

Walter Ried, Arthur H. Schmidt, Günter Isenbruck<sup>1)</sup> und Friedrich Bätz<sup>2)</sup>

Reaktionen mit Cyclobutendionen, XXIV<sup>3)</sup>

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

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 14. Juli 1971)

Primäre aromatische Amine reagieren mit 2-Hydroxy-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4) (**1**) unter Bildung der 3-Arylamino-1-phenyl-cyclobutenediylum-2.4-diolate **17–27**. Unter gleichen Bedingungen liefern aliphatische Amine, Aminopyridine und Amidine die Ammoniumsalze **2–16**, **38–43**, **44–46**, 1-Amino-cyclohexen-(1)-on-(3) hingegen das Imoniumsalz **49**. — Die Eigenschaften der neuartigen Verbindungen werden beschrieben, ihre Struktur wird auf spektroskopischem Wege gesichert. Der Zusammenhang zwischen Ammoniumsalzen von **1** und Cyclobutenediylum-diolaten wird aufgezeigt.

### Reactions of Cyclobutenediones, XXIV<sup>3)</sup>

#### On the Reaction of 2-Hydroxy-1-phenyl-1-cyclobuten-3.4-dione with Amines

Primary aromatic amines react with 2-hydroxy-1-phenyl-1-cyclobuten-3.4-dione (**1**) to give the 3-arylamino-1-phenyl-cyclobutenediylum-2.4-diolates **17–27**. Under the same conditions aliphatic amines, aminopyridines and amidines afford the ammonium salts **2–16**, **38–43**, **44–46** respectively, 1-amino-1-cyclohexen-3-one on the contrary gives the imonium salt **49**. — The properties of the novel compounds are described, their structure is confirmed by means of spectroscopic measurements. The connection between ammonium salts of **1** and cyclobutenediylum-diolates is shown.

2-Hydroxy-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4) (PCB—OH<sup>4)</sup>, **1**) zeichnet sich — ebenso wie 1.2-Dihydroxy-cyclobuten-(1)-dion-(3.4)<sup>5)</sup> — durch seine hohe Acidität aus<sup>6)</sup>.

Sie findet ihre Erklärung in der starken Stabilisierung des zu **1** gehörigen Anions, dem folgende mesomere Grenzformeln zugeschrieben werden können<sup>6,7)</sup>.

<sup>1)</sup> G. Isenbruck, Teil der Dissertation, Univ. Frankfurt a. M. 1971.

<sup>2)</sup> F. Bätz, Teil der Dissertation, Univ. Frankfurt a. M. 1971.

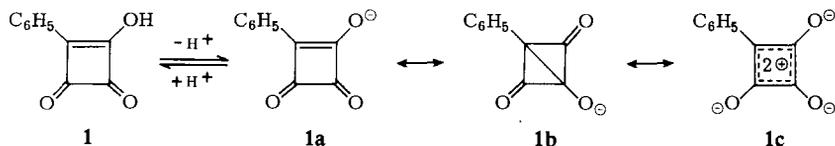
<sup>3)</sup> XXIII. Mitteil.: W. Ried, W. Kuhn und A. H. Schmidt, Angew. Chem., im Druck.

<sup>4)</sup> W. Ried und A. H. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **742**, 116 (1970).

<sup>5)</sup> S. Cohen, J. R. Lacher und J. D. Park, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3840 (1959).

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

<sup>7)</sup> M. P. Cava und M. J. Mitchell, Cyclobutadiene and Related Compounds, in Organic Chemistry, A Series of Monographs, Vol. 10, S. 148, Academic Press, New York und London 1967.



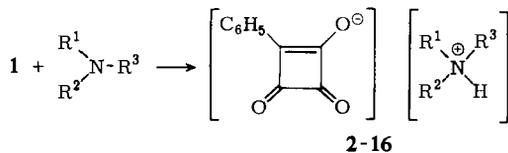
Da **1c** die Möglichkeit eines nucleophilen Angriffs auf das Phenyl-cyclobutendion-System aufzeigt, untersuchten wir das Verhalten von Aminen gegenüber PCB-OH (**1**).

## 1. Bildung von Ammoniumsalzen des PCB-OH

Beim Zusammentropfen äquimolarer Lösungen von Aziridin und PCB-OH (**1**) in absol. THF bei Raumtemperatur setzt sofort die Ausfällung hellgelber Kristalle ein<sup>8)</sup>, die als Aziridiniumsalz **2** des PCB-OH identifiziert wurden.

Die Elementaranalyse von **2** läßt auf ein 1:1-Addukt schließen. Ein breites Absorptionsgebiet von 3300–1900/cm im IR-Spektrum weist auf eine Ammoniumgruppierung hin. Eine intensive Bande bei 1750/cm mit einer Schulter bei 1770/cm bestätigt das Cyclobutendion-System als Strukturelement von **2**. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (DMSO-d<sub>6</sub>) zeigt folgende Signale: δ 8.1–7.9 (2 H, m), 7.4–7.3 (5 H, davon 2 austauschbar, m), 2.5 (4 H, s) und bestätigt die für **2** angenommene Salzstruktur.

Unter gleichen Bedingungen bilden Ammoniak, primäre *aliphatische*, sekundäre und tertiäre Amine mit PCB-OH, zumeist in guten Ausbeuten, die entsprechenden Ammoniumsalze **3–16**.

