

Walter Ried und Dietrich P. Schäfer¹⁾

Reaktionen mit Cyclobutendionen, XV²⁾

Reaktivität der 3-Hydroxy-1,2-diphenyl-cyclobuten-(2)-one-(4)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 23. Februar 1970)

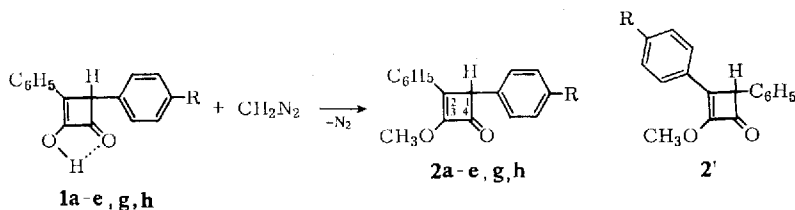
Hydroxydiphenylcyclobutenone **1** werden mit Diazomethan zu Methoxydiphenylcyclobutenonen **2** methyliert. Mit verdünnter Natronlauge erhält man aus **1** die entsprechenden Natriumsalze **3**, die mit Benzoylchlorid, Acetylchlorid und Brom-phenylcyclobutendion zu den Estern **4** und **6** reagieren. **2** und **4** werden zu Diphenylcyclobutendion **5** oxydiert. *o*-Phenylendiamin bzw. *N*-Methyl-*o*-phenylendiamin bilden mit **1** *trans*-Stilbene **7** und Fluoflavin **8** bzw. Dimethyl-fluoflavin **10**.

Reactions of Cyclobutenediones, XV²⁾

Reactivity of 3-Hydroxy-1,2-diphenylcyclobut-2-ene-4-ones

Hydroxydiphenylcyclobutenones **1** can be methylated by diazomethane to give methoxydiphenylcyclobutenones **2**. On addition of diluted sodium hydroxide solution sodium salts **3** are received which react with benzoyl chloride, acetyl chloride and bromophenylcyclobutenedione to form the esters **4** and **6**. **2** and **4** can be oxidized to diphenylcyclobutenedione **5**. *o*-Phenylenediamine or *N*-methyl-*o*-phenylenediamine react with **1** to form *trans*-stilbenes **7** and dihydro-quinoxalino-quinoxaline **8** or dimethyl-dihydro-quinoxalino-quinoxaline **10**, respectively.

Die Darstellung der 3-Hydroxy-2-phenyl-1-aryl-cyclobuten-(2)-one-(4) **1a–i** aus Phenylcyclobutendion und Aromaten und deren Oxydation zu 2-Phenyl-1-aryl-



	R		R
a	H	f	OC ₁₁ ₃
b	CH ₃	g	OC ₂ H ₅
c	C ₆ H ₅	h	N(CH ₃) ₂
d	Cl	i	N(C ₂ H ₅) ₂
e	Br		

Die Reste R gelten
auch im folgenden

¹⁾ D. P. Schäfer, Teil der Dissertat., Univ. Frankfurt/Main 1969.

²⁾ XIV. Mittell.: W. Ried und A. H. Schmidt, Tetrahedron Letters [London] **35**, 4115 (1969).

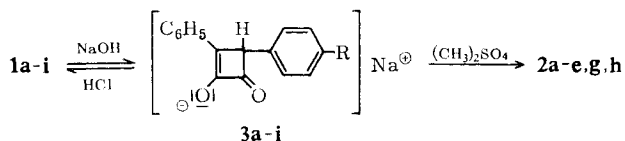
cyclobuten-(1)-dionen-(3.4) haben wir bereits beschrieben³⁾. Ebenfalls unter Vierring-Erhaltung läuft die Methylierung der Hydroxycyclobutenone mit Diazomethan ab, wobei die im Vergleich zu **1** wesentlich stabileren 3-Methoxy-2-phenyl-1-aryl-cyclobuten-(2)-one-(4) **2** entstehen.

Der Enol- bzw. der vinyloge Phenol-Charakter der Hydroxycyclobutenone **1** erklärt die recht glatt verlaufende Reaktion. Die Analysen beweisen die Methylierung.

