

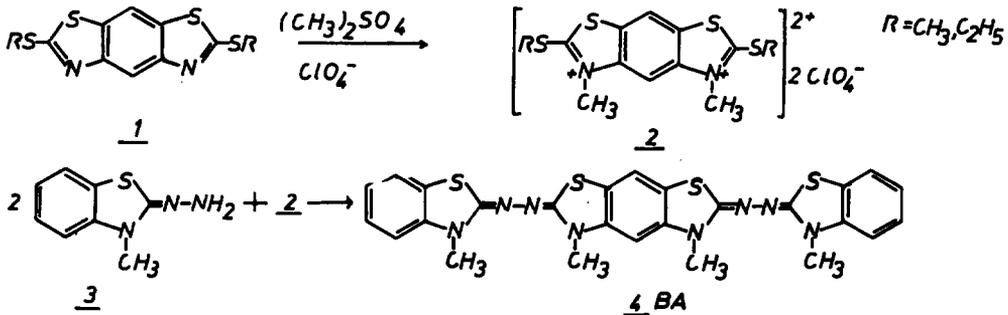
UBER DIE SYNTHESE EINIGER BISAZINE AROMATISCHER HETEROCYCLEN
UND IHRE OXIDATIONSTUFEN

G. Manecke und J. Kautz
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Berlin-Dahlem

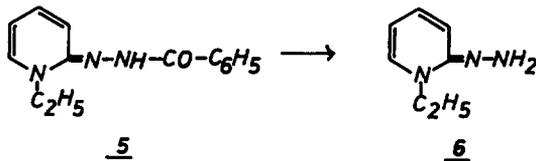
(Received in Germany 28 December 1971; received in UK for publication 13 January 1972)

Von S. Hünig¹⁾ et al. ist das zweistufige, reversible Redoxsystem der 2.2'-Azine heterocyclischer Aromaten beschrieben worden, dessen drei Oxidationsstufen isolierbar sind. Im Rahmen von Untersuchungen an Redoxpolymeren haben wir 2.2'-Azine als Redoxkomponente verwendet. Als Modells-substanzen für Polyazine stellten wir tetravalente Bisazine (BA) aus bifunktio-nellen Salzen und Hydrazonen dar.²⁾

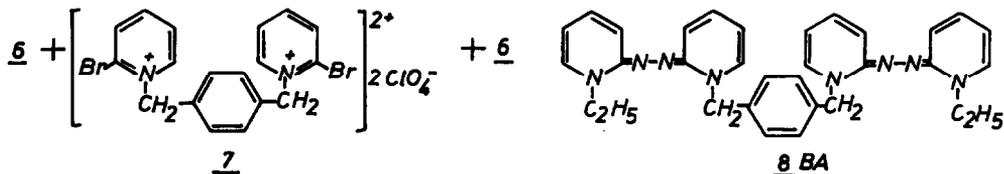
I Die Umsetzung des Benzobisthiazolderivates 1³⁾ mit Dimethylsulfat im Bombenrohr lieferte nach Austausch des Methosulfats gegen Perchlorat das Salz 2, das mit dem Hydrazon 3 zum Bisazin 4 BA reagierte.



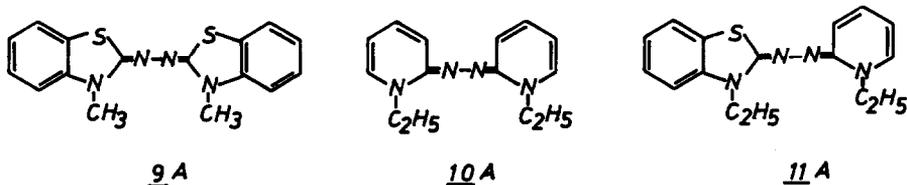
Aus dem Benzoylhydrazon 5, dargestellt aus 1-Äthyl-2-chlorpyridinium-tetrafluoroborat⁴⁾ und Benzoylhydrazin, entstand das Hydrazon 6.



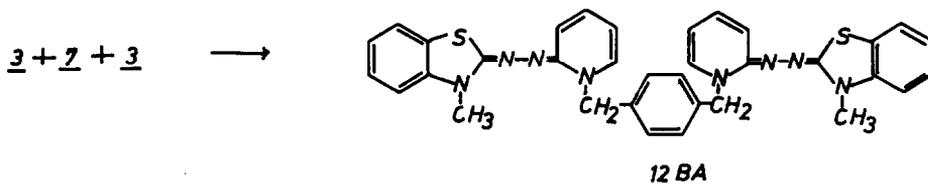
Das Salz 7, aus der Umsetzung von 2-Brompyridin mit p-Xylylenbromid und anschließendem Austausch von Bromid gegen Perchlorat erhalten, reagierte mit dem Hydrazon 6 zum Bisazin 8BA.



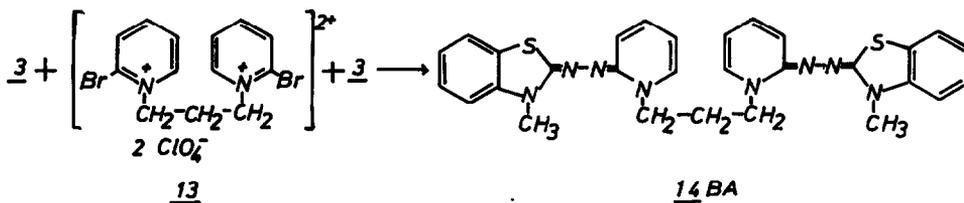
Den Bisazinen 4BA und 8BA entsprechen die Monoazine 9A⁵⁾ und 10A¹⁾.



