

Redoxverhalten von Tetraaza[4]radialenen

Konrad Hesse^a, Siegfried Hünig*^a, Hans Jürgen Bestmann^b, Günter Schmid^b, Eberhard Wilhelm^b, Gunther Seitz^c, Rudolf Matusch^c und Klaus Mann^c

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

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^b,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen, und

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg^c,
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg (Lahn)

Eingegangen am 3. Juli 1981

Redox Properties of Tetraaza[4]radialenes

The electrochemical reversible two step reduction of the related compounds 1_{OX} ($K_{SEM} = 2.0 \cdot 10^{15}$), 2_{OX} ($K_{SEM} = 8.9 \cdot 10^{11}$), and $3_{OX/RED}$ ($K_{SEM} = 7.6 \cdot 10^{12}$) is described and discussed. $3_{OX/RED}$ may also be oxidized in two steps ($K_{SEM} = 1.7 \cdot 10^4$); thus it reacts as a four step redox system.

Während Cyclobutatetron bisher nur als Tetrahydrat isoliert werden konnte¹⁾, kennt man inzwischen Cyclobutanderivate mit vier $-N=C<$ -Bindungen, die sich als Abkömmlinge des Tetraaza[4]radialens betrachten lassen. Es handelt sich um die starre Verbindung 1_{OX} ²⁾, Tetrakis(phenylimino)cyclobutan (2_{OX})³⁾ und mehrere Tetrahydrazone⁴⁾, von denen nur $3_{OX/RED}$ untersucht wurde.

Elektrochemisches Verhalten von 1_{OX} , 2_{OX} und $3_{OX/RED}$ ⁵⁾

Wie früher schon gezeigt, läßt sich das luftstabile 1_{OX} in DMF glatt reversibel zweistufig bis zum Dianion 1_{RED}^{2-} reduzieren. Wie die nach Gl. (1) definierte Semichinonbildungskonstante K_{SEM} zeigt, besitzt das System 1 mit dem ungewöhnlich großen $K_{SEM} = 2.0 \cdot 10^{15}$ ein thermody-

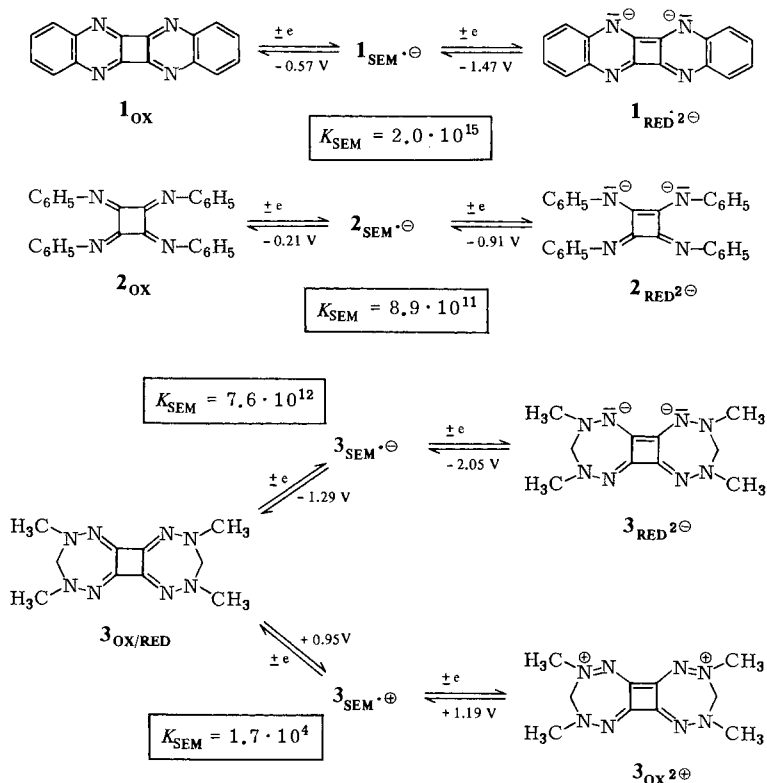
$$K_{SEM} = \frac{[SEM]^2}{[RED][OX]} \quad (1)$$

namisch außerordentlich stabiles Radikalanion $1_{SEM}^{\ominus 2)}$.