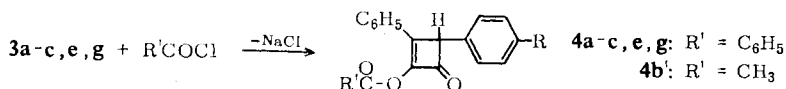
Die angegebene Struktur **2** ist spektroskopisch gesichert: In den IR-Spektren fehlt der breite „Chelat-Topf“ der verbrückten OH-Gruppe zwischen 2800–3400/cm³⁾, dafür treten mehrere OCH₃-Banden unterhalb 3000/cm auf; die zu erwartende Carbonylabsorption erscheint bei 1740–1760/cm, die Doppelbindungs-Valenzschwingung bei 1620–1630/cm. Das NMR-Spektrum von **2a** (in CDCl₃ mit TMS als innerem Standard) zeigt neben dem Multipllett der aromatischen Protonen bei $\delta = 7.2\text{--}7.7$ ppm das Singulett der Methoxy-Protonen bei $\delta = 4.13$ und das Singulett des Vierring-Protons bei $\delta = 4.53$ ppm; Flächenverhältnis 10:3:1. Die Lage des Vierring-Protons wird bei $R \neq H$ leicht diamagnetisch verschoben ($R = Cl$: **2d** $\delta = 4.52$; $R = OC_2H_5$: **2g** $\delta = 4.51$; $R = N(CH_3)_2$: **2h** $\delta = 4.48$ ppm).

Mit Hilfe der UV-Spektren der 3-Methoxy-2-phenyl-1-aryl-cyclobuten-(2)-one-(4) (in Chloroform) wird bewiesen, daß die angegebene Struktur **2** (und deshalb auch die Form **1**) und nicht die isomere **2'** vorliegt, denn sämtliche Methoxyverbindungen **2** absorbieren bei $\lambda_{max} = 316.5$ nm (vgl. Tab. 1), während bei **2'** eine Rotverschiebung durch die auxochromen Gruppen R zu erwarten wäre.

Die Hydroxy-diphenylcyclobutenone **1a–i** haben sauren Charakter; z. B. kann man mit verdünnter Natronlauge die Natriumsalze **3a–i** herstellen, aus denen durch Ansäuern mit verdünnten Mineralsäuren die entsprechenden Ausgangsverbindungen **1a–i** und mit Dimethylsulfat die Methoxycyclobutenone **2a–e, g, h** gewonnen werden können, ein Beweis dafür, daß die Hydroxycyclobutenone **1a–i** alkaliunempfindlich sind, im Gegensatz zu ihren Dehydrierungsprodukten, den Diphenylcyclobuten-dionen^{4,5)}.



Entgegen der Erwartung lassen sich die Hydroxydiphenylcyclobutenone nicht mit Säurechloriden verestern. Die entsprechenden acylierten Cyclobutenone **4** erhält man nur durch Umsetzung äquimolarer Mengen Natriumsalz **3** mit Benzoyl- bzw. Acetylchlorid.



³⁾ W. Ried und D. P. Schäfer, Chem. Ber. **102**, 4193 (1969).

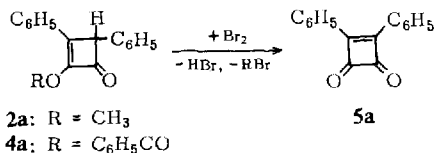
⁴⁾ L. Skattebøl und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4085 (1958).

⁵⁾ M. P. Cava und M. J. Mitchell, Cyclobutadiene and Related Compounds in Organic Chemistry, A. Series of Monographs, Vol. 10, S. 145, Academic Press, New York and London 1967.

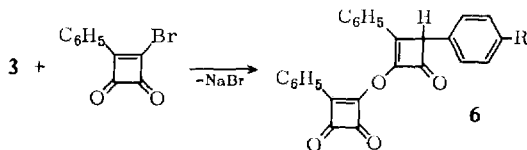
Die Analysen beweisen die Acylierung; die angegebene Struktur ist spektroskopisch gesichert. In den IR-Spektren treten zwei Carbonylabsorptionen um 1780 und 1760/cm auf, die Doppelbindungs-Valenzschwingung erscheint bei 1620/cm.

