

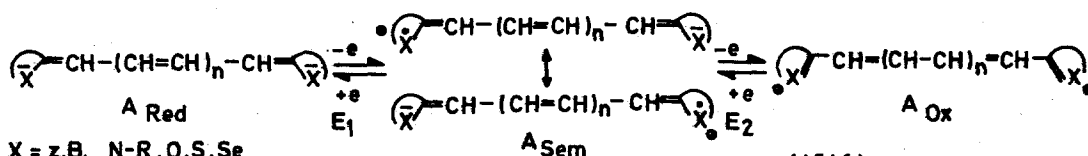
VERGLEICH VON REDOXPOTENTIALEN - EIN EXPERIMENTELLER ZUGANG  
ZU DELOKALISATIONSENERGIEN

S. Hünig und H.-Chr. Steinmetzer

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 2 October 1972; received in UK for publication 23 October 1972)

Von zweistufigen reversiblen Redoxsystemen A lassen sich Beziehungen zwischen Struktur und Reaktivität gewinnen<sup>1)-6)</sup>. So konnte z.B. das Redoxpotential mit der Basizität von Heteroatomen wie Stickstoff verknüpft werden<sup>3)</sup>. Daneben ließ sich zeigen, wie sich Redoxpotentiale und Radikalstabilitäten einiger Systeme



X = z.B. N-R, O, S, Se

mit zunehmendem n systematisch und interpretierbar ändern<sup>4)5)6)</sup>. Im Folgenden wird eine Beziehung zwischen Redoxverhalten und Delokalisationsenergie in dem endständigen Heterocyclus hergestellt<sup>7)</sup>.

Ein Sonderfall liegt vor, wenn in A entweder  $A_{\text{Red}}$  oder  $A_{\text{Ox}}$  als Endgruppe Ringe mit cyclischer Konjugation (= "aromatische" Heterocyclen) aufweisen, da entweder bei der Reduktion oder der Oxydation die zugehörige Delokalisationsenergie (DE) gewonnen wird (System  $A_1$ ). Gegenüber einem strukturell ähnlichen System A, dem diese Stabilisierungsmöglichkeit fehlt, sollten charakteristische Potentialdifferenzen (gemessen als  $E_m = E_2 - E_1/2$ ) auftreten. D.h. nach

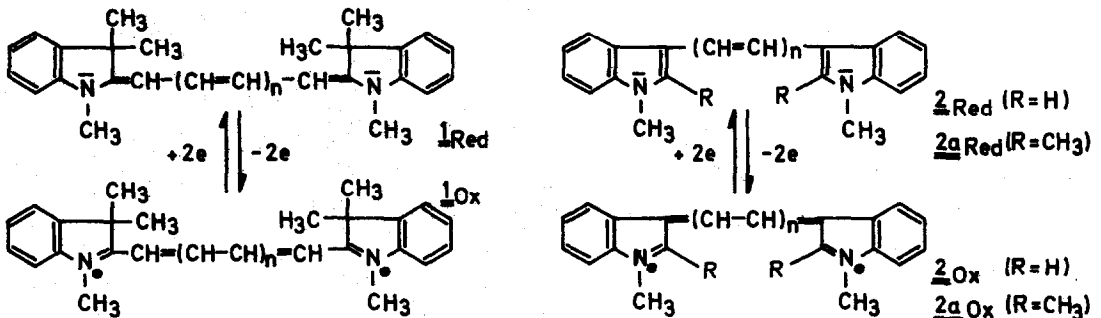
$$E_{m_{A_1}} - E_{m_A} \approx \Delta \Delta G_{A_1}, \quad A \approx 2 \text{ DE sollte sich DE der Heteroringe berechnen lassen.}$$

Dieser Energiebetrag müßte der nach Dewar berechneten "aromatischen" Resonanzenergie entsprechen.<sup>8)</sup> Dieser Abschätzung kommt entgegen, daß nach Dewar und Mitarbeiter<sup>9)10)</sup> die Gesamt- $\pi$ -Energie von Polyolefinen und Heteropolyolefinen fast keine Delokalisationsenergie besitzen. Die zweifellos starken Änderungen der Solvatationsenergien im Redoxvorgang können vernachlässigt werden, da sie

wegen der Ähnlichkeit der verglichenen Systeme sich nur wenig unterscheiden sollten. Dagegen sind die unvermeidlichen Strukturunterschiede durch vernünftige Potentialkorrekturen zu berücksichtigen.

Delokalisationsenergie des Indolringes.