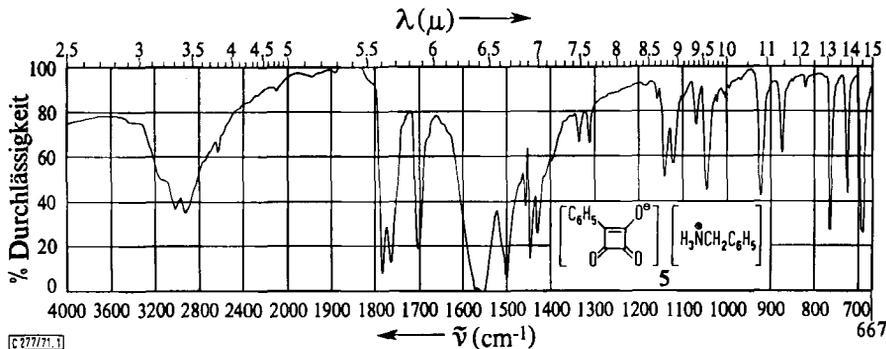


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<b>2</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -	H		<b>10</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -O-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -	H	
<b>3</b>	H	H	H	<b>11</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>4</b>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	<b>12</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
<b>5</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	<b>13</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>6</b>	HO-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -	H	H	<b>14</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -O-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>
<b>7</b>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	H	<b>15</b>	-CH=CH-CH=CH-CH=		
<b>8</b>	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-	H				CH <sub>3</sub>	
<b>9</b>	CH <sub>3</sub> -CH(CO <sub>2</sub> H)-	H	H	<b>16</b>	-CH=CH- $\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}$ =CH-CH=		

**2–16** stellen gelbe, kristalline Verbindungen dar, die in Abhängigkeit von der Aminokomponente in kaltem Wasser mäßig, in heißem jedoch gut löslich sind. Auch in organischen Solventien (THF, Aceton) gehen sie beim Erwärmen in Lösung, fallen aber beim Erkalten wieder kristallin aus. Ihre Schmelzpunkte variieren über einen weiten Bereich. Die IR-Spektren der Salze **2–16** setzen sich aus den Absorptionen des jeweiligen Kations sowie des Dioxo-phenyl-cyclobutenolat-Anions **1a** zusammen.

<sup>8)</sup> W. Ried und A. H. Schmidt, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 2435.

Sie unterscheiden sich folglich im Bereich der Ammoniumbanden (3000–2500/cm) in charakteristischer Weise voneinander. Im Bereich der C=O-Valenzschwingungen treten zwei scharfe, sehr intensive Banden bei 1790–1760/cm auf sowie eine weniger intensive bei ca. 1700/cm. Ferner ist eine breite Bande bei 1600–1500/cm zu beobachten.



Abbild. 1. IR-Spektrum des Benzylammoniumsalzes des 2-Hydroxy-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dions-(3.4) (5)

Von den Verbindungen **5** und **15** wurden Massenspektren aufgenommen. In Übereinstimmung mit der Salzstruktur treten bei beiden Verbindungen die Peaks der Molekül-Ionen nicht auf. Mit hoher Intensität bilden sich hingegen die Peaks der Ionen, aus denen sich das jeweilige Salz zusammensetzt. Das Salz-Anion erscheint dabei in beiden Fällen um eine Masseneinheit vermehrt bei  $m/e$  174. Dieses Ion spaltet CO ab, so daß weitere intensive Peaks bei  $m/e$  146 ( $C_9H_6O_2$ ) sowie  $m/e$  118 ( $C_8H_6O$ ) beobachtet werden können.

## 2. Bildung von 3-Arylamino-1-phenyl-cyclobutendiylum-2.4-diolaten

Bei der Umsetzung von PCB-OH (**1**) mit primären, *aromatischen* Aminen entstehen in THF bei Raumtemperatur oder beim Erhitzen in Äthanol<sup>9)</sup> die Kondensationsprodukte **17–20** bzw. **17–27**.

**17–26** bilden gelbe bis orangefarbene Kristalle; **27** weist sogar eine Farbvertiefung nach Rot auf. In Lösungsmitteln geringer Polarität sind **17–27** nur wenig löslich; hingegen werden sie von heißem DMF, DMSO oder Nitrobenzol gut gelöst, fallen jedoch beim Erkalten wieder aus. Ihre hohen Zersetzungspunkte lassen ebenfalls auf eine starke Polarität schließen.

Die 3-Arylamino-1-phenyl-cyclobutendiylum-diolate **17–27** sind als neuartige Verbindungsklasse eng mit den aus Quadratsäure und aktivierten Pyrrolen<sup>10)</sup>, tertiären Aminen<sup>11)</sup>, Azulenen<sup>12)</sup> und Aminen<sup>13)</sup> gewonnenen Kondensationsproduk-

<sup>9)</sup> W. Ried, W. Kunkel und G. Isenbruck, Chem. Ber. **102**, 2688 (1969).

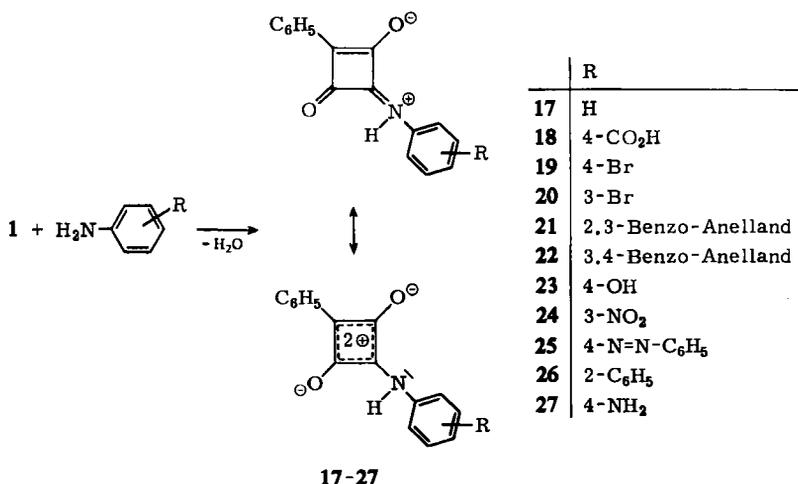
<sup>10)</sup> A. Treibs und K. Jakob, Liebigs Ann. Chem. **699**, 153 (1966); **712**, 123 (1968); Angew. Chem. **79**, 581 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 553 (1967).