Im NMR-Spektrum von **4a** (CDCl₃, TMS innerer Standard) liegt das Multiplett der aromatischen Protonen bei $\delta = 7.2-8.3$, das Singulett des Vierring-Protons bei $\delta = 4.81$ ppm; Flächenverhältnis 15:1. Die Lage des Vierring-Protons bei **4a** ist also um ca. 0.3 ppm gegenüber der des Vierring-Protons des Methoxy-cyclobutenons **2a** paramagnetisch verschoben.

Einen chemischen Beweis für die Strukturen **2a** und **4a** erhält man bei der Umsetzung mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff, wobei sich in beiden Fällen 1.2-Diphenylcyclobuten-(1)-dion-(3,4) (**5a**) isolieren läßt³.



Analog der Acylierung lassen sich mit 2-Brom-1 phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3,4), das wie ein Säurebromid reagiert^{3,6,7,8}, die entsprechenden, sehr leicht zersetzlichen „Ester“ **6** herstellen.



Neben den Analysen und den IR-Spektren (Carbonylabsorptionen um 1790, 1775 und 1750/cm, Doppelbindungs-Valenzschwingung bei 1640/cm) beweist das NMR-Spektrum von **6a** (CDCl₃, TMS innerer Standard) die angegebene Struktur: die 15 aromatischen Protonen erscheinen bei $\delta = 7.2-8.3$ ppm als Multiplett, das eine Vierring-Proton als Singulett bei $\delta = 4.85$ ppm; es ist also gegenüber dem Proton in den Estern **4** nur geringfügig paramagnetisch verschoben.

Eine neue Vierring-Öffnungsreaktion fanden wir bei der Umsetzung der Hydroxydiphenylcyclobutenone **1a-f** mit *o*-Phenylendiamin bzw. mit *N*-Methyl-*o*-phenylendiamin; unter dehydrierender Ringspaltung werden die *trans*-Stilbene **7a-f** und Fluoffavin (5.12-Dihydro-chinoxalino[2.3-*b*]chinoxalin) (**8**)^{9,10} bzw. 5.11-Dimethylfluoffavin (**10**) gebildet.

Die Struktur der Reaktionsprodukte **7a-f** und **8** bzw. **10** ist durch Analyse, IR-Spektrum und Schmelzpunkt bewiesen. Fluoffavin (**8**) läßt sich mit K₂Cr₂O₇ zu **9** dehydrieren^{9,10}.

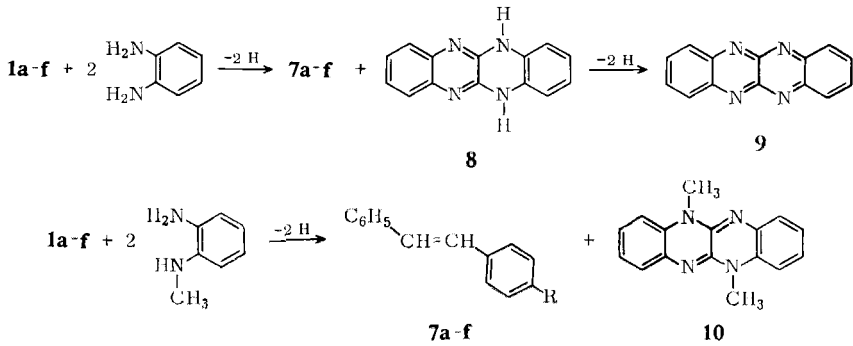
⁶) E. J. Smutny und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3420 (1955).

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

⁸) W. Ried und W. Kunstmann, Chem. Ber. **102**, 1431 (1969).

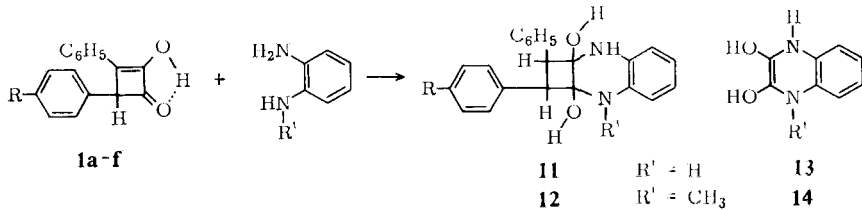
⁹) O. Hinsberg und J. Pollak, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 784 (1896).

