

# Ein Quadratsäure-bis(amidin) und ein Tetraaza-binaphthylen: Synthese und Reaktionen<sup>1)</sup>

Siegfried Hünig\* und Hermann Pütter<sup>2)</sup>

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

Eingegangen am 13. Oktober 1976

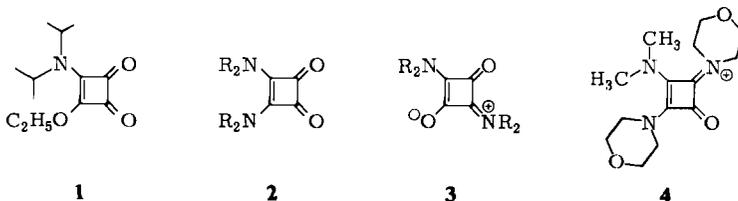
Als Vertreter der bisher unbekanntenen Quadratsäure-bis(amidine) und ihrer Dikationen werden **5a**, **b** bzw. **19** synthetisiert. Edukt ist das 1,3-Diamid **16**, während sich das isomere 1,2-Diamid **7** und seine Derivate **8** und **10** nicht zu **5** kondensieren. **5a** wird glatt zum Tetraaza-binaphthylen (Cyclobutadichinoxalin) **18<sub>ox</sub>** oxidiert, das sich reversibel reduzieren läßt unter Einschaltung des sehr stabilen Radikalansions **18<sub>sem</sub>** ( $K_{sem} = 10^{15}$ ). **5b** wird zweistufig oxidiert ( $K_{sem} = 10^{11}$ ). Das Dikation **19** läßt sich elektrochemisch nur irreversibel reduzieren.

A Squaric Acid Bis(amidine) and a Tetraazabinaphthylene: Synthesis and Reactions<sup>1)</sup>

**5a**, **b** and **19** are synthesized as examples of the hitherto unknown squaric acid bis(amidines) and their dications, respectively. Starting material is the 1,3-diamide **16**, whereas the isomeric 1,2-diamide **7** and its derivatives **8** and **10** do not yield **5**. **5a** can be smoothly oxidized to tetraazabinaphthylene (cyclobutadichinoxaline) **18<sub>ox</sub>**, which is reducible reversibly, the stable radical anion **18<sub>sem</sub>** ( $K_{sem} = 10^{15}$ ) being an intermediate. **5b** can be oxidized in two steps ( $K_{sem} = 10^{11}$ ). Electrochemical reduction of **19** is an irreversible process.

## A. Einführung und Zielsetzung

Der stufenweise Ersatz der Sauerstoffatome der Quadratsäure durch Aminofunktionen hat bisher zu Monoamiden (z. B. **1**<sup>3)</sup>), den isomeren 1,2- und 1,3-Diamiden (**2** und **3**<sup>4)</sup>) und schließlich zu den Amid-amidinium-Ionen (z. B. **4**<sup>5a)</sup>) geführt. Der erwünschte Austausch



<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilungen: S. Hünig und H. Pütter, *Angew. Chem.* **84**, 481 (1972); **85**, 143 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 431 (1972); **12**, 149 (1973).

<sup>2)</sup> Aus der Dissertation H. Pütter, Univ. Würzburg 1972.

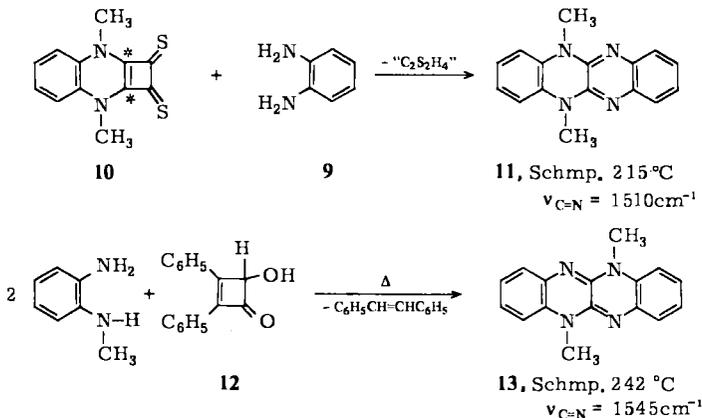
<sup>3)</sup> H. Ehrhardt, S. Hünig und H. Pütter, *Chem. Ber.* **110**, 2506 (1977).

<sup>4)</sup> Vgl. Lit.<sup>3)</sup> und die dort zitierte Literatur.

<sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> G. Seitz und H. Morck, *Chimia* **26**, 368 (1972). — <sup>5b)</sup> Der kürzlich gelungene elegante Austausch zweier Sauerstoffatome in einem Diamid gegen den Tosyliminorest führt nicht zum hier gewünschten ungestörten Bis(amidin)-Typus: G. Seitz, R. Schmiedel und K. Mann, *Chem. Ztg.* **99**, 463 (1975).



Aus **10** ist also das Fragment „C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>“ verlorengegangen. Anstelle des erwarteten Angriffs von **9** an der C=S-Bindung ist die Reaktion offenbar an den mit \* gezeichneten Stellen eingetreten.



Ebenfalls durch eine Vierringfragmentierung, nämlich durch Kondensation von *N*-Methyl-*o*-phenyldiamin mit **12** entsteht das isomere 5,11-Dimethylfluoflavin (**13**), wobei als isoliertes Bruchstück Stilben auftritt<sup>11)</sup>. Die sehr ähnlichen Isomeren **11** und **13** sind nur im IR-Spektrum einwandfrei zu unterscheiden.

Das Scheitern dieser und ähnlicher Versuche<sup>2)</sup> zur Synthese von **5** oder **6** scheint einen tieferen Grund zu haben: das gewünschte Produkt (evtl. auch Zwischenprodukt) bleibt immer dann aus, wenn ihm eine Grenzformel mit Cyclobutadienstruktur zugeordnet werden kann. Offensichtlich macht sich dann der energiereiche Charakter dieses Systems so stark bemerkbar, daß die Reaktion entweder ausweicht oder das Produkt Folgereaktionen eingeht.

