

Aminobenzole, 21<sup>1)</sup>

## Elektronen-Transfer bei den Reaktionen von Halogen- $\sigma$ -Komplexen des 1,3,5-Tris(1-pyrrolidiny)benzols mit Nucleophilen

 Franz Effenberger\*, Peter Bäuerle<sup>2a)</sup>, Walter Seufert<sup>2b)</sup> und Wolf-Dieter Stohrer<sup>2c)</sup>

 Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,  
 Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 29. Juni 1989

 Key Words: Triaminobenzenes /  $\sigma$ -Complexes, stable halogeno / Electron transfer

### Aminobenzenes, 21<sup>1)</sup>. – Electron Transfer in the Reactions of Halogeno $\sigma$ -complexes of 1,3,5-Tris(1-pyrrolidiny)benzene with Nucleophiles

Iodo, bromo, chloro, and thiocyanato  $\sigma$ -complexes **4**, accessible as crystalline compounds from 1,3,5-tris(1-pyrrolidiny)benzene (**1**) with halogens and dirhodon, respectively, react with nucleophiles or bases under dehalogenation, deprotonation, dimerization, or H  $\sigma$ -complex formation. The product formation depends on the redox potentials of the  $\sigma$ -complexes (acceptors) and the nucleophiles (donors), on the leaving tendency of the substituents on C-1 of the  $\sigma$ -complexes, and on the reaction time. The unexpected reactions are interpreted

by an electron transfer from the nucleophile **Y** to the  $\sigma$ -complex **A**<sup>+</sup> to give the radical **A**<sup>•</sup>, a subsequent heterolytic dissociation to the 1,3,5-tris(1-pyrrolidiny)benzene radical cation **C**<sup>•+</sup>, and its follow-up reactions (addition of nucleophiles, dimerization, and H abstraction). The H  $\sigma$ -complex **6** results as the most stable final product after long reaction times because of its lowest acceptor properties and the poor nucleofugal leaving tendency of a hydride ion.

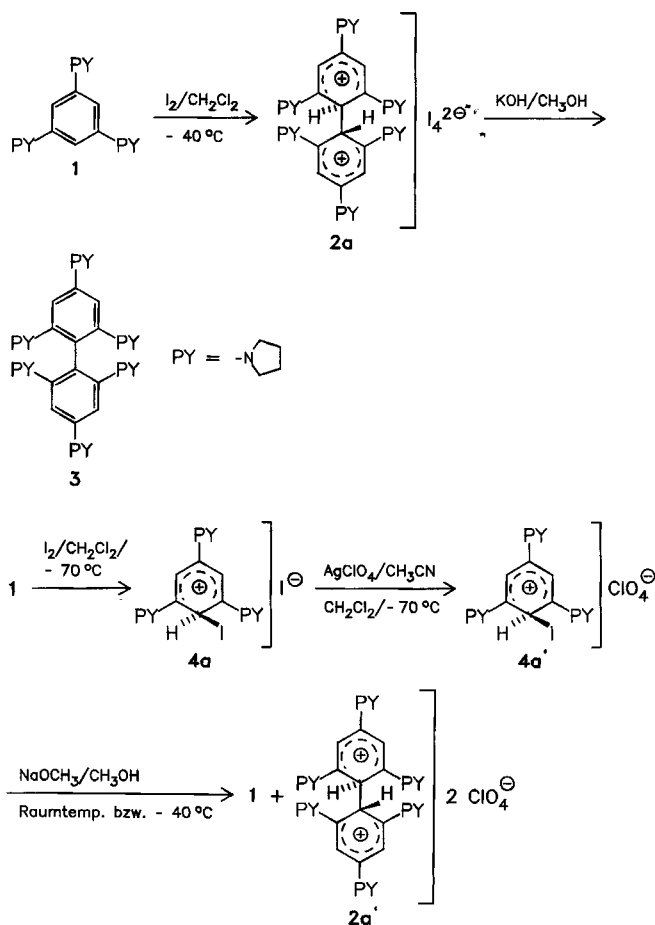
$\sigma$ -Komplexe (Wheland intermediates) wurden aus 1,3,5-Triaminobenzolen mit einer Reihe von Elektrophilen in kristalliner Form erhalten<sup>3)</sup>. Mit Basen lassen sich Alkyl-, Acyl- und Sulfonyl- $\sigma$ -Komplexe glatt zu den entsprechend substituierten Aromaten deprotonieren<sup>4b)</sup>, während Brom- $\sigma$ -Komplexe in Abhängigkeit von der Base unterschiedliche Produkte liefern<sup>4a,5)</sup>. Die auch bei tiefen Temperaturen rasch und unter deutlichen Farbänderungen ablaufenden Reaktionen sowie die Bildung von Biphenylen<sup>4a)</sup> ließen vermuten, daß bei den Reaktionen der Halogen- $\sigma$ -Komplexe mit Nucleophilen (Basen) kein normaler nucleophiler Austausch erfolgt, sondern Radikalzwischenstufen durchlaufen werden.

### Darstellung von 1-Iod-2,4,6-tris(1-pyrrolidiny)-cyclohexadienylum-Salzen

Im Gegensatz zu der in früheren Arbeiten beschriebenen Darstellung der Brom-, Chlor- und Thiocyanato- $\sigma$ -Komplexe **4b–d** durch Umsetzung von Tris(1-pyrrolidiny)benzol (**1**) mit Brom, Chlor bzw. Dirhodon<sup>4,5)</sup> schlugen alle Versuche fehl, einen Iod- $\sigma$ -Komplex durch elektrophile Iodierung von 1,3,5-Triaminobenzolen mit verschiedenen Iodierungs-Agentien (I<sub>2</sub>, ICl bzw. ICN) herzustellen<sup>4a,6)</sup>. Bei der Umsetzung von 1,3,5-Tris(1-piperidiny)- und 1,3,5-Tris(4-morpholiny)benzol mit Brom oder Halogencyanen haben wir dimere  $\sigma$ -Komplexe erhalten, die sich zu den entsprechenden Biphenylen deprotonieren lassen<sup>6)</sup>.

Um vergleichende Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der Halogen- $\sigma$ -Komplexe **4** mit Nucleophilen durchführen zu können, haben wir uns noch einmal mit der Darstellung eines Iod- $\sigma$ -Komplexes beschäftigt.

Bei –40 °C erhielten wir aus **1** und Iod in Dichlormethan ausschließlich den dimeren  $\sigma$ -Komplex **2a**, der mit Base das



Biphenyl **3** ergibt; dagegen konnten wir bei  $-70^{\circ}\text{C}$  jetzt auch den Iod- $\sigma$ -Komplex **4a** isolieren. Das als braunes Pulver anfallende instabile Iodid **4a** zersetzt sich in Lösung schon oberhalb von  $-40^{\circ}\text{C}$ , läßt sich jedoch mit Silberperchlorat bei  $-70^{\circ}\text{C}$  in das bei Raumtemperatur stabile Perchlorat **4a'** überführen. Versuche, **4a'** mit Basen ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ ,  $\text{KOH}$ ) zum Iod-substituierten Aromaten zu deprotonieren, schlugen fehl; selbst bei tiefer Temperatur wurde nur der dimere  $\sigma$ -Komplex **2a'** und Ausgangsaromat **1** gefunden.

Die beobachteten Produktbildungen bei der Iodierung von **1** bei verschiedenen Temperaturen sind für die Diskussion des Mechanismus der Reaktionen elektronenreicher Aromaten mit Elektrophilen von allgemeinem Interesse. Neben dem konventionellen Mechanismus des Zweielektronenübergangs werden bei elektrophilen Aromatensubstitutionen in neuerer Zeit auch Elektronentransfer-Reaktionen mit Radikalkationen als Zwischenstufen diskutiert<sup>6-8</sup>. Durch Anwendung und Weiterentwicklung der Markustheorie konnten Ebersson et al.<sup>9</sup> anhand energetischer Überlegungen zeigen, daß z. B. Nitrierungen selbst bei deutlich exergonischem Elektronentransfer (ET) nicht über einen ET ablaufen, da die ET-Geschwindigkeit zu langsam ist. Die aufgrund von Folgereaktionen bei diesen Nitrierungen zu fordernden Radikalkationen müssen folglich durch homolytische Dissoziation der normal gebildeten  $\sigma$ -Komplex-Zwischenstufen<sup>1</sup> entstehen. Im Falle der Iodierung von **1** kann diese Art der Radikalkationen-Bildung aufgrund unserer experimentellen Befunde eindeutig ausgeschlossen werden, da eine homolytische Spaltung der C-I-Bindung bei dem bei Raumtemperatur weitgehend stabilen Iod- $\sigma$ -Komplex **4a'** (Perchlorat als Anion) vergleichbar gut erfolgen müßte wie bei dem bereits bei  $-40^{\circ}\text{C}$  instabilen Iod- $\sigma$ -Komplex **4a** (Iodid als Anion). Eine Deutung für die unterschiedlichen Stabilitäten von **4a** und **4a'** und die unerwartete Produktbildung bei der Umsetzung von **4a'** mit Basen wird später gegeben.

