

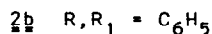
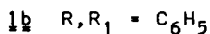
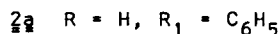
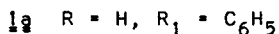
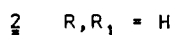
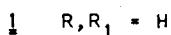
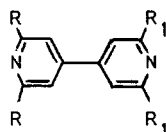
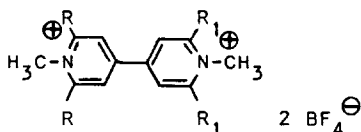
PHENYLSUBSTITUIERTE 4,4'-DIPYRIDYLIIUM-SALZE

S. Hünig und G. Ruider

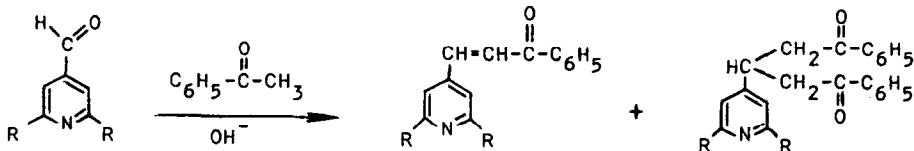
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 7 November 1967)

Im Rahmen des Studiums zweistufiger, reversibler Redoxsysteme (1) interessierte uns der Einfluß orthoständiger Phenylreste auf die Eigenschaften von 1, der oxydierten Stufe des stabilen Weitz'schen Radikalions ("Viologene") (2). Zu diesem



Zwecke wurden das Diphenyl- bzw. Tetraphenylderivat 1a und 1b über die Basen 2a und 2b synthetisiert (3). 2a wurde inzwischen von J.E.Downes (4) beschrieben. Wir können alle angegebenen Eigenschaften von 2a bestätigen, erzielten aber auf dem gleichen Syntheseweg wesentlich höhere Ausbeuten. Schlüsselsubstanz ist das von C.S.Marvel (5) aus 3 gewonnene Chalkon 5, das äußerst leicht zum Michael-



Addukt **7** weiterreagiert. Im Gegensatz zu J.E.Downes erhalten wir nach C.S.Marvel 79% **5** (Kp 175-195°/0.5 Torr, Schmp. 68-71°), wenn Reaktion und Isolierung unterhalb von +10°C durchgeführt werden. Kröhnke-Synthese mit N-Phenacyl-pyridinium-bromid und Ammonium-azetat (**6**) führt zu 71% **2a** (Schmp. 191-193°).

Der Aufbau von **2b** folgte dem gleichen Weg. Die bequem zugängliche 2,6-Diphenylpyridin-4-carbonsäure (**7**) wird über das Säurechlorid (98%, Schmp. 122-124°) mit Li $\left[\text{HAl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3 \right]$ zum Aldehyd **4** (64%, Schmp. 95-96°) reduziert. **4** kondensiert sich mit Acetophenon zu **6** (93%, Schmp. 155-156°), das durch Kröhnke-Synthese in die Base **2b** (85%, Schmp. 247-249°) verwandelt wird.

Die Bisquaternierung der Base **2b** zu **1b** gelingt glatt mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (**8**) in Äthylenchlorid, während **2a** wegen des schwerlöslichen Monoquartärsalzes mit Tosylmethyl ester (9 Stdn. 200°C) alkyliert und das Salz anschließend zu **1a** umanionisiert werden muß (**9**). Die Lage der UV-Banden wird durch die Einführung der Phenylreste kaum beeinflusst, während ϵ beim Übergang von **1** \rightarrow **1a** \rightarrow **1b** um etwa 10000, in der Reihe **2** \rightarrow **2a** \rightarrow **2b** jedoch um 30000 ansteigt. Das Absorptionssystem ähnelt damit dem der Terphenyle, wobei die Verdrillung der Phenylreste durch die Quaternierung zunimmt (**10**). Die Bande bei 334 nm

UV-Maxima (nm (ϵ)) in Acetonitril:

