

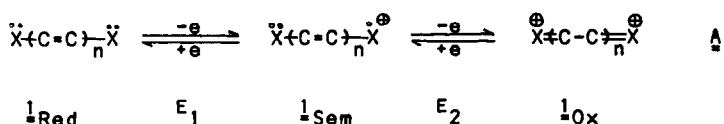
ZWEISTUFIGE REDOXSYSTEME VOM "HYBRID-TYP"

S.Hünig und H.-Chr.Steinmetzer<sup>1)</sup>

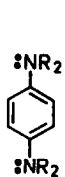
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 24 December 1971; received in UK for publication 13 January 1972)

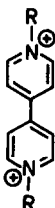
Zweistufige Redoxsysteme der allgemeinen Struktur 1<sup>2)</sup> lassen sich in vielen Fällen durch ihre Redoxpotentiale  $E_1$  und  $E_2$  sowie durch die Semichinonbildungs-



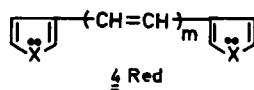
konstante  $K = [\text{Red}] [\text{Ox}] / 2 [\text{Sem}]$  ( $\log K = E_2 - E_1 / 0.059 [V, 25^\circ]^{3)}$ ) charakterisieren. Das gilt nicht nur für offenkettige Vinyloge ( $X = R^1 R^2 N$ )<sup>4)</sup> sondern auch für solche Systeme, in denen wenigstens ein Teil der Doppelbindungen auf der Stufe Red oder Ox einem aromatischen System angehört<sup>2)</sup>. Bekannt sind die Wurster'schen (Red aromatisch, Heteroatome außerhalb des Aromaten, z. B. 2) und Weitz'schen Redoxsysteme (Ox aromatisch, Heteroatome Teil des Aromaten, z.B. 3).



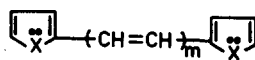
2 Red



3 Ox



4 Red



5 Red

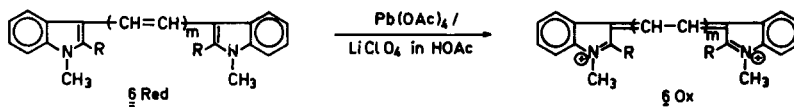
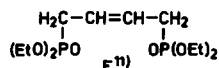
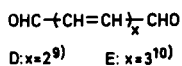
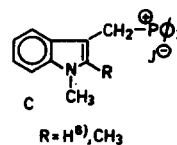
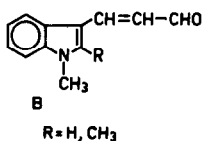
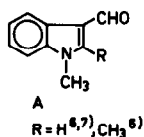
Bisher unbekannt sind Redoxsysteme, in denen gleichsam eine Kreuzung aus Wurster- und Weitz-Typ vorliegt: der "Hybrid-Typ" (Red aromatisch, Heteroatome Teil

des Aromaten). Dieser neue Typ entsteht, wenn Fünfring-Heteroaromaten in 2- oder 3-Stellung über Vinylengruppen verknüpft werden (4, 5).

Als konkretes Beispiel beschreiben wir Synthese und elektrochemisches Verhalten des 3-Indolsystems 6 und der verwandten Verbindungen 7 - 12.

### A. Synthesen

Das vinyloge System 6<sub>Red</sub> mit m = 1 - 5 läßt sich über eine Wittigsynthese durch geeignete Kombination von A - F mit n-Butyllithium in THF aufbauen<sup>5)</sup>.



m

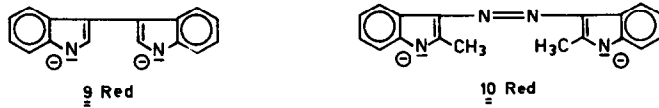
1	A + C	→ 6 <sub>Red</sub>	R = H (49 %), R = CH <sub>3</sub> (53 %)	→ 6 <sub>Ox</sub>	R = H (67 %), R = CH <sub>3</sub> (76 %)
2	B + C	→ 6 <sub>Red</sub>	R = H (43 %), R = CH <sub>3</sub> (46 %)	→ 6 <sub>Ox</sub>	R = H (45 %), R = CH <sub>3</sub> (77 %)
3	2A + F	→ 6 <sub>Red</sub>	R = H (40 %), R = CH <sub>3</sub> (41 %)	→ 6 <sub>Ox</sub>	R = H (80 %), R = CH <sub>3</sub> (62 %)
4	2C + D	→ 6 <sub>Red</sub>	R = H (24 %),	→ 6 <sub>Ox</sub>	R = H (94 %)
5	2C + E	→ 6 <sub>Red</sub>	R = H (41 %)	→ 6 <sub>Ox</sub>	R = H (85 %)
	2B + F	→ 6 <sub>Red</sub>	R = H (12 %)		

