

Amide und Thioamide der Quadratsäure: Synthese und Reaktionen

Heinz Ehrhardt, Siegfried Hünig* und Hermann Pütter¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 13. Oktober 1976

Es werden neue Synthesen für Quadratsäure-1,2- und -1,3-diamide beschrieben. Diamide aus prim. Aminen sind an beiden Stickstoffatomen alkylierbar. 1,2-Diamide aus sek. Aminen werden in Dithio-diamide übergeführt, die sich an den beiden Schwefelatomen zu den Cyclobutadien-Dikationen **72** und **73** methylieren lassen. Das aus *o*-Phenylendiamin entstandene 1,2-Diamid **26** ist glatt zu Cyclobuta[*b*]chinoxalin-1,2-dion (**76**) oxidierbar, dessen Vierring protolytisch geöffnet werden kann. Das 1,2- und 1,3-Diamid **40** und **50** sind zu den Radikalkationen **82** bzw. **83** oxidierbar.

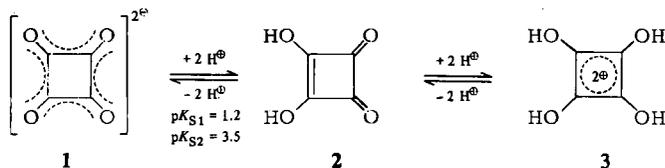
Amides and Thioamides of Squaric Acid: Syntheses and Reactions

New syntheses are reported for squaric acid 1,2- and 1,3-diamides. Diamides derived from primary amines can be alkylated at the nitrogen atoms. 1,2-Diamides from secondary amines are transformed into dithio-diamides which on methylation of both sulfur atoms form the cyclobutadiene dications **72** and **73**. The 1,2-diamide **26**, derived from *o*-phenylenediamine, is smoothly oxidized to cyclobuta[*b*]quinoxaline-1,2-dione (**76**) in which the four-membered ring can be opened by protolysis. The 1,2- and 1,3-diamides **40** and **50** are oxidized to the radical cations **82** and **83**, respectively.

A. Einführung und Zielsetzung

Sogleich nach Entdeckung der Quadratsäure (**2**)²⁾ zog dieses ungewöhnliche Vierringssystem das Interesse verschiedener Arbeitskreise auf sich, zumal schon bald ein technisch gangbarer Weg zur Säure und ihren verschiedenen Derivaten erschlossen wurde³⁾.

Die mit Mineralsäuren vergleichbare Säurestärke^{3,4)} offenbart die hohe Stabilität des Dianions **1**, das als zweites Glied der Reihe der „Oxocarbons“ (CO)_n^{2⊖} (**4**) zu gelten hat,

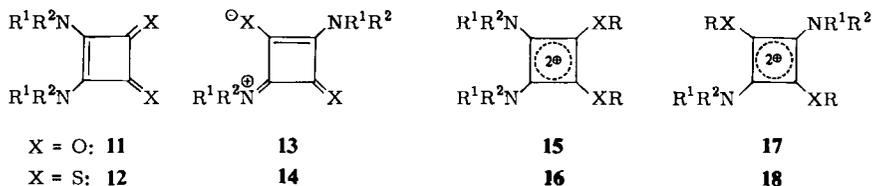


¹⁾ Aus der Dissertation H. Pütter, Univ. Würzburg 1972.

²⁾ S. Cohen, J. R. Lacher und J. D. Park, J. Am. Chem. Soc. **81**, 3480 (1959).

³⁾ Zusammenfassung: G. Maahs und P. Hegenberg, Angew. Chem. **78**, 927 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 888 (1966).

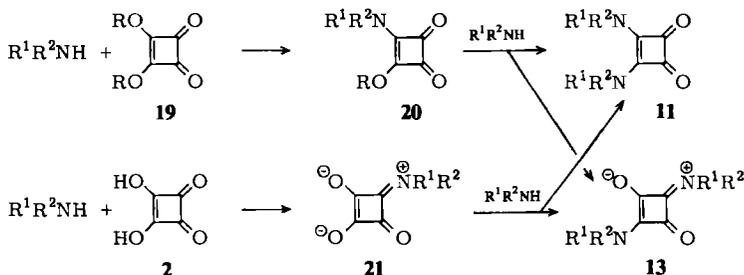
⁴⁾ D. J. McDonald, J. Org. Chem. **33**, 4559 (1968).



B. Synthese von Quadratsäure-1,2- und -1,3-diamiden

1. Allgemeines

Als unsere Versuche liefen, wurden bereits einige Regeln für die Synthese von Quadratsäureamiden bekannt. Danach reagieren Quadratsäureester **19** leicht mit primärem und sekundärem Amin zu 1,2-Diamiden **11**^{3,14,15} über die inzwischen nachgewiesenen Esteramide **20**¹⁶. Aus Quadratsäure (**2**) selbst entstehen hingegen über das Monoamid **21**^{17,18} die 1,3-Diamide **13**, allerdings nur beim Erhitzen mit aromatischen Aminen in Methanol oder Dimethylformamid¹⁹⁻²¹. Aliphatische Amine bilden unter diesen Bedingungen lediglich Salze, die Squate, die erst in hochsiedenden Solventien nur schwer zu reinigende aliphatische 1,3-Diamide **13** liefern²². Erhitzt man Quadratsäure jedoch in überschüssigem Piperidin, so entsteht ausschließlich das 1,3-Diamid mit 94% Ausbeute^{22,23}.



Dieses einfache Schema ist aufgrund eigener und fremder (s. u.) Befunde zu korrigieren, insbesondere nachdem kürzlich gezeigt wurde, daß die Monoamide **20** und **21** Vorstufen für *beide* Diamide sind und das „falsche“ Isomere in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen ebenfalls entsteht^{16,19}. Eine Isomerisierung 1,2- → 1,3-Diamid unterbleibt bei rigorosem Wasserausschluß¹⁶, kann aber unter hydrolytischen Bedingungen erzwungen werden²².

Eine sichere Identifizierung der isomeren Diamide ist bei Vorliegen *eines* Isomeren nur über das IR-Spektrum möglich, in dem sich die 1,2-Diamide durch zwei typische C=O-Banden zwischen

¹⁴) S. Cohen und S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1533 (1966).

¹⁵) W. Ried und A. H. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4115.

¹⁶) E. Neuse und B. Green, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 619.

¹⁷) J. Gauger und G. Manecke, *Chem. Ber.* **103**, 2696 (1970).

¹⁸) E. W. Neuse und B. R. Green, *J. Org. Chem.* **39**, 3881 (1974).

¹⁹) H.-E. Sprenger und W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* **80**, 541 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 530 (1968).

²⁰) J. E. Thorpe, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 435.

²¹) ^{21a}) *Chemische Werke Hüls AG* (Erf. G. Maahs und P. Hegenberg), D. O. S. 1 518 660 (9. 7. 1965/14. 8. 1969). — ^{21b}) G. Seitz und K. Morck, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **307**, 113 (1974).

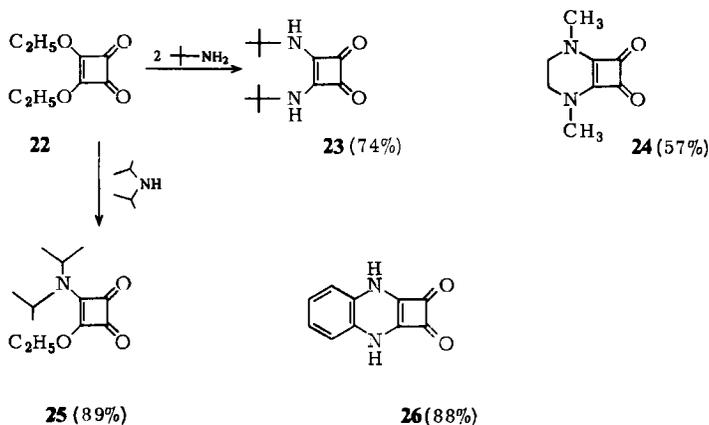
²²) ^{22a}) J. Gauger und G. Manecke, *Chem. Ber.* **103**, 3553 (1970). — ^{22b}) *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3509.

²³) *Chemische Werke Hüls* (Erf. H.-E. Sprenger), D. O. S. 1 618 211 (1. 3. 1967/25. 2. 1971).

1800 und 1600 cm^{-1} zu erkennen geben^{10, 22b}). Wahrscheinlich ist die wesentlich geringere Symmetrie gegenüber den 1,3-Diamiden – diese besitzen eine Spiegelebene und zwei zweizählige Drehachsen mehr – dafür verantwortlich. Beim Vergleich beider Isomeren kommt dem 1,3-Diamid ein etwas höherer Schmelzpunkt, längerwellige Absorption mit höherer Extinktion zu, außerdem geringere Löslichkeit¹⁰) (z. B. 65/31; 35/32; 66/33).

