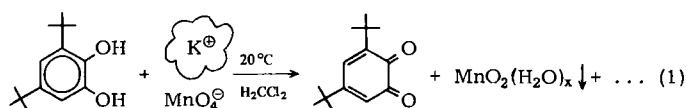


Oxidationsreaktionen mit „nackten“ Permanganat-Ionen unter aprotischen Bedingungen**

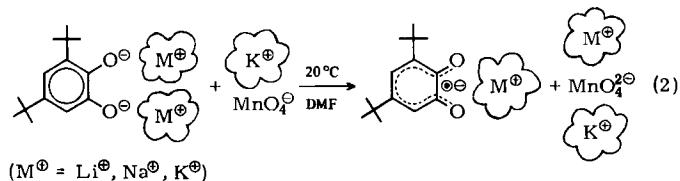
Von Hans Bock* und Dieter Jaculi

Professor Heinz Gerischer zum 65. Geburtstag
gewidmet

Wasserumhüllte Anionen MnO_4^- werden im Chemieunterricht als Prototyp pH-abhängiger Oxidationsreagentien vorgestellt^[1a] und unter anderem zu „manganometrischen“ Analysen verwendet. „Nackte“, d. h. viel schwächer solvatisierte MnO_4^- -Ionen liegen in aprotischen Lösungen wie „Purpurbenzol“ vor; sie lassen sich durch lipophile Komplexierung der Gegenionen mit Kronenethern oder Cryptanden leicht bereiten und zur selektiven Oxidation organischer Verbindungen benutzen^[1b], beispielsweise zur Herstellung von 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon mit nahezu quantitativer Ausbeute [Gl. (1)]^[1c].



Wir haben diese Modellreaktion der auch biochemisch wichtigen Catechole^[2] erneut untersucht^[3]. Durch Umsetzung der entweder mit Butyllithium aus dem Catechol oder mit Natrium- sowie Kalium-Amalgam aus dem Chinon erhaltenen Dialkalimetall-catecholate kann die Bildung von Wasser als Reaktionsprodukt verhindert werden. Unter aprotischen Bedingungen und mit nachgereinigtem Argon als Schutzgas verläuft die Umsetzung (1) stöchiometrisch als Einelektronentransfer-Reaktion zum ESR-spektroskopisch in der Reaktionslösung nachweisbaren Semichinon-Radikal anion [Gl. (2)].



Hierbei fällt kein Braunstein aus, da das Dianion MnO_4^{2-} unter aprotischen Bedingungen nicht disproportioniert^[1a]. Eine Weiterreaktion des Semichinon-Radikal anions mit überschüssigem MnO_4^- wird nicht beobachtet.

Umfangreiche Messungen stützen das unerwartete Ergebnis:

- Cyclovoltammetrisch bestimmte Halbstufenpotentiale der Dialkalimetall-catecholate ohne und mit Zusatz von Cryptanden (Tabelle 1) sowie vor allem die ENDOR-Spektren der das Semichinon-Radikal anion enthaltenden Ionenpaare (Abb. 1) verdeutlichen den Einfluß der Alkalimetall-Kationen^[2]. Beiderlei Meßdaten, die Potentiale $E_{1/2}^{(\text{r})}$ (Tabelle 1) und die Radikal anion-Kopplungskonstanten $a_{\text{H},\text{M}}$ (Abb. 1), lassen sich mit der Kationen-Kenngroße Ladung/Ionenradius linear korrelieren^[3,4]. Nach Cryptand-Komplexbildung oder mit dem großen Kation Tetra-*n*-butylammonium

Tabelle 1. Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ [V] und ΔE -Werte [mV] von Dialkalimetall-3,5-di-*tert*-butylcatecholaten ohne und mit Cryptanden-Zusatz in DMF/ $\text{R}_4\text{N}^\oplus\text{ClO}_4^-$ bei Raumtemperatur bezogen auf SCE (Scangeschwindigkeit 100 mV/s).

