

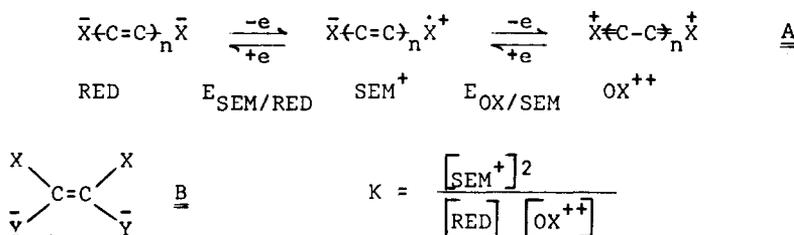
ZWEISTUFIGE, REVERSIBLE REDOXSYSTEME
MIT STABILEM RADIKALKATION

S.Hünig^X, H.Schlaf, G.Kießlich und D.Scheutzw

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 23 April 1969; received in UK for publication 8 May 1969)

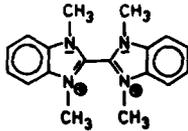
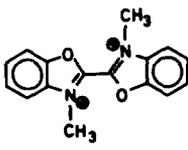
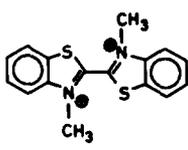
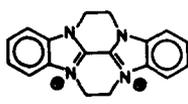
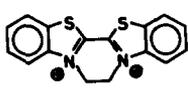
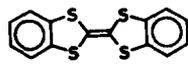
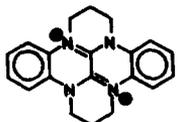
Verbindungen der allgemeinen Struktur A bilden reversible Redoxsysteme, in denen dem Radikalkation SEM^+ erhebliche thermodynamische Stabilität ($K \gg 1$) zukommen kann. Zahlreiche Beispiele bestätigen dies¹⁾.



Von besonderem Interesse sind persubstituierte Äthylene B, in denen sowohl X als auch Y über ungebundene Elektronenpaare verfügen. So ist mit $X=Y=N(CH_3)_2$ das orange B_{SEM^+} mit $K = 230$ (DMF) nachweisbar²⁾, während mit $X=Y=OCH_3$ ³⁾ und SCH_3 ⁴⁾ die Zweistufenoxidation zumindest unterhalb der polarographischen Nachweisgrenze ($K < 100$) liegt.

Wir haben geprüft, wie sich das System B verhält, wenn X und Y in ortho-Stellung an den gleichen Benzolring gebunden sind⁵⁾. Wie Tab.1 zeigt, liegen in den Benzoxazol-, Benzthiazol- und Benzdithiol-Systemen 2, 3, 5 und 6 über 95% SEM^+ im Gleichgewicht vor⁶⁾. Das starke Ansteigen des K-Wertes durch Verbrückung (3 \rightarrow 5) läßt sich durch Einebnung und Versteifung des Moleküls verstehen.

Tab.1: Polarographische Potentiale (V) gegen Ag/AgCl-Elektrode (ges.wässr. KCl) in Acetonitril⁶⁾. ++ Voll reversibel, + gut reversibel, ° nicht ausreichend reversibel. // Reziproke Steigung im $\log \frac{i}{i_g - i}$ - Diagramm. K = Semichinonbildungskonstante. x) Aus Indexpotential¹¹⁾ ermittelt. xx) In DMF.

		$E_{SEM/RED}$	$E_{RED/OX}$	$E_{OX/SEM}$	K
<u>1</u> ⁷⁾			-0.87/70/ -0.81 ⁺⁺ /39/xx)		20 ^{x)}
<u>2</u> ⁷⁾		-0.22 [°] /83/		+0.15 ⁺ /74/	2 · 10 ⁶
<u>3</u> ⁸⁾		-0.17 ⁺⁺ /67/		-0.02 ⁺⁺ /67/	4 · 10 ²
<u>4</u> ⁷⁾			-0.43 ⁺⁺ /36/xx)		
<u>5</u> ⁹⁾		-0.28 ⁺⁺ /64/		+0.25 ⁺⁺ /60/	3 · 10 ⁸
<u>6</u> ¹⁰⁾⁴⁾		+0.67 ⁺⁺ /63/		+1.02 ⁺⁺ /63/	7 · 10 ⁵
<u>7</u> ⁷⁾		-0.85 ⁺⁺ /58/		-0.46 ⁺⁺ /60/	9 · 10 ⁶

