

Bisamide der Quadratsäure:

Die Molekülstrukturen von 3,4-Dipyrrolidino-3-cyclobuten-1,2-dion, 2,4-Dipyrrolidino-3-oxocyclobutenylium-1-olat (Dipyrrolidinoquadratain) und 2,4-Dipyrrolidino-3-oxocyclobutenylium-1-thiolat (Dipyrrolidinothioquadratain)

Rainer Mattes*, Günter Johann und Christina Pieper

Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Münster, D-4400 Münster,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 18. Februar 1986. Angenommen 6. März 1986)

Bisamides of Squaric Acid: The Structures of 3,4-Dipyrrolidino-3-cyclobuten-1,2-dione, 2,4-Dipyrrolidino-3-oxocyclobutenylium-1-olate (Dipyrrolidinosquaraine), and 2,4-Dipyrrolidino-3-oxocyclobutenylium-1-thiolate (Dipyrrolidinothiosquaraine)

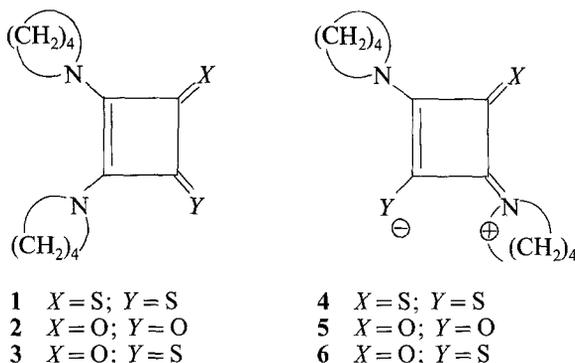
The structures of the title compounds **2**, **5** and **6** were determined by single crystal X-ray methods at room temperature (**2**) and at 140 K (**5** and **6**). The molecules contain approximately planar $C_4N_2O_2$ (or C_4N_2OS) groups with considerable C—N, C—O and C—S- π -bonding. The C—C bond distances in the four membered rings of the 2,4-bisamides (squaraines) **5** and **6** vary between 143.9(6) and 146.9 with a mean value of 145.8 pm. In the 3,4-bisamide **2** the cyclobutendione structure is more pronounced with $d(C—C)$ ranging from 142.5(4) to 148.8(5) pm. The packing mode of **2**, **5** and **6** are related by group-subgroup relations.

(Keywords: Squaric acid derivatives; Molecular structure)

Einleitung

Quadratsäure und ihre Derivate sind aus bindungstheoretischen Gründen eine besonders interessante Verbindungsklasse [1, 2]. Darauf wiesen auch kürzlich v. R. Schleyer und Mitarbeiter in einer Arbeit über die elektronische Struktur der Quadrataine, der 1,3-substituierten Derivate der Quadratsäure, am Beispiel des Dipiperidinoquadratains hin [3]. Modellrechnungen mit „*ab initio*“ und semiempirischen Methoden zeigten, in Übereinstimmung mit experimentellen Daten, im Quadratain-

system beachtliche C—N- und C—O- π -Bindungsanteile, aber nur einen geringfügigen C—C- π -Bindungsanteil. Die C—N- π -Bindung verhindert eine 1,3- abstoßende Wechselwirkung im Vierring, die üblicherweise zur Ringfaltung führt. Wir haben uns früher schon mit den Molekül- und Kristallstrukturen des 3,4-Dipyrrolidino-3-cyclobuten-1,2-dithions (**1**) und des 2,4-Dipyrrolidino-3-thioxocyclobutenylium-1-thiolats [Dipyrrolidinoquadratain (**4**)] befaßt [4]. In Fortführung dieser Arbeiten haben wir jetzt auch die Strukturen der drei Titelverbindungen aufgeklärt. Dabei sollte insbesondere der Einfluß der Substitution von Schwefel durch Sauerstoff in 1,2- bzw. 1,3-Stellung auf die Bindungsparameter des Cyclobutenrings und auf die dreidimensionale Packung der Moleküle ermittelt werden.



