}	—

^{a)} Von 4a konnte nur ein durch Linienverbreiterung beeinträchtigt Spektrum erhalten werden. Die Lage der Resonanzen ist ähnlich wie bei 4b, eine genauere Bestimmung der chemischen Verschiebung war jedoch nicht möglich. — ^{b)} In CD₃CN. — ^{c)} In CF₃CO₂D. — ^{d)} Unzureichende Auflösung für eine exakte Bestimmung von Kopplungskonstanten.

Cyclovoltammetrie

Bei den hier untersuchten Dikationen interessiert zu Beginn¹⁴⁾ die Lage der ersten Reduktionsstufe, um die Wahl eines geeigneten Reduktionsmittels für die gezielte Darstellung der Radikalkationen^{17,18)} zu ermöglichen. Da es sich hier um potentiell zweistufige Redoxsysteme vom Weitz-Typ (1) handelt, kann durch Bestimmung der zweiten Reduktionsstufe eine Aussage über die thermodynamische Stabilität (K_c) und den Existenzbereich der Radikalkation-Zwischenstufe gewonnen werden (6)¹⁾.



$$\lg K_c = (E_1 - E_2) \cdot \frac{M \cdot F}{R \cdot T}, \quad K_c = 10^{\Delta E / 0,059 V}$$

Die Messungen wurden Acetonitril/0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) durchgeführt. Acetonitril eignet sich im Gegensatz zu den zuvor¹⁴⁾ verwendeten Lösungsmitteln DMF oder Wasser besser, um für die extrem elektrophilen Dikationen reversible Stufen beobachten zu können (Abb. 2). Das basische DMF wie auch Wasser reduzieren — wie zuvor erwähnt — in unkontrollierter Weise die Dikationen.

Die zweite Reduktion zur neutralen Dihydro-Form verläuft im Falle des 1,4-Diethylpyrazinium-Redoxsystems für das Tetrafluoroborat irreversibel^{36a)}, während mit dem Tetraphenylborat-Gegenion beide Stufen reversibel sind. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der höheren Labilität des Tetrafluoroborat-Anions, einem Lewis-Säure/Base-Kom-

plex gemäß (7), wodurch die extrem elektronenreiche 8- π -Elektronenstufe des 1,4-Dihydropyrazin-Derivats³⁹⁾ elektrophil angegriffen werden kann.



Bei entsprechenden N,N'-diethylierten Chinoxalinen, etwa 4c, konnte dagegen im Rahmen der elektrochemischen Zeitskala (100 mV/s) kein derartiger Anioneneffekt festgestellt werden, die reduzierte (8- π -Elektronen)-Stufe ist bei dem größeren Chinoxalin-System offenbar weniger Lewisbasisch als im Falle des monocyclischen 1,4-Dihydropyrazins.

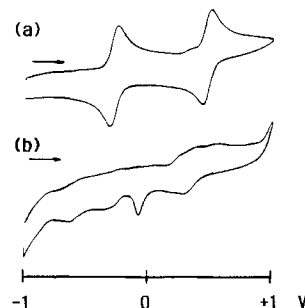


Abb. 2. Cyclovoltammogramme von 4g in Acetonitril/TBAP (a) und Dimethylformamid/TBAP (b); Referenzelektrode: SCE, Scangeschwindigkeit: 100 mV/s

Die N,N'-diethylierten Chinoxaline 4c und 4f zeigen zwei reversible Stufen, während bei den N,N'-dimethylierten Vertretern 4a und 4e die zweite Reduktion elektrochemisch beeinträchtigt ist (Abb. 3): Zwischen 0.1 und 0.3 V tritt ein schmaler, stark anodisch verschobener Reoxidationspeak auf, wie er typisch für eine Adsorption an der Elektrodenoberfläche ist⁴⁷⁾. Hier wäre demnach auf eine Adsorption des neutralen 1,4-Dimethyl-1,4-dihydrochinoxalins bzw. 1,4-Dimethyl-1,4-dihydro-6,7-dimethylchinoxalins auf der Oberfläche der Glaskohlenstoffelektrode zu schließen. Ein solcher Adsorptionspeak konnte auch anfangs während der Messungen am Triiodid¹⁸⁾ des Radikalkations von 4e beobachtet werden; nach häufigerem cyclischem Durchlauf verschwand dieses Adsorptionssignal allerdings.

In Abb. 4 ist das Cyclovoltammogramm von 5 dargestellt. Bei dieser Verbindung ist das Anion in dem untersuchten Meßbereich ebenfalls zweistufig redoxaktiv. In den getrennten Systemen wurde für das Kation die Reduktion zur Neutralverbindung bei -0.33 V gemessen, während die Reduktion von TCNQ^{•-} zu TCNQ²⁻ bei -0.29 V stattfindet (ΔE_{pp} 100 mV). Daraus folgt, daß die Differenz der kathodischen Peakpotentiale der zweiten Reduktionsstufen von Anion (TCNQ^{•-} → TCNQ²⁻) und Kation (M^{•+} → M⁰) kleiner ist als 30 mV, so daß diese Signale nicht mehr aufgelöst werden konnten. Dagegen sind die getrennten Peaks für die jeweils ersten Reduktionsstufen aufgrund des größeren Abstandes (350 mV) deutlich zu sehen und zuzuordnen. Der Peakstrom für die nahe benachbarten letzten beiden Reduktionsstufen ist mithin deutlich größer als für die ersten Ein-Elektronen-Reduktions-Signale (Abb. 4). Im Cy-

clovoltammogramm sind noch zwei weitere schwache Signale unklarer Herkunft zu beobachten; ein kathodischer Reduktionspeak bei -0.19 V, der auch schon für Li^+TCNQ^- registriert wurde sowie ein anodischer Oxidationspeak bei $+0.50$ V.

