

Synthese und Eigenschaften der Semiquadratsäure und ihrer Alkalisalze (Moniliformin)

Hans-Dieter Scharf*, Herbert Frauenrath und Wolfgang Pinske

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 4. März 1977

Die Darstellung der Semiquadratsäure (**2**) gelingt durch photochemische [2 + 2]-Cyclodimerisierung von Chlorvinylencarbonat (**18**) mit nachfolgender Hydrolyse der stereoisomeren Cycloaddukte **7a** und **7b**. **2** ist eine starke Säure mit einem $pK_a = 0.88$. Mit Aminen erhält man die entsprechenden Amide (**24**, **26**), mit Diazomethan den Methylester (**25**). Die K- bzw. Na-Semiquadratrate **1** werden hergestellt. Sie finden sich als Mycotoxine in Mikroorganismen und werden mit dem Namen „Moniliformin“ bezeichnet. – Die Hydrolyse der [2 + 2]-Cycloaddukte **5a** und **5b** bzw. **6a** und **6b** aus Dichlorvinylencarbonat (**10**) und 1,3-Dioxol (**8**) bzw. 2,2-Dimethyl-1,3-dioxol (**9**) führt unter Ringkontraktion zu den Derivaten **13** bzw. **14** der 1,2,3-Trihydroxy-1-cyclopropan-carbonsäure, so daß **2** auf diesem Wege nicht erhalten werden kann.

Synthesis and Properties of Semisquaric Acid and its Alkaline Salts (Moniliformin)

The preparation of semisquaric acid (**2**) via a photochemical [2 + 2]-cycloaddition of chlorovinylene carbonate (**18**) and subsequent hydrolysis of the stereoisomeric cycloadducts **7a** and **7b** is successful. **2** is a very strong acid of $pK_a = 0.88$. Reaction with amines gives the amides (**24**, **26**), with diazomethane the methyl ester (**25**). The K and Na semisquarates are prepared. They have been detected as mycotoxins in microorganisms and are designated as "moniliformin". – The hydrolysis of the [2 + 2]-cycloadducts **5a** and **5b** or **6a** and **6b**, formed from dichlorovinylene carbonate (**10**) and 1,3-dioxole (**8**) or 2,2-dimethyl-1,3-dioxole (**9**), yields the derivatives **13** or **14** of 1,2,3-trihydroxy-1-cyclopropanecarboxylic acid by ring contraction. Thus, **2** cannot be obtained by this route.

Mit dem Auffinden der Kalium- bzw. Natrium-semiquadratrate **1** als Mycotoxine (Moniliformin) in der Natur^{1, 2, 3}) ist das Interesse an der Semiquadratsäure (**2**) gewachsen, die unabhängig voneinander und aus anderen Beweggründen von Hoffmann et al.⁴), von uns^{5, 6}) und später von Clardy et al.²) beschrieben wurde. Die bisherigen Methoden zur Darstellung von **2** sind wenig befriedigend und lassen sich z. T. nur näherungsweise reproduzieren⁷).

¹) R. J. Cole, J. W. Kirksey, H. G. Cutler, B. L. Douplik und J. C. Peckham, *Science* **179**, 1324 (1973).

²) J. P. Springer, J. Clardy, R. J. Cole, J. W. Kirksey, R. K. Hill, R. M. Carlson und J. I. Isidor, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2267 (1974).

³) J. A. Lansden, R. J. Clarkson, W. G. Neely, R. J. Cole und J. W. Kirksey, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **57**, 1392 (1974).

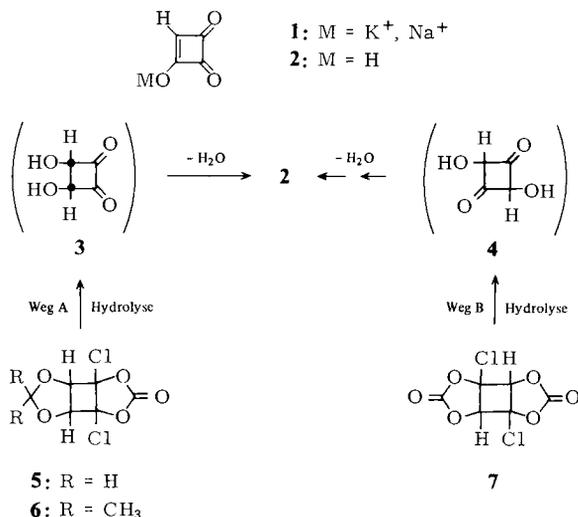
⁴) R. W. Hoffmann, U. Bressel, J. Gehlhaus und H. Häuser, *Chem. Ber.* **104**, 873 (1971).

⁵) W. Pinske, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1972.

⁶) H.-D. Scharf, *Angew. Chem.* **86**, 567 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 520 (1974).

⁷) H.-D. Scharf und E. Sporrer, unveröffentlicht.

Um über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von **2** fundiertere Kenntnisse zu erlangen, berichten wir in der vorliegenden Arbeit über eine Studie zur Darstellung von **2** auf den potentiellen Synthesewegen A und B.



Schlüsselsubstanzen für die Synthesen sind das 3,4-Dihydroxy-1,2-cyclobutandion (**3**)⁸⁾ und das bisher unbekannte 2,4-Dihydroxy-1,3-cyclobutandion (**4**) in Form ihrer maskierten Derivate **5** und **6** bzw. **7**, die ihrerseits aus 1,3-Dioxol (**8**) oder 2,2-Dimethyl-1,3-dioxol (**9**)^{9, 10)} und Dichlorvinylencarbonat (**10**)¹¹⁾ bzw. aus Chlorvinylencarbonat (**18**)⁵⁾ auf dem Wege einer photosensibilisierten [2 + 2]-Cycloaddition hergestellt werden. **3** bzw. **4** sollten dann durch Hydrolyse von **5** und **6** bzw. **7** intermediär entstehen und sich durch Wasserabspaltung zu **2** stabilisieren können.

Weg A

Die durch Acetophenon sensibilisierte [2+2]-Cycloaddition von Dichlorvinylencarbonat (**10**) an die 1,3-Dioxole **8** bzw. **9** führt zu jeweils zwei stereoisomeren Cycloaddukten **5a** und **5b** bzw. **6a** und **6b**.

Die *anti-syn*-isomeren Cyclobutanaddukte **5a** und **5b** bzw. **6a** und **6b** treten jeweils näherungsweise im Verhältnis 1:1 auf und lassen sich durch fraktionierte Kristallisation voneinander trennen.

Die Untersuchung des Mechanismus der Photocycloaddition¹²⁾, in dem der Triplettzustand von **8** bzw. **9** die reagierende Spezies darstellt, ergab die in Tab. 1 für die einzelnen Reaktionspartner angegebenen Werte für die Reaktionsquantenausbeute bei $\lambda = 312$ nm.

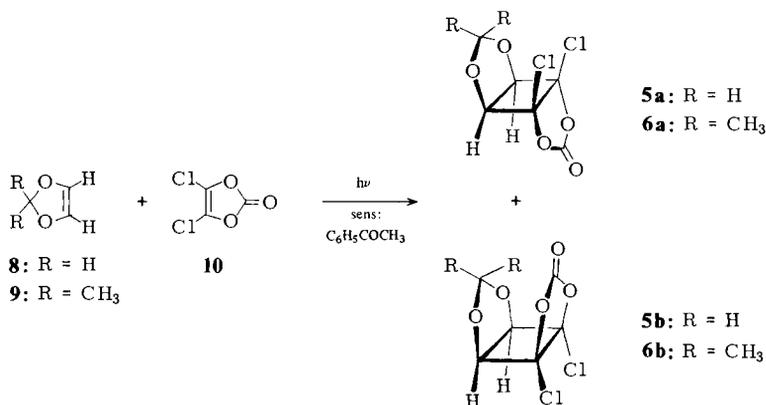
⁸⁾ D. J. Beavers, Chem. Abstr. **71**, P 118349q (1969). Das Chem. Abstr.-Zitat beschreibt **3** als Bestandteil einer nicht zugänglichen US-Offenlegungsschrift 822017, 30. Sept. 1969, ohne Daten der Verbindung oder seinen Herstellungsweg zu erwähnen.

