

Tabelle 1. Trifluormethylverbindungen aus Mono- und Diaminen (vgl. Arbeitsvorschriften).

Edukt	Produkte, isol. Ausb. [%] (Umsatz [%])	Bestrahlungs- dauer [h]	Ver- fahren
(1) [a]	(2) [b]	(3) [b]	
(a)	80	42 (54)	24
(b)	75	69 (95)	48
(c)	70	43 (50) [c]	96
(d)	68	34 (75) [d]	70
(e)	75	7 (100) [e]	72
(f)	74	40 (85) [f]	96
(g)	61	30 (75)	96
(h)	80	65 (85)	96
(i)	50	40 (100)	48
(4) [a]	(5) [b]	(6) [b] (7) [b]	
(a)	65	35 (60) 30 (60)	96
(b)	82	40 (65) 32 (65)	96

[a] Die käuflichen Amine (1a)–(1f) wurden ohne weitere Reinigung verwendet; (1g): C. A. Grob, M. Ohta, E. Renk, A. Weiss, Helv. Chim. Acta 41, 1191 (1958); (1h), (1i) und (4b): O. Schallner, Dissertation, Universität Göttingen 1974; (4a): H. Stetter, C. Wolff, Chem. Ber. 93, 1366 (1960). [b] Die Struktur neuer Verbindungen wurde anhand der IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren und durch Elementaranalyse sichergestellt. [c] Nebenprodukt: Cyclohexen (18%). [d] Nebenprodukt: Cyclohepten (17%). [e] Hauptprodukt: 4,4-Dimethyl-2-methylpent-1-en (47%). [f] Über die Darstellung von (3f) aus Adamantancarbonsäure und SF₄ wurde früher berichtet [5], andere Autoren [8] erhielten jedoch unter nahezu identischen Bedingungen kein (3f).

Arbeitsvorschriften

I. *Trifluormethylazoverbindungen:* In eine Lösung von 10 mmol Amin in 50 ml Methanol (250 ml-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Gasauslaß und Tieftemperaturthermometer) wird bei –70 °C unter Röhren Trifluornitrosomethan eingeleitet, bis seine Blaufärbung bestehen bleibt (Bedarf ca. 11 mmol). Man läßt die Lösung innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmen, gibt 100 ml Wasser hinzu und extrahiert das Gemisch mit 3 × 30 ml Pentan. Die vereinigten Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer (bei Verbindungen mit mehr als 10 C-Atomen) oder über eine 30 cm lange Füllkörperkolonne eingeengt. Der Rückstand wird durch Gaschromatographie (1 m-Säule, 10 % SE 30 auf Chromosorb W-AW DMCS/60–80 mesh, Gasstrom 100 ml/min) gereinigt.

II. *Trifluormethylverbindungen, Verfahren A:* Eine Lösung von 5 mmol der Trifluormethylazoverbindung (2) in 40 ml Hexadecan wird in einem zylindrischen Photolysegefäß mit einer 450 W Quecksilbermitteldrucklampe (Hanovia Typ 679 A-36) durch einen Pyrex-Tauchschatz bei Raumtemperatur 24–96 h (vgl. Tabelle 1) bestrahlt. Die leichtflüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches werden bei 0.1 Torr und 80 °C Ölbadtemperatur (250 ml-Kolben) in eine mit fl. N₂ gekühlte Vorlage umkondensiert. Das aus Produkt (3) und Edukt (2) bestehende Kondensat wird durch Gaschromatographie (5 m-Säule, 10 % SE 30 auf Chromosorb W-AW DMCS/60–80 mesh, Gasstrom 100 ml/min) in die Komponenten zerlegt.
– *Verfahren B:* Eine Lösung von 5 mmol (2) bzw. (5) in *tert*-Butylalkohol wird wie unter II. A beschrieben bei 25 °C bestrahlt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser arbeitet man die Mischung wie oben unter I. mit Pentan auf. Der nach Abdampfen des Pentans aus Produkt (3) bzw. (6) und (7), Edukt (2) bzw. (5) und Lösungsmittel bestehende Rückstand wird durch präp. GC (Bedingungen wie unter A) in die Komponenten zerlegt.

