

Elektrochemisches Verhalten von Quadratsäure-amiden

Siegfried Hünig* und Hermann Pütter¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 13. Oktober 1976

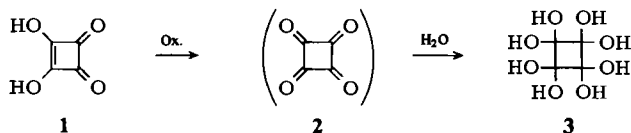
Im Gegensatz zur Quadratsäure (1) und deren Diethylester 26 lassen sich das Esteramid 25 sowie die 1,2-Diamide 6–8, 10–13 und die 1,3-Diamide 14–21 polarographisch reversibel zum Radikalkation oxidieren und z. T. auch reversibel zum Radikalanion reduzieren. Der Substituenteneinfluß auf die Lage der Potentiale wird diskutiert. Das Dianion 7_{red} des 1,2-Diamids 6 bildet ein reversibles zweistufiges Redoxsystem mit stabilem 7_{sem} (ESR-Spektrum) und der sehr großen Semichinon-Bildungskonstante $K_{\text{sem}} = 4 \cdot 10^{15}$.

Electrochemistry of Squaric Acid Amides

Contrary to squaric acid (1) and its diethyl ester 26, polarography of the ester amide 25, the 1,2-diamides 6–8, 10–13, and the 1,3-diamides 14–21 produces reversibly radical cations and partly also radical anions. The substituent effect on the potentials is discussed. The dianion 7_{red} of the diamide 6 forms a reversible two-step redox system, including the stable 7_{sem} (e.s.r. spectrum) with a very high semiquinone formation constant $K_{\text{sem}} = 4 \cdot 10^{15}$.

A. Einführung

Die chemische Oxidation der Quadratsäure (1) führt nicht zum Cyclobutanetetraon (2) selbst, sondern zu dessen Tetrahydrat 3²⁾, das sich allerdings wieder zu 1 reduzieren läßt³⁾. Die polarographische Oxidation von 1 verläuft irreversibel (s. u.).



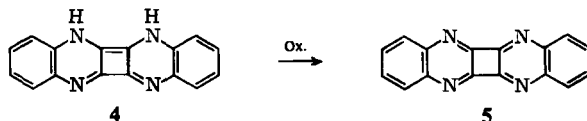
Der Ersatz aller vier Sauerstoffatome in 1 durch Stickstoff führt dagegen im Bisamidin 4 zu einer Verbindung, die sich chemisch glatt zum „Tetraaminoderivat“ 5 oxidieren läßt⁴⁾. Darüber hinaus vollzieht sich die elektrochemische Elektronenübertragung am Dianion von 4 bzw. an 5 voll reversibel in zwei Stufen unter Einschaltung eines sehr stabilen Radikalanions⁴⁾.

¹⁾ Aus der Dissertation H. Pütter, Univ. Würzburg 1972.

²⁾ S. Skujins, J. Delderfeld und G. A. Webb, *Tetrahedron* **24**, 4805 (1968).

³⁾ R. West, H. Y. Niu und M. J. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2584 (1963).

⁴⁾ S. Hünig und H. Pütter, *Chem. Ber.* **110**, 2532 (1977), nachstehend.



Dieser markante Wechsel im elektrochemischen Verhalten wirft die Frage auf, ob bereits die Substitution von zwei Sauerstoffatomen durch Stickstoff, also das Bindungssystem der Quadratsäure-1,2- und -1,3-diamide, reversible Redoxvorgänge erlaubt, die sich durch Polarographie (DC oder AC) oder cyclische Voltammetrie (CV) nachweisen lassen. Die Beantwortung dieser Frage besitzt allgemeineres Interesse, weil für die „Oxocarbons“, mit dem Dianion der Quadratsäure $C_4O_4^{2\ominus}$ als prominentem Vertreter, leichte Einelektronen-Oxidation und -Reduktion postuliert wurde⁵⁾.