Das verwandte, aber viel beweglichere System 2, bei dem zumindest im Kristall die 4 N-Atome nicht in der Vierringebene liegen³⁾, läßt sich ebenfalls zweistufig reduzieren. Vermutlich trägt dieser geometrische Unterschied zu dem um den Faktor $\approx 10^3$ kleineren K_{SEM} -Wert bei. Dieser ist mit $K_{SEM} = 8.9 \cdot 10^{11}$ immer noch so groß, daß im Gleichgewicht praktisch ausschließlich 2_{SEM}^{\ominus} vorliegt. Aus der Lage der Potentiale ist abzulesen, daß sich 2_{OX} viel leichter reduzieren läßt als 1_{OX} .

Auch chemisch erweist sich 2_{OX} als starkes Oxidationsmittel, das Hydrochinon und primäre Alkohole oxidiert und dabei in $2_{RED} \cdot 2H$ übergeht³⁾. Dagegen wird $1_{RED} \cdot 2H$ bereits durch Luft-sauerstoff oxidiert.

Im Gegensatz zu 1 und 2 existiert 3 sogar in fünf Oxidationsstufen, d. h. als ein vierstufiges Redoxsystem. Dabei nimmt die ungeladene Form, gekennzeichnet als $3_{OX/RED}$, anders als bei den



zwei verwandten vierstufigen Redoxsystemen^{6,7)}, eine Mittelstellung ein: Bei sehr negativen Potentialen wird $\mathbf{3}_{\text{OX/RED}}$ glatt reversibel zweistufig zu $\mathbf{3}_{\text{RED} 2 \ominus}$ reduziert, wobei K_{SEM} mit $7.6 \cdot 10^{12}$ den Wert für das System **2** sogar um rund eine Zehnerpotenz übertrifft.

Die neutrale Form von **3** stellt aber zugleich die reduzierte Stufe für ein zweistufiges Redoxsystem dar, das schließlich zu $\mathbf{3}_{\text{OX} 2 \oplus}$ führt. Obwohl Radikalkationen von Hydrazonen auch σ -Charakter besitzen können, dürfte es sich bei $\mathbf{3}_{\text{SEM} \cdot \ominus}$ um ein π -Radikal handeln⁸⁾.

Wie in der gezeigten Grenzformel angedeutet, dürfte die Ausbildung von Diazonium-Strukturen⁹⁾ wesentlich zur Stabilisierung von $\mathbf{3}_{\text{OX} 2 \oplus}$ beitragen und zugleich die mangelnde Oxidierbarkeit der Systeme **1** und **2** erklären. K_{SEM} ist bei der Oxidation mit $1.7 \cdot 10^4$ um $\approx 10^8$ kleiner als bei der Reduktion. Ähnliche Differenzen wurden z. B. auch bei der Reduktion und Oxidation isoelektronischer Systeme vom *Weitz*-Typ beobachtet¹⁰⁾.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Apparaturen, Lösungsmittel usw. vgl. Lit.²⁾. Von dort wurden auch die Ergebnisse für das System **1** übernommen. Alle Messungen wurden mittels cyclischer Voltammetrie (CV), Gleichstrom(DC)- und Wechselstrom(AC)-Polarographie unter N_2 durchgeführt. Sämtliche Potentiale wurden an einer Pt-Elektrode gegen Ag/AgCl in Acetonitril gemessen. Leitsalz $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$

oder $(C_2H_5)_4NBF_4$ 5×10^{-2} mol/l. Depolarisator $\approx 5 \times 10^{-4}$ mol/l. Die verschiedenen Auswertungen der Meßkurven (siehe Tab. 1) bestätigen die reversible Übertragung von jeweils einem Elektron.

