

Mehrstufige reversible Redoxsysteme, LIII¹⁾

4,4'-Bipyridin-1,1'-diylbisborane

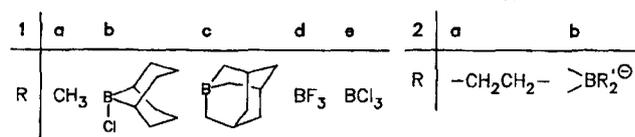
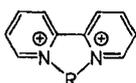
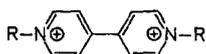
Siegfried Hünig* und Ingeborg Wehner²⁾Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 2. November 1988

Keywords: Bipyridinediylbisboranes / Redox systems / Cyclovoltammetry

Die 2:1-Addukte **1b–1e** von Boranen an 4,4'-Bipyridin werden beschrieben. Die Donorstärke der Borane spiegelt sich in den UV- und ¹H-NMR-Spektren sowie dem Redoxverhalten der Addukte, die mit 4,4'-Bipyridin (BP) und dessen Bisquartärsalz **1a** verglichen werden. **1b** und **1c** stellen neuartige zweistufige Redoxsysteme dar mit hoher thermodynamischer Stabilität der Radikalstufe [$K_{SEM}(\mathbf{1b}) = 1.23 \cdot 10^4$, $K_{SEM}(\mathbf{1c}) = 1.17 \cdot 10^9$].

Bekanntlich verhalten sich die quaternierten Derivate des 4,4'-Bipyridins (**1a**, Paraquat[®]) und des 2,2'-Bipyridins (**2a**, Diquat[®]) in aprotisch dipolarem Solvens als ideal reversible zweistufige Redoxsysteme. Bei nahezu identischen Potentialen $E_1(\text{RED}/\text{SEM})$ und $E_2(\text{SEM}/\text{OX})$ verfügen sie über persistente Radikal-Kationen (SEM) von sehr großer thermodynamischer Stabilität^{3–5)}. Im Falle von **2** muß dabei die Brücke R so gebaut sein, daß Coplanarität des Bipyridin-systems gewährleistet ist. Wir haben kürzlich gezeigt, daß dies nicht nur für **2a** mit einer Ethanobrücke gilt, sondern auch für verschiedene Boroniumsalze **2b** mit der Brücke >BR_2^{\oplus} .



Damit tauchte die Frage auf, ob bereits bestimmte Boranaddukte (zahlreiche Addukte mit Pyridin sind bekannt) des 4,4'-Bipyridins ebenfalls zweistufige Redoxsysteme bilden. Wenn dies der Fall sein sollte, müßten sich deren Potentiale zwischen denen von **1a** (R = Me) und dem des 4,4'-Bipyridins⁵⁾ einordnen.

Bei der Bildung der Addukte ist zu berücksichtigen, daß nach Addition des ersten Boranmoleküls die Donorstärke des noch freien Stickstoffatoms im 4,4'-Bipyridin abnimmt. Kaim⁶⁾ umging dieses Problem bei der Addition von Triethylboran und anderen Lewis-Säuren an 4,4'-Bipyridin und

Multistep Reversible Redox Systems, LIII¹⁾. – 4,4'-Bipyridine-1,1'-diylbisboranes

The 2:1 adducts **1b–1e** of boranes with 4,4'-bipyridine have been synthesized. The donor strength of the boranes is reflected in the UV and ¹H-NMR spectra as well as in the redox properties of the adducts which are compared to 4,4'-bipyridine and its bisquaternary salt **1a**. The adducts **1b** and **1c** constitute a new type of two-step redox systems in which the radical anions show high thermodynamic stability [$K_{SEM}(\mathbf{1b}) = 1.23 \cdot 10^4$, $K_{SEM}(\mathbf{1c}) = 1.17 \cdot 10^9$].

besonders an Pyrazin durch Reduktion: Erwartungsgemäß hat das entstehende Radikal-Anion eine höhere Lewis-Basizität. Dies bedeutet zugleich, daß die Stabilität der 2:1-Komplexe vom Typ **1** bei Reduktion zu den Stufen SEM (π -Rückbindung durch ESR-Vergleiche nachgewiesen⁶⁾) und RED zunehmen sollte.