¹⁰) O. Hinsberg und J. Pollak, Liebigs Ann. Chem. **319**, 267 (1901).

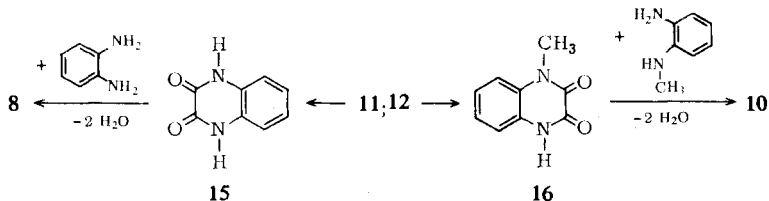


Durch die Bildung der *p*-substituierten *trans*-Stilbene **7b–f** bei der Vierringspaltung wird chemisch bewiesen, daß die Substituenten R in der *p*-Stellung der Arylreste in **1b–f** stehen.

Für den Mechanismus der Ringspaltung nehmen wir an, daß primär ein Mol *o*-Phenylendiamin ($R' = \text{H}$) bzw. *N*-Methyl-*o*-phenylendiamin ($R' = \text{CH}_3$) ein Mol Hydroxydiphenylcyclobutenon **1a–f** nucleophil angreift und dabei das Additionsprodukt **11** bzw. **12** gebildet wird.



11 bzw. **12** könnten unter *trans*-Stilben-Abspaltung und (z. B. über **13** bzw. **14**) unter Dehydrierung zum Oxalsäureamid **15** bzw. **16** zerfallen, das mit einem weiteren Mol *o*-Phenylendiamin bzw. *N*-Methyl-*o*-phenylendiamin unter Kondensation zu Fluorflavin (**8**) bzw. 5.11-Dimethyl-fluorflavin (**10**) weiterreagiert.



Mit *o*-Amino-thiophenol konnten in Analogie zur Umsetzung von *N*-Methyl-*o*-phenylendiamin mit den Hydroxydiphenylcyclobutenonen **1a** und **1b** nicht die *trans*-Stilbene **7a** und **7b** und das dem 5.11-Dimethyl-fluorflavin (**10**) entsprechende Thioprodukt (S statt N–CH₃) erhalten werden, sondern ein 1:1-Kondensationsprodukt, über das wir in Kürze berichten werden.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die Förderung unserer Arbeiten, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Überlassung eines Gitterspektrographen, den *Farbwerken Hoechst AG* für die Bereitstellung eines Autoklaven sowie für Chemikalienspenden und die Ausführung von Elementaranalysen, NMR- und UV-Spektren. D. P. Schäfer dankt den *Farbwerken Hoechst AG* für ein Stipendium.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt, sie sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden in KBr aufgenommen (Perkin-Elmer, Modell 337) und alle Substanzen bei 40° i. Vak. getrocknet.

a) *3-Methoxy-2-phenyl-1-aryl-cyclobuten-(2)-one-(4)* **2a–c, g, h** (Tab. 1): Man läßt bei Raumtemp. eine ätherische *Diazomethan*-Lösung (aus 10.3 g *Nitrosomethylharstoff*, 0.1 Mol, mit 35 ccm 40proz. *Kalilauge*) unter kräftigem Rühren schnell in eine Lösung von 10 mMol *Hydroxycyclobutenon* **1a–e, g, h** in 150 ccm Methanol/Wasser (10:1) fließen. Dabei entweicht unter starkem Sprudeln Stickstoff. Die Methylierung ist beendet, wenn die farblose Lösung kräftig gelb geworden ist. Der Überschuß an Diazomethan wird mit einigen Tropfen Eisessig zerstört. Danach wird die Reaktionslösung im Rotationsverdampfer eingengt, die ausgeschiedene *Methoxyverbindung* mit wenig Methanol gewaschen und aus Methanol bzw. Chloroform/Petroläther (vgl. Tab. 1) umkristallisiert.

b) *Natriumsalze 3a–i der Hydroxydiphenylcyclobutenone* **1a–i**: Man löst ca. 5 g (0.02 Mol) **1a–i** in 50 ccm heißer 2*n* *NaOH* und läßt langsam abkühlen. Es scheiden sich lange, glänzende Nadeln ab, die abgesaugt und getrocknet werden. Sie sind leichtlöslich in Wasser und Methanol, dagegen unlöslich in Äther und Chloroform.