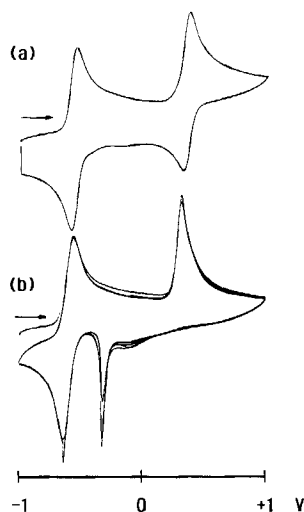


Abb. 3. Cyclovoltammogramme von **4c** (a) und **4a** (b) in Acetonitril/TBAP gegen SCE

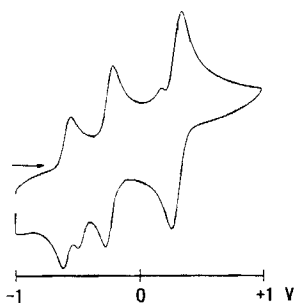


Abb. 4. Cyclovoltammogramm von **5** in Acetonitril/TBAP gegen SCE

In Tab. 3 sind die Redoxpotentiale der untersuchten Verbindungen sowie die nach Gleichung (6) berechneten Stabilitätskonstanten zusammengefaßt. Die außerordentlich hohen Werte ($K_c > 10^{12}$) illustrieren die thermodynamische Stabilität der Radikalkationen gegenüber Disproportionierung.

Der Vergleich elektrochemischer Daten von N,N' -dialkyliertem Chinoxalin mit den Ergebnissen für andere N,N' -Dimethyldiazanaphthalin-Dikationen (Tab. 4) bestätigt, daß das 1,4-Diazinsystem sich am leichtesten reduzieren läßt. Geringfügige Abweichungen gegenüber der Reihenfolge der LUMO-Energien (Abb. 1) hängen mit sterischer Wechselwirkung (*peri*-Stellung bei 1,8-Substitution) sowie mit der Nichtalternanz bei 1,8-, 1,6- und 2,7-Diazanaphthalinen zusammen. Die N,N' -Dihydroverbindungen können dann nicht klassisch formuliert werden, und vermutlich entstehen andere, z. B. N,C -Dihydroprodukte, in nicht-reversiblen Schritten⁴⁸⁾.

Tab. 3. Redoxpotentiale in Acetonitril^{a,b)} und Stabilitätskonstanten K_c von substituierten N,N' -Dialkylochinoxalin-Redoxsystemen

Verbindung	E_1	ΔE_{pp}	E_2	ΔE_{pp}	K_c
4a	0.60	40	— ^{c)}	—	—
4c	0.58	60	-0.325	50	2.2×10^{15}
(4c)^{b)}	0.58	70	-0.335	70	3.2×10^{15}
5^{e)}	0.585	70	-0.305 ^{f)}	110	—
4d	0.375	70	-0.385	70	7.6×10^{12}
4e	0.485	50	-0.43	— ^{d)}	—
(4e)^{h)}	0.48	100	— ^{g)}	—	—
4f	0.46	60	-0.445	70	2.2×10^{15}
(4f)^{h)}	0.475	70	-0.41	80	1.0×10^{15}
4g	0.29	60	-0.48	80	1.1×10^{13}

a) 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat; Glaskohlenstoff-Arbeits-elektrode; Scangeschwindigkeit 100 mV/s; ΔE_{pp} : Peak-to-Peak-Abstand (in mV). — b) Potentiale in V gegen SCE. — c) Irreversibel wegen Adsorption, kathodisches Spitzenpotential $E_{pc} = -0.30$ V, anodisches Spitzenpotential $E_{pa} = +0.30$ V. — d) Irreversibel wegen Adsorption, $E_{pc} = -0.43$ V, $E_{pa} = +0.18$ V. — e) Weiteres Reduktionspotential bei $+0.245$ V ($\text{TCNQ} \rightarrow \text{TCNQ}^-$). — f) Enthält die Stufe $\text{TCNQ}^-/\text{TCNQ}^{2-}$. — g) Irreversibel wegen Adsorption, $E_{pc} = -0.43$ V, $E_{pa} = +0.18$ V. — h) Aus Untersuchungen am Tetraphenylborat des entsprechenden Radikalkations.

Tab. 4. Redoxpotentiale^{a,b)} der N,N' -Dimethyldiazanaphthalin-Redoxsysteme sowie berechnete LUMO-Energien ($h_N = 1.2$)

Verbindung (Diaza-Substitutionsmuster)	Alternanz ^{c)} der N-Zentren	LUMO-Energie	E_1	E_2	K_c ^{d)}
Phthalazin (2,3)	a	-0.465	nicht bekannt	—	—
2,7-Diazanaphthalin	na	-0.451	-0.14 ^{e)}	-1.2 ^{e)}	—
1,6-Diazanaphthalin	na	-0.367	0.13 ^{e)}	-1.5 ^{e)}	—
Chinazolin (1,3)	na	-0.358	nicht bekannt	—	—
2,6-Diazanaphthalin	a	-0.339	0.12	-0.67	1.4×10^{13}
1,8-Diazanaphthalin	na	-0.313	0.32 ^{e)}	—	—
1,7-Diazanaphthalin	a	-0.300	0.20	-0.63	2.5×10^{14}
1,5-Diazanaphthalin	a	-0.264	0.21	-0.47	8.9×10^{11}
Cinnolin (1,2)	a	-0.134	nicht bekannt	—	—
Chinoxalin (1,4) ^{b)}	a	-0.112	0.60	-0.3 ^{f)}	2.2×10^{15} ^{g)}

a) In Acetonitril gegen Ag/AgCl ^{1b)}. — b) In Acetonitril gegen SCE [diese Arbeit; $E(\text{SCE}) - E(\text{Ag}/\text{AgCl}) = -0.18$ V]. — c) a: alternierend, na: nicht alternierend. — d) Nach Gleichung (6). — e) Irreversible Stufe. — f) Irreversibel (Adsorption), Ethylverbindung reversibel bei 0.325 V. — g) Wert für N,N' -Diethylverbindung.

