

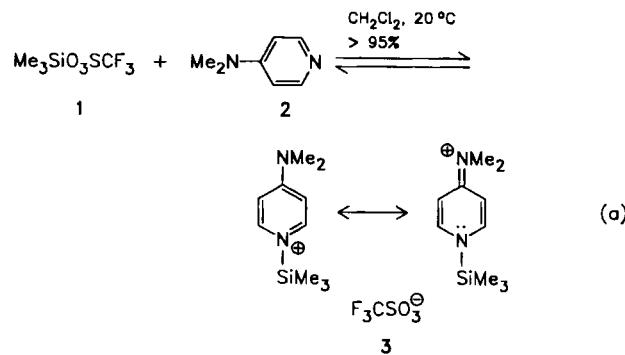
[14] F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. J. Sieber, *J. Organomet. Chem.* 270 (1984) C4.
 [15] C. G. Kreiter, V. Formáček, *Angew. Chem.* 84 (1972) 155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 141.
 [16] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4677; *Organometallics* 1 (1982) 489.
 [17] G. R. Clark, T. J. Collins, K. Marsden, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* 259 (1983) 215.

Poly-oniosubstituierte Chinone als starke Elektronenacceptoren**

Von Robert Weiss*, Norbert J. Salomon, Georg E. Miess und Reinhart Roth

Die Stoffklasse der Chinone gehört wegen ihrer großen Bedeutung für Naturstoff- und Biochemie, sowie für Pharmazie und Farbenindustrie zu den am besten untersuchten Stoffklassen der organischen Chemie. In der organischen Synthese haben Chinone seit jeher eine herausragende Rolle als Oxidantien gespielt^[1]. Daher stand die Synthese von Chinonen mit möglichst positivem Redoxpotential im Mittelpunkt des Interesses^[2], und insbesondere 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) als eines der stärksten organischen Oxidationsmittel erlangte praktische Bedeutung^[3].

Wir berichten nun über die erste Synthese strukturell neuartiger poly-oniosubstituierter Benzochinone, deren Oxidationskraft die bekannter neutraler Systeme deutlich übertrifft. Bei der Umsetzung von Trimethylsilyl trifluormethansulfonat (triflat) **1** mit 4-Dimethylaminopyridin **2** gemäß Gleichung (a) erhält man praktisch quantitativ *N*-Trimethylsilyl-4-dimethylaminopyridiniumtriflat **3** als thermisch stabile, farblose, hygroskopische Kristalle (charakteristische Daten siehe Tabelle 1)^[4].



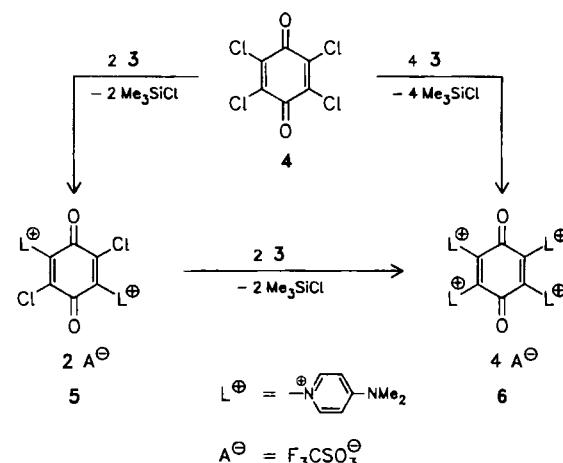
MNDO-Modellrechnungen zeigen, daß das Kation in **3** in guter Näherung als silyliertes sekundäres Amin beschrieben werden kann^[5]. In Einklang damit geht **3** mit einer Vielzahl elektrophiler organischer Halogenverbindungen Transaminierungsreaktionen ein, wie sie für Silylamine charakteristisch sind^[5]. So erhält man bei der Umsetzung von **3** mit *p*-Chloranil **4** im Molverhältnis 2:1 quantitativ das bis-pyridiniosubstituierte *p*-Chinon **5** als zinnoberrotes Kristallpulver (vgl. Schema 1 und Daten in Tabelle 1). Die 2,5-Substitution ist bei nucleophilen Difunktionalisierungen von *p*-Chloranil die Regel und wird

Tabelle 1. Charakteristische Daten der Kationen in **3**, **5**, **6**, **7** und **8** [a].

