

Walter Ried und Walter Kunstmann¹⁾

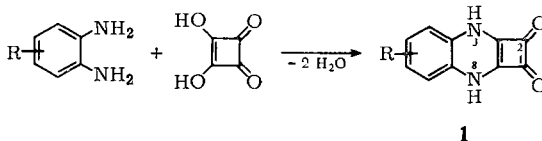
Reaktionen mit Cyclobutendionen, VI²⁾

Notiz zur Synthese der 1.2.3.8-Tetrahydro-cyclobuta[b]chinoxalin-dione-(1.2)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 25. September 1968)

Kürzlich berichteten *Skujins* und *Webb*³⁾ über die Synthese von 1.2.3.8-Tetrahydro-cyclobuta[b]chinoxalin-dionen-(1.2) **1** aus Quadratsäure und *o*-Phenylendiaminen. Bei äquimolaren Ansätzen in verd. Schwefelsäure werden Ausbeuten von 20–50% erzielt:



1

1a: R = H

Im Rahmen unserer Untersuchungen der Reaktionen von Cyclobutendionen mit *o*-Diaminen^{4,5)} haben wir unabhängig von diesen Autoren aus den gleichen Ausgangsstoffen den Grundkörper **1a** hergestellt.

Unsere Ergebnisse bestätigen im wesentlichen die Angaben von *Skujins* und *Webb*. Da wir jedoch unter anderen Reaktionsbedingungen wesentlich bessere Ausbeuten erzielten, erscheint uns eine Ergänzung sinnvoll.

Wir erhielten die Verbindung **1a** aus Quadratsäure-diäthylester und überschüssigem *o*-Phenylendiamin bei Raumtemperatur in THF/Eisessig in einer Ausbeute von 56%. Aus Quadratsäure und überschüssigem *o*-Diamin entsteht **1a** in siedendem Eisessig in 95% Ausbeute. Ein 1:2-Nebenprodukt wurde nicht beobachtet. Das IR-Spektrum von **1a** mit seinen breiten Banden spricht ebenso wie der hohe Zersetzungspunkt und die geringe Löslichkeit in allen gebräuchlichen organischen Solventien für starke Wasserstoffbrücken. Die Lage der Carbonylbanden schließt eine Betainstruktur⁶⁾ aus.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung unserer Arbeiten sowie den *Farbwerken Hoechst AG* für Chemikalien-spenden. W. Kunstmann dankt der *Hermann-Schlosser-Stiftung* für ein Stipendium.

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

²⁾ V. Mittel.: W. Ried und W. Kunstmann, Chem. Ber. 102, 1431 (1969), vorstehend.

³⁾ S. Skujins und G. A. Webb, Chem. Commun. 1968, 598.

⁴⁾ II. Mittel.: W. Ried und W. Kunstmann, Angew. Chem. 80, 121 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 135 (1968).

⁵⁾ IV. Mittel.: W. Ried und W. Kunstmann, Chem. Ber. 102, 1422 (1969).

⁶⁾ G. Manecke und J. Gager, Tetrahedron Letters [London] 1967, 3509; 1968, 1339.

Beschreibung der Versuche

Das IR-Spektrum wurde in KBr aufgenommen (Perkin-Elmer, Modell 337). Die Substanz wurde i. Vak. bei Raumtemperatur getrocknet.

1.2.3.8-Tetrahydro-cyclobuta[b]chinoxalin-dion-(1.2) (1a)

a) 10.8 g (100 mMol) *o*-Phenylendiamin in 100 ccm THF + 100 ccm Eisessig werden bei Raumtemp. unter Rühren zu 8.5 g (50 mMol) *Quadratsäure-diäthylester* (mit 100 ccm THF + 100 ccm Eisessig verdünnt) gegeben. Der Ansatz färbt sich alsbald orange, schließlich rot. Nach ca. 15 Min. tritt Trübung ein, ein rotbrauner Niederschlag fällt aus. Es wird noch einige Stdn. weitergerührt, einen Tag stehengelassen und dann abgesaugt. Ausb. 5.2 g (56%). Aus DMSO kristallisierten rotbraun-orangerote, glänzende Nadeln und Spieße, die sich ab 303° (Kupferblock, unkorrigiert) unter Braunfärbung zunehmend zersetzen.

$C_{10}H_6N_2O_2$ (186.2) Ber. C 64.51 H 3.25 N 15.05 Gef. C 64.45 H 3.32 N 15.06

IR (KBr): 3250–2500, 730 (NH); 1810, 1790/cm (C=O).

b) 5.7 g (50 mMol) *Quadratsäure* und 10.8 g (100 mMol) *o*-Phenylendiamin werden in 200 ccm Eisessig erhitzt. Die zunächst klare, gelbe Lösung färbt sich allmählich orange bis rotbraun und trübt sich. Es wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das orangerot-hellbraune Rohprodukt abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausb. 8.8 g (95%), identisch mit dem unter a) hergestellten Produkt.

[454/68]