In Abb. 5 ist graphisch der elektrochemische Existenzbereich der Radikalzwischenstufe von verschiedenen diquartärisierten Stickstoffheterocyclen illustriert. Mit den hier vorgestellten neuen Systemen werden die für den wichtigen physiologisch relevanten Bereich um ± 0 Volt existierenden Elektronen-Überträger sinnvoll ergänzt, und der gesamte Potentialbereich wird engmaschig abgedeckt. Außerdem illustriert Abb. 5 nochmals den ungewöhnlich großen Existenzbereich von Pyrazinium- und Chinoxalinium-Radikalkationen, was auf die starke elektronische Kopplung zwischen den beiden N -Koordinationszentren zurückzuführen ist^{49a)}. Eine einfache Korrelation zwischen räumlichem N,N' -Abstand und Radikalstabilitätskonstante K_c wie von Hünig und Mitarbeitern vorgeschlagen^{49b)} kann diesen Befund dagegen nicht völlig befriedigend erklären.

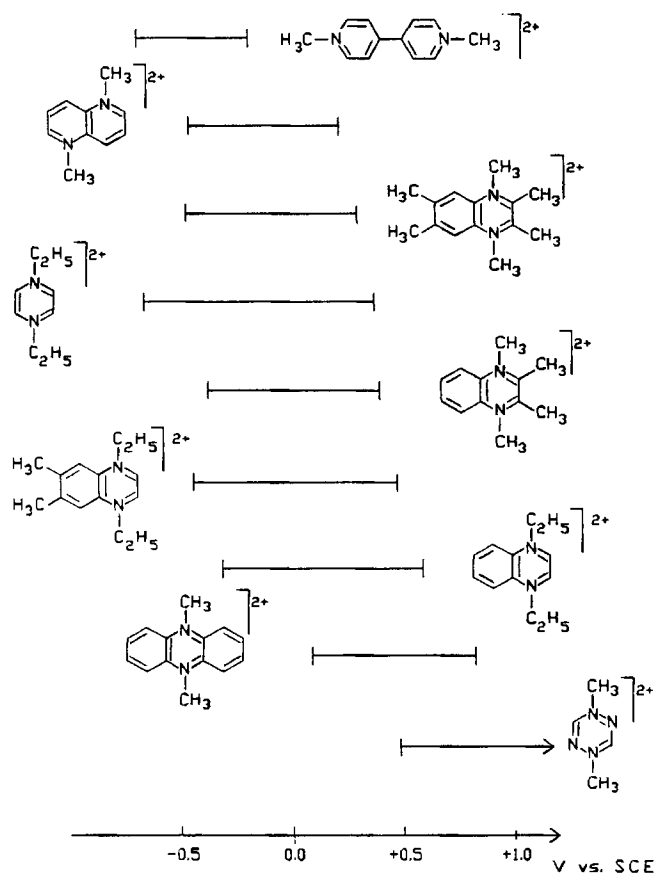


Abb. 5. Potentialbereiche für radikalische Zwischenstufen heterocyclischer Diquartärsalz-Redoxsysteme in Acetonitril gegen SCE (Literaturwerte auf SCE bezogen)

UV/Vis-Absorptionsspektren

Während die aromatischen Dikationen keine ungewöhnlichen UV/Vis-Spektren zeigen sollten, sind für die „Open-shell“-Radikalkationen nach bisherigen Erfahrungen, etwa an Diquat- und Paraquat-Systemen⁵⁰, Absorptionen im Sichtbaren oder sogar im nahen Infrarotbereich (NIR) zu erwarten. In den Tabellen 5 und 6 sind die langwelligeren Absorptionsmaxima der hier untersuchten Dikationen sowie einiger Radikalkationen angegeben. Die farblosen bis gelben Lösungen der Dikationen zeigen schmale Absorptionsbanden im nahen UV-Bereich, bei den C-unsubstituierten Dikationen sind ausgeprägte langwellige Schultern gut erkennbar (Abb. 6a). Nicht-quartärisiertes Chinoxalin zeigt bei 340 nm einen $n \rightarrow \pi^*$ - und bei 312 nm einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Der HOMO-LUMO-Übergang bei quartärisiertem Chinoxalin kann allerdings nur ein (langwellig verschobener) $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang sein; eine $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption ist nicht mehr möglich, weil das vormalige freie Elektronenpaar nun an der Bindung zur N-Alkylgruppe beteiligt ist. Durch Quartärisierung der Stickstoffatome im Heterocyclus erfährt das π^* -Orbital (LUMO) eine Absenkung (Abb. 1), während das π -HOMO zum Beispiel durch Alkylgruppen angehoben werden kann. Eine solche Anhebung durch Substitution ist auch im Isoalloxazin-Ring des Riboflavinsemichinon-Radikalkations anhand einer Verschiebung der Absorptions-

maxima zu niedrigeren Energien deutlich zu beobachten (λ_{\max} 488, 358 nm)²⁸).

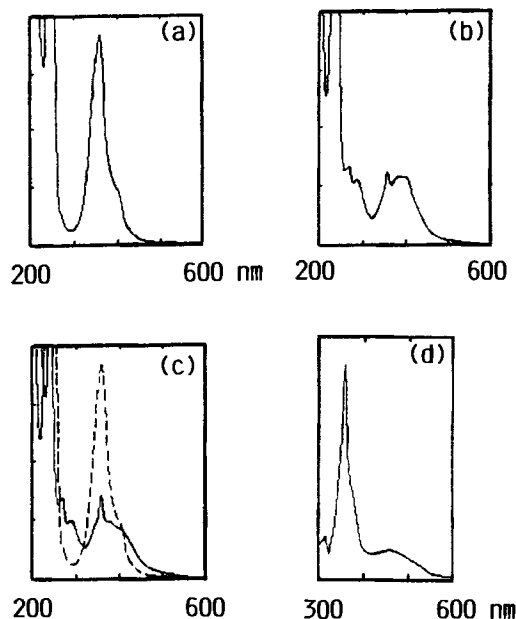


Abb. 6. (a) Spektrum von **4c** in Acetonitril; (b) Spektrum nach Zugabe von 5 Tropfen Wasser in eine 1-cm-Küvette nach ca. 30 s; (c) Spektrum wie (b) nach etwa 8 min. Spektrum (a) ist in (c) überlagert (---) bei unveränderter Intensitätsskala; das Spektrum des als Tetraphenylborat isolierten Radikalkations¹⁷ ist in (d) abgebildet

