

Walter Ried und Walter Kunstmann¹⁾

Reaktionen mit Cyclobutendionen, IV²⁾

Über die Umsetzung von 2-Brom-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4) mit *o*-Phenylendiaminen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 25. September 1968)

2-Brom-1-phenyl-cyclobutendion reagiert mit *o*-Phenylendiaminen zu 1-Phenyl-2.8-dihydro-cyclobuta[*b*]chinoxalinonen-(2) **1**. Der Strukturbeweis wird mittels spektroskopischer Methoden und durch alkalischen Abbau geführt. Bei Verwendung unsymmetrischer *o*-Diamine wird die differenzierte Basizität der Aminogruppen als ausschlaggebend für die Stellung der Substituenten erkannt. Das Auftreten von Nebenprodukten **2** beim Einsetzen von symmetrischen *o*-Diaminen gibt Aufschluß über den Reaktionsmechanismus.

Die Synthese von Cyclobuta[*b*]chinoxalinen aus Cyclobutendionen und *o*-Phenylendiamin ist bisher nur beim Benzocyclobutendion^{3,4)} gelungen. In allen anderen Fällen^{5–7)} erfolgt dagegen keine Umsetzung nach Art normaler 1.2-Diketone, sondern unter Ringöffnung entstehen Abkömmlinge des 2-Phenylacetyl-chinoxalins. Kürzlich wurden 1.2.3.8-Tetrahydro-cyclobuta[*b*]chinoxalin-dione-(1.2)⁸⁾ aus Quatrsäure und *o*-Diaminen dargestellt. Damit werden unabhängig von uns gefundene Ergebnisse⁹⁾ bestätigt. Weiter erhielten wir partiell hydriertes Cyclobuta[*b*]chinoxalin¹⁰⁾ aus 2-Brom-1-phenyl-cyclobutendion^{6,11)} und *o*-Diaminen. Der Umweg über das 2-Bromderivat des Phenylcyclobutendions eröffnet unter Erhaltung des Vierrings den Zugang zu den Verbindungen **1**. Als Nebenprodukte werden — allerdings nur bei Verwendung symmetrischer *o*-Diamine — z. B. die *N,N'*-Bis-[3.4-dioxo-2-phenyl-cyclobuten-(1)-yl]-*o*-phenylendiamine **2** isoliert. Geht man von unsymmetrischen *o*-Diaminen aus, so bilden sich in keinem Fall analoge Nebenprodukte.

¹⁾ W. Kunstmann, Teil der Dissertation, Univ. Frankfurt am Main 1968.

²⁾ III. Mittel.: W. Ried und W. Kunkel, Liebigs Ann. Chem. **717**, 54 (1968).

³⁾ M. P. Cava und D. R. Napier, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3606 (1957).

⁴⁾ M. P. Cava, D. R. Napier und R. J. Pohl, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2076 (1963).

⁵⁾ J. D. Roberts, Record chem. Progr. **17**, 95 (1956), C. A. **50**, 14567 (1956).

⁶⁾ E. J. Smutny, M. C. Caserio und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1793 (1960).

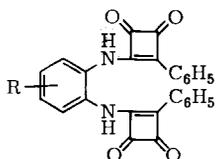
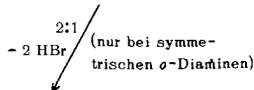
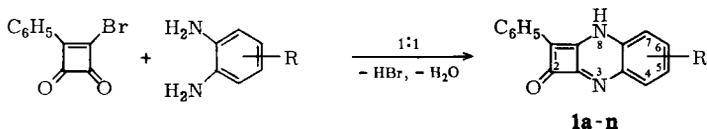
⁷⁾ A. T. Blomquist und E. A. LaLancette, J. Amer. chem. Soc. **84**, 220 (1962).

⁸⁾ S. Skujins und G. A. Webb, Chem. Commun. **1968**, 598.

⁹⁾ VI. Mittel.: W. Ried und W. Kunstmann, Chem. Ber. **102**, 1439 (1969).

