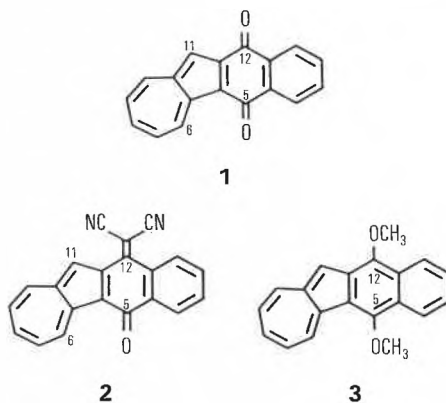


Lichtsensitive Elektronentransfer-Verbindungen: Substituenteneinfluss auf das ET-Verhalten von Acenazulenchinonen und Acenazulenhydrochinonen**

Johann Bindl, Josef Salbeck und Jörg Daub*

Abstract: The quinoid and hydroquinoid acenazulene compounds **2** and **3**, respectively, have been investigated as to their electron transfer properties by cyclic voltammetry: Reversible trianion formation is observed in the case of the 12-dicyanomethylidene derivative **2**. The primarily generated radical anions of 5,12-dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulene **3** undergo dimerization in a reversible reaction pathway.

Naphth[2,3-*a*]azulen-5,12-dion **1**, ein Benzochinonderivat mit nichtalternierender topologischer Struktur, weist ein für 1,4-Benzochinone atypisches Verhalten bei Elektronenübertragungen auf. Elektrochemische Untersuchungen mit Cyclovoltammetrie (CV) ergaben ein Strom/Spannungs (*i*/*E*)-Diagramm, das zur Aussage führt: Elektronentransfer (ET) geht bei **1** mit einer reversiblen Dimerisierung (oder Assoziation) einher^[1]. Dieses Verhalten nach einem ECE (Elektronentransfer-Chemische Reaktion-Elektronentransfer)-Mechanismus hängt von den Substituenten ab^[2]. So wurde unter vergleichbaren Bedingungen bei Verbindungen mit sperrigen Substituenten das für Chinone typische ET-Verhalten: $Q \rightleftharpoons Q^{\ominus\ominus} \rightleftharpoons Q^{2\ominus}$ beobachtet, während Verbindungen mit erweitertem π -Gerüst den komplexeren Reaktionsverlauf zeigen^[3].



Um mehr Informationen über den Zusammenhang von Elektronenübertragung und Struktur zu erhalten, haben wir die Verbindungen **2** und **3** untersucht. Das Dicyanomethylideneacenazulonen **2** ist insbesondere im Hinblick auf die Chemie der Cyanochinomethane von Interesse^[4]; an der Verbindung **3** lässt sich der Einfluss der Oxidationsstufe auf das ET-Verhalten studieren.

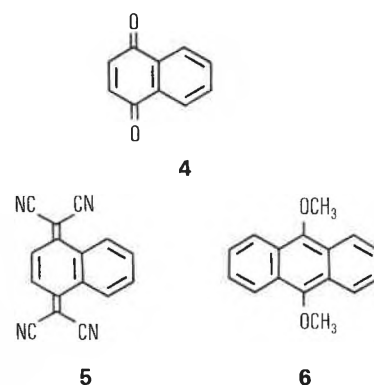
2 wurde aus dem Chinon **1**^[5] und Malonodinitril durch modifizierte Knoevenagel-Kondensation ($\text{TiCl}_4/\text{Pyridin}/\text{Dichlormethan}$ ^[6]) hergestellt. Es gelang nicht, auf diesem Wege auch das homologe Tetracyanochinodimethan zu synthetisieren. Die

Regiospezifität der Umsetzung resultiert aus der unterschiedlichen Reaktivität der konstitutionell verschiedenen Carbonylgruppen in **1**. Die Konstitution von **2** wird durch die IR-Bande $\nu_{\text{CO}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$ bestätigt, welche der Bande für die Carbonylgruppe an C-5 in **1** entspricht. Das Proton 6-H in **2** zeigt NMR-spektroskopisch mit $\delta = 9.97$ etwa die gleiche chemische Verschiebung wie im Edukt **1**, das Singulett-Signal von 11-H ist hingegen bei **2** um 0.45 ppm zu tieferem Feld verschoben.