Tab. 5. UV/Vis-spektroskopische Daten der Dikationen ($\lambda > 300$ nm)

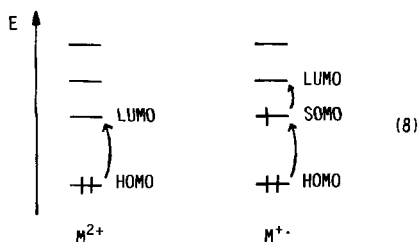
Verbindung	λ_{\max} [nm]		Lösungsmittel
	Schulter	Hauptmaximum	
4a	409	362	CF ₃ CO ₂ H
4b	401	360	CH ₃ CN
4c	405	360	CF ₃ CO ₂ H
	400	359	CH ₃ CN
4d	409	367	CF ₃ CO ₂ H
4e	438	387	CF ₃ CO ₂ H
	434	386	CH ₃ CN
4f	436	387	CF ₃ CO ₂ H
4g	433	398	CF ₃ CO ₂ H

Tab. 6. UV/Vis-spektroskopische Daten von N,N'-Dialkylchinoxalinium-Radikalkationsalzen in Acetonitril ($\lambda > 300$ nm)^{a)}

Verbindung	Absorptionsmaxima [nm]
(4c) ^{b)}	456, 382 (sh), 358
(4e) ^{b)}	450 (sh), 414, 366
(4f) ^{b)}	462 (sh), 418, 371
5	843, 762, 744, 681, 394, 359 (sh)
TCNQ	395
Li ⁺ TCNQ ^{-•}	842, 761, 743, 680, 420

^{a)} Intensivste Absorptionsbande ist jeweils kursiv; sh: Schulter. —
^{b)} Einelektronen-Reduktionsprodukt des Dikations **4** als Tetraphenylborat.

Die UV/Vis-Spektren der Radikalkationen zeigen scharfe, intensive Absorptionen im nahen UV sowie schwächere, breite⁵⁰ Maxima im sichtbaren Bereich (Abb. 7). Daß die Absorptionenmuster von Radikalkationen und Dikationen teilweise ähnlich sein sollten, zeigt Schema (8).



Vergleicht man die jeweils intensivsten (UV-)Absorptionsmaxima bei entsprechenden Dikationen und Radikalkationen, so liegen diese recht dicht beieinander, was eine nicht allzu große relative Energie-Änderung der beteiligten MOs nahelegt. Da die diesen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeordneten Absorptionen [(8), HOMO-LUMO bzw. HOMO-SOMO] relativ schmal sind, sollten auch die geometrischen Unterschiede zwischen Grund- und angeregtem Zustand nur gering sein. Im Falle von Iodid- und Triiodid-Salzen der Radikalkationen treten zusätzlich – wie auch bei den Iodiden von monoquartärisiertem Chinoxalin⁵¹ – langwellige breite Charge-Transfer ($I^- \rightarrow M^+$)-Banden auf⁵².

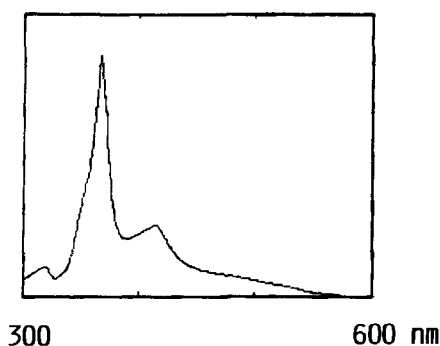


Abb. 7. UV/Vis-Spektrum des Einelektron-Reduktionsproduktes von **4e** als Tetraphenylborat in Acetonitril

Um den Mechanismus der unkontrollierten Radikalbildung aus den Dikationen in Wasser spektroskopisch zu verfolgen, wurde das Dikation **4c** in Acetonitril gelöst (Abb. 6a) und die Lösung mit Wasser versetzt. Die Absorptionsbande des Dikations bei 359 nm verschwand zunächst fast völlig, und es entstand eine breite Bande bei ca. 390 nm (Abb. 6b), die einem Neben- oder Zwischenprodukt zugeordnet wird^{22,33}. Nach einigen Minuten erst war dann deutlich die Bildung des Radikalkations anhand einer langsam wachsenden Absorptionsbande bei 358 nm zu beobachten (Abb. 6c, Abb. 7).

Von besonderem Interesse ist das Spektrum einer verdünnten Lösung von **5** (Abb. 8). Es sollte entsprechend der Zusammensetzung $TCNQ^{\cdot-}/TCNQ/M^{\cdot+}$ das gleichzeitige Vorhandensein von einem Radikalkation, einem $TCNQ$ -Ra-

dikalanion und neutralem $TCNQ$ zeigen. Die Banden bei 843, 762, 744 und 681 nm sind in der Tat dem $TCNQ^{\cdot-}$ zuzuordnen⁴⁵. Die sonst stärkste Absorption des $TCNQ$ -Radikalanions bei 420 nm ist nur als Schulter zu erkennen, da bei 394 nm die intensivste Absorption des Systems liegt – charakteristisch für freies $TCNQ$ ($\epsilon_{394} = 63600 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)⁵³. Das Intensitätsverhältnis von 420- und 842-nm-Bande beträgt 0.57 in einfachen ($TCNQ^{\cdot-}$)Radikalsalzen. Für Salze, die zusätzlich ein neutrales $TCNQ$ pro Komplex enthalten, ist das Intensitätsverhältnis der 395- und 842-nm-Banden annähernd gleich 2.0. Für **5** wurde ein Wert von 2.8 für dieses Verhältnis bestimmt. Dabei ist jedoch noch zu berücksichtigen, daß die Absorption durch das Radikalkation, hier nur als kurzwellige Schulter erkennbar, auch zur Gesamtintensität der 394-nm-Bande beiträgt. Die Bande bei 244 nm ist ebenfalls dem Radikalkation zuzuordnen.