¹⁰⁾ II. Mittel.: W. Ried und W. Kunstmann, Angew. Chem. **80**, 121 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 135 (1968).

¹¹⁾ E. J. Smutny und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3420 (1955).



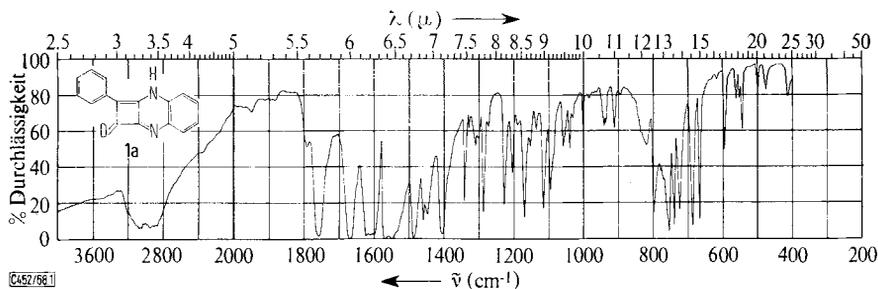
2a: R = H

b: R = 4,5-Benzo-
Anelland

R	R
1a	h 5-OC ₂ H ₅
b 5-CH ₃	i 6-SO ₃ Na
c 6-NO ₂	k 5-CH ₃ , 6-Cl
d 6-CO ₂ H	l 4-Cl, 6-NO ₂
e 6-CO ₂ CH ₃	m 5,6-Benzo- Anelland
f 5-Cl	n 8-CH ₃
g 5-OCH ₃	

Über diese Reaktionen können wir nun weitere Einzelheiten mitteilen.

Außer durch die Elementaranalysen und ein Massenspektrum (von **1a**) wurde die Struktur der Verbindungen **1** durch die IR- und NMR-Spektren sowie durch alkalischen Abbau gesichert.

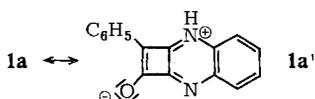


IR-Spektrum von 1-Phenyl-2,8-dihydro-cyclobuta[b]chinoxalinon-(2) (**1a**) in KBr

Das IR-Spektrum von **1a** (Abbild.) mit den intensiven Absorptionen um 3000, bei 1760, 1670 und 1610/cm ist charakteristisch für die Verbindungen **1** (Tab. 1) und beweist vor allem die Erhaltung des Vierrings. Das breite Absorptionsgebiet bei 3250–2750/cm ist auf die NH-Gruppe zurückzuführen und läßt — ebenso wie das Löslichkeitsverhalten und die Thermostabilität bis zu dem relativ hohen Zersetzungspunkt — auf starke intermolekulare Assoziation schließen. Dieser Effekt ist nicht ungewöhnlich, da die Substanzen **1** als vinyloge Säureamide aufzufassen sind⁶⁾. Das IR-Spektrum von **1n** zeigt bei sonst ganz ähnlichem Verlauf erwartungsgemäß keine NH-Absorption, **1l** dagegen ausnahmsweise eine scharfe NH-Bande bei 3310/cm.

Die Vierring-Carbonylgruppe ist verantwortlich für die starke Bande bei 1760 und die kleine Spitze bei 1790/cm (**1a**). Die verhältnismäßig niedrige Wellenzahl der

Hauptbande ist durch Konjugation, Wasserstoffbrückeneffekte sowie die Beteiligung der mesomeren Dipolstruktur **1a'** zu erklären, die von *Treibs* und *Jacob*¹²⁾ in einem ähnlichen Fall formuliert wird:



Außerdem liegen die Carbonylabsorptionen der wenigen bisher bekannten, vergleichbaren Vierringketone in der gleichen Größenordnung^{6,8, 12–20}.

