

bei 0.1 Torr und Raumtemperatur getrocknet werden. Ausbeuten um 50 %. Relative Molekulmasse (osmometrisch in  $\text{CHCl}_3$ ): (2a) 273, (2b) 342. Beide Verbindungen haben keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern erweichen bei ca. 120 bzw. 115°C, um dann endgültig bei 180–185°C (2a) bzw. 150–155°C (2b) zu schmelzen.

Eingegangen am 7. März,  
ergänzt am 21. März 1977 [Z 703]

CAS-Registry-Nummern:

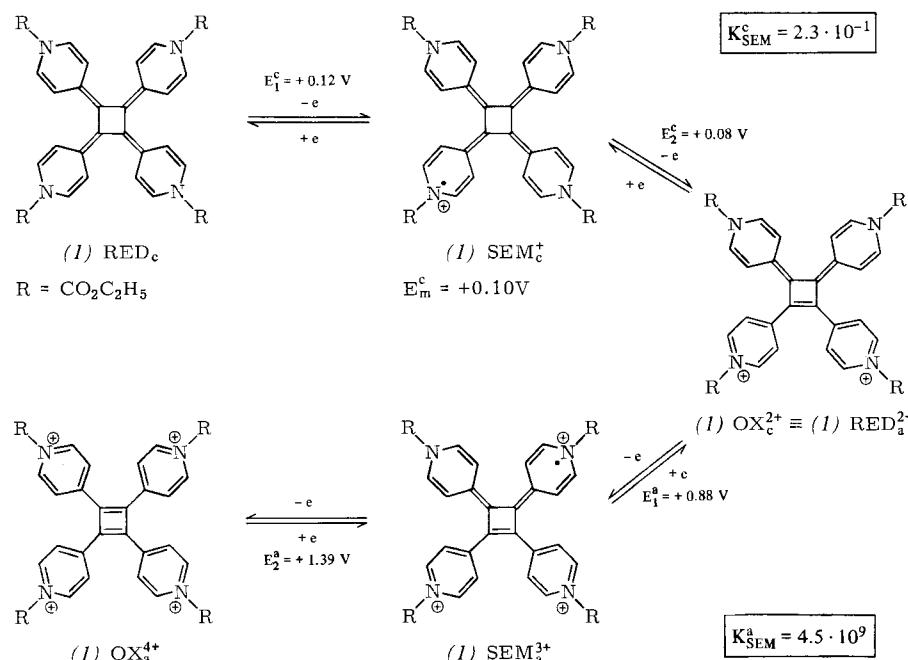
(2a): 58962-63-3 / (2b): 62302-21-0 / Heptamethyldisilazan: 920-68-3 /  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$ : 676-83-5 /  $\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2$ : 1498-40-4.

- [1] Sämtliche NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel rel. 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (extern) bzw. TMS (intern):  $\delta^{31}\text{P}$  nach höherem,  $\delta^1\text{H}$  nach tieferem Feld als positiv angegeben.
- [2] W. A. Frank in G. M. Kosolapoff, L. Maier: Organic Phosphorus Compounds, Vol. 4. Wiley, New York 1972, S. 315.
- [3] O. J. Scherer, G. Schnabl, Chem. Ber. 109, 2996 (1976); Angew. Chem. 88, 845 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 772 (1976).
- [4] Messung: H. Huber, Institut für Organische Chemie der Universität München.
- [5] A. L. Macdonald, J. Trotter, Can. J. Chem. 51, 2504 (1973).
- [6] W. Schwarz, H. Hess, W. Zeiss, unveröffentlicht  $[(\text{CH}_3\text{OPNC}_6\text{H}_5)_2]$ ; E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, Angew. Chem. 88, 305 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 309 (1976); K. W. Muir, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 259.
- [7] G. J. Bullen, P. A. Tucker, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 1651.
- [8] U. Wannagat, H. Autzen, Z. Anorg. Allg. Chem. 420, 119 (1976).

## Reversibler Übergang zwischen einem [4]Radialen und einem Cyclobutadien durch Elektronenübertragung<sup>[\*\*]</sup>

Von Michael Horner und Siegfried Hünig<sup>[\*]</sup>

Es gibt nur wenige  $\pi$ -Systeme, die in fünf Oxidationsstufen existieren können, welche durch vier reversible Einelektronenübertragungen verbunden sind<sup>[1]</sup>. Wir beschreiben hier ein weiteres solches System, in dem erstmals ein [4]Radialen und



[\*] Dr. M. Horner, Prof. Dr. S. Hünig [+]  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[+] Korrespondenzautor.