$\text{A}^{2\ominus}$ [a]	2 M^\oplus [Cryptand]	$E_{1/2}^{(\text{r})}$	ΔE	$E_{1/2}^{(\text{p})}$	ΔE
Li^\oplus +[2.1.1]		-0.29	100	-0.74	100
		-0.44	80	-1.1	irrev.
Na^\oplus +[2.2.1]		-0.38	90	-0.75	90
		-0.44	90	-1.1	irrev.
K^\oplus +[2.2.2]		-0.43	80	-0.86	90
		-0.45	90	-1.1	irrev.
$n\text{Bu}_4\text{N}^\oplus$ [b]		-0.48	100	-1.29	200

[a] $\text{A}^{2\ominus} = 3,5\text{-}i\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-}1,2\text{-(O}^\ominus\text{)}_2$. [b] Bestimmt durch Reduktion von 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon in DMF/ $n\text{Bu}_4\text{N}^\oplus\text{ClO}_4^-$.

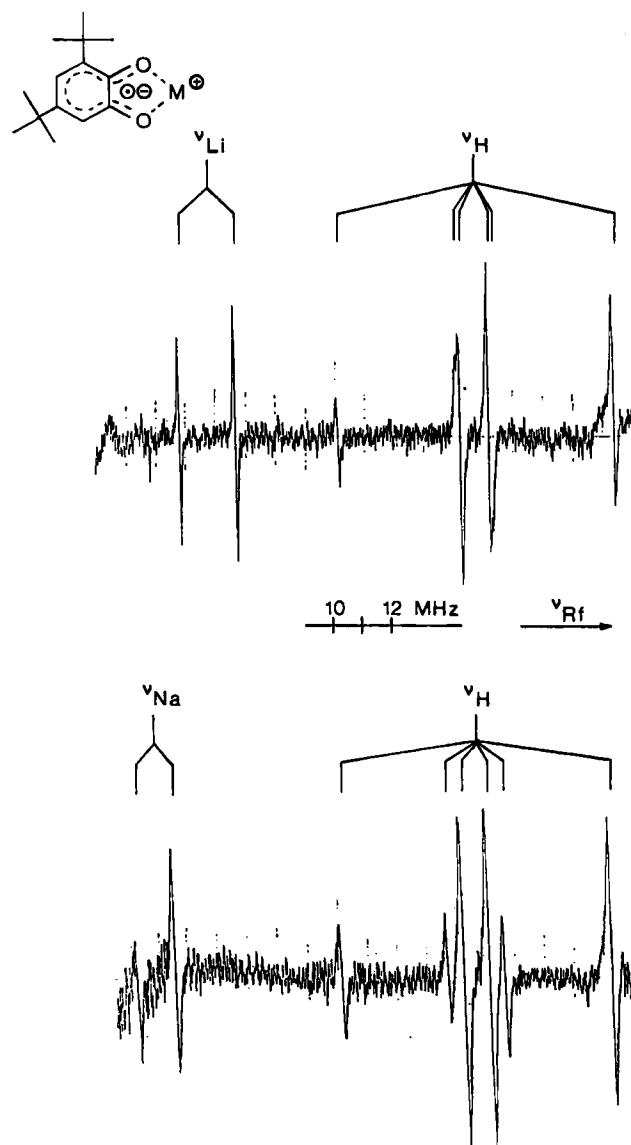


Abb. 1. ENDOR-Spektren der Li- (oben) und Na-Salze (unten) des 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzosemichinon-Radikal anions bei 190 K in Tetrahydrofuran.

nium als Gegenion nähern sich z. B. die Halbstufenpotentiale für Catechol-Dianion und für Semichinon-Radikal anion in Dimethylformamid (DMF) den Werten -1.29 V (irreversibel; vermutlich durch Folgereaktion) bzw. -0.48 V (quasi-reversibel, vgl. Tabelle 1; Sollwert für reversibles Potential $\Delta E = 60$ mV). Die cyclovoltammetrisch oder durch ENDOR-Spektren nachweisbaren Ionenpaar-Wechselwirkungen werden somit durch

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. D. Jaculi

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] 63. Mitteilung über Radikalionen. Diese Arbeit wurde vom Land Hessen, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der A. Messer-Stiftung unterstützt. - 62. Mitteilung: H. Bock, B. Roth, J. Daub, Z. Naturforsch. B, im Druck.