Experimenteller Teil

3,4-Dipyrrolidino-3-cyclobuten-1,2-dion (**2**), 2,4-Dipyrrolidino-3-oxocyclobutenylium-1-olat (Dipyrrolidinoquadratain) (**5**), 2,4-Dipyrrolidino-3-oxocyclobutenylium-1-thiolat (Dipyrrolidinothioquadratain) (**6**) und 3,4-Dipyrrolidino-3-cyclobuten-1-thio-2-on (**3**) wurden nach Literaturangaben [5—7] hergestellt und aus Dichlormethan umkristallisiert. Von **3** konnten bisher keine zu einer Strukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden. Die Reflexintensitäten der Kristalle wurden mittels eines Syntex P₂-1-Diffraktometers gemessen (Mo-K α ; $\vartheta/2\vartheta$ -scan; Graphitmonochromator). Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturbestimmung sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit Pattersonmethoden (**2** und **5**) und direkten Verfahren zur Phasenbestimmung (**6**). Die Lagen der Wasserstoffatome wurden Differenz-Fouriersynthesen entnommen und teilweise in die Verfeinerung einbezogen. Tab. 2 enthält die abschließenden Parameter, Tab. 3 die Bindungsabstände und -winkel. Abb. 1—3 enthalten Ortep-Plots von **2**, **5** und **6**. Für alle Rechnungen wurde das Programmsystem Syntex XTL/EXTL verwendet. Fehlordnungen in den Pyrrolidinringen und der Lage des Wassermoleküls bei **5** wurden durch Splitatome berücksichtigt. Als Formfaktor f für eine statistisch von Schwefel und Sauerstoff besetzte Lage in **3** wurde $0.75 \cdot f$ (Schwefel) verwendet.

Tabelle 1. Kristalldaten, experimentelle Bedingungen und Daten zur Strukturbestimmung

	2	6	5
Summenformel	$C_{12}H_{16}N_2O_2$	$C_{12}H_{16}N_2OS$	$C_{12}H_{16}N_2O_2 + 2H_2O$
Molmasse	220.3	236.4	238.3
<i>a</i> , pm	1819.5 (9)	1834.5 (2)	675.7 (5)
<i>b</i>	799.3 (4)	868.8 (6)	1946.8 (9)
<i>c</i>	740.8 (3)	713.2 (6)	497.8 (2)
β , °	95.24 (4)	90.0	96.53 (5)
Raumgruppe	I2/c	Pbcn	P2 ₁ /c
<i>Z</i>	4	4	2
Zellvolumen, pm · 10 ⁶	161.6	171.2	195.9
Dichte, g/cm ³	1.36	1.38	1.22
Zahl d. gem. Reflexe	1391	1487	1640
Zahl d. unabh. Reflexe mit $F_0 > 1.96\sigma(F_0)$	843	1071	939
Kristallgröße, mm	0.6 × 0.3 × 0.3	1 × 0.5 × 0.3	0.4 × 0.3 × 0.15
Meßbereich, 2 ϑ_{\max}	54	54	54
Meßtemperatur, K	293 +/—5	140 +/—5	140 +/—5
Absorptionskorrektur	keine	keine	ψ -scan
Zahl der Parameter	105	105	120
<i>R</i>	0.076	0.041	0.088
<i>R'</i>	0.089	0.040	0.090

Tabelle 2. Orts- und Temperaturparameter von 2, 5 und 6

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}(B_{\text{iso}})$
2:				
O	0790 (1)	2455 (3)	3731 (4)	4.9 (1)
N	0867 (1)	—1528 (3)	3600 (4)	2.8 (1)
C1	0365 (2)	1402 (4)	3044 (5)	3.0 (1)
C2	0358 (2)	—0437 (4)	2979 (4)	2.4 (1)
C3	1649 (2)	—3856 (6)	3822 (7)	4.2 (2)
C4	1943 (2)	—2575 (5)	5171 (6)	4.0 (2)
C5	1587 (2)	—0970 (5)	4475 (6)	3.2 (2)
C6	0852 (2)	—3355 (5)	3340 (6)	3.3 (2)
H1	171 (3)	—503 (8)	433 (7)	9 (1)
H2	188 (2)	—363 (6)	263 (7)	7 (1)
H3	246 (2)	—249 (4)	537 (5)	4 (1)
H4	175 (2)	—286 (5)	648 (6)	5 (1)
H5	187 (2)	—032 (6)	356 (6)	7 (1)

Koordinaten der C-, N-, O- und S-Atome mit 10⁴, der H-Atome mit 10³ multipliziert; für H-Atome ist B_{iso} angegeben.