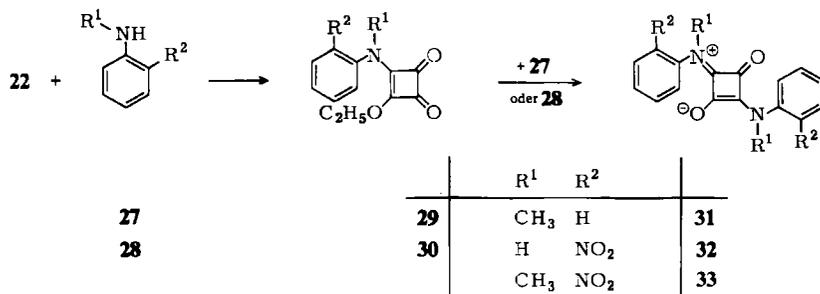
2. Reaktion von Quadratsäure-diethylester (22) mit Aminen

Wie andere primäre aliphatische Amine²¹) setzt sich auch *tert*-Butylamin glatt zum 1,2-Diamid 23 um. *N,N'*-Dimethylethylendiamin liefert 24. Das sperrige Diisopropylamin dagegen reagiert selbst im Überschuß und bei tagelangem Erwärmen nur zum Esteramid 25.



Die bekannte glatte Reaktion von Anilin mit 22 (vgl. jedoch Lit.¹⁶) findet sich beim *o*-Phenylendiamin wieder²⁴). Es entsteht bereits bei Raumtemperatur ausschließlich 26, das aus freier Quadratsäure (!)²⁵) schon dargestellt wurde (s. u.).

Einen ganz anderen Verlauf nimmt die Reaktion mit *N*-methylsubstituierten und/oder schwächer nucleophilen aromatischen Aminen: Aus *N*-Methylanilin (27) und 22 (13:1) entsteht nach 3 Stunden in siedendem Methanol ein Gemisch von 29 und 31 (1:1)¹⁷.



²⁴) W. Ried und W. Kunstmann, Chem. Ber. 102, 1439 (1969).

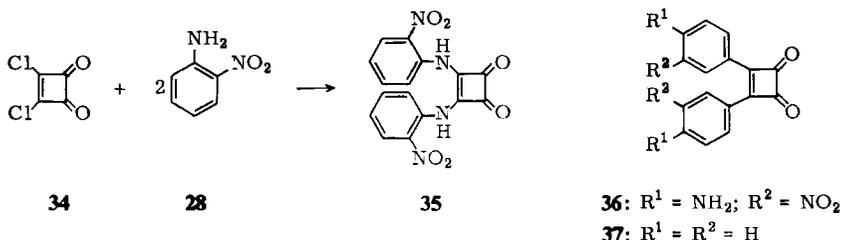
²⁵) S. Skujins und G. A. Webb, Chem. Commun. 1968, 598.

In siedendem *N*-Methylanilin als Solvens werden unmittelbar 84% **31** erhalten. Aus **22** und 2-Nitroanilin werden nach 4 Stunden bei 180°C 65% **32** isoliert²⁶⁾, identisch mit dem aus Quadratsäure erhaltenem Produkt¹⁷⁾. Auch hier ist das Esteramid **30** als Zwischenstufe anzunehmen. *N*-Methyl-2-nitroanilin ist nicht mehr zur Reaktion zu bringen. Das erwartete **33** ist nur indirekt zugänglich (s. u.).

Der auffällige Befund, daß hier die 1,3-Diamide als Hauptprodukt entstehen, kann nicht nur sterische Gründe haben: 4-Nitroanilin verhält sich entsprechend¹⁶⁾.

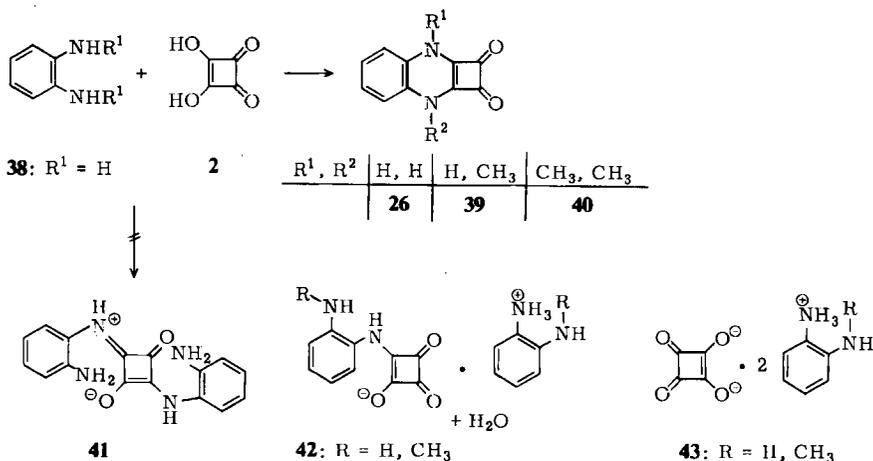
3. Reaktion von Quadratsäuredichlorid (**34**) mit 2-Nitroanilin

34 reagiert mit Aminen zu 1,2-Diamiden³⁾, z. T. unter sehr schonenden Bedingungen¹⁵⁾. Mit 2-Nitroanilin bei 150°C entstehen 65% **35**. Die denkbare isomere Struktur **36** (**37** wird aus **34** und Benzol durch Friedel-Crafts-Reaktion gewonnen³⁾) schließt das NMR-Spektrum aus, die 1,2-Stellung der Aminofunktionen sichert das IR-Spektrum. Infolge ihrer Schwerlöslichkeit sind die beiden Isomeren **32** und **35** sonst schwer zu unterscheiden. Sie lösen sich beide leicht mit blauer Farbe in verdünnter Natronlauge. Die Alkylierung der Anionen verläuft unterschiedlich (s. u.).



Trotz der besonders glatten Reduzierbarkeit der Nitrogruppen scheiterten alle Versuche, aus den Diamiden **32** und **35** die *o*-Aminoverbindungen zu gewinnen^{22a)}.

4. Reaktion von Quadratsäure (**2**) mit *o*-Phenyldiamin



²⁶⁾ Vorläufige Mitteilung: S. Hünig und H. Pütter, Angew. Chem. **84**, 480 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 433 (1972).

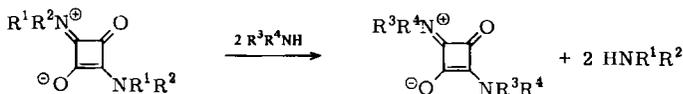
Wahrscheinlich infolge der großen Ringschlußtenz reagiert *o*-Phenylendiamin (38) mit 2 bereits in verdünnter Schwefelsäure glatt zu einem 1:1-Reaktionsprodukt, dem Chinoxalinderivat 26²⁵⁾, das in erhöhter Ausbeute gewonnen werden konnte. *N*-Methyl- und *N,N'*-Dimethyl-*o*-phenylendiamin liefern die entsprechenden Kondensationsprodukte 39 und 40.

Dagegen konnte die Bildung des 1,3-Diamids 41, das unter veränderten Bedingungen entstehen soll²⁵⁾, in Übereinstimmung mit anderen Autoren^{22a, 24, 27)} nicht beobachtet werden. Vielmehr sind 2:1-Amin-Quadratsäure-Salze zu isolieren, denen sowohl die Konstitution 42 (R = H^{22a)}) als auch 43 zukommen kann.

5. Reaktion von Quadratsäure-1,3-diamiden mit Aminen²⁶⁾

Eine entscheidende Erweiterung der Synthese von Quadratsäure-1,3-diamiden ergibt sich aus dem Befund, daß die Aminogruppen bei etwa 150°C rasch gegen andere Aminogruppen austauschbar sind. Diese Reaktion verläuft glatt und praktisch einsinnig, wenn das eintretende Amin im Überschuß eingesetzt wird und stärker basisch (nucleophil) ist als das zu verdrängende. Tab. 1 faßt die durchgeführten Reaktionen zusammen, die sich zweifellos auf weitere Beispiele ausdehnen lassen. Beim Erhitzen der Komponenten auf 150–180°C mit oder ohne Solvens ist die Reaktion in wenigen Minuten beendet. Die Produkte fallen sehr rein an.