Umso erstaunlicher ist es, daß der ohnehin unerwartet kleine K-Wert des Benzimidazol-Systems 1, der sich durch Verdrillung deuten läßt (Modell) beim Übergang zum verbrückten, planaren 4 praktisch auf 0 abfällt. Da 1_{RED} ebenfalls synthetisiert werden konnte⁷⁾, ließ sich durch Komproportionierung von 1_{RED} und 1_{OX}⁺⁺ das sehr kurzlebige blaue 1_{SEM}⁺ nachweisen. Das zum 2.2'-Bisbenzimidazol isomere Fluoflavin¹²⁾ ist in 7 enthalten. Im Gegensatz zu 1 und 4 ist K für 8 sehr groß.

Trotz hoher Gleichgewichtskonzentration an SEM⁺ aus 2,3,5,6 und 7 ließen sich wegen der raschen Zersetzung bisher nur in einigen Fällen die Absorptionsspektren der Radikalkationen vermessen (Solvens Acetonitril, nm (log ε), Sch=Schulter):

3_{SEM}⁺: 380 (Sch), 463 (breit) (4.24), 550 (Sch).

5_{SEM}⁺: 248 (4.22), 407 (4.34), 512 (3.66), 550 (3.66).

6_{SEM}⁺: 248 (4.00), 315 (3.55), 423 (4.12), 442 (4.17), 630 (3.98).

6_{SEM}⁺ ist präparativ glatt aus 6_{RED} in Eisessig/Perchlorsäure mit Blei-IV-acetat zugänglich. Die Isolierung von 6_{OX} mißlingt infolge des hohen Redoxpotentials⁴⁾.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, für die Förderung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- 1) Zusammenfassung: a) S.Hünig, Pure and Applied Chemistry 15, 109 (1967),
b) S.Hünig u. G.Ruider, Tetrahedron Letters 1968, 773, c) S.Hünig u.J.Groß,
Tetrahedron Letters 1968, 2599 (ERRATUM ibid. 1968, Nr.39).
- 2) Zusammenfassung: N.Wiberg, Angew.Chem. 80, 809 (1968), Internat.Ed. 7,
766 (1968).
- 3) Zusammenfassung: R.W.Hoffmann, Angew.Chem. 80, 823 (1968), Internat.Ed.
7, 754 (1968).
- 4) Dissertation G.Kießlich, Universität Würzburg 1968.
- 5) Für alle neuen Verbindungen liegen passende Analysenwerte vor. Kationen
wurden als BF_4 -Salze isoliert. Die abgebildeten Formeln stellen keine end-
gültige Festlegung bezüglich cis-trans-Isomerie dar.
- 6) Zur Meßtechnik vgl. Lit. 1c).
- 7) H.Schlaf, Diplomarbeit Universität Würzburg, Juli 1967.
- 8) D.Scheutzwow, Dissertation Universität Würzburg 1966.
- 9) Aus der einzureichenden Dissertation H.Schlaf.
- 10) W.R.H.Hurtley u.S.Smiles, J.chem.Soc. London 1926, 1821, 2263.
- 11) B.Elema, Recueil Trav.chim.Pays-Bas, 54, 76 (1935).
- 12) Die in Lit.7) beschriebene Trennung der Isomeren, die bei allen bekannten
Synthesen nebeneinander entstehen, ist inzwischen auch von anderer Seite
erzielt worden: R.Kuhn, P.Skrabal u. P.H.H.Fischer, Tetrahedron [London]
24, 1843 (1968).