Tab. 1. Elektrochemische Daten von **2** und **3**, ermittelt durch Gleichstromvoltammetrie (DC), Wechselstromvoltammetrie (AC) und cyclische Voltammetrie (CV)

Depolarisator (Solvens)	Methode	1. Pot. [V]	Auswertung (mV)	2. Pot. [V]	Auswertung (mV)
2 _{OX} (DMF)	CV (20–100 mV/s)	–0.21	62 ^{a)}	–0.90	60 ^{a)}
	DC ^{b)}	–0.21	112 ^{c)}	–0.92	125 ^{c)}
	AC ^{d)}	–0.20	108 ^{e)}	–0.92	125 ^{e)}
3 _{OX/RED} (DMF)	CV (20 mV/s)	–1.29	59 ^{a)}	–2.04	59 ^{a, f)}
	DC	–1.29	107 ^{c)}	–2.05	113 ^{c)}
	AC	–1.28	92 ^{e)}	–2.04	105 ^{e)}
3 _{OX/RED} (CH ₃ CN)	CV (20–200 mV/s)	+0.95	59 ^{a)}	+1.19	63 ^{a)}
	DC	+0.94	113 ^{c)}	+1.19	113 ^{c)}
	AC ^{d)}	+0.94	95 ^{e)}	+1.20	96 ^{e)}

a) Peakspitzenabstand. – b) + bas. Al₂O₃, Akt. Stufe I¹⁾. – c) Auswertung nach *v. Stackelberg*¹²⁾. – d) IR nicht voll kompensierbar. – e) Halbwertsbreite, bei voller Reversibilität und vollständiger IR-Kompensation gleich $90/n$ mV¹³⁾. – f) Bei 200–50 mV/s schwach gehemmter Ladungsdurchtritt.

- 1) *S. Skujins, J. Delderfield und G. A. Webb, Tetrahedron* **24**, 4805 (1968); *R. West, H. Y. Niu und M. Ito, J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2584 (1963).
- 2) *S. Hünig und H. Pütter, Angew. Chem.* **84**, 481 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 431 (1972); *Angew. Chem.* **85**, 143 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 149 (1973); *Chem. Ber.* **110**, 2524, 2532 (1977).
- 3) *H. J. Bestmann, G. Schmid und E. Wilhelm, Angew. Chem.* **92**, 134 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 136 (1980).
- 4) *G. Seitz, R. Matusch und K. Mann, Chem.-Ztg.* **101**, 557 (1977).
- 5) Die geladenen Formen der Systeme 1–3 sind jeweils nur in einer Grenzformel wiedergegeben.
- 6) *M. Horner und S. Hünig, Angew. Chem.* **89**, 424 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 410 (1977).
- 7) *B. Hagenbruch, K. Hesse, S. Hünig und G. Klug, Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 256.
- 8) *Vgl. A. Berndt, R. Bolze, R. Schneud und H. Woyнар, Angew. Chem.* **93**, 400 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 390 (1981).
- 9) *Vgl. hierzu Alkoxydiazonium-Salze, 1. Arbeit: S. Hünig, G. Büttner, J. Cramer, L. Geldern, H. Hansen und E. Lücke, Chem. Ber.* **102**, 2093 (1969); letzte Arbeit: S. Hünig, J. Cramer und H.-P. Hansen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 264; Triazenium-Salze: *H. Hansen, S. Hünig und K. Kishi, Chem. Ber.* **112**, 445 (1979).
- 10) *Vgl. S. Hünig und H. Berneth, Fortschr. Chem. Forsch.* **92**, 1 (1980).
- 11) *O. Hammerich und V. D. Parker, Electrochim. Acta* **1973**, 537; *B. S. Jensen und V. D. Parker, J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 367.
- 12) *M. v. Stackelberg, Polarographische Arbeitsmethoden*, S. 282, de Gruyter, Berlin 1950.
- 13) *E. R. Brown und R. F. Large, in A. Weissberger und B. W. Rossiter, Techniques of Chemistry, Vol. I., Part IIA, S. 444, Wiley-Interscience, New York 1971.*

[249/81]