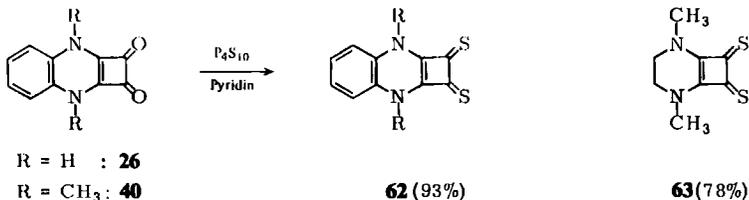
Tab. 1. Umamidierung verschiedener Quadratsäure-1,3-diamide (1 mmol) durch 3–10 min Erhitzen mit Aminen (10 mmol) ohne oder in 5 ml Solvens auf 150–180°C



Nr.	R ¹	R ²	Solv.	R ³	R ⁴	% Ausb.	Nr.
32 ¹⁷⁾	<i>o</i> -O ₂ NC ₆ H ₄	H	—	C ₆ H ₅	H	90	48 ¹⁷⁾
			DMF	1-Naphthyl	H	100	49 ¹⁷⁾
			<i>o</i> -Dichlorbenzol	<i>o</i> -H ₂ NC ₆ H ₄	H	93	41
			DMF	—[CH ₂] ₅ —	H	69	50 ^{22a)}
			DMF	Cyclohexyl	H	89	51
44 ¹⁷⁾	<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄	H	—	C ₆ H ₅ CH ₂	H	72	52
45 ¹⁷⁾	2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	DMF	—[CH ₂] ₅ —	H	98	50
			—	C ₆ H ₅ CH ₂	H	80	52
			DMF	—[CH ₂] ₂ O[CH ₂] ₂ —	H	97	53 ²⁸⁾
46 ¹⁷⁾	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	H	—	C ₆ H ₅ CH ₂	H	44	52
47 ¹⁷⁾	C ₆ H ₅	H	DMF	—[CH ₂] ₅ —	H	84	50
			—	C ₆ H ₅ CH ₂	H	95	52
31 ¹⁷⁾	C ₆ H ₅	CH ₃	—	C ₆ H ₅ CH ₂	H	80	52

²⁷⁾ J. H. Markgraf, W. P. Homan, R. J. Katt und W. L. Scott, J. Heterocycl. Chem. 6, 135 (1969).

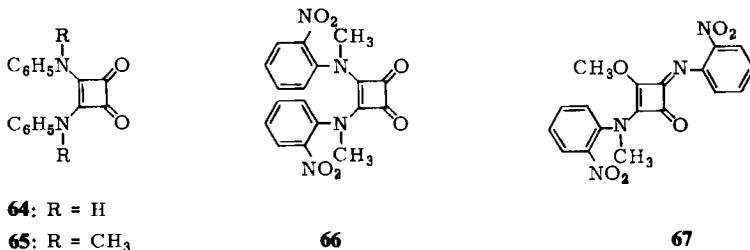
²⁸⁾ H.-E. Sprenger und W. Ziegenbein, Angew. Chem. 79, 581 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 553 (1967).



E. Alkylierungen von Quadratsäure-diamiden und Dithioquadratsäure-diamiden

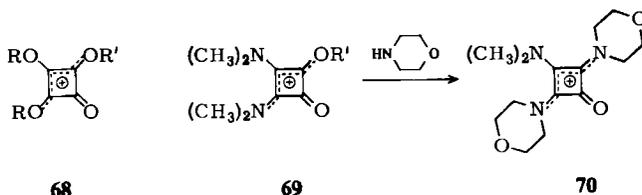
1. Alkylierung von Quadratsäure-diamiden mit NH-Funktion

Quadratsäure-1,2- und -1,3-diamide, die sich von (substituierten) Anilinen ableiten, besitzen eine relativ hohe Acidität. Ihre gelben Lösungen in Dimethylformamid schlagen auf Zusatz von Kalium-*tert*-butylat nach tiefrot um. Dabei entsteht wahrscheinlich das Dianion, welches von Methyljodid glatt alkyliert wird, wie die Beispiele **26** → **40** (93%), **47** → **31** (84%) und **64** → **65** (77%) demonstrieren. Man beachte, daß das 1,2-Diamid **65** nur auf diesem indirekten Wege zugänglich ist. Die isomeren Diamide mit *o*-Nitrophenylresten **35** und **32** können unter den gleichen Bedingungen ebenfalls alkyliert werden. Einfacher ist es, die höhere Acidität durch Deprotonierung mit Ethyldiisopropylamin³¹⁾ auszunutzen. Die violettrotten Lösungen reagieren glatt mit Methyljodid. **35** liefert dabei eindeutig das erwartete, anders nicht zugängliche *N,N'*-Dimethylprodukt **66**. Dagegen entsteht aus **32** auch unter wechselnden Bedingungen das *O,N*-Dimethylderivat **67** mit zwei unterschiedlichen CH₃-NMR-Signalen.



2. Alkylierungen zu Cyclobuten-Mono- und -Dikationen

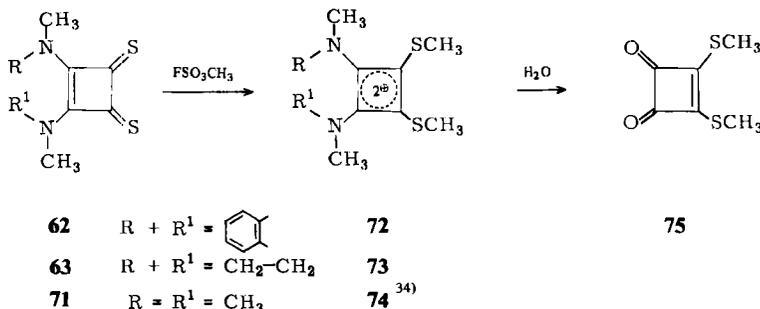
Schon die Alkylierbarkeit von Quadratsäureestern mit Trialkyloxonium-Salzen¹⁹⁾ zu **68** zeigt, daß Cyclobutenyl-Kationen relativ stabil sind. Das wird verständlich, wenn man sie als meso-substituierte Trimethincyanine betrachtet, die über eine CO-Gruppe ringgeschlossen sind. Für 1,2-Diamide gilt entsprechendes¹⁹⁾. So reagiert z. B. **69**²⁹⁾,



³¹⁾ S. Hüniq und M. Kiessel, Chem. Ber. **91**, 380 (1958).

wie bei Cyaninen üblich³²⁾, unter Austausch der Endgruppen mit anderen Aminen, z. B. zu **70**²⁹⁾.

Zu Cyclobutadien-Dikationen kommt man erst, wenn die Thioanalogen der 1,2-Diamide eingesetzt werden, entsprechend der stärkeren Nucleophilie von N=C=S im Vergleich zu N=C=O³³⁾.



So entstehen aus **62** und **63** mit Fluorsulfonsäure-methylester die äußerst hygroskopischen Salze **72** und **73** – aus **71** entsprechend **74**³⁴⁾ – als erste isolierte Derivate des Cyclobutadien-Dikations. Die NMR-Spektren der isolierten Salze **72** und **73** entsprechen denen der Lösungen, die aus den Thioamiden mit Fluorsulfonsäure-methylester in Tri-fluoressigsäure entstehen. Die Verbindungen sind hochempfindlich gegen Nucleophile. So hydrolysieren **74**³⁴⁾ und **73** glatt zum Dithioquadratsäure-S,S'-dimethylester (**75**), während **72** undefinierte farbige Produkte liefert.

F. Oxidation von Quadratsäure-amiden

Wie schon erwähnt, entsteht bei der Oxidation von Quadratsäure (**2**) nicht das erwartete Cyclobutatetraon (**6**, n = 4), sondern das Hydrat (**7**, n = 4). Es ist daher nicht selbstverständlich, daß das Diamid **26** bereits durch *p*-Benzochinon glatt zu **76** oxidiert wird, das sich in hellgrünen Kristallen gewinnen läßt. Die Farbe beruht auf wenig intensiven Banden bei 621 nm ($\epsilon = 390$) und 674 nm ($\epsilon = 374$). Diese müssen **76** und nicht einem „Chinhydrone“ aus **76** und **26** zugeschrieben werden, denn Oxidationsmittel mit wesentlich höherem Potential, z. B. Chloranil und Tetrachlor-*o*-benzochinon, führen zum gleichen Produkt. Im Massenspektrum tritt allerdings neben dem Molekülpeak von **76** (184) auch der von **26** (186) auf, jedoch in Abhängigkeit von der Vorbehandlung und der Tiegeltemperatur. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um durch Protonendonatoren induzierte Reduktionen, wie die folgenden Reaktionen von **76** zeigen.

