

Jürgen Gauger und Georg Manecke

Kondensationsprodukte der Quadratsäure mit primären und sekundären Aminen, I

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

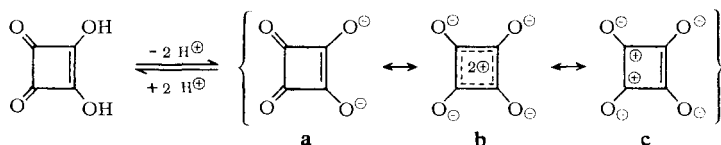
(Eingegangen am 11. Februar 1967)

Die Darstellung und Eigenschaften einer neuen Klasse betainartiger Quadratsäurederivate, der 1,3-Bis-arylamino-cyclobutenediylum-2,4-diolate (Quadratsäure-1,3-bis-amide) **1–13** werden beschrieben. Der Strukturbeweis erfolgt IR-, NMR- und massenspektroskopisch. Als Zwischenverbindungen konnten die Squarate **14** und **15** sowie die Monokondensationsprodukte **16** und **17** isoliert werden. Die stufenweise Umwandlung dieser Zwischenverbindungen in die Quadratsäure-1,3-bis-amide **1** bzw. **2** ließ Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu.

Condensation Products of Squaric Acid with Primary and Secondary Amines

The preparation and the properties of a new class of betainic squaric acid derivatives are described. The structure of these 1,3-bis(arylamino)cyclobutenediylum diolates **1–13** is confirmed by i. r., n. m. r. and mass spectroscopic measurements. As intermediates the squarates **14** and **15** and compounds **16** and **17** have been isolated. The mechanism of the reaction is confirmed by transforming these compounds into the corresponding squaric acid 1,3-bisamides **1** and **2** by stepwise condensation.

Das 1,2-Dihydroxy-cyclobutendion (Quadratsäure) wurde 1959 erstmalig von *Cohen, Lacher* und *Park* dargestellt^{1,2)}. Der stark saure Charakter der Quadratsäure findet seine Erklärung in der Tendenz des Moleküls, in den energetisch günstigen, resonanzstabilisierten Zustand eines symmetrischen Dianions überzugehen³⁾.



Die Grenzformeln **b** und **c** bringen sowohl die Aromatizität als auch das elektrophile Verhalten der Quadratsäure zum Ausdruck⁴⁾. Die mit Alkoholen leicht zugänglichen Quadratsäurediester reagieren mit primären und sekundären Aminen zu den 1,2-Bis-amino-cyclobutendionen (Quadratsäure-1,2-bis-amiden)^{5–6)}.

¹⁾ *S. Cohen, J. R. Lacher* und *J. D. Park*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 3480 (1959).

²⁾ *J. D. Park, S. Cohen* und *J. R. Lacher*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2919 (1962).

³⁾ *R. West, H. Y. Niu, D. L. Powell* und *M. V. Evans*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 6204 (1960).

⁴⁾ *H.-E. Sprenger* und *W. Ziegenbein*, *Angew. Chem.* **80**, 541 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 530 (1968).

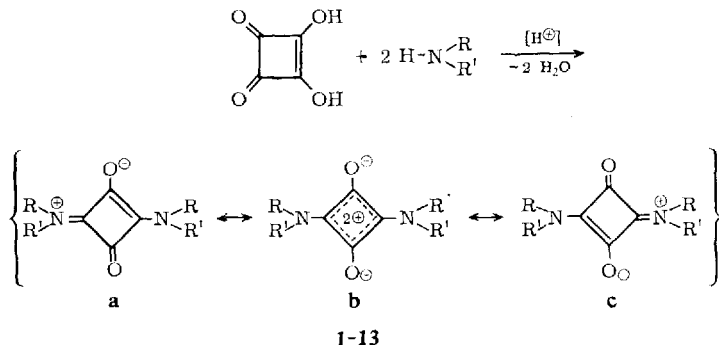
⁵⁾ *S. Cohen* und *S. G. Cohen*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1533 (1966).

⁶⁾ *G. Maahs* und *P. Hegenberg*, *Angew. Chem.* **78**, 927 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 888 (1966).

Wir fanden nun, daß bei der Reaktion der freien Quadratsäure mit primären und sekundären Aminen nicht die gleichen 1.2-Bis-amide entstehen, sondern daß eine neue Klasse von quasiaromatischen Verbindungen gebildet wird.

1. Darstellung und Eigenschaften der 1.3-Bis-arylamino-cyclobutendiylum-2.4-diolate (1–13)

Durch Umsetzung von 1.2-Dihydroxy-cyclobutendion (Quadratsäure) mit primären oder sekundären aromatischen Aminen in Alkoholen oder hochsiedenden aprotischen Lösungsmitteln (DMF, DMSO) wurden erstmalig 1.3-Bis-arylamino-cyclobutendiylum-2.4-diolate (Quadratsäure-1.3-bis-arylamide) **1–13** synthetisiert^{7,8)}.



(R = H, Alkyl oder Aryl, R' = Aryl; s. Tab. 1)

Die Reaktion wird durch Protonen katalysiert und verläuft in Anwesenheit von geringen Mengen Schwefelsäure oder einem Überschuß an Quadratsäure mit guten Ausbeuten (Tab. 1). Im Hinblick auf die Reinheit der Kondensationsprodukte und die Höhe der Ausbeuten hat sich die Darstellung in Methanol mit einem ca. 20proz. Überschuß an Quadratsäure besonders bewährt. Bei der Kondensation in DMF oder DMSO wird das entstehende Wasser zur Ausbeutesteigerung durch Abdestillieren mit einem Teil des Lösungsmittels entfernt.