Die starke Bande bei 1670/cm (**1a**) kann der C=N-Doppelbindung zugeordnet werden, wobei die hohe Intensität durch Konjugation zu erklären ist. Die Absorption bei 1610/cm ist typisch für die konjugierte C=C-Doppelbindung im Vierring^{6, 13, 17, 21}.

Für die Aufnahme von NMR-Spektren war wegen der geringen Löslichkeit deuteriertes DMF als Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur (100°) erforderlich. **1a** gibt ausschließlich Signale aromatischer Protonen in einem komplizierten Multiplett bei $\delta_{\text{TMS}} = 7-8$ ppm. Damit ist eine cyclische Struktur anzunehmen. Die Ursache für das Fehlen des NH-Signals ist vermutlich in einer extremen Bandenverbreiterung zu sehen, wie sie bei Säureamiden nicht ungewöhnlich ist²²⁾. Aus Analogiegründen dürfte die NH-Bande von **1a** nach Gestalt und Lage ganz den Verhältnissen beim 2-Anilino-1-phenyl-cyclobutendion²³⁾ entsprechen. Die erhöhte Temperatur bewirkt bei **1a** eine weitere Linienverbreiterung²²⁾, die das NH-Signal unauffindbar macht. Das NMR-Spektrum von **1a** spricht somit trotz der Abwesenheit eines entsprechenden Signals nicht gegen die IR-spektroskopisch eindeutig erwiesene NH-Gruppe.

Alle Versuche, von der Verbindung **1a** ein *N*-Alkyl- oder *N*-Acylderivat herzustellen, sind bisher gescheitert. **1a** gibt auch z. B. mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin kein Carbonylderivat. Diese Reaktionsträgheit ist auch bei verwandten Säureamiden⁶⁾ zu finden; und außerdem hat die Ketofunktion von **1a** — wie die 4-Oxogruppe des Phenylcyclobutendions^{6, 11)} und die Carbonylgruppen der Quadratsäure²⁴⁾ — Carboxylcharakter.

¹²⁾ *A. Treibs* und *K. Jacob*, *Liebigs Ann. Chem.* **699**, 161 (1966).

¹³⁾ *J. Ficini* und *C. Barbara*, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 6428.

¹⁴⁾ *H. Hofmann* und *H. Westernacher*, *Angew. Chem.* **79**, 238 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 255 (1967).

¹⁵⁾ *J. D. Park* und *W. C. Frank*, *J. org. Chemistry* **32**, 1335 (1967).

¹⁶⁾ *L. J. Bellamy*, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, 2. Aufl., S. 163, Dr. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966.

¹⁷⁾ *J. D. Park*, *S. Cohen* und *J. R. Lacher*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2920 (1962).

¹⁸⁾ *S. Cohen* und *S. G. Cohen*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1533 (1966).

¹⁹⁾ *W. Broser* und *M. Seekamp*, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 6337.

²⁰⁾ *A. T. Blomquist* und *E. A. LaLancette*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1389 (1961).

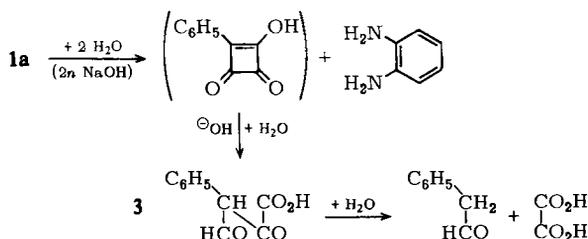
²¹⁾ *A. T. Blomquist* und *R. A. Vierling*, *Tetrahedron Letters* [London] **1961**, 655.

²²⁾ *H. Suhr*, *Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*, S. 111 ff., 128, 221 ff., 323, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1965.

²³⁾ *V. Mittel.*: *W. Ried* und *W. Kunstmann*, *Chem. Ber.* **102**, 1431 (1969), nachstehend.

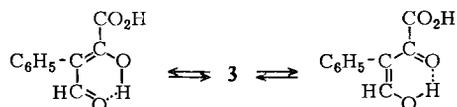
²⁴⁾ *M. P. Cava* und *M. J. Mitchell*, *Cyclobutadiene and Related Compounds* (*Organic Chemistry, A Series of Monographs*, Vol. 10), S. 149, Academic Press, New York and London 1967.