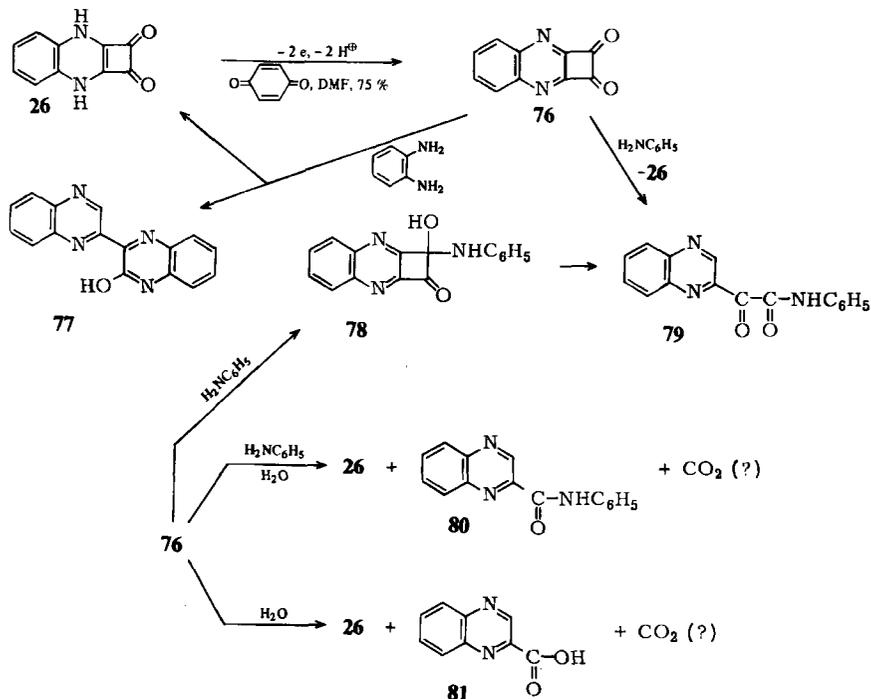
Unter stark variierten Bedingungen reagiert **76** mit *o*-Phenylendiamin nicht unter Ankondensation eines neuen Chinoxalinringes¹³⁾. Neben Zersetzungsprodukten wird hauptsächlich **26** isoliert. Lediglich beim Erhitzen in Glycol entsteht eine neue Verbindung, der sehr wahrscheinlich Konstitution **77** zukommt. **77** dürfte über eine **79** entsprechende

³²⁾ Wenn man von **61** ausgeht, lassen sich demgemäß drei Aminofunktionen in das Cyclobutenylkation einführen. Vgl. Lit.²⁹⁾.

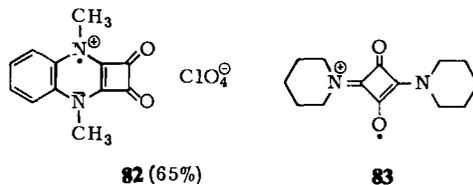
³³⁾ W. Walter und J. Voss, The Chemistry of Thioamides in J. Zabicky, The Chemistry of Amides, S. 415, Interscience Publishers J. Wiley, London, New York 1970.

³⁴⁾ G. Seitz, R. Schmiedel und K. Mann, Synthesis 1974, 578.

Zwischenstufe gebildet werden. Das Glyoxylsäurederivat **79** entsteht aus **76** und Anilin in wasserfreiem Ether. Bei Anwesenheit von Wasser isoliert man dagegen 2-Chinoxalin-carboxanilid (**80**). Entsprechend erzeugt Wasser selbst die Carbonsäure **81**. Ob das ein C-Atom als Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid abgestoßen wird, wurde nicht geprüft. Die Oxidation zum Kohlendioxid ist möglich, da etwa 50% Reduktionsprodukt **26** mitentstehen. Die Öffnung des Vierringes muß wohl nach dem Schema $76 \rightarrow 78 \rightarrow 79$ interpretiert werden.



Quadratsäure-1,2- und -1,3-diamide aus sekundären Aminen werden polarographisch reversibel zum Radikalkation oxidiert¹²⁾. Infolge der relativ hohen Potentiale sind diese Radikationen äußerst empfindlich gegen Nucleophile und damit auch gegen Solvolyse. Dennoch ließ sich aus der braunen Lösung in Acetonitril, die aus dem orangefarbenen 1,2-Diamid **40** und Benzochinon in Gegenwart von Perchlorsäure entsteht, **82** als schwarzes Salz isolieren, das ein ESR-Spektrum mit Feinstruktur zeigt.



Bei Diamiden mit aliphatischen Resten erhöht sich das Potential nochmals¹²⁾. Hier konnte bisher nur eine Lösung der Radikalkationen in Acetonitril durch Oxidation mit

Antimonpentachlorid³⁵⁾ erzeugt werden. Als Beispiel sei die Oxidation **50** → **83** genannt. Das Radikalion verrät sich durch ein allerdings nur mäßig aufgelöstes ESR-Spektrum.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *BASF Aktiengesellschaft* sowie der *Dechema* danken wir für die Förderung. Den *Chemischen Werken Hüls* verdanken wir die eingesetzte Quadersäure.

Experimenteller Teil

3,4-Bis(tert-butylamino)-3-cyclobuten-1,2-dion (N,N'-Di-tert-butylquadersäure-1,2-diamid) (23): In Analogie zu Lit.²¹⁾ werden 2.20 ml *tert*-Butylamin (21.0 mmol) und 1.70 g (10.0 mmol) Quadersäure-diethylester (**22**) 4 h unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit 5 ml Chloroform gewaschen und anschließend mit 25 ml Chloroform 1 h extrahiert. Die Lösung wird auf Eis gestellt und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. 1.66 g (74%) farblose Kristalle vom Schmp. 307 ± 3°C (Zers.). – IR (Nujol): 3220, 2890, 1780, 1650, 1520, 1460, 1360, 1245, 1580, 1200 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, TMS ext.): δ = 1.30 (s, 18H), 7.50 ppm (s, 2H). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 294 (4.49), 279 (sh) nm.



1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-dimethyl-cyclobuta[b]pyrazin-5,6-dion (24): Die Lösungen von 10.2 g (60.0 mmol) **22** und 5.29 g (60.0 mmol) *N,N'*-Dimethylethylendiamin in je 50 ml absol. Ethanol werden unter Rühren in gleichen Anteilen gleichzeitig innerhalb 4 h in 150 ml siedendes Ethanol getropft. Die sich orange färbende Lösung wird im Rotationsverdampfer auf 100 ml eingengt, wobei sich farblose Kristalle abscheiden. Auf Zusatz von 100 ml Ether wird nach 1 h bei 0°C abgesaugt und getrocknet. 5.60 g (57%), farblose Nadeln. Durch Umlösen aus Chloroform und fraktionierte Kristallisation aus Isopropylalkohol werden 3.64 g (37%) reines **24** gewonnen, Zers.-P. 235°C. – IR (KBr): 2980, 1790, 1670, 1600, 1410, 1330, 1280, 1180, 1030, 850 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 3.25 (s, 6H, CH₃), 3.50 ppm (s, 4H, CH₂). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 305 (4.33), 284 nm (4.30).



Gef. N 16.94 Molmasse 165 (kryoskop. in Chloroform)

3-Ethoxy-4-diisopropylamino-3-cyclobuten-1,2-dion (25): 5 ml (35.6 mmol) Diisopropylamin und 1.70 g (10 mmol) **22** werden 4 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abdampfen des überschüssigen Amins im Rotationsverdampfer erhält man ein in organischen Lösungsmitteln gut lösliches gelbliches Festprodukt, 2.45 g vom Schmp. 71°C. Aus 50proz. Ethanol 2.07 g (89%), Schmp. 81°C. – IR (KBr): 3000, 1790, 1700, 1590, 1480, 1440, 1340, 1080 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 1.35 (d, 12H, CHCH₃), 1.45 (t, 3H, CH₃), 4.05 (m, 1H, CHCH₃), 4.40 (m, 1H, CHCH₃), 4.80 (q, 2H, CH₂) (vgl. Lit.²⁰⁾).



280 mg des Esteramids **25** und 4.00 ml Diisopropylamin werden 2 Tage gekocht. Nach dem Einengen ist das zurückbleibende Produkt unverändertes **25** (NMR), 280 mg (100%), Schmp. 80°C.