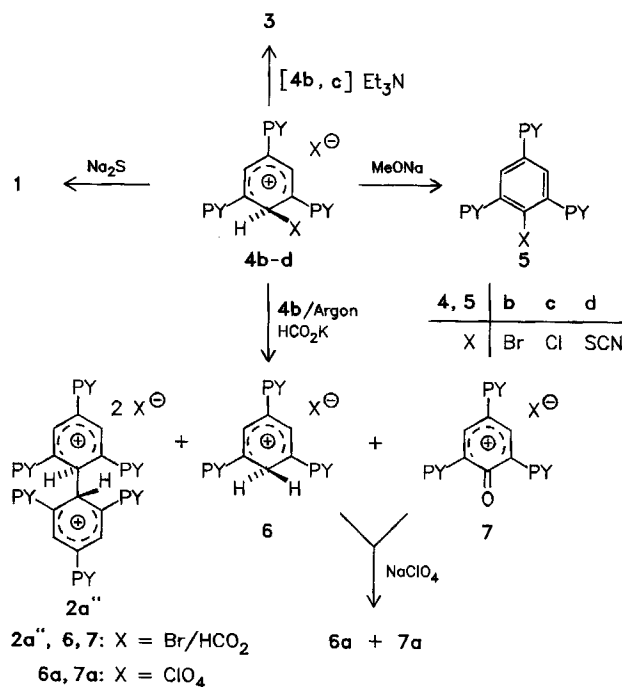
### Reaktionen von Halogen- $\sigma$ -Komplexen mit Nucleophilen

Bei vorsichtiger Arbeitsweise entstehen aus **1** mit Brom, Chlor und Dirhodan in Dichlormethan bzw. Chloroform die  $\sigma$ -Komplexe **4b-d** (Schema 1), die sich aus den dunkelroten Lösungen mit Diethylether als orangefarbene bis rote Kristallpulver ausfällen lassen<sup>4,5</sup> und im Festzustand bei Raumtemperatur weitgehend stabil sind. Völlig unerwartet und vielseitig ist jedoch ihre Reaktionsweise mit Basen bzw. Nucleophilen. Alkyl-, Acyl- und Sulfonyl-substituierte  $\sigma$ -Komplexe von Tris(1-pyrrolidiny)benzol reagieren sowohl mit Natriummethylat in Methanol als auch mit Trialkylaminen in Chloroform zu den entsprechend substituierten Triaminobenzolen<sup>3,4</sup>, die Halogen- $\sigma$ -Komplexe **4b-d** bilden jedoch nur mit starken Basen ( $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ ) unter Deprotonierung Halogen-substituierte Aromaten **5**<sup>4,5</sup>, während mit der schwächeren Base Triethylamin in Chloroform die Brom- und Chlor- $\sigma$ -Komplexe **4b,c** ausschließlich das Biphenyl **3**<sup>4a</sup> ergeben.

Zur Klärung dieser unerwarteten Befunde haben wir die Reaktionsweise der Halogen- $\sigma$ -Komplexe **4** mit weiteren

Nucleophilen am Beispiel des Brom- $\sigma$ -Komplexes **4b** untersucht.

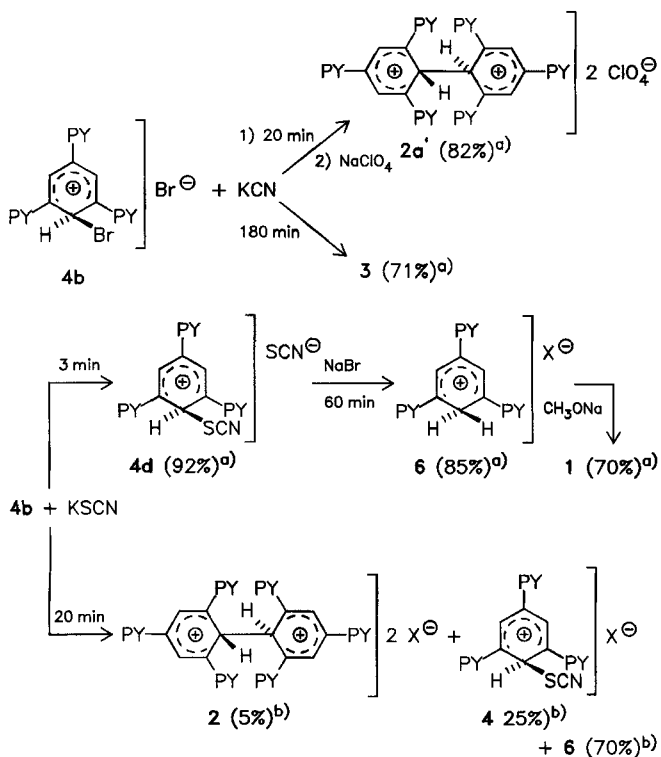
Mit Natriumsulfid erfolgte nach kurzer Reaktionszeit bei Raumtemperatur Enthalo-genierung von **4b** zum Ausgangsaromaten **1**, der aus der methanolischen Reaktionslösung mit ca. 50proz. Ausbeute isoliert wurde. Mit Kaliumformiat erhielten wir nach 20 min Reaktionszeit bei Raumtemperatur unter Argon eine geringe Menge (ca. 7%) des entsprechenden dimeren  $\sigma$ -Komplexes **2a'**, der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch identifiziert und zum Biphenyl **3** deprotoniert wurde. Als Hauptprodukt entstand ein 1:1-Gemisch aus H- $\sigma$ -Komplex **6** und Oxidationsprodukt **7** (Ausbeute jeweils 42%). Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Perchlorat-Gemisches **6a/7a** zeigen zwei verschiedene Signale im Verhältnis 1:1, die den Protonen 3-, 5-H des H- $\sigma$ -Komplexes **6a** ( $\delta = 4.85$ , Lit.<sup>6</sup>  $\delta = 4.88$ ) und des 1-Oxo- $\sigma$ -Komplexes **7a** ( $\delta = 5.3$ ) zugeordnet werden können. Der  $\sigma$ -Komplex **7a** wurde von uns bereits früher durch Oxidation von **1** mit Silbernitrat in Dimethylformamid bei  $-5^{\circ}\text{C}$  und anschließendem Anionenaustausch mit Natriumperchlorat dargestellt (s. Exp. Teil). Zum weiteren Konstitutionsbeweis wurde aus dem Perchlorat-Gemisch **6a/7a** der 1-Oxo- $\sigma$ -Komplex **7a** abgetrennt und der H- $\sigma$ -Komplex **6a** mit Natriummethylat in den Ausgangsaromaten **1** übergeführt.



Unerwartet war die unterschiedliche Reaktionsweise des Brom- $\sigma$ -Komplexes **4b** gegenüber Kaliumcyanid und Kaliumthiocyanat: Unter vergleichbaren Bedingungen (Raumtemperatur, methanolische Lösung) isolierten wir bei den Umsetzungen mit Kaliumcyanid nach 20 min praktisch ausschließlich den dimeren  $\sigma$ -Komplex **2** (Ausbeute 82% nach Überführung in das Perchlorat **2a'**) und nach 3 h als dessen Deprotonierungsprodukt das Biphenyl **3** (Ausbeute 71%); mit Kaliumthiocyanat erhielten wir bereits nach 3 min den Thiocyanato- $\sigma$ -Komplex **4d** (Ausbeute 92%), während nach

20 min ein Gemisch aus Thiocyanato-Komplex **4**, monomeren H- $\sigma$ -Komplex **6** und dimerem  $\sigma$ -Komplex **2** (2:4:6 = 5:25:70)  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen wurde; die Anionen dieser Komplexe ( $\text{Br}^-$  bzw.  $\text{SCN}^-$ ) können naturgemäß  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht bestimmt werden.

Bei der Umsetzung von **4d** mit Natriumbromid entsteht unter analogen Bedingungen nach 60 min ausschließlich der monomere H- $\sigma$ -Komplex **6** als orangefarbenes Kristallpulver, das zur Identifizierung wiederum in den Ausgangsaromaten **1** zurückverwandelt wurde.