Cryptand-Zusatz – also unter den hier gewählten Bedingungen – für die Redoxreaktionen (2) bis auf einen näherungsweise zu vernachlässigenden Betrag herabgesetzt.

- Für das „nackte“ Anion MnO_4^- mit K^{\oplus} ([18]Krone-6) als Gegenion liefert das Cyclovoltammogramm in DMF ein quasi-reversibles ($\Delta E = 80 \text{ mV}$) Halbstufenpotential bei -0.73 V gegen SCE; dieses ist gegenüber dem in wäßriger Lösung gegen die Kalomel-Elektrode (SCE) gemessenen bei $+0.32 \text{ V}^{[1]}$ um mehr als 1 V negativ verschoben! Im Vergleich mit der MnO_4^- -Reduktion in wäßriger Lösung, bei der sich das vermutlich zunächst (kinetisch kontrolliert) gebildete Monoanion HMnO_4^- durch rasche Folgereaktion der Beobachtung entzieht, ist daher die (thermodynamisch bestimmte) Elektronenaufnahme zum unprotonierten Dianion $\text{MnO}_4^{\ominus\ominus}$ in schwach solvatisierenden organischen Lösungsmitteln beträchtlich erschwert.
 - Unter ähnlichen aprotischen Meßbedingungen (Tabelle 1) wurden Halbstufenpotentiale anderer Redox-Gleichgewichte, z. B. für das Hyperoxid-Ion, für Radikalanionen cyan-substituierter π -Systeme oder für Radikalkationen dimethylamino-substituierter π -Systeme, teils erneut bestimmt^[3] und zu einer elektrochemischen Spannungsreihe in Dimethylformamid zusammengestellt (Abb. 2).

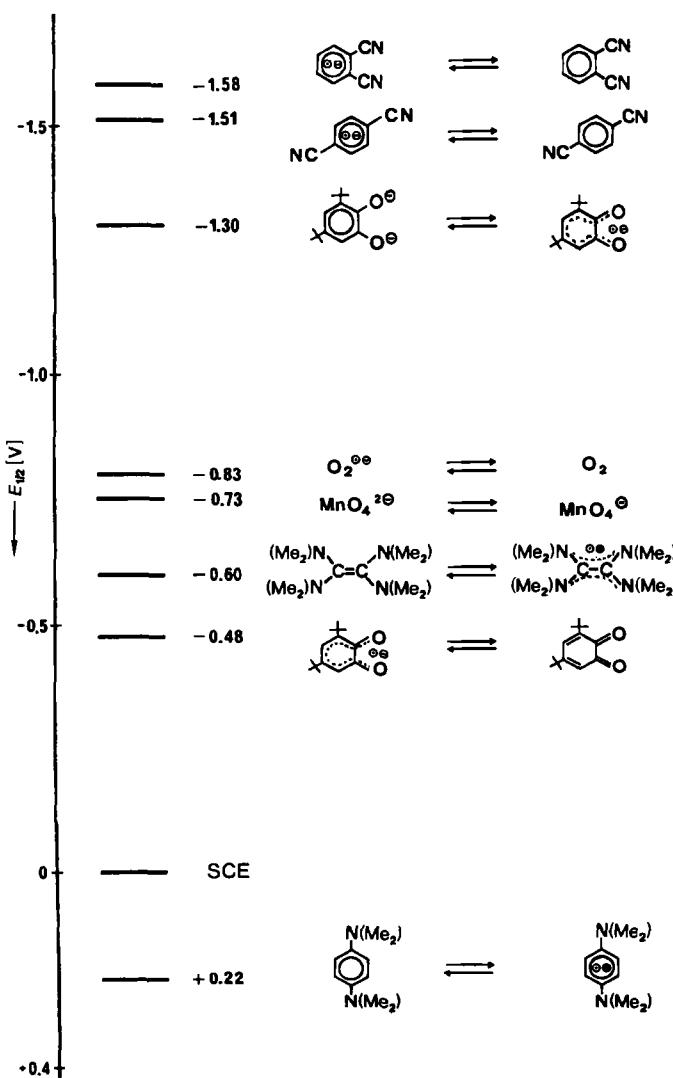
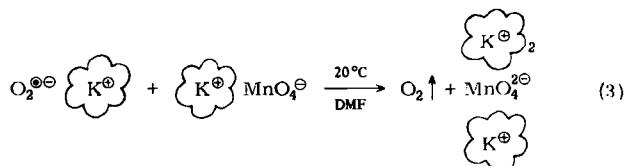


Abb. 2. Elektrochemische Spannungsreihe einiger Redox-Systeme in DMF/ $\text{R}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ (0.1 M) bei 298 K gegen SCE.