⁹⁾ N. D. Field, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3504 (1961).

¹⁰⁾ Monsanto Chemical Co. (Erf. T.L. Patton), US-Pat. 2857434 (21. Okt. 1958) [Chem. Abstr. **53**, 7127h (1959)].

¹¹⁾ H.-D. Scharf, W. Pinske, M.-H. Feilen und W. Droste, Chem. Ber. **105**, 554 (1972).

¹²⁾ H. Leismann, H. W. Gaidetzka, J. Berix, J. Mattay und H.-D. Scharf, Tetrahedron Lett. **1976**, 3927.



Tab. 1. Produktquantenausbeute Φ_{312} ^{a)} der Reaktion mit **10** sowie Schmelzpunkte und Ausbeuten^{b)} der Addukte **5a** und **5b** bzw. **6a** und **6b**

1,3-Dioxol	<i>anti</i> -Addukte			<i>syn</i> -Addukte			
	Schmp. (°C)	Φ_{312} ^{a)}	Ausb. ^{b)}	Schmp. (°C)	Φ_{312} ^{a)}	Ausb. ^{b)}	
8 5a	114	0.01 ± 7%	30%	5b	62.5	0.008 ± 7%	30%
9 6a	126	0.007 ± 7%	40%	6b	82	0.005 ± 7%	32%

^{a)} Gemessen mit einem Fe-Oxalat-Aktinometer bei $\lambda = 312$ nm (Absorption durch Acetophenon als Sensibilisator). Es handelt sich um die Quantenausbeute der Produktbildung beider Isomeren (gemessen in 1,4-Dioxan: $8 \cdot 10^{-2}$ M Acetophenon, 0,5 M **8** bzw. **9**, 10^{-2} M **10**). Die maximal erreichbare Quantenausbeute für die Reaktion mit **9** ist 0,6 mit einer Konzentration von **10** von 1,6 mol/l¹³⁾.

^{b)} Isolierbare Ausbeuten unter präparativen Reaktionsbedingungen, bezogen auf umgesetztes **10** (siehe präparativer Teil).

Die Strukturzuordnung der Isomeren **5a** und **5b** bzw. **6a** und **6b** zur *anti*- bzw. *syn*-Reihe basiert auf einem Vergleich der ¹H-NMR-Spektren und der ¹³C-NMR-Spektren mit den [2+2]-Cycloaddukten von Furan mit Dichlorvinylencarbonat (**10**)¹⁴⁾, deren Zuordnung durch Röntgenstrukturanalyse gesichert ist^{15, 16)}. Der bereits an anderen Systemen untersuchte Einfluß der Carbonatgruppe einerseits und von *vic-cis*-ständigen Chloratomen andererseits auf die chemische Verschiebung von gegenüberliegenden Wasserstoffatomen an Cyclobutanringen im ¹H-NMR-Spektrum¹⁷⁾ wurde auch bei den Verbindungen **5a** und **5b** bzw. **6a** und **6b** gefunden, obwohl Ausnahmen bekannt sind¹⁴⁾. Demnach sollten die Vierringprotonen des *anti*-Isomeren in DMSO als Lösungsmittel geringfügig zu höherem Feld verschoben werden. Außerdem sollte die vicinale Kopplungskonstante der Vierringprotonen bei gegenüberliegendem Carbonatring – d. h. also bei dem *anti*-Isomeren – um 1–1,5 Hz kleiner sein als bei dem entsprechenden *syn*-Isomeren. Die ¹H-chemischen Verschiebungen der Isomeren **5a** und **5b** sowie **6a** und **6b** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel sowie die aus den ¹³C-Satellitenspektren ermittelten

¹³⁾ H. Leismann und J. Berix, unveröffentlicht.

¹⁴⁾ H.-W. Borsdorff, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1977.

¹⁵⁾ D. Schmitz, Techn. Hochschule Aachen, Institut für Anorganische Chemie, unveröffentlicht.

¹⁶⁾ L. Born, Bayer AG, Leverkusen, unveröffentlicht.

¹⁷⁾ H.-D. Scharf, W. Erb, H.-W. Borsdorff und D. Wendisch, Chem. Ber. **106**, 1695 (1973).

vicinalen Kopplungskonstanten der tertiären Vierringprotonen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. ^1H -Chemische Verschiebungen (ppm) der Vierringprotonen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (Meßfrequenz 60 MHz, TMS als interner Standard) sowie vicinale Kopplungskonstanten (Hz)

Verb.	CDCl_3	$[\text{D}_6]\text{Benzol}$	$[\text{D}_6]\text{DMSO}$	$ ^3J_{\text{HH}} $
<i>anti</i> 5a	4.89	3.893	5.327	4.63
<i>syn</i> 5b	4.91	3.895	5.330	5.74
<i>anti</i> 6a	4.88	–	–	4.94
<i>syn</i> 6b	4.95	–	–	5.70

Auch die ^{13}C -chemischen Verschiebungen (vgl. Tab. 3) erweisen sich als Zuordnungshilfe¹⁴⁾. Sie sollten bei den durch Chlor substituierten Vierringkohlenstoffatomen im *anti*-Isomeren zu tieferem Feld, bei den durch Wasserstoff substituierten Vierringkohlenstoffatomen zu höherem Feld (bezogen auf das *syn*-Isomere) hin erfolgen.

Tab. 3. ^{13}C -Chemische Verschiebungen der Isomeren **5a** und **5b** sowie **6a** und **6b** in ppm (CDCl_3 als Lösungsmittel, TMS als interner Standard, Meßfrequenz 20 MHz)

Verb.	C–Cl	C–H	C=O	–CH ₂ –	$\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$	CH ₃ <i>syn</i>	CH ₃ <i>anti</i>
<i>anti</i> 5a	5.068	4.095	7.440	4.966	–	–	–
<i>syn</i> 5b	4.849	4.163	7.444	5.392	–	–	–
<i>anti</i> 6a	5.027	4.046	7.427	–	5.972	1.287	1.338
<i>syn</i> 6b	4.810	4.125	7.463	–	5.986	1.252	1.316

Die Hydrolyse der Cycloaddukte **5a** und **5b** sowie **6a** und **6b** führt nur unter schonenden Bedingungen zu definierten Reaktionsprodukten. Während der Carbonatring sowohl im sauren als auch im alkalischen Medium – wenn auch mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten – hydrolytisch geöffnet wird, ist der Dioxolanring im alkalischen Medium stabil. Auch in Gegenwart von Protonen verläuft die Öffnung des Dioxolanringes nur sehr langsam.

Bei der Hydrolyse der Cycloaddukte mit NaHCO_3 in Gegenwart von Aceton/Wasser, anschließendem Ansäuern und sofortigem Extrahieren erfolgt primär die Öffnung des Carbonatringes. Da beim anschließenden Ansäuern die Öffnung des Dioxolanringes nur sehr langsam verläuft, gelingt es, ein Hydrolyseprodukt mit noch intaktem Dioxolanring zu isolieren.

