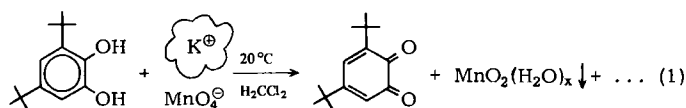


# Oxidationsreaktionen mit „nackten“ Permanganat-Ionen unter aprotischen Bedingungen\*\*

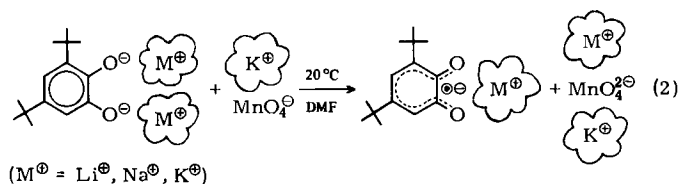
Von Hans Bock\* und Dieter Jaculi

Professor Heinz Gerischer zum 65. Geburtstag  
gewidmet

Wasserumhüllte Anionen  $\text{MnO}_4^-$  werden im Chemieu-  
nterricht als Prototyp pH-abhängiger Oxidationsreagentien  
vorgestellt<sup>[1a]</sup> und unter anderem zu „manganometrischen“  
Analysen verwendet. „Nackte“, d. h. viel schwächer solva-  
tisierte  $\text{MnO}_4^-$ -Ionen liegen in aprotischen Lösungen wie  
„Purpurbenzol“ vor; sie lassen sich durch lipophile Kom-  
plexierung der Gegenionen mit Kronenethern oder Cryp-  
tanden leicht bereiten und zur selektiven Oxidation organi-  
scher Verbindungen benutzen<sup>[1b]</sup>, beispielsweise zur Her-  
stellung von 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon mit nahezu  
quantitativer Ausbeute [Gl. (1)]<sup>[1c]</sup>.



Wir haben diese Modellreaktion der auch biochemisch  
wichtigen Catechole<sup>[2]</sup> erneut untersucht<sup>[3]</sup>. Durch Umset-  
zung der entweder mit Butyllithium aus dem Catechol  
oder mit Natrium- sowie Kalium-Amalgam aus dem Chi-  
non erhaltenen Dialkalimetall-catecholate kann die Bil-  
dung von Wasser als Reaktionsprodukt verhindert werden.  
Unter aprotischen Bedingungen und mit nachgereinigtem  
Argon als Schutzgas verläuft die Umsetzung (1) stöchio-  
metrisch als Einelektronentransfer-Reaktion zum ESR-  
spektroskopisch in der Reaktionslösung nachweisbaren  
Semichinon-Radikalanion [Gl. (2)].



Hierbei fällt kein Braunstein aus, da das Dianion  
 $\text{MnO}_4^{2-}$  unter aprotischen Bedingungen nicht dispropor-  
tioniert<sup>[1a]</sup>. Eine Weiterreaktion des Semichinon-Radikal-  
anions mit überschüssigem  $\text{MnO}_4^-$  wird nicht beobachtet.

Umfangreiche Messungen stützen das unerwartete Er-  
gebnis:

- Cyclovoltammetrisch bestimmte Halbstufenpotentiale  
der Dialkalimetall-catecholate ohne und mit Zusatz von  
Cryptanden (Tabelle 1) sowie vor allem die ENDOR-  
Spektren der das Semichinon-Radikalanion enthalten-  
den Ionenpaare (Abb. 1) verdeutlichen den Einfluß der  
Alkalimetall-Kationen<sup>[2]</sup>.

Beiderlei Meßdaten, die Potentiale  $E_{1/2}$  (Tabelle 1) und  
die Radikalanion-Kopplungskonstanten  $a_{\text{H,M}}$  (Abb. 1),  
lassen sich mit der Kationen-Kenngröße Ladung/Ionen-  
radius linear korrelieren<sup>[3,4]</sup>. Nach Cryptand-Komplexi-  
erung oder mit dem großen Kation Tetra-*n*-butylammo-

Tabelle 1. Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}$  [V] und  $\Delta E$ -Werte [mV] von Dialkali-  
metall-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).