Fortsetzung Tabelle 2

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}(B_{\text{iso}})$
H6	147 (2)	—021 (6)	547 (6)	5 (1)
H7	069 (2)	—357 (4)	202 (5)	3 (1)
H8	056 (2)	—382 (5)	421 (5)	4 (1)
5:				
O1	7 496 (5)	0 760 (2)	0 419 (6)	2.4 (1)
O2A	6 995 (46)	2 226 (18)	0 359 (48)	4.2 (7)
O2B	7 400 (42)	2 201 (16)	—0 005 (42)	2.6 (5)
N	8 619 (5)	0 740 (2)	2 979 (7)	2.0 (1)
C1	9 405 (6)	0 316 (2)	1 306 (8)	1.8 (2)
C2	8 848 (6)	0 318 (2)	0 197 (8)	1.9 (2)
C3	9 448 (8)	1 412 (2)	3 857 (10)	2.5 (2)
C4	6 690 (7)	—0 597 (3)	4 012 (9)	2.5 (2)
C5	6 210 (9)	—1 275 (4)	5 214 (15)	5.4 (4)
C6A	7 343 (27)	—1 765 (9)	4 620 (30)	2.6 (7)
C6B	8 104 (15)	1 674 (5)	5 808 (16)	3.2 (4)
H1	103 (9)	—135 (3)	492 (12)	6 (1)
H2	970 (7)	—169 (2)	255 (11)	3 (1)
H3	684 (8)	—011 (3)	523 (12)	5 (1)
H4	564 (7)	—037 (2)	255 (10)	3 (1)
H5	558	—119	690	5
H6	520	—152	401	5
H7	868	—160	761	5
H8	784	—216	549	5
H9	726 (7)	179 (2)	031 (9)	1 (1)
H10	721	249	219	5
6:				
S	0 868 (0)	2 775 (1)	0 708 (1)	2.53 (3)
N	0 921 (1)	6 760 (2)	0 640 (2)	2.16 (7)
C1	0 401 (1)	5 767 (2)	0 272 (3)	1.97 (8)
C2	0 364 (1)	4 088 (2)	0 279 (3)	2.27 (9)
C3	0 837 (1)	8 456 (2)	0 495 (4)	2.63 (8)
C4	1 626 (1)	8 992 (3)	0 326 (3)	2.30 (9)
C5	2 045 (1)	7 853 (3)	1 538 (3)	2.75 (9)
C6	1 679 (1)	6 316 (2)	1 104 (3)	2.75 (8)
H1	060 (1)	885 (3)	173 (3)	4 (1)
H2	052 (1)	869 (2)	—060 (3)	3 (1)
H3	177 (1)	895 (3)	—103 (3)	4 (1)
H4	168 (1)	009 (3)	078 (3)	3 (1)
H5	169 (1)	556 (2)	220 (3)	3 (1)
H6	190 (1)	580 (2)	—002 (3)	3 (1)
H7	199 (1)	810 (2)	286 (3)	3 (1)
H8	259 (1)	786 (2)	127 (3)	3 (1)

Tabelle 3. Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) in **2**, **5** und **6**