Verb.	Fp [°C]	λ_{max} [nm] (ϵ) [b]	IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\delta^1\text{H}$ (Solvans)	$\delta^{13}\text{C}$ (Solvans)
3	82 (Zers.)		1645(vs), 1575(s), 860(vs), 845(vs), 820(vs) [c]	0.63 (s, 9H); 3.27 (s, 6H), 7.48 (AA'BB', 4H) (CDCl ₃)	
5	260 (Zers.)	435 (4293) [d]	1690(m), 1650(vs), 1580(s), 1410(m), 950(m), 820(m)	3.3 (s, 12H), 7.6 (AA'BB', 8H) (D ₂ SO ₄)	40.6, 109.3, 136.9, 140.0, 141.5, 156.6, (D ₂ SO ₄)
6	305	450.9 (8791) [d]	1690(m), 1650(vs), 1590(s), 1410(m), 1315(m), 1115(vs), 820(m)	3.5 (s, 24H), 7.7 (AA'BB', 16H) (D ₂ SO ₄)	43.2, 113.2, 137.8, 142.5, 158.2, 173.0 (D ₂ SO ₄)
7	300 (Zers.)	397.5 (998.6) [e]	1650(vs), 1585(s), 1490(m), 1440(m), 820(m)	3.2 (s, 24H), 7.03 (AA'BB', 16H), 8.7 (b, 2H) (CD ₃ CN)	41.2, 109.7, 131.1, 142.9, 144.4, 157.9 (CD ₃ CN)
8	312 (Zers.)	393.4 (986.5) [e]	1650(vs), 1585(vs), 1485(s), 1455(s), 1440(s), 1405(s), 1095(s), 830(s), 630(vs)	0.83 (t, 6H), 3.29 (s, 24H), 3.53 (q, 4H), 7.75 (AA'BB', 16H) (D ₆ Me ₂ SO)	15.0, 40.3, 72.2, 108.7, 133.8, 141.0, 147.3, 156.1 (D ₆ Me ₂ SO)

[a] Korrekte Elementaranalysen aller Salze. [b] Längstwellige Absorption im Elektronenspektrum. [c] In Nujol. [d] In CH₂Cl₂/CH₃CN. [e] In CH₃CN.

auch hier angenommen, obwohl mit den spektroskopischen Daten die ebenfalls mögliche 2,3-Disubstitution nicht streng ausgeschlossen werden kann. Auf keinen Fall jedoch ist das Reaktionsprodukt ein Isomerengemisch. Ebenso glatt ergibt die weitere Umsetzung von **5** mit 2 Moläquivalenten **3** oder die direkte Umsetzung von **4** mit 4 Moläquivalenten **3** quantitativ das dunkelrote tetrakis-pyridiniosubstituierte Chinon **6** (vgl. Schema 1 und Daten in Tabelle 1). In allen Fällen konnte die berechnete Menge Me₃SiCl in der Mutterlauge nachgewiesen werden.



Schema 1.

[*] Prof. Dr. R. Weiss, Dipl.-Chem. N. J. Salomon, Dipl.-Chem. G. E. Miess, Dipl.-Chem. R. Roth
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

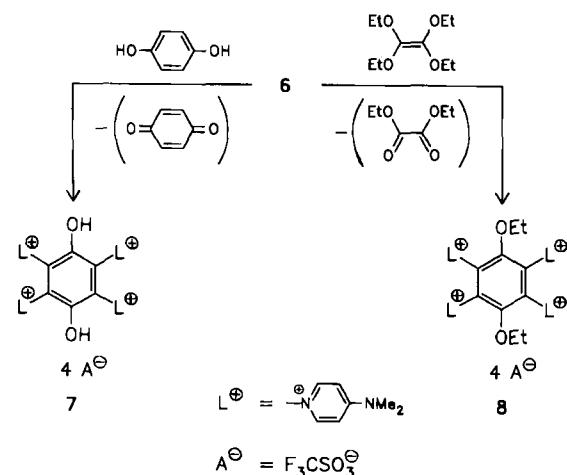
Mono-oniosubstituierte Chinone sind vereinzelt als stark oxidierende, reaktive Zwischenstufen postuliert, aber in keinem Fall isoliert und überzeugend charakterisiert worden^[6]. *Poly*-oniosubstituierte Chinone sind bislang nicht synthetisiert worden. Neben der Reaktivität der neuen Chinone **5** und **6** ist der Einfluß der Pyridiniosubstituenten auf das Redoxpotential von vorrangigem Interesse. In

Tabelle 2. Reversible Redoxpotentiale substituierter 1,4-Benzochinone in CH₃CN.

Chinon	<i>E</i> _{1/2} [V]	
	1. Reduktionsstufe	2. Reduktionsstufe
1,4-Benzochinon [a]	-0.51	-1.14
4 [b]	+0.089	-0.715
DDQ [a]	+0.51	-0.30
5 [b]	+0.49	-0.17
6 [b]	+0.73	+0.16

[a] M. E. Peover, *J. Chem. Soc.* 1962, 4540. [b] Cyclovoltammetrie: Hilfs- und Arbeitselektrode: Pt; Bezugselektrode: Ag/AgCl; Leitsalz: 0.1 N Li₄NBF₄.

Tabelle 2 sind unter anderem die (reversiblen) Redoxpotentiale für einfache und doppelte Reduktion der Salze **5** und **6** wiedergegeben: Bereits das Dikation in **5** ist ein viel stärkeres Oxidationsmittel als **4**. Es ist DDQ ebenbürtig, ja sogar überlegen, wenn man die zweite Reduktionsstufe mit einbezieht. Beim Übergang zu **6** steigt das Redoxpotential nochmals kräftig an. Mit +0.73 V weist **6** das höchste Redoxpotential aller bisher beschriebenen Chinonsysteme auf^[2]; sogar das der Semichinonform von **6** ist noch mit dem Redoxpotential von **4** vergleichbar! **6** wird erwartungsgemäß leicht zu tetrakis-pyridiniosubstituierten Benzol-Derivaten reduziert – eine bislang ebenfalls unbekannte Stoffklasse. So erhält man mit Hydrochinon **7** und mit Tetraethoxyethylen durch eine bisher noch nicht beschriebene reduktive Ethylierung die Verbindung **8** (vgl. Schema 2 und Daten in Tabelle 1).