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

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

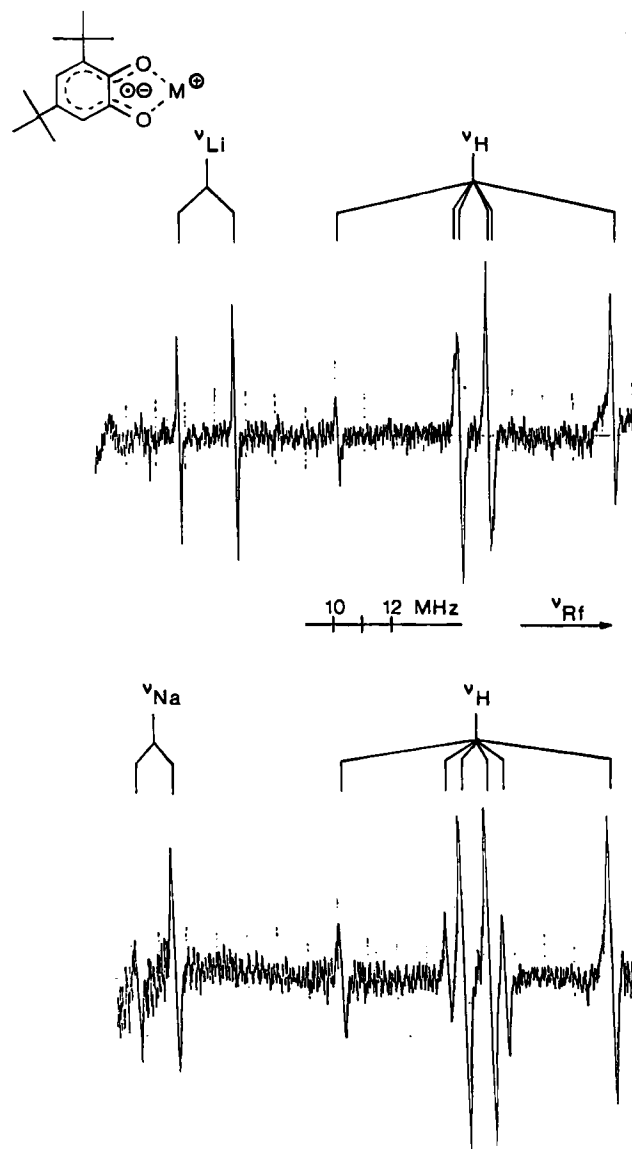


Abb. 1. ENDOR-Spektren der Li- (oben) und Na-Salze (unten) des 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzosemichinon-Radikalanions bei 190 K in Tetrahydrofuran.

nium als Gegenion nähern sich z. B. die Halbstufenpo-  
tentiale für Catechol-Dianion und für Semichinon-Radi-  
kalanion 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 cyclovoltam-  
metrisch oder durch ENDOR-Spektren nachweisbaren  
Ionenpaar-Wechselwirkungen werden somit durch

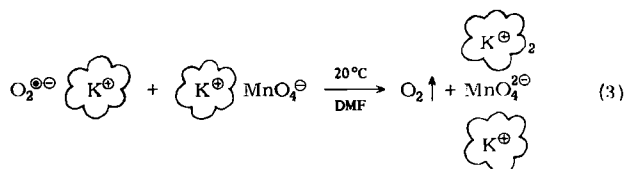
[\*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. D. Jaculi  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[\*\*] 63. Mitteilung über Radikalanionen. Diese Arbeit wurde vom Land Hes-  
sen, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der A. Messer-Stif-  
tung unterstützt. - 62. Mitteilung: H. Bock, B. Roth, J. Daub, Z. Natur-  
forsch. 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  $\text{MnO}_4^{2-}$  mit  $\text{K}^+$  ([18]Krone-6) als Gegenion liefert das Cyclovoltammogramm in DMF ein quasi-reversibles ( $\Delta E = 80$  mV) Halbstufenpotential bei  $-0.73$  V gegen SCE; dieses ist gegenüber dem in wäßriger Lösung gegen die Kalomel-Elektrode (SCE) gemessenen bei  $+0.32$  V<sup>[1]</sup> um mehr als 1 V negativ verschoben! Im Vergleich mit der  $\text{MnO}_4^{2-}$ -Reduktion in wäßriger Lösung, bei der sich das vermutlich zunächst (kinetisch kontrolliert) gebildete Monoanion  $\text{HMnO}_4^-$  durch rasche Folgereaktion der Beobachtung entzieht, ist daher die (thermodynamisch bestimmte) Elektronenaufnahme zum unprotonierten Dianion  $\text{MnO}_4^{2-}$  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  $\pi$ -Systeme oder für Radikalkationen dimethylamino-substituierter  $\pi$ -Systeme, teils erneut bestimmt<sup>[3]</sup> und zu einer elektrochemischen Spannungsreihe in Dimethylformamid zusammengestellt (Abb. 2).