B. Redoxverhalten von Quadratsäure-1,2-diamiden

Als Quadratsäurediamid, das den Strukturelementen von 4 am nächsten kommt, bot sich das vom *o*-Phenylendiamin abgeleitete 6⁶⁾ an, zumal dessen glatte chemische Oxidation zu 7 bereits bekannt ist⁷⁾. Da dieser Vorgang neben Elektronen- auch Protonenübertragungen enthält, zeigt auch das cyclische Voltammogramm von 6 in Dimethylformamid ein merkwürdiges Aussehen (Abb. 1). Man erkennt einen irreversiblen anodischen und kathodischen Peak, wobei der Gesamtvorgang jedoch reversibel ist. Diesem Verhalten wird folgende Interpretation gerecht: Die Basizität des Solvens reicht aus, um bei der Oxidation von 6 sofort zwei Protonen übernehmen zu können, so daß

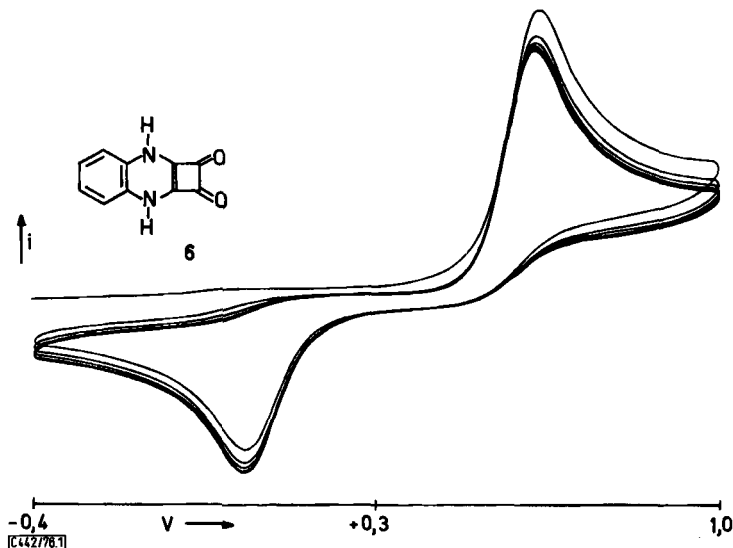


Abb. 1. Cyclisches Voltammogramm von 6 in DMF gegen Ag/AgCl in Acetonitril

⁵⁾ R. West und J. Niu in J. P. Snyder, *Nonbenzenoid Aromatics*, Academic Press, New York 1969.

⁶⁾ S. Skujins und G. A. Webb, *Chem. Commun.* 1968, 598.

⁷⁾ H. Ehrhardt, S. Hünig und H. Pütter, *Chem. Ber.* 110, 2506 (1977), vorstehend.

7_{Ox} entsteht [anodisches Peakpotential (E_p^a) = 0.64 V]. 7_{Ox} nimmt aber, wie seine Polarographie zeigt (vgl. Tab. und Abb. 2), erst bei $E_{1/2}^1 = -0.03$ V, entsprechend $E_p^a = 0.00$ V, wieder ein Elektron zu 7_{Sem} auf. Die Verschiebung des kathodischen Peakpotentials (E_p^c) auf +0.05 V beim Einsatz von **6** erklärt sich aus der Protonierung von 7_{Sem} , das sogleich zu **6** weiterreduziert wird. Die Weiterreduktion von 7_{Sem} führt – ebenfalls reversibel – zu 7_{Red} , das auch aus **6** erzeugt und der gleichen Redoxreaktion unterworfen werden kann. Sehr bemerkenswert ist die extrem hohe Semichinonbildungskonstante $K_{\text{Sem}} = 4 \cdot 10^{15}$ dieses zweistufigen Redoxsystems, die derjenigen von **5** entspricht⁴⁾.