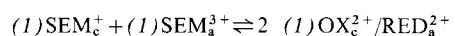
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen (DECHEMA) unterstützt.

ein Cyclobutadien auftreten<sup>[2]</sup>. Die reversible Elektronenübertragung wird durch vier N-substituierte Pyridylreste ermöglicht. Als Edukt dient das tiefrote schwerlösliche Radialen (1) RED<sub>c</sub><sup>[3]</sup>, das ein typisches Radialenspektrum zeigt<sup>[4]</sup>.

Voltammetrische Oxidation in Methylenechlorid/Nitromethan<sup>[5]</sup> mit DC-, AC- und cyclischer Voltammetrie liefert ähnliche Potentiale, von denen vor allem die CV-Daten die Reversibilitätskriterien<sup>[6]</sup> erfüllen. Bei  $+0.10\text{ V}$  ( $E_m^c$ ) werden zwei Elektronen übertragen, wie die im Vergleich zu  $E_1^a$  und  $E_2^a$  doppelt so große Stromfunktion  $i_p^a/v^{1/2}$ <sup>[7]</sup> anzeigt. Aus der Differenz der Peakpotentiale  $i_p^a - i_p^c = 30$  bis  $40$  mV ergibt sich, daß ein zweistufiges Redoxsystem

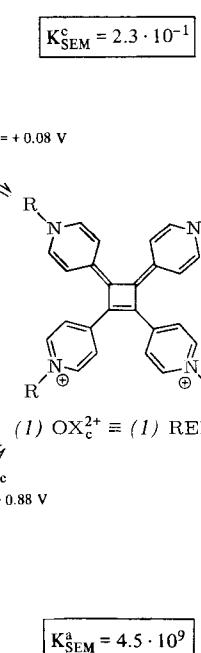


vorliegt mit  $K_{\text{SEM}}^c = 2.3 \cdot 10^{-1}$ . Es befinden sich also 19 % des Radikalkations (1) SEM<sub>c</sub><sup>+</sup> im Gleichgewicht. Dieser geringe Anteil von (1) SEM<sub>c</sub><sup>+</sup> wird offenbar durch die große thermodynamische Stabilität von (1) OX<sub>c</sub><sup>2+</sup> bestimmt, das als (1) RED<sub>a</sub><sup>2+</sup> für die folgenden Oxidationsstufen fungiert. Trotz der großen Solvolyseempfindlichkeit der am Pyridinium-Stickstoff gebundenen Gruppen  $\text{R} = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  lassen sich aus (1) RED<sub>c</sub> in Chloroform/Acetonitril mit überschüssigem Silbertetrafluoroborat als Oxidationsmittel tiefblaue Lösungen von (1) OX<sub>c</sub><sup>2+</sup>  $\equiv$  (1) RED<sub>a</sub><sup>2+</sup> gewinnen, die ein für Cyanine typisches Spektrum mit  $\lambda_{\text{max}} = 676\text{ nm}$  ( $\log \epsilon > 5.03$ ) zeigen und sich allmählich zersetzen. Der Chromophor besteht aus zwei überkreuzten Pyridintrimethincyaninen. Im Gleichgewicht



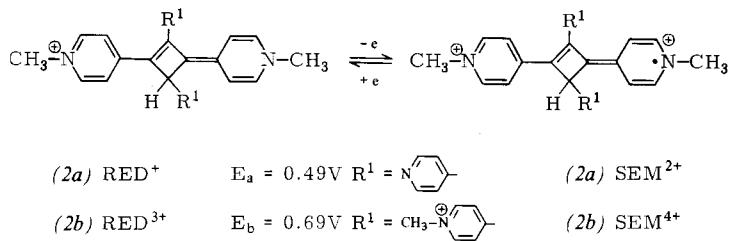
liegt letzteres wegen  $E_1^a - E_2^a = 0.80\text{ V}$  zu  $> 99.9\%$  vor.

Die folgenden Oxidationsschritte sind scharf voneinander getrennt. Mit  $E_1^a = +0.88\text{ V}$  wird das Radikalatrikation (1) SEM<sub>a</sub><sup>3+</sup> erreicht. Für (1) SEM<sub>c</sub>, (1) OX<sub>c</sub><sup>2+</sup> / RED<sub>a</sub><sup>2+</sup> und