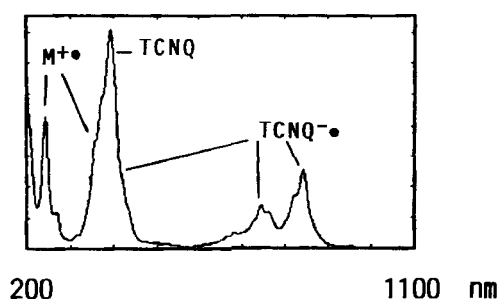


Abb. 8. UV/Vis-Spektrum von **5** in Acetonitril

Im Lösungsmittel Acetonitril mit seiner hohen Dielektrizitätskonstanten ist demnach – wie auch die cyclovoltammetrischen Messungen zeigten – der Komplex **5** völlig gemäß (9) dissoziiert.



ESR-spektroskopisch läßt sich die gleichzeitige Anwesenheit von $TCNQ^{\cdot-}$ und einem heterocyclischen Radikalkation in Lösung wegen des ungünstigen Verhältnisses von sehr schmalen Anion-Signal und breitem, aufgespaltenem Kation-Signal nicht so treffend illustrieren (Abb. 9a) wie am Beispiel $TCNE^{\cdot-}/1,4$ -Dihydro-1,4-bis(trialkylsilyl)pyrazin-Radikalkation⁵⁴. Für den Festkörper **5** wird ein außerordentlich schmales Signal mit ca. 40 μT Peak-to-Peak-Abstand registriert (Abb. 9b).

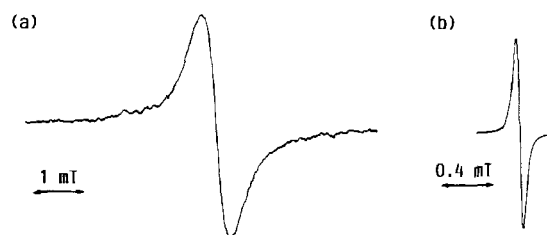


Abb. 9. ESR-Spektren von **5** (a) in Acetonitril-Lösung, (b) im Festkörper

Bewertung des N,N'-Dialkylchinoxalinium-Redoxsystems

Wir haben gezeigt, daß durch Meerwein-Alkylierung verschiedenartig substituierter Alkylchinoxaline neue Redoxsysteme mit bemerkenswerten Eigenschaften zugänglich sind. Nicht unerwartet liegen die Potentiale der zweistufigen Redoxsysteme zwischen denen des Debenzosystems **3** und des Benzoanalogen **2**; in Übereinstimmung mit HMO-theoretischen Vorhersagen (Abb. 1) liegen die Redoxpotentiale höher als bei allen anderen N,N'-Dialkyldiazanaphthalin-Isomeren. Zu den Vorteilen dieses Systems gehören neben dem interessanten mittleren Potentialbereich vor allem die sehr große Disproportionierungsstabilität der auch in kristalliner Form isolierbaren Radikalzwischenstufen¹⁸⁾. Dadurch könnte sich dieses System trotz Basenempfindlichkeit der Dikationen und Umlagerungstendenz einiger Dihydroformen für Mediatorzwecke unter bestimmten äußeren Bedingungen eignen. Dies gilt umso mehr, als gerade die durch Methylsubstitution in der Dihydroform stabilisierten^{39,42)} Verbindungen **4e–g** Potentiale $E_2 < -0.43$ V (in Acetonitril gegen SCE) aufweisen (Tab. 3), die im Vergleich zum Methylviologen-System^{1b,5)} zur Bildung von H₂ bei pH = 7 ausreichen sollten. Ziel weiterer Anstrengungen sollte daher die zusätzliche Stabilisierung der Rand-Redoxstufen durch geeignet moderierende Substituenten am Heterocyclus wie auch die Funktionalisierung der gegebenenfalls auch länger-kettigen Alkylreste sein.

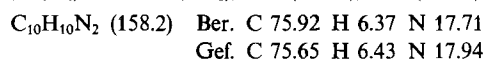
Diese Arbeit wurde durch die Volkswagenstiftung und die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert.

Experimenteller Teil

Umsetzungen mit Trialkyloxoniumsalzen sowie physikalisch-analytische Untersuchungen an Dikationen und Radikalkationen wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. — ¹H-NMR: Bruker WP 60, Varian CFT 20, Bruker WH 270. — ESR: Varian E 9. — UV/Vis: Shimadzu UV 160. — Cyclische Voltammetrie: Potentiostat PAR 363, Spannungsgenerator Bank VSG 72, Dreielektroden-Konfiguration mit Glaskohlenstoff-Arbeitslektrode und ges. Kalomel-Referenzelektrode (SCE, -0.45 V gegen Ferrocen). Spannungsvorschub 100 mV/s, Elektrolytlösung bestehend aus getrocknetem Acetonitril und 0.1 M Tetraethylammonium-perchlorat (TBAP).

Trialkyloxoniumsalze, TCNQ, Chinoxalin und 2,3-Dimethylchinoxalin sind kommerziell erhältlich.