Schema 2.

Als ein wichtiges Fazit dieser Untersuchung sei festgehalten, daß beim Übergang von der Stammverbindung *p*-Benzochinon zum Salz **6** das Redoxpotential um 1.24 V zu positiveren Werten verschoben wird. Dieser drastische

Effekt dürfte auf eine optimale elektrostatische Stabilisierung der einfach und der doppelt reduzierten Form von **6** durch die vier Onioganden zurückzuführen sein. Ferner wird für das bei Reaktionen, die durch Lewis-Basen katalysiert werden, populäre^[7] **2** als neues Anwendungsgebiet die Redoxchemie erkennbar.

Reaktion von **3** mit *o*-Chloranil statt mit **4** führt zum *o*-Isomer von **6**, mit DDQ erhält man analog ein bis-onio-substituiertes Produkt. In allen Fällen kann **2** durch *N*-Methylimidazol ersetzt werden; die Substitutions- und Redoxchemie der dadurch zugänglichen neuen poly-onio-substituierten Chinone wird derzeit untersucht^[8].

Verwendet man für die Umsetzungen von Schema 2 anstelle von **3** oder dem analogen Trimethylsilyl triflat-Addukt an *N*-Methylimidazol die freien *N*-Basen, so erhält man die den Triflate stöchiometrisch äquivalenten Chloride^[9], die sich in der Regel mit **1** in die Triflate überführen lassen. Wie erste elektrochemische Messungen zeigen^[8], ist das Redoxpotential der Chloride allerdings deutlich weniger positiv. Hierfür mögen Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen den Chlorid-Ionen und dem elektronenarmen Chinonsystem maßgeblich sein.

Präparativ besonders attraktiv sind die hier vorgestellten neuen Oxidationsreagentien vor allem, da sie leicht in situ erzeugt werden können und in allen drei Oxidationsstufen unabhängig vom Anion in den üblichen (aprotischen) organischen Solventien unlöslich sind. Somit gelten für sie die von immobilisierten (polymergebundenen) Reagentien bekannten Vorteile bei der Aufarbeitung^[10].

Arbeitsvorschriften für **5** und **6**

2,5-Bis((4-dimethylamino)pyridinio)-3,6-dichlor-1,4-benzochinonbis(trifluormethansulfonat) **5**: Zu 0.492 g (2 mmol) **4** in 25 mL wasserfreiem CH₂Cl₂ wird eine Lösung von 4 mmol *in situ* hergestelltem **3** getropft. Anschließend wird ca. 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene hellrote Niederschlag (**5**) wird abfiltriert, mit CH₂Cl₂ gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 96% analysenreines **5**.

2,3,5,6-Tetrakis((4-dimethylamino)pyridinio)-1,4-benzochinontetrakis(trifluormethansulfonat) **6**: Zu der Lösung von 4 mmol *in situ* hergestelltem **3** in 25 mL wasserfreiem CH₂Cl₂ werden 0.246 g (1 mmol) **4** als Festsubstanz gegeben. Es bildet sich sofort ein dunkelroter Niederschlag (**6**). Das Reaktionsgemisch wird noch 5 h gerührt und dann wie bei **5** beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute: 97% analysenreines **6**. Bei Verwendung größerer Mengen an Reagentien ist es ratsam, das Reaktionsgemisch kurz zu erhitzen.

Eingegangen am 6. Juni,
veränderte Fassung am 16. Juli 1986 [Z 1806]

- [1] H. D. Becker in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Quinoid Compounds, Part 1*, Wiley, London 1974, S. 335ff.
- [2] R. M. Scribner, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 3671.
- [3] M. Fieser: *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, New York 1984, S. 166, zit. Lit.
- [4] Gemäß NMR-spektroskopischen Untersuchungen ist die Adduktbildung auch in Lösung vollständig: A. R. Bassindale, T. Stout, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3403.
- [5] R. Roth, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg 1985.
- [6] Onioganden waren hierbei Pyridinio-, Sulfonio- und Phosphoniogruppen, vgl. K. T. Finley in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Quinoid Compounds, Part 2*, Wiley, London 1974, S. 877ff.
- [7] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* 90 (1978) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 569.
- [8] R. Weiss, N. J. Salomon, unveröffentlicht.
- [9] Bezuglich elektronisch verwandter Umsetzungen von DMAP mit elektrophilen Chlorverbindungen vgl. a) A. R. Katritzky, B. Nowak-Wydra, O. Rubio, *Chem. Scr.* 24 (1984) 7; b) J. Grünefeld, G. Zinner, *Chem. Ztg.* 108 (1984) 112.
- [10] A. S. Lindsey in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Quinoid Compounds, Part 2*, Wiley, London 1974, S. 793ff.