Eingegangen am 31. August 1977 [Z 828]

CAS-Registry-Nummern:

- (1a): 111-26-2 / (1b): 111-86-4 / (1c): 108-91-8 / (1d): 5452-35-7 /
- (1e): 107-45-9 / (1f): 768-94-5 / (1g): 1193-42-6 / (1h): 64252-94-4 /
- (1i): 64252-95-5 / (2a): 64252-96-6 / (2b): 64252-97-7 / (2c): 705-93-1 /
- (2d): 64252-98-8 / (2e): 64252-99-9 / (2f): 64253-00-5 / (2g): 64253-01-6 /
- (2h): 64253-02-7 / (2i): 64253-03-8 / (3a): 693-09-4 / (3b): 55757-34-1 /
- (3c): 401-75-2 / (3d): 64253-04-9 / (3e): 64253-05-0 / (3f): 40556-44-3 /
- (3g): 64253-06-1 / (3h): 64253-07-2 / (3i): 64253-08-3 / (4a): 10303-95-4 /
- (4b): 64252-90-0 / (5a): 64252-85-3 / (5b): 64252-87-5 / (6a): 64252-88-6 /
- (6b): 64252-92-2 / (7a): 40556-46-5 / (7b): 64252-93-3 /

Trifluornitrosomethan: 334-99-6 / Cyclohexen: 110-83-8 /

Cyclohepten: 628-92-2 / 4,4-Dimethyl-2-methylpent-1-en: 107-39-1.

- [1] I. L. Knunyants, V. R. Polishchuk, Russ. Chem. Rev. 44, 339 (1975).
- [2] W. A. Gregory, J. G. Whitney, US-Pat. 3414615 (1968).
- [3] Y. Kobayashi, I. Kumadaki, S. Sato, N. Hara, E. Chikami, Chem. Pharm. Bull. 18, 2334 (1971); J. H. Simons, C. J. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 60, 492 (1938); W. R. Hasek, W. C. Smith, V. A. Engelhardt, ibid. 82, 543 (1960).
- [4] E. B. Davidson, J. Org. Chem. 27, 2267 (1962).
- [5] A. M. Aleksandrov, G. I. Danilenko, L. M. Yagupol'skii, Zh. Org. Khim. 9, 951 (1973).
- [6] A. S. Filatov, M. A. Englin, Zh. Obshch. Khim. 38, 24 (1968); K. Chakravorty, J. M. Pearson, M. Szwarc, J. Phys. Chem. 73, 746 (1969). – CF₃NO ist im Handel erhältlich.
- [7] Die Trifluormethylazogruppe ist beispielsweise gegen SbF₅ in SO₂ClF stabil: P. Gólik, A. de Meijere, unveröffentlichte Befunde.
- [8] A. P. Chardin, A. D. Popov, P. A. Protopopov, Zh. Vses. Khim. Ova. 21, 593 (1976).

Oxidation und Reduktion methylthio-substituierter π-Systeme und die Elektronenverteilung in ihren Radikalionen^[1, 2]

Von Hans Bock und Georg Brähler^[*]

Nur wenige Moleküle M sind bisher sowohl zu ihrem Radikal anion M^{•-} reduziert als auch zu ihrem Radikalkation M^{•+} oxidiert worden^[3–5], obwohl ein Vergleich der experimentellen Spindichten ρ[⊖] und ρ[⊕] untereinander sowie mit berechneten Ladungsverteilungen für M, M^{•-} und M^{•+} von aktuellem^[3] Interesse ist. Insbesondere zwei Verbindungstypen haben sich als geeignet erwiesen: große π-Systeme, welche Ladungen \oplus und \ominus hinreichend delokalisiert können, sowie Moleküle mit Donor- und Acceptorbereichen^[5], in denen Elektronenlöcher \oplus überwiegend im Donor-Molekülteil und Überschußladungen \ominus weitgehend im Acceptor-Molekülteil lokalisiert werden. Hier sei am Beispiel methylthio-substituierter π-Systeme ein weiterer radikal anion- wie radikalkation-fähiger Verbindungstyp diskutiert; dadurch gekennzeichnet, daß geeignete Substituenten das Radikal anion M^{•-} kaum beeinflussen, jedoch das Radikalkation M^{•+} beträchtlich stabilisieren.

H₃CS-substituierte Benzol-, Naphthalin- oder Anthracen-Derivate^[6] sind vorteilhaft^[2] durch Reduktion der entsprechenden Sulfonsäurechloride mit rotem Phosphor/Iod in Eisessig und anschließende Methylierung zugänglich. Bei Disubstitution unterschreitet die erste Ionisierungsenergie 8 eV^[2, 7], und daher^[5a] ergibt Oxidation mit AlCl₃ in Nitromethan die bei Raumtemperatur meist stabilen Radikalkationen. Die Reduktion zu den Radikal anionen gelingt elektrochemisch an einer Pt-Kathode in auf 200 K gekühltem H₃CCN/DMF mit Bu₄N[⊕]ClO₄[⊖] als Leitsalz. Die Meßdaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; zwei ESR-Spektren zeigen Abbildung 1.