2-(N-Methylanilino)-4-(N-methylphenylimonio)-3-oxo-1-cyclobuten-1-olat (31)

a) 510 mg (3.00 mmol) **22** werden mit 4.24 g (40.0 mmol) *N*-Methylanilin (**27**) 1 h gekocht. Es wird abgekühlt, mit 5 ml Ethanol aufgenommen und der Niederschlag abgesaugt. 0.83 g (84%) **31**. Aus DMF Schmp. 197–198°C (Lit.¹⁷⁾ 199°C) (IR-Vergleich).

b) 510 mg (3.00 mmol) **22** werden mit 4.24 mg (40.0 mmol) *N*-Methylanilin in 30 ml Ethanol 3 h gekocht. Beim Abkühlen fällt kein Niederschlag aus. Nach Eindampfen im Rotationsverdampfer bleibt ein Öl zurück. Beim Aufnehmen mit verd. Salzsäure fällt ein weißes Produkt aus, das laut NMR ein Gemisch aus **22** und Esteramid **29** (≈ 1:1) ist.

³⁵⁾ S. Hünig und H.-C. Steinmetzer, Liebigs Ann. Chem. 1976, 1039.

¹H-NMR (CF₃CO₂H, TMS ext.): δ = 1.00 (1.6H, CCH₃); 3.30 (2.8H, NCH₃); 4.30 (1.0H, OCH₂); 6.90 (5H, arom. H).

2-(2-Nitroanilino)-4-(2-nitrophenylimonio)-3-oxo-1-cyclobuten-1-olat (**32**): 2.76 g (20.0 mmol) 2-Nitroanilin (**28**) werden mit 1.70 g (10.0 mmol) **22** i. Vak. auf 180°C (Ölbad) erhitzt. Nach 4 h wird die abgekühlte Mischung mit 20 ml Methanol digeriert und der Niederschlag filtriert. 2.30 g (65%) **32** vom Schmp. 295°C, aus Eisessig Schmp. 295°C. In alkalischem Medium ist die Substanz gut löslich: in 2 N NaOH mit blauer Farbe, in Acetonitril oder Methylenchlorid nach Zusatz von Triethylamin mit violetter Farbe. – IR (Nujol): 3200, 1600 ss, 1500 ss, 1430 ss, 1320 s, 1260 s, 1010, 860, 800 s, 750 s cm⁻¹. – ¹H-NMR (CF₃CO₂H, TMS ext.): δ = 6.60–7.90 ppm. – Das IR-Spektrum entspricht in allen Einzelheiten dem aus Quadratsäure und 2-Nitroanilin gewonnenen Produkt¹⁷⁾. C₁₆H₁₀N₄O₆ (354.3) Ber. N 15.81 Gef. N 15.59

3,4-Bis(2-nitroanilino)-3-cyclobuten-1,2-dion [*N,N'*-Bis(2-nitrophenyl)quadratsäure-1,2-diamid/ (**35**): 7.75 g (50.0 mmol) Quadratsäuredichlorid (**34**) und 13.8 g (100 mmol) 2-Nitroanilin werden in 10 ml trockenem *o*-Dichlorbenzol 40 min auf 150°C (Ölbad) erhitzt. Aus der braunroten Lösung werden nach Abkühlen auf 0°C rote Kristalle abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. 9.67 g (79%), Schmp. 220–222°C, aus Eisessig 7.90 g (65%), Schmp. 220–222°C. Das Produkt ist löslich in 2 N NaOH, Acetonitril oder Methylenchlorid und Triethylamin mit blauvioletter Farbe. – IR (Nujol): 3300, 1785 s, 1720 s, 1600 ss, 1500 ss, 1255 s, 1140 s, 800, 770 s cm⁻¹. – ¹H-NMR (CF₃CO₂H, TMS ext.): δ = 6.60–8.00 ppm. – UV (DMF): λ_{max} (lg ε) = 415 (3.94 breit), 307 (4.30), 290 nm (sh); nach Zusatz von Triethylamin: 511 (3.74 sehr breit), 356 (4.23), 293 nm (4.06).

C₁₆H₁₀N₄O₆ (354.3) Ber. C 54.24 H 2.84 N 15.81 Gef. C 54.26 H 2.93 N 15.65

3,8-Dihydrocyclobuta[b]chinoxalin-1,2-dion (**26**)

a) *Verbesserte Vorschrift nach Lit.*²⁵⁾: 11.0 g (100 mmol) *o*-Phenylendiamin werden in 200 ml 2 N H₂SO₄ und getrennt 11.4 g (100 mmol) Quadratsäure (**2**) unter Erwärmen in 300 ml 2 N H₂SO₄ gelöst. Die Lösungen werden zusammengewaschen und kurz zum Sieden erhitzt. Dann läßt man abkühlen. Schon nach kurzer Zeit bildet sich ein roter Niederschlag. Nach 24 h wird abfiltriert, erneut zum Sieden erhitzt und einen weiteren Tag stehengelassen. Es wird wieder abfiltriert, die Niederschläge werden mit Wasser neutral gewaschen und über P₂O₅ getrocknet. 15.6 g **26** (80%, Lit.²⁵⁾ 50%), rote Festsubstanz vom Schmp. 330°C (Zers.) (Lit.²⁵⁾ 330°C), Äquiv.-Gew. mit (CH₃)₄N[⊕]OH[⊖] = 188 (ber. 186).

b) 850 mg (5 mmol) Quadratsäure-diethylester (**22**) und 1.60 g (14.5 mmol) *o*-Phenylendiamin²⁴⁾ werden in 25 ml Ethanol vermischt und 1 Tag bei Raumtemp. stehengelassen. Der rote Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. 820 mg (88%) **26** (IR-Vergleich).

3,8-Dihydro-3,8-dimethylcyclobuta[b]chinoxalin-1,2-dion (**40**): 25.0 g (0.182 mol) *N,N'*-Dimethyl-*o*-phenylendiamin werden in 500 ml 2 N H₂SO₄ gelöst und mit 21.0 g (0.184 mol) Quadratsäure (**2**) in 400 ml 2 N H₂SO₄ wie bei **26** umgesetzt. Ausb. 37.1 g (94%), orange Nadeln; aus Eisessig 32.4 g (82%), Schmp. 324–327°C (Zers.). – IR (KBr): 3000, 1775, 1670, 1605, 1552, 1470, 750 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, TMS ext.): δ = 2.90 (s, 6H, CH₃), 6.30–6.70 ppm (m, 4H, arom. H). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 433 (3.28), 298 (4.63), 255 (4.65), 250 nm (4.71).

C₁₂H₁₀N₂O₂ (214.2) Ber. N 13.08 Gef. N 13.15

3,8-Dihydro-3-methylcyclobuta[b]chinoxalin-1,2-dion (**39**): Aus *N*-Methyl-*o*-phenylendiamin und Quadratsäure (**2**) wie bei **40**: 87% Ausb., orange Nadeln mit Schmp. 275°C (Zers.); Umlösen aus Eisessig erbringt 70% mit gleichem Schmp. – IR (Nujol): 3100, 1780, 1730, 1610, 1520, 750 cm⁻¹. – NMR ([D₆]DMSO, TMS ext.): δ = 2.90 (s, 3H, CH₃), 6.20–6.60 ppm (4 arom. H). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 434 (3.12), 342 (4.26), 308 (4.08), 253 (4.49), 249 nm (4.53).

C₁₁H₉N₂O₂ (200.2) Ber. N 13.88 Gef. N 13.98

Addukt aus Quadratsäure und *N*-Methyl-*o*-phenylendiamin **42** oder **43** ($R = CH_3$): 11.7 g (96.0 mmol) *N*-Methyl-*o*-phenylendiamin und 5.48 g (48.0 mmol) **2** werden in 150 ml Methanol 4½ h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird abgekühlt, abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. 15.8 g (94%) gelblichweiße Kristalle, Zers. > 180°C. — IR (Nujol): 3340 s, 2600 s, 2150, 1620 s, 1580 ss, 1500–1420 ss, 735 s cm^{-1} . — ¹H-NMR ([D₆]DMSO, TMS ext.): $\delta = 2.60$ (s, 6H, CH₃), 6.10–6.30 ppm (m, 16H).

$C_{18}H_{22}N_4O_4$ (358.4) Ber. C 60.32 H 6.19 N 15.63 Gef. C 60.71 H 5.98 N 15.33

Quadratsäure-1,3-diamide durch Austausch der Aminogruppen: Allgemeine Vorschrift vgl. Tab. 1. Ansätze ohne Solvens werden in 20 ml Chloroform oder Ethanol aufgenommen. Die Rohprodukte sind meist sehr rein. Sie können fast verlustfrei aus DMF umkristallisiert werden. Soweit bekannte Produkte entstehen, stimmen die IR-Spektren völlig überein. Neue Imoniocylobuten-olate s. Tab. 2.