Von den Trihalogenaddukten an 4,4'-Bipyridin ist das 2:1-BF₃-Addukt **1d** bekannt⁷⁾ (keine experimentellen Angaben in Lit.⁷⁾), mit BCl₃ wurde bisher nur ein Monoaddukt erhalten⁶⁾. Wir konnten, entsprechend **1d**, glatt das 2:1-Addukt **1e** gewinnen. Beide Verbindungen sind so empfindlich, daß sie bei den interessierenden Redoxreaktionen keine eindeutigen Ergebnisse lieferten. Deshalb wurden Boranderivate mit sperrigen Resten herangezogen: 9-Borabicyclo[3.3.1]nonanchlorid[(9-BBN)-Cl], von dem Addukte mit Pyridin bekannt sind⁸⁾ und 1-Boradamantan, dessen 4,4'-Bipyridinaddukt **1c** bereits beschrieben ist, allerdings ohne experimentelle Angaben⁹⁾.

Das 2:1-Addukt **1b** fällt aus THF mit 66proz. Ausbeute aus, wenn man die Komponenten in diesem Solvens vereinigt. Zur Synthese von **1c** wird 1-Boradamantan als THF-Komplex¹⁰⁾ eingesetzt. Bei der Reaktion mit 4,4'-Bipyridin bleibt das wesentlich leichter lösliche Addukt **1c** in Lösung, so daß das Solvens abdestilliert werden muß.

Die wichtigsten Eigenschaften der Boranaddukte **1b–1e** sind in Tab. 1 denen des 4,4'-Bipyridins (BP) und dessen Bismethylquartärsalzes **1a** zum Vergleich gegenübergestellt.

Man sollte erwarten, daß sich die Daten für die Addukte **1b–1e** zwischen denen von BP und **1a** bewegen. Dies ist tatsächlich der Fall, wie sich am besten an der durch die Substituenten am Pyridin-N-Atom beeinflussten chemischen Verschiebung der α - und β -H-Atome ablesen läßt. Die Reihenfolge BP < **1c** < **1b** < **1d** < **1a** entspricht der sinkenden

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert) wurden in unter Stickstoff abgeschmolzenen Röhrchen bestimmt. — IR: Perkin-Elmer 157G. — UV: Carry 17 von Applied Physical Corporation. — ¹H-NMR: Varian T60 (60 MHz) und EM 360 (60 MHz), standardisiert intern gegen TMS oder Solvenssignale. — ¹¹B-NMR: Bruker WH 90 (22.63 MHz). ¹¹B-Spektren wurden gegen Et₂O-BF₃ extern standardisiert. — Voltammetrie: PAR 170 von Princeton Applied Research mit Innenwiderstands-Kompensation. Substrat: $c = 1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, Leitsalz: $c = 5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$ mol/l n-Bu₄NBF₄. Elektrode: Pt- und Ag/AgCl in Acetonitril, Spannungsvorschub (Cyclovoltammetrie): 20–200 mV/s.

9,9'-(4,4'-Bipyridin-1,1'-diyl)bis(9-chloro-9-borabicyclo[3.3.1]nonan) (**1b**): Man löst 5.29 g (33.8 mmol) (9-BBN)-Cl¹⁴ in 20 ml absol. THF und tropft unter Rühren 2.64 g (16.9 mmol) in 20 ml absol. THF gelöstes 4,4'-Bipyridin zu. Es fällt ein hellgelber Niederschlag aus. Dieser wird abgefrittet und dreimal mit jeweils 10 ml absol. Pentan gewaschen. Ausb. 5.20 g (66%) hellgelbe, hydrolyseempfindliche Substanz, Schmelzpunkt > 300°C. — IR (KBr): 3100 cm⁻¹, 2940, 2905, 2855 (C—H), 1630, 1600, 1500 (ar-C—C, ar-C—N), 1485 (ar-C—C), 1420 (C—H), 1210, 1100, 1080 (B—N), 920, 825, 800, 735, 715, 695, 640 (ar-C—H). — UV [DMF, Reduktion mit Na (s.u.)]: λ_{\max} (lg ϵ_{\min})¹⁵ = 356 nm (4.46), 371 (4.48), 382 (4.53), 540–650 (4.06), 645 (3.85) (sh) (identisch mit dem Spektrum von BP_{SEM}⁹). — ¹H-NMR (60 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 1.33$ (m) und 1.68 (m); 28H, 9-BBN-Rest), 8.33 (d; 4H, β -bipy-H), 9.01 (d; 4H, α -bipy-H). — ¹¹B-NMR (22.6 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 34.5 \pm 1$ (br).