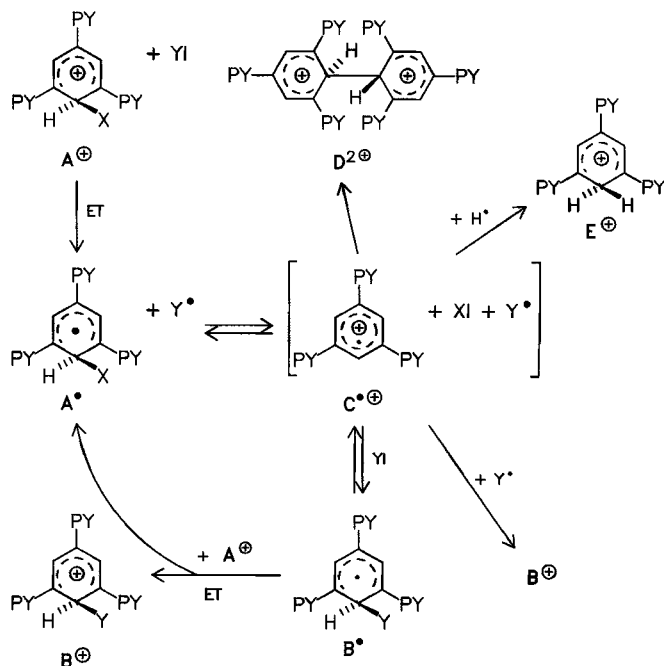
<sup>a)</sup>Präp. Ausb. - <sup>b)</sup> $^1\text{H-NMR}$ -spektrosk. Zusammensetzung des Produktgemisches. -  $X = \text{Br}/\text{SCN}$

### Mechanismus der Reaktionen von Halogen- $\sigma$ -Komplexen mit Nucleophilen

Wie bereits erwähnt, laufen die oben beschriebenen Reaktionen auch bei niedriger Temperatur sehr rasch und unter deutlichen Farbänderungen ab. Die Produkte, die bei den Umsetzungen des Brom- $\sigma$ -Komplexes **4b** mit Kaliumcyanid, Kaliumformiat oder Kaliumthiocyanat nach längeren Reaktionszeiten entstehen, sind durchaus vergleichbar mit den bei der Oxidation von **1** erhaltenen Verbindungen<sup>1,6</sup>. Da bei dieser Oxidation Radikalkationen als entscheidende Reaktionszwischenstufen gesichert wurden<sup>1,6</sup>, können auch bei den Umsetzungen der Halogen- $\sigma$ -Komplexe **4** Radikalkationen als Reaktionszwischenstufen angenommen werden. Der Austausch von Bromid in **4b** am sekundären C-1-Atom gegen die Thiocyanato-Gruppe zu **4d** verläuft bei Raumtemperatur so rasch (in 3 min), daß eine normale nucleophile Substitution nach einem  $\text{S}_{\text{N}}1$ - oder einem  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus auszuschließen ist. Wir nehmen des-

halb für die Reaktionen der Halogen- $\sigma$ -Komplexe mit Nucleophilen als ersten Reaktionsschritt einen Elektronentransfer vom Nucleophil auf den kationischen  $\sigma$ -Komplex unter Bildung einer Radikalzwischenstufe und die in Schema 1 aufgeführten Folgereaktionen an.

Schema 1



Der  $\sigma$ -Komplex  $A^+$  reagiert mit dem Nucleophil  $YI$  unter Elektronentransfer zu  $A^{\bullet}$  und  $Y^{\bullet}$ . Ist  $XI$  ein gutes Nucleofug, so kommt es zur Dissoziation unter Bildung eines Radikalkations  $C^{\bullet+}$ . Dieses kann nun durch einfache Addition des Radikals  $Y^{\bullet}$  den  $\sigma$ -Komplex  $B^+$  oder durch Addition von überschüssigem  $YI$  das Radikal  $B^{\bullet}$  bilden, es kann aber auch zu  $D^{2+}$  dimerisieren oder unter H-Abstraktion z. B. aus dem Lösungsmittel den H- $\sigma$ -Komplex  $E^+$  bilden. Das Radikal  $B^{\bullet}$  kann seinerseits mit  $A^+$  unter Elektronentransfer zum Substitutionsprodukt  $B^+$  reagieren, wobei  $A^{\bullet}$  zurückgebildet wird und wieder in den Reaktionscyclus eintreten kann. Die Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionsschritte und die Produktbildung hängen im wesentlichen von den Redoxpotentialen der Acceptoren ( $\sigma$ -Komplexe) und der Donatoren (Nucleophile) sowie der Nucleofugie der Austrittsgruppen in den  $\sigma$ -Komplexen ab.

Von den Redoxpotentialen her ist es leicht verständlich, daß ein ET von  $\text{SCN}^-$  auf den Brom- $\sigma$ -Komplex  $A^+$  ( $X = \text{Br}$ ) leichter erfolgt ( $\Delta E \approx 0.6 \text{ eV}$ ) als ein ET von  $\text{Br}^-$  auf den Rhodano- $\sigma$ -Komplex  $A^+$  ( $X = \text{SCN}$ ) ( $\Delta E \approx 1.1 \text{ eV}$ ). Am ungünstigsten ist ein ET von einem Nucleophil auf den H- $\sigma$ -Komplex  $E^+$ , der z. B. im Falle von  $\text{Br}^-$  als Nucleophil nahezu 2 eV erfordern würde. Cyanid weist im Vergleich zu den anderen Nucleophilen ein relativ hohes Oxidationspotential (s. Tab. 1) auf und ist deshalb sowohl für einen ET als auch für eine Addition weniger gut geeignet.

Daß neben den Redoxpotentialen auch die Austrittstendenz der nucleofugen Gruppen und das Gegenion für das

Tab. 1. Cyclovoltammetrisch bestimmte Redoxpotentiale verschiedener  $\sigma$ -Komplexe  $A^+$  (Perchlorate) und verschiedener Nucleophile unter vergleichenden Bedingungen (s. Exp. Teil)

$A^+$	X	$E^{Red1/2}$ [V] (vs. $Ag/Ag^+$ ) <sup>a,b)</sup>	Nucleophil	$E^{Ox1/2}$ [V] (vs. $Ag/Ag^+$ )	$E^{Ox1/2}$ [V] (vs. $Ag/Ag^+$ ) <sup>c)</sup>
<b>4a'</b>	I	-0.10	$I^-$ <sup>d,e)</sup>	-0.15	-0.16 <sup>10a)</sup>
<b>4b'</b>	Br	-0.33	$SCN^-$ <sup>f)</sup>	0.25	$\approx 0.40$ <sup>10b)</sup>
<b>4d'</b>	SCN	-0.75	$Et_3N$	0.33	$\approx 0.45$ <sup>10c)</sup>
<b>4c'</b>	Cl	-0.77	$Br^-$ <sup>d)</sup>	0.39	0.40 <sup>10d)</sup>
<b>2a'</b>	Dimer	-1.37	$CN^-$ <sup>f)</sup>	0.68	0.70 <sup>10d)</sup>
<b>6a</b>	H	-1.58	$Cl^-$ <sup>d,g)</sup>	0.70	0.70 <sup>10d)</sup>

<sup>a)</sup> Bestimmung der Halbstufenpotentiale s. Exp. Teil. — <sup>b)</sup> Es handelt sich um irreversible Reduktionsprozesse. — <sup>c)</sup> Werte in Lit.<sup>10b)</sup> umgerechnet mit  $E$  vs. NHE  $\approx E$  vs.  $Ag/Ag^+ = -0.6$  V; Werte in Lit.<sup>10c)</sup> umgerechnet mit  $E$  vs. SCE  $\approx E$  vs.  $Ag/Ag^+ = -0.25$  V. — <sup>d)</sup> Die angegebenen Potentiale beziehen sich auf das Redoxpaar  $Hal^-/Hal_2^-$ . — <sup>e)</sup> Vermessen als  $I_2$ . — <sup>f)</sup> Vermessen als Tetrabutylammonium-Salz, das nach Lit.<sup>11)</sup> aus dem entsprechenden Kaliumsalz hergestellt wurde. — <sup>g)</sup> Vermessen als Tetraethylammonium-Salz.