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

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

<sup>13)</sup> G. Manecke und J. Gauger, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 3509; **1968**, 1339; J. Gauger und G. Manecke, Chem. Ber. **103**, 2696 (1970).

ten verwandt. Diese verfügen über das Cyclobutendiylum-2.4-diolat-System als charakteristisches Strukturelement mit zwei gleichartigen Substituenten in 1- und 3-Stellung. Mit 17–27 wurden erstmals Cyclobutendiylumdiolate synthetisiert, die in 1- und 3-Stellung zwei verschiedenartige Substituenten aufweisen.



Die IR-Spektren der Verbindungen 17–27 lassen die typischen Merkmale des Cyclobutendiylum-diolat-Systems erkennen: Im Bereich der C=O-Valenzschwingungen (1800–1750/cm) tritt nur eine Bande verschwindender Intensität auf; eine breite – zum Teil aufgesplante – Bande im Bereich von 1650–1600/cm kann als Charakteristikum des gesamten Cyclobutendiylum-diolat-Systems angesehen werden<sup>8)</sup>. Im Bereich der Ammoniumbanden (3000–2500/cm) erscheinen bei den einzelnen Verbindungen verschieden starke und recht breite Absorptionen.

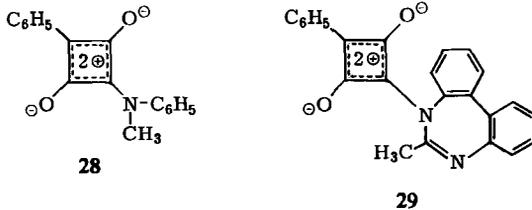
Von 20 wurde ein Massenspektrum aufgenommen; eine Zerfallsreihe kann bis zum Auftreten des Bromphenyl-Ions verfolgt werden, da die Brom enthaltenden Bruchstücke im Intensitätsverhältnis 1:1 und mit einem Massenunterschied von 2 erscheinen. Der Basispeak bei  $m/e$  118 wird durch das Phenylketen-Ion (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O)<sup>+</sup> hervorgerufen, das auch als intensivstes Ion beim massenspektrometrischen Zerfall von PCB–OH (1) zu beobachten ist.

Tab. 1. Charakteristische Fragmentpeaks des 3-[3-Brom-anilino]-1-phenyl-cyclobutendiylum-2.4-diolates (20) (Intensität bezogen auf den Peak  $m/e = 118$  mit 100%)

$m/e$	329	327		301	299		273	271		192	191
		(M <sup>+</sup> )		(M <sup>+</sup> – CO)			(M <sup>+</sup> – 2 CO)				
<i>I</i>	80	85		16	17		65	67		10	12
$m/e$	184	182		157	155		145	129	124	119	118
	(M <sup>+</sup> – C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O – CO)			(M <sup>+</sup> – C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> – HCN)							(C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O) <sup>+</sup>
<i>I</i>	16	15		12	12		10	13	16	11	100
$m/e$		117	116	110	90	89	76	75	63	49	
<i>I</i>		7	12	10	46	32	10	8	12	8	

Für die Umsetzung von PCB-OH (**1**) mit sekundären Aminen zwecks Darstellung von Cyclobutendylium-diolaten kann keine Standardmethode angegeben werden. Nur in zwei Fällen gelang eine derartige Synthese überhaupt:

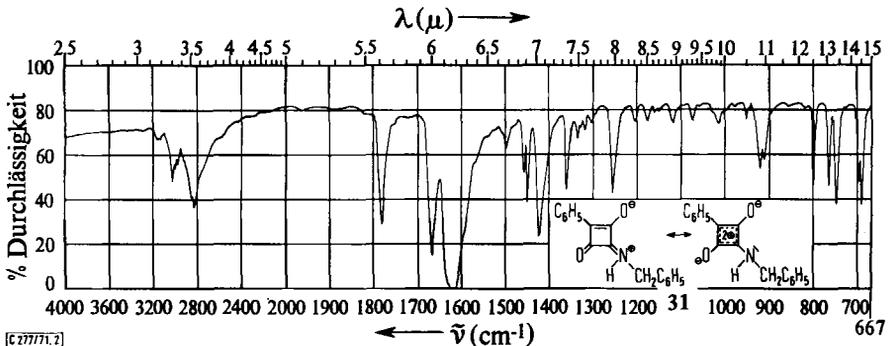
Aus **1** und *N*-Methyl-anilin entsteht bei 12stdg. Rühren in Eisessig bei Raumtemperatur 3-[*N*-Methyl-anilino]-1-phenyl-cyclobutendylium-2,4-diolat (**28**). Im Rahmen der Aufklärung der Umsetzung von PCB-OH (**1**) mit 2,2'-Diamino-biphenyl<sup>14)</sup> wurde aus **1** und 6-Methyl-5*H*-dibenzo[*d,f*][1,3]diazepin<sup>15)</sup> das Cyclobutendylium-diolat **29** synthetisiert.



Die IR-Spektren von **28** und **29** zeigen – bis auf die fehlenden NH-Valenzschwingungen – den gleichen Habitus wie die der Cyclobutendylium-diolate **17**–**27**.