C₂₆H₃₆B₂Cl₂N₂ (469.1)

Ber. C 66.57 H 7.74 B 4.61 Cl 15.11 N 5.97

Gef. C 65.96 H 7.31 B 4.67 Cl 15.05 N 6.16

1,1'-(4,4'-Bipyridin-1,1'-diyl)bis(1-boradamantan) (**1c**): 1.88 (9.14 mmol) Boradamantan-THF-Komplex^{10a} werden in 20 ml absol. THF gelöst. Dazu tropft man 0.71 g (4.67 mmol) in 40 ml absol. THF gelöstes 4,4'-Bipyridin. Die Reaktionslösung färbt sich sofort gelb und bei weiterer Zugabe grün. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wird aus 50 ml absol. Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.31 g (68%) gelbe Substanz, ab 300°C Zers. [Lit.⁹: 300°C (Zers.)]. — IR (KBr): 3090 cm⁻¹, 2860, 2800 (C—H), 1622, 1535, 1490 (ar-C—C, ar-C—N), 1440, 1415 (C—H), 1320, 1295, 1250, 1230, 1210, 1085, 1065 (B—N), 982, 935, 825, 795, 762 (ar-C—H). — UV [DMF, nach Reduktion mit Na (s.u.)]: λ_{\max} (lg ϵ_{\min})¹⁵ = 397 nm (4.48), 422 (4.42), 568 (4.11), 615 (4.19). — ¹H-NMR (60 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 0.80$ (d), 1.65 (d) und 2.27 (m) (30H, Boradamantan-Rest), 8.31 (d; 4H, β -bipy-H), 8.84 (d; 4H, α -bipy-H).

C₂₈H₃₈B₂N₂ (424.2) Ber. C 79.27 H 9.03 B 5.10 N 6.60

Gef. C 79.00 H 8.85 B 5.10 N 6.77

B,B'-(4,4'-Bipyridin-1,1'-diyl)bis(trifluorboran) (**1d**), vgl. Lit.⁷: Man tropft zu 2.50 ml (20.3 mmol) Et₂O-BF₃ ($d = 1.13$) in 20 ml absol. THF 1.59 g (10.2 mmol) 4,4'-Bipyridin gelöst in 40 ml absol. THF. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abgefrittet wird. Ausb. 2.28 g (77%) farblos, hydrolyseempfindlicher Feststoff mit Schmp. 210°C. — IR (KBr): 3260 cm⁻¹, 3080, 2960, 2920 (C—H), 1620, 1530, 1490 (ar-C—C, ar-C—N), 1420 (ar-C—C), 1355, 1100 (B—N), 890, 780, 700, 610 (ar-C—H). — UV [DMF, nach Reduktion mit Na (s.u.)]: λ_{\max} (lg ϵ_{\min}) = 358 nm (3.84), 375 (4.06), 382 (4.15), 550–590 (3.64), 650 (3.16) (sh) (identisch mit dem Spektrum von BP_{SEM}⁹). — ¹H-NMR (60 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 8.26$ (d; 4H, β -bipy-H), 8.99 (d; 4H, α -bipy-H).

C₁₀H₈B₂F₆N₂ (291.8) Ber. C 41.16 H 2.76 N 9.60

Gef. C 41.22 H 2.97 N 9.32

B,B'-(4,4'-Bipyridin-1,1'-diyl)bis(trichlorboran) (**1e**): 1.40 g (9.00 mmol) 4,4'-Bipyridin, in 20 ml absol. CCl₄ gelöst, werden zu 10 ml einer 1.8 molaren Lösung von BCl₃ in CCl₄ bei –10°C zugetropft. Der erhaltene Niederschlag wird abgefrittet. Ausb. 2.69 g (69%) farblose Kristalle mit Schmp. > 350°C. — IR (KBr): 3120 cm⁻¹ (C—H), 1632, 1540, 1490 (ar-C—C, ar-C—N), 1439, 1428 (ar-C—C), 1221, 1110, 1036 (B—N), 810, 770, 710, 670 (ar-C—H). — UV [DMF, nach Reduktion mit Na (s.u.)]: λ_{\max} (lg ϵ_{\min}) = 362 nm (3.42), 390 (3.16), 400 (3.77), 550–590 (3.42), 640 (3.31) (sh) (dem Spektrum von BP_{SEM} sehr ähnlich). — ¹H-NMR (60 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 8.63$ (d; 4H, β -bipy-H), 9.54 (d; 4H, α -bipy-H).