Reaktionsverhalten der  $\sigma$ -Komplexe entscheidend ist, geht z. B. eindeutig aus der abgestuften Stabilität der Halogen- $\sigma$ -Komplexe hervor. In Lösung ist der Iod- $\sigma$ -Komplex **4a** mit Iodid als Gegenion ( $\Delta E \approx 0$  eV) nur unterhalb  $-40^\circ C$ , der Brom- $\sigma$ -Komplex **4b** mit Bromid als Gegenion ( $\Delta E \approx +0.8$  eV) dagegen bis  $60^\circ C$  und der Chlor- $\sigma$ -Komplex **4c** mit Chlorid als Gegenion ( $\Delta E \approx +1.5$  eV) bis über  $80^\circ C$  stabil. Die Stabilität des Perchlorats **4a'** beruht offensichtlich darauf, daß vom wenig nucleophilen und schwer oxidierbaren Perchlorat-Anion kein ET auf den Iod- $\sigma$ -Komplex **4a** erfolgen kann. Für die Geschwindigkeit der Addition der Nucleophilen  $Y$  an das Radikalkation  $C^+$  zu den Radikalzwischenstufen  $B^+$  ist ebenfalls eine Korrelation mit der Nucleophilie von  $Y$  anzunehmen, d. h. die Geschwindigkeit dieser Addition wird in der Reihenfolge  $SCN^- > Br^- > CN^-$  abnehmen. Damit wird verständlich, daß bei den Reaktionen mit Kaliumcyanid kein Cyano- $\sigma$ -Komplex nachgewiesen werden konnte.

Starke Basen mit relativ hohem Oxidationspotential reagieren mit  $\sigma$ -Komplexen unter Deprotonierung (**4b**  $\rightarrow$  **5b**), wobei die Deprotonierung durch zunehmende Acidität des H-Atoms am C-1 in Abhängigkeit vom induktiven Einfluß des Halogen-Substituenten ( $Cl > Br > I$ ) begünstigt wird. Im Falle des Iod- $\sigma$ -Komplexes **4a'** (Perchlorat) könnte auch eine sterische Hinderung im Iod-2,4,6-tris(1-pyrrolinyl)benzol für das Ausbleiben der Deprotonierung verantwortlich sein.

Der H- $\sigma$ -Komplex  $E^+$ , der das negativste Reduktionspotential ( $-1.58$  V) und die schlechteste nucleofuge Austrittsgruppe — nämlich das Hydrid-Ion — aufweist, ist aus den angeführten Gründen am stabilsten. Dies führt dazu, daß bei zunehmender Reaktionszeit der Anteil an  $E^+$  zunimmt (vgl. die Reaktionen von **4b** mit Kaliumthiocyanat).

Ein besonderer Fall ist der dimere  $\sigma$ -Komplex  $D^{2+}$ . Eine Reduktion durch ET ist energetisch ähnlich ungünstig wie bei  $E^+$ , die Austrittstendenz des Aromaten **1** ist jedoch so groß, daß man seine Spaltung auch über den vorgeschla-

genen ET-Mechanismus annehmen kann, zumal eine für die Spaltung günstige Konformation vorliegt<sup>1)</sup>.

Die Produktbildung und ihre Zeitabhängigkeit bei der Umsetzung der Halogen- $\sigma$ -Komplexe **4** mit Basen bzw. Nucleophilen sind mit Hilfe dieser angeführten Kriterien ohne Schwierigkeiten zu verstehen.

Ob für den nucleophilen Austausch (**4b**  $\rightarrow$  **4d**) der in Schema 1 angedeutete Radikalkettenmechanismus zutrifft, ist schwer zu entscheiden, da der Start der Kettenreaktion durch Nucleophile erfolgt, die in mindestens äquimolaren Mengen, meist sogar im Überschuß, im Reaktionssystem vorhanden sind bzw. bei den Reaktionen jeweils wieder austreten.

Wir haben deshalb die Reaktion des Brom- $\sigma$ -Komplexes **4b** mit Kaliumthiocyanat bezüglich der Kriterien einer Radikalkettenreaktion bzw. Elektronentransferkatalyse (ETC)<sup>12)</sup> überprüft. Dieses Konzept wurde unter anderem zur Erklärung von nucleophilen Substitutionsreaktionen an Aromaten herangezogen, die nach einem  $S_{RN}1$ -Mechanismus ablaufen<sup>13)</sup>. Obwohl wir eine Kettenreaktion nicht eindeutig nachweisen konnten, deuten experimentelle Befunde — wie z. B. die Unterdrückung der Substitutionsreaktion durch Abfangreagentien sowie eine Beschleunigung der Reaktionen durch Licht — deutlich auf eine solche hin. So führt die Zugabe des Radikalfängers *N,N*-Diphenylpicrylhydrazyl (NDPPH)<sup>14)</sup> bei der Umsetzung von **4b** mit Kaliumthiocyanat unter sonst identischen Bedingungen (1 min, Raumtemperatur, Methanol) zu anderen Produktverhältnissen: nach der Aufarbeitung wird noch unumgesetzter Brom- $\sigma$ -Komplex **4b**, ein größerer Anteil an Thiocyanato- $\sigma$ -Komplex **4d** und ein geringerer Anteil an H- $\sigma$ -Komplex **6** gefunden.

Tab. 2. Reaktion des Brom- $\sigma$ -Komplexes **4b** mit Kaliumthiocyanat in Methanol bei Raumtemperatur unter verschiedenen Bedingungen (Reaktionsdauer 1 min)

NDPPH [mmol]	$h\nu$ <sup>a)</sup>	Produktverhältnis <sup>b)</sup> <b>4b</b> : <b>4d</b> : <b>6</b>
0.5	x	6 : 73 : 20
—	x	0 : 60 : 40
—	— <sup>c)</sup>	0 : >95 : <5

<sup>a)</sup> Bei Tageslicht. — <sup>b)</sup> <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt. — <sup>c)</sup> Unter Lichtausschluß.

NDPPH als Radikalfänger unterdrückt also sowohl die Substitutionsreaktion als auch die Weiterreaktion von **4d** zum H- $\sigma$ -Komplex **6**. Führt man die Reaktion **4b**  $\rightarrow$  **4d** zum Vergleich unter völliger Abdunkelung der Apparatur durch (Reaktionszeit 1 min), so erfolgt zwar keine Verlangsamung der Substitutionsreaktion mehr, es entsteht aber der Thiocyanato- $\sigma$ -Komplex **4d** mit mehr als 95proz. Ausbeute, d. h. die Bildung des H- $\sigma$ -Komplexes **6** als stabilstes Folgeprodukt in der Reaktionskette wird fast vollständig unterdrückt (Tab. 2). Beispiele für  $S_{RN}1$ -Reaktionen, die durch Licht stark beschleunigt werden, sind bekannt<sup>15)</sup>, ebenso wie Befunde für einen ETC-Mechanismus bei der Induzierung einer radikalischen Polymerisation von Styrol<sup>16)</sup>. Wir konn-

ten durch die bei unserem Modellsystem während der Reaktion entstehenden radikalischen Zwischenstufen allerdings keine Induzierung der Polymerisation von Styrol oder Methacrylat nachweisen.

Unter Berücksichtigung aller Befunde postulieren wir, daß bei den beschriebenen Reaktionen ein  $S_{RN}1$ -ähnlicher Kettenmechanismus vorliegt, der durch einen ET vom Nucleophil auf den Halogen- $\sigma$ -Komplex ausgelöst wird. Die nachfolgend aufgeführten spektroskopischen und elektrochemischen Untersuchungen sowie Rechnungen unterstützen unsere Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus.

### Spektroskopische Eigenschaften der Halogen- und H- $\sigma$ -Komplexe 4 und 6 im Vergleich mit rechnerischen Daten

$^1\text{H-NMR}$ -, UV/VIS- und elektrochemische Untersuchungen zeigen im Zusammenhang mit rechnerischen Daten, daß Eigenschaften und Reaktionsverhalten der Halogen- $\sigma$ -Komplexe **4a'**–**c'** vor allem durch die C-1–Halogen-Bindung bestimmt werden (Tab. 3), d.h. die physikalischen Eigenschaften dieser  $\sigma$ -Komplexe ähneln eher denen der Alkyl- als denen der Arylhalogenide.

