

Walter Ried, Wolfgang Kunkel und Günter Isenbruck¹⁾

Reaktionen mit Cyclobutendionen, VII²⁾

Über die Umsetzung von 2-Hydroxy-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4) mit aromatischen Aminen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 3. März 1969)

2-Hydroxy-1-phenyl-cyclobutendion reagiert mit primären aromatischen Aminen zu 3-Anilino-1-phenyl-cyclobutendylium-diolaten **1**. Der Methylester, das 2-Methoxy-1-phenyl-cyclobutendion, setzt sich mit aromatischen Monoaminen und *o*-Phenylendiamin zu Amiden **2** bzw. einem Chinoxalinderivat **3** um.

Die Reaktionen von 2-Brom-1-phenyl-cyclobutendion, Quadratsäure und Quadratsäurediestern mit aromatischen Aminen zu 2-Anilino-1-phenyl-cyclobutendionen³⁾, 1.3-Dianilino-cyclobutendylium-diolaten⁴⁾ und 1.2-Dianilino-cyclobutendionen^{5,6)} sind bekannt.

Bei dem wenig untersuchten 2-Hydroxy-1-phenyl-cyclobutendion^{7,8)} laufen die Reaktionen wie bei der Quadratsäure ab. Wir setzten 2-Hydroxy-1-phenyl-cyclobutendion mit primären aromatischen Aminen zu den 3-Anilino-1-phenyl-cyclobutendylium-diolaten **1** um.

Die Verbindungen **1** lösen sich nur in heißem DMF, DMSO oder Nitrobenzol und haben Zersetzungspunkte über 260°. Ihre IR-Spektren (KBr-Preßlinge) zeigen zwei typische Absorptionen: 1.) eine breite Bande von 3000–2600/cm (NH-Gruppe), und 2.) eine Bande von 1650–1600/cm, teilweise aufgespalten durch Überlagerung mit der C=C-Valenzschwingung; diese Bande ist typisch für die 2.4-Diolat-Anordnung der Vierring-Carbonylgruppen⁹⁾.

¹⁾ G. Isenbruck, Teil der Diplomarb., Univ. Frankfurt am Main, 1969.

²⁾ VI. Mitteil.: W. Ried und W. Kunstmann, Chem. Ber. **102**, 1439 (1969).

³⁾ V. Mitteil.: W. Ried und W. Kunstmann, Chem. Ber. **102**, 1431 (1969).

⁴⁾ G. Manecke und J. Gauger, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 3509 und **1968**, 1339.

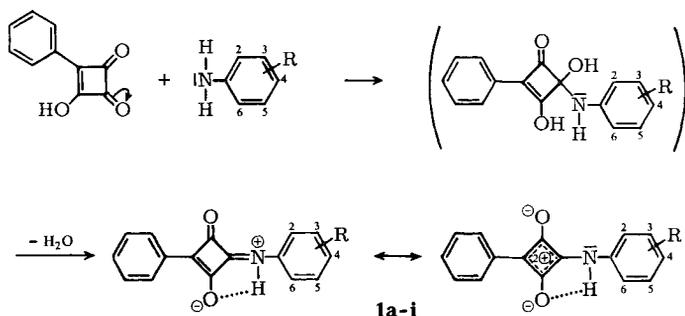
⁵⁾ H.-E. Sprenger und W. Ziegenbein, Angew. Chem. **80**, 541 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 530 (1968).

⁶⁾ G. Maahs und P. Hegenberg, Angew. Chem. **78**, 930 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 888 (1966).

⁷⁾ E. J. Smutny, M. C. Caserio und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1793 (1960).

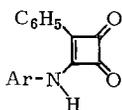
⁸⁾ E. J. Smutny und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3420 (1955).

⁹⁾ A. Treibs und K. Jacob, Liebigs Ann. Chem. **699**, 153 (1966).



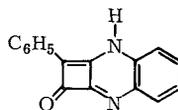
	R		R
1a	H	1f	4-OH
b	3-Br	g	3-NO ₂
c	4-Br	h	4-N=N-C ₆ H ₅
d	2.3-Benzo-Anelland	i	4-NH ₂
e	3.4-Benzo-Anelland		

Aus 2-Methoxy-1-phenyl-cyclobutendion⁷⁾ erhält man mit 4-Brom-anilin das bereits von *Ried* und *Kunstmann*³⁾ aus 2-Brom-1-phenyl-cyclobutendion dargestellte Amid **2a**. Auch das 2-Amino-pyridin läßt sich — im Gegensatz zu *Ried* und *Kunstmann*³⁾ — unter schonenden Bedingungen zu dem Amid **2b** umsetzen.



2a: Ar = 4-Br-C₆H₄

b: Ar = Pyridyl-(2)



3

Die Synthese des 1-Phenyl-2.8-dihydro-cyclobuta[*b*]chinoxalinons-(2) (**3**)^{10,11)} gelingt aus 2-Methoxy-1-phenyl-cyclobutendion und *o*-Phenylendiamin. Mit *o*-Phenylendiamin reagiert 2-Hydroxy-1-phenyl-cyclobutendion nicht zu Chinoxalinen des Typs **3**; über die Aufklärung dieses überraschenden Ergebnisses werden wir in Kürze berichten.