Aus der wäbr. Lösung der *Natriumsalze* lassen sich die *Hydroxycyclobutenone* **1a–i** mit verd. *Mineralsäure* zurückgewinnen; die beim Ansäuern schmierig ausfallenden Cyclobutenolone werden mit Äther ausgeschüttelt, die äther. Lösung wird säurefrei gewaschen, getrocknet und eingengt. Die Umkristallisation erfolgt aus Chloroform/Benzin bzw. Methanol³⁾.

Zur Methylierung der *Natriumsalze* löst man 5 mMol **3a–e, g, h** in 20 ccm Äthanol, versetzt mit 2 g *Dimethylsulfat* und kocht 2 Stdn. unter Rückfluß. Beim Abkühlen kristallisieren die *Methoxydiphenylcyclobutenone* **2a–e, g, h** aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Die Umkristallisation erfolgt, wie in Tab. 1 angegeben.

c) *3-Benzoyloxy-2-phenyl-1-aryl-cyclobuten-(2)-one-(4)* **4a–c, e, g** (Tab. 2): Man löst 2 mMol *Natrium Salz* **3a–e, g** in der Wärme in 20 ccm trockenem 1.2-Dichlor-äthan und gibt unter Rühren langsam 280 mg *Benzoylchlorid* (2 mMol) in 10 ccm 1.2-Dichlor-äthan zu; dabei fällt Natriumchlorid flockig aus. Man kocht kurz auf, filtriert vom NaCl ab, engt ein, nimmt das zurückbleibende gelbe Öl in Methanol auf und bringt es durch Reiben mit einem Glasstab zur Kristallisation. Die ausgefallenen *Benzoyloxycyclobutenone* werden, wie in Tab. 2 angegeben, umkristallisiert.

d) *Oxydation von Methoxycyclobutenon 2a und Benzoyloxycyclobutenon 4a zu 1.2-Diphenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4)* (**5a**): Man suspendiert 2 mMol **2a** bzw. **4a** in 150 ccm warmem Tetrachlorkohlenstoff, tropft dazu unter Rühren 480 mg *Brom* (3 mMol), kocht 15 Min. unter Rückfluß und engt anschließend im Rotationsverdampfer ein. Das zurückbleibende dunkelgelbe Öl wird mit Methanol gekocht, wobei bei **4a** der Geruch nach *Methylbenzoat* auftritt. Beim Abkühlen über Nacht kristallisiert **5a** aus; aus Chloroform/Benzin Schmp. 98° (Lit.³⁾: 98°).

Tab. 1. Dargestellte 3-Methoxy-2-phenyl-1-aryl-cyclobuten-(2)-one-(4) **2a**–**e**, **g**, **h**