Tab. 3.  $^1\text{H-NMR}$ - ( $\text{CDCl}_3$ , TMS als int. Standard), UV/VIS-spektroskopische ( $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  in MeOH), elektrochemische ( $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  in  $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$  0.1 M) und rechnerische Daten der Halogen- $\sigma$ -Komplexe  $\text{A}^+$  (Perchlorate) im Vergleich zum H- $\sigma$ -Komplex **6a** (Perchlorat)

$\text{A}^+$ (X)	$^1\text{H-NMR}$	UV/VIS		EC	Rechn.
	1-H, 3-,5-H $\delta$	n, $\pi^*$ $\lambda(\epsilon)$ in nm [ $f$ ] <sup>b)</sup>	$\pi, \pi^*$ $\lambda(\epsilon)$ in nm	$E_{\text{Red},1/2}$ [V] (vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ )	$E_{\text{LUMO}}$ [eV] <sup>a)</sup>
<b>6a</b> (H)	3.85, 4.85	—	390 (14400) 307 (25000) 241 (35200)	–1.53	–4.837
<b>4a'</b> (I)	5.08, 4.87	490– 500 (2400) [0.07]	384 (12600) 298 (15600) 252 (19600)	–0.10	–5.140
<b>4b'</b> (Br)	5.46, 4.82	480 (5600) [0.11]	360 (15200) 250 (18600)	–0.33	–5.239
<b>4c'</b> (Cl)	5.54, 4.82	440 ( $\approx$ 4200) [ $\approx$ 0.12]	400 ( $\approx$ 4300) 313 (9000) 242 (16600)	–0.78	–5.263

<sup>a)</sup> LUMO-Energien für die entsprechenden 4-Amino-2,6-methylaminocyclohexadienyl-Komplexe. — <sup>b)</sup> Oszillatorstärke  $f$  berechnet nach  $f \approx 4.32 \times 10^{-9} \epsilon(\tilde{\nu})\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{17}$ .

Im Vergleich zu den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten des H- $\sigma$ -Komplexes **6d'** sind die 1-H-Atome am  $\text{sp}^3\text{-C-1}$ -Atom der Halogen- $\sigma$ -Komplexe entsprechend dem elektronenziehenden Charakter des Halogens mit zunehmender Elektronegativität ( $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I} \gg \text{H}$ ) zu tieferem Feld verschoben, während die Signale der Ringprotonen 3-, 5-H des Cyclohexadienyl-Systems von der Art des Halogen-Substituenten nahezu unbeeinflusst sind. So korrelieren die chemischen Verschiebungen der Protonen 1-H mit den berechneten LUMO-Energien und sind direkt vergleichbar mit denen der entsprechenden Iminium-Salze<sup>17)</sup>.

Während das UV/VIS-Spektrum des H- $\sigma$ -Komplexes **6a** ein  $\sigma$ -Komplex-typisches 3-Banden-Spektrum ( $\pi, \pi^*$ -Übergänge) zeigt<sup>6)</sup>, ist bei den Halogen- $\sigma$ -Komplexen eine weitere bathochrom verschobene schwächere Absorption sichtbar. Wir ordnen diese Bande einem  $n, \pi^*$ -Übergang zu, der aufgrund der nachgewiesenen gewinkelten Konformation<sup>6)</sup> des  $\sigma$ -Komplexes durch Wechselwirkung eines freien Elektronenpaares des Halogens mit dem  $\pi$ -System des Cyclohexadienyl-Fragmentes zustande kommt. Ähnlich wie bei den Alkyl- ( $n, \sigma^*$ -) und Arylhalogeniden ( $\pi, \pi^*$ -) oder  $\alpha$ -Halogenketonen ( $n, \pi^*$ -Übergang)<sup>18)</sup> sind diese Übergänge um so langwelliger verschoben, je geringer die Elektronegativität des entsprechenden Halogens ist. So hat der Iod- $\sigma$ -Komplex **4a'** die am stärksten bathochrom verschobene sehr breite und flache Absorptionsbande ( $\lambda_{\text{max}} = 490 - 500 \text{ nm}$ ), während sich bei dem Chlor- $\sigma$ -Komplex **4c'** der  $n, \pi^*$ - und der längstwellige  $\pi, \pi^*$ -Übergang bereits überlagern ( $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$ ). Im Gegensatz zu den oben genannten Verbindungen nimmt bei den Halogen- $\sigma$ -Komplexen **4** die Oszillatorstärke  $f$  bzw. die Übergangswahrscheinlichkeit des formal „verbotenen“  $n, \pi^*$ -Übergangs mit größer werdenden Bindungslängen und Abwinkelungen der C–Halogen-Bindung<sup>6)</sup> vom Chlor- $\sigma$ - zum Iod- $\sigma$ -Komplex (von **4c'** zu **4a'**) hin ab.

Die cyclovoltammetrisch bestimmten irreversiblen Reduktionspotentiale der Halogen- $\sigma$ -Komplexe **4a'**–**c'** (s. Tab. 1) zeigen eine starke Abhängigkeit vom Halogen-Substituenten; ihre Abstufung entspricht der der  $\alpha$ -Halogenketone<sup>19)</sup>, Alkyl-<sup>20)</sup> oder Arylhalogenide<sup>21)</sup>.

MNDO-Rechnungen und Grenzorbitalwechselwirkungsdiagramme (Abb. 1) ergeben, daß das LUMO eines Halogen- $\sigma$ -Komplexes  $\Psi_3 + \sigma_{\text{C-X}}^*$  (in das bei der Reduktion

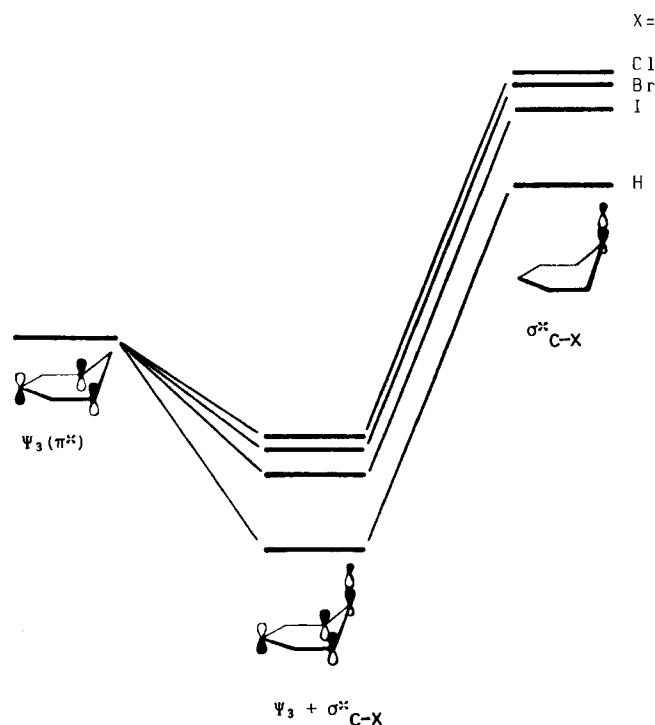


Abb. 1. Grenzorbital-Wechselwirkungsdiagramme der 1-Halogen- und 1-H- $\sigma$ -Komplexe **4a'**–**c'** bzw. **6a**

ein Elektron übertragen wird) durch Mischung des unbesetzten  $\Psi_3$ -Orbitals des Cyclohexadienylum-Fragments und des  $\sigma_{\text{C-Hal}}^*$ -Orbitals der C-1-Halogen-Bindung entsteht.

Die gefundene Abstufung der Reduzierbarkeit der Halogen- $\sigma$ -Komplexe **4a'**–**c'** korreliert mit den berechneten LUMO-Energien (Tab. 3), den Abwinkelungen und den Bindungslängen der C-1-Halogen-Bindung<sup>6)</sup>. Demnach besitzt die C–I-Bindung im Iod- $\sigma$ -Komplex **4a'**, der das positivste Reduktionspotential besitzt und am stärksten abgewinkelt ist, die beste Polarisierbarkeit und Delokalisierungsmöglichkeit für das zusätzliche Elektron. Ähnlich der Reduktion von Arylhalogeniden<sup>22)</sup> bringt eine solche Bindungsdehnung eine Stabilisierung des  $\Psi_3 + \sigma_{\text{C-Hal}}^*$ -Orbitals mit sich, und die Ladung am Halogen tendiert zu  $-1$ , während das  $\Psi_3$ -Orbital nahezu unbeeinflusst bleibt.