3 wurde aus dem Chinon **1** durch reduktive Alkylierung unter Phasentransfer-Bedingungen in 98% Ausbeute erhalten^[7].

Halbstufenpotentiale ($E_{1/2}$) wurden für die Verbindungen **1**–**6** unter gleichen Bedingungen durch Cyclovoltammetrie ermittelt (Tabelle 1). Die Cyclovoltammogramme von **3** bei verschiedenen Durchlaufgeschwindigkeiten ohne Berücksichtigung des Elektronenübergangs II sind in Fig. 1 wiedergegeben.

Das Derivat **2** zeigt bei der elektrochemischen Reduktion in aprotischem Medium im Gegensatz zum Chinon **1** bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 250 mV/s drei quasireversible Einelektronen-Redoxschritte, d.h. es erfolgt eine Reduktion zum Trianion $2^{3\ominus}$. Auch geht bei **2** die Reduktion nicht mit einer Dimerisierung einher wie z. B. bei **1**. Die Verschiebung der beiden Halbstufenpotentiale $E_{1/2}(\text{I})$ und $E_{1/2}(\text{II})$ von **2** zu höheren Potentialen im Vergleich zu **1**, $\Delta E_{1/2}$ für Elektronenübergang I = 390 mV und für II = 630 mV, ist deutlich geringer als im Falle der Verbindungen **4** und **5** mit alternierender Struktur ($\Delta E_{1/2} = 700$ bzw. 1095 mV). Wie der Vergleich der Verbindungspaare **4/5** und **1/2**



* Korrespondenz: Prof. Dr. J. Daub
Institut für Organische Chemie
Universität Regensburg
Universitätsstrasse 31, Postfach, D-8400 Regensburg
(Bundesrepublik Deutschland)

** Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk (VW-Projekt I/60 898) unterstützt. Ausschnittsweise vorgetragen beim 9. Internationalen Farbensymposium in Engelberg am 23. September 1985.

Tabelle 1. Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ (in mV, gegen Ferrocen als innerer Standard) [a].

Übergänge	1 [b]	2	3 [c]	4	5	6
I	-1150	-760	-1830	-1070	-370	-2420
II	-1775	-1145	-2530	-1835	-740	-3200 [d]
III		-2645				

[a] I: $Q + e^\ominus \rightleftharpoons Q^{\ominus\ominus}$; II: $Q^{\ominus\ominus} + e^\ominus \rightleftharpoons Q^{2\ominus}$; III: $Q^{2\ominus} + e^\ominus \rightleftharpoons Q^{3\ominus}$. [b] Weitere Peakpotentiale: $E_{pc} = -2200$ mV; $E_{pa} = -2050$ mV; $E_{pa} = -220$ mV. [c] Weitere Peakpotentiale: $E_{pa} (Ia) = -1260$ mV; $E_{pa} (IIa) = -1100$ mV. [d] Irreversibel.