Tab. 2. Neue Imoniocylobuten-olate

Nr.	-1-cyclobuten-1-olat	Summenformel (Molmasse) Schmp.	Ber. N Gef. N	IR (Nujol) (cm^{-1})
51	2-Cyclohexylamino- 4-cyclohexylimonio- 3-oxo-	$C_{16}H_{24}N_2O_2$ (276.4) 340°C (Zers.)	10.14 10.20	3300–3200 s, 1580 ss, 1430 ss, 1360 s, 1340, 1120, 1020, 780
52	2-Benzylamino- 4-benzylimonio- 3-oxo-	$C_{18}H_{16}N_2O_2$ (292.3) 350°C (Zers.)	9.58 9.59	3200, 1600 ss, 1420 s, 1340, 1250, 1070, 950, 780, 750, 690
41	2-(2-Aminoanilino)- 4-(2-aminophenyl- imonio)-3-oxo-	$C_{16}H_{14}N_4O_2$ (294.3) 243°C (Zers.)	19.04 19.02 C 65.30 C 65.68 H 4.79 H 5.00	3400–3000 s, 1635 s, 1595 ss, 1545 ss, 1490 s, 1320, 750

Synthese von **41**: 13.1 g (37.0 mmol) **32** werden mit 39.3 g (0.40 mol) frisch destilliertem *o*-Phenylendiamin (**38**) in 250 ml destilliertem *o*-Dichlorbenzol unter Rühren erhitzt. Dabei färbt sich das Gemisch dunkel, erst beim Sieden wird es hellbraun bis orange. Nach 10 min Rückflußkochen wird auf 80°C abgekühlt und schnell abgesaugt (im Filtrat beginnt sofort ein Niederschlag von *o*-Phenylendiamin auszufallen). Der noch feuchte Niederschlag (20.0g) wird mit 250ml Ethanol 1h gekocht. Dann wird abgekühlt, abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet: 9.82 g (90%); aus DMF Schmp. 243°C. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO, TMS int.): $\delta = 4.50$ –6.50 (breit, 4H, NH₂), 6.30–7.40 (m, 8H, arom.), 8.80–11.20 ppm (breit, 2H, NH).

Eine Äquivalentgewichtsbestimmung konnte nicht durchgeführt werden, aus Ameisensäure jedoch fällt Perchlorsäure ein Bis(hydroperchlorat) **41** · 2HClO₄.

$[C_{16}H_{16}N_4O_2](ClO_4)_2$ (495.3) Ber. N 11.31 Cl 14.32 Gef. N 10.86 Cl 14.35

4-(*N*-Methylphenylimonio)-2-(2-nitroanilino)-3-oxo-1-cyclobuten-1-olat (**55**): 354 mg (1.00 mmol) **32** werden mit 1.20 g (10.0 mmol) *N*-Methylanilin in 5 ml Glycol 5 min gekocht. Die entstandene rote Lösung wird nach Abkühlen mit 20 ml 2 N HCl und 30 ml Benzol versetzt. In der wäßrigen Phase scheidet sich ein Öl ab. Nunmehr wird mehrere h gerührt, bis das Öl verschwunden ist und sich braunrote Kristalle gebildet haben; 136 mg (43%), Schmp. 190°C, aus Ethanol rote Kristalle vom Schmp. 192°C. — IR (Nujol): 3200, 1610 ss, 1490 s, 1450 ss, 1370 s, 1310, 1270 s, 1220, 1140 s,

760 s, 740 s, 690 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, TMS int.): $\delta = 3.90$ (s, 3H, CH_3), 7.20–8.30 ppm (m, 9H, arom.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ (323.3) Ber. N 13.00 Gef. N 13.00

4-(*N*-Methylphenylimonio)-2-(4-nitroanilino)-3-oxo-1-cyclobuten-1-olat (**56**): 354 mg (1.00 mmol) **44**¹⁷⁾ werden mit 1.20 g (10.0 mmol) *N*-Methylanilin in 15 ml *N*-Methylpyrrolidon 20 min gekocht (gleiche Reaktion in Glycol, 5 min Rückfluß, erbringt etwas geringere Ausb.). Nach Abkühlen wird mit 20 ml Ethanol versetzt. Im Eisbad kristallisiert **56** aus. Es wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. 240 mg (75%) ockerfarbene Kristalle, Zers.-P. 330°C, aus DMF Zers.-P. 330°C. — IR (Nujol): 3200–3000, 1600 ss, 1570 ss, 1550 s, 1450 s, 1400 s, 1320 s, 1300, 1250, 1160, 1100, 860, 760, 740, 690 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, TMS int.): $\delta = 3.90$ (s, 3H, CH_3), 7.30–8.40 (m, 9H, arom.), 11.2–11.4 (1H, NH).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ (323.2) Ber. N 13.00 Gef. N 12.99

2-(2,5-Dichloranilino)-4-(*N*-methylphenylimonio)-3-oxo-1-cyclobuten-1-olat (**57**): 402 mg (1.00 mmol) **45** und 1.08 g (9.00 mmol) *N*-Methylanilin werden in 5 ml DMF 5 min gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit 10 ml Wasser versetzt und abgesaugt. 254 mg (74%), Schmp. 210 bis 212°C, nach zweimaligem Umlösen aus DMF/Ethanol (1:1) gelbe Nadeln mit Schmp. 218°C. — IR (Nujol): 3300, 1630 ss, 1590, 1510 s, 1450 ss, 1410, 1390 s, 1270, 1140, 800 s, 690 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, TMS int.): $\delta = 3.90$ (s, 3H, CH_3), 7.10–7.60 ppm (m, 8H, arom.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (347.2) Ber. Cl 20.42 N 8.06 Gef. Cl 21.28 N 8.05

2-(4-Chloranilino)-4-(4-chlorphenylimonio)-3-oxo-1-cyclobuten-1-olat (**46**): Analog zu Lit.¹⁷⁾ werden 2.20 g (20 mmol) Quadratsäure (**2**) in 50 ml Methanol zusammen mit 5.10 g (40 mmol) 4-Chloranilin 3 h unter Rühren gekocht. Dann wird abgekühlt, filtriert, mit 50 ml Methanol gewaschen und getrocknet: 6.26 g (94%), gelbliche Kristalle mit Zers.-P. 350°C, aus DMF (100 mg aus 50 ml) gelbliche Kristalle, Zers.-P. 350°C. Das Rohprodukt zeigt bei 1780 cm^{-1} eine IR-Bande. — IR (Nujol): 3200–3000, 1610 s, 1590 ss, 1490, 1420 ss, 1370, 1100, 1010, 820 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (333.2) Ber. Cl 21.28 N 8.41 Gef. Cl 21.24 N 8.62

2-(2,5-Dichloranilino)-4-(2,5-dichlorphenylimonio)-3-oxo-1-cyclobuten-1-olat (**45**): Analog zu **46**, jedoch mit 40 mmol 2,5-Dichloranilin. 7.65 g (95%) gelbe Kristalle, Zers. ab 295°C, aus DMF (200 mg aus 15 ml) gelbe Kristalle, Zers. ab 295°C. — IR (Nujol): 3280, 1630 ss, 1580 s, 1510 ss, 1400 s, 1090, 1040, 870 s, 805 s cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (402.1) Ber. Cl 35.27 N 6.97 Gef. Cl 35.30 N 6.94

2,2-Dichlor-3,4-bis(methylamino)-3-cyclobuten-1-on (**61a**): 500 mg (3.50 mmol) *N,N'*-Dimethylquadratsäure-1,2-diamid (**60**) werden 1 h mit 4 ml Thionylchlorid gerührt, anschließend wird kurz zum Sieden erhitzt. Mit 20 ml trockenem Ether werden hygroscopische Kristalle ausgefällt. Diese werden abfiltriert, zur Reinigung in 2 ml Thionylchlorid gelöst und langsam mit 10 ml Ether ausgefällt. 486 mg (75%), Schmp. 126–129°C. — IR (Nujol): 3100, 1780, 1690, 1600 s, 1290 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (SOCl_2 , TMS ext.): $\delta = 3.20$ (d, 3H, CH_3), 3.45 (d, 3H, CH_3), 9.4–10.2 (1H, NH), 12–14 ppm (1H, NH).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ (195.0) Ber. Cl 36.35 N 14.36 Gef. Cl 36.15 N 14.20