B (R = H, CH<sub>3</sub>) ist durch Anwendung der "vinylogen" Vilsmeier-Reaktion<sup>12)</sup> auf Indol bzw. 2-Methylindol und nachträgliche N-Alkylierung zugänglich<sup>13)</sup>. C (R = CH<sub>3</sub>) wird analog C (R = H)<sup>8)</sup> gewonnen.

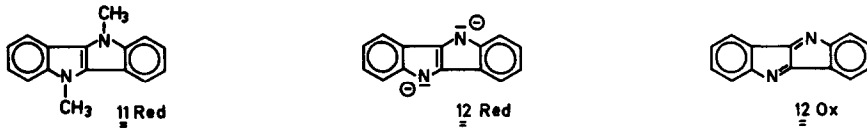
$\underline{6}_{\text{Red}}$ ,  $m = 0$ <sup>14)</sup> entsteht mit 77 % Ausbeute durch Methylierung<sup>15)</sup> aus 3,3'-Bis-indol, das nur nach Carpenter et al.<sup>16)</sup> glatt zu erhalten war. Durch Oxidation mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  sind die Dikationen  $\underline{6}_{\text{Ox}}$ ,  $m = 1 - 5$  sowie das Radikalanion  $\underline{6}_{\text{Sem}}$ ,  $m = 0$  in Substanz zugänglich;  $\underline{6}_{\text{Ox}}$ ,  $m = 0$  durch Oxidation mit  $\text{SbCl}_5$ . Als aza-substituierte Derivate wurden  $\underline{7}_{\text{Red}}$ <sup>17)</sup> und  $\underline{8}_{\text{Red}}$ <sup>18)</sup> eingesetzt.



Der Indolring bietet die Möglichkeit, analog gebaute anionische Redoxsysteme zu untersuchen wie z.B.  $\underline{9}$  und  $\underline{10}$ , deren ungeladene oxidierte Stufen  $\underline{9}_{\text{Ox}}$ <sup>19)</sup> und



$\underline{10}_{\text{Ox}}$  mit  $\text{PbO}_2$  in Essigester<sup>19)</sup> entstehen. Einen weiteren interessanten Vergleich erlaubt  $\underline{12}_{\text{Red}}$ , das Dianion des Indolo-[3.2-b]-indols<sup>20)</sup>, das durch Methylierung in  $\underline{11}_{\text{Red}}$  übergeht.  $\underline{11}_{\text{Red}}$  liefert mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_4/\text{LiClO}_4$  in Eisessig das



stabile Salz  $\underline{11}_{\text{Sem}} \cdot \text{ClO}_4$ ,  $\underline{12}_{\text{Red}}$  mit  $\text{PbO}_2$  das neutrale  $\underline{12}_{\text{Ox}}$ <sup>21)</sup>.

B. Polarographische Ergebnisse

Wie Tab. 1 zeigt, verlaufen fast alle Elektrodenprozesse reversibel, sodaß die Halbstufenpotentiale den Redoxpotentialen  $E_1$  und  $E_2$  entsprechen. Alle Vertreter des "Hybrid-Typs"  $\underline{4}$  schließen sich dem Verhalten der Typen  $\underline{1} - \underline{3}$  an. Wie in früheren Beispielen<sup>4)22)</sup> nimmt  $K_{\text{Sem}}$  auch bei  $\underline{6}$  mit wachsendem  $m$  rapide ab<sup>23)</sup>. Dennoch läßt sich bis  $m = 3$  Sem nachweisen (UV, ESR). Die recht positiven Potentiale dürften durch die Aufgabe des aromatischen Indolsystems bei der Oxidation von  $\underline{6}_{\text{Red}}$  bedingt sein. Da in den Anionen  $\underline{9}_{\text{Red}}$ ,  $\underline{10}_{\text{Red}}$  und  $\underline{12}_{\text{Red}}$