Die Hydrolyse verläuft über die Stufe des nicht isolierten α -Diketons **11a**¹⁸⁾ unter Umlagerung nach einem Benzilsäure-Mechanismus zu den α -Hydroxycyclopropan-carbonsäurederivaten **13** bzw. **14**, wie das auch bei analogen Systemen beobachtet wurde^{18–21)}. Die Stereochemie von **13**, **14** und **15** ergibt sich aus den Untersuchungen von Heine²²⁾,

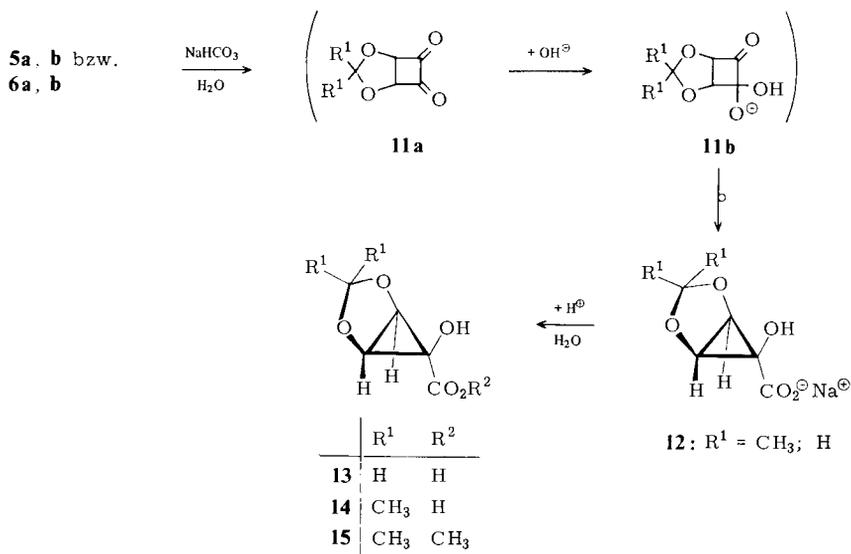
¹⁸⁾ H.-D. Scharf, W. Droste und R. Liebig, *Angew. Chem.* **80**, 194 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 215 (1968).

¹⁹⁾ J. J. Bloomfield, J. R. S. Irelan und A. P. Marchand, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 5647.

²⁰⁾ G. Heine, *Chem. Ber.* **104**, 2869 (1971).

²¹⁾ J. M. Conia und J. M. Denis, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2845.

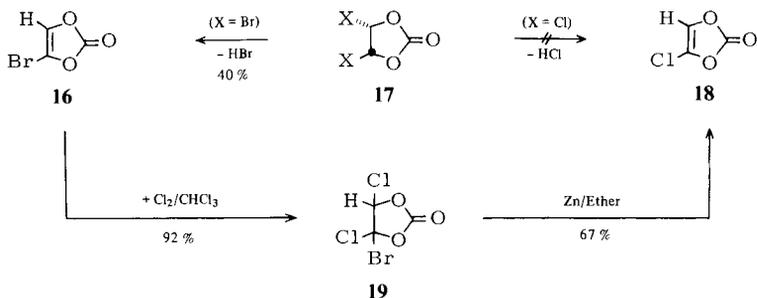
²²⁾ G. Heine und D. Wendisch, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 463.



wonach bei derartigen Umlagerungen Hydroxy-bicyclo-alkancarbonsäuren mit zum anellierten Cyclo *anti*-ständiger CO₂H-Gruppe entstehen. Die Methanolyse von **6a** und **6b** in Gegenwart von NaHCO₃ führt analog zum Mylester **15**, den man ebenfalls durch Veresterung von **14** mit Diazomethan erhält. Bei der Hydrolyse unter sauren Bedingungen tritt die gleiche Ringverengung nach einem Bicyclobutonium-Mechanismus¹⁸⁾ ein, so daß auch auf diese Weise die Synthese von **2** mißlang.

Weg B

Die Verwendung von Bromvinylencarbonat (**16**)²³⁾ bei der photosensibilisierten [2+2]-Cycloaddition ist wegen störender Bromabspaltung unter den Reaktionsbedingungen ungeeignet⁵⁾. Da erfahrungsgemäß die Chlorvinylencarbonate photochemisch stabiler sind, wurde zunächst Chlorvinylencarbonat (**18**) synthetisiert.



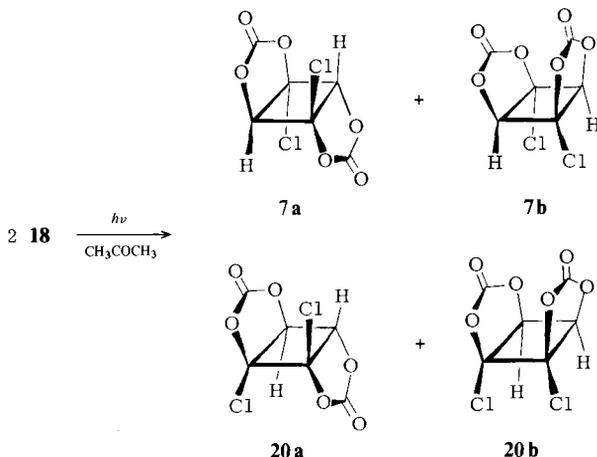
Während **16** durch HBr-Eliminierung in Gegenwart von Triethylamin aus dem leicht erhältlichen *trans*-Dibrommethylencarbonat (**17**) (X = Br)²⁴⁾ immerhin zu 40% gewonnen

²³⁾ H.-D. Scharf, W.-D. Busse und W. Pinske, Chem. Ber. **103**, 3949 (1970).

²⁴⁾ M. S. Newman und R. W. Addor, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3789 (1955).

werden kann²³⁾, ist die Darstellung von **18** (X = Cl) auf analogem Wege²⁵⁾ nicht möglich. Die Chloraddition an **16** führte zum Bromdichlorethylencarbonat (**19**), das mit Zink in Ether das gewünschte **18** liefert.

Die photosensibilisierte Cyclodimerisierung in Aceton führt mit einer Produkt-quantenausbeute $\Phi_{312} = 0.1$ zu den beiden Kopf-Schwanz-Stereoisomeren **7a** und **7b** (bei Raumtemperatur im Verhältnis 4:1) zu mehr als 90% des Gesamtumsatzes (60%). Die entsprechenden Kopf-Kopf-Stereoisomeren **20a** und **20b** entstehen nur bei längeren Bestrahlungszeiten in nennenswerten Mengen (vgl. auch Lit.⁶⁾). Die Trennung von **7a** und **7b** gelingt durch fraktionierte Kristallisation.



Aus Lösversuchen der Typ-II-Spaltung des Butyrophenons^{26,27)} durch **18** bzw. **10** lassen sich die sog. Quenchkonstanten k_q der beiden Verbindungen als Steigung $k_q \cdot \tau_{\text{But}}$ der Stern-Volmer-Geraden ermitteln und vergleichen: $k_q^{18} \cdot \tau_{\text{But}} = 0.9^{13)}$, $k_q^{10} \cdot \tau_{\text{But}} = 5.5^{13)}$ (Acetonitril als Lösungsmittel)²⁸⁾.

Danach löscht **18** das Triplett des Ketons sehr viel schlechter als **10**. Da weiterhin die Energie des niedrigsten Triplets von **18**: $E_T^{18} \approx 73 \text{ kcal mol}^{-1}$ ²⁹⁾, die von **10**: $E_T^{10} = 69 \text{ kcal mol}^{-1}$ ³⁰⁾ über dem jeweiligen Grundzustand liegt, ist bei Verwendung von Aceton ($E_T = 79-82 \text{ kcal/mol}^{-1}$)³⁴⁾ als Sensibilisator eine vertikale Energieübertragung wahrscheinlich³⁵⁾.

²⁵⁾ **17** (X = Cl) entsteht entweder durch Cl_2 -Addition an Vinylencarbonat analog Lit.²⁴⁾ oder durch Photochlorierung von Ethylencarbonat, siehe Lit.¹¹⁾.