Die Quadratsäure-1.3-bis-amide stellen eine neue Klasse von Betainen dar, deren Eigenschaften weitgehend von dem mesomeren 1.3-Bis-amino-cyclobutendiylum-2.4-diolat-System beeinflußt werden. Auch die von *Treibs* und *Jacob* dargestellten Cyclo-trimethin-Farbstoffe^{9, 10)} sowie die von *Sprenger* und *Ziegenbein* aus tertiären Aminen oder Azulenen und Quadratsäure synthetisierten Verbindungen^{11, 12)} enthalten ein ähnliches mesomeres System; jedoch ist bei diesen Verbindungen der quasiaromatische

⁷⁾ G. Manecke und J. Gauger, *Tetrahedron Letters* [London] **36**, 3509 (1967).

⁸⁾ G. Manecke und J. Gauger, *Tetrahedron Letters* [London] **11**, 1339 (1968).

⁹⁾ A. Treibs und K. Jacob, *Liebigs Ann. Chem.* **699**, 153 (1966); **712** 123 (1968).

¹⁰⁾ A. Treibs und K. Jacob, *Angew. Chem.* **79**, 581 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 553 (1967).

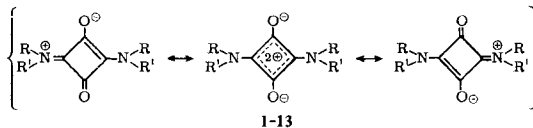
¹¹⁾ H.-E. Sprenger und W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* **78**, 937 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 894 (1966).

¹²⁾ W. Ziegenbein und H.-E. Sprenger, *Angew. Chem.* **78**, 937 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 893 (1966).

Vierring mit den aromatischen Substituenten durch C—C-Bindung und nicht, wie bei den hier dargestellten Quadratsäure-1.3-bis-amiden, durch C—N-Bindung verknüpft.

1–11 sind gelbe bis orangegelbe, in den meisten Lösungsmitteln schwerlösliche Verbindungen, die sehr hohe Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte aufweisen (Tab. 1). Die Farbvertiefung bei der braunen Verbindung **4** ist vermutlich auf die Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken zwischen den NH-Gruppen und den *o*-stän-

Tab. 1. 1.3-Bis-arylamino-cyclobutendiylum-2.4-diolate aus primären und sekundären aromatischen Aminen und Quadratsäure



Nr.	R'	R	Schmp.	Ausb. (%)
1	C ₆ H ₅	H	>350°	74
2	2-HO—C ₆ H ₄	H	>350°	77.5
3	4-HO—C ₆ H ₄	H	>350°	a) 71 b) 94.5
4	2-O ₂ N—C ₆ H ₄	H	279°	76
5	3-O ₂ N—C ₆ H ₄	H	>350°	79
6	4-O ₂ N—C ₆ H ₄	H	>350°	82
7	4-(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄	H	>350°	85.5
8	2-HO ₂ C—C ₆ H ₄	H	339—340°	94
9	3-H ₂ C=CH—C ₆ H ₄	H	>350°	69.5
10	2.4.6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	H	>350°	46
11	Naphthyl-(1)	H	343—344°	88
12	C ₆ H ₅	CH ₃	199°	92
13	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	389—390°	64

digen Nitrogruppen zurückzuführen. Die aus sekundären aromatischen Aminen erhaltenen Verbindungen **12** und **13** sind etwas besser löslich als die aus primären aromatischen Aminen erhaltenen Bis-amide **1–11**. Aus DMF oder DMSO lassen sich alle Bis-amide leicht umkristallisieren.

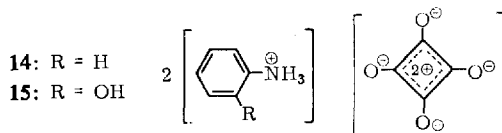
Die stark polarisierten CO-Gruppen des quasiaromatischen Vierringsystems reagieren nicht mit Carbonylreagentien. In wäßrigen oder alkoholischen Alkalilösungen sind Quadratsäure-1.3-bis-amide mit hydrophilen Substituenten am aromatischen Kern gut, diejenigen mit hydrophoben Substituenten mäßig löslich. Die alkalischen Lösungen zeigen meist eine orange bis rötliche Färbung, bei Vorhandensein von Substituenten II. Ordnung in *o*- oder *p*-Stellung wurde dagegen im alkalischen Medium eine intensive Farbvertiefung nach Blau bis Violett beobachtet.

Die 1.3-Bis-amino-cyclobutendiylum-2.4-diolate sind gegen starke Säuren bemerkenswert stabil. So wird z. B. beim Erhitzen mit konz. wäßriger Salzsäure im all-

gemeinen keine merkliche Hydrolyse beobachtet. In kalter konz. Schwefelsäure sind die Quadratsäure-1.3-bis-amide unzersetzlich und lassen sich durch Verdünnen mit Wasser wieder ausfällen. Diese hohe Beständigkeit der gegen saure Hydrolyse sonst meist recht anfälligen C—N-Bindungen kann durch die Beteiligung der Grenzstrukturen **a** und **c** am Gesamtzustand der Diolate erklärt werden. Durch die positiven Partialladungen auf den N-Atomen wird eine Protonierung durch Säuren und damit auch die saure Hydrolyse erschwert.