-cyclobuten-(2)-on-(4)	Eigenschaften (umkrist. aus)	Schmp. % Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	OCH ₃	IR (cm ⁻¹) ν _{C=O} ν _{C=C}	UV (nm) λ _{max} ε _{max}
2a 3-Methoxy- 1,2-diphenyl- 1- <i>p</i> -tolyl-	farbl. Nadeln (CHCl ₃ /Benzin)	135° 77	C ₁₇ H ₁₄ O ₂ (250.2)	Ber. 81.58 Gef. 81.67	5.64 5.70	12.29 12.59	1750 1625	316.5 23500
2b 3-Methoxy-2-phenyl- 1- <i>p</i> -tolyl-	farbl. Kristalle (CHCl ₃ /Benzin)	123° 72	C ₁₈ H ₁₆ O ₂ (264.3)	Ber. 81.79 Gef. 81.75	6.10 5.95		1760 1630	316.5 23900
2c 3-Methoxy-2-phenyl- 1-[biphenyl-yl-(4)]-	farbl. Kristalle (CHCl ₃ /Methanol)	148° 65	C ₂₃ H ₁₈ O ₂ (326.3)	Ber. 84.64 Gef. 84.42	5.56 5.49	9.51 9.37	1755 1630	
2d 3-Methoxy-2-phenyl- 1-[4-chlor-phenyl]-	farbl. Nadeln (Methanol)	99° 75	C ₁₇ H ₁₃ ClO ₂ (284.7)	Ber. 71.71 Gef. 71.75	4.59 4.55	10.91 10.63	1750 1630	316.5 19100
2e 3-Methoxy-2-phenyl- 1-[4-brom-phenyl]-	farbl. Kristalle (CHCl ₃ /Benzin)	107° 69	C ₁₇ H ₁₃ BrO ₂ (329.1)	Ber. 62.01 Gef. 62.00	3.95 4.05	9.44 9.40	1740 1630	
2g 3-Methoxy-2-phenyl- 1-[4-äthoxy-phenyl]-	hellgelbe Nadeln (Methanol)	95° 72	C ₁₉ H ₁₅ O ₃ (294.3)	Ber. 77.53 Gef. 77.32	6.16 6.08		1740 1625	316.5 22100
2h 3-Methoxy-2-phenyl- 1-[4-dimethylamino- phenyl]-	gelbes Pulver (CHCl ₃ /Benzin)	140° 82	C ₁₉ H ₁₉ N ₂ O ₂ (293.3)	Ber. 77.79 Gef. 77.77	6.53 6.44	10.60 10.36	1740 1620	316.5 20200

Tab. 2. Dargestellte 3-Benzoyloxy-2-phenyl-1-aryl-cyclobuten-(2)-one-(4) **4a** – **e**, **g**

-cyclobuten-(2)-on-(4)	Eigenschaften (umkryst. aus)	Schmp. % Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H Br	IR (cm ⁻¹) νC=O νC=C
4a 3-Benzoyloxy-1,2-diphenyl- cyclobuten-(2)-on-(4)	farblose Nadeln (Methanol)	122° 79	C ₂₃ H ₁₆ O ₃ (340.3)	Ber. 81.16 4.74 Gef. 81.02 4.80	1775 1620 1760
4b 3-Benzoyloxy-2-phenyl- 1- <i>p</i> -tolyl-	farblose Nadeln (Methanol)	120° 84	C ₂₄ H ₁₈ O ₃ (354.3)	Ber. 81.34 5.12 Gef. 81.25 5.12	1770 1635 1740
4c 3-Benzoyloxy-2-phenyl- 1-[biphenyl-yl-(4)]-	hellgelbe Nadeln (CHCl ₃ /Methanol)	173° 68	C ₂₉ H ₂₀ O ₃ (416.4)	Ber. 83.63 4.84 Gef. 83.61 4.80	1765 1630 1740
4e 3-Benzoyloxy-2-phenyl- 1-[4-brom-phenyl]-	farblose Nadeln (Methanol)	144° 74	C ₂₃ H ₁₅ BrO ₃ (407.2)	Ber. 64.88 3.71 19.62 Gef. 65.54 3.67 19.41	1760 1630 1740
4g 3-Benzoyloxy-2-phenyl- 1-[4-äthoxy-phenyl]-	hellgelbe Nadeln (Methanol)	113° 80	C ₂₅ H ₂₀ O ₄ (384.4)	Ber. 78.11 5.24 Gef. 78.00 5.25	1770 1630 1740