Aus Abbildung 2 geht hervor, daß  $\text{MnO}_4^{2-}$  zwar das Dianion von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol, nicht aber das daraus entstehende Semichinon-Radikalanion oxidieren kann. Weiterhin zeigt sich, daß auch die elektronenreichen  $\pi$ -Systeme Tetrakis(dimethylamino)ethen ( $IE_1^* = 5.95$  eV<sup>[5a]</sup>) oder Tetramethyl-*p*-phenyldiamin ( $IE_1^* = 6.75$  eV<sup>[5b]</sup>), die in Substanz isolierbare, stabile Radikalkationen wie Wursters Blau bilden, in aprotischen Lösungen kein Elektron auf  $\text{MnO}_4^{2-}$  übertragen können; erst Spuren von z. B. Wasser setzen die  $\text{MnO}_4^{2-}$ -Reduktion in Gang, bei der Braunstein [vgl. (1)] ausfällt<sup>[3]</sup>. Hingegen werden dicyan-substituierte Benzol-Radikalanionen – erkenntlich am Verschwinden ihrer ESR-Signale – sofort zur Neutralverbindung entladen. Bei der Redox-Reaktion mit Hyperoxid-Radikalanion



hinterbleiben tiefgrüne Lösungen des Dianions  $\text{MnO}_4^{2-}$  in DMF<sup>[3]</sup>.

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  $[\text{R}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NR}_2^{\bullet}]^{\ominus}$  mit dem elektronenreichen  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NR}_2)_2$  zur Neutralverbindung  $\text{R}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NR}_2$  und dem Radikalkation  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NR}_2)^{\bullet+}$ .

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

- 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. Gokel, H. D. Durst, *Synthesis* 1976, 168.
- Vgl. M. D. Stallings, M. M. Morrison, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2655, 4257 sowie zit. Lit.
- D. Jaculi, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1983, und zit. Lit.; vgl. zur Reaktion des Hyperoxid-Radikalanions: 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.
- Vgl. H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle, G. Hollmann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 54; zit. Lit.
- 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].

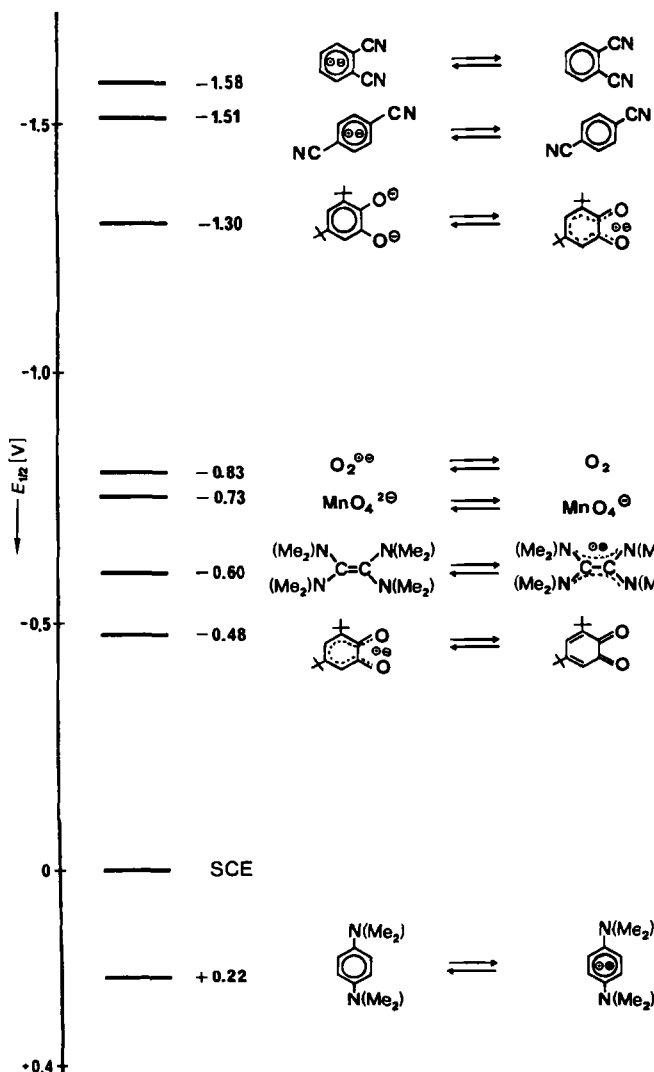


Abb. 2. Elektrochemische Spannungsreihe einiger Redox-Systeme in DMF/ $\text{R}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$  (0.1 M) bei 298 K gegen SCE.