

Strukturänderungen sterisch und elektronisch aktiverter Ketenderivate bei der elektrochemischen und chemischen Oxidation**

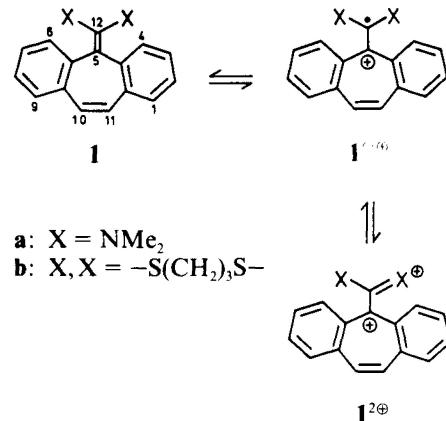
Reinhard Hahn, Josef Salbeck und Jörg Daub*

Abstract: Substituents at C-12 distinctively influence the electron-transfer behavior of dibenzoheptafulvenes **1** as demonstrated by cyclovoltammetry and by chemical oxidation. Oxidation of the bisdimethylamino compound **1a** to the dication **1a**²⁺ occurs in two one-electron steps. In contrast to this the formation of dication **1b**²⁺ from ketene dithioacetal **1b** exhibits a single two-electron wave. The electron-transfer processes are accompanied by significant structural reorganization. This follows from the shape of the cyclovoltammograms. Spectroscopic properties of the radical cation **1a**^{•+} and the dication **1a**²⁺ are monitored by UV/VIS-spectroelectrochemical measurements. Chemical oxidation of **1a** by iodine/Cu^{II} in methanol leads to anthracenes **5**, **6** and methyl formate **7**. The mechanism of formation is shortly addressed.

Dibenzoheptafulvene mit Donorsubstituenten an C-12 wandeln sich bei der Oxidation teilweise in Anthracenderivate um, wobei eine Ringkontraktion unter teil-

weise gleichzeitiger Abspaltung eines C₁-Fragments erfolgt^[1]. Diese Beobachtung, die in das weite Gebiet der C₁-Chemie führt, so beispielsweise zur Fragestellung der intermolekularen Übertragung oder Abspaltung von C₁-Fragmenten bei natürlichen und artifiziellen chemischen Vorgängen^[2], veranlasste uns, das Elektronentransfer(ET)-Verhalten der Dibenzo[a,e]-heptafulvene **1a** und **1b** bei Oxidationsprozessen genauer zu untersuchen^[3].

Das Ketenaminal **1a**^[1,4] und das Ketenodithioacetal **1b**^[5] weisen recht unterschied-



liches ET-Verhalten auf, wie die Cyclovoltammogramme in Fig. 1 und Fig. 2 zeigen: Die Bildung des Radikalkations **1a**^{•+} aus dem neutralen Molekül **1a** [E_p(ox) = - 350 mV]^[6] und die Bildung des Dikations aus dem Radikalkation [**1a**^{•+} → **1a**²⁺, E_p(ox) = + 140 mV] erfolgt in zwei diskreten Schritten mit durchtrittskontrolliertem bzw. diffusionskontrolliertem elektrochemischem Verhalten. Hingegen stellt sich die Bildung des Dikations **1b**²⁺ aus dem Ketendithioacetal **1b** formal als ein «Zweielektronen»-Übertragungsprozess bei einem Peakpotential E_p(ox) = + 720 mV dar. Für die korrespondierende Reduktion von **1b**²⁺ wird ein deutlich negatives Potential [E_p = + 280 mV] benötigt. Zur Bestätigung der Bildung des Dikations wurde dieses präparativ elektrochemisch mittels einer H-Zelle hergestellt und durch die Elementaranalyse charakterisiert.

* Korrespondenz: Prof. Dr. J. Daub
Institut für Organische Chemie
Universität Regensburg
Universitätsstrasse 31 – Postfach 397
D-8400 Regensburg
(Bundesrepublik Deutschland)