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. G. Brähler
Chemische Institute der Universität, Anorganische Chemie II
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70

Tabelle 1. PE-spektroskopisch bestimmte erste Ionisierungsenergien IE_1 von 1,4- und 2,6-Di(methylthio)naphthalin und von 9,10-Di(methylthio)anthracen sowie ESR-Kopplungskonstanten $a_{H,\mu}^{\oplus}$ und g-Faktoren für ihre Radikalkationen und Radikalionen.

Verbindung	IE_1 [eV]	μ	$a_{H,\mu}^{\oplus}$ [a] [mT]	$a_{H,\mu}^{\ominus}$ [a] [mT]	g^{\oplus}	g^{\ominus}
	7.58	2	0.215	0.211		
		5	0.090	0.319		
		6	0.040	0.150		
		CH ₃	0.365	0.021		
	7.59	1	0.371	0.46 [b]		
		3	<0.04	0.071		
		4	0.059	0.46 [b]	2.0068	2.0027
		CH ₃	0.220	<0.02		
	7.44	1	0.131	0.097		
		2	0.075	0.030	2.0058	2.0045
		CH ₃	0.220	<0.01		

[a] Die Kopplungskonstanten und ihre Zuordnung sind durch Deuterierungen, ESR-Spektrensimulation und INDO-Open-Shell-Rechnungen [1] gestützt.

[b] Wegen Entartung nicht genauer bestimmbar.

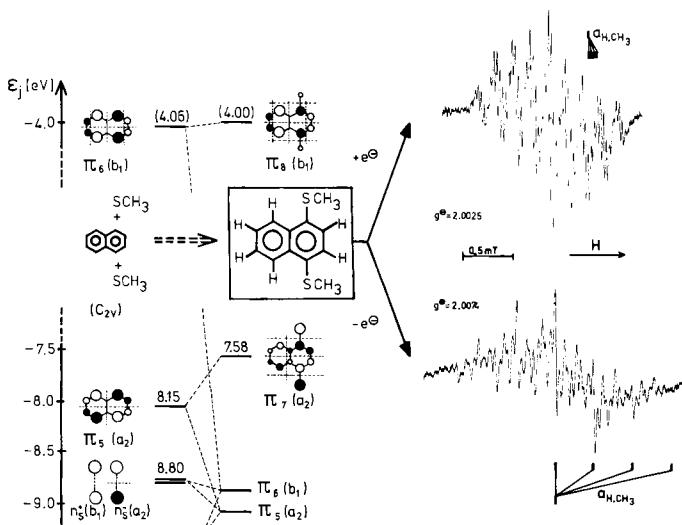


Abb. 1. Effekte von H₃CS-Substituenten auf cyclische π -Systeme lassen sich durch HMO-Rechnungen mit photoelektronenspektroskopisch ermittelten Parametern [8] zufriedenstellend voraussagen: 1,4-Substitution von Naphthalin hebt durch antibindende Zuminzung von n₅(a₂)-Anteilen das oberste besetzte Orbital $\pi_7(b_1)$ an, während das unterste unbesetzte $\pi_8(b_1)$ kaum verändert wird. Hiermit übereinstimmend sinkt die 1. Ionisierungsenergie von 8.15 auf 7.58 eV; das Radikalkation ist im Gegensatz zu dem des unsubstituierten Naphthalins bei Raumtemperatur beständig, und trotzdem läßt sich noch ein Radikal anion erzeugen. Die ESR-Spektren bestätigen durch verschiedene große Methylprotonen-Kopplungen $a_{H,CH_3}^{\oplus} > a_{H,CH_3}^{\ominus}$ oder Faktoren $g^{\oplus} > g^{\ominus}$ [4] weiterhin, daß die Schwefelatome nur im Radikalkation einen bemerkenswerten Anteil der Spinpopulation übernehmen – wie bereits die Orbitaldiagramme erwarten lassen.