Zum Vergleich stellten wir das Azin 11A aus 1-Äthyl-2-chlorpyridinium-tetrafluoroborat⁴⁾ und dem Hydrazon 3 dar. Das Bisazin 12BA, das dem Azin 11A entspricht, wurde aus der Reaktion des Hydrazons 3 mit dem Salz 7 erhalten.

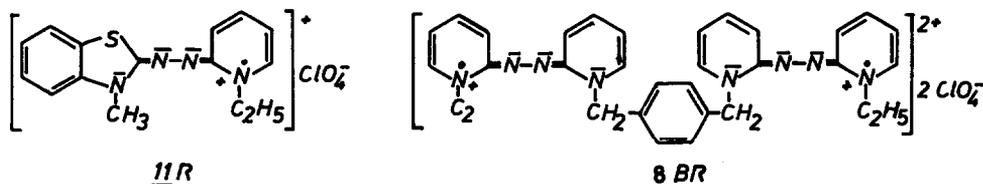


In Analogie zur Darstellung des Salzes 7 entstand aus 2-Brompyridin und 1.3-Dibrompropan und anschließendem Austausch von Bromid gegen Perchlorat das Salz 13, das mit dem Hydrazon 3 zum Bisazin 14BA reagierte.



<u>Azine</u>		
Azin	Schmp.	Ausbeute in %
<u>4</u> BA	350°, hellgelbe Blättchen	87
<u>8</u> BA	268-272°, rote Spieße	43
<u>11</u> A	125-126°, rote Nadeln	87
<u>12</u> BA	279-282°, orangef.Härchen	82
<u>14</u> BA	220-222°, orangef.Nadeln	80

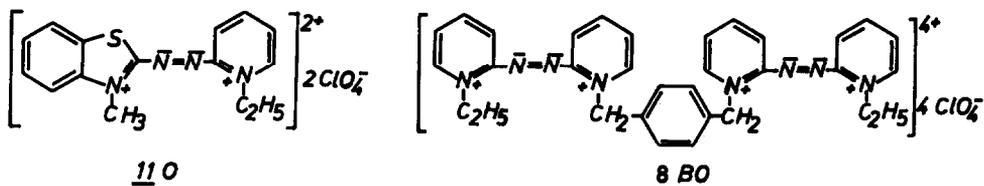
II In Anlehnung an die Arbeiten von Hünig¹⁾ et al. wurden durch Zugabe von einem Oxidationsäquivalent Blei(IV)-acetat zur DMF-Lösung der Monoazine 9A und 11A bzw. von zwei Val zur DMF-Lösung der Bisazine 4BA, 8BA, 12BA und 14BA die Radikalkationen bzw. die Biradikaldikationen erzeugt, die die mittlere Oxidationsstufe der Azine darstellen. Mit Natriumperchlorat erfolgte die Ausfällung der stabilen, paramagnetischen Radikalsalze 9R und 11R bzw. der Biradikalsalze 4BR, 8BR, 12BR und 14BR.



Radikalsalze

Radikalsalz	Schmp.	Ausbeute in %
<u>4</u> BR	275-285°, grüne Brocken	65
<u>8</u> BR	275-279°, schwarzviol.Krist.	79
<u>9</u> R	208-212°, blaue Nadeln	76
<u>11</u> R	192-194°, dunkelbl.Stäbchen	72
<u>12</u> BR	256-261°, blauschwarze Brocken	86
<u>14</u> BR	190-195°, " "	82

III Die höchste der drei Oxidationsstufen der 2.2'-Azine ist die Azostufe. Mit überschüssigem Oxidationsmittel wurden aus den oben aufgeführten Mono- bzw. Bis-azinen die Azodikationen bzw. die Bisazotetrakationen dargestellt, die als Diperchlorate 9O und 11O bzw. als Tetraperchlorate 4BO, 8BO, 12BO und 14BO isoliert wurden⁶⁾.



Azosalze

Azosalz	Schmp.	Ausbeute in %
<u>4BO</u>	235-245° (Zers.), schwarzbl. Brocken	85
<u>8BR</u>	294-297° (Zers.), rote Spieße	63
<u>9O</u>	226-235° (Zers.), tiefviol. Blättchen	97
<u>11O</u>	254-259° (Zers.), rotbraune Krist.	81
<u>12BO</u>	268-276° (Zers.), dunkelrote Vielecke	77
<u>14BO</u>	262-264° (Zers.), rote Nadeln	91

Die Untersuchung der dargestellten Verbindungen auf Redoxverhalten, elektrische Leitfähigkeit, paramagnetische, spektroskopische und chemische Eigenschaften wird Gegenstand einer weiteren Veröffentlichung sein.

Wir danken der Max-Planck-Gesellschaft für die Gewährung eines Stipendiums an J. Kautz.

L I T E R A T U R

- 1) S. Hünig, H. Balli, H. Conrad und A. Schott, Liebigs Ann.Chem. 676, 36 (1964)
- 2) Teil der beabsichtigten Dissertation J. Kautz, Freie Universität Berlin
- 3) a) R=CH₃: G. Grandolini, Gazz. Chim. ital. 90, 1221 (1960)
 b) R=C₂H₅: Aus dem Dimercaptoderivat und Diäthylsulfat dargestellt.
- 4) Aus 1-Chlorpyridin und Triäthylloxoniumtetrafluoroborat dargestellt.
- 5) R. Riemschneider, Mh. Chem. 89, 686 (1958)
- 6) Die Strukturen der neu dargestellten Verbindungen werden durch die Elementaranalyse und spektroskopische Daten gestützt.