** Der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die apparative Ausrüstung für diese Untersuchungen.

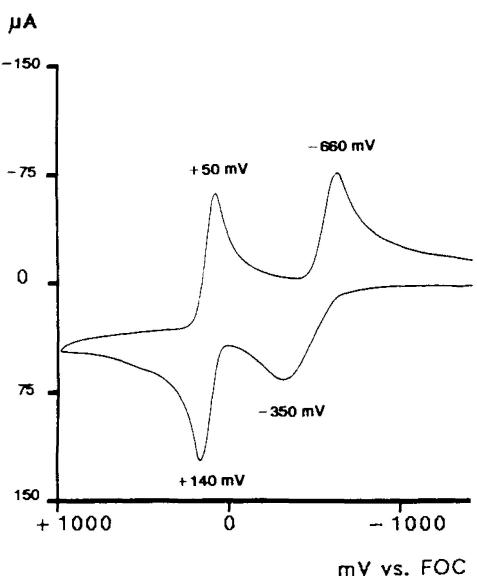


Fig. 1. Cyclic voltammogram of **1a** in Acetonitrile/0.1 M Tetrabutylammonium-hexafluorophosphate (TBAHFP), Scan 250 mV/s.

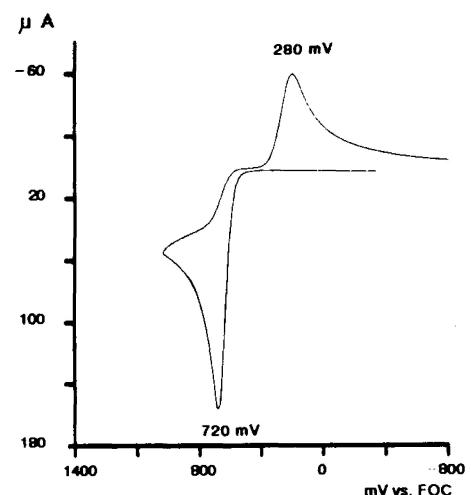
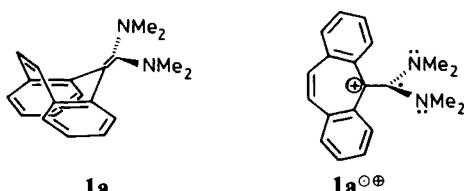


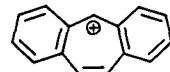
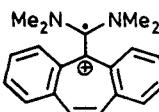
Fig. 2. Cyclic voltammogram of **1b** in Acetonitrile/0.1 M TBAHFP, Scan 250 mV/s.

Verglichen mit der Kurvenform des Redox-Paares $\mathbf{1a}^{2\oplus}/\mathbf{1a}^{\circ\oplus}$, weist das Strom/Spannungs-Diagramm (*i/E*-Diagramm) für $\mathbf{1a}^{\circ\oplus}/\mathbf{1a}$ eine auffallende Peakverbreiterung für den Oxidationspeak auf. Mit steigender Durchlaufgeschwindigkeit wird dessen Halbwertsbreite noch erhöht; auch die Differenz der Peakpotentiale $E_p(\text{ox}) - E_p(\text{red})$ im Cyclovoltammogramm nimmt zu (2 V/s: $\Delta E_p = 420$ mV; 50 mV/s: $\Delta E_p = 160$ mV). Diese Änderung der Linienform in Abhängigkeit von der Durchlaufgeschwindigkeit ist für $\mathbf{1a}^{2\oplus} + e^- \rightarrow \mathbf{1a}^{\circ\oplus}$ deutlich geringer.

Diese elektrochemischen Messergebnisse erklären sich durch strukturelle Umorientierungen, die die Oxidation von **1** zu $\mathbf{1}^{\circ\oplus}$ und $\mathbf{1}^{2\oplus}$ begleiten^[7]. Die Dibenzoheptafulvene **1** besitzen im Grundzustand einen bootförmigen Siebenring^[1,4,8], wie aus Berechnungen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht. Bei der Oxidation zum Radikalkation wird die exocyclische Doppelbindung schwächer, und die beiden Strukturteile können durch Rotation um 90° die sterisch günstigere orthogonale Anordnung



einnehmen; außerdem sollte sich die Planarisierung des Siebenrings vollziehen. Im *i/E*-Diagramm der Reaktion $\mathbf{1a} \rightarrow \mathbf{1a}^{\circ\oplus}$ drückt sich dies durch die Änderung der Linienform sowie auch der Differenz der Peakpotentiale aus. Beides ist auf einen verzögerten Durchtritt Elektrode/homogene Lösung für den ET-Prozess zurückzuführen. Beim Ketendithioacetal erfolgt daher die Oxidation von **1b** zu $\mathbf{1b}^{\circ\oplus}$ sogar bei einem höheren Potential als die Weiteroxidation von $\mathbf{1b}^{\circ\oplus}$ zu $\mathbf{1b}^{2\oplus}$ ^[9].