2:	C1—C1'	148.8 (5)	N—C5	147.7 (4)	
	C1—C2	147.1 (5)	N—C6	147.3 (3)	
	C2—C2'	142.5 (4)	C3—C4	149.6 (6)	
	C1—O	122.2 (4)	C3—C6	151.5 (5)	
	C2—N	132.4 (4)	C4—C5	150.6 (6)	
	C1'—C1—C2	88.7 (3)	C2'—C2—N	138.7 (3)	
	C1—C2—C2'	91.2 (3)	C2—N—C5	121.2 (3)	
	C2—C1—O	134.8 (3)	C2—N—C6	127.2 (3)	
	O—C1—C1'	136.5 (3)	C5—N—C6	111.2 (3)	
	C1—C2—N	130.1 (3)			
	5:	C1—C2	143.9 (6)	N—C3	146.9 (6)
		C1—C2'	146.9 (6)	N—C4	148.1 (6)
		C1—N	132.6 (5)	C3—C6B	149.4 (10)
		C2—O1	123.1 (5)	C4—C5	149.9 (9)
			C5—C6	149.8 (12)	
C2—C1—C2'		91.9 (4)	O1—C2—C1	135.7 (4)	
C1—C2—C1'		88.1 (3)	O1—C2—C1'	136.1 (4)	
N—C2—C1		134.0 (4)	C1—N—C3	122.1 (4)	
N—C2—C1'		134.2 (4)	C1—N—C4	122.2 (4)	
			C3—N—C4	112.6 (4)	
<i>Wasserstoffbrücken:</i>					
O1...O2A		287 (4)	O2A...O2A'	271 (4)	
O1...O2B		281 (3)	O2B...O2B'	275 (3)	
O1...H1—O2A		172 (4)	O1...H1—O2B	164 (5)	
6:	C1—C2	146.0 (3)	N—C3	148.0 (3)	
	C1—C2'	146.4 (3)	N—C6	148.7 (3)	
	C1—N	131.3 (3)	C3—C4	152.6 (3)	
	C2—S/O	149.9 (2)	C4—C5	152.2 (3)	
			C5—C6	152.6 (3)	
	C1—C2—C1'	87.6 (2)	C1—C2—S/O	137.1 (2)	
	C2—C1—C2'	92.4 (2)	C1'—C2—S/O	135.3 (2)	
	C2—C1—N	133.6 (2)	C1—N—C3	124.2 (2)	
	C2'—C1—N	133.9 (2)	C1—N—C6	123.8 (2)	
			C3—N—C6	111.8 (2)	

Ergebnisse und Diskussion

2 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $I2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Vier Formeleinheiten befinden sich auch in der orthorhombischen Elementarzelle von **6**, die Raumgruppe ist $Pbcn$. **5** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen Kristallwasser bei zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

