

REVERSIBLE REDOXSYSTEME VOM WEITZ-TYP.

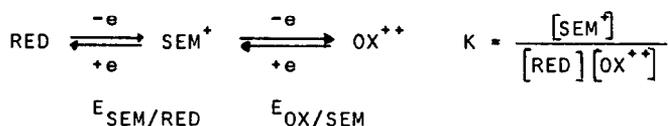
EINE POLAROGRAPHISCHE STUDIE.

S. Hünig und J. Groß

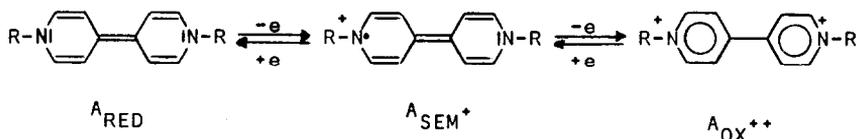
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 13 February 1968; accepted for publication 22 February 1968)

Für das Studium reversibler Redoxsysteme vom Typus (1)



spielen die erstmals von E. Weitz (2) ausführlich untersuchten 4,4'-Dipyridylum-Salze vom Typ A eine wichtige Rolle. Die hohe Stabilität der blauen Radikationen A_{SEM}^+ als mittleres Glied des zweistufigen Redoxsystems beruht dabei auf einer weitgehenden Delokalisierung des Einzelelektrons.



Wir haben daher geprüft, wie stark man die Struktur von A ändern darf, ohne daß das charakteristische Redoxverhalten und insbesondere die radikalische Zwischenstufe SEM^+ verloren geht. Dabei sollten prinzipiell alle Strukturen OX^{++} erlaubt sein, deren Form RED sich durch eine klassische ("chinoide") Valenzstrichformulierung wiedergeben läßt. Das trifft zu für:

Ersatz des Heteroatoms N durch O und S (3);

Einbau einer Azogruppe als Brücke zwischen den Kernen (4).

Die vorliegende Notiz behandelt die gleiche Frage für:

Einbau einer Vinylengruppe zwischen die Pyridiniumkerne;

Einbau von A in ein polycyclisches, aromatisches System;

entsprechende Verbindungen mit N-Atomen in anderen Stellungen.

Die Dikationen $1 - 23$ (Tab.1) wurden durchweg als Fluoroborate isoliert und eingesetzt (5). Ein Teil sind als Jodide ($1, 4, 12$ und 15) bzw. Bromide (13) altbekannt; die Bromide ($8, 10, 14, 21, 22, 23$) wurden in jüngster Zeit beschrieben (6). Die den Salzen $2, 3, 5, 6, 7$ und $16 - 20$ zugrunde liegenden Heterocyclen sind ebenfalls beschrieben (7). Neu synthetisiert wurde das 2.7-Diazapyren-System 11 (8).

Bei der polarographischen Reduktion an der Hg-Tropfelektrode gegen eine Ag/AgCl-Elektrode werden die in Tab.1 gezeigten Potentiale erhalten (9). Die Zeichen bedeuten: $^{++}$ ideal reversibel, $^{+}$ gut reversibel, $^{\circ}$ nicht ausreichend reversibel (10). Nur in den beiden ersten Fällen dürfen die Potentiale als $E_{OX^{++}/SEM^{+}}$ und $E_{SEM^{+}/RED}$ zur Berechnung (11) der Semichinonbildungskonstanten K benutzt werden. Ein weiteres Kriterium bilden die reziproken Steigungen der $\log \frac{i}{I_0 - i}/E$ -Diagramme der Gleichstromkurven, die für den reversiblen Einelektronenübergang 60 mV betragen (12).

Folgende Befunde gelten allgemein für die untersuchten Bis-quartärsalze:

- 1) In allen Fällen wird, unabhängig von der Struktur und dem Solvens, das erste Elektron reversibel aufgenommen.
- 2) Im Gegensatz zu Dimethylformamid (DMF) und Acetonitril (AN) ist in Wasser eine zweite (reversible) Reduktionsstufe nicht eindeutig nachzuweisen.
- 3) Die Potentiale liegen in DMF und AN fast gleich. In Wasser sind sie stark negativ verschoben. Eine eindeutige Korrelation besteht nicht, vermutlich infolge strukturabhängiger Ionenpaarbildung im aprotischen Solvens. Damit lassen sich in den meisten Fällen keine Zusammenhänge zwischen Struktur und absolutem Potential ermitteln.
- 4) Alle Salze, deren Stufe RED eine "m-chinoide" Struktur haben müßte ($6, 7, 17, 19, 20$), nehmen das zweite Elektron irreversibel auf. Die Potentiale liegen erwartungsgemäß gegenüber den Stellungsisomeren wesentlich negativer.