So sind bisher alle Versuche gescheitert, die Chinoxalinocyclobutadiene **15a–f**<sup>12–17)</sup> nach dem Schema **14** + **9** zu synthetisieren. Genausowenig ließ sich **7** in die Derivate **15g–i** und in **5** überführen. Dagegen ist die Existenz von **15j**, also des Dianions von **7**, durch *N*-Methylierung<sup>3)</sup> und sein Redox-Verhalten<sup>3)</sup> gesichert. Seine Existenz ist nicht selbstverständlich, da in vielen Fällen die Stabilisierung der Cyclobutadienstruktur durch Ankondensation eines Aromaten und zwei stabilisierenden Substituenten nicht ausreicht<sup>19)</sup>.

<sup>11)</sup> W. Ried und D. P. Schäfer, Chem. Ber. **103**, 2225 (1970).

<sup>12)</sup> R. A. Veiriling, Diss. Abstr. **23**, 79 (1962).

<sup>13)</sup> E. J. Smutny, M. C. Caserio und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1793 (1960).

<sup>14)</sup> A. T. Blomquist und E. A. LaLancette, J. Am. Chem. Soc. **84**, 220 (1962).

<sup>15)</sup> W. Ried und W. Kunstmann, Chem. Ber. **102**, 1422 (1969).

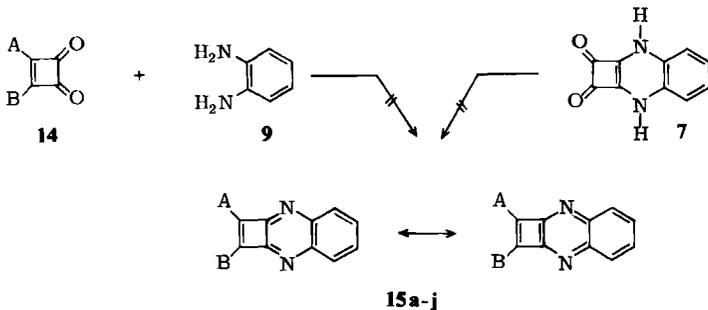
<sup>16)</sup> W. Ried und G. Isenbruck, Chem. Ber. **105**, 337 (1972); Angew. Chem. **82**, 807 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 793 (1970).

<sup>17)</sup> W. Ried und H. Kohl, Synthesis **1971**, 542.

<sup>18)</sup> Hier wird die plausible Annahme gemacht, daß die C=S-Bindung die tautomere Form =C–SH anstrebt. Vgl. R. Mayer, J. Morgenstern und J. Fabian, Angew. Chem. **76**, 157 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 277 (1964).

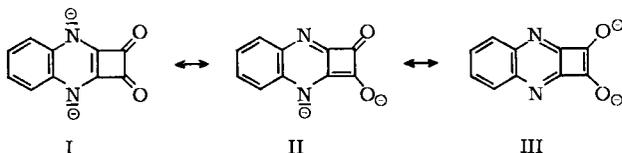
<sup>19)</sup> M. P. Cava und M. J. Mitchell, Cyclobutadiene and Related Compounds, Organic Chemistry, A. Series of Monographs, Vol. 10, Academic Press, New York, London 1967; P. J. Garrat und K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1022 (1972).

Die Tatsache, daß sich **15j** auch durch die zusätzlichen Grenzformeln I und II beschreiben läßt, erklärt seine Stabilität qualitativ. Diese „naive“ Betrachtungsweise hat durchaus ihre Berechtigung<sup>20)</sup>.



<b>14</b> <b>(15)</b>	A	B
<b>a</b> <sup>12)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>b</b> <sup>13)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>c</b> <sup>14)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Br
<b>d</b> <sup>15)</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>e</b> <sup>16)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OH
<b>f</b> <sup>17)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>

<b>(15)<sup>3)</sup></b>	A	B
<b>g</b> <sup>18)</sup>	SH	SH
<b>h</b>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
<b>i</b>	Cl	Cl
<b>j</b>	O <sup>⊖</sup>	O <sup>⊖</sup>



### C. Synthesen über ein Quadratsäure-1,3-diamid

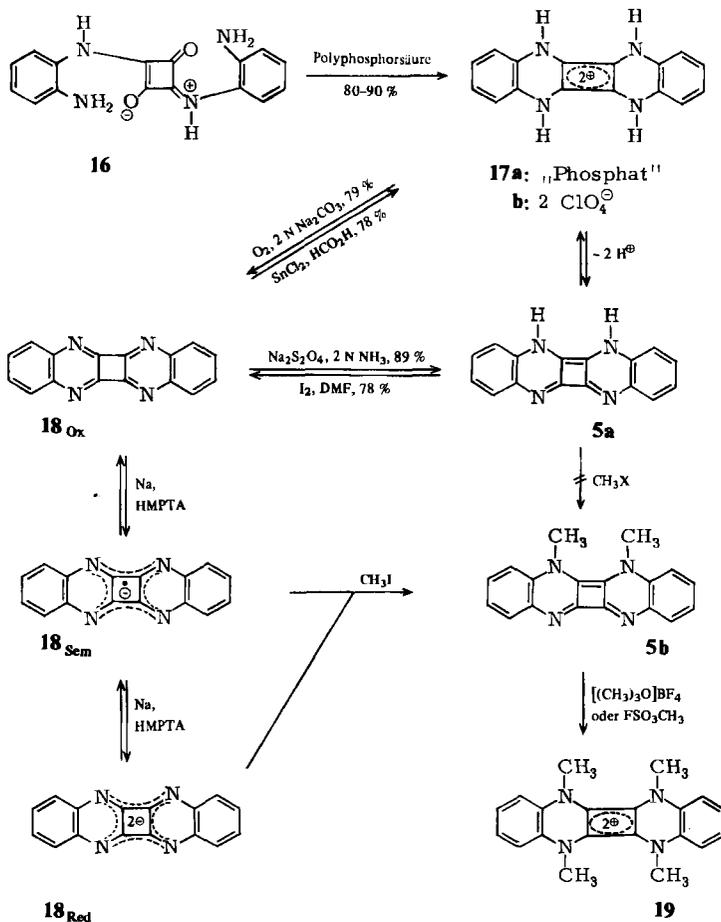
Die soeben besprochenen Schwierigkeiten sollten sich umgehen lassen, wenn der Ringschluß zum Quadratsäure-bis(amidin) von einem geeigneten Quadratsäure-1,3-diamid ausgeht. Dafür kam **16** infrage, das durch Aminaustauschreaktion bequem darstellbar ist<sup>3)</sup>.