²⁶⁾ P. J. Wagner und G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1245 (1966).

²⁷⁾ I. H. Kochevar und P. J. Wagner, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5742 (1970); **94**, 3859 (1972).

²⁸⁾ τ_{But} = Lebensdauer des Butyrophenon-Triplets unter den Meßbedingungen.

²⁹⁾ Geschätzt aus: 1. $E_T^{10} = 69 \text{ kcal mol}^{-1}$ ³⁰⁾, 2. $E_T^{\text{Vinylencarbonat}} \geq 74 \text{ kcal mol}^{-1}$ ³¹⁾, 3. $E_T^{\text{Dichlormaleinsäureanhydrid}} = 55 \text{ kcal mol}^{-1}$ ³²⁾, 4. $E_T^{\text{Chlorcyclohexylmaleinsäureanhydrid}} = 58-59 \text{ kcal mol}^{-1}$ ³³⁾.

³⁰⁾ H.-D. Scharf, H. Leismann, W. Erb, H. W. Gaidetzka und J. Aretz, Pure Appl. Chem. **41**, 581 (1975).

³¹⁾ W. Hartmann und R. Steinmetz, Chem. Ber. **100**, 217 (1967).

³²⁾ H.-D. Scharf und H. Leismann, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 662 (1973).

³³⁾ H. Leismann, unveröffentlicht.

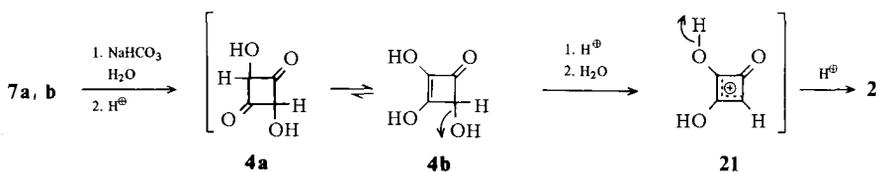
³⁴⁾ R. F. Borkmann und D. R. Kearns, J. Chem. Phys. **44**, 945 (1966).

³⁵⁾ W. G. Herkstroeter, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3090, 4161 (1975).

Zur Struktursicherung von **7a** und **7b** kann man die unterschiedlichen Kopplungskonstanten der Ringprotonen, die aus den ^{13}C -Satellitenspektren ermittelt wurden, heranziehen. Die Analyse dieser Spektren, die jeweils den AA' -Teil eines $\text{AA}'\text{X}$ -Systems darstellen, ergab Kopplungskonstanten von $|^4J_{\text{HH}'}| = 2.4 \text{ Hz}$ bzw. $|^4J_{\text{HH}'}| = 0.6 \text{ Hz}$.

Da in vergleichbaren Systemen³⁶⁾ bei *cis*-Stellung der Protonen H und H', „long-range“-Kopplungskonstanten von 3–1 Hz und bei *trans*-Stellung von 1.7–0.6 Hz gefunden wurden, ordnen wir das Isomere **7b** mit $|^4J_{\text{HH}'}| = 2.4 \text{ Hz}$ der *syn*-Reihe, das Isomere **7a** mit $|^4J_{\text{HH}'}| = 0.6 \text{ Hz}$ der *anti*-Reihe zu.

Die Cycloaddukte **7a** und **7b** enthalten die maskierte 2,4-Dihydroxy-1,3-cyclobutan-dion-Struktur **4**. Bei der Hydrolyse der einzelnen Dimeren **7a** oder **7b** oder des Gemisches entsteht als einziges Hydrolyseprodukt in 30% Ausbeute die Semiquadratsäure (**2**).



Erfahrungsgemäß^{37, 38)} liegen Cyclobutan-1,3-dione in der Enolform vor. Im vorliegenden Falle sollte die Enolform **4b** nach Protonierung und Wasserabspaltung in ein Cyclobutenyl-Kation **21** übergehen. Nach neueren Untersuchungen von *Olah* et al.³⁹⁾ zeigen diese Kationen Homoaromazität, was ihre Bildungstendenz im vorliegenden Falle erklärt. Durch Verlust eines Protons stabilisiert sich **21** schließlich zur Semiquadratsäure (**2**).

Die erfolgreiche Darstellung von **2** auf dem Wege B und der Mißerfolg des Weges A sind also im wesentlichen durch die chemischen Eigenschaften der bei der Hydrolyse der jeweiligen [2 + 2]-Cycloaddukte intermediär entstehenden Ionen **11b** und **21** bedingt, oder, was das gleiche bedeutet, durch die unterschiedliche Stabilisierungsmöglichkeit der beiden intermediär entstehenden Cyclobutan-dione **3** und **4**.

Die Semiquadratsäure ist eine relativ starke Säure. Nach bekannten Methoden^{40, 41, 42)} läßt sich aus der Beziehung $\text{p}K_a = \text{H}_- + \log [\text{HA}]/[\text{A}^-]$ bei bekanntem H_- der $\text{p}K_a$ -Wert einer Säure durch Messung der UV-Absorptionsspektren der betreffenden Säure bei variierenden pH-Werten ermitteln. H_- selbst erhält man ebenfalls nach dieser Beziehung, wobei man die UV-Spektren einer Säure mißt, deren $\text{p}K_a$ -Wert auf anderem Wege genau ermittelt wurde. Dies ist bei der Pikrinsäure der Fall, deren $\text{p}K_a$ -Wert zu 0.33 bestimmt wurde⁴³⁾. Durch Messung von **2** in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration erhält man für **2** einen $\text{p}K_a = 0.88 \pm 0.034$.

³⁶⁾ A. Gamba und R. Mondelli, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2133.

³⁷⁾ H. H. Wasserman und E. V. Dehmlow, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3786 (1962).

³⁸⁾ H. H. Wasserman, J. U. Piper und E. V. Dehmlow, *J. Org. Chem.* **38**, 1451 (1973).

³⁹⁾ G. A. Olah, J. S. Staral, R. J. Spear und G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5489 (1975).

⁴⁰⁾ L. P. Hammett und A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2721 (1932).

⁴¹⁾ L. A. Flexser, L. P. Hammett und A. Dingwall, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2103 (1935).

⁴²⁾ E. Patton und R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8703 (1973).

⁴³⁾ M. M. Davis und M. Paabo, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **67**, 241 (1963).

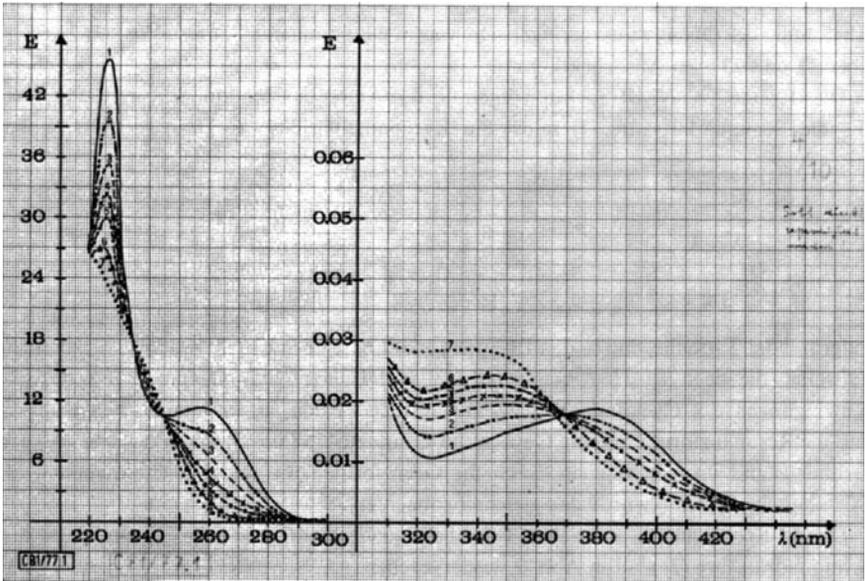
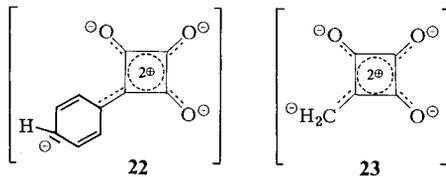
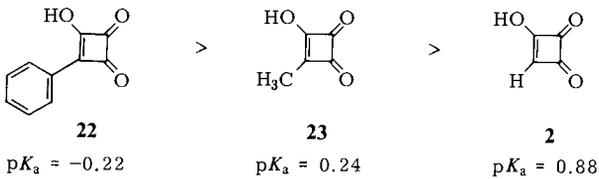