### 3. Reaktionsablauf

Entscheidend für den Ablauf der Umsetzung von PCB-OH (**1**) mit Aminen scheint die Basizität der eingesetzten Amine zu sein. Während die stark basischen Amine mit ihrer hohen Tendenz zur Protonenaufnahme äußerst stabile Salze bilden, erfolgt mittels der schwächer basischen primären aromatischen Amine ein nucleophiler Angriff auf das Phenyl-cyclobutendion-System unter Bildung der Phenyl-cyclobutendylium-diolate. Beide Reaktionen ließen keinen Zusammenhang erkennen; es lag jedoch nahe anzunehmen, daß die Ammoniumsalze des PCB-OH in Phenyl-cyclobutendylium-diolate übergeführt werden könnten. Eine Bestätigung hierfür fanden wir beim 4–6stdg. Erhitzen der Ammoniumsalze **4**, **5**, **7** in *n*-Butanol. Beim Abkühlen bzw. Einengen fielen die entsprechenden Kondensationsprodukte **30**–**32** kristallin aus.

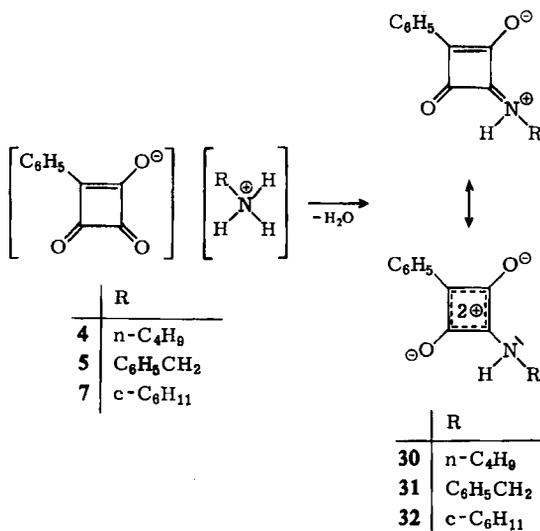


Abbild. 2. IR-Spektrum des 3-Benzylamino-1-phenyl-cyclobutendylium-2,4-diolates (**31**)

<sup>14)</sup> W. Ried und G. Isenbruck, Chem. Ber. **105**, 337 (1972), nachstehend.

<sup>15)</sup> W. Ried und A. Sinharay, Chem. Ber. **97**, 1214 (1964).

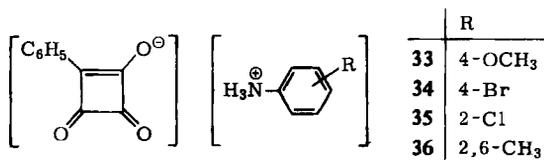
Im Gegensatz zu den 3-Arylamino-1-phenyl-cyclobutendiylum-2.4-diolaten **17–27** bilden **30–32** blaßgelbe Kristalle. Ihre helle Farbe weist darauf hin, daß der Phenylrest aromatischer Amine für die Farbvertiefung verantwortlich ist. Die Löslichkeit von **30–32** in den gewöhnlichen organischen Solventien ist bedeutend größer als die der Cyclobutendiylum-diolate **17–27**. Ein weiterer Unterschied wird aus den IR-Spektren ersichtlich. Im Bereich der C=O-Valenzschwingungen tritt eine Bande mittlerer Intensität auf; anstelle der breiten Absorption im Bereich von 1650–1600/cm sind mehrere, dicht beieinander liegende Banden zu erkennen. Dies läßt darauf schließen, daß zur Beschreibung von **30–32** der mesomeren Grenzstruktur **a** ein höheres Gewicht zukommt als bei **17–27**.



Durch die Überführung der Ammoniumsalze **4, 5, 7** in die entsprechenden 3-Alkylamino-1-phenyl-cyclobutendiylum-2.4-diolate **30–32** wurde ihr mechanistischer Zusammenhang sichergestellt; gleichzeitig erhebt sich damit die Frage nach der Existenz von Salzen des PCB-OH (**1**) mit primären aromatischen Aminen.

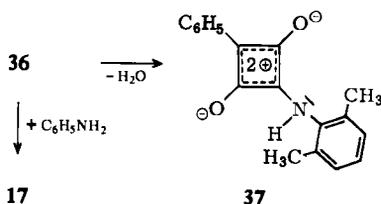
Unter den einfachen Anilinderivaten weist *p*-Anisidin die höchste Basizität auf. Seine Umsetzung mit PCB-OH (**1**) schien daher am ehesten die Möglichkeit zu bieten, ein entsprechendes Salz abzufangen.

Wir ließen *p*-Anisidin zu einer gekühlten Lösung von PCB-OH (**1**) in THF (–20°) tropfen. Die ausfallenden hellgelben Kristalle **33** wurden sofort abgesaugt und vorsichtig getrocknet. Sowohl ihre Elementaranalyse als auch das IR-Spektrum bestätigen die Struktur eines Ammoniumsalzes. Unter gleichen Bedingungen gelang es, nachfolgende Salze des PCB-OH (**1**) und primärer aromatischer Amine abzufangen.



**33–35** sind wenig beständig. Beim gelinden Erwärmen in alkoholischer Lösung gehen sie unter Farbvertiefung schlagartig in die entsprechenden Cyclobutendiylum-diolate über. Erhitzt man sie auf der Koflerbank, so verfärben sie sich tieforange, ohne daß jedoch ein exakter Umwandlungspunkt ermittelt werden kann.