Im Gegensatz zum 1,2-Isomeren **7** kondensiert **16** beim Erhitzen in Polyphosphorsäure unter Luftabschluß in hohen Ausbeuten zum gewünschten Produkt, das beim Verdünnen mit Wasser zunächst als das grüne Salz **17a** mit undefiniertem (Poly?)-Phosphatgehalt ausfällt. Perchlorsäure erzeugt daraus das äußerst schwerlösliche grüne Diperchlorat **17b**.

Beim Verrühren einer Suspension dieses Perchlorats in Dimethylformamid/Triethylamin wandelt sich das Salz fast ohne äußerliche Veränderung in das freie Bis(amidin) **5a** um. Dabei muß Luftsauerstoff ausgeschlossen werden, weil sonst Oxidation zum gelben Cyclobuta[1,2-*b*:3,4-*b'*]dichinoxalin („Bichinoxalylen“) **18<sub>ox</sub>** eintritt. Das wesentlich leichter lösliche **18<sub>ox</sub>** kann mit verschiedenen Reduktionsmitteln wieder zu **5a** reduziert werden

<sup>20)</sup> M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher, *Tetrahedron* **21**, 1817 (1965).

(s. u.). Wichtiger ist die in Analogie zu Phenazin<sup>21)</sup> durchgeführte Reduktion mit Natrium in Glycol-dimethylether oder mit Natriumamalgam in Hexamethylphosphorsäure-triamid. Dabei entstehen aus **18<sub>Ox</sub>**, rote Lösungen, die vorwiegend das rote Dianion **18<sub>Red</sub>** enthalten (s. u.). Aus diesen Lösungen erzeugt Methyljodid das gesuchte **5b**, das infolge der fehlenden H-Brücken leichter löslich ist als **5a** und damit besser charakterisiert werden kann.



Da derartige Redoxgleichgewichte sehr mobil sind<sup>22)</sup>, könnte die Methylierung auch über **18<sub>Sem</sub>** laufen. Vielleicht entsteht auch das Isomere **6** ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ), das nach den besprochenen Kriterien instabil sein sollte, so daß sich damit die niedrigen Ausbeuten erklären ließen. Die unmittelbare Alkylierung **5a**  $\rightarrow$  **5b** macht Schwierigkeiten, vor allem wegen der Schwerlöslichkeit von **5a**.

<sup>21)</sup> H. Gilman und J. J. Dietrich, J. Am. Chem. Soc. **79**, 6178 (1957).

<sup>22)</sup> Vgl. z. B. B. H. Diebler, M. Eigen und P. Matthias, Z. Naturforsch. Teil B **16**, 629 (1961).

Die Löslichkeit von **5b** reicht aus, um mit Trimethyloxonium-tetrafluorborat das Tetramethyl-bis(amidinium)-Ion **19** als schwerlösliches grünes Bis(tetrafluorborat) oder mit Fluorsulfonsäure-methylester das Bis(fluorosulfonat), die beide gegen Nucleophile empfindlich sind, zu erzeugen. Neben den Analysendaten steht das NMR-Spektrum mit Struktur **19**, einem stabilisierten Cyclobutadien-Dikation, in vollem Einklang. Außerdem ähneln sich die relativ bandenarmen IR-Spektren von **17b** und **19** stark und die UV/VIS-Spektren sind fast deckungsgleich (Abb. 1).

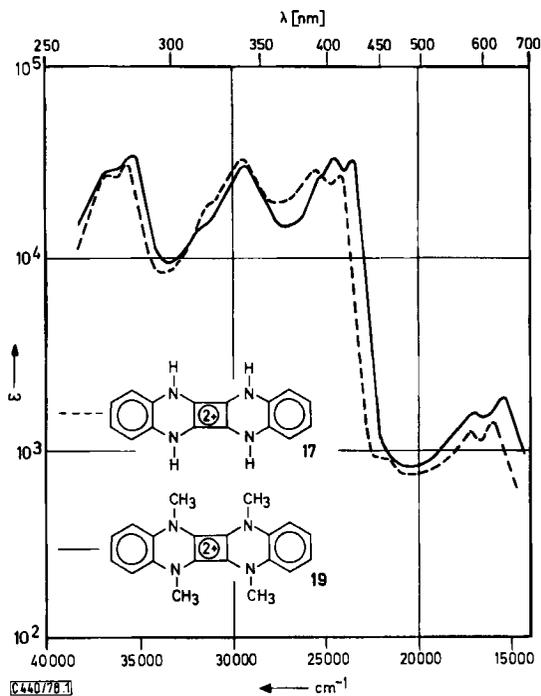
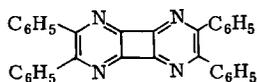


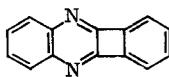
Abb. 1. UV/VIS-Spektren der Dikationen **17b** und **19** in Ameisensäure

#### D. Redoxverhalten der dargestellten Quadratsäure-bis(amidine)

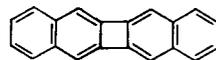
Die glatte Oxidation des Bis(amidins) **5a** zum Cyclobutadichinoxalin **18<sub>ox</sub>** eröffnet einen bequemen Zugang zu einem bisher unbekanntem Typ durch Anellierung mit Heteroaromaten stabilisierter Cyclobutadiene: Alle vier verknüpfenden Atome sind Heteroelemente. Eine Verbindung dieses Typs, **20**, wurde bereits 1893 beschrieben<sup>23)</sup>. Sie besitzt jedoch eine andere Struktur<sup>24)</sup>.



**20**



**21**



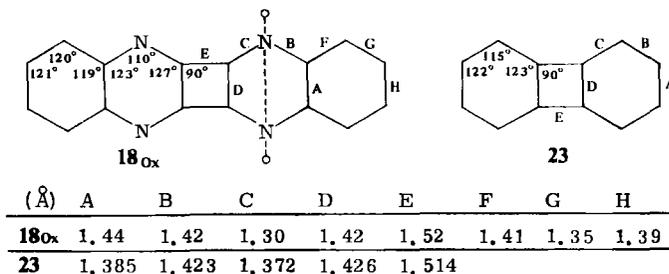
**22**

<sup>23)</sup> A. T. Mason und L. A. Dryfoos, J. Chem. Soc. **63**, 1293 (1893).

<sup>24)</sup> P. England und R. H. McDougall, J. Chem. Soc. C **1971**, 3605.