Tab. 3. Dargestellte „Ester“ **6a**, **b**, **d** und **i**

3-[3,4-Dioxo-2-phenyl- cyclobuten-(1)-yl-oxyl]-	Eigenschaften (umkryst. aus)	Schmp. ^{a)} % Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H	IR (cm ⁻¹) νC=O νC=C
6a -1,2-diphenyl- cyclobuten-(2)-on-(4)	gelbe Kristalle (CCl ₄)	158° 65	C ₂₆ H ₁₆ O ₄ (396.4)	Ber. 79.58 4.11 Gef. 80.18 4.63	1785 1760 1770 1640
6b -2-phenyl-1- <i>p</i> -tolyl- cyclobuten-(2)-on-(4)	gelbe Kristalle (CCl ₄)	148° 62	C ₂₇ H ₁₈ O ₄ (406.4)	Ber. 79.79 4.46 Gef. 79.29 4.47	1790 1760 1775 1640
6d -2-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]- cyclobuten-(2)-on-(4)	gelbes Pulver (Benzol)	127° 48	C ₂₆ H ₁₅ ClO ₄ (442.8)	Ber. 70.50 3.40 8.01 (Cl) Gef. 67.62 3.51 8.31	1790 1760 1780 1650
6i -2-phenyl-1-[4-diäthylamino- phenyl]-cyclobuten-(2)-on-(4)	gelbes Pulver (Benzol)	202° 55	C ₃₀ H ₂₅ NO ₄ (463.5)	Ber. 77.73 5.44 3.02 (N) Gef. 77.67 5.36 3.22	1790 1740 1765 1635

a) Unter Zersetzung.

Tab. 4. Dargestellte 1-Phenyl-2-aryl-*trans*-äthylene (*trans*-Stilbene) 7a—f

- <i>trans</i> -stilben	Eigenschaften (umkrist. aus)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H
7a unsubstittuiert	farblose Blättchen (Methanol)	124° (Lit. 11); 124°	C ₁₄ H ₁₂ (180.2)	Ber. 93.29 6.71 Gef. 93.46 6.61
7b 4-Methyl-	farblose Blättchen (Methanol)	116° (Lit. 12); 117°	C ₁₅ H ₁₄ (194.2)	Ber. 92.74 7.26 Gef. 92.47 7.22
7c 4-Phenyl-	farblose Kristalle (Methanol)	217° (Lit. 13); 220°	C ₂₀ H ₁₆ (256.3)	Ber. 93.71 6.29 Gef. 92.24 6.44
7d 4-Chlor-	farblose Nadeln (Methanol)	128° (Lit. 14); 129°	C ₁₄ H ₁₁ Cl (214.5)	Ber. 78.43 5.15 16.51 (Cl) Gef. 78.32 5.16 16.75
7e 4-Brom-	farblose Kristalle (Methanol)	135° (Lit. 15); 135°	C ₁₄ H ₁₁ Br (259.1)	Ber. 64.86 4.26 30.88 (Br) Gef. 64.74 4.20 31.14
7f 4-Methoxy-	farblose Kristalle (Methanol)	134° (Lit. 16); 135—136°	C ₁₅ H ₁₄ O (210.2)	Ber. 85.68 6.71 Gef. 84.59 6.58

11) C. D. Nenitzescu, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2672 (1929).

12) P. Rumar und P. Anagari, Ann. Chimie [10] 8, 314 (1927).

13) F. Bergmann, J. Weizmann und D. Schapiro, J. org. Chemistry 9, 415 (1944).

14) S. Skraup und E. Beng, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 946 (1927).

15) R. Anselütz, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1322 (1927).

16) A. Orekhoff und M. Tiffeneau, Bull. Soc. chim. France [4] 37, 1416 (1925).

e) *3-Acetoxy-2-phenyl-1-p-tolyl-cyclobuten-(2)-on-(4)* (**4b'**): Man löst 540 mg *Natriumsalz 3b* (2 mMol) in der Wärme in 20 ccm trockenem 1,2-Dichlor-äthan und tropft dazu langsam unter Rühren 160 mg *Acetylchlorid* in 10 ccm 1,2-Dichlor-äthan. Vom Natriumchlorid wird abfiltriert, das Filtrat eingengt, das zurückbleibende Öl kristallisiert in Methanol über Nacht aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 122°.