Da die Verbindungen **1** als vinyloge Säureamide und zugleich als Schiffsche Basen anzusehen sind, sollten sie durch Alkalien spaltbar sein. Tatsächlich führt der alkalische Abbau von **1a** zu *o*-Phenylendiamin und Phenyl-formyl-brenztraubensäure (**3**) sowie Phenylacetaldehyd und Oxalsäure als Folgeprodukten von **3**. Es wird folgender Reaktionsverlauf angenommen:



Die nach Art der Benzilsäureumlagerung verlaufende Ringöffnung des als primäres Spaltprodukt postulierten 2-Hydroxy-1-phenyl-cyclobutendions ist bereits von *Skattebøl* und *Roberts*²⁵⁾ beschrieben worden. Diese Autoren konnten jedoch wegen wesentlich längerer Reaktionszeit nur Oxalsäure sowie Folgeprodukte von Phenylacetaldehyd und andere vermutliche Spaltprodukte von **3** fassen. Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen den von ihnen vorgeschlagenen Mechanismus. Die bisher noch unbekannte α,γ -Diketocarbonsäure **3** zerfällt bei der Thermolyse (182°) zu Phenylacetaldehyd, CO₂ und CO.

In Methanol gibt **3** eine tiefviolette Farbreaktion mit FeCl₃. Auch das IR-Spektrum mit dem sehr breiten Topf um 3240/cm spricht für einen beträchtlichen Enolanteil, ebenso die schwache Carbonylbande bei 1680 (Chelatstruktur) und die Konjugationsbande bei 1580/cm. Dagegen kann die Ketoform als verantwortlich für die starke Carbonylbande bei 1730 und die Absorption bei 2720/cm (ν_{CH} Aldehyd) angesehen werden.



Die Frage, nach welcher Seite die Enolisierung erfolgt, ist wegen der vergleichbaren Enolisierungstendenz²⁶⁾ der Formyl- und der CO-CO₂H-Gruppe offen. Wegen der Sechsring-Chelatstruktur ist jedoch ein sich schnell einstellendes Tautomerie-Gleichgewicht – wie beim Tropolon²⁷⁾ – zwischen den beiden Enolformen wahrscheinlich, das eine Unterscheidung der beiden Individuen nicht zuläßt.

Bei Verwendung unsymmetrisch substituierter *o*-Phenylendiamine wird stets nur eines der beiden denkbaren Isomeren gebildet. Die Stellung der Substituenten in den

²⁵⁾ L. *Skattebøl* und J. D. *Roberts*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4086 (1958).

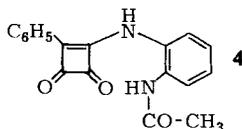
²⁶⁾ H. *Henecka*, Chemie der β -Dicarbonylverbindungen, S. 15/16, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1950.

²⁷⁾ H. A. *Staab*, Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Aufl., S. 643, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966.

resultierenden Endprodukten **1b–1l** und **1n** ist durch folgende Orientierungsregel festgelegt: Die basischste Aminogruppe des *o*-Diamins tritt stets im ersten Reaktions-schritt in die 2-Position von 2-Brom-1-phenyl-cyclobutendion ein. Trägt also das *o*-Diamin in 4-Stellung einen Substituenten 1. Ordnung, so erscheint er im Endprodukt (vgl. z. B. **1b**) in 5-Stellung; steht dort ein Substituent 2. Ordnung, so findet er sich in 6-Position (z. B. Verbindung **1c**). Die Basizität statt des eigentlich maßgeblichen nucleophilen Charakters der Amine als Kriterium heranzuziehen ist erlaubt, da beide Effekte bei aromatischen Aminen wegen sterischer Gleichwertigkeit weitgehend parallel laufen^{28,29}; es ist überdies sinnvoll, da für die Basizität leicht zugängliche Vergleichswerte (z. B. I. c.³⁰) existieren. Die aufgestellte Orientierungsregel stützt sich auf folgende Beobachtungen:

a) Einfache Amine reagieren, auch wenn sie im Überschuß eingesetzt werden, mit 2-Brom-1-phenyl-cyclobutendion nur im Verhältnis 1 : 1 unter Eintritt in die 2-Stellung²³. Unterschreitet ihre Basizität eine bestimmte Schwelle, so findet keine Umsetzung mehr statt.