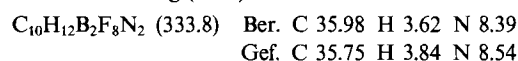
6,7-Dimethylchinoxalin wurde nach einer modifizierten Methode von Landquist hergestellt⁵⁾. Hier brauchte nicht unter Luftauschluß gearbeitet zu werden: Eine Lösung von 34.05 g (0.25 mol) 4,5-Dimethyl-*o*-phenylendiamin und 71.04 g (0.25 mol) Glyoxal-bis(natriumhydrogensulfit)-Hydrat in 300 ml Wasser wird 3 h bei 60°C gerührt. Zwischendurch werden nochmals 7.1 g (25 mmol) Glyoxal-bis(natriumhydrogensulfit)-Hydrat zugegeben. Die abgekühlte Reaktionslösung wird mit 113 g (2.0 mol) Kaliumhydroxid in 300 ml Wasser versetzt, das Produkt mit 500 ml Petrolether extrahiert sowie zuerst aus Petrolether und dann aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 15.6 g (40%), Schmp. 100–101°C. — ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): δ = 2.1 (CH₃), 8.02 (5,8-H), 8.43 (2,3-H).



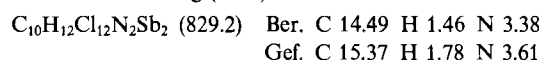
2,3,6,7-Tetramethylchinoxalin wurde entsprechend unter Verwendung von Biacetyl als α-Diketokomponente hergestellt. — ¹H-

NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.45 (6,7-CH₃), 2.76 (2,3-CH₃), 7.90 (5,8-H).

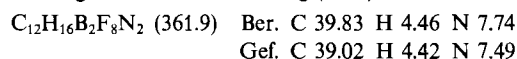
1,4-Dimethylchinoxalinium-bis(tetrafluorborat) (**4a**): Eine Suspension von 7.4 g (50 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluorborat in 30 ml 1,2-Dichlorethan (DCE) wird tropfenweise mit 2.6 g (20 mmol) in 7 ml DCE gelöstem Chinoxalin versetzt. Nach 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird die überstehende Lösung dekantiert und der Rückstand in wenig Acetonitril aufgenommen. Die klare Lösung wird mit der dreifachen Menge DCE versetzt, der entstehende Niederschlag abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Man erhält ein gelbes Produkt, das wegen hoher Empfindlichkeit nicht weiter gereinigt wurde. Ausb. 6.36 g (95%).



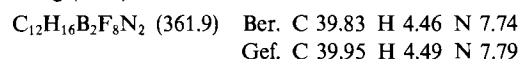
1,4-Dimethylchinoxalinium-bis(hexachloroantimonat) (**4b**): Eine Suspension von 1.97 g (5.0 mmol) Trimethyloxonium-hexachloroantimonat in 4 ml DCE wird portionsweise mit 0.26 g (2.0 mmol) Chinoxalin versetzt. Nach 3stdg. Erhitzen unter Rückfluß und anschließendem Abkühlen wird vom Rückstand abfiltriert. Der Rückstand wird in 10 ml Acetonitril aufgenommen und die Lösung filtriert, das klare Filtrat darauf mit dem dreifachen Volumen DCE versetzt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wird im Hochvak. getrocknet. Ausb. 520 mg (31%).



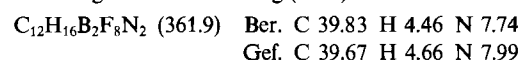
1,4-Diethylchinoxalinium-bis(tetrafluorborat) (**4c**): Eine Lösung von 2.6 g (20 mmol) Chinoxalin in 5 ml DCE wird unter Rühren zu 9.09 g (50 mmol) Triethyloxonium-tetrafluorborat in 20 ml DCE getropft. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird die überstehende Flüssigkeit dekantiert und der Rückstand in ca. 100 ml Acetonitril aufgenommen. In die klare Lösung werden 300 ml DCE eingerührt. Der entstandene Niederschlag wird noch einmal in wenig Acetonitril aufgenommen und durch Abkühlen auf -28°C ausgefällt. Die gelben Kristalle werden im Hochvak. getrocknet. Ausb. 5.44 g (75%).



1,2,3,4-Tetramethylchinoxalinium-bis(tetrafluorborat) (**4d**): Eine Suspension von 8.75 g (59 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluorborat in 30 ml DCE wird tropfenweise mit 3.74 g (24 mmol) 2,3-Dimethylchinoxalin in 20 ml DCE versetzt. Nach 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand in 100 ml Acetonitril aufgenommen und die klare Lösung mit dem dreifachen Volumen DCE versetzt. Der entstehende gelbe Niederschlag wird aus Acetonitril in der Kälte (-28°C) ausgefällt. Ausb. 3.56 g (41%).



1,4,6,7-Tetramethylchinoxalinium-bis(tetrafluorborat) (**4e**): Eine Suspension von 2.7 g (18.25 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluorborat in 15 ml DCE wird tropfenweise mit 1.15 g (7.3 mmol) 6,7-Dimethylchinoxalin in 5 ml DCE versetzt. Nach 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß und anschließendem Abkühlen wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand in 40 ml Acetonitril aufgenommen und die klare Lösung mit der dreifachen Menge DCE versetzt. Der entstehende gelbe Niederschlag wird aus Acetonitril bei -28°C umgefällt. Ausb. 2.12 g (72%).

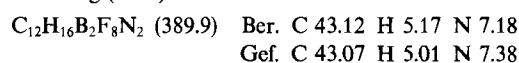


1,4-Diethyl-6,7-dimethylchinoxalinium-bis(tetrafluorborat) (**4f**): Eine Lösung von 3.39 g (17.8 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoro-

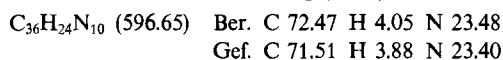
borat in 20 ml DCE wird tropfenweise mit 1.03 g (6.5 mmol) 6,7-Dimethylchinoxalin in 5 ml DCE versetzt. Nach 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand in 40 ml Acetonitril aufgenommen, die klare Lösung mit der dreifachen Menge DCE versetzt, der entstehende gelbe Niederschlag in Acetonitril gelöst und bei -28°C als gelbes Produkt ausgefällt. Ausb. 1.23 g (49%).