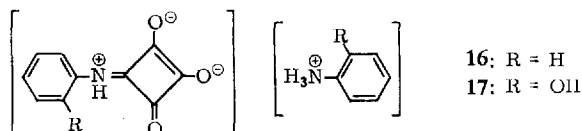
2. Zwischenverbindungen

Die Quadratsäure bildet als starke Säure auch mit aromatischen Aminen Salze (Squarate), die bei isothermer Umkristallisation und Trocknung bei 20° isoliert werden konnten (**14** und **15**).



Die Squarate aromatischer Amine kondensieren beim Erhitzen wesentlich leichter als diejenigen nichtaromatischer Amine⁸⁾, was mit der unterschiedlichen Basizität der Amine zusammenzuhängen scheint. Bei der Salzbildung mit nichtaromatischen Aminen (p*K*-Werte 3—5) werden die Protonen der Quadratsäure offenbar so stark an das freie Elektronenpaar des Stickstoffs gebunden, daß das Quadratsäure-Dianion als quasiaromatisches Cyclobutendylium-tetrolat-System ähnlich stark wie in den Alkalisquaraten stabilisiert ist. Mit den schwächer basischen aromatischen Aminen (p*K*-Werte 8—12) entstehen dagegen Salze, bei denen der im Gleichgewicht befindliche höhere Anteil an nichtprotoniertem Amin durch das freie Elektronenpaar des N-Atoms leicht die Quadratsäuremolekel nucleophil angreifen kann.

Werden die Quadratsäure und das betreffende aromatische Amin genau im molaren Verhältnis 1 : 2 eingesetzt und in Methanol oder Äthanol unter Rückfluß erhitzt, so geht die Reaktion vorwiegend nur bis zur Stufe des Monokondensates, das auf Grund seiner noch stark sauren Reaktion mit dem zweiten Mol Amin ein Salz bildet. Durch Umkristallisation aus methanolischer oder wäßriger Lösung i. Vak. bei 20 bis 30° konnten die Salze **16** und **17** der Monokondensationsprodukte analysenrein



isoliert werden. (**17** kristallisiert als Hydrat, was auch NMR-spektroskopisch durch das Verhältnis der Aromatenprotonen zu den austauschbaren Protonen nachgewiesen werden konnte.)

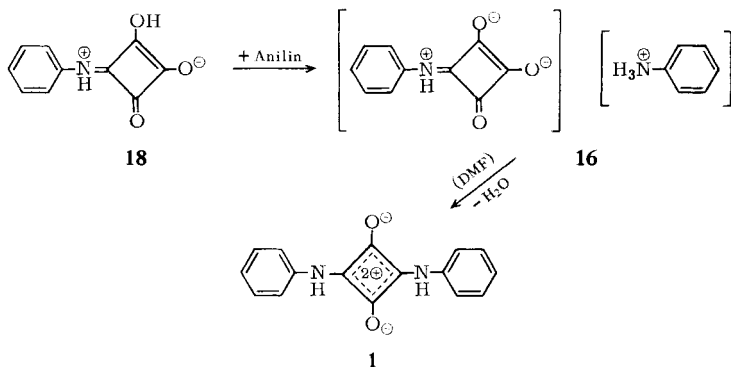
Bei dem Versuch, die diesen Salzen zu Grunde liegenden freien Säuren durch Einsatz der Ausgangsverbindungen im molaren Verhältnis 1:1 zu erhalten, bildete sich in

hoher Ausbeute (bezogen auf das Amin) bereits in Methanol oder Äthanol das entsprechende Quadratsäure-1.3-bis-amid. Obwohl beim Lösen der Quadratsäure in Alkoholen das Gleichgewicht



vorliegt⁵⁾, ist die stark saure Quadratsäure im Überschuß, so daß die protonenkatalysierte Kondensation schnell bis zum 1.3-Bis-amino-cyclobutendiylum-2.4-diolat erfolgt. Liegen die Ausgangsverbindungen dagegen im molaren Verhältnis 1:2 vor, so wird die sich im Gleichgewicht befindliche Quadratsäure durch Salzbildung mit dem Amin abgefangen (die Lösung reagiert nur schwach sauer) und die Kondensation erfolgt langsam und vorwiegend nur bis zur Stufe des Monokondensationsproduktes.