Als Vergleichspaar eignen sich die kürzlich synthetisierten Indolinylliden- und Indolylpolyolefine  $1_{\text{Red}}$ <sup>5)</sup> und  $2_{\text{Red}}$ <sup>6)</sup>, von denen nur  $2_{\text{Red}}$  die Delokalisationsenergie des Indolringes (ohne Benzolring) enthält.



Da  $1$  in  $\alpha$ -Stellung zum Heteroatom einen Alkylsubstituenten trägt, muß zum Vergleich nicht  $2$ , sondern das ebenfalls alkylsubstituierte  $2_{\alpha}$  herangezogen werden, dessen  $E_m$  unabhängig von  $n$  um 100 mV niedriger liegt.<sup>6)</sup>  $2_{\text{Ox}}$  und  $2_{\alpha\text{Ox}}$  tragen jedoch, im Gegensatz zu  $1$ , in  $\beta$ -Stellung zum Heteroatom Arylsubstituenten in ihrer Olefinkette. Phenylreste zeigen in ähnlichen Fällen<sup>11)12)</sup> einen potentialerhöhenden Effekt von ca. 100 mV, so daß  $E_{m_1}$  um 100 mV erhöht wird. Das in  $2_{\alpha\text{Ox}}$  enthaltene Azafulvensystem kann im Hinblick auf die für Fulven berechnete geringe Delokalisationsenergie unberücksichtigt bleiben. Danach berechnet sich z.B.  $E_m$  für  $n = 1$  wie folgt:

$$E_{m_2} 535 \text{ mV}^{6)}; E_{m_1} - 30 \text{ mV}^{5)13)} \quad E_m = 535 - (-30 + 100) = 465 \text{ mV.}$$

Für  $n = 0-4$  ergeben sich mittels Standardgleichungen<sup>14)</sup> die folgenden Werte an DE für den Fünfring im Indol:

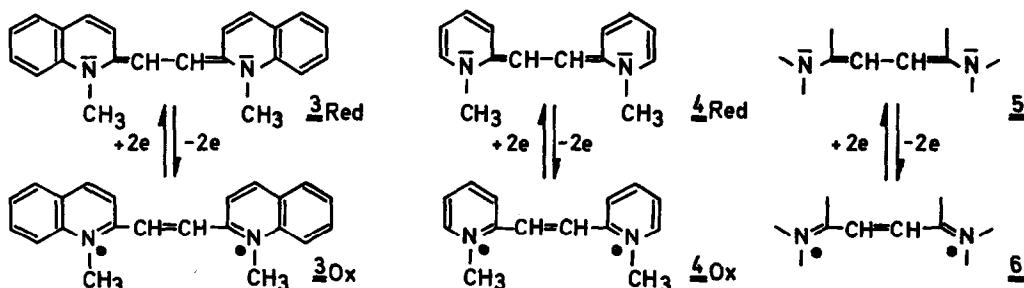
n =	0	1	2	3	4
$\Delta E_m$	595	465	392	361	318 mV
DE	10.0	7.5	5.8	5.2	4.9 Kcal/Mol

Aufgrund der Eingangsbedingungen sollte sich  $E_m$  bzw. DE mit  $n$  nicht ändern. Der stetige asymptotische Verlauf schließt sterische Effekte bei kleinem  $n$  aus. Es müssen also entweder bei kleinem  $n$  die Solvatationsenergien nicht ver-

gleichbar sein oder dem in  $2_{0x}$ , aber nicht in  $1_{0x}$ , enthaltenen Strukturelement der Diphenylpolyene kommt entgegen Dewar's Annahme<sup>9)</sup> mit wachsendem  $n$  eine geringe Konjugationsenergie zu. Damit würde  $E_2$  von  $2_{0x}$  abgesenkt und DE scheinbar verkleinert. Wahrscheinlicher Wert für DE des Fünfringes im Indol: 5-7 Kcal/Mol. Dewar<sup>15)</sup> berechnet 3,8 Kcal/Mol (+20Kcal/Mol für das Benzol- bzw. Anilingerüst).

Delokalisationsenergie des Pyridinium- und Chinoliniumringes.

Die Redoxsysteme  $3_{Red}$ <sup>3)</sup> und  $4_{Red}$ <sup>16)</sup> lassen sich ebenfalls mit  $1_{Red}$  ( $n = 0$ ) vergleichen.



Man erkennt, daß  $1_{Red}$ ,  $3_{Red}$  und  $4_{Red}$  über das Teil-Redoxsystem  $5 \rightarrow 6$  verfügen.