Eine Sonderstellung unter den Ammoniumsalzen primärer aromatischer Amine nimmt **36** ein. Seine Darstellung gelingt selbst bei Raumtemperatur ohne Schwierigkeiten. Erst bei 2stdg. Kochen in Äthanol spaltet **36** ein Mol Wasser ab und geht in das entsprechende Cyclobutendiylum-diolat **37** über. Die außerordentliche Beständigkeit von **36** bestätigt unsere Überlegungen, wonach der Phenylkern eines aromatischenamins zur Stabilität des Cyclobutendiylum-diolat-Systems beiträgt. Die beiden Methylgruppen des 2,6-Dimethyl-anilins verhindern, daß sich der Phenylkern in eine Ebene mit dem Cyclobutendiylum-diolat-System anordnet. Folglich erfährt **37** keine besondere Stabilisierung und kann nur unter drastischen Bedingungen aus **36** hergestellt werden.



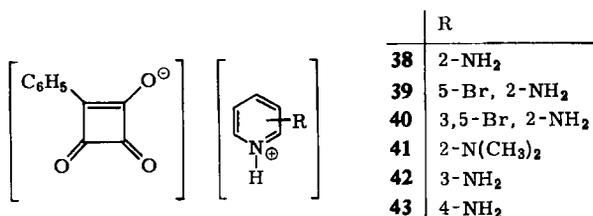
Ebenso wird verständlich, daß beim Kochen einer alkoholischen Lösung von **36** mit Anilin **17** entsteht.

#### 4. Umsetzung von PCB—OH mit speziellen Aminen

##### a) Aminopyridine

Da den Aminopyridinen eine mittlere Basizität zwischen den primären aliphatischen und primären aromatischen Aminen zukommt, war nicht vorherzusagen, in welcher Weise sie mit PCB—OH (**1**) reagieren würden. Dies galt insbesondere für die  $\alpha$ -Aminopyridine, für die sich als bisnucleophile Komponenten — in Analogie zum *o*-Phenylendiamin<sup>16)</sup> — auch die Möglichkeit einer Ringschlußreaktion anbot.

Unsere Versuche zeigen jedoch, daß alle eingesetzten Amino-pyridine in THF bei Raumtemperatur unter Bildung der Salze **38–43** reagieren.



Aufgrund der IR-Spektren kann angenommen werden, daß der Stickstoff im Pyridinring Träger der positiven Ladung ist. Dafür gelten nach *Witkop*<sup>17)</sup> diese zwei

<sup>16)</sup> W. Ried und G. Isenbruck, *Angew. Chem.* **82**, 807 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 793 (1970).

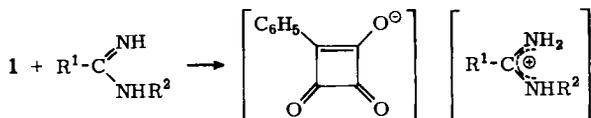
<sup>17)</sup> B. Witkop, *Experientia* [Basel] **10**, 420 (1954).

Kriterien: Das Auftreten von Banden der freien NH-Valenzschwingung und das Erscheinen von Banden im Bereich von 2300–1900/cm, die auf die Imoniumgruppierung zurückgeführt werden.

Beim 6stdg. Erhitzen von **42** in einem n-Butanol/Benzol-Gemisch bildete sich in guten Ausbeuten das Cyclobutendiylum-diolat. Eine entsprechende Überführung der Salze **38–40** und **43** konnte hingegen selbst unter drastischen Bedingungen nicht erreicht werden. Auch eine Cyclisierung fand nicht statt. Vielmehr konnten wir aus allen Ansätzen die Ausgangssubstanzen zurückgewinnen. Wir führen dieses Verhalten darauf zurück, daß 2- und 4-Amino-pyridine in ihrer protonierten Form mesomeriestabilisierte Kationen bilden, deren Tendenz, Kondensationsreaktionen einzugehen, wenig ausgeprägt ist. Eine Bestätigung dieser Annahme fanden wir bei der Umsetzung von PCB–OH (**1**) mit Amidinen.

### b) Amidine

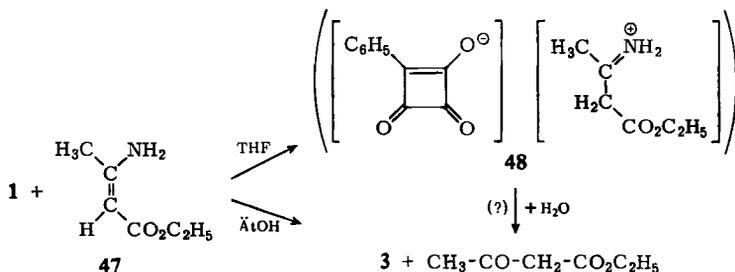
Wir erhielten hierbei die Salze **44–46** mit mesomeriestabilisierten Kationen, die sich ebenfalls durch außerordentliche Stabilität auszeichnen.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>44</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>45</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>46</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

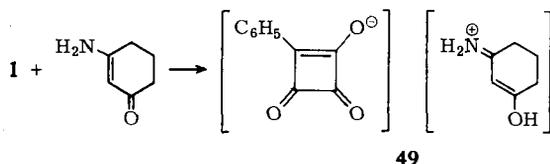
### c) Enamine

Die Einwirkung von  $\beta$ -Amino-crotonsäure-äthylester (**47**) auf PCB–OH (**1**) in äthanolischer Lösung führt nicht zu einem Enamin-Salz, sondern zum Ammoniumsalz **3**. Bei der Durchführung der Umsetzung in absol. THF fiel hingegen ein farbloses Produkt an, das nicht mit **3** identisch war. Infolge seiner leichten Zersetzlichkeit scheiterten jedoch alle Versuche der Reinigung und Charakterisierung. Wir nehmen an, daß ihm die Struktur des Imoniums Salzes **48** zukommt. Der beim Zerfall von **48** wahrnehmbare Geruch nach Acetessigester deutet auf eine Hydrolyse hin, bei der sich **3** als zweite Zerfallskomponente bilden sollte. Auf die Hydrolyseempfindlichkeit von Imoniumsalzen wurde von Hünig und Hoch hingewiesen<sup>18)</sup>.