Abb. 1. UV-Spektren von **2** in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration. Kurve 1: — H_2O ; 2: - - - 0.1 M H_2SO_4 ; 3: - - - 0.25 M H_2SO_4 ; 4: - x - x 0.5 M H_2SO_4 ; 5: - · - · 1.01 M H_2SO_4 ; 6: - Δ - Δ 4.07 M H_2SO_4 ; 7: ···· 7.11 M H_2SO_4 (siehe auch experimenteller Teil)

Die Säurestärke von **2** ist demnach kleiner als die der bekannten Hydroxycyclobutendione **22** und **23**. So hat Phenylhydroxycyclobutendion **22** einen $\text{p}K_a = -0.22$ ^{42, 44} und Methylhydroxycyclobutendion **23** einen $\text{p}K_a = 0.24$ ^{42, 45}.



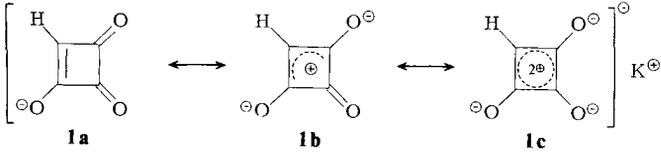
Chickos⁴⁵) führt die abnehmende Säurestärke von **22** > **23** darauf zurück, daß auch der Substituent am Hydroxycyclobutendion-System in der Lage ist, negative Ladung zu übernehmen, wodurch eine Annäherung an das resonanzstabilisierte Quadratsäure-

⁴⁴) E. J. Smutny, M. C. Caserio und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1793 (1960).

⁴⁵) J. S. Chickos, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5749 (1970).

System⁴⁶⁾ gegeben ist. Da dies bei **2** nicht möglich ist, sollte auch die Bereitschaft zur Abstoßung des OH-Protons geringer sein, was in der geringeren Säurestärke von **2** gegenüber **22** und **23** zum Ausdruck kommt.

Die IR- und ¹³C-NMR-Spektren legen für das Anion der Semiquadratsäure und auch für die Semiquadratsäure (**2**) selbst ein Resonanzhybrid **1a** ↔ **1b** ↔ **1c** nahe, wobei



aufgrund der Tatsache, daß in den IR-Spektren im Bereich von $1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ Banden auftreten, die nach Ried^{47,48)}, Blomquist⁴⁹⁾ und Cohen⁵⁰⁾ C=O- bzw. C=C-Streckschwingungen des Cyclobutensystems zugeordnet werden, angenommen werden muß, daß die Resonanzform **1c** wenig Gewicht im Grundzustand des Systems hat, und daß der Grundzustand im wesentlichen durch die Grenzformeln **1a** und **1b** beschrieben wird. Für ähnliche Systeme wurde das gleiche beobachtet^{47,48,51,52)}.

Das IR-Spektrum des K^{\oplus} -Salzes **1** der Semiquadratsäure und zum Vergleich das der Semiquadratsäure (**2**) sind in Abb. 2 wiedergegeben.

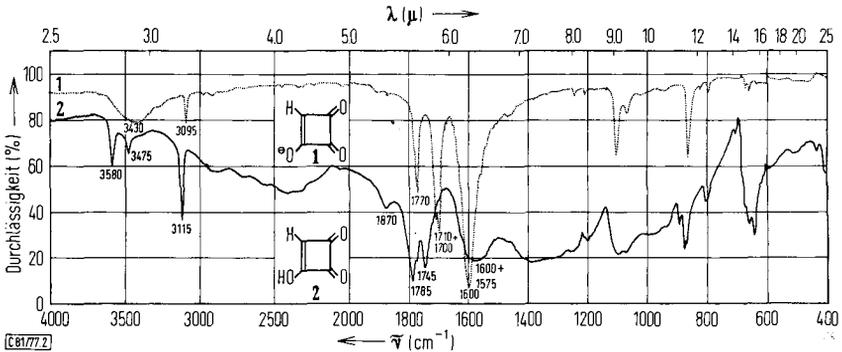


Abb. 2. IR-Spektren (in KBr). **1**, — **2**

Die ¹³C-NMR-Spektren von **1** und **2** zeigen erwartungsgemäß aufgrund des angenommenen Resonanzhybrids nur 3 Signale, wie aus Tab. 4 ersichtlich ist, während beim Ester **25** die Mesomerie gestört ist.

⁴⁶⁾ R. West und J. Niu, in: Non-benzenoid Aromatic Compounds, Vol. I, S. 312, J. Snyder, Ed., Academic Press, New York 1969.

⁴⁷⁾ W. Ried, A. H. Schmidt, G. Isenbruck und F. Bütz, Chem. Ber. **105**, 325 (1972).

⁴⁸⁾ A. H. Schmidt, W. Ried, P. Pustoslemsek und W. Schuckmann, Angew. Chem. **87**, 879 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 823 (1975).

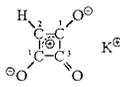
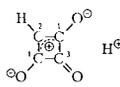
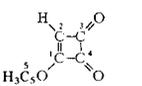
⁴⁹⁾ A. T. Blomquist und R. A. Vierling, Tetrahedron Lett. **1961**, 655.

⁵⁰⁾ J. D. Park, S. Cohen und J. R. Lacher, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2919 (1962).

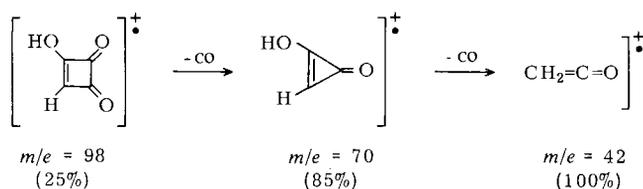
⁵¹⁾ D. Coucowanis, F. J. Hollander, R. West und D. Eggerding, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3006 (1974).

⁵²⁾ G. H. R. Seitz und G. Arndt, Synthesis **1976**, 445.

Tab. 4. ^{13}C -Chemische Verschiebungen (ppm) von **1**, **2** und **25** relativ zu TMS (Meßfrequenz 20 MHz)

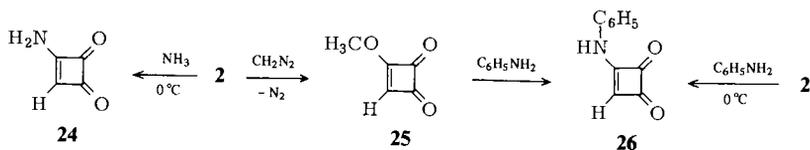
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	Lösungsmittel	
	1	10.18	8.55	10.74	—	—	D_2O
	2	9.95	8.32	10.11	—	—	$[\text{D}_6]\text{DMSO}$
	25	9.73	8.30	10.17	9.82	3.18	$[\text{D}_6]\text{DMSO}$

Das Massenspektrum von **2** zeigt neben dem Molekül-Ion $m/e = 98$ zwei charakteristische Bruchstücke, so daß man folgendes Zerfallsmuster angeben kann:



Einfache Derivate von **2**

Bei der Reaktion von **2** mit Ammoniak sowie mit Anilin bei 0°C erhält man wie auch bei der Quadratsäure und anderen Hydroxycyclobutendionen^{44, 53)} das vinyloge Carbon-säureamid **24** bzw. -anilid **26**, mit Diazomethan den vinylogen Methylester **25**, aus dem man durch saures Verseifen **2** zurückerhält. Die Aminolyse des Esters führt ebenfalls zum Anilid **26**.