b) Mit den bezüglich der Basizität der NH-Gruppen einander entgegengesetzten mono-*N*-substituierten *o*-Diaminen *N*-Methyl- bzw. *N*-Acetyl-*o*-phenylendiamin bilden sich ausschließlich die Produkte **1n** bzw. **4**.



Somit wird von den denkbaren und leicht zu unterscheidenden Isomeren nur dasjenige realisiert, das der Orientierungsregel entspricht. Im Falle des *N*-Acetyl-*o*-phenylendiamins — wie auch beim *o*-Amino-phenol²³ — hat dies zur Folge, daß unter den angewandten Reaktionsbedingungen kein Ringschluß mehr eintritt. Das IR-Spektrum der Verbindung **4** zeigt die für 2-Anilino-1-phenyl-cyclobutendione²³ typischen beiden starken Carbonylabsorptionen bei 1780 und 1730/cm und die entsprechende NH-Bande bei 3310/cm.

c) Das Auftreten bzw. Fehlen von Nebenprodukten beweist klar die Gültigkeit der Orientierungsregel. Die gemäß einer Reaktion im Verhältnis 2 : 1 aus 2-Brom-1-phenyl-cyclobutendion und *o*-Phenylendiamin bzw. 2,3-Naphthylendiamin gebildeten Nebenprodukte **2** erweisen sich auf Grund ihrer beiden intensiven Carbonylbanden bei 1770 und 1730/cm als zu den 2-Anilino-1-phenyl-cyclobutendionen²³ gehörig. Letztere entstehen unter den gleichen Bedingungen aus 2-Brom-1-phenyl-cyclobutendion und aromatischen Mono- und *p*-Diaminen²³. Die IR-Spektren der Nebenprodukte **2** zeigen jeweils mehrere Banden bei 1650–1600 und 3300–3000/cm, so daß genauere Angaben über die Frequenz der C=C-Konjugations- bzw. NH-Valenzschwingung nicht möglich sind.

²⁸) E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie (übersetzt von G. Koch), 2. Aufl., S. 308, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964.

²⁹) H. Suhr, Angew. Chem. 77, 739 (1965).

³⁰) L. F. Fieser und M. Fieser, Organische Chemie, S. 856, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1965.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die Förderung unserer Arbeiten, den *Farbwerken Hoechst AG* für die Möglichkeit zur Benutzung von Autoklaven sowie für Chemikalienspenden und die Ausführung von Elementaranalysen, Kernresonanz- und Massenspektren.

W. Kunstmann dankt der *Hermann-Schlosser-Stiftung* für großzügig gewährte finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren in KBr sind mit dem Gitterspektrographen Modell 337 von Perkin-Elmer aufgenommen, für dessen Überlassung wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* zu großem Dank verpflichtet sind.

a) *Synthese der 1-Phenyl-2,8-dihydro-cyclobuta[b]chinoxalinone-(2) (1)* (Tab. 1): Zu 2,37 g (10 mMol) *2-Brom-1-phenyl-cyclobutendion* in 50 ccm THF und 50 ccm Eisessig wird bei Raumtemp. unter Rühren auf einmal eine Lösung von 10 mMol des *o-Diamins* in 20 ccm THF und 20 ccm Eisessig gegeben. (Diaminalsalze werden in möglichst konzentrierter wäßr. Lösung unter Zusatz der entsprechenden Menge Natriumacetat eingesetzt.) Die Lösung wird sofort tiefrot-schwarz. Nach kurzer Zeit trübt sie sich; ein gelber Niederschlag fällt aus. Es wird noch einige Stdn. gerührt; dann wird das Produkt abgesaugt, mit Methanol gewaschen und, wie in Tab. 1 angegeben, umkristallisiert.