$\lambda_{\max} = 545 \text{ nm}$
 $(\log \epsilon = 3.3)$

$\lambda_{\max} = 540 \text{ nm}^{[11b]}$
 $(\log \epsilon = 3.5)$

$\mathbf{1a}^{\circ\oplus}$

Fig. 4. Langwellige Absorptionen von $\mathbf{1a}^{\circ\oplus}$ und **2**.

Die Strukturänderungen bei der Bildung des Radikalkations von **1a** lassen sich auch durch spektroelektrochemische Untersuchungen^[10] nachweisen (Fig. 3). Das Radikalkation **1a**[°] zeigt ein Absorptionsmaximum bei 545 nm, bei der Weiteroxidation zum Dikation erscheint eine zusätzliche Bande bei $\lambda = 582$ nm ($\log \epsilon = 3.4$). Die Bildung beider Spezies ist reversibel. Diese Absorptionen im langwelligen Bereich sind gut vergleichbar mit den Banden von Dibenzo[a,e]tropylium **2** (Fig. 4)^[11].

Das Radikalkation **1a**[°], hergestellt aus **1a** mit Iod, abstrahiert den Wasserstoff der SH-Gruppe von Thiophenol unter Bildung von **3** und **4**. Das Reaktionsverhalten von **1a** bei der Oxidation in Gegenwart von Nucleophilen hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Setzt man **1a** in Gegenwart von Methanol mit Iod/Kupfer(II)sulfat um, entsteht ein Produktgemisch der Verbindungen **3** und **5–7**. Ein Kohlenstoffatom der C-10,C-11-Doppelbindung von **1a** wird demnach als Ameisensäure-methylester **7** abgespalten. Die Strukturen der Verbindungen **3** und **5–7** wurden NMR- und UV/VIS-spektroskopisch gesichert.

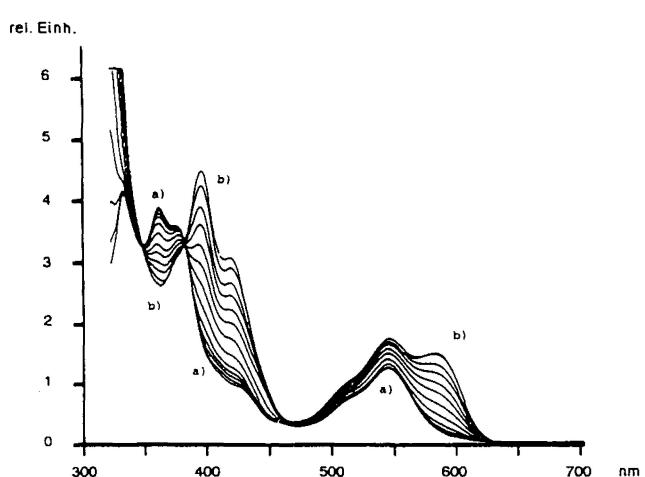
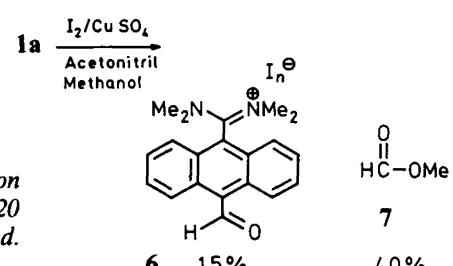
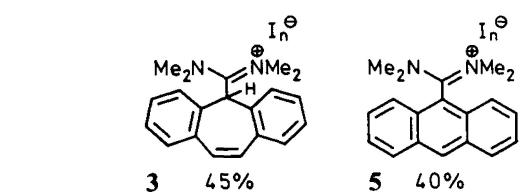
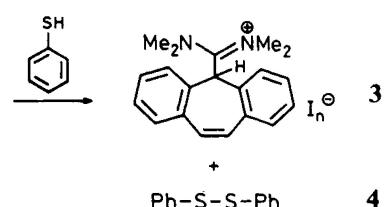
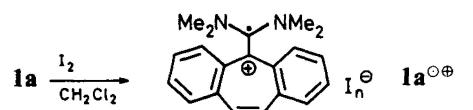


Fig. 3. Spectroelectrochemistry of **1a** in Acetonitrile/0.1 M TBAHFP. Curve a) Radikalkation **1a**[°], Erzeugungspotential 500 mV (vs. Ag/AgCl); sukzessive Potentialsteigerung um 20 mV bis 760 mV (vs. Ag/AgCl) führt zu Kurve b), die dem Dikation **1a**²⁺ zugeordnet wird. Die Neutralverbindung absorbiert bei $\lambda_{\max} = 290$ nm.