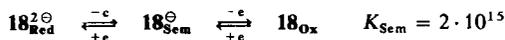
Neue Versuche, **20**, aber auch **18<sub>Ox</sub>** zu synthetisieren, schlugen fehl<sup>24, 25)</sup>. Zum Vergleich mit **18<sub>Ox</sub>** läßt sich in bezug auf die Heteroelemente nur die nicht sehr ausführlich studierte Verbindung **21**<sup>26)</sup> heranziehen. Hinsichtlich des Molekülgerüsts müßte mit Binaphthylen (**22**)<sup>27)</sup>, dem zugrunde liegenden Isocyclus, verglichen werden, von dem jedoch noch keine Kristallstrukturanalyse vorliegt.

Die angegebene Struktur **18<sub>Ox</sub>** wird durch die Elementaranalyse, die Molmasse und das sehr bandenarme IR-Spektrum gestützt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum enthält erwartungsgemäß nur Aromatensignale und ist als AA'BB'-System glatt simulierbar. Den endgültigen Beweis liefert die Kristallstrukturanalyse<sup>28)</sup>, deren Daten den Werten für Biphenylen (**23**)<sup>29)</sup> gegenübergestellt sind. Die Ähnlichkeiten sind sehr groß: Die kritische Bindung E hat weitgehend den Charakter einer Einfachbindung, C eindeutig den einer Doppelbindung, entsprechend der Registrierformel **18<sub>Ox</sub>**. Das Molekül weicht nur durch einen schwachen Knick entlang der N–N-Achsen (1.34°) von der Planarität ab.



Die Reduktion von **18<sub>Ox</sub>** eignet sich nicht nur zur Darstellung von **5b**, sondern auch zur Reinigung von **5a** bzw. **17b**. Außerdem kann das ESR-Spektrum des stabilen Radikalanions **18<sub>Sem</sub>** aufgenommen werden (Abb. 2). Das linienarme Spektrum entspricht der deckungsgleichen Simulation mit äquivalenten N- und H-Atomen. Wie zu erwarten, sitzt die höchste Ladungsdichte auf den N-Atomen.

Bei der Polarographie in DMF<sup>30)</sup> erweist sich **18** als ideal reversibles Redoxsystem:



$$E_1 = -1.47 \text{ V} \quad E_2 = -0.57 \text{ V} \quad (\text{DMF})$$

Dabei ist es gleichgültig, ob man von **18<sub>Ox</sub>** ausgeht oder von **17b** bzw. **5a** und durch Zusatz von Kalium-*tert*-butylat in Dimethylformamid **18<sub>Red</sub>** erzeugt. Allerdings zeigt im letzteren Falle der Nullstrom, daß die Lösung **18<sub>Sem</sub>** enthält. Es wurde nicht geklärt, ob Verunreinigungen im Solvens oder Sauerstoffspuren dafür verantwortlich sind. DC- und AC-Polarographie sowie cyclische Voltammetrie liefern innerhalb  $\pm 10$  mV identische Potentiale ( $6 \cdot 10^{14} < K_{\text{Sem}} < 2 \cdot 10^{15}$ ).

25) 25a) M. P. Cava und L. Bravo, Chem. Commun. 1968, 1538. – 25b) P. England und R. H. McDougall, J. Chem. Soc. C 1971, 2685.

26) M. P. Cava, D. R. Napier und R. J. Pohl, J. Am. Chem. Soc. 85, 2076 (1963).

27) E. R. Ward und B. D. Pearson, J. Chem. Soc. 1961, 515.

28) R. Allmann, Cryst. Struct. Commun. 3, 57 (1974).

29) J. W. Fawcett und J. Trotter, Acta Crystallogr. 20, 87 (1966).

30) Näheres zur Methode: S. Hünig und H. Pütter, Chem. Ber. 110, 2524 (1977), vorstehend.

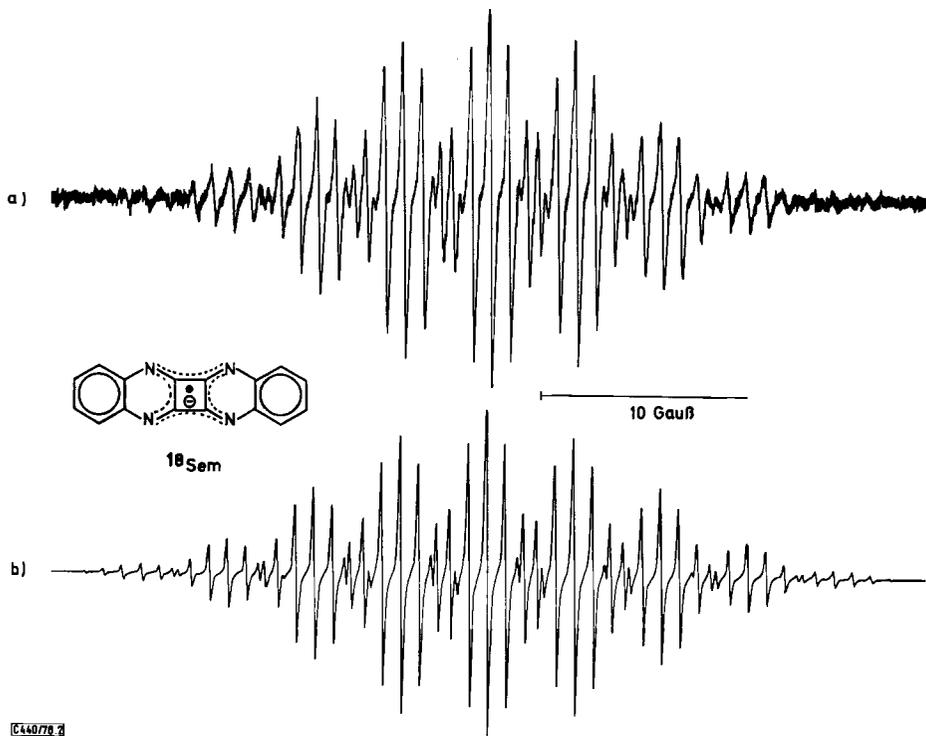


Abb. 2. a) ESR-Spektrum des Radikalanions  $18_{\text{Sem}}$  in DMF  
 b) Simulation mit  $a_{\text{H}} = 0.80$  und  $a_{\text{N}} = 3.75$  Gauß