C₁₀H₈B₂Cl₆N₂ (390.3) Ber. C 30.74 H 2.05 Cl 54.49 N 7.17

Gef. C 29.90 H 1.66 Cl 54.59 N 6.97

Darstellung der Radikale: In ein Reaktionsgefäß mit angeschmolzener Küvette gibt man 10 ml der mit **1** hergestellten Meßlösung (10^{-3} – 10^{-4} molar in trockenem DMF) unter N₂ in das Reaktionsgefäß. Dann setzt man 3–4 g Natriumstücke zu und entgast mehrmals. Bei maximaler Farbtiefe (nach 1–2 h) wurde die violette Lösung UV-spektroskopisch untersucht.

CAS-Registry-Nummern

1b: 118631-63-3 / **1c**: 69874-61-9 / **1d**: 29477-02-9 / **1e**: 118631-64-4 / (9-BBN)Cl: 22086-34-6 / BCl₃: 10294-34-5 / Et₂O—BF₃: 109-63-7 / Boradamantan—THF-Komplex: 61357-36-6 / 4,4'-Bipyridin: 553-26-4

- Mitteilung LII: S. Hünig, I. Wehner, *Heterocycles* **1989**, im Druck.
- Aus der *Dissertation* I. Wehner, Univ. Würzburg 1986.
- S. Hünig, J. Groß, W. Schenk, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 324.
- S. Hünig, H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* **92** (1980) 1.
- M. Horner, S. Hünig, H. Pütter, *Electrochim. Acta* **27** (1982) 205.
- W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **241** (1983) 157.
- K. Hensen, F. K. Fleischmann, *Z. Naturforsch., Teil A*, **25** (1970) 790.
- H. C. Brown, J. A. Soderquist, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 846.
- B. M. Mikhailov, V. N. Smirnov, *Khim. Farm. Zh.* **13** (1979) 35.
- Vorschriften zur Synthese von 1-Boradamantan: ^{10a} B. M. Mikhailov, T. K. Baryshnikova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1978**, 929. — ^{10b} B. M. Mikhailov, V. N. Smirnov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1974**, 1137. — ^{10c} B. M. Mikhailov, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 691. — ^{10d} B. M. Mikhailov, *Pure Appl. Chem.* **39** (1974) 505. — ^{10e} B. M. Mikhailov, V. N. Smirnov, V. A. Kasparov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1976**, 2302. — ^{10f} B. M. Mikhailov, V. N. Smirnov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1972**, 1672. — ^{10g} V. S. Bogdanov, Yu. N. Bubnov, S. I. Frolow, B. M. Mikhailov, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1968**, 307. — ^{10h} B. M. Mikhailov, V. N. Smirnov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1973**, 2165. — Es wurde der hinsichtlich Edukte und Ausbeuten günstige Weg über Propargylmethylether und Triallylboran nach Lit.^{10a} gewählt.
- M. Graßberger, *Organische Borverbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1971. M. F. Lappert in *The Chemistry of Boron and its Compounds* (E. L. Muetterties, Hrsg.), John Wiley and Sons Inc., New York — London — Sydney 1967.
- Die Bande bei 234 nm besitzt bei 270 nm noch eine Schulter (Verunreinigung?, vgl. Kurven in Abb. 1).
- J. Heinze, *Angew. Chem.* **96** (1984) 823; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 831.
- H. C. Brown, G. W. Kramer, *J. Organomet. Chem.* **73** (1974) 1.
- Da der vollständige Umsatz zum Radikal-Ion nicht bekannt ist, stellen diese Werte Minimalbeträge dar. Sie eignen sich vor allem zur Charakterisierung der relativen Intensität verschiedener Banden einer Verbindung.

[209/88]