$C_{19}H_{16}O_3$ (292.3) Ber. C 78.06 H 5.52 Gef. C 78.05 H 5.52

f) „Ester“ **6a, b, d und i** (Tab. 3): Man tropft unter Rühren eine Lösung von 480 mg *2-Brom-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4)* (2 mMol) in 10 ccm 1,2-Dichlor-äthan langsam in die Lösung von 2 mMol *Natriumsalz 3* in 30 ccm 1,2-Dichlor-äthan und erhitzt zum Sieden. Man filtriert vom NaBr ab, engt das gelbe Filtrat i. Vak. ein und nimmt den Rückstand in Tetrachlorkohlenstoff auf. Über Nacht scheiden sich Kristalle ab, die mehrmals umkristallisiert (vgl. Tab. 3) und anschließend im Dunkeln aufbewahrt werden. Die „Ester“ **6** zersetzen sich schnell bei Licht.

g) *Umsetzung der Hydroxydiphenylcyclobutenone 1a–f mit o-Phenylendiamin zu den trans-Stilbenen 7a–f* (Tab. 4): 0.02 Mol **1a–f** in 200 ccm Eisessig werden mit 4.4 g *o-Phenylendiamin* (0.04 Mol) 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei Rotfärbung eintritt. Anschließend destilliert man etwa 100 ccm des Eisessigs ab; dabei beginnt die Auskristallisation von *5,12-Dihydro-chinoxalino[2,3-b]chinoxalin (Fluoffavin)* (**8**), die beim Abkühlen und Stehenlassen über Nacht vervollständigt wird. Die gelben Kristalle werden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 470 mg (10%), Schmp. über 360°.

$C_{14}H_{10}N_4$ (234.2) Ber. C 71.78 H 4.30 N 23.92 Gef. C 71.35 H 4.49 N 23.81

8 zeigt in konz. Schwefelsäure grüngelbe Fluoreszenz, es löst sich unter Grünfärbung in Natronlauge^{9,10}.

Das von **8** abgetrennte Filtrat wird eingengt und der rote ölige Rückstand mit Petroläther (80–110°) ausgekocht. Nach dem Abkühlen wird die organische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird in wenig Chloroform gelöst und an Kieselgel mit Petroläther (40–80°) säulenchromatographisch getrennt. Die *trans-Stilbene 7a–f* (vgl. Tab. 4) werden in der ersten Fraktion in etwa 10proz. Ausbeute erhalten. Ihre Umkristallisation erfolgt aus Methanol.

h) *Umsetzung der Hydroxydiphenylcyclobutenone 1a–f mit N-Methyl-o-phenylendiamin*: Man kocht 0.02 Mol **1a–f** in 200 ccm Eisessig mit 5.0 g frisch dest. *N-Methyl-o-phenylendiamin* (0.04 Mol) 2 Stdn. unter Rückfluß (Rotfärbung). Die Aufarbeitung des Ansatzes erfolgt analog g). *5,11-Dimethyl-5,11-dihydro-chinoxalino[2,3-b]chinoxalin (5,11-Dimethylfluoffavin)* (**10**) wird aus Methanol umkristallisiert; es ist im Gegensatz zu Fluoffavin (**8**) leicht löslich in Chloroform. Ausb. 550 mg (10%), Schmp. 242°.

$C_{16}H_{14}N_4$ (262.3) Ber. C 73.26 H 5.38 N 21.36 Gef. C 73.28 H 5.36 N 21.16

Das Filtrat wird analog g) aufgearbeitet, dabei werden die in Tab. 4 zusammengefaßten *trans-Stilbene 7a–f* isoliert.

i) *Chinoxalino[2,3-b]chinoxalin* (**9**): Man suspendiert 1.2 g *Fluoffavin* (**8**) (5 mMol) in 20 ccm Eisessig und gibt 1.2 g *Kaliumdichromat* in wenig Wasser dazu. Anschließend kocht man etwa 1 Stde. unter Rückfluß, wobei eine tiefrote Lösung entsteht. Man läßt erkalten, fügt Wasser hinzu und saugt den ausgeschiedenen roten Niederschlag ab, der mehrmals aus Chloroform/Äthanol umkristallisiert wird; Rotbraune Nadeln, die oberhalb 360° schmelzen und sehr leicht in Chloroform löslich sind^{9,10}.