Die ungewöhnlich große Semichinonbildungskonstante unterstreicht die hohe thermodynamische Stabilität des Radikalanions  $18_{\text{Sem}}$ . Man erzeugt deshalb seine rotbraunen Lösungen am einfachsten aus Mischungen von  $18_{\text{Ox}}$  und  $5a$  in Dimethylformamid durch Zusatz von Kalium-*tert*-butylat. Die Reduktion des Cyclobutadichinoxalins  $18_{\text{Ox}}$  ist nicht überraschend, da Chinoxalin selbst zum Dihydroderivat reduzierbar ist<sup>31)</sup> und im aprotischen Medium reversibel ein Elektron zum Radikalanion aufnimmt<sup>32)</sup>. Außerdem ist  $18_{\text{Ox}}$  als Tetraaza-dibenzanalogue des Biphenylens anzusehen, dessen Reduktion<sup>33)</sup>, auch zum Radikalanion<sup>34)</sup>, ebenfalls bekannt ist. Ob jedoch die besonders glatte Reduktion von  $18_{\text{Ox}}$  zu  $18_{\text{Sem}}$  mit dem Übergang des 20- $\pi$ -Systems zum „aromatischen“ 22- $\pi$ -Elektronensystem zusammenhängt, lassen die vorliegenden Versuche offen, wengleich die

<sup>31)</sup> J. Pinson und J. Armand, Collect. Czech. Chem. Commun. **36**, 585 (1971).

<sup>32)</sup> K. B. Wiberg und T. P. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7154 (1970).

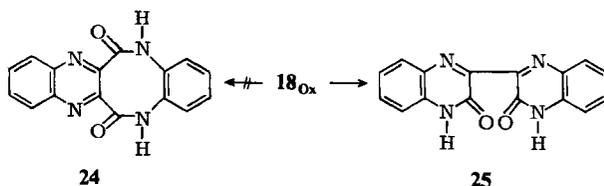
<sup>33)</sup> C. K. Mann und K. Barnes, Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems, M. Dekker Inc., New York 1970; N. L. Bauld und D. Banks, J. Am. Chem. Soc. **87**, 128 (1965); W. Waack, M. A. Doran und P. West, ebenda **87**, 5508 (1965).

<sup>34)</sup> R. Carrington und J. Dos Santos Veiga, Mol. Phys. **5**, 285 (1962); P. R. Hindle, J. Dos Santos Veiga und J. R. Bolton, J. Phys. Chem. **48**, 4703 (1968); I. B. Goldberg und J. R. Bolton, ebenda **74**, 1965 (1970).

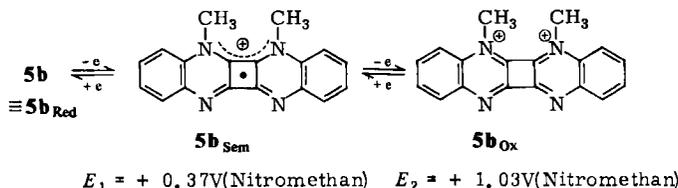
Stabilisierung von  $4n-\pi$ -Systemen durch Aufnahme zweier Elektronen durchaus geläufig ist<sup>35)</sup>.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen erwarten, daß der Reihe der „Oxocarbons“  $C_nO_n^{2-}$ <sup>6)</sup> eine solche der „Iminocarbons“  $C_n(NR)_n^{2-}$  entspricht. Während bei der Oxidation von  $C_4O_4^{2-}$  das Radikalion  $C_4O_4^{\cdot-}$  lediglich bei tiefer Temperatur nachgewiesen werden kann<sup>36)</sup> und das Oxidationsprodukt  $C_4O_4$  nur als Tetrahydrat zu fassen ist, sind von **18** alle drei Oxidationsstufen bei Raumtemperatur existenzfähig.

**18<sub>ox</sub>** ist mit Kaliumdichromat in Eisessig oxidativ spaltbar. Da das Oxidationsprodukt  $C_{16}H_{10}N_4O_2$  nicht mit **24**<sup>37)</sup> identisch ist, muß die Vierringbindung zwischen den beiden Heterocyclen zu **25** gesprengt worden sein. **25** zeigt die Eigenschaften von Chinoxalinon<sup>38)</sup>.



Die leichte Oxidierbarkeit des Dianions **18<sub>red</sub>** findet sich bei dem Dimethylderivat **5b** in abgeschwächtem Maße wieder. **5b** wird polarographisch<sup>30)</sup> reversibel zum Radikalkation oxidiert, das sich durch Formel **5b<sub>sem</sub>** symbolisieren läßt.



Die weitere Oxidation zu **5b<sub>ox</sub>** war in Acetonitril nicht reversibel zu erzielen, wahrscheinlich wegen geringer Verunreinigungen, die mit dem zweifellos stark elektrophilen **5b<sub>ox</sub>** rasch reagieren. In Nitromethan hingegen sind beide Oxidationsschritte bei DC- und AC-Polarographie sowie bei cyclischer Voltammetrie voll reversibel, wobei je 1.0 Elektronen (CV) übertragen werden. Dabei weist die große Semichinonbildungs-konstante,  $K_{sem} = 1.6 \cdot 10^{11}$ , dem Radikalkation **5b<sub>sem</sub>** eine hohe thermodynamische Stabilität zu.

Die Reduktion von Quadratsäurederivaten ist von besonderem Interesse, weil sie schließlich zu substituierten Cyclobutadienen führen muß. Im Bis(amidinium)-Ion **19** sollten die beiden positiven Ladungen die Elektronenaffinität so stark erhöhen, daß die Redox-Prozesse gut beobachtbar werden sollten.

Wegen der geringen Löslichkeit von  $19 \cdot 2BF_4^-$  und seiner Empfindlichkeit gegen Nucleophile (z. B. auch DMF) mußten die polarographischen Messungen in Benzonnitril bei sehr

<sup>35)</sup> J. F. M. Oth und G. Schröder, J. Chem. Soc. B 1971, 904; L. B. Anderson, J. F. Hansen, T. Kaki-hana und L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 93, 161 (1971).

<sup>36)</sup> E. V. Patterson und R. West, J. Phys. Chem. 77, 2652 (1973).

<sup>37)</sup> F. D. Chattaway und W. G. Humphrey, J. Chem. Soc. 1929, 645; G. B. Crippa und A. Aguzzi, Gazz. Chim. Ital. 67, 352 (1937).