wegen der Orthogonalität des Elektronenpaares am N-Atom gleiche Verhältnisse herrschen, müssen die durchweg negativen Potentiale hier vorwiegend elektrostatische Ursachen haben. Tatsächlich macht sich der Ladungsunterschied im K-Wert nur wenig bemerkbar:  $\underline{6}$  ( $m = 0$ )  $\approx \underline{9}$ ,  $\underline{6}$  ( $m = 1$ )  $\approx \underline{10}$ ,  $\underline{11} \approx \underline{12}$ . Dabei fällt die besondere Radikalstabilität im "kurzen" und starren System  $\underline{11}$  bzw.  $\underline{12}$  auf. Doppelte Azasubstitution in  $\underline{6}$  ( $m = 1$ ),  $R = CH_3$  zu  $\underline{7}$  senkt K um  $10^2$  und erhöht  $E_m$  um 100 mV. Leider läßt sich  $\underline{8}$  ( $R = H, CH_3$ ) nicht zum polarographischen Vergleich heranziehen, da dort die Elektronenübergänge irreversibel sind.

Tabelle 1

Polarographische Redoxpotentiale (Gleichstrom) in mV gegen Ag/AgCl-Elektrode in Acetonitril;  $f$  = Richtungsfaktor;  $K_{sem}$  = Semichinonbildungskonstante (in Klammern erhalten nach ELEMA<sup>24</sup>) sowie  $\lambda_{max}$  ( $\log \epsilon$ ) der längstwelligen Übergänge in nm.

Kationische Redoxsysteme in Acetonitril.

Anionische Redoxsysteme in Dimethylformamid.

+) sem durch Komproportionierung;

++) zu instabil für  $\epsilon$ -Bestimmung.

o) sem spektr. nur bestimmt bei  $R = CH_3$ ;

x) aus  $AnH_2$  mittels  $K^+Bu^+O^-$

Verb.	$E_1$	$E_2$	$f$	$K_{sem}$	$\lambda_{max}$ ( $\log \epsilon$ )
$\underline{6}$ ( $m = 0$ ) R = H	665	1045	55/63	$4.1 \cdot 10^6$	red : 310 (3.97) sem : 720 (3.87) ox <sup>xx</sup> ) : 448
$\underline{6}$ ( $m = 1$ ) R = H	515	745	50/53	$7.9 \cdot 10^3$	red : 337 (4.33) sem <sup>+</sup> ) : 845 (3.96) ox : 486 (4.44)
$\underline{6}$ ( $m = 1$ ) R = $CH_3$	460	610	57/60	$3.5 \cdot 10^2$	red : 330 (4.29) sem <sup>+</sup> ) : 834 (4.07) ox : 470 (4.28) 496 (4.23) <sub>s</sub>
$\underline{6}$ ( $m = 2$ ) R = H	510	80	(47)		red : 359 (4.64) sem <sup>+o</sup> ) : 930 (4.27) ox : 501 (4.70) 522 (4.66) <sub>s</sub>

Verb.	$E_1$	$E_2$	f	$K_{sem}$	$\max$ (log)
<u>6</u> (m = 3) R = H	465		45	$(7 \cdot 10^{-1})$	red : 385 (4.76) sem <sup>++o</sup> : 1063 (-40°) ox : 535 (4.85)
<u>6</u> (m = 4) R = H	435		33	-	red : 430 (4.83) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ox : 575 (4.96)
<u>6</u> (m = 5) R = H	400		30	-	red : 447 (4.67) ox : 613 (4.99)
<u>7</u>	635		65	( $\approx 3$ )	red : 424 (4.44) sem <sup>++o</sup> : 850; 880s; 900s; ox : 400 (3.71)
<u>8</u> (R = H)	[940]		[53]	-	red : 372 (4.50) DMF
<u>8</u> (R = CH <sub>3</sub> )	[820]		[68]	-	red : 369 (4.63); 384 (4.47)s ox <sup>++</sup> : 509
<u>9</u>	-790	-380	65/70	$8.9 \cdot 10^6$	red <sup>x)</sup> : 322 (4.08); 360 (3.85)s sem <sup>+</sup> : 610 (3.92) ox : 428 (4.13)
<u>10</u>	-700	-430	75/59	$3.7 \cdot 10^4$	red <sup>x)</sup> : 493 (4.53) sem <sup>++o</sup> : 770 ox : 362 (3.99)
<u>11</u>	665	1325	59/55	$1.6 \cdot 10^{11}$	red : 355 (3.79) sem : 655 (3.34); 710 (3.20)s
<u>12</u>	-1050	-450	80/62	$1.6 \cdot 10^{10}$	red <sup>x)</sup> : 400 (3.58) sem <sup>+</sup> : 638 (3.46) ox : 448 (3.59)