Variation des 4.4'-Dipyridylium-Typs.

Von 1 , das bisher nur in Wasser vermessen war (13), ließen sich in DMF und AN beide Elektronenübergänge ideal reversibel fassen. Die hohe Radikationenstabilität ($K \sim 10^7$) wird durch eine Vinylenbrücke, d.h. im 3.8-Phenanthrolinderivat 2 kaum erhöht, während eine zweite Brücke zum bisher unbekanntem 2.7-Diaza-

pyren führt, dessen Bisquartärsalz 11 nicht nur am leichtesten von allen Beispielen ein Elektron aufnimmt, sondern das bisher stabilste Radikalkation ($K \sim 10^{23}$) bilden dürfte. Schiebt man die Brücke dagegen in die 4.4'-Stellung ein (15), so sinkt K gegenüber 1 um die Hälfte.

Variation des 2.2'-Dipyridylium-Typs.

Während das planare System 13 ideal zweistufig reduziert wird mit $K \sim 10^8$, zeigt das Gleichstrompolarogramm von 12 auch in DMF und AN nur eine Stufe. Die Steigung in DMF von 61 mV entspricht einem Einelektronenübergang, jedoch bei verdoppelter Kurvenhöhe. Der Steigungswert 104 mV in AN resultiert aus der nahen Nachbarschaft zweier Potentiale, wie das Wechselstrompolarogramm mit $E_1 = -0.68$ V und $E_2 = -0.75$ V, $K \sim 15$ (14) zeigt. Da die Ringe in 12 praktisch senkrecht aufeinander stehen, verhalten sie sich wie zwei getrennte N-Methylpyridiniumionen, deren Potential in Wasser bei -1.47 V liegt (15). Die Vinylengruppe in 14 erhöht K um $\sim 10^3$ gegenüber 13. Umso merkwürdiger ist es, daß beim Übergang zu 8, 9 oder 10 die zweite Reduktionsstufe nicht reversibel verläuft. Die Trennung der Pyridinkerne durch eine Vinylenbrücke (16) drückt K auf $\sim 10^3$.

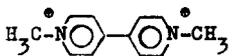
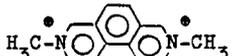
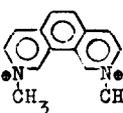
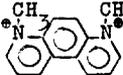
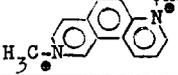
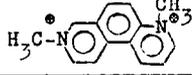
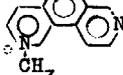
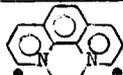
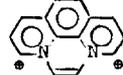
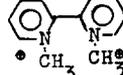
Gemischte Typen durch Variation der N-Stellungen.

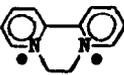
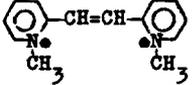
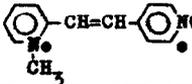
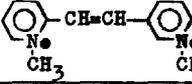
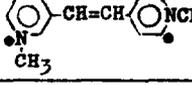
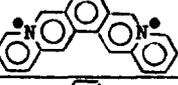
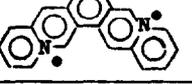
Ausgehend von 2 enthält Tab.1 den Vergleich sämtlicher in Lösung stabilen Phenanthrolinium-Salze (16). Abgesehen von den "m-Isomeren" 6, 7, verhalten sich auch 4 und 5 nicht reversibel. In 3 ist K um $\sim 10^3$ gesunken. Die Annelierung weiterer aromatischer Ringe in 21, 22 und 23 führt bisher nur bei 22 zu einem befriedigend reversiblen System mit hohem K. 17, 19 und 20 schließen sich erwartungsgemäß nicht dem Typus A an, während 16 und 18 genau wie 15 ein ideal reversibles Redoxsystem mit $K \sim 10^3$ ausbilden.