1,2,3,4,6,7-Hexamethylchinoxalinium-bis(tetrafluoroborat) (4g): Eine Suspension von 2.0 g (13.5 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in 10 ml DCE wird tropfenweise mit 0.93 g (5.0 mmol) 2,3,6,7-Tetramethylchinoxalin, gelöst in 5 ml DCE, versetzt. Nach 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand in 30 ml Acetonitril aufgenommen und die klare Lösung mit der dreifachen Menge DCE versetzt. Der entstehende gelbe Niederschlag wird aus Acetonitril bei -28°C umgefällt. Ausb. 1.0 g (51%).



1,4-Diethylchinoxalinium-7,7,8-tetracyan-p-chinodimethanid-7,7,8-Tetracyan-p-chinodimethan (5): Eine rote Lösung von 231 mg (0.73 mmol) 1,4-Diethylchinoxaliniumiodid¹⁷⁾ in 50 ml Acetonitril wird unter Rühren zu einer gelben Lösung von 140 mg (0.69 mmol) Tetracyanchinodimethan in 20 ml Acetonitril getropft. Bereits nach der ersten Zugabe wird Grünfärbung beobachtet (TCNQ⁻). Das Lösungsmittel wird nach 1 h i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Toluol und Dichlormethan gewaschen. Darauf wird der Rückstand in 10 ml Acetonitril aufgenommen, die Lösung mit 5 ml Dichlormethan versetzt und das Produkt bei -28°C ausgefällt. Nach Umkristallisieren aus Acetonitril fallen in der Kälte blauschwarze Nadeln aus. Ausb. 14 mg (6.8%).



CAS-Registry-Nummern

4a: 98775-36-1 / 4b: 128389-34-4 / 4c · BF₄⁻: 98753-52-7 / 4c · BPh₄⁻: 115860-83-8 / 4d: 98753-54-9 / 4e · BF₄⁻: 119887-83-1 / 4e · BPh₄⁻: 119887-80-8 / 4f · BF₄⁻: 119887-85-3 / 4f · BPh₄⁻: 119887-81-9 / 4g: 128389-36-6 / 5: 128389-38-8 / Li⁺TCNQ⁻: 1283-90-5 / 4,5-Dimethyl-o-phenylendiamin: 3171-45-7 / Glyoxal-bis(natriumhydrogensulfat): 517-21-5 / 6,7-Dimethylchinoxalin: 7153-23-3 / 2,3,6,7-Tetramethylchinoxalin: 6957-19-3

- 1) 1a) K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* **90** (1978) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 875. — 1b) S. Hünig, H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* **92** (1980) 1.
- 2) L. A. Summers, *The Bipyridinium Herbicides*, Academic Press, New York 1980.
- 3) 3a) P. J. Nigrey, *Extended Linear Chain Compounds*, Bd. 3, S. 443, Plenum Press, New York 1983. — 3b) H. J. Keller, Z. G. Soos, *Top. Curr. Chem.* **127** (1985) 169. — 3c) G. J. Ashwell, *Phys. Status Solidi B* **86** (1978) 705. — 3d) A. Graja, L. Firley, A. Rajchel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **120** (1985) 121.
- 4) 4a) C. J. Schoot, J. J. Ponjée, H. T. van Dam, R. A. van Dorn, P. T. Bolwijn, *Appl. Phys. Lett.* **23** (1973) 64. — 4b) R. C. Cieslinki, N. R. Armstrong, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1977) 2605.
- 5) 5a) M. Kirch, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* **62** (1979) 1345. — 5b) J. Kiwi, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Struct. Bonding (Berlin)* **49** (1981) 37. — 5c) A. Launikonis, A. W. H. Mau, W. H. F. Sasse, L. A. Summers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1645.
- 6) 6a) A. J. Blacker, J. Jazwinski, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 1. — 6b) T. S. Arrhenius, M. Blanchard-Desce, M. Dvořaitzky, J.-M. Lehn, J. Malthete, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **83** (1986) 5355. — 6c) S. J. Atherton, K. Tsukahara, R. G. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3380. — 6d) M. Bühner, W. Geuder,