3,8-Dihydro-3,8-dimethylcyclobuta[b]chinoxalin-1,2-dithion (**62**): 20.0 g (93 mmol) **40** und 20.0 g (90 mmol) Phosphorpentasulfid werden in 350 ml Pyridin (über KOH getrocknet) unter Rühren eingetragen. Unter Rückfluß (10 min) nimmt die Lösung eine tief rotviolette Farbe an. Durch Zusatz von 50 ml Ethanol und 10 min Rückflußkochen wird die Thioverbindung ausgefällt und Phosphorpentasulfid zerstört. Nach 20 min Abkühlen wird auf 100 ml Ether gegossen, nach 30 min wird mit 100 ml Ether nachgefällt und auf Eis gestellt. 90 min später wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. 21.4 g (93%) dunkelrote Nadeln, Schmp. $275 \pm 5^\circ\text{C}$ (Zers.). Das Produkt

wird umkristallisiert, indem man es in DMF löst, in der Hitze das gleiche Volumen Ethanol zugibt und abkühlen läßt. Schmp. unverändert. — IR (KBr): 2850, 1705, 1635, 1520, 1480, 1420, 1250, 1110, 750 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, TMS ext.): $\delta = 3.25$ (s, 6H, CH_3), 6.80–7.00 (s, 4H, arom.). — UV (DMF): λ_{max} (lg ϵ) = 546 (3.42), 427 (4.09), 339 (3.89), 285 (4.10), 270 nm (4.08).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$ (246.4) Ber. C 58.50 H 4.09 N 11.37 S 26.03
Gef. C 58.18 H 4.33 N 11.36 S 26.00

1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-dimethylcyclobuta[b]pyrazin-5,6-dithion (63): 840 mg (5.00 mmol) des Quadratsäureamids **24** werden mit 1.00 g (4.50 mmol) Phosphorpentasulfid in 5 ml Pyridin unter Rühren gekocht. Dann werden 2 ml Ethanol hinzugefügt und weitere 20 min bei Siedetemp. gerührt. Nach dem Abkühlen wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. 772 mg (78%) gelbe Kristalle, Schmp. 270°C (Zers.). Aus Eisessig oder Ameisensäure Schmp. 270°C (Zers.). — IR (KBr): 2920, 1740, 1630, 1390, 1340, 1280, 1150, 1100 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, TMS ext.): $\delta = 3.25$ (s, 6H, CH_3), 3.46 ppm (s, 4H, CH_2). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 391 (4.40), 370 (sh), 278 nm (4.24).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$ (198.3) Ber. N 14.13 S 32.34 Gef. N 14.13 S 32.50

Methylierung von Quadratsäureamiden mit Methyljodid/Kalium-tert-butylat

Allgemeine Vorschrift: In 10 ml DMF wird das zu methylierende Amid (2.00 mmol) vorgelegt und das Gemisch entgast. Unter Stickstoff werden nun 670 mg (6.00 mmol) Kalium-tert-butylat hinzugefügt, es entsteht eine klare, farbige Lösung = L. Nach 5 min Rühren werden 0.30 ml (4.70 mmol) CH_3I eingespritzt. Die Lösung trübt sich innerhalb von einigen s; es wird 1 h gerührt, dann abgesaugt. Das Rohprodukt fällt mit guter Ausb. und Reinheit an.

a) **40 aus 26:** L tiefrot, 93%, aus Eisessig. Schmp. 323–327°C (Zers.). IR-Spektrum übereinstimmend mit dem des oben beschriebenen Produkts.

b) **31 aus 47¹⁷⁾:** L hellgelb, 84% nach Ausfällen mit 10.0 ml Wasser, Schmp. 197°C, aus DMF 199°C (Lit.¹⁷⁾ 199°C). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, TMS ext.): $\delta = 3.70$ (s, 6H, CH_3), 7.30–7.50 ppm (m, 10H, arom.).

c) *3,4-Bis(N-methylanilino)-3-cyclobuten-1,2-dion* (65) aus **64:** L leicht grünlich, 50°C, 77%, Lösen in Chloroform, Filtrieren, aus Isopropylalkohol, Schmp. 181–184°C. — IR (Nujol): 1780 s, 1690 s, 1560 ss, 1490 s, 1400 s, 1260, 1190, 1120, 750, 690 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 3.20$ (s, 6H, CH_3), 6.20–6.90 ppm (m, 10H, arom.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (292.3) Ber. N 9.58 Gef. N 9.71

d) **67 aus 32:** L tiefgrün, oranger Niederschlag, 88%, IR-Spektrum und Schmp. übereinstimmend mit Produkt aus dem folgenden Versuch.

3-Methoxy-2-(N-methyl-2-nitroanilino)-4-(2-nitrophenylimino)-2-cyclobuten-1-on (67): Die violette Lösung von 354 mg (1.00 mmol) **32** und 300 mg (2.40 mmol) Ethyldiisopropylamin in 5 ml DMF wird mit 350 mg (2.10 mmol) Methyljodid versetzt. Nach Rühren über Nacht enthält die nunmehr gelbe Lösung einen Niederschlag. Die Lösung wird im Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand mit Wasser digeriert, filtriert und getrocknet. 352 mg (92%), aus DMF Schmp. 285–287°C.

Derselbe Ansatz kann auch in 25 ml Methylenchlorid zur Reaktion gebracht werden. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. 0.34 g (89%) **67** (IR-Spektrenvergleich), Schmp. 282–285°C. — IR (Nujol): 1610 ss, 1400 ss, 1500 ss, 1340 s, 1260 s, 1065 s, 960, 855, 790 s, 750, 700 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, TMS ext.): $\delta = 2.60$ (s, 3H, CH_3), 2.70 (s, 3H, CH_3), 6.10–7.10 ppm (m, 8H, arom.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$ (382.3) Ber. C 56.54 H 3.69 N 14.65
Gef. C 56.62 H 3.78 N 14.69 Molmasse 382 (MS)

3,4-Bis(N-methyl-2-nitroanilino)-3-cyclobuten-1,2-dion [*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-(2-nitrophenyl)-quadratsäure-1,2-diamid] (**66**): 7.16 g (20.0 mmol) **35** werden in 20 ml trockenem Methylenchlorid mit 6.35 g (50.0 mmol) Ethyldiisopropylamin in Lösung gebracht. Die violette Lösung wird mit 7.10 g (50.0 mmol) Methyliodid versetzt und 20 h gerührt. Die nunmehr karminrote Lösung wird im Rotationsverdampfer eingeeengt, der Rückstand mit 100 ml Wasser digeriert und abfiltriert. 7.40 g (96%), aus Eisessig 5.09 g (67%), Schmp. 172–173 °C. – IR (Nujol): 1780 s, 1700 s, 1590 ss, 1430 s, 740 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CF₃CO₂H, TMS ext.): δ = 3.15 (6H), 6.70–7.70 ppm (8H).

C₁₈H₁₄N₄O₆ (382.3) Ber. C 56.54 H 3.69 N 14.65

Gef. C 56.24 H 3.87 N 14.57 Molmasse 382 (MS)

3,8-Dihydro-3,8-dimethyl-1,2-bis(methylthio)cyclobuta[b]chinoxalin-1,2-diium-bis(fluorosulfonat) (72 · 2 FSO₃[⊖]): 293 mg (1.20 mmol) **62** in 2 ml Methylenchlorid werden mit 2 ml Fluorsulfonsäure-methylester versetzt. Es bildet sich sofort eine rote Lösung. Nach 14 h Rühren wird der entstandene Niederschlag mit 3 mal 2 ml Methylenchlorid gewaschen und getrocknet. 363 mg (64%) rotes zersetzliches Festprodukt, das empfindlich ist und an der Luft zerfließt, offenbar unter Abspaltung von HSCH₃ (Geruch); bei Raumtemp. ist es nicht unbegrenzt haltbar. Verdünnte Lösungen, z. B. für UV- oder polarographische Messungen, konnten bisher nicht dargestellt werden. IR-Spektren konnten nicht aufgenommen werden, da sich die Substanz nicht verreiben läßt. Für ein Lösungsspektrum ist die Löslichkeit zu gering. Reinigungsversuche, z. B. Umkristallisation, waren bisher erfolglos, da das Produkt aber laut NMR-Spektrum weitgehend rein ist, wurden Analysen ausgeführt. – ¹H-NMR (CF₃CO₂H, TMS ext.): δ = 2.70 (s, 6H, CH₃), 3.50 (s, 6H, CH₃), 7.20 ppm (m, 4H, arom.).