Tab.: Elektrochemische Daten von Quadratsäurederivaten. Halbstenpotentiale $E_{1/2}^c$ (Reduktion) und $E_{1/2}^a$ (Oxidation), bestimmt durch Gleichstrom-(DC) und Wechselstrom-(AC)-Polarographie sowie cyclische Voltammetrie (CV) bei 200 mV/s. Bei Irreversibilität stehen die Werte in runden Klammern (DC, AC), im Falle von CV in eckigen Klammern die Peakpotentiale E_p^c und E_p^a . *n*: Zahl der übertragenen Elektronen. Solventien: Acetonitril (AN), Dimethylformamid (DMF) und Nitromethan (NM)

Verb.	Methode	$E_{1/2}^c$ [V]	<i>n</i>	$E_{1/2}^a$ [V]	<i>n</i>	Solvens
6	DC	–	–	(+0.58)	–	DMF
	AC	–	–	(+0.67)	–	
	CV	[+0.05]	–	[+0.64]	2.0 ^{a)}	
6 + KOtBu (= 7_{Red})	DC	–0.92	1.0	–0.02	0.9	DMF
	AC	(–0.85)	–	–0.00	–	
7_{Ox}	DC	–0.95	1.0	–0.03	1.0	DMF
	AC	–0.93	–	–0.02	–	
	CV	–0.93	0.9	–0.02	1.0	
8	DC	–	–	+0.88	1.0	AN
	AC	–	–	+0.88	–	
	CV	–	–	+0.89	1.0	
8	DC	–1.87	1.0	+0.82	0.9	DMF
	AC	–1.92	–	+0.83	–	
	CV	[–1.91]	–	+0.82	0.9	
10	DC	–1.92	–	+1.29	1.0	DMF (Red.) AN (Ox.)
	AC	–1.92	–	+1.30	–	
	CV	[–1.97]	–	+1.29	1.0	
11	DC	(–0.92)	–	+1.42	0.7	DMF (Red.) AN (Ox.)
	AC	–	–	+1.45	–	
	CV	–	–	+1.44	0.9	
12	DC	–2.25	1.2	+1.08	1.0	DMF (Red.) AN (Ox.)
	AC	–2.33	–	+1.09	–	
	CV	[–2.30]	–	+1.08	1.0	
13	DC	–2.20	–	+1.02	1.0	DMF (Red.) AN (Ox.)
	AC	–	–	+1.02	–	
	CV	–	–	+1.02	1.0	
14	DC	–	–	+0.92	1.0	DMF
	AC	–	–	+0.95	–	
	CV	–	–	+0.95	1.0	
15	DC	–1.55	1.0	+1.13	1.0	DMF (Red.) AN (Ox.)
	AC	–1.55	–	+1.14	–	
	CV	[–1.58]	–	+1.13	1.0	
16	DC	–1.37	1.0	+1.22	0.7	DMF (Red.) AN (Ox.)
	AC	–1.37	–	+1.25	–	
	CV	–1.37	0.9	+1.23	0.8	

Tab. (Fortsetzung)

Verb.	Methode	$E_{1/2}^c$ [V]	n	$E_{1/2}^a$ [V]	n	Solvens
17	DC	—	—	(+0.91)	—	DMF
	AC	—	—	(+0.97)	—	
	CV	[-0.30]	—	[+0.97]	—	
18	DC	—	—	(+0.88)	—	DMF
	AC	—	—	(+0.93)	—	
	CV	[+0.11]	—	[+0.94]	—	
19	DC	—	—	+0.88	1.0	AN (Ox.)
	AC	-2.09	—	+0.89	—	
	CV	-2.08	1.2 ^{b)}	+0.88	0.9	
20	DC	-2.11	1.1	+0.95	1.0	DMF (Red.) AN (Ox.)
	AC	-2.12	—	+0.96	—	
	CV	[-2.16]	—	+0.95	1.0	
21	DC	—	—	+1.05	1.0	AN (Ox.) AN
	AC	—	—	+1.06	—	
	CV	[-1.95] ^{c)}	—	+1.05	1.0	
24	DC	—	—	+1.36	0.9	
	AC	—	—	+1.37	—	
	CV	—	—	+1.36	1.0	
25	DC	-2.07	1.3	+1.56	1.0	AN
	AC	-2.15	—	+1.57	—	
	CV	-2.13 ^{c)}	—	+1.57	0.7	
26	DC	(-1.82)	—	(+2.33)	—	DMF (Red.) AN (Ox.)
	CV	—	—	[+2.40]	—	
1	DC	—	—	(+0.85)	—	DMF
1	DC	—	—	(+0.78)	—	0.2 N KOH

a) Durch Stufenhöhenvergleich mit *N,N'*-Dibenzyl-4,4'-bipyridylium-tetrafluorborat¹²⁾.

b) Bei 20 V/s nahezu reversibel.

c) Auch bei 20 V/s irreversibel.