Neben der energetischen Lage des LUMOs hat auch die Austrittstendenz des Anions  $X^-$  einen Einfluß auf das Reduktionspotential; die Spaltung erfolgt um so schneller, je positiver das Reduktionspotential der zugrundeliegenden Halogen-Verbindungen ist ( $k_{\text{RI}} > k_{\text{RBr}} > k_{\text{RCI}}$ )<sup>22)</sup>. Dies erklärt die schlechtere Reduzierbarkeit des H- $\sigma$ -Komplexes **6a** im Vergleich zu der der Halogen- $\sigma$ -Komplexe **4a'**–**c'**. Trotz seines energetisch tiefer liegenden LUMOs wird **6a** wegen der wesentlich schlechteren Austrittstendenz des Hydrid-Anions aus dem intermediär gebildeten Cyclohexadienylum-Radikal bei negativerem Potential reduziert.

Wir danken Frau Dipl.-Chem. G. Mündl für die Durchführung der Umsetzungen des 1-Brom- $\sigma$ -Komplexes **4b** mit Kaliumformiat, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR: Varian EM 300 (60 MHz) und A 60 (60 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz) und HX 90 (90 MHz), TMS als int. Standard. – IR: Perkin-Elmer Registrierphotometer 221. – Iod wurde nach zweifacher Sublimation eingesetzt, absol. Dichlormethan nach Be-gasen mit Rein-Stickstoff.

**2,2',4,4',6,6'-Hexakis(1-pyrrolidinyl)-1,1'-bi(cyclohexadienyl)-dium-tetraiodid (2a)**: Man tropft bei  $-40^\circ\text{C}$  unter Rühren zu der Lösung von 2.54 g (10.0 mmol) Iod in 30 ml absol. Dichlormethan langsam die Lösung von 2.85 g (10.0 mmol) **1** in 30 ml des selben Lösungsmittels, gibt bei  $-40^\circ\text{C}$  absol. Diethylether zu, saugt den  $\sigma$ -Komplex über eine Vakuumfritte ab und trocknet ihn i. Hochvak.; Ausb. 5.30 g (98%) brauner, in üblichen Lösungsmitteln unlöslicher Feststoff, Schmp. 185–186°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1605, 1530$  und  $1425\text{ cm}^{-1}$  ( $\sigma$ -Komplex-charakteristische Dreierbande).

$\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{I}_4\text{N}_6$  (1078.5)

Ber. C 40.09 H 5.04 I 47.06 N 7.78

Gef. C 38.56 H 4.87 I 48.84 N 7.11

**2,2',4,4',6,6'-Hexakis(1-pyrrolidinyl)-1,1'-biphenyl (3)**: Man gibt zu der Suspension von 0.824 g (0.76 mmol) **2a** in 35 ml Dimethylformamid die Lösung von 0.056 g (1.0 mmol) Kaliumhydroxid in 25 ml absol. Methanol. Der unter Aufhellung des Reaktionsgemisches ausfallende farblose Niederschlag wird nach Zugeben von 100 ml Wasser abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet; Ausb. 0.360 mg (83%), Schmp. 323–327°C (Petrolether/Benzol) [Lit.<sup>6)</sup> 322–328°C (Petrolether/Benzol)], <sup>1</sup>H-NMR-Daten identisch mit denen in Lit.<sup>6)</sup>.

**1-Iod-2,4,6-tris(1-pyrrolidinyl)cyclohexadienylum-iodid (4a)**: Man erhält wie unter **2a** beschrieben, jedoch bei  $-70^\circ\text{C}$  5.22 g (97%) **4a** als braunes Pulver, Schmp. 167–170°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1605, 1535$  und  $1430$  ( $\sigma$ -Komplex-charakteristische Dreierbande),  $650\text{ cm}^{-1}$  (C–I).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{I}_2\text{N}_3$  (539.2)

Ber. C 40.09 H 5.04 I 47.06 N 7.78

Gef. C 39.49 H 5.16 I 47.03 N 7.58

**1-Iod-2,4,6-tris(1-pyrrolidinyl)cyclohexadienylum-perchlorat (4a')**: a) Man tropft bei  $-70^\circ\text{C}$  unter Rühren zu der Lösung von 2.70 g (5.0 mmol) **4a** in 15 ml absol. Dichlormethan die Lösung von 1.04 g (5.0 mmol) Silberperchlorat in 10 ml Acetonitril, rührt 30 min, saugt Silberiodid ab und wäscht es mehrmals mit absol. Dichlormethan. Aus dem Filtrat wird bei  $-70^\circ\text{C}$  mit absol. Diethylether das dunkelviolette Perchlorat ausgefällt und i. Hochvak. getrocknet; Ausb. 2.15 g (84%), spektroskopisch rein, Schmp. 187–189°C. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.08$  (s, 1-H), 4.87 (s, 2H, 3-, 5-H), 3.54 und 2.09 (2 m, jeweils 12  $\text{H}_{\text{P}_3}$ ). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1620, 1530, 1445$  und  $1425$  ( $\sigma$ -Komplex), 645 (C–I),  $620\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{ClO}_4^-$ ). Zur Analyse wird aus Methanol mit Ether umgefällt.

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{ClIN}_3\text{O}_4$  (511.8)

Ber. C 42.24 H 5.31 Cl 6.92 I 24.79 N 8.20

Gef. C 42.58 H 5.38 Cl 7.40 I 23.78 N 8.02

b) Man tropft bei  $-70^\circ\text{C}$  unter Rühren zu der Lösung von 2.54 g (10.0 mmol) Iod in 30 ml absol. Dichlormethan die Lösung von 2.85 g (10.0 mmol) **1** in 30 ml absol. Dichlormethan, dann die Lösung von 2.07 g (10.0 mmol) Silberperchlorat in 10 ml Acetonitril und arbeitet wie unter a) beschrieben auf; Ausb. 4.08 g (80%), Schmp. und spektroskopische Daten identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

**Versuche zur Deprotonierung von 4a'**. – **Allgemeines**: Unter Rühren tropft man bei Raumtemp. bzw. bei  $-40^\circ\text{C}$  zu einer methanolischen Lösung von **4a'** eine Lösung von Natriummethylat in Methanol, wobei sich die tiefviolette Lösung nach gelbbraun verfärbt. Nach 30 min. Rühren wird der hellrote Feststoff **2a'** abfiltriert, Schmp. 255–256°C (Lit.<sup>6)</sup> 256°C), <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch identisch mit Substanz in Lit.<sup>6)</sup>. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand (**1**) mit Dichlormethan extrahiert, Schmp. 178–180°C (Lit.<sup>23)</sup> 179–181°C).

a) Das Reaktionsgemisch aus 0.512 g (1.0 mmol) **4a'** und 0.081 g (1.5 mmol) Natriummethylat in insgesamt 60 ml Methanol zeigte nach der Umsetzung bei Raumtemp. eine prozentuale Zusammensetzung von **2a'**:**1** = 12.5:87.5 (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt), isoliert wurden 0.090 g (12%) **2a'** und 0.240 g (84%) **1**.

b) Das Reaktionsgemisch aus 2.56 g (5.0 mmol) **4a'** und 0.27 g (5.0 mmol) Natriummethylat in insgesamt 15 ml Methanol zeigte nach der Umsetzung bei  $-40^\circ\text{C}$  eine prozentuale Zusammensetzung an **2a'**:**1** = 85.5:14.5 (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt), isoliert wurden 1.71 g (44%) **2a'** und 0.11 g (7.5%) **1**.

**Umsetzung von 1-Brom-2,4,6-tris(1-pyrrolidinyl)cyclohexadienylum-bromid (4b) mit Nucleophilen**: a) **Mit Natriumsulfid**: Die Lösung von 0.223 g (0.5 mmol) **4b** in 5 ml absol. Methanol wird mit 0.039 g (0.5 mmol) Natriumsulfid versetzt. Nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung gelb und es fällt ein gelblicher Niederschlag aus, der nach 10 min i. Vak. abgesaugt wird; Ausb. 0.070 g (49%) farbloses **1**, Schmp. 178–181°C, <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch identisch mit Substanz in Lit.<sup>23)</sup>.

b) **Mit Kaliumformiat**: Unter Argon werden zu der Lösung von 2.23 g (5.0 mmol) **4b** in 15 ml absol. Methanol bei Raumtemp. unter Rühren 1.68 g (20.0 mmol) getrocknetes Kaliumformiat gegeben. Nach 20 min wird Kaliumbromid abgesaugt und zweimal mit Di-

chlormethan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit 80 ml Diethylether versetzt und nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. auf  $-50^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff wird abgefrittet und mit 10 ml Chloroform versetzt. Nach Abfiltrieren des restlichen Kaliumbromids wird das Filtrat im Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand i.Hochvak. getrocknet; Ausb. 0.25 g dimerer  $\sigma$ -Komplex **2a'**,  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identisch mit **2a**.