Tab. 1. Dargestellte 1-Phenyl-2,8-dihydro-cyclobuta[b]chinoxalinone-(2) I

-1-phenyl-2,8-dihydro-cyclobuta[b]-chinoxalinon-(2)	Eigenschaften	Schmp. ^{a)} % Ausb. ^{b)}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			$\nu_{C=O}$ $\nu_{C=N}$ (cm ⁻¹)	
				C	H	N		
Ohne weitere Substituenten (1a)	gelbe Nadeln (Methanol)	246° 22.5	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O (246.3)	Ber. 78.03 Gef. 78.09	4.09 4.11	11.38 11.14	1760 1670	
5-Methyl- (1b)	gelbe Nadeln (Methanol)	250° 23	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O (260.3)	Ber. 78.44 Gef. 78.39	4.65 4.58	10.76 10.85	1755 1670	
6-Nitro- (1c)	rote Nadeln (DMF)	300° 29	C ₁₆ H ₉ N ₃ O ₃ (291.3)	Ber. 65.97 Gef. 65.98	3.11 3.40	14.43 14.30	1760 1670	
6-Carboxy- (1d)	gelbes Pulver (Butanon)	255° 17	C ₁₇ H ₁₀ N ₂ O ₃ (290.3)	Ber. 70.34 Gef. 70.40	3.47 3.21	9.65 9.32	1755 1670	
6-Methoxycarbonyl- (1e)	orangefarb. Nadeln (DMF/Methanol)	258° 16	C ₁₈ H ₁₂ N ₂ O ₃ (304.3)	Ber. 71.04 Gef. 71.22	3.98 4.02	9.21 9.31	1770 1670	
5-Chlor- (1f)	gelbe Nadeln (DMF/Methanol)	258° 20	C ₁₆ H ₉ ClN ₂ O (280.7)	Ber. 68.46 Gef. 68.39	3.23 3.28	9.98 9.85	Cl 12.63 12.92	1755 1670
5-Methoxy- (1g)	orangerote Nadeln (DMF/Methanol)	240° 22	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O ₂ (276.3)	Ber. 73.90 Gef. 74.06	4.38 4.30	10.14 10.10	1760 1680	
5-Äthoxy- (1h)	hellbraune Blättchen (DMF/Methanol)	234° 26	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₂ (290.3)	Ber. 74.47 Gef. 74.45	4.86 4.88	9.65 9.49	1755 1670	
6-Sulfo-, Natriumsalz (1i)	gelbes Pulver (Wasser/Methanol)	>360° 32	NaC ₁₆ H ₉ N ₂ O ₄ S (348.3)	Ber. 55.17 Gef. 55.23	2.61 2.70	8.04 8.11	S 9.21 8.93	1750 1670
6-Chlor-5-methyl- (1k)	gelbe Nadeln (DMF/Methanol)	270° 31	C ₁₇ H ₁₁ ClN ₂ O (294.8)	Ber. 69.28 Gef. 69.19	3.76 3.82	9.51 9.28	Cl 12.03 11.86	1755 1660
4-Chlor-6-nitro- (1l)	rotbraune Nadeln (DMF)	268° < 5	C ₁₆ H ₈ ClN ₃ O ₃ (325.7)	Ber. 59.00 Gef. 58.95	2.44 2.62	12.90 12.95	Cl 10.88 10.81	1755 1665
1m ^{c)}	gelbe Nadeln (DMF)	273° 18	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ O (296.3)	Ber. 81.06 Gef. 80.93	4.08 4.24	9.45 9.69	1755 1680	
8-Methyl- (1n)	gelbe Nadeln (Methanol)	240° 17	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O (260.3)	Ber. 78.44 Gef. 78.56	4.65 4.71	10.76 10.45	1765 1675	

a) Beim Schmp. erfolgt Zersetzung.

b) Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf äquimolare Ansätze. Eine Optimierung wurde in den meisten Fällen nicht angestrebt. Bei Verwendung von überschüssigem *o*-Phenylendiamin konnte die Ausbeute an 1a bis auf 75% gesteigert werden.

c) 1-Phenyl-2,10-dihydro-cyclobuta[b]benzo[*g*]chinoxalinon-(2).