<sup>38)</sup> J. C. E. Simpson, Condensed Pyridazine and Pyrazine Rings in A. Weißberger, The Heterocyclic Compounds, Interscience Publ., New York 1953.

geringen Konzentrationen durchgeführt werden. Das bei  $-0.67$  V gefundene Potential im gepulsten Gleichstrompolarogramm wurde als Einelektronenübertragung zum entsprechenden Radikalkation interpretiert<sup>1, 2)</sup>.

Das weit besser lösliche **19** ·  $2\text{FSO}_3^-$  zeigt nunmehr bei der polarographischen Reduktion in Nitromethan ein ausgeprägtes Potential bei  $-0.26$  V (DC, AC und CV), gefolgt von einer schwächeren Stufe bei  $-0.66$  V.

Da dem Potential bei  $-0.26$  V bei Spannungsvorschüben von  $20$  mV/s bis  $20$  V/s (CV) kein Oxidationspotential entspricht, liegt ein irreversibler Elektronenübergang vor, der auch von den frequenzabhängigen Wechselstrompolarogrammen angezeigt wird.

Dieses Verhalten kann mit dem „antiaromatischen“ Zustand des Reduktionsprodukts von **19** zusammenhängen. Leider sind keine definierten Aussagen möglich, da irreversible Elektrodenvorgänge sehr verschiedene Ursachen haben können.

Wir danken der *BASF Aktiengesellschaft*, der *Dechema* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige Förderung, den *Chemischen Werken Hüls* für die Überlassung von Quadratsäure. Herrn Dipl.-Chem. *M. Horner* danken wir für einige polarographische Messungen, Herrn Dr. *H. Ehrhardt* für die Ergänzung einiger Versuche.

## Experimenteller Teil

Geräte, Solventien usw. vgl. Lit.<sup>3)</sup>. Gleichstrom(DC)- und Wechselstrompolarographie (AC) sowie cyclische Voltammetrie (CV) vgl. Lit.<sup>30)</sup>.

*Reaktion von 3,8-Dihydro-3,8-dimethylcyclobuta[b]chinoxalin-1,2-dithion (10) mit o-Phenylendiamin (9):*  $246$  mg ( $1.00$  mmol) **10**<sup>3)</sup> werden mit  $110$  mg ( $1.00$  mmol) *o*-Phenylendiamin in  $25$  ml trockenem Pyridin bei  $80^\circ\text{C}$  gerührt. Zwischendurch – nach je zwanzig min – wird während der ersten  $2$  h eine Probe auf einer Dünnschicht- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platte mit Petrolether chromatographiert. Nach  $40$  min ist in dem Substanzgemisch eine gelbliche Zone zu erkennen, die dann immer deutlicher wird.  $4$  h nach Reaktionsbeginn und nach  $9$  h werden zwei weitere Proben entnommen, sie unterscheiden sich nicht mehr voneinander. Es wird abgebrochen. Die Lösung wird im Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand in wenigen ml Methylenchlorid aufgenommen und über  $50$  g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt.-Stufe I) mit Petrolether chromatographiert. Die erste Fraktion enthält  $54$  mg ( $21\%$ ) *5,12*-Dimethylfluoflavin (**11**), aus Essigester Schmp.  $215^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>10)</sup>  $215^\circ\text{C}$ , Misch-Schmp.  $214^\circ\text{C}$ ). Die Vielzahl weiterer Fraktionen wurde nicht untersucht. – Molmasse  $262$  (kryoskop. in Benzol). – MS:  $m/e = 262$  ( $\text{M}^+$ ), Äquiv.-Gew.  $264$  ( $\text{HClO}_4$  in Eisessig). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ , TMS int.):  $\delta = 3.27$  (s,  $6$  H,  $\text{CH}_3$ ),  $6.65$ – $7.20$  ppm (m,  $8$  H, arom.).

*5,6,11,12-Tetrahydrocyclobuta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalindium-diperchlorat (17b):*  $5.00$  g ( $17$  mmol) **16**<sup>3)</sup> werden fein verrieben und mit  $200$  g Polyphosphorsäure angeteigt. Das ockerfarbene zähflüssige Gemisch wird bei  $140$ – $160^\circ\text{C}$   $1$  h im Trockenschrank stehengelassen; dabei bildet sich eine tiefgrüne Lösung. Nach Abkühlen auf  $0^\circ\text{C}$  wird die zähe Masse bei  $25^\circ\text{C}$  mit ca.  $150$  g Eis vorsichtig hydrolysiert. Es bildet sich eine braune, trübe Mischung. Sie wird abgesaugt, der grüne Niederschlag mit Wasser gewaschen und getrocknet,  $8.13$  g **17a**. Ausb. und Qualität des Produktes unterliegen leichten Schwankungen, die von der Hydrolyse mit Eis abhängen.

$3.82$  g **17a** werden unter Stickstoff in  $100$  ml entgaster  $2$  N NaOH  $1$  h gerührt. Unter Kühlung tropft man  $50$  ml  $70\%$  Perchlorsäure zu, rührt  $15$  min, filtriert und wäscht mit Wasser. Der Niederschlag wird mit  $25$  ml Acetonitril  $1$  h verrührt, filtriert, mit Acetonitril gewaschen und getrocknet.  $2.23$  g ( $27\%$ , bezogen auf **16**) **17b** als grüne Kristalle, Zers.-P.  $295^\circ\text{C}$ , unlöslich in zahlreichen Lösungsmitteln. – IR (Nujol):  $3150$  m,  $1610$  s,  $1550$  s,  $1460$  s,  $1100$  ss,  $1040$ ,  $780$   $\text{cm}^{-1}$ .

– UV (Ameisensäure):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 629 (3.11), 580 (3.06), 412 (4.39), 392 (4.46), 342 (4.52), 282 (4.47), 273 nm (4.42).