Läßt man dagegen **2** bei Raumtemperatur mit primären aromatischen Aminen reagieren, so tritt Kondensation zu tiefenfarbigen, in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslichen Kondensationsprodukten auf, wie sie bei dem strukturanalogen Phenylcyclobutendion-SH (PCB-SH) bereits beschrieben wurden⁴⁸⁾. Die Struktur dieser Kondensationsprodukte wurde nicht untersucht.

⁵³⁾ S. Cohen und S. G. Cohen, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1533 (1966).

Diese Arbeit wurde unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Scha 141/13 und 141/14). Der *Stiftung Volkswagenwerk* wird gedankt für die Überlassung eines UV-Spektrometers Varian Cary 14. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für eine Sachbeihilfe. Herrn Dr. E. Müller gilt der Dank für die Anfertigung von Massenspektren, Herrn Dr. H. Leismann für die Unterstützung bei der Anfertigung der UV-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Bestrahlungen werden unter Stickstoff in einer Tauschschichtapparatur mit Pyrex als Filter durchgeführt⁵⁴). Als UV-Lichtquelle dient eine Philips-Lampe HPK 125⁵⁵).

60 MHz-¹H-NMR-Spektren: Varian T 60; 270 MHz-¹H-NMR-Spektren: Bruker WH-270-Spektrometer, TMS als interner Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 377-Spektrometer. – UV-Spektren: Varian Cary 14.

Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Gaschromatographische Analysen: a) Gerät: Carlo Erba Fractovap 2101 AC mit FID 2, Elektrometer Mod. 180, LT Programmer Mod. 220; Säule: 3 m 3% NPGS auf Gaschrom Q 80/100, Trägergas: Stickstoff. b) Gerät: Hewlett-Packard Mod. 5750 B; Säule: 3 m 5% Apiezon L auf Gaschrom Q 80/100, Trägergas: Stickstoff.

Darstellung der [2 + 2]-Cycloaddukte **5a** und **5b** bzw. **6a** und **6b**

0.30 mol des jeweiligen 1,3-Dioxols **8** oder **9** und 0.32 mol 4,5-Dichlor-1,3-dioxol-2-on (Dichlorvinylencarbonat, **10**) werden in 200 ml absol. Dioxan gelöst und unter Stickstoff bei Raumtemp. 72 h mit UV-Licht in Gegenwart von 3.0 g Acetophenon als Sensibilisator bestrahlt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert. Den Rückstand destilliert man i. Ölpumpenvak. über eine Kurzwegdestillationsbrücke. Das rohe Gemisch der beiden Stereoisomeren wird dann durch Umkristallisation gereinigt.

anti- und *syn*-*cis*-3*a,6b*-Dichlor-3*a,3b,6a,6b*-tetrahydrocyclobuta[1,2-*d*:3,4-*d'*]bis[1,3]dioxol-2-on (**5a** und **5b**): Sdp. 67–93°C/10⁻³ Torr. Reinigung durch Umkristallisation aus CH₂Cl₂. Ausb. 45.50 g (67%). Die Trennung der Stereoisomeren gelingt durch mehrmalige fraktionierte Kristallisation aus CH₂Cl₂/n-Hexan (1:1).

anti (**5a**): Schmp. 114°C.

IR (CHCl₃): 2980 (CH), 2900 (CH), 1865 (C=O), 1840 cm⁻¹ (C=O). – 60 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.06 (s, 1 H, Methylen-H *syn*), 5.37 (s, 1 H, Methylen-H *anti*), 4.89 (s, 2 H, Vierring-H).

C₆H₄Cl₂O₅ (227.0) Ber. C 31.75 H 1.78 Gef. C 31.49 H 1.91

syn (**5b**): Schmp. 62.5°C.

IR (CHCl₃): 2985 (CH), 2910 (CH), 1880 (C=O), 1845 cm⁻¹ (C=O). – 60 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.21 (s, 1 H, Methylen-H *syn*), 5.35 (s, 1 H, Methylen-H *anti*), 4.91 (s, 2 H, Vierring-H).

C₆H₄Cl₂O₅ (227.0) Ber. C 31.75 H 1.78 Gef. C 31.47 H 1.86

anti- und *syn*-*cis*-3*a,6b*-Dichlor-5,5-dimethyl-3*a,3b,6a,6b*-tetrahydrocyclobuta[1,2-*d*:3,4-*d'*]bis[1,3]dioxol-2-on (**6a** und **6b**): Sdp. 88–112°C/10⁻³ Torr. Reinigung durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/n-Hexan. Ausb. 55.00 g (72%). Die Trennung der Stereoisomeren gelingt durch mehrmalige fraktionierte Kristallisation aus n-Hexan.

⁵⁴) H.-D. Scharf, J. Fleischhauer und J. Aretz, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 4/5a, S. 69, Thieme, Stuttgart 1975.

⁵⁵) Philips Hochdruckbrenner HPK 125 W, BA 15 D, Typ 57203 B/00.

anti (**6a**): Schmp. 126 °C.

IR (CHCl₃): 2980 (CH), 2960 (CH), 2900 (CH), 1870 (C=O), 1840 (C=O), 1390 (H₃C–C–CH₃), 1380 cm⁻¹ (H₃C–C–CH₃). – 60 MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.88 (s, 2H, Vierring-H), 1.38 (s, 3H, CH₃ *syn*), 1.64 (s, 3H, CH₃ *anti*).

C₈H₈Cl₂O₅ (255.1) Ber. C 37.67 H 3.16 Gef. C 37.56 H 3.24

syn (**6b**): Schmp. 82 °C.

IR (CHCl₃): 2980 (CH), 2960 (CH), 1875 (C=O), 1845 (C=O), 1380 (H₃C–C–CH₃), 1360 cm⁻¹ (H₃C–C–CH₃). – 60 MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.95 (s, 2H, Vierring-H), 1.37 (s, 3H, CH₃ *syn*), 1.60 (s, 3H, CH₃ *anti*).

C₈H₈Cl₂O₅ (255.1) Ber. C 37.67 H 3.16 Gef. C 37.61 H 3.21

Hydrolyse der [2 + 2]-Cycloaddukte 5a und 5b bzw. 6a und 6b

Zu einer Lösung von 40 g NaHCO₃ in 300 ml dest. Wasser gibt man portionsweise 0.10 mol eines Gemisches der beiden Stereoisomeren **5a** und **5b** oder **6a** und **6b**, wobei sofort CO₂-Entwicklung auftritt. Anschließend wird weitere 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure extrahiert man sofort mit Ether und trocknet über MgSO₄. Nach Abfiltrieren und Abdestillieren des Ethers im Rotationsverdampfer wird aus CHCl₃ umkristallisiert.

6-Hydroxy-2,4-dioxabicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure (13): Ausb. 3.80 g (26%) farblose Nadeln. Schmp. 104 °C (Zers.).