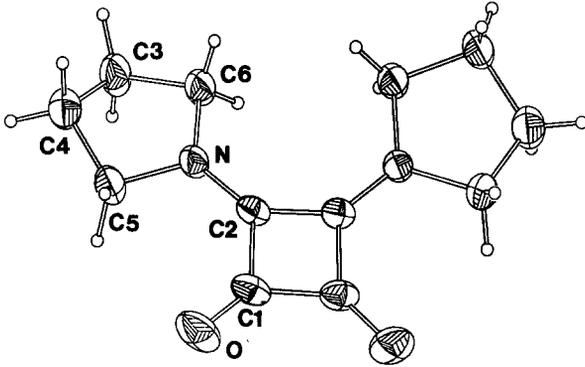


Abb. 1. Ortep-Plot von 2

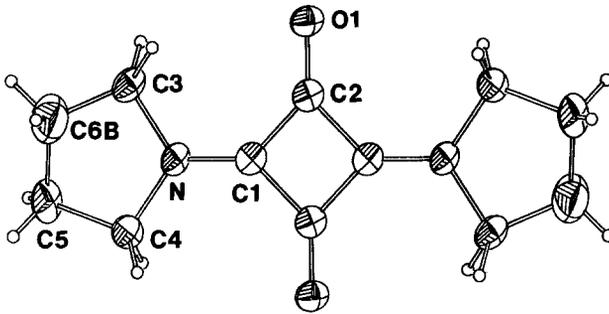


Abb. 2. Ortep-Plot von 5

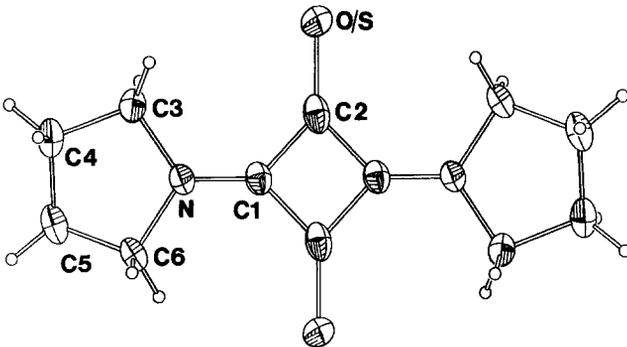


Abb. 3. Ortep-Plot von 6

2 liegt auf einer zweizähligen-Achse, **5** und **6** auf einem Symmetriezentrum der jeweiligen Raumgruppe. **6** besitzt selbst kein Symmetriezentrum; infolge einer Orientierungsfehlordnung und der Besetzung einer Punktlage mit Sauerstoff und Schwefel im Verhältnis 1 : 1 entsteht aber die röntgenographisch beobachtete Zentrosymmetrie. Aus dem Ortep-Plot (s. Abb. 3) ist zu entnehmen, daß die statistische Fehlordnung von Sauerstoff und Schwefel nicht zu einer starken Verschmierung der Elektronendichte ihrer Lagen, sondern hauptsächlich zur Verschiebung des gesamten Vierrings in Richtung der jeweils kürzeren Bindung führt.

Tabelle 4. Abstände von der mittleren Ebene durch die 8 Gerüstatome von **2**, **5** und **6** in pm

	2	5	6
C1	−2.1	0.9	0.4
C2	1.6	0.0	1.1
N	7.6	−0.4	−0.2
O/S	−8.0	0.0	−0.4

Die Abstände der Atome C1', C2' usw. sind durch die jeweilige Molekülsymmetrie gegeben.

In allen drei Verbindungen liegen die acht Gerüstatome in sehr guter Näherung in einer Ebene (s. Tab. 4). Am größten sind die Abweichungen im 1,2-substituierten Quadratsäurederivat **2**. Wie in **1** ist auch hier die Ebene durch O, C1, C1', O' gegenüber der Ebene durch N, C2, C2' und N' um ca. 5° geneigt [3]. Die Planarität der Quadrataine **5** und **6** ist nach den vorliegenden Strukturuntersuchungen noch ausgeprägter (vgl. Lit. [3, 4]).

Die mittlere C—C-Bindungslänge im Vierring der Quadrataine beträgt nach einer Zusammenstellung v. R. Schleyers [3] 145.6 +/− 2.3 pm. Auch die C—C-Abstände im Quadratain, im 1,3-Dithioquadratain- und im Tetrathioquadratain [8] sowie in den hier untersuchten Verbindungen **5** und **6** liegen in diesem Bereich. Offensichtlich wird die Größe dieser Abstände durch unterschiedliche Substituenten und Ladungen nicht wesentlich beeinflusst. Die Unterschiede zwischen **4**, **5** und **6** in ihren jeweiligen C—C(Ring)- und C—N-Bindungslängen sind zwar nur geringfügig, aber eine Korrelation zwischen der Länge der C—C- und der C—N-Bindung ist zu erkennen. Die C—O- bzw. die C—N-Bindungslänge in **5** mit 123.1(5) bzw. 132.6(5) pm sind wie im Dipiperidoquadratain [3] nur wenig größer als

Doppelbindungsabstände. Die Fehlordnung von **6** erlaubt keine genaue Bestimmung der Längen der CO- bzw. CS-Bindung. Berechnet man mit $d(\text{CO}) = 123.0$ und $d(\text{CS}) = 165.0$ pm, gewichtet im Verhältnis der Ordnungszahlen von Sauerstoff und Schwefel, die mittlere Bindungslänge, so ergibt sich ein Abstand von 151 pm. Er stimmt mit dem experimentellen Wert von 149.9 pm gut überein. Die Länge der C—N-Bindung [131.3(3) pm] unterscheidet sich nicht von den Werten in **4** und **5**.