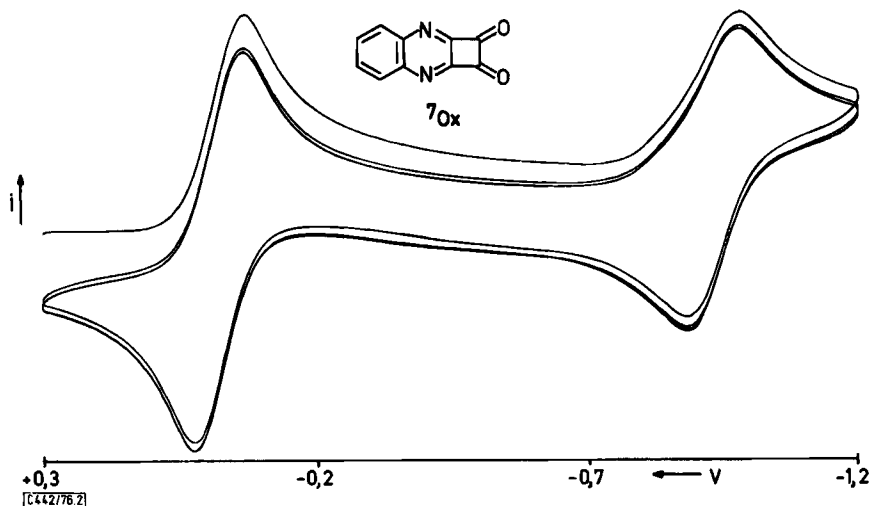
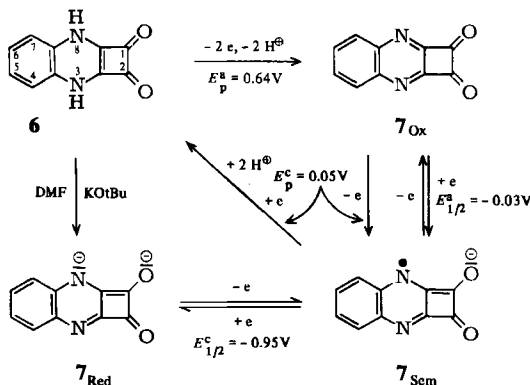
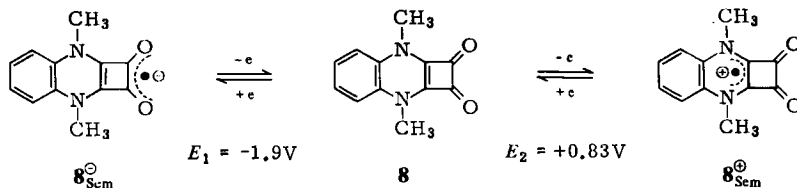


Abb. 2. Cyclisches Voltammogramm von **7Ox** in DMF gegen Ag/AgCl in Acetonitril



Die Simulation des ESR-Spektrums von 7_{Sem} liefert die Kopplungskonstanten $a_N = 4.21$, $a_{4-H, 7-H} = 0.88$ und $a_{5-H, 6-H} = 1.23$ Gauß, erfordert also für 4-, 7-H und 5-, 6-H im Benzolkern sehr unterschiedliche Werte, im Gegensatz zu nur einer Kopplungskonstante ($a_H = 0.80$) für 5_{Sem} ⁴⁾. Trotz der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs ist in 7_{Sem} das Einzelelektron stärker in den Benzolkern delocalisiert ($a_N/a_H = 2.00$) als in 5_{Sem} ($a_N/a_H = 2.34$)⁴⁾.