<sup>18)</sup> S. Hünig und H. Hoch, Fortschr. chem. Forsch. **14**, 241 (1970).

Die Synthese eines Enamin-Salzes **49** gelang durch Umsetzung von PCB—OH (**1**) mit 1-Amino-cyclohexen-(1)-on-(3). **49** besitzt aufgrund spektroskopischer Befunde nachfolgende Struktur.



Das IR-Spektrum von **49** läßt die charakteristischen Banden eines Salzes des PCB—OH erkennen; auffallend ist jedoch eine sehr scharfe und intensive Bande bei 3370/cm, die wir der OH-Valenzschwingung zuordnen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheint bei  $\delta$  5.85 das Signal eines vinyllischen Protons; „breite Erhebungen“ bei  $\delta$  11.2–10.5 (ca. 1 H) und 9.3 (ca. 2 H) sind der OH- bzw. NH<sub>2</sub>-Gruppe zuzuordnen. Weitere Signale erscheinen bei  $\delta$  8.3–7.9 (2 H), 7.6–7.1 (3 H), 2.9–2.2 (4 H), 2.2–1.6 (2 H).

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

A. H. Schmidt dankt der Stiftung *Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie* für ein Liebig-Stipendium, G. Isenbruck der *Professor Dr. Zerweck-Stiftung* für ein Stipendium.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind nicht korrigiert.

a) *Synthese der Ammoniumsalze (2–16) des 2-Hydroxy-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dions-(3.4)* (Tab. 2): 870 mg (5 mMol) *2-Hydroxy-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4)* (**1**) werden in 30 ccm absol. THF gelöst und bei Raumtemp. unter gutem Rühren mit der äquimolaren Menge eines *Amins* versetzt. Fällt ein Niederschlag aus, so wird sofort abgesaugt und mit absol. Äther gewaschen. Bleibt die Lösung klar, so wird nach etwa 1/2 Stde. vorsichtig am Rotationsverdampfer eingengt. Die ausfallenden Kristalle werden abgesaugt und ebenfalls mit absol. Äther gewaschen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

b) *Synthese der 3-Amino-1-phenyl-cyclobutendylium-2.4-diolate (17–27 und 30–32)* (Tab. 3)

*Variante A*: 870 mg (5 mMol) *2-Hydroxy-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4)* (**1**) werden mit einer äquimolaren Menge *primären Amins* in 50 ccm n-Butanol gelöst und über 4–6 Stdn. unter Rühren rückfließend erhitzt. Wenn die Substanz nicht aus der Reaktionslösung ausfällt, wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Die Produkte müssen meist umkristallisiert werden, da wegen der hohen Reaktionstemp. Zersetzungsprodukte auftreten können.

*Variante B* (nur für primäre aromatische Amine): Statt n-Butanol kann auch Äthanol oder Eisessig, sowohl bei Raumtemp. als auch in der Siedehitze, als Lösungsmittel verwendet werden.

*Variante C* (nur für spezielle Amine): Bei Umsetzungsbedingungen wie unter a) werden bei den meisten primären aromatischen Aminen bereits die entsprechenden Cyclobutendylium-diolate erhalten.

**17, 19–25** und **27**, siehe l. c.<sup>9)</sup>.

Tab. 2. Dargestellte Ammoniumsalze des PCB-OH (1)

Aminkomponente	Farbe	Schmp. % Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
Aziridin (2)	hellgelb	183–186° 78	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> (217.2)	Ber. 66.35 5.10 6.45 Gef. 66.41 5.20 6.42
Ammoniak (3)	gelb	198–200° (Zers.) 92	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> (119.2)	Ber. 62.82 4.75 7.33 Gef. 62.81 4.69 7.06
n-Butylamin (4)	gelb	128–129° (U.) 81	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> (247.3)	Ber. 67.99 6.93 5.66 Gef. 67.90 6.84 5.66
Benzylamin (5)	gelb	252–254° (Zers.) 92	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> (281.3)	Ber. 72.58 5.37 4.98 Gef. 72.31 5.37 5.03
Äthanolamin (6)	hellgelb	226–228° (Zers.) 82	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> (219.2)	Ber. 61.27 5.57 5.96 Gef. 61.03 5.64 6.12
Cyclohexylamin (7)	gelb	212–214° 84	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> (273.3)	Ber. 70.31 7.01 5.13 Gef. 70.13 6.98 5.01
2-Methyl-aziridin (8)	hellgelb	88–91° 75	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> (231.2)	Ber. 67.52 5.67 6.06 Gef. 67.53 5.71 5.81
Alanin (9)	hellgelb	158–161° 83	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>5</sub> (263.2)	Ber. 59.31 4.98 5.32 Gef. 59.02 5.02 5.06
Morpholin (10)	hellgelb	305–308° (Zers.) 80	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub> (261.3)	Ber. 64.36 5.79 5.36 Gef. 64.28 5.73 5.19
Diäthylamin (11)	gelb	134–136° 82	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> (247.3)	Ber. — — 5.66 Gef. — — 5.58
N-n-Butyl-anilin (12)	gelb	102–104° 22	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> (323.4)	Ber. 74.28 6.55 4.33 Gef. 74.22 6.42 4.12
N,N-Dimethyl-anilin (13)	gelb	144–146° 16	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> (295.3)	Ber. 73.20 5.80 4.74 Gef. 73.43 5.74 4.63
N-Methyl-morpholin (14)	gelb	152–154° 89	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> (275.3)	Ber. 65.44 6.22 5.09 Gef. 65.18 6.14 5.12
Pyridin (15)	gelb	132–133° 85	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> (253.3)	Ber. 71.14 4.37 5.53 Gef. 70.56 4.42 5.21
γ-Picolin (16)	gelb	181–182° 87	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> (267.3)	Ber. 71.90 4.90 5.24 Gef. 71.74 4.98 5.15