Die Darstellung der betain-artigen Zwischenverbindung **18** aus Anilin und Quadratsäure gelang durch trockenes Erhitzen (Wasserabspaltung) des 1:1-Squarates auf 180–220°. Dieses stark sauer reagierende Salz fällt beim Eindampfen einer äquimolaren Lösung der beiden Komponenten in Form farbloser, glänzender Kristalle aus. Mit Anilin bildet das ebenfalls sauer reagierende Monokondensat **18** in alkoholischer Lösung das Salz **16**, das durch Erhitzen in DMF unter Einengen der Lösung

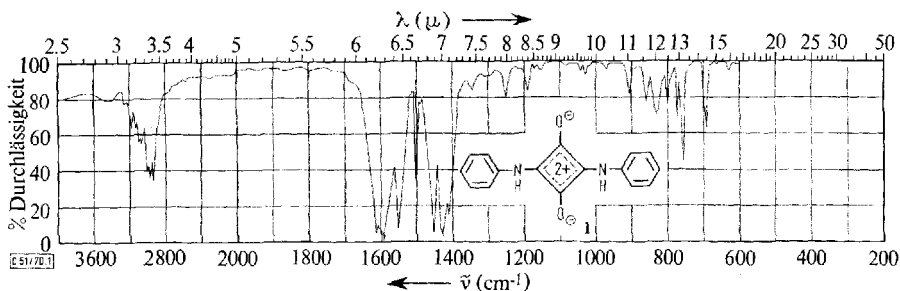


und Entfernung des entstehenden Wassers zu **1** kondensiert. Damit ist die Struktur von **16** als salzartiger Verbindung des Monokondensationsproduktes experimentell bestätigt und gleichzeitig eine für die Aufklärung des Reaktionsverlaufs wichtige Zwischenstufe identifiziert.

3. Strukturbeweis

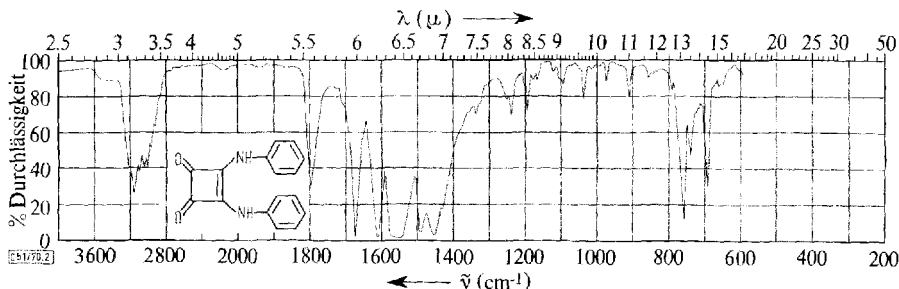
Der Nachweis, daß die Reaktion bei den aus Quadratsäure und primären oder sekundären aromatischen Aminen erhaltenen Bikondensationsprodukten nicht, wie z. B. bei den von *Sprenger* und *Ziegenbein* erhaltenen Verbindungen^{11,12)}, durch Substitution eines *o*- oder *p*-ständigen H-Atoms der Phenylkerne, sondern über die Aminogruppe erfolgt, wird durch die Synthese des 1.3-Bis-[2.4.6-trimethyl-anilino]-cyclobutendiylum-2.4-diolats (**10**) erbracht. Bei dem eingesetzten 2.4.6-Trimethyl-anilin sind die reaktionsfähigen *o*- und *p*-Stellungen durch Methylgruppen besetzt, so daß die Kondensation nur über die Aminogruppe erfolgen kann.

Die IR-Spektren der substituierten, hochsymmetrischen 1.3-Bis-amino-cyclobutendylium-2.4-diolate sind meist bandenärmer als die der weniger symmetrischen isomeren 1.2-Bis-amino-cyclobutendion-Derivate (Abbild. 1 und 2). Die NH-Valenzschwingung der aus primären aromatischen Aminen erhaltenen 1.3-Bis-amide



Abbild. 1. IR-Spektrum des 1.3-Bis-anilino-cyclobutendylium-2.4-diols (I)

erscheint bei 3100–3300/cm. Die genaue Lage ist in den meisten Fällen nicht angebar, weil die NH-Absorption in mehrere, dicht nebeneinander liegende Einzelbanden aufgespalten ist (Abbild. 1). Eine ähnliche Aufspaltung wird bei den Hydrochloriden von Aminen beobachtet¹³⁾. Nur bei **2** und **4** tritt eine der Einzelbanden scharf und intensiv hervor (bei 3290 bzw. 3230/cm). Bei **2** und **3**, die OH-Gruppen an den Phenylkernen tragen, erscheinen im Bereich der OH- und NH-Absorption außerdem starke



Abbild. 2. IR-Spektrum des 1.2-Bis-anilino-cyclobutendions

und breite Banden, die sich bis ca. 2600/cm erstrecken und auf Wasserstoffbrücken zurückzuführen sein dürften. Auch die Ausgangsverbindungen 2- bzw. 4-Aminophenol weisen bereits ähnliche, für Wasserstoffbrückenbindungen charakteristische Absorptionsbanden auf. Auch **8** (*o*-ständige Carbonylgruppe am Phenylkern) weist zwischen 3200 und 2700/cm starke OH-Chelationsbanden auf. Bei den aus sekundären Aminen erhaltenen Quadratsäure-1.3-bis-amiden tritt in Übereinstimmung mit der Struktur zwischen 3100 und 3300/cm keine Absorption auf.