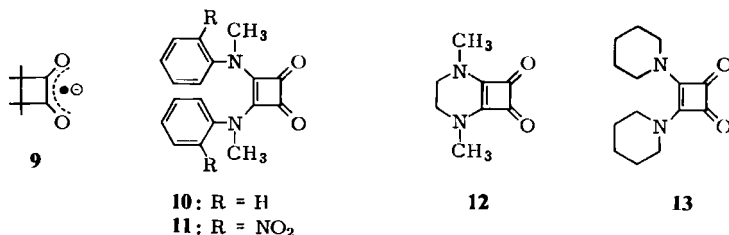
Die bei **6** bzw. **7** durch Protonenübertragung verursachten Komplikationen entfallen im Dimethylderivat **8**⁷⁾, das naturgemäß ungeladen vorliegt. Da es bereits chemisch zum isolierbaren Radikalkation 8_{Sem}^{\oplus} oxidiert werden kann, dessen ESR-Spektrum Feinstruktur zeigt⁷⁾, war die reversible Einelektronenoxidation bei +0.83 V (Tab.) zu erwarten. Überraschenderweise nimmt aber **8** bei -1.9 V auch ein Elektron reversibel zu 8_{Sem}^{\ominus} auf. Man ist versucht, diese Reduzierbarkeit hauptsächlich dem 1,2-Dion in **8** zuzuschreiben und damit 8_{Sem}^{\ominus} entsprechend als Semidion zu formulieren. Die ESR-Spektren derartiger Semidione sind gerade im Typ **9** ausführlich untersucht⁸⁾.



Für die Oxidierbarkeit von **8** könnte vor allem der verkappte *o*-Phenylendiaminrest verantwortlich sein. Das trifft nur für die relativ niedrige Lage des Oxidationspotentials zu. Geht man nämlich von **8** zu dem verwandten Diamid **10**⁷⁾ über, so wird – allerdings bei +1.29 V – ebenfalls ein Elektron reversibel abgegeben.

Auch die reversible Reduktion findet sich bei **10** wieder (Abb. 3). $10_{\text{Sem}}^{\ominus}$ entsteht sogar beim gleichen Potential wie 8_{Sem}^{\ominus} .

⁸⁾ G. A. Russell, P. A. Whittle, R. G. Keske, G. Holland und C. Aubuchon, J. Am. Chem. Soc. 94, 1693 (1972).



Die Acceptorwirkung der Nitrogruppen in **11** und die gegenüber **10** noch verringerte Planarität erhöhen das anodische Potential auf + 1.42 V. Bei der Reduktion wird offenbar zunächst die Nitrogruppe angegriffen.

Die Beispiele **12** und **13** beweisen mit ihrem analogen Verhalten die Entbehrlichkeit der aromatischen Reste in **8–10**. Wie von anderen Aminen bekannt⁹⁾, verschieben die stärker basischen Reste in **12** und **13** die Potentiale negativ (vgl. Tab.).

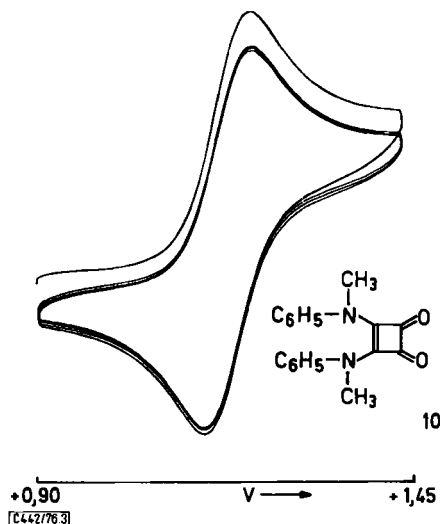


Abb. 3. Cyclisches Voltammogramm von **10** in Acetonitril gegen Ag/AgCl in Acetonitril

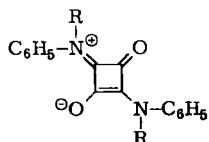
C. Redoxverhalten von Quadratsäure-1,3-diamiden

Die große Ähnlichkeit von Quadratsäure-1,2- und -1,3-diamiden¹⁰⁾ spiegelt sich auch im elektrochemischen Verhalten wider: Ein Vergleich der 1,3-Diamide **15** und **20** mit den isomeren 1,2-Diamiden **10** und **13** zeigt, daß die 1,3-Diamide sowohl etwas leichter oxidiert als auch reduziert werden (Tab.).