Hinweise auf den Mechanismus ergeben elektrochemische Untersuchungen: Wird das Cyclovoltammogramm von **1a** in einem Lösungsmittelgemisch Methanol/Acetonitril aufgenommen, bleiben die Peaks für $\text{1a}^{\circ\oplus} + \text{e}^\ominus \rightarrow \text{1a}$ unverändert, der Bildung von $\text{1a}^{2\oplus}$ aus dem Radikalkation schliesst sich jedoch eine schnelle Folgereaktion an. Die Ringverengung des Dibenzoheptafulvens **1a** zu den Anthracenderivaten könnte daher über die Dikationstufe ablaufen^[12].

Zusammenfassung: Die Verbindungen **1** reagieren empfindlich auf die Änderung des Oxidationszustands durch Elektronenübertragung. Dies führt soweit, dass, abhängig von den Substituenten am exocyclischen C-12, die durch Cyclovoltammetrie normalerweise zu beobachtenden Einelektronübertragungsschritte formal in einen «Zweielektronen»-Übertragungsprozess übergehen. Damit werden Möglichkeiten einer substituentenspezifischen und wahlweisen Führung des Reaktionsablaufs ent-

weder über diamagnetische oder paramagnetische Zwischenstufen angezeigt^[13]. Durch «lineshape»-Betrachtungen der Cyclovoltammogramme lassen sich zudem Informationen über stereochemische Strukturänderungen erhalten^[14]. In der vorliegenden Mitteilung werden einige qualitative Aussagen gemacht, über ausführlichere Auswertungen wird noch berichtet^[15].

Eingegangen am 11. Januar 1988 [FC 127]

- [1] J. Daub, E. Pirzer, C. Trieschmann, A. Merz, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1586.
- [2] Siehe z. B.: W. Keim, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 825; J. H. Law, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 199; H. G. Floss, *ACS Symp.* 185 (1982) 229.
- [3] Ausschnittsweise vorgetragen bei: Euchem Conference on Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry, Visby (1987).
- [4] H. Bock, B. Roth, J. Daub, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 771.
- [5] R. Gompper, W. Reiser, *Tetrahedron Lett.* 17 (1976) 1263.
- [6] Potentialangaben bezogen jeweils auf Ferrocen (FOC) als Standard.
- [7] Vgl. auch: D. H. Evans, N. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 315; E. Ahlberg, O. Hammerich, V. D. Parker, *ibid.* 103 (1981) 844.
- [8] J. Daub, *Chimia* 41 (1987) 52.
- [9] A. J. Bard, L. R. Faulkner: *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley, New York (1980); E. J. Calvo, in C. H. Bamford, R. G. Compton (Ed.): *Chemical Kinetics*, Vol. 26, Elsevier, Amsterdam (1986), p. 1.
- [10] Beschreibung des apparativen Teils: J. Bindl, P. Seitz, U. Seitz, E. Salbeck, J. Salbeck, J. Daub, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1747; J. Daub, J. Salbeck, I. Aurbach, *Angew. Chem.* 100 (1988) 278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 291.
- [11] a) B. Föhlisch, *Liebigs Ann. Chem.* 721 (1969) 48; b) G. A. Olah, C. U. Pittman Jr., M. C. R. Symons, in G. A. Olah, P. von R. Schleyer (Ed.): *Carbenium Ions*, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York (1968).
- [12] Vergleichbare Ringverengungen: Siehe 1.c. in Ref.^[1]; T. Ohta, N. Miyata, M. Hirobe, *Chem. Pharm. Bull.* 34 (1986) 2494; S. Tivakornpannarai, E. E. Waali, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6058.
- [13] Vgl. auch: I. Aurbach, P. P. Ponti, E. Salbeck, H. Schmuck, J. Daub, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [14] Vgl.: B. M. Hoffman, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6237; K. Hinkelmann, J. Heinze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 243.
- [15] Dissertation R. Hahn, Universität Regensburg, in Arbeit; Dissertation J. Salbeck, Universität Regensburg, in Arbeit.