Wichtig für den Strukturbeweis ist ferner die IR-Absorption im Bereich der Vier-ring-C=O-Valenzschwingungen. Diese treten bei den entsprechenden Quadrat-

¹³⁾ L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., S. 278, Steinkopf-Verlag, Darmstadt 1966.

säure-1.2-bis-amiden bei 1770–1840 und 1680–1730/cm auf. Bei den 1.3-Bis-amiden fehlen dagegen beide Banden, was in der betainartigen Struktur des mesomeren 1.3-Bis-amino-cyclobutendiylum-2.4-diolat-Systems seine Erklärung findet. Auf Grund des aromatischen Charakters des Vierrings tritt auch die bei 1.2-disubstituierten Cyclobutendionen zu beobachtende Absorption der C=C-Doppelbindung nicht mehr auf. Statt dessen erscheinen im Bereich von 1500–1650/cm starke und breite Absorptionsbanden, die als „Aromatenschwingungen“ des Cyclobutendiylumdiolat-Systems aufzufassen und für dieses quasiaromatische Viererring-System charakteristisch sind^{7–10}. Weitere starke Aromatenschwingungen, die sich hauptsächlich zwischen 1350 und 1550/cm erstrecken, sind auf die Phenylkerne zurückzuführen.

Die Aufnahme von NMR-Spektren beschränkte sich auf **9**, **12** und **13**, weil alle anderen Substanzen eine zu geringe Löslichkeit in den in Frage kommenden Lösungsmitteln (DMF oder DMSO) aufwiesen. Bei **12** ergab sich aus den Signalintensitäten ein Verhältnis von *N*-Methylprotonen zu aromatischen Protonen wie 6 : 10. Dadurch wird eine C–C-Verknüpfung der Phenylkerne mit dem Vierringsystem ausgeschlossen, die ja ein Protonenverhältnis 6 : 8 verlangen würde. Auch bei **9** und **13** stimmt das NMR-Spektrum mit der Struktur *N*-substituierter 1.3-Bis-amino-cyclobutendiylum-2.4-diolate überein. Bei **9** tritt das für Vinylgruppen typische ABX-Spektrum auf mit Signalen bei $\delta = 5.34$ (2H = *cis*-ständige Methylenprotonen, $J = 10.5$ bzw. 1.5 Hz), $\delta = 5.91$ (2H = *trans*-ständige Methylenprotonen, $J = 17.5$ bzw. 1.5 Hz) und $\delta = 6.76$ ppm (2H = α -ständige H-Atome, $J = 17.5$ bzw. 10.5 Hz). Bei $\delta = 6.95$ –7.9 ppm erscheinen 8 Aromatenprotonen.

Auch bei den NMR-spektroskopisch untersuchten Squaraten **14** und **15** sowie dem Monokondensationsprodukt **16** stimmt das Verhältnis der Aromatenprotonen zu den austauschbaren Protonen mit den sich aus den IR-spektroskopischen Untersuchungen und chemischen Reaktionen ergebenden Strukturen überein.

In den Massenspektren aller untersuchten Quadratsäure-1.3-bis-amide (Tab. 2) treten die Molekül-Ionen als intensivste Peaks auf. Zur Aufklärung der Fragmentierungsmechanismen wurden von den Verbindungen **1**, **9**, **13** auch hochaufgelöste Spektren aufgenommen.

Tab. 2. Intensität der für die Quadratsäure-1.3-bis-amide charakteristischen Fragmentpeaks (bezogen auf den Molekül-Peak $M = 100\%$). Spalte 9 gibt die Summe der prozentualen Intensitäten der durch Zerfall des Vierrings entstandenen Bruchstücke an

Verb.	1 M–1 (%)	2 M–15 (%)	3 M–28 (%)	4 M–29 (%)	5 M–43 (%)	6 M–45 (%)	7 M–56 (%)	8 M–57 (%)	9 $\Sigma 3, 4, 5, 7, 8$ (%)
1	10.8	—	—	1.9	—	1.4	1.6	1.7	5.2
9	0.5	—	2.5	4.2	—	3.6	5.4	—	12.1
12	1.1	0.4	0.4	1.1	1.1	—	0.9	0.4	3.9
13	2.6	—	—	1.3	—	1.7	1.0	—	2.3

Bei den von Jacob¹⁴⁾ untersuchten Pyrrol-Quadratsäure-Farbstoffen ist das Auftreten von (M–56)-Bruchstücken charakteristisch, die in einer relativ hohen Inten-

¹⁴⁾ K. Jacob, Dissertat., Univ. München 1967.

sität (18–76% des Basispeaks) auftreten und durch die Abspaltung der beiden CO-Gruppen des ungesättigten Vierrings erklärt werden. Metastabile Peaks zeigen, daß diese Abspaltung in einem Schritt erfolgt.

Auch in den Massenspektren aller untersuchten Quadratsäure-1.3-bis-amide treten ($M-56$)-Peaks auf (Tab. 2), jedoch in wesentlich geringerer Intensität als in den Pyrrol-Quadratsäure-Farbstoffen.

Bei **1** tritt der $M/2$ -Peak als stärkster Fragmentpeak auf. Die Bildung dieses Bruchstückes aus dem Molekular-Ion konnte durch das Auftreten des metastabilen Peaks nachgewiesen werden, ebenso für das ($M-160$)-Fragment die Entstehung aus dem $M/2$ -Fragment durch CO-Abspaltung ($M/2-28$ Peak).