IR (KBr): 3405 (OH), 2895 (CH), 1695 cm⁻¹ (C=O). – 60 MHz⁻¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 7.63 (s, 2H, OH und CO₂H), 5.32 (d, *J* = 2 Hz, 1H, Methylen-H *anti*), 5.15 (d, *J* = 2 Hz, 1H, Methylen-H *syn*), 4.30 (s, 2H, Cyclopropan-H).

C₅H₆O₅ (146.1) Ber. C 41.11 H 4.14 Gef. C 41.17 H 4.21

6-Hydroxy-3,3-dimethyl-2,4-dioxabicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure (14): Ausb. 5.30 g (31%) farblose Kristalle. Schmp. 105 °C (Zers.).

IR (KBr): 3420 (OH), 3000 (CH), 2950 (CH), 1710 (C=O), 1685 (C=O), 1390 (H₃C–C–CH₃), 1380 cm⁻¹ (H₃C–C–CH₃). – 60 MHz⁻¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 6.45 (s, 2H, OH und CO₂H), 4.20 (s, 2H, Cyclopropan-H), 1.45 (s, 3H, CH₃ *anti*), 1.40 (s, 3H, CH₃ *syn*).

C₇H₁₀O₅ (174.2) Ber. C 48.26 H 5.79 Gef. C 48.67 H 5.95

6-Hydroxy-3,3-dimethyl-2,4-dioxabicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure-methylester (15): Durch Veresterung von 15.00 g (86 mmol) **14** mit Diazomethan in ether. Lösung erhält man nach dem Umkristallisieren aus Benzol 9.50 g (59%) farblose Kristalle. Schmp. 84 °C.

IR (KBr): 3420 (OH), 3040 (CH), 3000 (CH), 2990 (CH) (Schulter), 2960 (CH), 2945 (CH), 1715 (C=O), 1380 (H₃C–C–CH₃), 1370 cm⁻¹ (H₃C–C–CH₃). – 60 MHz⁻¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 4.80 (s, 1H, OH), 4.15 (s, 2H, Cyclopropan-H), 3.56 (s, 3H, CO₂CH₃), 1.40 (s, 3H, CH₃ *anti*), 1.38 (s, 3H, CH₃ *syn*).

C₈H₁₂O₅ (188.2) Ber. C 51.06 H 6.43 Gef. C 51.16 H 6.31

Methanolyse von 6a und 6b: Zur Lösung von 25.50 g (0.1 mol) eines Gemisches von **6a** und **6b** in 100 ml absol. Methanol werden portionsweise 40 g NaHCO₃ gegeben und anschließend 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren, Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/n-Hexan erhält man 4.90 g (27%) Methylester **15**, laut IR-Spektrum identisch mit **15** aus der Diazomethanveresterung von **14**.

4-Brom-4,5-dichlor-1,3-dioxolan-2-on (Bromdichlorethylencarbonat, 19): In eine Lösung von 330 g (2.00 mol) 4-Brom-1,3-dioxol-2-on (Bromvinylencarbonat, **16**) in 750 ml absol. CHCl₃ wird bei 0 °C solange ein trockener Cl₂-Strom eingeleitet, bis überschüssiges Cl₂ aus der Lösung entweicht. Anschließend wird 1 h ein trockener N₂-Strom durch die Lösung geleitet, um überschüss-

siges Cl_2 zu entfernen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird i. Wasserstrahlvak. über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert, wobei 434 g (92%) **19**, eine klare, stechend riechende, zu Tränen reizende Flüssigkeit, erhalten werden. Sdp. 70–71°C/10 Torr. $n_D^{20} = 1.4971$.

IR (kapillar): 3020 (CH), 1875 (C=O in cycl. Carbonaten), 1860 cm^{-1} (Schulter). – 60 MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.68$ (s, 1H).

$\text{C}_3\text{HBrCl}_2\text{O}_3$ (235.9) Ber. C 15.25 H 0.42 Gef. C 15.27 H 0.52

4-Chlor-1,3-dioxol-2-on (*Chlorvinylencarbonat*, **18**): Zu einer Lösung von 354 g (1.50 mol) **19** in 1 l absol. Ether werden bei Raumtemp. in kleinen Portionen 195 g (3.00 mol) Zinkspäne gegeben. Die Reaktion ist stark exotherm. Nach der Zugabe des gesamten Zinks wird der Ether i. Vak. abdestilliert. Den Rückstand destilliert man i. Wasserstrahlvak. über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen, wobei 121 g (67%) **18** erhalten werden als klare, stark zu Tränen reizende Flüssigkeit. Sdp. 41 bis 42°C/10 Torr. $n_D^{20} = 1.4486$.

IR (kapillar): 3165 (CH olefin.), 1870 (C=O in cycl. Carbonaten), 1845 (C=O), 1835 (Schulter), 1810 cm^{-1} (Schulter). – 60 MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.25$ (s, 1H).

C_3HClO_3 (120.5) Ber. C 29.91 H 0.84 Gef. C 29.76 H 0.96

anti-, trans- und syn-cis-3a,6a-Dichlor-3a,3b,6a,6b-tetrahydrocyclobuta[1,2-d:3,4-d']bis[1,3]-dioxol-2,5-dion (**7a** und **7b**): 361.5 g (3.00 mol) **18** werden in 750 ml absol. Aceton gelöst und unter Durchleiten von trockenem, O_2 -freiem N_2 bei Raumtemp. 5 d mit UV-Licht bestrahlt. Nach dieser Zeit hat sich die Lösung dunkelbraun gefärbt, so daß aufgrund innerer Lichtfilterwirkung keine weitere Umsetzung mehr stattfindet (der Umsatz beträgt ungefähr 60%, errechnet anhand des zurückgewonnenen **18**). Anschließend wird i. Wasserstrahlvak. destilliert, wobei man 143 g **18** zurückgewinnt, das erneut eingesetzt werden kann. Zurück bleibt ein braun gefärbtes, kristallines Rohprodukt, aufgeschlänmt in einem zähen, dunkelbraunen Öl. Die Kristalle werden abgesaugt und durch Aufschlänmen in wenig eiskaltem Aceton gereinigt. Nach dem Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (3:1) erhält man 42.30 g (20%) *anti*-Isomeres **7a**. Der Rückstand: 35.70 g (16%) besteht im wesentlichen aus einem Gemisch ($\approx 1:1$) der beiden Stereoisomeren **7a** und **7b**, zu geringem Teil aus einem 3. Stereoisomeren **20**. Das mögliche 4. Stereoisomere **20** entsteht nur in Spuren.

Zur Trennung der Isomeren **7a** und **7b** destilliert man i. Ölpumpenvak. (Sdp. 89–108°C/10 $^{-3}$ Torr) über eine Kurzwegdestillationsbrücke. Das so erhaltene, dunkelgelbe, ölige Rohprodukt kristallisiert nach 24 h beim Stehenlassen im Kühlschrank. Zur weiteren Trennung digeriert man mit Methylenchlorid, filtriert ab und kristallisiert den Rückstand zweimal aus CHCl_3 um, so daß man schließlich das reine *syn*-Isomere **7b** erhält.

anti (**7a**): Schmp. 189°C, farblose Kristalle.

IR (KBr): 3045 (CH), 3025 (CH), 1845 (C=O in cycl. Carbonaten), 1820 cm^{-1} (C=O). – 60 MHz- $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 5.91$ (s, 2H).

$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_6$ (241.0) Ber. C 29.91 H 0.84 Gef. C 29.83 H 0.96

syn (**7b**): Schmp. 109°C, farblose Kristalle.

IR (KBr): 3050 (CH), 3030 (CH), 1865 (C=O in cycl. Carbonaten), 1835 cm^{-1} (C=O). – 60 MHz- $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 6.02$ (s, 2H).