Tab. 3. Dargestellte 3-Amino-1-phenyl-cyclobutendylium-2.4-diolate

-1-phenyl-cyclobuten- dylidium-2.4-diolat	Variante	Eigenschaften (Umkrist. aus)	Zers.-P. % Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
3-[4-Carboxy-anilino]- (18)	A, B, C	gelbe Krist. (DMF)	311–312° 52	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> (293.3)	Ber. 69.62 3.78 4.78 Gef. 69.88 3.86 4.55
3-[2-Phenyl-anilino]- (26)	A, B, C	gelbe Krist. (DMF)	256–257° 85	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> (325.4)	Ber. 81.21 4.65 4.31 Gef. 81.00 4.67 4.12
3-[n-Butyl-amino]- (30)	A	blaßgelbe Krist. (BuOH)	197–198° 89	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> (229.3)	Ber. 73.34 6.59 6.11 Gef. 73.13 6.47 6.01
3-Benzylamino- (31)	A	bräunl.-weiße Krist. (BuOH)	239–240° 64	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> (263.3)	Ber. 77.55 4.98 5.32 Gef. 77.28 4.94 5.03
3-Cyclohexylamino- (32)	A	blaßgelbe Krist. (AcOH)	211–213° 65	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>2</sub> (254.3)	Ber. 75.56 6.38 5.51 Gef. 75.27 6.39 5.34

c) 3-[N-Methyl-anilino]-1-phenyl-cyclobutendylium-2.4-diolat (28): 523 mg (3 mMol) 2-Hydroxy-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4) (1) und eine äquimolare Menge N-Methyl-anilin werden in 50 ccm Eisessig bei Raumtemp. über 12 Stdn. gerührt. Die klare gelbe Lösung wird bis zur Trockene am Rotationsverdampfer destilliert; das zurückbleibende Öl erstarrt im Exsikkator beim Trocknen über KOH. Beim Umkristallisieren aus Benzol/n-Hexan werden gelbe Kristallbrocken in einer Ausb. von 500 mg (63%) erhalten, die bei 186° schmelzen.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (263.3) Ber. C 77.55 H 4.98 N 5.32 Gef. C 77.61 H 5.05 N 5.42

d) 3-[6-Methyl-5H-dibenzo[d,f][1.3]diazepinyl-(5)]-1-phenyl-cyclobutendylium-2.4-diolat (29): 174 mg (1 mMol) PCB-OH (1) und 208 mg (1 mMol) 6-Methyl-5H-dibenzo[d,f][1.3]-diazepin werden über 4 Stdn. in 30 ccm Eisessig unter Rückfluß erhitzt. Bereits in der Siede-

hitze fällt **29** kristallin aus der gelborangen Lösung in einer Ausb. von 250 mg (70%) aus, Schmp. 300° (Zers.).

$C_{24}H_{15}N_2O_2$  (364.4) Ber. C 79.10 H 4.43 N 7.69

Gef. C 78.71 H 4.71 N 7.60

Mol.-Gew. 364 (nach einem Massenspektrum)

e) *Synthese der Aniliniumsalze 33–36 des PCB–OH (1)* (Tab. 4): Die Reaktionsbedingungen sind wie unter a) angegeben, nur wird das Anilinderivat in eine auf  $-20^\circ$  gekühlte Lösung gegeben.

Tab. 4. Aniliniumsalze des PCB–OH (1)

Anilinderivat	Farbe	Zers.-P. % Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
				C	H	N	Hal
4-Methoxy-anilin (33)	gelb	266–267° 80	$C_{17}H_{15}NO_4$ (297.3)	Ber. 68.67 Gef. 68.40	5.08 4.99	4.71 4.50	—
4-Brom-anilin (34)	gelb	282–284° 75	$C_{16}H_{12}BrNO_3$ (358.2)	Ber. 55.51 Gef. 55.41	3.49 3.61	4.05 3.66	23.09 23.53
2-Chlor-anilin (35)	hellgelb	194–197° 81	$C_{16}H_{12}ClNO_3$ (301.7)	Ber. 63.69 Gef. 63.63	4.01 4.14	4.64 4.37	11.75 11.67
2,6-Dimethyl-anilin (36)	hellgelb	245–247° 78	$C_{18}H_{17}NO_3$ (295.3)	Ber. 73.20 Gef. 73.13	5.80 5.85	4.74 4.55	—

f) *3-[2,6-Dimethyl-anilin]-1-phenyl-cyclobutendylium-2,4-diolat (37)*: Darstellung wie unter b), Variante A, 4 Stdn. Reaktionszeit, Ausb. 68%, Zers.-P. 245°.

$C_{18}H_{15}NO_2$  (277.3) Ber. C 77.96 H 5.45 N 5.05 Gef. C 77.70 H 5.45 N 4.91

g) *Synthese der Amino-pyridiniumsalze 38–43 des PCB–OH (1)* (Tab. 5)

*Variante A*: Wie unter a).