[C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (459.2) Ber. C 41.85 H 2.63 N 12.20 Cl 15.44  
Gef. C 41.57 H 2.66 N 12.23 Cl 15.55

5,6-Dihydrocyclobuta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalin (**5a**): 300 mg (0.65 mmol) **17b** werden fein gepulvert, in 10 ml entgastem DMF unter Stickstoff mit 0.5 ml Triethylamin versetzt und 1 h gerührt. Die Lösung wird über eine Umkehrfritte abgedrückt, der Niederschlag erneut mit 10 ml entgastem DMF gerührt, filtriert und bei 90°C 3 h i. Vak. getrocknet. 120 mg (71%) **5a**, grünes Pulver; Zers.-P. 180°C. Das entstandene Produkt ist frei von Chlor (Beilsteinprobe) und frei von **18<sub>ox</sub>** (keine Bande bei 1050 cm<sup>-1</sup> im IR), es ist in trockenem Zustand einige Tage an der Luft stabil. Auf diesem Wege wird laut Analyse kein völlig reines Produkt erhalten. – IR (Nujol): 3200–3000, 1600 s, 1580 s, 1550 s, 1410 ss, 1280, 1230 s, 1200, 1150, 750 s, 730 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub> (258.3) Ber. C 74.41 H 3.90 N 21.69 Gef. C 71.96 H 3.80 N 21.51

Cyclobuta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalin (**18<sub>ox</sub>**): Das aus 5.00 g (17 mmol) **16** gewonnene **17a** (8.13 g) wird in 500 ml 2 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> suspendiert und Sauerstoff eingeleitet. Um starkes Schäumen zu verhindern, wird 1 Tropfen Decylalkohol zugesetzt. Nach einigen h ist eine feinkörnige zitronengelbe Suspension entstanden. Der abgesaugte, neutralgewaschene Niederschlag liefert beim Trocknen 3.50 g (79%) **18<sub>ox</sub>**. Das Rohprodukt wird unter leichtem Erwärmen in 70 ml Ethylenchlorid gelöst. Von Unlöslichem wird abfiltriert und die braungelbe Lösung über eine Säule (3 cm Ø, 15 cm) mit neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (V) chromatographiert. **18<sub>ox</sub>** erscheint als erste Fraktion gelb, zuletzt etwas orange. Aus Ethylenchlorid (ca. 150 ml, heiß filtrieren!) 2.54 g (57%) gelbe Nadeln vom Schmp. 318–323°C. – MS:  $m/e$  = 256 (M<sup>+</sup>). – IR (Nujol): 1505 m, 1360 m, 1055 s, 760 s cm<sup>-1</sup>. – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 443 (4.79), 413 (4.38), 390 (sh), 280 nm (4.70). – <sup>1</sup>H-NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, TMS ext.):  $\delta$  = 7.4–8.1 ppm (m); ([D<sub>6</sub>]DMSO, TMS int.):  $\delta_A$  = 7.86,  $\delta_B$  = 8.06 ppm ( $J_{AB}$  = 8.5,  $J_{AB'}$  = 1.5,  $J_{BB'}$  = 6.0 Hz).

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub> (256.3) Ber. C 74.99 H 3.15 N 21.86 Gef. C 74.76 H 3.15 N 22.12

#### Reduktion von **18<sub>ox</sub>** zu **17b** oder **5a**

A. 126 mg (0.5 mmol) **18<sub>ox</sub>** werden mit 90 mg (0.5 mmol) SnCl<sub>2</sub> in 3 ml Ameisensäure gerührt. Schon nach 2 min beobachtet man eine Grünfärbung der Mischung, nach 25 min wird auf 30 ml HClO<sub>4</sub> (25proz.) gegossen, 1½ h gerührt, filtriert, neutral gewaschen und getrocknet. 176 mg **17b** (78%), grüne Kristalle (IR-Spektrenvergleich), Schmp. 296°C (Zers.).

B. Zusammen mit einer filtrierten Lösung von 4.00 g Natriumdithionit in 100 ml 2 N NH<sub>3</sub> werden 25 ml Ethylenchlorid und 256 mg (1 mmol) **18<sub>ox</sub>** 2 h gerührt. Das gelbe Gemisch färbt sich innerhalb von wenigen min grün. Aufarbeitung:

a) Es wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Alle Operationen werden unter Stickstoff durchgeführt. 230 mg (89%) **5a** (IR-Spektrenvergleich), Zers.-P. 210°C (Bildung von **18<sub>ox</sub>**).

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub> (258.3) Ber. C 74.41 H 3.90 N 21.69  
Gef. C 72.85 H 3.68 N 21.18 O 1.44  
Korr. C 74.1 H 3.7 N 21.4

Korr.: Die Analyse macht wegen der Sauerstoffempfindlichkeit Schwierigkeiten. Daher wurden noch 1.44% Sauerstoff ermittelt. Betrachtet man die Sauerstoffaufnahme der Probe als alleinige Ursache für das Abweichen der Analysenwerte, so erhält man die umgerechneten Werte „Korr.“.

b) Mit 100 ml 30proz. Perchlorsäure wird unter Eiskühlung angesäuert, weitere 2 h gerührt, filtriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Der Niederschlag wird in 30 ml Ameisensäure und

40 ml 30proz. Perchlorsäure 1 h gerührt, das Produkt abzentrifugiert und 4 h i. Vak. bei 70°C getrocknet. 266 mg (57%) **17b**, Zers. ab 295°C (IR-Vergleich).

*Oxidation von 17b mit Iod zu 18<sub>ox</sub>*: 115 mg (0.25 mmol) **17b** und 65 mg (0.25 mmol) Iod werden in 3 ml DMF unter Zusatz von einem Tropfen Triethylamin 1 h gerührt. Es wird filtriert, mit 1 ml Methylenchlorid gewaschen und getrocknet. 46 mg (72%) **18<sub>ox</sub>** als hellgelbe Kristalle (IR-Vergleich), Schmp. 324°C.

*Reduktive Methylierung von 18<sub>ox</sub> zu 5,6-Dihydro-5,6-dimethylcyclobuta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalin (5b)*

a) Zu 504 mg (2.00 mmol) **18<sub>ox</sub>** in 15 ml trockenem, entgastem Hexamethylphosphorsäure-triamid (HMPT) wird unter Stickstoff Na/Hg im Überschuß gegeben und 30 min gerührt. In die tiefrote Lösung werden 0.50 ml (7.8 mmol) Methyljodid getropft. In der sich braun färbenden Lösung ist nach 30 min Rühren ein Niederschlag ausgefallen. Nach Dekantieren vom Amalgam wird mit insgesamt 10 ml HMPT, dann mit Ether nachgewaschen und abgesaugt. 110 mg (24%) braunes Produkt, Schmp. ab 230°C; aus Pyridin 51 mg **5b** (12%), blauschwarze, glänzende, würfelförmige Kristalle, Schmp. 250°C. — MS:  $m/e = 286 (M^+)$ . — IR (Nujol): 1620 ss, 1520 s, 1450, 1430 ss, 1380 s, 1270, 1180, 1160, 1040, 740  $\text{cm}^{-1}$ . — UV (DMF):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 720 (2.91)$ , 644 (3.44), 591 (3.57), 550 (3.51), 508 (3.35), 397 (4.29), 381 (4.26), 289 nm (4.42). — <sup>1</sup>H-NMR (Trifluoressigsäure, TMS ext.):  $\delta = 3.15$  (s, 6 H), 6.4–7.0 ppm (m, 8 H).