1a löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. In konz. Salzsäure und $2n$ NaOH entsteht eine rote Suspension; bei Zugabe von Methanol zu der alkalischen Suspension ergibt sich eine rote Lösung, aus der beim Ansäuern nach $1/2$ Stde. **1a** unverändert ausfällt.

1a ist in Petroläther, Benzol und Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in Äther, Dioxan, THF, Eisessig und Essigester, wenig löslich in Methanol, mäßig löslich in DMSO und gut löslich in DMF. **1n** ist etwas besser, die Produkte **1b–m** sind jedoch noch weniger löslich.

1a gibt in Methanol oder Methanol/DMF keine FeCl_3 -Reaktion. Auch sonst liegen keine Anzeichen für die Existenz eines Keto-Enol-Gleichgewichts vor; dagegen spricht, daß **1n** in seinen Eigenschaften nicht von den in 8-Position unsubstituierten Produkten **1a–m** abweicht.

Die Verbindungen **1** sind erstaunlich stabil. Das geht aus ihren hohen Zersetzungspunkten sowie der Beständigkeit in siedendem DMF hervor. Gegenüber den 2-Anilino-1-phenylcyclobutendionen²³⁾, die sich in heißem DMF zersetzen, sind sie offenbar energetisch begünstigt. Dafür spricht auch der gegenüber den Hauptprodukten **1a** und **1m** geringe Ausbeuteanteil der Nebenprodukte **2**, der sich selbst bei -15° und Verwendung von überschüssigem 2-Brom-1-phenylcyclobutendion kaum ändert.

b) *N,N'*-Bis-[3.4-dioxo-2-phenylcyclobuten-(1-yl)]-o-phenylendiamine **2** (Tab. 2): Verwendet man *o*-Phenylendiamin oder 2.3-Naphthylendiamin als Aminkomponente, so fallen die Nebenprodukte **2** z. T. als Verunreinigung der Substanzen **1a** und **1m** mit diesen aus (vgl. unter a)). **2a** kann durch seine bessere Löslichkeit in Methanol von **1a** abgetrennt werden. Üblicherweise kristallisieren **2a** und **2b** jedoch erst nach Einengen der unter a) erhaltenen Mutterlaugen aus. Aus dem nach völliger Entfernung der Lösungsmittel verbleibenden rotschwarzen Sirup kann ein weiterer Anteil durch Auskochen mit Äthanol (**2a**) bzw. Acetonitril (**2b**) unter Zusatz von Aktivkohle gewonnen werden.

Tab. 2. Dargestellte Phenylendiamine **2**

<i>N,N'</i> -Bis-[3.4-dioxo-2-phenylcyclobuten-(1-yl)]-	Eigenschaften	Schmp. ^{a)} % Ausb. ^{b)}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})
<i>o</i> -phenylendiamin (2a)	hellrote Blättchen (Methanol)	235° < 5	$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (420.4)	Ber. 74.28 3.84 6.66 Gef. 74.19 4.02 6.51	1770 1730
2.3-naphthylendiamin (2b)	hellrote Nadeln (Acetonitril)	259° 6.5	$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (470.5)	Ber. 76.58 3.86 5.96 Gef. 76.98 4.16 5.93	1770 1730

a) Beim Schmp. erfolgt Zersetzung.

b) Bei äquimolaren Ansätzen und bezogen auf die eingesetzte Menge 2-Brom-1-phenylcyclobutendion.