Wir danken den *Farbwerken Hoechst AG* für die Unterstützung dieser Arbeit, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Sachbeihilfen.

¹⁰⁾ IV. Mittel.: *W. Ried* und *W. Kunstmann*, Chem. Ber. **102**, 1422 (1969).

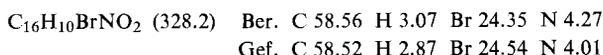
¹¹⁾ II. Mittel.: *W. Ried* und *W. Kunstmann*, Angew. Chem. **80**, 121 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 135 (1968).

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind nicht korrigiert, beim Schmp. erfolgt Zersetzung.

a) *Synthese der 3-Anilino-1-phenyl-cyclobutendylium-diolate (1)* (Tab. 1): 870 mg (5 mMol) *2-Hydroxy-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4)* und 6–7 mMol des *Anilin-Derivats* werden in 50 ccm 96proz. Äthanol 1–2 Stdn. unter Rühren rückfließend erhitzt. Die gelbe Lösung trübt sich nach kurzer Zeit und ein meist gelber kristalliner Niederschlag fällt aus. Das abgesaugte Produkt kann, wie in der Tab. angegeben, umkristallisiert werden.

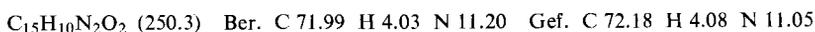
b) *2-[4-Brom-anilino]-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4) (2a)*: 475 mg (2.5 mMol) *2-Methoxy-1-phenyl-cyclobutendion* und 3 mMol *4-Brom-anilin* werden in 30 ccm absol. Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Einengen fallen 600 mg (73%) **2a** in gelben Nadeln aus, Schmp. 229° (Zers., aus Methanol).



Dargestellte 3-Anilino-1-phenyl-cyclobutendylium-diolate

-1-phenyl-cyclobuten-dylium-diolat	Eigenschaften	Zers.-P. % Ausb.	Summenformel Mol.-Gew.	Analyse			
				C	H	N	Br
3-Anilino- (1a)	gelbe Nadeln (DMF)	275° 72	C ₁₆ H ₁₁ NO ₂ (249.3)	Ber. 77.09 Gef. 77.16	4.45 4.57	5.62 5.74	
3-[3-Brom-anilino]- (1b)	gelbe Nadeln (DMF)	280° 83	C ₁₆ H ₁₀ NO ₂ Br (328.2)	Ber. 58.56 Gef. 58.66	3.07 3.19	4.27 4.19	24.35 24.45
3-[4-Brom-anilino]- (1c)	gelbe Nadeln (DMF)	284° 80	C ₁₆ H ₁₀ NO ₂ Br (328.2)	Ber. 58.56 Gef. 58.19	3.07 3.37	4.27 4.36	
3-[Naphthyl-(1)-amino]- (1d)	gelbes Pulver (Nitrobenzol)	276° 80	C ₂₀ H ₁₃ NO ₂ (299.3)	Ber. 80.25 Gef. 80.14	4.38 4.14	4.68 4.70	
3-[Naphthyl-(2)-amino]- (1e)	gelbes Pulver (Nitrobenzol)	262° 61	C ₂₀ H ₁₃ NO ₂ (299.3)	Ber. 80.25 Gef. 79.99	4.38 4.63	4.68 4.79	
3-[4-Hydroxy-anilino]- (1f)	gelbes Pulver (DMF)	306° 76	C ₁₆ H ₁₁ NO ₃ (265.3)	Ber. 72.44 Gef. 72.17	4.18 4.00	5.28 5.03	
3-[3-Nitro-anilino]- (1g)	gelbes Pulver (DMF)	273° 78	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₄ (294.3)	Ber. 65.30 Gef. 65.19	3.43 3.39	9.52 9.26	
3-[4-Benzolazo-anilino]- (1h)	orangefarbenes Pulver (DMF)	267° 78	C ₂₂ H ₁₅ N ₃ O ₂ (353.4)	Ber. 74.77 Gef. 74.89	4.28 4.32	11.89 11.65	
3-[4-Amino-anilino]- (1i)	rotes Pulver (DMF)	> 320° 72	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂ (264.3)	Ber. 72.71 Gef. 72.67	4.58 4.63	10.60 10.52	

c) *2-[Pyridyl-(2)-amino]-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4) (2b)*: Wie unter b), Ausb. 500 mg (80%), Zers.-P. 195° (aus Äthanol), gelbe Nadeln.



d) *1-Phenyl-2.8-dihydro-cyclobuta[b]chinoxalinon-(2) (3)*: 475 mg (2.5 mMol) *2-Methoxy-1-phenyl-cyclobutendion* und 3 mMol *o-Phenylendiamin* werden in 10 ccm THF und 10 ccm Eisessig bei Raumtemp. 2 Stdn. gerührt; aus der gelben Lösung fällt nach kurzer Zeit **3** aus. Ausb. 320 mg (52%), Zers.-P. 240° (aus DMF/Methanol), gelbe Nadeln.