*Variante B*: Eine Lösung von 523 mg (3 mMol) PCB–OH (1) und der äquimolaren Menge des *Aminopyridins* in 50 ccm Äthanol wird 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; beim Abkühlen bzw. Einengen der Reaktionslösung fallen die Produkte kristallin an. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ.

Tab. 5. Dargestellte Pyridiniumsalze des PCB–OH (1)

Aminokomponente	Farbe	Schmp. Variante	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
				C	H	N	Hal
2-Amino-pyridin (38)	goldgelb	186° (Zers.) A, B	$C_{15}H_{12}N_2O_3$ (268.3)	Ber. 67.15 Gef. 66.84	4.51 4.34	10.44 10.29	—
5-Brom-2-amino-pyridin (39)	blaßgelb	180° (Zers.) B	$C_{15}H_{11}BrN_2O_3$ (347.2)	Ber. 51.90 Gef. 52.11	3.19 3.11	8.07 8.09	23.02 23.28
3,5-Dibrom-2-amino-pyridin (40)	blaßgelb	169° (Zers.) B	$C_{15}H_{10}Br_2N_2O_3$ (426.1)	Ber. 42.29 Gef. 42.46	2.37 2.25	6.57 6.56	37.51 37.41
2-Dimethylamino-pyridin (41)	blaßgelb	139° A	$C_{17}H_{16}N_2O_3$ (296.3)	Ber. 68.90 Gef. 68.74	5.44 5.35	9.45 9.63	—
3-Amino-pyridin (42)	blaßgelb	159° (U.) A	$C_{15}H_{12}N_2O_3$ (268.3)	Ber. 67.15 Gef. 67.15	4.51 4.41	10.44 10.23	—
4-Amino-pyridin (43)	dunkelgelb	224° (Zers.) A, B	$C_{15}H_{12}N_2O_3$ (268.3)	Ber. 67.15 Gef. 67.43	4.51 4.54	10.44 10.16	—

h) *3-[Pyridyl-(3-amino)-1-phenyl-cyclobutendylium-2,4-diolat*: 805 mg (3 mMol) **42** aus 3-Amino-pyridin und **1** oder beide Ausgangskomponenten werden 6 Stdn. in 60 ccm einer Lösung von n-Butanol/Benzol (3:2) am Wasserabscheider erhitzt, wobei das abgenommene Benzol immer wieder erneuert werden muß. Bei Abkühlen fällt ein gelbes Kristallpulver aus der braunen Lösung aus, wird abgesaugt und in warmem Äthanol digeriert und erneut abgesaugt; Ausb. 550 mg (73%), Schmp. 242° (Zers.).

$C_{15}H_{10}N_2O_2$  (250.3) Ber. C 71.99 H 4.03 N 11.20 Gef. C 71.85 H 4.03 N 11.06

i) *Synthese der Amidiniumsalze 44–46 des PCB–OH (1)* (Tab. 6): Das *Amidin* wird zunächst aus dem Hydrochlorid in Eisessig mit wasserfreiem Natriumacetat freigesetzt. Nach dem Abfiltrieren des gebildeten NaCl gibt man in die klare Lösung eine äquimolare Menge *PCB–OH (1)* (es wurden 5 mMol-Ansätze durchgeführt) und rührt bei Raumtemp. 4–6 Stdn. Die gelbe Lösung wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt und das zurückbleibende gelbe Öl im Exsikkator über KOH von verbliebenen Spuren an Eisessig befreit und zur Kristallisation gebracht. Die Ausbeuten sind quantitativ.

Tab. 6. Dargestellte Amidiniumsalze des PCB–OH (1)

Eingesetztes Amidin Eigenschaften	Umkrist. aus Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			C	H	N
Acetamidin · HCl (44) gelbe Kristalle	Aceton 195° (Zers.)	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (232.2)	Ber. 62.06 Gef. 62.13	5.21 5.15	12.06 12.25
Benzamidin · HCl (45) gelbe Kristalle	Aceton 194° (Zers.)	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (294.3)	Ber. 69.37 Gef. 69.16	4.80 4.68	9.52 9.63
4-Methyl-N-äthyl- benzamidin · HCl (46) hellgelbe Kristalle	Aceton/Äther 108°	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (336.4)	Ber. 71.41 Gef. 71.54	5.99 6.00	8.33 8.21

k) *Ammoniumsalz 3 von PCB–OH (1)*: 560 mg (4 mMol) *β-Amino-crotonsäure-äthylester (47)* werden in etwa 15 ccm Äthanol mit 700 mg *PCB–OH (1)* 5 Stdn. gerührt. Hierauf wird am Rotationsverdampfer nach Zugabe von Benzol das Lösungsmittel entfernt. Der orangefarbene Rückstand wird mit etwa 15 ccm Äther aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Der Niederschlag kann aus Aceton umkristallisiert werden (gelbe Nadeln) und ist identisch mit 3.

l) *Enamin-Salz 49 von PCB–OH (1) und 1-Amino-cyclohexen-(1)-on-(3)*: Zu einer Lösung von 523 mg (3 mMol) *2-Hydroxy-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4) (1)* in 15 ccm absol. THF wird eine übersättigte Lösung von 335 mg *1-Amino-cyclohexen-(1)-on-(3)* in 20 ccm THF unter Rühren hinzugegeben. Nach 2 Stdn. wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und mit warmem absol. Äther gewaschen, Ausb. 490 mg (61%), Schmp. 150° (Zers.).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub> (285.3) Ber. C 67.35 H 5.30 N 4.91 Gef. C 67.34 H 5.22 N 4.83

[277/71]