0.25 g **2a'** werden in 20 ml Methanol gelöst und mit einer Natriummethanolat-Lösung versetzt, das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und getrocknet; Ausb. 0.15 g (73%) **3** ( $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identisch mit Substanz in Lit.<sup>6</sup>).

Das nach der Abtrennung von **2a'** aus dem Reaktionsgemisch zurückbleibende Filtrat wird im Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand mit 10 ml Chloroform versetzt. Nach Abfiltrieren des restlichen Kaliumbromids wird das Filtrat im Rotationsverdampfer eingeengt, von dem Rückstand werden 1.40 g in 20 ml Wasser gelöst und mit 50 ml einer ges. wäßrigen Natriumperchlorat-Lösung versetzt. Der dunkelgrüne Feststoff wird abgesaugt und i.Hochvak. getrocknet; Ausb. 1.5 g (76% bezogen auf eingesetzte Menge **4b**) eines 1:1-Gemisches der Perchlorate **6a** und **7a**, dessen Produktverteilung  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch aus den Integralverhältnissen der 3-, 5-H-Signale ermittelt wurde. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.85$  (s, 2H, 3-, 5-H von **6a**) (Lit.<sup>6</sup>)  $\delta = 4.88$  und 5.30 (s, 2H, 3-, 5-H von **7a**) (Lit.<sup>24</sup>)  $\delta = 5.30$ .

0.50 g des Gemisches **6a/7a** werden mit 25 ml absol. Methanol versetzt und vom Unlöslichen abfiltriert, zum Filtrat wird eine Natriummethanolat-Lösung in Methanol zugegeben, die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und getrocknet; Ausb. 0.13 g **1** (68% bezogen auf eingesetzte Menge **6a**).

*1-Oxo-2,4,6-tris(1-pyrrolidinyl)cyclohexadienylum-perchlorat*<sup>24</sup> (**7a**): Man tropft unter Sauerstoff bei  $-5^{\circ}\text{C}$  zu der Lösung von 3.40 g (0.02 mol) Silbernitrat in 150 ml Wasser und 150 ml Dimethylformamid innerhalb 2 h die Lösung von 2.85 g (0.01 mol) **1** in 100 ml Dimethylformamid, läßt die tiefgrüne Lösung auf Raumtemp. erwärmen und entfernt im Rotationsverdampfer bei  $40^{\circ}\text{C}$  140 ml Lösungsmittel. Nach Zugabe von 1 l Diethylether zum Rückstand wird die geringe Menge an grünem Öl abgetrennt, das Filtrat bei  $100^{\circ}\text{C}$  im Rotationsverdampfer eingeengt, das zurückbleibende Öl in 200 ml Wasser gelöst und ausgefallenes Silber abfiltriert. Das Filtrat wird mit 60 ml einer ges. wäßrigen Natriumperchlorat-Lösung versetzt, die tiefgrünen Kristalle werden abgesaugt und mit 6 ml Methanol (bei  $-30^{\circ}\text{C}$ ) und 30 ml Diethylether gewaschen, Ausb. 3.70 g (93%) grüne Kristalle, Schmp. 197 bis  $200^{\circ}\text{C}$ , die in Chloroform gelöst und mit Ether wieder ausgefällt werden, Schmp.  $201-202^{\circ}\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.30$  (s, 2H, 3-, 5-H), 3.67 und 2.04 (2 m, jeweils 12  $\text{H}_{\text{py}}$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{ClN}_5\text{O}_5$  (388.9)

Ber. C 54.06 H 6.56 Cl 8.86 N 10.51

Gef. C 53.86 H 6.42 Cl 8.87 N 10.30

c) *Mit Kaliumcyanid*: 1) Die Lösung von 2.23 g (5.0 mmol) **4b** in 15 ml absol. Methanol wird bei Raumtemp. mit 1.30 g (20.0 mmol) fein zerriebenem Kaliumcyanid versetzt und 20 min gerührt. Nach Absaugen von Kaliumbromid wird das Filtrat langsam mit 80 ml absol. Ether versetzt, das rote Kristallpulver abgesaugt, mit 10 ml Chloroform extrahiert und mit 50 ml Ether der Komplex **2** ausgefällt. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.85$  (s, 4H, 3-, 3'-, 5-, 5'-H), 4.35 (s, 2H, 1-, 1'-H), 3.65 und 2.07 (2 m, jeweils 12  $\text{H}_{\text{py}}$ ). Zur Überführung in das Perchlorat **2a'** wird die methanolische Reaktionslösung — vor dem Ausfällen von **2** — langsam zu einer ges. wäßrigen Natriumperchlorat-Lösung getropft, der dunkelrote Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Wasser, Methanol und Diethylether gewaschen und i.Hochvak. getrocknet; Ausb. 1.58 g (82%) **2a'**, Schmp.  $256^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>6</sup>)  $256^{\circ}\text{C}$ ).

2) Nach 3 h bei Raumtemp. erhält man wie unter 1) beschrieben, 1.01 g (71%) **3**, Schmp.  $288-290^{\circ}\text{C}$ , (Lit.<sup>6</sup>)  $322-328^{\circ}\text{C}$ ,  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identisch mit Substanz in Lit.<sup>6</sup>.

d) *Mit Kaliumthiocyanat*: 1) 2.23 g (5.0 mmol) **4b** und 1.94 g (20.0 mmol) Kaliumthiocyanat werden in fester Form eingewogen, mit 15 ml absol. Methanol gelöst und 3 min bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, das Filtrat auf  $-70^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, schnell mit 50 ml Ether versetzt und erneut filtriert. Im Filtrat werden durch rasche Zugabe von 200 ml Ether orangefarbene Kristalle ausgefällt, die über eine Vakuumfritte abgesaugt und i.Hochvak. getrocknet werden; Ausb. 1.84 g (92%) **4d**, Schmp.  $102^{\circ}\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.08$  (s, 1H, 1-H), 4.90 (s, 2H, 3-, 5-H), 3.50 und 2.05 (2 m, jeweils 12  $\text{H}_{\text{py}}$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{S}_2$  (401.5)

Ber. C 59.81 H 6.77 N 17.49 S 15.96

Gef. C 59.18 H 6.97 N 16.46 S 15.97

2) Wie unter 1) beschrieben, jedoch 20 min Reaktionszeit. Das isolierte rote Kristallpulver (2.10 g) setzt sich aus ca. 70% 1-H- $\sigma$ -Komplex **6**, ca. 25% Thiocyanato- $\sigma$ -Komplex **4** und ca. 5% dimerem  $\sigma$ -Komplex **2** zusammen ( $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt).

3) a) 0.223 g (0.5 mmol) **4b** werden in 5 ml Methanol und 2 ml Dichlormethan bei Raumtemp. gelöst. Nach Zutropfen einer Lösung von 0.100 g (1.0 mmol) Kaliumthiocyanat in 5 ml Methanol innerhalb 30 s wird weitere 30 s gerührt und dann das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Die Produktverteilung wird  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch aus den Integralverhältnissen der 1-H-Signale der Brom- und Thiocyanato- $\sigma$ -Komplexe **4** sowie der 3-, 5-H-Signale des H- $\sigma$ -Komplexes **6** bestimmt.

b) Wie unter a) jedoch mit 0.200 g (0.5 mmol) *N,N*-Diphenylpicrylhydrazyl (NDPPH).

c) Wie unter a) jedoch unter Abdunklung des Reaktionsgefäßes (Ergebnisse s. Tab. 2).

*Umsetzung von 4d mit Natriumbromid*: 2.01 g (5.0 mmol) **4d** und 1.03 g (10.0 mmol) Natriumbromid werden in 30 ml Methanol 1 h bei Raumtemp. gerührt und wie bei den Umsetzungen der  $\sigma$ -Komplexe **4** mit Nucleophilen beschrieben aufgearbeitet; Ausb. 1.46 g Komplex **6** (85% berechnet für  $\text{SCN}^-$  als Anion) als orangefarbenes Kristallpulver [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.90$  (s, 2H, 3-, 5-H), ca. 3.90 (s, 2H, 1-H, -H'), 3.67 und 2.07 (2 m, jeweils 12  $\text{H}_{\text{py}}$ )], das mit 0.27 g (5.0 mmol) Natriummethylat in Methanol 10 min bei Raumtemp. gerührt wird. Die Kristalle werden abfiltriert, Ausb. 1.00 g **1** (70%, bezogen auf eingesetzte Menge **4d**), Schmp.  $172^{\circ}\text{C}$ .