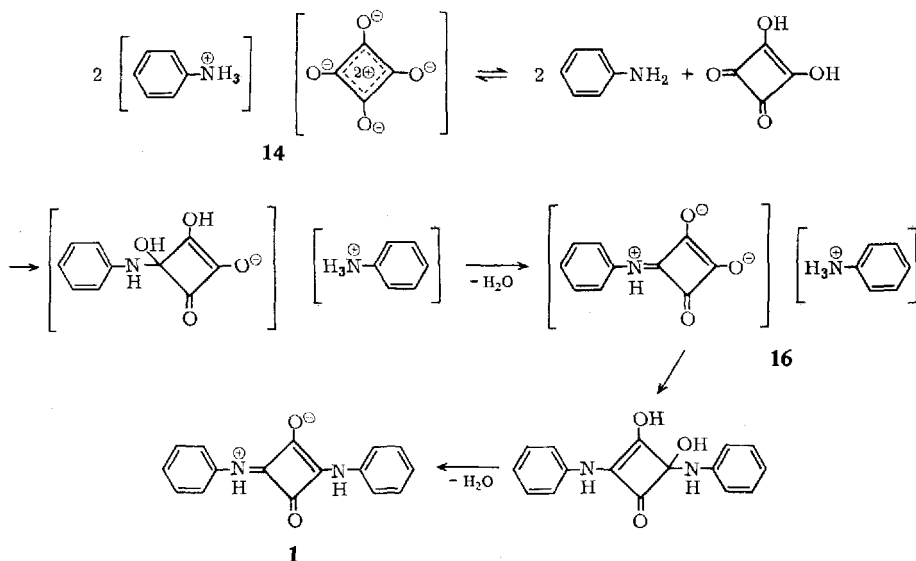
Charakteristische Peaks für **1** sind:

$M-1$ (Durch H-Abspaltung aus dem Molekular-Ion), $M-1-28$ (CO-Abspaltung aus dem Bruchstück $M-1$) sowie $M-56$ und $M-1-56$. Ein ($M-28$)-Peak (CO-Abspaltung) wurde bei **1** nicht beobachtet, der ($M-56$)-Peak ist nur von geringer Intensität.

Bei Verbindung **13** ist der stärkste Fragmentpeak auf $C_6H_5^+$ ($M-77$) zurückzuführen, daneben sind charakteristisch: $M-16$ (Sauerstoffabspaltung aus dem Molekular-Ion), $M-45$ (Abspaltung von $-CHOO$). Die Elementarzusammensetzung konnte durch präzise Massenbestimmung als $C_{27}H_{19}N_2$ bestimmt werden. Der ($M-56$)-Peak tritt nur sehr schwach auf; der ($M-28$)-Peak erscheint nicht.

4. Reaktionsmechanismus

Durch Isolierung der Zwischenverbindungen **14**–**17** und deren stufenweise Überführung in die Quadratsäure-1.3-bis-amide **1** bzw. **2** wird der folgende Reaktionsablauf wahrscheinlich:



Das sich primär bildende Squarat **14** steht als Salz einer schwachen Base mit einer starken Säure im Gleichgewicht mit seinen Komponenten. Durch nucleophilen Angriff des Stickstoffs auf die positivierten C-Atome des Cyclobutendiylumtetrolat-Systems dürfte eine Additionsverbindung entstehen, die durch Wasserabspaltung in das Salz **16** des Monokondensationsproduktes übergeht. Durch erneute nucleophile Addition und nachfolgende Kondensation entsteht die Endstufe, das Quadratsäure-1.3-bis-amid (**1**).

Herrn Dr. H.-J. Förster und Herrn Dr. D. Rewicki danken wir für wertvolle Hilfe bei der Interpretation der Massen- bzw. der NMR-Spektren.

Den *Chemischen Werken Hüls AG* danken wir für die Überlassung von Quadratsäure und Quadratsäureestern.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heizmikroskop bestimmt. Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen mit einem Perkin-Elmer-Gerät Modell 237, die NMR-Spektren mit einem Varian 60 A mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die Massenspektren von **1**, **9** und **13** wurden mit dem AEI MS 9-Massenspektrometer, die aller anderen Verbindungen mit dem Varian M 66-Gerät aufgezeichnet.

1.3-Dianilino-cyclobutendiylum-2.4-diolat (1): 1.14 g (0.01 Mol) *Quadratsäure* werden mit 1.86 g (0.02 Mol) *Anilin* $1\frac{1}{2}$ Std. in 10 ccm DMF unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Nach wenigen Min. färbt sich die Lösung gelb und **1** beginnt in der Hitze feinkristallin auszufallen. Nach dem Erkaltenlassen wird abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Ausb. (nach Aufarbeitung des Filtrates): 1.95 g (74%), Schmp. (aus DMF) $>350^\circ$.

$C_{16}H_{12}N_2O_2$ (264.3) Ber. C 72.72 H 4.58 N 10.60 Gef. C 72.78 H 4.38 N 10.58

1.3-Bis-[2-hydroxy-anilino]-cyclobutendiylum-2.4-diolat (2): 0.57 g (5 mMol) *Quadratsäure* und 1.09 g (0.01 Mol) *2-Amino-phenol* werden unter Rühren 2 Std. in 5 ccm DMF unter Rückfluß erhitzt und danach innerhalb von 10 Min. das Lösungsmittel bei Normaldruck bis auf ca. 1 ccm abdestilliert. Nach dem Abkühlen wird die feinkristalline gelbe Substanz abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausb. 1.15 g (77.5%), Schmp. (aus DMF) $>350^\circ$.