[C₁₄H₁₆N₂S₂] · (FSO₃)₂ (474.5) Ber. C 35.44 H 3.40 N 5.90 Gef. C 34.98 H 3.56 N 5.72

1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-dimethyl-5,6-bis(methylthio)cyclobuta[b]pyrazin-5,6-diium-bis(fluorosulfonat) (73 · 2 FSO₃[⊖]): 502 mg (3.00 mmol) **63** werden in 5 ml trockenem Methylenchlorid mit 1.0 ml Fluorsulfonsäure-methylester versetzt. Nach 1 min hat sich eine rote Lösung gebildet, nach 5 min beginnt ein oranger Niederschlag auszufallen. Nach Rühren über Nacht wird unter Stickstoff abgesaugt, mit Methylenchlorid gewaschen und getrocknet, 0.82 g (68%), sehr hygroskopisch. Zur Analyse wurde aus Acetonitril/Tetrachlorkohlenstoff umgefällt. Das NMR-Spektrum des Produktes in Trifluoressigsäure entspricht demjenigen, das man erhält, wenn man **63** in Trifluoressigsäure löst und mit Fluorsulfonsäure-methylester versetzt. – ¹H-NMR (CF₃CO₂H, TMS ext.): δ = 2.70 (s, 6H, CH₃), 3.30 (s, 6H, CH₃), 3.85 ppm (s, 4H, CH₂).

[C₁₀H₁₆N₂S₂] · (FSO₃)₂ (426.5) Ber. C 28.16 H 3.87 N 6.57 S 30.1

Gef. C 28.41 H 3.73 N 6.52 S 30.4

Cyclobuta[b]chinoxalin-1,2-dion (**76**): Man löst jeweils 20.0 mmol des Oxidationsmittels A in 45 ml DMF, erwärmt auf 70 °C, gibt 1.90 g (10.2 mmol) festes **26** unter Rühren zu, erwärmt innerhalb 6 min auf 110 °C, kühlt rasch ab und gießt die grüne Lösung in 80 ml Ether. Zur vollständigen Ausfällung werden nach 10 min 40 ml Petrolether zugefügt. Man erhält 1.37 g (75%) (A = *p*-Benzochinon), 1.29 g (71%) (A = Chloranil), 1.21 g (66%) (A = Tetrachlor-*o*-benzochinon) **76** als hellgrüne Kristalle vom Schmp. 180 °C (Zers.). – IR (KBr): 2900, 1800, 1505, 1355, 1210, 1120, 775 cm⁻¹. – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 674 (2.57), 621 (2.59), 365 (4.22), 262 nm (4.66).

C₁₀H₄N₂O₂ (184.2) Ber. C 65.22 H 2.15 N 15.21 Gef. C 65.45 H 2.33 N 15.17

Reaktion von 76 mit o-Phenylendiamin: Beim Verschmelzen von **76** mit *o*-Phenylendiamin sowie bei Reaktion mit *o*-Phenylendiamin oder dessen Hydrochlorid in Ameisensäure treten grüne bis blaue Färbungen auf. Aus dem Ansatz wird als einziges definiertes Produkt **26** (IR-Vergleich) in hohen Ausbeuten zurückgewonnen.

2,2'-Bichinoxalin-3-ol (77): 558 mg (3.00 mmol) **76** werden in 60 ml Glycol bei 100°C eingerührt. Nach 1 min ist eine hellgelbe Mischung entstanden. Man gibt – ebenfalls bei 100°C – 1.00 g (9.00 mmol) *o*-Phenylendiamin zu. Etwa 3 min wird gerührt, bis eine Dunkelbraunfärbung auftritt. Nun wird abgekühlt, mit 20 ml Wasser versetzt, auf Eis gestellt, der Niederschlag abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Aus Eisessig 520 mg (63%), Zers. ab 260°C.

$C_{16}H_{10}N_4O$ (274.3) Ber. N 20.43

Gef. N 20.42 Molmasse 274 (MS)

Mit Perchlorsäure in Eisessig entsteht ein rotes *Hydroperchlorat*. – IR (Nujol): 3450, 1660, 1500, 1065, 970, 750 cm^{-1} . – 1H -NMR ($[D_6]$ DMSO, TMS ext.): $\delta = 7.00$ – 8.20 (m, 8 H, arom.), 9.4 ppm (s, 1 H, CH=N).

$[C_{16}H_{11}N_4O]ClO_4$ (372.7) Ber. N 15.05 Gef. N 14.49

2-Chinoxalinglyoxylsäure-anilid (79): Die Suspension von 0.46 g (2.50 mmol) **76** in 50 ml absol. Ether wird mit 0.23 g (2.50 mmol) Anilin solange bei Raumtemp. gerührt, bis die grüne Farbe von **76** verschwunden ist. Man saugt vom ausgefallenen **26**, 42.0 mg (11%), ab und zieht das Solvens i. Vak. ab. Das verbleibende gelbliche Öl kristallisiert beim Verreiben mit Methanol. 0.40 g (57%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 193–195°C (Zers.) (aus Methanol). – IR (KBr): 3350 (NH), 1720, 1670 (CO), 1595, 1525, 1490, 750, 690 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS ext.): $\delta = 7.10$ – 8.65 (m, 9 H, arom.), 9.75 (s, 1 H, CH=N), 10.00 ppm (breit, 1 H, NH). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 319 (3.86), Ausläufer bis 450, 270 (sh), 242 (4.47), 208 nm (4.40).

$C_{16}H_{11}N_3O_2$ (277.3) Ber. C 69.31 H 4.00 N 15.15 Gef. C 69.78 H 4.23 N 15.46

2-Chinoxalincarboxanilid (80): 0.46 g (2.50 mmol) **76** werden in 10.0 ml Ether suspendiert und mit 0.23 g (2.50 mmol) Anilin und 6.00 ml Wasser versetzt. Man rührt 14 h bei 25°C und saugt vom entstandenen **26** ab (0.33 g, 72%). Die wäßrige Phase wird mit 3 mal 10 ml Ether extrahiert, die org. Phase gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und das Solvens entfernt. Man erhält 0.17 g (25%) leicht gelbliche Kristalle vom Schmp. 184–185°C aus Methanol (Lit.³⁶ 180–181°C), nach IR-Spektrum und Misch-Schmp. identisch mit einem aus der Säure, $SOCl_2$ und Anilin dargestellten Vergleichspräparat. – IR (KBr): 3360 (NH), 1670 (CO), 1590, 1530, 1490, 1440, 910, 775, 770, 690 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS ext.): $\delta = 7.35$ – 8.60 (m, 9 H, arom.), 10.0 (s, 1 H, HC=N), 10.15 ppm (breit, 1 H, NH).

2-Chinoxalincarbonsäure (81): 500 mg (2.72 mmol) **76** werden mit 25 ml 2 N HCl 3 min zum Sieden erhitzt. Der heiß abfiltrierte und mit Wasser gewaschene Niederschlag (301 mg) wird mit 10.0 ml Acetonitril 10 min ausgekocht, erneut filtriert und getrocknet: 255 mg (50%) **26** laut IR-Vergleich. Nach Abkühlen der wäßrigen Lösung fallen 134 mg **81** aus, Schmp. (Zers.) 215°C (Lit.³⁷ 215°C, Zers.), farblose Nadeln. – 1H -NMR ($[D_6]$ DMSO, TMS ext.): $\delta = 8.00$ – 8.30 (m, 4 H, arom.), 9.10 (s, 1 H, CH=N), 13.2 ppm (s, 1 H, CO_2H).

$C_9H_6N_2O_2$ (174.2) Ber. N 16.08 Gef. N 15.84

Die eingedampfte Acetonitrillösung liefert laut IR-Spektrum nochmals 46 mg **81**, Gesamtausb. 43%. Nach Eindampfen der wäßrigen Phase verbleibt ein Rückstand, der keinem der beiden Produkte entspricht und nicht weiter identifiziert wurde.

1,2,3,8-Tetrahydro-3,8-dimethyl-1,2-dioxo-cyclobuta[b]chinoxalin-3-ylum-perchlorat (82): Zur Lösung von 214 mg (1.00 mmol) **40** in 10 ml Acetonitril und 1 ml 70proz. Perchlorsäure gibt man

³⁶ K. Mauerer und B. Boettger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 71, 1383 (1938).

³⁷ H. Dahn und H. Moll, Helv. Chim. Acta 47, 1860 (1964).

108 mg (1.00 mmol) *p*-Benzochinon. Beim Rühren bildet sich rasch eine braune Mischung, aus der 204 mg (65%) **82** in grünschwarzen Kristallen ausfallen. Nach Verrühren in 20 ml Ethanol verbleiben 192 mg (61%) vom Schmp. 174°C. – IR (Nujol): 1870, 1770 ss, 1710, 1620 s, 1450 s, 1120 ss, 1080 ss, 940, 930, 830, 765 cm⁻¹.

[C₁₂H₁₀N₂O₂]ClO₄ (313.7) Ber. N 8.93 Cl 11.30 Gef. N 8.99 Cl 11.46

Darstellung des Radikalkations 83: Zur Lösung eines Tropfens Antimonpentachlorid in trockenem Acetonitril gibt man soviel **50**, daß eine etwa 10⁻² M Lösung des Radikalkations **83** entsteht.

[441/76]