$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_6$ (241.0) Ber. C 29.91 H 0.84 Gef. C 29.97 H 0.94

Hydrolyse von 7a zur Semiquadratsäure (**2**): 31.30 g (0.13 mol) **7a** werden in 300 ml dest. Wasser suspendiert und portionsweise mit 48 g NaHCO_3 versetzt. Anschließend wird 12 h bei Raumtemp. gerührt. Unter CO_2 -Entwicklung färbt sich die Lösung gelb. Nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure perforiert man 7 d mit Ether. Die ether. Lösung wird abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak.

abdestilliert. Man erhält ein hellbraunes, kristallines Rohprodukt, aus dem man durch erneutes Lösen in sehr wenig Ether und Ausfrieren bei -70°C 4.20 g (33%) reines **2** erhält. Schmp. 163°C (Zers.), hellgelbe Nadeln.

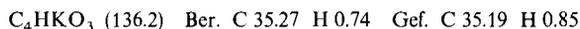
IR (KBr): siehe Abb. 2. – $60\text{ MHz}^{-1}\text{H-NMR}$ (15 mg **2** in 0.5 ml $[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 12.53$ (s, 1 H, OH), 8.80 (s, 1 H, CH olefin.). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): siehe Tab. 4. – UV: siehe Abb. 1.



Hydrolyse von 7b: 10.12 g (42 mmol) 98proz. *syn*-Isomeres **7b** werden in 100 ml dest. Wasser suspendiert und portionsweise mit 16 g NaHCO_3 versetzt. Nach dem Aufarbeiten wie bei **7a** erhält man 1.10 g (27%) **2**, identisch laut IR- und NMR-Spektrum.

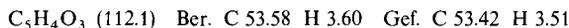
K-Salz von 2 (Moniliformin, 1): 5.00 g (51 mmol) **2** werden in 10 ml dest. Wasser gelöst und mit einer Lösung von 2.86 g (51 mmol) KOH in 10 ml dest. Wasser versetzt. Anschließend werden i. Ölpumpenvak. ca. 15 ml Wasser abdestilliert. Den Rückstand versetzt man mit 10 ml Methanol, wobei das Salz ausfällt. Nach dem Abfiltrieren wird der Niederschlag mit Methanol und Ether gewaschen und i. Wasserstrahlvak. über P_2O_5 getrocknet. Man erhält 6.18 g (89%) hellgelbe Kristalle.

IR (KBr): siehe Abb. 2. – $60\text{ MHz}^{-1}\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 8.30$ (s, 1 H, CH olefin.), 3.33 (Kristallwasser). – $^{13}\text{C-NMR}$: siehe Tab. 4.



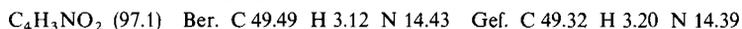
Semiquadratsäure-methylester (25): Durch Veresterung von 3.00 g (30 mmol) **2** mit Diazomethan in ether. Lösung erhält man 2.40 g (70%) Methylester **25**. Sdp. $70.5 - 71.5^{\circ}\text{C}/0.2\text{ Torr}$, hellgelbes Öl.

IR (kapillar): 3100 (CH olefin.), 2950 (CH), 1860 (C=O), 1800 (C=O), 1770 (C=O), 1710 (C=O), 1695 cm^{-1} (C=O). – $60\text{ MHz}^{-1}\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 8.87$ (s, 1 H, CH olefin.), 4.15 (s, 3 H, CO_2CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$: siehe Tab. 4.



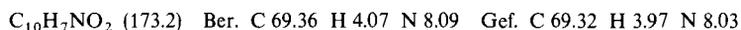
Semiquadratsäureamid (24): Zu 50 ml auf 0°C gekühltem Ether, den man mit NH_3 gesättigt hat, gibt man langsam eine ebenfalls auf 0°C gekühlte Lösung von 2.00 g (20 mmol) **2** in 10 ml Ether. Es bildet sich sofort ein hellgelber Niederschlag. Die Lösung wird langsam auf Raumtemp. erwärmt, anschließend 10 min im Wasserbad unter Rückfluß erhitzt und wieder auf Raumtemp. abgekühlt. Den Niederschlag wäscht man mit wenig eiskaltem Ether und trocknet ihn i. Wasserstrahlvak. über P_2O_5 . Nach Umkristallisieren aus Methanol erhält man 0.98 g (51%) blaßgelbe Kristalle. Schmp. 85°C (Zers.).

IR (KBr): 3400 (NH), 3240 (NH), 3150 (CH olefin.), 1775 (Schulter), 1765 (C=O), 1710 cm^{-1} (C=O). – $60\text{ MHz}^{-1}\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 8.33$ (s, 1 H, CH olefin.), 7.50 (s, 2 H, NH).



Semiquadratsäureanilid (26): Die Lösung von 2.00 g (18 mmol) **25** in 5 ml 95proz. Ethanol wird bei 0°C mit einer Lösung von 1.68 g (18 mmol) Anilin in 5 ml 95proz. Ethanol versetzt. Das Anilid fällt nach wenigen min aus, wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und aus wenig DMSO umkristallisiert. Man erhält 3.03 g (96%) hellgelb schillernde Blättchen. Schmp. 204°C (Zers.).

IR (KBr): 3640–3300 (NH), 3240 (NH), 3200 (CH), 3120 (CH), 1790, 1770, 1740, 1620, 1610, 1570, 1555, 1525 cm^{-1} (C=O und Aromat). – $60\text{ MHz}^{-1}\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 11.27$ (s, 1 H, NH), 8.85 (s, 1 H, CH olefin.), 7.50–6.85 (m, 5 H, Aromat).



Bestimmung des pK_a -Wertes von 2 (siehe Abb. 1): Da die Semiquadratsäure (**2**) sich beim Stehenlassen in wäßriger Lösung langsam zersetzt, müssen alle UV-Messungen einer einmal hergestellten Stammlösung an einem Tage durchgeführt werden.

Man stellt sich eine 9.31×10^{-3} M Stammlösung von **2** in dest. Wasser her. 5 ml dieser Stammlösung werden mit jeweils 25 ml der Schwefelsäure der jeweiligen Konzentration versetzt. Man erhält dann bei der Messung die UV-Absorptionskurve des Anions (in Wasser), der undissoziierten Säure (in ≈ 4.07 M H_2SO_4) und die Kurven einer Mischung von Säure-Anion bei der jeweiligen Säurestärke, woraus sich das Verhältnis Säure/Anion aus der Beziehung $\frac{E_{A^-} - E}{E - E_{\text{HA}}}$ ermitteln läßt.

Den $\text{p}K_a$ -Wert selbst erhält man dann nach der Gleichung:

$$\text{p}K_a = \text{H}^- + \log \frac{E_{A^-} - E}{E - E_{\text{HA}}} \quad (\text{siehe auch theoret. Teil und die dort zitierte Lit.}).$$

Ausgewertet wurden die bei folgenden Wellenlängen ermittelten Extinktionswerte: $\lambda = 225, 227.5, 230, 250, 255, 260, 265, 270, 275, 320, 325, 330, 335, 340, 345, 350, 380, 385, 390$ nm. Die verwendeten Schwefelsäuren besaßen folgende Konzentrationen: 7.11 M, 4.07 M, 1.01 M, 0.5 M, 0.25 M und 0.1 M. Die UV-Absorptionskurven im Bereich von $\lambda = 220 - 300$ nm wurden in einer 1-mm-Küvette gemessen, die im Bereich von $\lambda = 300 - 500$ nm in einer 10-cm-Küvette. Die erhaltenen Extinktionswerte (siehe Abb. 1) wurden auf eine 1-cm-Küvette umgerechnet. Bei Säurekonzentrationen > 5 M treten Verschiebungen in den Wellenlängen auf.

[81/77]