(1) SEM<sub>a</sub><sup>3+</sup> lassen die gewählten Grenzformeln erkennen, daß die vier Pyridinreste gleichwertig sind. Eine Bindungsfixierung im Sinne von Polyolefinen und Heteropolyolefinen, die nach Dewar<sup>[8]</sup> praktisch keine Delokalisationsenergie enthalten, liegt nur beim Radialen (1) RED<sub>c</sub> und beim Cyclobutadien (1) OX<sub>a</sub><sup>4+</sup> vor. Für Radialene ist fehlende Delokalisation nach-

gewiesen<sup>[9]</sup>, für Cyclobutadien wird infolge ihrer Antiaromaticität<sup>[10]</sup> eine negative Delokalisationsenergie erwartet. Diese muß beim Übergang von (1)SEM<sup>3+</sup> zu (1)OX<sup>4+</sup> (Lebensdauer >20 s) aufgebracht werden. Daraus ergibt sich K<sub>SEM</sub> zu  $4.5 \cdot 10^9$  [ $>99.9\%$ ] (1)SEM<sup>3+</sup>. Unter Vernachlässigung elektrostatischer Effekte errechnet sich aus der Potentialdifferenz  $E_2^a - E_3^a = 0.51$  V ein Energiebetrag von 11.8 kcal/mol als Höchstwert für die Bildung des Bindungszustandes im Cyclobutadien (1)OX<sup>4+</sup>. Aus z. T. irreversiblen Potentialen unsymmetrisch substituierter Cyclobutadienvorstufen leitet Breslow<sup>[11]</sup> 12 bis 16 kcal/mol ab.



Daß elektrostatische Effekte nur eine untergeordnete Rolle spielen, zeigt der Vergleich der Potentiale  $E_2^a$  und  $E_3^a$  von (1) mit den Potentialen  $E_a$  und  $E_b$  der ladungsgleichen Cyanine (2a) und (2b): Die Oxidation des Monokations (1)SEM<sup>3+</sup> erfolgt bei einem um 0.41 V negativeren Potential als die von (2a)RED<sup>+</sup>, also „leichter“. Hingegen wird das Trikation (1)SEM<sup>3+</sup> bei einem um 0.70 V positiveren Potential oxidiert als (2b)RED<sup>3+</sup>, also wesentlich „schwerer“.

Vorstufe für das System (1) ist *r*-1, *c*-2, *t*-3, *t*-4-Tetra-4-pyridylcyclobutan (3)<sup>[12]</sup>, das zu 70% durch Photodimerisation von 4,4'-Dipyridylethen<sup>[13]</sup> entsteht, und zwar entgegen der Literatur<sup>[14]</sup> in wäßrigem Methanol. Durch Quaternierung von (3) mit Chlorameisensäureethylester und gleichzeitige Deprotonierung fällt (1)RED<sub>c</sub> mit 55 % Ausbeute an<sup>[3]</sup>.

Eingegangen am 28. März 1977 [Z 707]

CAS-Registry-Nummern:

(1)RED<sub>c</sub>: 62415-93-4 / (1)SEM<sup>3+</sup>: 62415-86-5 /  
(1)RED<sup>2+</sup> ≡ (1)OX<sup>2+</sup>: 62415-94-5 / (1)SEM<sup>4+</sup>: 62415-87-6 /  
(1)OX<sup>4+</sup>: 62415-95-6 / (2a)RED<sup>+</sup>: 62415-96-7 /  
(2a)SEM<sup>2+</sup>: 62415-88-7 / (2b)RED<sup>3+</sup>: 62415-97-8 /  
(2b)SEM<sup>4+</sup>: 62415-89-8 / Tetra-4-pyridylcyclobutan: 62415-98-9 /  
4,4'-Dipyridylethen: 1135-32-6 / Chlorameisensäureethylester: 531-41-3.

- [1] S. Hünig, M. Horner, P. Schilling, Angew. Chem. 87, 548 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 556 (1975).
- [2] Aus der Dissertation von M. Horner, Universität Würzburg, 1977.
- [3] Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektren der isolierten Substanzen stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.
- [4] UV (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\text{max}}$  (log<sub>e</sub>): 557 (4.35), 515 (4.27), 478 (4.57), 413 (sh), 385 (4.74), 374 (4.75), 320 (4.39), 309 (sh). Andere [4]Radialene: G. W. Griffin, L. I. Peterson, J. Am. Chem. Soc. 85, 2268 (1963); B. Heinrich, A. Roedig, Angew. Chem. 80, 367 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 375 (1968); S. K. Koster, R. West, Chem. Commun. 1971, 1380; J. Org. Chem. 40, 2300 (1975).
- [5] Ag/AgCl ges. KCl in Acetonitril als Vergleichselektrode, N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> als Leitsalz, CV: 20 mV/s.
- [6] E. R. Brown, R. F. Large: Cyclic Voltammetry, AC-Polarography and Related Techniques, in A. Weissberger: Physical Methods of Chemistry, Interscience, New York 1971, Vol. I, Part IIa, S. 423.
- [7] D. S. Polcyn, I. Shain, Anal. Chem. 38, 370 (1966).
- [8] M. J. S. Dewar, C. Dellano, J. Am. Chem. Soc. 91, 789 (1969); M. J. S. Dewar, A. J. Harget, N. Trinajstic, ibid. 91, 6321 (1969).
- [9] S. K. Koster, R. West, J. Org. Chem. 40, 2300 (1975).
- [10] R. Breslow, Pure Appl. Chem. 28, 111 (1971).
- [11] R. Breslow, D. R. Murayama, S. I. Murahashi, R. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 95, 6688 (1973).
- [12] G. Kassebeer, Dissertation, Universität Braunschweig 1966.
- [13] Verbesserte Darstellung nach H. Berneth, Universität Würzburg, unveröffentlicht.
- [14] S. E. Burkle, PhD Thesis, University of New Hampshire 1973; Chem. Abstr. 80, 81877t (1974).