## LITERATUR

- 1) Aus der Dissertation H.-Chr.Steinmetzer, Universität Würzburg 1971.
- 2) Überblick: S.Hünig, Pure and Applied Chemistry **15**, 109 (1967).
- 3) L.Michaelis, Chem.Reviews **16**, 43 (1935).
- 4) F.Linhart, Dissertation Universität Würzburg 1970.
- 5) Analysen, NMR- und UV-Spektren bestätigen die Struktur der Produkte.
- 6) H.Wieland, W.Konz, H.Mittasch, Liebigs Ann.Chem. **513**, 1 (1934).
- 7) E.Wenkert, J.H.Udelhofen, J.Amer.chem.Soc. **81**, 3763 (1959).
- 8) H.Hellmann, O.Schumacher, Liebigs Ann.Chem. **640**, 79 (1961).
- 9) F.G.Fischer, K.Löwenberg, Ber.dtsch.chem.Ges. **66**, 665 (1933).
- 10) S.M.Makin, G.A.Lapitskij, R.V.Streltsov, J.allg.Chem.(russ.) **34**, 65 (1962).
- 11) D.Scheutzwow, Dissertation Universität Würzburg 1966.
- 12) C.Jutz, Chem.Ber. **91**, 850 (1958); C.Jutz, Angew.Chem. **70**, 270 (1958);  
C.Jutz, Chem.Ber. **91**, 1867 (1958).
- 13) Auf weniger ergiebigem Weg inzwischen dargestellt von N.N.Suvorov,  
V.P.Gorbunova und K.F.Turchin, Khim.Get.Soed. **1968**, 1029.
- 14) Als Nebenprodukt beschrieben bei T.Hino, K.Yamada, S.Akaboshi,  
Chem.and Ind. **1967**, 275.
- 15) H.Quast, S.Hünig, Chem.Ber. **99**, 2017 (1966).
- 16) W.Carpenter, M.S.Granit, H.R.Snyder, J.Amer.chem.Soc. **82**, 2739 (1960).
- 17) A.S.Bailey, J.J.Merer, J.Chem.Soc. **1966**, 1345 C.
- 18) Inzwischen bekannt: N.N.Bulatova, N.N.Suvorov, Khim.Get.Soed. **1969**, 5, 813.
- 19) S.A.Faseeh, J.Harley-Mason, J.Chem.Soc. **1957**, 4141; Wir finden für  $\text{C}_{20}\text{O}_x$  ein  
abweichendes UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}}$  (DMF) = 267 nm (log  $\epsilon$  4.30), 294 (4.14)s,  
409 (4.21), 428 (4.13).
- 20) P.Ruggli, Ber.dtsch.chem.Ges. **50**, 883 (1917); G.Heller, Ber.dtsch.chem.Ges.  
**50**, 1202 (1917); J.I.G.Cadogan, R.K.Mackie, J.Chem.Soc. (London) **1965**, 4831.
- 21) Unser Produkt weicht erheblich von dem beschriebenen ab: (W.Treibs, Chimia  
**22**, 467 (1966); Naturwissensch. **48**, 130 (1961)). UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (DMF) = 259 nm  
(log  $\epsilon$  4.54), 266 (4.82), 274 (5.00), 403 (3.71), 423 (3.80), 448 (3.59).
- 22) P.Čársky, S.Hünig, D.Scheutzwow und R.Zahradnik, Tetrahedron **25**, 4781 (1969).
- 23) Auch hier ist log K dem Coulomb-Repulsionsintegral  $J_{\text{mm}}^{22}$  für  $\text{C}_{6\text{Sem}}$  pro-  
portional<sup>1)</sup>.
- 24) B.Elema, Recueil Trav.chim.Pays-Bas **54**, 78 (1935).