Ein Teil der Kette in  $3_{0x}$  und  $4_{0x}$  ist Bestandteil eines aromatischen Heterocyclus.  $3_{Red}$  und  $4_{Red}$  sollten sich deshalb leichter oxydieren lassen als  $1_{Red}$ . Die Differenz der Redoxpotentiale entspricht demnach wiederum zweimal der Delokalisationsenergie DE des geladenen heterocyclischen Sechsrings im Chinoliniumsystem bzw. des Pyridiniumringes. Dabei wird der Einfluß des ankondensierten Benzkerne in  $3_{Red}$  resp. einer Doppelbindung in  $4_{Red}$  dem des Benzkerne von  $1_{Red}$  gleichgesetzt. Der potentialerniedrigende Einfluß der Alkylsubstitution der Olefinkette in  $1_{Red}$  läßt sich durch Erhöhen von  $E_{m1}$  um 100 mV auf empirischem Wege näherungsweise ausschließen.  $3_{Red}$  und  $4_{Red}$  besitzen in dieser Stellung allerdings Vinylsubstituenten, die sicher potentialerhöhend wirken. Mangels verfügbarer Daten wird ihr Einfluß nicht berücksichtigt; er muß jedoch zu einer geringfügigen Erhöhung von DE-führen.

	Pyridinium-Ion	Chinolinium-Ion (Heterotell)
$E_m$	690	365 mV
DE	10.8	18.0 Kcal/Mol

Nach Dewar<sup>9)</sup> beträgt  $E_{DE}$  für Pyridin 20.9 Kcal/Mol.

Die verhältnismäßig geringen negativen Abweichungen im Vergleich zu den Dewar-

schen Werten können, abgesehen von Unzulänglichkeiten der Modellverbindungen und der damit erforderlichen Annahmen, auch dadurch zustandekommen, daß die berechneten Werte den geladenen Heterocyclen zukommen und nicht den Neutrale-molekülen<sup>17)</sup>.

Für viele anregende Diskussionen danken wir den Herren Dres. G. Kuball, Würzburg, P. Rosmus, Frankfurt, und R. Zahradnik, Prag. Außerdem denken wir dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Badischen Anilin- & Sodafabrik AG, Ludwigshafen (Rhein) für die Unterstützung dieser Untersuchung.

#### L I T E R A T U R

- 1) S.Hünig, Liebigs Ann.Chem. **676**, 32 (1964).
- 2) Überblick: S.Hünig, Pure and Applied Chemistry **15**, 109 (1967).
- 3) D.Scheutzow, Dissertation, Würzburg 1966.
- 4) P.Čarsky, S.Hünig, D.Scheutzow und R.Zahradnik, Tetrahedron **25**, 4781 (1969).
- 5) F.Linhart, Dissertation, Würzburg 1970. Vergl. S. Hünig, F. Linhart und D.Scheutzow, Angew.Chem. **83**, 293 (1971).
- 6) H.-Chr.Steinmetzer, Dissertation, Würzburg 1971. Vergl. S.Hünig und H.-Chr. Steinmetzer, Tetrahedron Letters **1971**, 643.
- 7) Inzwischen wurde der Vergleich von Redoxpotentialen zur Abschätzung der antiaromatischen Destabilisierungsenergie von Cyclobutadien herangezogen: R.Breslow, R. Grubbs und H. Murahashi, J.Amer.Chem.Soc. **92**, 4139 (1971); R.Breslow, Pure and Applied Chemistry **28**, 111 (1971).
- 8) M.J.S. Dewar, Tetrahedron Suppl. **8**, 75 (1966).
- 9) M.J.S. Dewar und C. Dellano, J.Amer.Chem.Soc. **91**, 789 (1969).
- 10) M.J.S.Dewar, A.J.Harget und N.Trinajstic, J.Amer.Chem.Soc. **91**, 6321 (1969).
- 11) G.Ruider, Diss., Würzburg 1967. Vergl. auch 1.c.2 sowie S.Hünig und G. Ruider Tetrahedron Letters **1968**, 773.
- 12) G.Sauer, Diss., Würzburg, 1966. S.Hünig und G.Sauer, Liebigs Ann.Chem. **748**, 189, (1971).
- 13) Die für 1 beschriebenen Werte<sup>5)</sup> müssen zum Vergleich um 70 MV erniedrigt werden, da in ihnen nicht das Flüssigkeitspotential der wässr. Ag/AgCl-Elektrode berücksichtigt wurde (exper. gepr.).
- 14) G.Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, S.334, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- 15) M.J.S.Dewar, A.J.Harget, N.Trinajstic und S.D.Worley, Tetrahedron **26**, 4505 (1970).
- 16) S. Hünig und J.Groß, Tetrahedron Letters **21**, 2599 (1968).
- 17) Auf die stark schwankenden Literaturwerte der DE von Heterocyclen sei hingewiesen. Vergl. z.B. D.Lloyd und D.R.Marshall, Chem. and Ind. **1972**, 335.