2a ist in den meisten organischen Solventien besser löslich als **1a**. **2b** löst sich in heißem Methanol, Dioxan und Eisessig nur wenig; in unpolaren Lösungsmitteln gar nicht, in kaltem DMF dagegen gut.

c) 2-[2-Acetamino-anilino]-1-phenylcyclobutendion (**4**): Die Lösungen von je 10 mMol 2-Brom-1-phenylcyclobutendion (in 50 ccm Eisessig) und *N*-Acetyl-*o*-phenylendiamin (in 20 ccm THF und 10 ccm Eisessig) werden bei Raumtemp. unter Rühren vermischt. Dabei erfolgt keine Farbänderung. Nach ca. 15 Min. fällt ein gelber Niederschlag aus. Nach mehrstdg. Stehenlassen wird bis fast zur Trockne eingedampft. Ausb. 3.0 g (97%). Schmp. 229° (Zers., aus Methanol), blaßgelbe Säulen.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (306.3) Ber. C 70.58 H 4.61 N 9.15 Gef. C 70.45 H 4.66 N 9.27

d) *Alkalischer Abbau von 1a*

Phenylacetaldehyd-semicarbazon: 4.92 g (20 mMol) **1a** werden in 150 ccm $2n$ NaOH 5 Min. gekocht. Die zunächst hellrote Suspension färbt sich allmählich dunkler, bis kurzfristig eine klare Lösung vorliegt. Sie trübt sich sogleich wieder unter Abscheidung einer rotbraunen

Schmiere. Schließlich hat der Ansatz eine hellbraune Farbe und riecht nach *Phenylacetaldehyd*. Dieser wird mit Wasserdampf abdestilliert und als *Semicarbazon*³³⁾ charakterisiert. Schmp. 153° (aus verd. Äthanol) (Lit.³³⁾: 153°).

$C_9H_{11}N_3O$ (177.2) Ber. C 60.94 H 6.26 N 23.72 Gef. C 60.76 H 6.23 N 23.94

o-Phenylendiamin: Durch Extraktion der alkalischen Reaktionsmischung mit Äther und Methylenchlorid wird *o*-Phenylendiamin abgetrennt. Schmp. 102° (aus Benzol). Mit authent. Probe keine Schmp.-Depression. Die IR-Spektren stimmen vollkommen überein.

Phenyl-formyl-brenztraubensäure (3): Durch Extraktion der mit HCl angesäuerten Reaktionsmischung (mit Äther und CH_2Cl_2) wird 3 als hellbeigefarbenes Rohprodukt erhalten. Die Reinigung ist schwierig. Schmp. 180–182° (Zers., aus Benzol), schmutzigweiße, glänzende Kristalle. Bei der Zersetzung entstehen neben Phenylacetaldehyd, der sich durch seinen typischen Geruch bemerkbar macht, CO_2 und CO, wie durch ein mit Barytwasser gefülltes Gärrohr bzw. ein CO-Prüfrohr nachzuweisen ist.

$C_{10}H_8O_4$ (192.2) Ber. C 62.50 H 4.20 Gef. C 62.36 H 4.24

3 löst sich gut in polaren organischen Solventien. In Methanol gibt es mit wäbr. $FeCl_3$ -Lösung eine tiefviolette Färbung.

Oxalsäure: In einem gesonderten Ansatz wird durch längeres Kochen 3 vollkommen zerstört; das Aufhören der Bildung von Phenylacetaldehyd ist dafür ein Maßstab. Nach Entfernen von *o*-Phenylendiamin wird zur angesäuerten Reaktionsmischung $CaCl_2$ -Lösung gegeben. In der Hitze wird ammoniakalisch gemacht, wobei *Calciumoxalat* ausfällt. Die daraus mit warmer verd. Schwefelsäure freigesetzte *Oxalsäure* entfärbt spontan eine zugefügte Permanganatlösung.

³³⁾ K. Auwers und G. Keil, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3911 (1903).