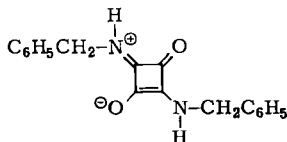
Die Reversibilität der Oxidation ist durchweg gewährleistet, während der Reduktionsschritt bisweilen etwas gestört ist und bei den primären 1,3-Diamiden **14**, **17** und **18** nur undeutlich auftritt.

⁹⁾ D. Scheutzw, Dissertation, Univ. Würzburg 1966.

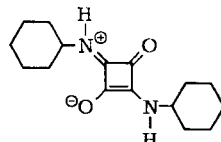
¹⁰⁾ Vgl. die in Lit.⁷⁾ zitierte Literatur.



	14	15	16
R	H	CH ₃	C ₆ H ₅



17



18

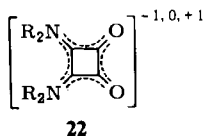


	19	20	21
R			

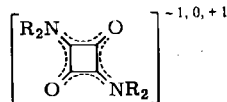
In der Reihe **19**, **20**, **21** steigen die Oxidationspotentiale (Tab.) parallel zur sinkenden Donorstärke der beteiligten Aminogruppen, wie sie sich z. B. bei den entsprechenden Enaminen zeigt¹¹⁾.

D. Diskussion der Ergebnisse

Wie gezeigt, lassen sich zahlreiche Quadratsäure-1,2- und -1,3-diamide einstufig reversibel oxidieren und reduzieren, was sich mit den allgemeinen Formeln **22** und **23** ausdrücken läßt.

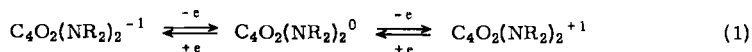


22



23

Die leichte Zugänglichkeit dieser Diamide und ihre nahezu unbegrenzte Haltbarkeit machen sie zu empfehlenswerten Übungsbeispielen, vor allem aber zu zweckmäßigen Eichsubstanzen. Nach Schema (') erfüllen sie erstmals die für „Oxocarbons“ geforderte einstufige Reduzierbarkeit⁵⁾.

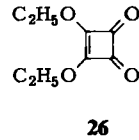
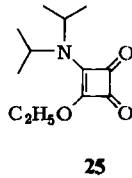
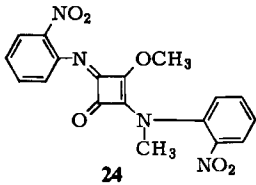


Auch der zu **11** isomeren Verbindung **24**⁷⁾ läßt sich reversibel ein Elektron entziehen. Selbst das Monoesteramid **25**⁷⁾ gehorcht noch den gleichen Regeln, obschon das Oxidationspotential auf +1.57 V gestiegen ist. Erwartungsgemäß ist der Quadratsäure-diethylester (**26**) noch schwerer zu oxidieren. Die anodische Stufe bei +2.33 V ist jedoch

¹¹⁾ Vgl. S. Hünig und H. Hoch, Fortschr. Chem. Forsch. **14**, 235 (1970).

¹²⁾ W. Schenk, Dissertation, Univ. Würzburg 1973.

genausowenig reversibel wie die kathodische bei -1.82 V, so daß keine definierten Aussagen möglich sind.



Wir danken Herrn Dipl.-Chem. *M. Horner* für einige polarographische Messungen unter verbesserten Bedingungen. Der *Dechema*, Frankfurt (Main), dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen (Rhein), danken wir für die großzügige Förderung.

Experimenteller Teil

Alle eingesetzten Substanzen sind vorstehend beschrieben ⁷⁾. Die elektrochemischen Messungen wurden mit einem PAR-Gerät TM/170 durchgeführt. Als Leitsalz in den sorgfältig gereinigten Lösungsmitteln diente 0.1M Tetraethylammonium-tetrafluoroborat. Die gegen Ag/AgCl in Acetonitril bestimmten Potentiale sind für Acetonitril, Dimethylformamid und Nitromethan fast identisch. Zur Umrechnung auf eine Ag/AgCl gesätt. wäßr. KCl-Elektrode müssen 80mV abgezogen werden.

[442/76]