Die Meßdaten für die isomolekularen Radikalkationen der Methylthioarene (Tabelle 1) illustrieren die MO-Voraussage, daß bei Störung von π -Systemen energetisch benachbarte Orbitale gleicher Symmetrie stark mischen, während entfernte kaum noch wechselwirken^[9] (Abb. 1): Die 1. Ionisierungsenergien sinken, und die großen S-Methyl-Kopplungen und g-Faktoren^[4] machen den stabilisierenden Einfluß von RS-Substituenten in Radikalkationen deutlich. Auch der Vergleich mit den Radikalkationen der Stammverbindung Naphthalin^[4]

	$a_{H,\mu}^{\oplus}$ [mT]	$a_{H,\mu}^{\ominus}$ [mT]
H-----	0.554	0.495
H-----	0.206	0.183

zeigt, daß die Alternanz $a_{H,\mu}^{\oplus} \approx a_{H,\mu}^{\ominus}$ ^[4, 9] vor allem durch Abweichungen der RS-substituierten Radikalkationen aufgehoben

wird (Tabelle 1): beim 1,4-Derivat beobachtet man z. B. ungleiche Konstanten $a_{H,2}^{\oplus} \neq a_{H,6}^{\oplus}$ oder eine viel zu geringe Kopplung $a_{H,5}^{\oplus}$, während für das Radikal anion noch vergleichbare Konstanten $a_{H,2}^{\oplus} \approx a_{H,6}^{\oplus}$ sowie eine relativ große Kopplung $a_{H,5}^{\oplus}$ gefunden werden.

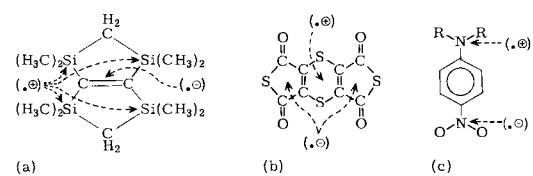
Das Prinzip, die Radikalkationen von anion-bildenden π -Systemen durch Donor-Substituenten an geeigneten Zentren zu stabilisieren, ist auf viele Verbindungen anwendbar, so trotz verdrehter S-Methylgruppen auch auf das 9,10-Anthracen-Derivat (Tabelle 1)^[2].

Eingegangen am 19. Juli 1977 [Z 825]

CAS-Registry-Nummern:

Tabelle 1 (Verbindung, g^{\oplus} , g^{\ominus} als A, B, C usw. von oben): A: 10075-73-7 / B: 64161-69-9 / C: 34468-37-6 / D: 10075-77-1 / E: 64114-10-9 / F: 64161-70-2 / G: 10075-83-9 / H: 64161-71-3 / I: 64114-07-4.

- [1] 15. Mitteilung über Radikalionen. – 14. Mitteilung: H. Bock, G. Brähler, A. Tabatabai, A. Semkow, R. Gleiter, Angew. Chem. 89, 745 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 724 (1977).
- [2] Dissertation G. Brähler, Universität Frankfurt 1977.
- [3] Chem. Soc. Spec. Period. Rep., Electron Spin Reson. 1, 98 (1973); 2, 97 (1974); 3, 84 (1976); sowie zit. Lit.
- [4] Vgl. K. Scheffler, H. B. Stegmann: Elektronenspinspektroskopie. Springer, Heidelberg 1970; F. Gerson: Hochauflösende ESR-Spektroskopie. Verlag Chemie, Weinheim 1967; zit. Lit.
- [5] Als Prototypen seien vorgestellt:



- a) H. Bock, G. Brähler, G. Fritz, E. Matern, Angew. Chem. 88, 765 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 669 (1976); b) F. Gerson, Ch. Wydler, F. Kluge, J. Magn. Reson. 26, 271 (1977); c) D. H. Geske, J. L. Ragle, M. A. Bambenek, A. L. Balch, J. Am. Chem. Soc. 86, 987 (1964); B. M. Latte, R. W. Taft, ibid. 89, 5172 (1967).
- [6] A. Zweig, H. Maurer, B. G. Roberts, J. Org. Chem. 32, 1322 (1967); zit. Lit.
- [7] H. Bock, G. Wagner, J. Kroner, Tetrahedron Lett. 1971, 3713; Chem. Ber. 105, 3850 (1972).
- [8] Mit $\alpha_C = 6.15$, $\beta_{CC} = 3.1$, $\alpha_S = 8.9$ und $\beta_{CS} = 1.6$ eV wird für 52 Ionisierungsenergien von RS-substituierten Aromaten eine Regression $-E_I^{\text{HMO}} = 0.294 + 0.980 IE_1^{\text{v}}$ mit der geringen Standardabweichung $SE = 0.13$ eV erhalten [2].
- [9] Vgl. z. B. E. Heilbronner, H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. 1. Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 168ff.