Wir sind dabei, die Radikalkationen durch ihre EPR-Spektren zu charakterisieren und hoffen, einen Teil von ihnen in Substanz fassen zu können.

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG für die laufende Unterstützung unseres Arbeitsprogrammes, sowie der Max-Buchner-Forschungstiftung für ein Stipendium an J.G.

Tab.1: Polarogr.Potentiale (V) gegen Ag/AgCl-Elekt. 1 - 23 in verschiedenen Solventien. ** Ideal reversibel, * gut reversibel, ° nicht ausreichend reversibel. //rezipr.Steigung der $\log \frac{1}{19-I}/E$ -Diagramm. K = Semichinonbildungskonstante.

	Wasser	DMF	K	AN	K
1 	-0.640/60/ -0.632(13)(20)	-0.38**/59/ -0.80**/60/	$1 \cdot 10^7$	-0.40**/62/ -0.82**/61/	$1 \cdot 10^7$
2 	-0.596/60/	-0.37**/60/ -0.83**/76/	$6 \cdot 10^7$	-0.37**/65/ -0.84**/95/	$9 \cdot 10^7$
3 	-0.648/58/	-0.45**/58/ -0.78*/54/	$4 \cdot 10^5$	-0.45**/55/ -0.72*/53/	$4 \cdot 10^4$
4 	-0.490/48/	-0.36**/52/ -0.77°		-0.37**/77/ -0.76°	
5 	-0.524/75/	-0.37**/51/ -0.80°		-0.37**/60/ -0.80°	
6 	-0.628	-0.53**/54/ -1.02°		-0.55**/60/ -1.03°	
7 	-0.662/60	-0.52*/68/ -0.96°		-0.50*/58/ -0.90°	
8 	-0.456/63/	-0.25*/70/ -0.63°		-0.25*/89/ -0.64°	
9 	-0.336/55/	-0.24*/55/ -0.57°		-0.24*/64/ -0.58°	
10 	(Zersetzung)	-0.45*/80/ -0.88° (19)		unlöslich	
11 	-0.064/62/	-0.12**/66/ -1.58**/72/	$6 \cdot 10^{24}$	-0.14**/70/ -1.54**/89/	$6 \cdot 10^{23}$
12 	-0.880/70/ -0.974(17)(20)	-0.69**/61/ -		-0.70**/104/ -	

13		-0.571/60/ -0.564/18/	-0.33 ⁺⁺ /60 -0.78 ⁺⁺ /60 $4 \cdot 10^7$	-0.34 ⁺⁺ /65/ -0.82 ⁺⁺ /60/	$1 \cdot 10^8$
14		-0.500/60/	-0.23 ⁺⁺ /62/ -0.81 ⁺⁺ /61/ $7 \cdot 10^9$	-0.21 ⁺⁺ /70/ -0.88 ⁺⁺ /66/	$2 \cdot 10^{11}$
15		-0.608/51/	-0.42 ⁺⁺ /60/ -0.61 ⁺⁺ /60/ $2 \cdot 10^3$	-0.45 ⁺⁺ /64/ -0.66 ⁺⁺ /70/	$4 \cdot 10^3$
16		-0.640/56/	-0.43 ⁺⁺ /68/ -0.60 ⁺⁺ /84/ $8 \cdot 10^2$	-0.47 ⁺⁺ /54/ -0.66 ⁺⁺ /81/	$2 \cdot 10^3$
17		-0.962/54/	-0.78 ⁺⁺ /61/ -1.06 ^o	-0.80 ⁺⁺ /66/ -1.02 ^o	
18		-0.644/56/	-0.44 ⁺⁺ /64/ -0.65 ⁺⁺ /90/ $4 \cdot 10^3$	-0.46 ⁺⁺ /64/ -0.66 ⁺⁺ /93/	$2 \cdot 10^3$
19		-0.674/62/	-0.53 ⁺⁺ /54/ -0.97 ^o	-0.55 ⁺⁺ /63/ -0.93 ^o	
20		-0.712/60/	-0.57 ⁺⁺ /58/ -1.07 ^o	-0.58 ⁺⁺ /66/ -1.05 ^o	
21		-0.494/77/	-0.39 ⁺⁺ /59/ -0.74 ^o	-0.40 ⁺⁺ /62/ -0.78 ^o	
22		-0.522/69/	-0.38 ⁺⁺ /52/ -0.70 ⁺ /105/ $3 \cdot 10^5$	-0.39 ⁺⁺ /63/ -0.80 ⁺ /97/	$9 \cdot 10^6$
23		-0.450/62/	-0.30 ⁺⁺ /53/ -0.60 ^o	-0.31 ⁺⁺ /61/ -0.58 ^o	