$C_{16}H_{12}N_2O_4$ (296.3) Ber. C 64.86 H 4.08 N 9.45 Gef. C 64.85 H 4.29 N 9.31

1.3-Bis-[4-hydroxy-anilino]-cyclobutendiylum-2.4-diolat (3)

a) Darstellung analog **2** erbringt eine Ausb. von 1.05 g (71%).

b) Mit einem *Quadratsäure*-Überschuß (ca. 20%) kann die Ausb. unter sonst gleichen Bedingungen auf 1.40 g (94.5%) gesteigert werden. Schmp. (aus DMF) $>350^\circ$.

$C_{16}H_{12}N_2O_4$ (296.3) Ber. C 64.86 H 4.08 N 9.45 Gef. C 64.97 H 4.31 N 9.55

1.3-Bis-[2-nitro-anilino]-cyclobutendiylum-2.4-diolat (4): 1.38 g (10 mMol) *2-Nitranilin* werden mit 0.68 g (6 mMol) *Quadratsäure* (20% Überschuß) in 150 ccm Methanol 3 Std. unter Rückfluß erhitzt. **4** fällt in Form rotbrauner, metallisch glitzernder Kristallblättchen an, die im durchscheinenden Licht in dünner Schichtdicke unter dem Mikroskop gelborange aussehen. Ausb. 1.35 g (76%, bezogen auf 2-Nitranilin), Schmp. (aus DMF) 279° .

$C_{16}H_{10}N_4O_6$ (354.3) Ber. C 54.24 H 2.85 N 15.81 Gef. C 54.08 H 2.84 N 15.77

1.3-Bis-[3-nitro-anilino]-cyclobutendiylum-2.4-diolat (5): Darstellung analog **4**. Ausb. 1.40 g (79%) gelbe, feinkristalline Substanz. Schmp. (aus DMF) $>350^\circ$ (ab $\sim 330^\circ$ tritt Braunfärbung auf. Bei 350° ist **5** stark verfärbt).

$C_{16}H_{10}N_4O_6$ (354.3) Ber. C 54.24 H 2.85 N 15.81 Gef. C 54.24 H 2.88 N 15.74

1.3-Bis-[4-nitro-anilino]-cyclobutendylium-2.4-diolat (6): Darstellung analog **4**. Ausb. 1.45 g (82%) goldgelbe, glänzende Blättchen, Schmp. (aus DMF) $>350^{\circ}$ (im Gegensatz zu **5** zeigt **6** bei 350° nur eine sehr geringe Braunfärbung).

$C_{16}H_{10}N_4O_6$ (354.3) Ber. C 54.24 H 2.85 N 15.81 Gef. C 54.37 H 3.00 N 16.10

1.3-Bis-[4-dimethylamino-anilino]-cyclobutendylium-2.4-diolat (7): Darstellung analog **4**. Ausb. 1.50 g (85.5%) ockergelbe Substanz, Schmp. (aus DMF) $>350^{\circ}$ (ab $\sim 280^{\circ}$ tritt Dunkel-färbung ein).

$C_{22}H_{22}N_4O_2$ (350.4) Ber. C 68.55 H 6.33 N 15.99 Gef. C 68.53 H 6.15 N 16.08

1.3-Bis-[2-carboxy-anilino]-cyclobutendylium-2.4-diolat (8): 1.37 g (10 mMol) *Anthranil-säure* werden mit 0.68 g (6 mMol) *Quadratsäure* (20% Überschuß) in 50 ccm Methanol unter Rühren 3 Stdn. zum Rückfluß erhitzt. **8** fällt in Form feiner gelber Kristalle aus. Ausb. 1.65 g (94%, bezogen auf Anthranilsäure), Schmp. (aus DMF) 339–340° (ab $\sim 330^{\circ}$ Braunfärbung).

$C_{18}H_{12}N_2O_6$ (352.3) Ber. C 61.37 H 3.43 N 7.95 Gef. C 61.43 H 3.50 N 7.83

1.3-Bis-[3-vinyl-anilino]-cyclobutendylium-2.4-diolat (9): Darstellung analog **4**. Ausb. 1.10 g (69.5%) gelbe Substanz, Schmp. (aus DMF) $>350^{\circ}$ (ab 280° Braunfärbung).

$C_{20}H_{16}N_2O_2$ (316.4) Ber. C 75.93 H 5.10 N 8.85 Gef. C 76.09 H 5.07 N 8.80

1.3-Bis-[2.4.6-trimethyl-anilino]-cyclobutendylium-2.4-diolat (10): Darstellung analog **8**, jedoch wird 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Ausb. 0.80 g (46%, bezogen auf 2.4.6-Trimethyl-anilin), Schmp. (aus DMF) $>350^{\circ}$ (ab $\sim 320^{\circ}$ ist Sublimation zu beobachten, ab $\sim 340^{\circ}$ tritt Verfärbung ein).

$C_{22}H_{24}N_2O_2$ (348.5) Ber. C 75.83 H 6.94 N 8.04 Gef. C 75.98 H 7.09 N 8.23

1.3-Bis-[naphthyl-(1)-amino]-cyclobutendylium-2.4-diolat (11): Darstellung analog **8**. Ausb. 1.60 g (88%) hellgelbe, glänzende Substanz, Schmp. (aus DMF) 343–344°.