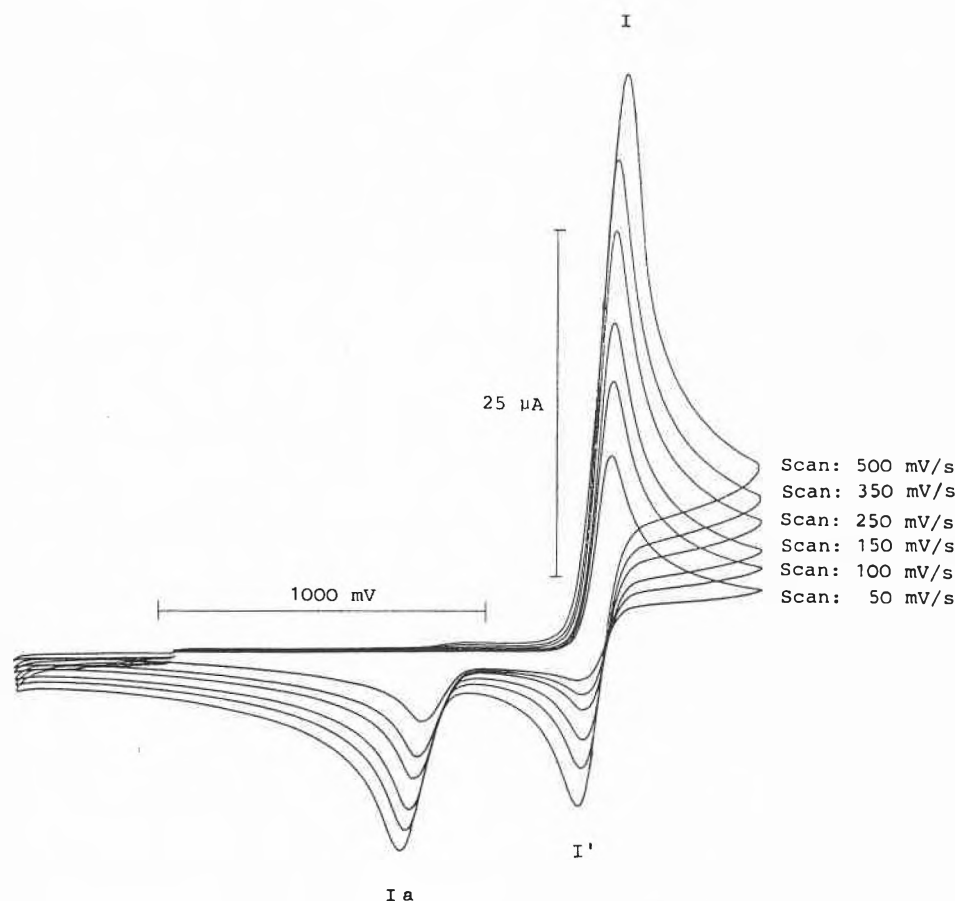


Fig. 1. Cyclovoltammogramm (Ausschnitt) der Redoxreaktion von 3; Konzentration 10^{-3} mol/L in $CH_3CN/nBu_4N^+ClO_4^-$ 0.1 M über Al_2O_3 , unter N_2 ; Messelektrode Pt-Scheibe, Referenzelektrode Pt-Quasi-Ref., interne Eichung gegen Ferrocen.

zeigt, ist sowohl beim Übergang von Chinon zu Tetracyanochinodimethan als auch beim Übergang von Chinon zu Dicycycanochinomethan eine Verringerung der Potentialdifferenz zwischen den Elektronenübergängen I und II zu beobachten (bei 1/2: 625/385 mV; bei 4/5: 765/370 mV). Die Bildung des Trianions von 2 erfolgt bei nahezu gleichem Halbstufenpotential wie die Bildung des Dianions von 3, und die nichtalternierende Verbindung 3 wird auch erheblich leichter reduziert als 6. Diese Befunde interpretieren wir so, dass durch Elektronentransfer bei 2 im ersten Reduktionsschritt (I) ein Radikal anion entsteht mit Lokalisierung der negativen Ladung an den exocyclischen Kohlenstoffatomen und einer Verdrillung um die Bindung C(12)-C(CN)₂. Dies ermöglicht in den nächsten Schritten auch die Bildung eines stabilen Trianions $2^{3\ominus}$. Im Gegensatz dazu sollte bei 1 und 3 das Trianion erst bei weit negativerem Potential gebildet werden, und es konnte deshalb nicht mehr nachgewiesen werden.

Das Cyclovoltammogramm von 3 weist durch den singulären anodischen Peak (Ia) auf eine reversible Dimerisierung nach Erzeugung des Radikal anions $3^{\ominus\ominus}$ hin^[8]. Wie Fig. 1 und Tabelle 2 zeigen, hängen die Verhältnisse $i_p(I')/i_p(I)$ und $i_p(Ia)/i_p(I)$ stark von der Potentialänderungsgeschwindigkeit ab. Bei einem Vorschub > 150 mV/s nimmt mit grösser werdendem «Scan» der Wert für $i_p(I')/i_p(I)$ zu, während das Verhältnis $i_p(Ia)/i_p(I)$ abnimmt. Dies spricht für ein Gleichgewicht $2 \cdot 3^{\ominus\ominus} \rightleftharpoons [3-3]^{2\ominus}$, wobei mit steigender Vorschubgeschwindigkeit die Wahrscheinlichkeit der Bildung des Dimers abnimmt. Bei Spannungsände-