## Imidazolidin-2-one durch anodische Oxidation konjugierter Diene in Gegenwart von Dimethylharnstoff<sup>[1] [\*\*]</sup>

Von Herbert Baltes, Ludwig Stork und Hans J. Schäfer<sup>[\*]</sup>

Konjugierte Diene (1) lassen sich in Methanol anodisch dimerisieren und dimethoxylieren<sup>[2]</sup>. Durch Elektrolyse in Acetonitril/Wasser entstehen 1-Acetylpyrrolidine und Oxazoline<sup>[3]</sup>. Mit Harnstoffderivaten sollten Diene in wenig nucleophilen Elektrolyten oxidativ zu Heterocyclen mit zwei Heteroatomen reagieren.

Wir fanden jetzt, daß die präparative Elektrolyse von (1) an einer Graphitanode in Gegenwart von 1,3-Dimethylharnstoff (3) in Acetonitril/Natriumperchlorat als Elektrolyt die 4,5-disubstituierten 1,3-Dimethylimidazolidin-2-one (4) und (5) liefern (siehe Tabelle 1). Sie bilden sich vermutlich über das intermediaire Radikalkation (2).

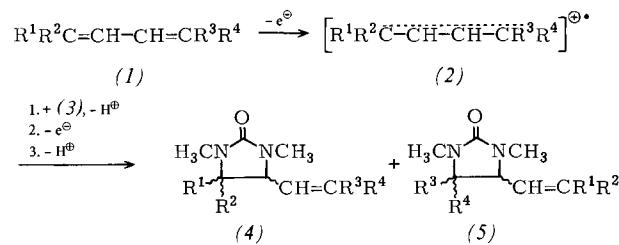


Tabelle 1. Ausbeuten und Oxidationspotentiale bei der anodischen Darstellung der Imidazolidin-2-one (4) und (5).

	(1)				Anodenpotential $E_p$ [a] [V]	(4) + (5) Ausbeute [%] [b]
	$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$		
(a)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0.8–0.9	44 (50)
(b)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	1.0	39 (40 [c, d])
(c)	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	1.1–1.2	38 (40 [d])
(d)	H	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	H	H	1.2–1.4	(15)
(e)	H	H	H	H	1.5	— [e]

[a] Gegen Ag/0.1 M AgNO<sub>3</sub> in Acetonitril.

[b] Isolierte Ausbeuten bezogen auf Stromverbrauch; eingeklammerte Werte sind gaschromatographische Ausbeuten (3 % OV 225 auf Chromosorb W).

[c] 15 % (4b) und 25 % (5b), gaschromatographisch getrennt (15 % SE 30 auf Chromosorb W).

[d] *cis/trans*-Gemisch (1:1).

[e] (3) ( $E_p$  = 1.68 V [a]) ist leichter oxidabel als (1e) ( $E_p$  = 2.0 V).

## Arbeitsvorschrift

(1) (0.1 mol) wird in einem Elektrolyt aus 100 ml Acetonitril, 6.1 g Natriumperchlorat und 0.1 mol (3) an einer Graphitanode (P 127, Fa. Sigri, Meitingen) bei 0°C, einer Stromdichte von 30 mA/cm<sup>2</sup> und bei kontrolliertem Potential (Tabelle 1) bis zum Verbrauch von 0.1 F elektrolysiert. Acetonitril sowie nicht umgesetztes (1) und (3) werden abdestilliert. Nach der Hydrolyse mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung wird mit Ether extrahiert und über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert.

Eingegangen am 30. März 1977 [Z 708]

[\*] Dipl.-Chem. H. Baltes, L. Stork, Prof. Dr. H. J. Schäfer  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
Orléansring 23, D-4400 Münster

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Anodische Oxidation organischer Verbindungen, 20. Mitteilung. – 19. Mitteilung: J. Knolle, H. Schäfer, Electrochim. Acta, im Druck.

[2] H. Schäfer, E. Steckhan, Chem. Ing. Tech. 44, 186 (1972); Angew. Chem. 81, 532 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 518 (1969); T. Shono, A. Ikeda, Chem. Lett. 1976, 311.

[3] H. Baltes, Dissertation, Universität Münster 1978.