LITERATUR

- 1) S.Hünig, Liebigs Ann.Chem. **676**, 32 (1964); Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse: S.Hünig, Pure and Applied Chemistry **15**, 109 (1967).
- 2) Zusammenfassung: E.Weitz, Angew.Chem. **66**, 658 (1954).
- 3) S.Hünig u. G.Ruider, Tetrahedron Letters **1968**, im Druck;
G. Ruider, Dissertation Universität Würzburg 1967.
- 4) A.Schott, Dissertation Universität Marburg, 1963; Verbindg.mit 2.2-ständiger Azobrücke: S.Hünig, H.Balli, H.Conrad u. A.Schott, Liebigs Ann.Chem. **676**, 36 (1964).

- 5) Alle Verbindungen zeigen die erwarteten Analysenwerte und NMR-Spektren.
- 6) 8: J.Groß, Diplomarbeit Universität Würzburg 1966, L.A.Summers u. V.A.Pickles, Chem.and Ind. 1967, 619; 10: A.L.Black, L.A.Summers u. V.A.Pickles, Chem.and Ind. 1967, 1836; 14: D.H.Corr u. E.E.Glover, J.chem.Soc.(London) 1965, 5816; 21-23: C.K.Bradsher u. J.C.Parham, J.org.Chemistry 29, 856 (1964).
- 7) Heterocyklen der Dikationen 2, 3, 5, 6, 7: H.H.Perkampus u. G.Kassebeer, Liebigs Ann.Chem. 696, 1 (1966); für die Überlassung der Dipyridyl-äthylene 16 bis 20 danken wir der Fa.F.Raschig in Ludwigshafen.
- 8) J.Groß, Dissertation Universität Würzburg 1968.
- 9) Depolarisator-Konzentration: $5 \cdot 10^{-4}$ m. Leitsalz: in Wasser Britton-Robinson-Puffer mit konstanter Ionenstärke ($\mu = 0.1$) nach I.A.Coch Frugoni von pH 6.0; in DMF NaBF_4 (0.1 m); in AN $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ (0.1 m). Reproduzierbarkeit: in Wasser ± 10 mV, in DMF und AN ± 20 mV. Apparatur: Polarographierstand E 354 S; Registriergerät Polarecord R 261 S; AC-Modulator E 393; IR-Kompensator A 446; alle Geräte und Elektroden von der Fa.Metrohm, Herisau.
- 10) Die Reversibilität läßt sich eindeutig an gut ausgebildeten Spitzen der Wechselstrom-Polarogramme ablesen.
- 11) L.Michaelis, Chem.Reviews 16, 243 (1935).
- 12) O.H.Müller, J.chem.Educ. 18, 227 (1941).
- 13) R.M.Elofson u. R.L.Edsberg, Canad.J.Chem. 35, 646 (1957).
- 14) B.Elema, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 54, 76 (1935).
- 15) K.Schwabe, Polarographie und chemische Konstitution organischer Verbindungen S.254, Akademie-Verlag Berlin 1967.
- 16) Dimethyl-phenanthrolinium-Salze mit einer 1-ständigen N-Methyl-Gruppe sind in Lösung nicht beständig.
- 17) L.A.Summers, Naturwissenschaften 54, 491 (1967).
- 18) L.A.Summers, Nature (London) 214, 381 (1967).
- 19) Beim Auflösen von 10 in DMF tritt Rotfärbung auf; es ist nicht ausgeschlossen, daß die Potentiale Folgeprodukten entsprechen.
- 20) Von ges.Kalomel-Elektrode auf Ag/AgCl-Elektrode umgerechnet, (E=46 mV).