Quartärsalze		Basen	
1 R, R ₁ =H	258 (17600)	2 R, R ₁ =H	238 (15050)
1a R=H, R ₁ =C ₆ H ₅	258 (29300)	2a R=H, R ₁ =C ₆ H ₅	245 (45900)
	334 (8150)		318 (7880)
1b R, R ₁ =C ₆ H ₅	260 (39100)	2b R, R ₁ =C ₆ H ₅	244 (74600)
	334 (15800)		318 (16700)

(**1a**, **1b**) bzw. 318 nm (**2a**, **2b**) sind dem 2,6-Diphenylpyridin-Chromophor zuzuschreiben. Die bathochrome Verschiebung beim Übergang von den Basen zu den Quartärsalzen ist bei 4-substituierten Pyridinderivaten üblich (**11**).

Die polarographische Reduktion der Salze 1, 1a und 1b in Acetonitril verläuft zweistufig reversibel nach dem Schema



Überraschenderweise nimmt die Stabilität (K-Wert (12)) des Radikations (SEM) mit wachsender Phenylgruppenzahl ab. Dabei bleibt die Elektronenaffinität der

Polarographische Halbstufenpotentiale E_1 und E_2 (mV gegen Ag/AgCl-Elektrode) in Acetonitril, sowie Semichinonbildungskonstanten K der Salze 1, 1a und 1b

	E_1	E_2	K
<u>1</u> R, $R_1 = \text{H}$	-800	-393	$6,0 \cdot 10^6$
<u>1a</u> R=H, $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5$	-702	-404	$9,3 \cdot 10^4$
<u>1b</u> R, $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5$	-624	-400	$5,4 \cdot 10^3$

Dikationen (E_2 , $\text{OX} \rightleftharpoons \text{SEM}$) praktisch gleich. Die Unterschiede in K werden ausschließlich durch die in der Reihe 1, 1a, 1b wachsenden Stabilität der reduzierten Stufe (E_1 , $\text{SEM} \rightleftharpoons \text{RED}$) bestimmt. Es bleibt zu prüfen, ob dieses Verhalten an aprotische Lösungsmittel gebunden ist (13).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Förderung und der Max-Buchner-Forschungstiftung für ein Stipendium an G. Ruider.

LITERATUR

- (1) S.Hünig, Liebigs Ann.Chem. 676, 32 (1964).
- (2) Vgl. z.B. E.Weitz, Angew.Chem. 66, 658 (1954).
- (3) C,H,N-Analysen aller Verbindungen besitzen die erwarteten Werte, dgl. IR- und NMR-Daten.
- (4) J.E.Downes, J.chem.Soc.[London] 1967, 1491.
- (5) C.S.Marvel, L.E.Coleman jr. und G.P.Scott, J.org.Chemistry 20, 1785 (1955).
- (6) W.Zeher und F.Kröhnke, Chem.Ber. 94, 698 (1961).
- (7) M.Simalty und J.Carretto, Bull.Soc.chim.France 1966, 2959.
- (8) H.Meerwein, Org.Syntheses 46, 120 (1966).
- (9) Vgl. die Bildung von Mono- und Bisquartärsalz in (4).
- (10) Diese Effekte sind für $\underline{1}$ und $\underline{1a}$ bzw. $\underline{2}$ und $\underline{2a}$ bereits in (4) beschrieben. In gleicher Weise verwandelt sich im NMR-Spektrum das Aromatenmultipllett beim Übergang von $\underline{2a} \rightarrow \underline{1a}$ (4), sowie $\underline{2b} \rightarrow \underline{1b}$ in ein scharfes Singulett.
- (11) P.Krumholz, J.Amer.chem.Soc. 73, 3487 (1951).
- (12) S.Hünig, H.Balli, H.Conrad und A.Schott, Liebigs Ann.Chem. 676, 52 (1964).
- (13) Nach J.E.Downes (4) liegt in Wasser E_2 für $\underline{1a}$ um 55 mV positiver als für $\underline{1}$.