Unsere Daten unterstützen die Auffassung v. R. Schleyers zur elektronischen Struktur der Quadrataine: Beim Übergang von Sauerstoff zu Schwefel als Substituent in der Reihe **5**, **6**, **4** ändern sich die Bindungsverhältnisse im Vierring nur wenig. Im Gegensatz dazu werden bei den 1,2-substituierten Quadratsäurederivaten **1** und **2** die C—C-Bindungslängen innerhalb des Vierrings durch die Substituenten erheblich beeinflusst. Das Quadratsäurebisamid **2** wird am besten durch eine Cyclobutendionstruktur wiedergegeben. Die (formale) Doppelbindung ist mit 142.5(4) pm kürzer als der mittlere C—C-Abstand in den Quadratainen. Die gegenüberliegende (O)C—C(O)-Bindung ist mit 148.8(5) pm dagegen länger als dieser Mittelwert. Umgekehrt leistet in **1** eine Bis(thiolat)-Struktur mit negativ geladenen Schwefel- und positiv geladenen Stickstoffatomen einen erheblichen Beitrag zur Gesamtstruktur des Moleküls. Dies zeigen die Bindungslängen von 147.3(5) pm für die (N)C—C(N)- und 145.2(5) pm für die (S)C—C(S)-Bindungen deutlich an. Auch die C—N-Bindungsabstände ändern sich in der erwarteten Weise: von 132.4(4) in **2** auf 131.4(4) in **1**. Die „seitlichen“ C—C-Bindungen sind in **1** und **2** im Rahmen der Standardabweichungen identisch.

5 kristallisiert mit zwei Molekülen Kristallwasser. Sie sind jeweils über schwache Wasserstoffbrückenbindungen an O1 gebunden und bilden über etwas stärkere H-Brückenbindungen eine Kette. Senkrecht zur Kettenrichtung sind die Wassermoleküle über zwei Lagen mit halber Besetzung fehlgeordnet. Verursacht wird dies vermutlich dadurch, daß ein Wassermolekül in einer bestimmten Kettenrichtung entweder als Akzeptor oder als Donor der H-Brücke innerhalb der Kette fungieren kann. Im Kristall überlagern sich diese beiden Möglichkeiten statistisch, wobei die unterschiedliche Funktion zu einer geringen Auslenkung führt. In **5** ist ferner ein C-Atom des Pyrrolidinrings (C6) fehlgeordnet. Beide Störungen wirken sich auf die Genauigkeit der Strukturuntersuchung negativ aus.

6 kristallisiert in derselben Raumgruppe wie **1** und **4** und besitzt im festen Zustand auch dieselbe Packung: Mit der Molekülebene nahezu parallel zur *ab*-Ebene liegen die Moleküle in einer „quasi“ C-zentrierten Anordnung in *c*-Richtung mit einem Abstand von $c/2 \approx 357$ pm

übereinander. Dabei alternieren die Substituenten $N(CH_2)_4$ und O/S in c -Richtung. **2** kristallisiert in einer raumzentrierten Struktur. Es besteht aber noch eine starke Verwandtschaft zu den Strukturen von **1**, **4** und **6**: Die Anordnungen sind in der Projektion entlang den jeweiligen c -Achsen identisch. Ferner besitzen die betreffenden Raumgruppen Pbcn (**1**, **4** und **6**) und I2/c (**2**) als gemeinsame minimale Obergruppe die Raumgruppe Ibam. I2/c ist eine translationsgleiche Untergruppe von Ibam (daher auch die Abweichung von der Standardaufstellung C2/c) und Pbcn eine klassengleiche Untergruppe von Ibam [9].

Literatur

- [1] Übersichtsartikel: *Seitz G* (1980) *Nachr Chem Tech Lab* 28: 804
- [2] Übersichtsartikel: *Schmidt AH* (1980) *Synthesis* 961
- [3] *Budzelaar PHM, Dietrich H, Macheleid J, Weiss R, Schleyer PRv* (1985) *Chem Ber* 118: 2118
- [4] *Mattes R, Altmeyen D, Johann G, Schulte-Coerne M, Weber H* (1982) *Monatsh Chem* 113: 191
- [5] *Seitz G, Morck H, Mann K, Schmiedel K* (1974) *Chem Ztg* 98: 459
- [6] *Ehrhardt H, Hünig S, Pütter H* (1977) *Chem Ber* 110: 2506
- [7] *Seitz G, Sutrisno R* (1978) *Synthesis* 831
- [8] *Mattes R, Johann G*, *Acta Crystallogr C* 40: 740 (1984) und dort zitierte Literatur
- [9] *International Tables for Crystallography* (1983) *Hahn Th* (ed) vol A. Dordrecht, Boston p 726