- W.-K. Gries, S. Hünig, M. Koch, T. Poll, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1553. — 6e) P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1396.
- 7) 7a) E. Steckhan, *Angew. Chem.* **98** (1986) 681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 693. — 7b) G. Balavoine, D. H. R. Barton, J. Bovivin, A. Gref, N. Ozbalik, H. Rivière, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1727. — 7c) E. Steckhan, *Top. Curr. Chem.* **142** (1987) 1.
 - 8) 8a) R. C. Prince, S. J. G. Linkletter, P. L. Dutton, *Biochim. Biophys. Acta* **635** (1981) 132. — 8b) N. Kito, Y. Ohnishi, M. Kagami, A. Ohno, *Chem. Lett.* **1974**, 353.
 - 9) 9a) L. M. Sayre, P. K. Arora, S. C. Fekke, F. L. Urbach, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2464. — 9b) T. P. Singer, A. J. Trevor, N. Castagnoli, Jr., *Trends Biochem. Sci.* **12** (1987) 266.
 - 10) L. A. Summers, *Adv. Heterocycl. Chem.* **35** (1984) 281.
 - 11) 11a) R. F. Nelson, D. W. Leedy, E. T. Seo, R. N. Adams, *Z. Anal. Chem.* **224** (1967) 184. — 11b) G. Cauquis, H. Delhomme, D. Serve, *Electrochim. Acta* **20** (1975) 1019.
 - 12) A. Schulz, W. Kaim, unveröffentlicht.
 - 13) L. Roullier, E. Laviron, *Electrochim. Acta* **23** (1978) 773.
 - 14) W. Kaim, *Heterocycles* **23** (1985) 1363.
 - 15) 15a) B. L. Barton, G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **32** (1964) 1455. — 15b) W. Kaim, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1984**, 1767.
 - 16) H.-D. Hausen, A. Schulz, W. Kaim, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2059.
 - 17) A. Schulz, W. Kaim, H.-D. Hausen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84** (1988) 3207.
 - 18) 18a) H.-D. Hausen, W. Kaim, A. Schulz, E. Roth, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 1233. — 18b) H.-D. Hausen, W. Kaim, A. Schulz, Manuskript in Vorbereitung.
 - 19) W. Kaim, *Angew. Chem.* **95** (1983) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1983) 171.
 - 20) 20a) A. B. Chia, R. F. Trimble, Jr., *J. Chem. Phys.* **65** (1961) 863. — 20b) P. J. Brignell, C. D. Johnson, A. R. Katritzky, N. Shafir, H. O. Tarhan, G. Walker, *J. Chem. Soc. B* **1967**, 2396.
 - 21) 21a) W. Kaim, *Chem. Ber.* **115** (1982) 910. — 21b) W. Kaim, S. Kohlmann, A. J. Lees, M. M. Zulu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **575** (1989) 97.
 - 22) T. J. Curphey, K. S. Prasad, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 2259.
 - 23) G. W. H. Cheeseman, R. F. Cookson, *Condensed Pyrazines, in The Chemistry of Heterocyclic Compounds 35* (Hrsg. A. Weissberger, E. C. Taylor), Bd. 35, S. 247, Wiley, New York 1979.
 - 24) 24a) Vgl. G. M. Sheldrick, J. J. Guy, O. Kennard, V. Rivera, M. J. Waring, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1984**, 1601. — 24b) J. Portugal, *Trends Biochem. Sci.* **14** (1989) 127.
 - 25) 25a) D. Braun, K. H. Becker, *Angew. Makromol. Chem.* **6** (1969) 186. — 25b) D. Braun, K. H. Becker, *Makromol. Chem.* **147** (1971) 91.
 - 26) D. Braun, G. Quarg, *Chem.-Ztg.* **108** (1984) 225.
 - 27) 27a) C. C. van de Sande, *Angew. Chem.* **95** (1983) 165; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 191. — 27b) M. Schellenberg, H. P. Schlunke, *Chem. Unserer Zeit* **10** (1976) 131.
 - 28) 28a) F. Müller, *Top. Curr. Chem.* **108** (1983) 71. — 28b) D. E. Edmondson, G. Tollin, *Top. Curr. Chem.* **108** (1983) 109.
 - 29) 29a) H. Kurreck, M. Bock, N. Bretz, M. Elsner, H. Kraus, W. Lubitz, F. Müller, J. Geissler, P. M. H. Kroneck, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 737. — 29b) H. Kurreck, N. H. Bretz, N. Helle, N. Hetzel, E. Weibacher, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **86** (1988) 3293.
 - 30) 30a) E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1978. — 30b) F. Gerson, *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
 - 31) W. Kaim, W. Matheis, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1323.
 - 32) J. A. Farrington, A. Ledwith, M. F. Stam, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 259.
 - 33) 33a) A. L. Rieger, J. O. Edwards, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 1481. — 33b) Y. Novakovic, M. Z. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2341.
 - 34) K. W. Ratts, R. K. Howe, W. G. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 6115.
 - 35) 35a) C. J. Schlessener, C. Amatore, J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 3747. — 35b) J. P. Dinnocenzo, T. E. Banach, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8646.
 - 36) 36a) A. Schulz, *Dissertation*, Universität Stuttgart, 1989. — 36b) Vgl. A. L. Rieger, J. O. Edwards, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 5102.

- ³⁷⁾ H. M. Grant, P. McTigue, D. G. Wood, *Aust. J. Chem.* **36** (1983) 2211.
- ³⁸⁾ A. Streitwieser, Jr., C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986.
- ³⁹⁾ W. Kaim, *Rev. Chem. Intermed.* **8** (1987) 247.
- ⁴⁰⁾ R. R. Schmidt, M. Dimmler, P. Hemmerich, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2395.
- ⁴¹⁾ H.-D. Hausen, O. Mundt, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **296** (1985) 321.
- ⁴²⁾ J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 79.
- ⁴³⁾ J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **99** (1987) 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 287.
- ⁴⁴⁾ L. R. Melby, *Can. J. Chem.* **43** (1965) 1448.
- ⁴⁵⁾ L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 3374.
- ⁴⁶⁾ ^{46a)} W. Bunzel, F. Vögtle, S. Franken, H. Puff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1035. — ^{46b)} M. R. Bryce, A. J. Moore, P. A. Bates, M. B. Hursthouse, Z.-X. Liu, M. J. Nowak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1441.
- ⁴⁷⁾ J. Heinze, *Angew. Chem.* **96** (1984) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 831.
- ⁴⁸⁾ C. Bessenbacher, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **362** (1989) 37.
- ⁴⁹⁾ ^{49a)} W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.*, im Druck. — ^{49b)} M. Horner, S. Hünig, H. Pütter, *Electrochim. Acta* **27** (1982) 205.
- ⁵⁰⁾ ^{50a)} E. König, S. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **5** (1970) 87. — ^{50b)} C. Creutz, *Comments Inorg. Chem.* **1** (1982) 293. — ^{50c)} T. Watanabe, K. Honda, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 2617.
- ⁵¹⁾ W. Kaim, W. Matheis, unveröffentlicht.
- ⁵²⁾ T. Nagamura, K. Sakai, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84** (1988) 3529, und zitierte Literatur.
- ⁵³⁾ D. S. Acker, W. R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 3370.
- ⁵⁴⁾ ^{54a)} W. Kaim, *Angew. Chem.* **96** (1984) 610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 614. — ^{54b)} J. Baumgarten, C. Bessenbacher, W. Kaim, T. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2126 und 5017.
- ⁵⁵⁾ J. K. Landquist, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2816 und 2822.

[163/90]