Tabelle 2. Peakstromverhältnisse von 3 in Abhängigkeit von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit.

v [mV/s]	$i_p(I')/i_p(I)$	$i_p(Ia)/i_p(I)$
500	0.471	0.290
350	0.434	0.312
250	0.400	0.325
150	0.370	0.340
100	0.352	0.327
50	0.355	0.298

rungen < 150 mV/s zeigen die Werte für die Peakstromverhältnisse Abweichungen von diesem Trend, welche sich mit dem Einsetzen der langsameren Rückreaktion, also dem Zerfall des Dimers, erklären lassen.

Schlussfolgerung: Die beobachteten Dimerisierungen von $1^{\ominus\ominus}$ und von $3^{\ominus\ominus}$ bei der Einelektronen-Reduktion von 1 und 3 können als Elektronendichtefixierungen auf molekularer Basis aufgefasst werden. Die nichtalternierende topologische Struktur und nicht die Oxidationsstufe der Ausgangsverbindungen ist offenbar eine wesentliche Voraussetzung für das beobachtete Phänomen, dessen Ausbleiben im Falle von $2^{\ominus\ominus}$ auf die Verdrillung der exocyclischen Dicyanomethylenid-Gruppe zurückzuführen ist.

Arbeitsvorschrift

Synthese von 5-Oxo-12(4H)naphth[2,3-a]azulenylidenpropandinitril (2): Zur Lösung von 258 mg (1 mmol) 1 in 25 mL $CHCl_3$, gibt man 0.76 g (4 mmol) $TiCl_4$, tropft hierzu eine Lösung von 1.32 g (20 mmol) Malonodinitril und 3.18 mL (40 mmol) Pyridin in 20 mL $CHCl_3$ und erhitzt das Gemisch 2.5 h unter Rückfluss. Die schwarzgrüne Suspension wird auf 150 mL Eiswasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und erneut mit Wasser gewaschen sowie über Na_2SO_4 getrocknet, schliesslich das Lösungsmittel entfernt. Chromatographie (Silicagel/ CH_2Cl_2) ergibt 132 mg 2 (43% Ausbeute) als grüne Kristalle, *m.p.* 280 °C (Zers.). - IR (KBr): 2230, 1630, 1585, 1535, 1520, 810, 800, 750, 700 cm^{-1} . - UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 260 (4.3), 329 (4.6), 394 (4.3), 458 (3.5, s), 637 (3.2), 680 nm (3.1). - ¹H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.62-7.80 (m, 4H), 7.99 (t, J = 10 und 1 Hz; 1H, 8-H), 8.29 (s, 1H, 11-H), 8.43 (d, m , J = 8 Hz; 1H), 8.53 (d, m , J = 8 Hz; 1H), 8.68 (d, J = 10 Hz; 1H, 10-H), 9.97 (d, J = 10 Hz; 1H, 6-H). - MS (70 eV): m/z 306 (100%, M^+), 278 (25%, $M^+ - CO$).

Eingegangen am 2. Oktober 1985 [FC 38]

[1] M. Baier, J. Daub, A. Hasenhündl, A. Merz, K. M. Rapp, *Angew. Chem.* 93 (1981) 196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 198.
 [2] Übersicht über Cyclovoltammetrie: J. Heinze, *Angew. Chem.* 96 (1984) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 831.
 [3] J. Bindl, T. Burgemeister, J. Daub, *Liebigs Ann. Chem.* (1985) 1346; J. Bindl, Dissertation, Universität Regensburg (1985); J. Salbeck, Diplomarbeit, Universität Regensburg (1985).
 [4] Vgl. z. B.: A. M. Kini, D. O. Cowan, F. Gerson, R. Möckel, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 556; A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* (1984) 618; B. S. Ong, B. Keoshkerian, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 5002.
 [5] J. Bindl, J. Daub, A. Hasenhündl, M. Meinert, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2408.
 [6] W. Lehnert, *Tetrahedron Lett.* 11 (1970) 4723.
 [7] U. Seitz, J. Daub, *Synthesis*, im Druck.
 [8] A. Yildiz, H. Baumgärtel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 81 (1977) 1177.