*Untersuchungen zur Stabilität der Halogen- $\sigma$ -Komplexe 4*: Jeweils 0.5 mmol **4** (270 mg **4a**, 222 mg **4b**, 178 mg **4c**) werden in 5 ml Alkohol gelöst und 1 h bei verschiedener Temp. gerührt. Anschließend wird der Alkohol im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht.

$\sigma$ -Komplex	Alkohol	Temp. [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Resultat der $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung
<b>4a</b>	MeOH	$-40$	Zersetzung <sup>a)</sup>
<b>4b</b>	MeOH	65	<b>4b</b>
	EtOH	78	Zersetzung
<b>4c</b>	MeOH	65	<b>4c</b>
	EtOH	78	<b>4c</b>

<sup>a)</sup> Präparative Aufarbeitung: Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert [Ausb. 120 mg (58%) **2a**, Schmp.  $184-186^{\circ}\text{C}$ ] und mit 33 mg (0.6 mmol) Kaliumhydroxid in 5 ml Methanol deprotoniert; Ausb. 40 mg (63%) **3**, Schmp.  $323-327^{\circ}\text{C}$ .

*Elektrochemische Untersuchungen.* — *Apparatur:* Polarographiezelle Metrohm EA 875-20 (Fassungsvermögen 20 ml Elektrolytlösung) verbunden mit einem Potentiostat Wenking HP 72 und einem Funktionsgenerator Wenking VSG 72. Zur Aufzeichnung der Voltammogramme wurde ein XY-Schreiber der Fa. Philips 8141 verwendet. Arbeits- und Gegenelektroden: Platin-Blech bzw. -Stab, Referenzelektrode: Silber-Innensystem Ag/Ag<sup>+</sup> Metrohm EA 433 und 0.1 M AgNO<sub>3</sub>-Lösung in CH<sub>3</sub>CN. Die Messung der an der Zelle angelegten Spannung erfolgte mit einem Digitalvoltmeter Kethley 169 Multimeter.

*Durchführung der Messungen:* Arbeits- und Gegenelektrode wurden vor jeder Messung gereinigt und ausgeglüht, und der Grundelektrolyt — frisch hergestellte 0.1 M Lösung von getrocknetem Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) in CH<sub>3</sub>CN, gereinigt nach Lit.<sup>25)</sup> — mit Substrat (σ-Komplexe als Perchlorate, dargestellt aus den Halogeniden<sup>5)</sup> mit Silberperchlorat analog **4a'**) wurde ca. 15 min mit Rein-Stickstoff gespült. Die Messungen wurden mit jeweils 5 × 10<sup>-4</sup> M Lösungen der Substrate im Grundelektrolyt ohne Rühren durchgeführt.

*Bestimmung der Halbstufenpotentiale:* Die Halbstufenpotentiale der Substrate wurden aus den Voltammogrammen an der Stelle der E-Achse abgelesen, an der  $i_{1/2} = 0.855 \cdot i_p$  ist<sup>26)</sup> (Ergebnisse s. Tab. 1).

#### CAS-Registry-Nummern

1: 16857-93-5 / **2a**: 122408-38-2 / **2a'**: 29531-65-5 / **2a''**: 116840-28-9 / **3**: 115827-88-8 / **4a**: 122408-35-9 / **4a'**: 122408-37-1 / **4b**: 70746-80-4 / **4c**: 39734-64-0 / **4d**: 70746-90-6 / **6a**: 105991-10-4 / **7a**: 122408-40-6 / Kaliumformiat: 590-29-4

- <sup>1)</sup> 20. Mitteilung: F. Effenberger, W.-D. Stohrer, K. E. Mack, F. Reisinger, W. Seufert, E. A. Kramer, R. Föll, E. Vogelmann, in Vorbereitung.  
<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> P. Bäuerle, *Diplomarbeit*, Univ. Stuttgart 1982. — <sup>2b)</sup> W. Seufert, *Dissertation*, Univ. Stuttgart 1976. — <sup>2c)</sup> Prof. Dr. W.-D. Stohrer, Institut für Organische Chemie der Universität Bremen, D-2800 Bremen 33.  
<sup>3)</sup> F. Effenberger, *Acc. Chem. Res.* **22** (1988) 27, dort weitere Literaturzitate.  
<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> P. Menzel, F. Effenberger, *Angew. Chem.* **84** (1972) 954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 922. — <sup>4b)</sup> P. Menzel, F. Effenberger, *Angew. Chem.* **87** (1975) 71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 62.  
<sup>5)</sup> F. Effenberger, P. Menzel, W. Seufert, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1660.

- <sup>6)</sup> F. Effenberger, K. E. Mack, R. Niess, F. Reisinger, A. Steinbach, W.-D. Stohrer, J. J. Stezowski, I. Rommel, A. Maier, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 4379.  
<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> C. L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5516. — <sup>7b)</sup> L. Ebersson, F. Radner, *Acc. Chem. Res.* **20** (1987) 53. — <sup>7c)</sup> F. Effenberger, A. Steinbach, G. Eppele, W. Hanauer, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3539.  
<sup>8)</sup> S. Sankararaman, W. A. Hanay, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5235, 7824.  
<sup>9)</sup> L. Ebersson, F. Radner, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **38** (1980) 533.  
<sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> A. I. Popov, D. H. Gerke, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 1340. — <sup>10b)</sup> L. Ebersson, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **38** (1984) 439. — <sup>10c)</sup> S. F. Nelsen, P. J. Hintz, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7114. — <sup>10d)</sup> L. Ebersson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 826.  
<sup>11)</sup> H. Kobler, R. Munz, G. Al Gasser, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1937.  
<sup>12)</sup> M. Chanon, L. Tobe, *Angew. Chem.* **94** (1982) 27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 1.  
<sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> N. Kornblum, *Angew. Chem.* **87** (1975) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1985) 734. — <sup>13b)</sup> J. F. Bunnett, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 413. — <sup>13c)</sup> J. F. Bunnett, *J. Chem. Educ.* **51** (1974) 312.  
<sup>14)</sup> J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structures*, 2. Aufl., S. 174. McGraw-Hill, Kogakusha Ltd., Tokyo 1977.  
<sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> R. A. Rossi, J. F. Bunnett, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 3020. — <sup>15b)</sup> I. P. Beletskaya, V. N. Drozd, *Russ. Chem. Rev.* **48** (1979) 431.  
<sup>16)</sup> E. Flesia, M. P. Crozet, J. M. Surzur, R. Jauffred, C. Chiglione, *Tetrahedron* **34** (1978) 1699.  
<sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> N. J. Leonard, K. Jann, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 4806; *N*-Cyclohexyldenpyrrolidinium-perchlorat: <sup>1</sup>H-NMR (fl. SO<sub>2</sub>):  $\delta_{(1-H)} = 2.78$ . — <sup>17b)</sup> W. Seufert, F. Effenberger, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1670; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{(1-H)} = 5.20$  [*N*-(2-Iodocyclohexylden)pyrrolidinium-iodid], 5.31 [*N*-(2-Bromocyclohexylden)pyrrolidinium-bromid] und 5.43 [*N*-(2-Chlorocyclohexylden)pyrrolidinium-chlorid].  
<sup>18)</sup> P. G. Sammes, *Photochemistry of the C-X-Group in The chemistry of the carbon-halogen bond* (S. Patai, Ed.), Teil 2, S. 747ff., J. Wiley and Sons, London, New York, Sydney, Toronto 1973.  
<sup>19)</sup> P. J. Elving, R. E. van Atta, *Anal. Chem.* **27** (1955) 1908.  
<sup>20)</sup> J. Casanova, L. Ebersson, *Electrochemistry of the Carbon-Halogen Bond in The chemistry of the carbon-halogen bond* (S. Patai, Ed.), Teil 2, S. 1016ff., J. Wiley and Sons, London, New York, Sydney, Toronto 1973.  
<sup>21)</sup> J. W. Sease, F. G. Burton, S. L. Nichol, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 2595.  
<sup>22)</sup> C. P. Andrieux, J. M. Saveant, D. Zann, *Nouv. J. Chim.* **8** (1948) 107.  
<sup>23)</sup> F. Effenberger, R. Niess, *Chem. Ber.* **101** (1986) 3787.  
<sup>24)</sup> W.-D. Stohrer, *Dissertation*, Univ. Stuttgart 1976.  
<sup>25)</sup> R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, S. 146, Marcel Dekker, New York 1969.  
<sup>26)</sup> H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, S. 64, Thieme Verlag, Stuttgart 1983.

[201/89]