$C_{18}H_{14}N_4$  (286.3) Ber. C 75.50 H 4.93 N 19.57 Gef. C 75.48 H 5.10 N 19.62

b) 504 mg (2.00 mmol) **18<sub>ox</sub>** werden in 30 ml trockenem Glycol-dimethylether unter Stickstoff mit 370 mg (7.8 mmol Na) Natrium/Paraffin (1:1) versetzt. Die heftig gerührte Lösung färbt sich nach einigen min rot; nach 1 h ist ein rotbrauner Niederschlag ausgefallen. Es wird mit 0.50 ml (7.8 mmol)  $\text{CH}_3\text{I}$  versetzt, 45 min gerührt und abgesaugt. Das Rohprodukt (0.51 g) ist sehr unrein, es wird mit Cyclohexan zur Entfernung von Paraffinresten ausgekocht und zweimal aus DMF umkristallisiert. 180 mg (22%) **5b**, Schmp. 250°C.

*5,6,11,12-Tetrahydro-5,6,11,12-tetramethylcyclobuta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalindium-bis(tetrafluoroborat) (19 · 2BF<sub>4</sub><sup>⊖</sup>)*: 285 mg (1.00 mmol) trockenes, fein gepulvertes **5b** werden mit 2.70 g (18.5 mmol) Trimethylxonium-tetrafluoroborat (8facher Überschuß) in 25 ml absol. Ethylenchlorid und 0.20 ml Ethyldiisopropylamin unter Stickstoff 4 h gekocht. Über eine Umkehrfritte wird vom Gelösten abgedrückt, der Niederschlag wird mit 2.25 ml trockenem Acetonitril verrührt, die Lösung abgedrückt und 1 h evakuiert. Nach 1 h Trocknen i. Vak. bei 100°C 456 mg (79%), grüne Kristalle vom Schmp. 262°C (Zers.). — IR (Nujol): 1300, 1210, 1170, 1105, 1050ss, 775, 760  $\text{cm}^{-1}$ ; in Fluorolube bei 2900  $\text{cm}^{-1}$  sehr schwache Bande (C–H-Valenzschwingung). — UV (Ameisensäure):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 644 (3.29)$ , 596 (3.21), 425 (4.48), 407 (4.52), 343 (4.46), 283 (4.51), 274 nm (4.42). — <sup>1</sup>H-NMR (Trifluoressigsäure, TMS ext.):  $\delta = 3.2$  (s, 12 H), 6.5–7.1 ppm (m, 8 H).

$[C_{20}H_{20}N_4](BF_4)_2$  (490.0) Ber. C 49.02 H 4.11 N 11.43 Gef. C 48.75 H 3.85 N 11.30

*5,6,11,12-Tetrahydro-5,6,11,12-tetramethylcyclobuta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalindium-bis(fluorsulfonat) (19 · 2FSO<sub>3</sub><sup>⊖</sup>)*: 80.0 mg (0.36 mmol) trockenes **5b** werden mit 1 ml Fluorsulfonsäuremethylester 4 h gerührt. Man filtriert ab, wäscht den Niederschlag mit 2 mal 10 ml absol. Ether und trocknet 1 h i. Vak.: 143 mg (78%), grüne Kristalle vom Schmp. 303–305°C. — IR (KBr): 1610, 1550, 1520, 1465, 1390, 1300, 1270, 1070, 760, 735  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR (Trifluoressigsäure, TMS ext.):  $\delta = 3.15$  (s, 12 H), 6.40–6.90 ppm (m, 8 H).

$[C_{20}H_{20}N_4](FSO_3)_2$  (514.5) Ber. C 46.69 H 3.92 N 10.89 Gef. C 46.25 H 3.92 N 10.58

*Herstellung der Lösungen für die ESR-Spektren*

a) **18<sub>sem</sub>**: Im ESR-Röhrchen wird DMF 10 min entgast, eine Spatelspitze Kalium-*tert*-butylat wird zugesetzt, 5 min entgast, eine Spatelspitze von **18<sub>ox</sub>** zugegeben und weitere 15 min entgast.

b) **19<sub>sem</sub>**: In Ameisensäure werden **19** und Zink einige min gerührt, bis die grüne Farbe der Lösung einer braunen gewichen ist. Vom Zink wird abfiltriert und im ESR-Röhrchen entgast. Die Lösungen sind nur einige h haltbar. Es müssen relativ hohe Konzentrationen eingesetzt werden. **19** löst sich in DMF unter Zersetzung, die Lösungen zeigen ein ESR-Signal.

[2,2'-Bichinoxalin]-3,3'(4H,4'H)-dion (**25**): 256 mg (1.0 mmol) **18<sub>ox</sub>** in 30 ml Eisessig und 1.00 g Kaliumdichromat in 20 ml Wasser werden 30 min unter Rückfluß gekocht. Aus dem abgekühlten Gemisch lassen sich 225 mg, aus der Mutterlauge weitere 30 mg gelbliche Kristalle isolieren. Zur Reinigung wird in wenig 2 N NaOH gelöst, mit Aktivkohle aufgekocht, filtriert, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet: 195 mg (67%) farblose Kristalle mit Zers.-P. 280°C. — IR (Nujol): 3150 m, 3050 m, 1660 ss, 1580, 1500 m, 1460 s, 1420 s, 1370 m, 1340 m, 1200 s, 1130, 1120 m, 1060, 950, 880, 820 m, 790 m, 760, 730, 630 s cm<sup>-1</sup>.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (290.3) Ber. C 66.20 H 3.47 N 19.30 Gef. C 65.80 H 3.36 N 19.48  
Molmasse 290 (MS), Äquiv.-Masse 290  
(Tetrabutylammoniumhydroxid/Pyridin)

[440/76]