Aus Abbildung 2 geht hervor, daß MnO_4^- zwar das Di-anion von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol, nicht aber das daraus entstehende Semichinon-Radikal anion oxidieren kann. Weiterhin zeigt sich, daß auch die elektronenreichen π -Systeme Tetrakis(dimethylamino)ethen ($IE_1^* = 5.95 \text{ eV}^{[5a]}$) oder Tetramethyl-*p*-phenylen diamin ($IE_1^* = 6.75 \text{ eV}^{[5b]}$), die in Substanz isolierbare, stabile Radikalkationen wie Wursters Blau bilden, in aprotischen Lösungen kein Elektron auf MnO_4^- übertragen können; erst Spuren von z. B. Wasser setzen die MnO_4^- -Reduktion in Gang, bei der Braunstein [vgl. (1)] ausfällt^[3]. Hingegen werden dicyan-substituierte Benzol-Radikal anionen - erkenntlich am Verschwinden ihrer ESR-Signale - sofort zur Neutralverbindung entladen. Bei der Redox-Reaktion mit Hyperoxid-Radikal anion



hinterbleiben tiefgrüne Lösungen des Dianions MnO_4^{2-} in DMF^[3].

Aus der elektrochemischen Spannungsreihe (Abb. 2) lassen sich zahlreiche mögliche Elektronenübergänge zwischen thermodynamisch kontrollierten Redox-Systemen ablesen, so die in Dimethylformamid ESR-spektroskopisch verfolgbare Titration von Wursters Blau $[R_2NC_6H_4NR_2^{+}]I^-$ mit dem elektronenreichen $(R_2N)_2C=C(NR_2)_2$ zur Neutralverbindung $R_2NC_6H_4NR_2$ und dem Radikalkation $(R_2N)_2C=C(NR_2)_2^{+}$ ^[3].

Eingegangen am 22. Dezember 1983,
in veränderter Fassung am 3. Februar 1984 [Z 669]

- [1] a) Vgl. z. B. Holleman-Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 90. Aufl., de Gruyter, Berlin 1976, S. 204f., 908f.; b) vgl. z. B. F. Vögtle, E. Weber, U. Elben, *Kontakte (Merck)* 1980 (2), 36 und zit. Lit.; c) G. W. Go-kel, H. D. Durst, *Synthesis* 1976, 168.

[2] Vgl. M. D. Stallings, M. M. Morrison, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2655, 4257 sowie zit. Lit.

[3] D. Jaculi, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1983, und zit. Lit.; vgl. zur Reaktion des Hyperoxid-Radikalations: E. J. Nanni, M. D. Stallings, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4481; oder zur Reaktion von cyan-substituierten Benzolen: P. H. Rieger, I. Bernal, W. H. Reinmuth, G. K. Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 683.

[4] Vgl. H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle, G. Hollmann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 54; zit. Lit.

[5] a) B. Cetinkaya, G. H. King, S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert, J. B. Pedley, *Chem. Commun.* 1971, 1370; b) vgl. W. Kaim, H. Bock, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3843 und zit. Lit.

Elektrochemilumineszenz von Tetrakis(diphosphonato)diplatinat(II)***

Von Arnd Vogler* und Horst Kunkely

In den letzten Jahren wurden intermolekulare Photoredoxreaktionen von elektronisch angeregten Übergangsmetallkomplexen mit Reduktions- oder Oxidationsmitteln in-

[*] Prof. Dr. A. Vogler, Dr. H. Kunkely

**Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg**

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. H. B. Gray für Diskussionsbeiträge und die Mitteilung unveröffentlichter Befunde [6].