$C_{24}H_{16}N_2O_2$ (364.4) Ber. C 79.11 H 4.43 N 7.69 Gef. C 78.86 H 4.50 N 8.00

1.3-Bis-[N-methyl-anilino]-cyclobutendylium-2.4-diolat (12): Darstellung analog **8**, jedoch wird 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Ausb. 1.35 g (92%) gelbe, glänzende Blättchen, Schmp. (aus DMF) 199° .

$C_{18}H_{16}N_2O_2$ (292.3) Ber. C 73.96 H 5.52 N 9.58 Gef. C 73.66 H 5.54 N 9.44

1.3-Bis-diphenylamino-cyclobutendylium-2.4-diolat (13): Darstellung analog **8**, jedoch 30 ccm Methanol als Lösungsmittel. Ausb. 1.40 g (64%) gelbe Substanz, Schmp. (aus DMF) 389 bis 390° (unter Braunfärbung).

$C_{28}H_{20}N_2O_2$ (416.5) Ber. C 80.75 H 4.84 N 6.73 Gef. C 80.61 H 5.08 N 6.60

Salz aus Quadratsäure und Anilin (14): 1.14 g (0.01 Mol) *Quadratsäure* werden durch Erhitzen in ca. 50 ccm Methanol gelöst, die Lösung auf $20-30^{\circ}$ abgekühlt und 1.85 g (0.02 Mol) frisch dest. *Anilin* hinzugegeben. Das farblose *Salz* wird abgesaugt, einmal aus Wasser (durch Einengen i. Vak. bei 30°) umkristallisiert und i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet. Ausb. 2.8 g (93%). Beim Erhitzen tritt stufenweise Kondensation zu **16** und **1** ein.

$2 C_6H_5NH_3^+C_4O_4^{2-}$ (300.3) Ber. C 63.99 H 5.37 N 9.33 Gef. C 63.98 H 5.30 N 9.08

Salz aus Quadratsäure und 2-Amino-phenol (15): 1.14 g (0.01 Mol) *Quadratsäure* und 2.18 g (0.02 Mol) *2-Amino-phenol* werden getrennt in je 300 ccm Wasser gelöst (letzteres zweckmäßigerweise auf der Schüttelmaschine), die Lösungen vereinigt und i. Vak. bei $25-30^{\circ}$ stark eingeeengt. Das in farblosen Nadeln anfallende *Squarat* wird abgesaugt, analog **14** umkristallisiert und im Vakuumtrockschrank bei Raumtemp. getrocknet. (Bei Verwendung von

sublimiertem 2-Amino-phenol fällt **15** bereits ohne Umkristallisation analysenrein an.) Ausb. 3.00 g (91.5%). Beim Erhitzen kondensiert **15** stufenweise zu **17** und **2**.

$C_{16}H_{16}N_2O_6$ (332.3) Ber. C 57.83 H 4.85 N 8.43 Gef. C 58.11 H 5.06 N 8.82

Monokondensationsverbindung aus Quadratsäure und Anilin (16)

1.00 g **14** werden 2 Stdn. in 100 ccm Methanol unter Rückfluß erhitzt (Magnetrührer). Nach ca. 1 Stde. beginnen sich farblose, leicht gelblich verunreinigte Kristalle abzuscheiden. Die Substanz wird abgesaugt, das Filtrat bis fast zur Trockne i. Vak. eingeengt und die ausfallende Substanz mit der 1. Fraktion vereinigt. Ausb. 0.70 g (74.5%). Zur Analyse wurde **16** aus Methanol durch Einengen der Lösung bei 20--30° i. Vak. umkristallisiert. Beim Erhitzen über 200° kondensiert **16** zum 1.3-Bis-amid **1**.

$C_{16}H_{14}N_2O_3$ (282.3) Ber. C 68.08 H 5.00 N 9.92 Gef. C 68.23 H 4.92 N 9.69

Monokondensationsverbindung aus Quadratsäure und 2-Amino-phenol (17): 1.14 g (0.01 Mol) *Quadratsäure* und 2.18 g *2-Amino-phenol* werden 3 Stdn. in 150 ccm Methanol unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie bei **16**. Beim Erhitzen über 200° tritt Kondensation zum 1.3-Bis-amid **2** ein. Ausb. 2.90 g (87.5%) (als Monohydrat). Umkristallisation wie bei **16**.

$C_{16}H_{14}N_2O_5 \cdot H_2O$ (332.3) Ber. C 57.83 H 4.85 N 8.43 Gef. C 57.97 H 4.80 N 8.43

Saure Monokondensationsverbindung aus Quadratsäure und Anilin (18): Durch Eindampfen einer äquimolaren Lösung von *Quadratsäure* und *Anilin* in Wasser/Äthanol (1:1) wurde zunächst das stark sauer reagierende 1:1-*Squarat* dargestellt (farblose, glänzende Kristalle; Ausb. praktisch quantitativ).

0.5 g dieses 1:1-Squarates wurden 20 Min. auf 180–220° erhitzt, wobei sich unter Wasserabspaltung und Gelbfärbung **18** bildet. Ausb. 0.44 g (96.5%).

$C_{10}H_7NO_3$ (189.2) Ber. C 63.50 H 3.73 N 7.41 Gef. C 63.31 H 3.62 N 7.22

Gibt man zu einer alkoholischen Lösung von **18** einen Überschuß *Anilin*, so wird bei Raumtemp. quantitativ **16** gebildet.

[51/70]