

## Synthese und Eigenschaften von 3,7-Diethoxy-4*H*,8*H*-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]diisoxazol-4,8-dion<sup>1)</sup>

Richard Neidlein\*, Gerhard Humburg, Alfred Gieren\*\* und Christel Hahn

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg\*, und

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I,  
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried bei München\*\*

Eingegangen am 23. Januar 1978

Die Reaktion von Natriumazid mit 2,5-Dichlor-3,6-dioxo-1,4-cyclohexadien-1,4-dicarbonsäure-diethylester (**1a**) führt zum 2,5-Diazido-Derivat **1b**, das mit Anilin in das Dianilino-Derivat **1c** und durch Thermolyse unter Eliminierung von 2 Mol N<sub>2</sub> in die Titelverbindung **2a** übergeführt wurde. Diese liefert mit Piperidin **2b** und mit Ammoniak **2c**. Über die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **2a** wird berichtet.

### Synthesis and Properties of 3,7-Diethoxy-4*H*,8*H*-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]diisoxazole-4,8-dione<sup>1)</sup>

Sodium azide reacts with diethyl 2,5-dichloro-3,6-dioxo-1,4-cyclohexadiene-1,4-dicarboxylate (**1a**) to give the 2,5-diazido derivative **1b**. The reaction of **1b** with aniline leads to the dianilino derivative **1c**, whereas thermolysis of **1b** leads to elimination of 2 mols of N<sub>2</sub> and formation of the title compound **2a**. With piperidine **2a** yields **2b** and with ammonia the derivative **2c**. The results of an X-ray structure analysis of **2a** are reported.

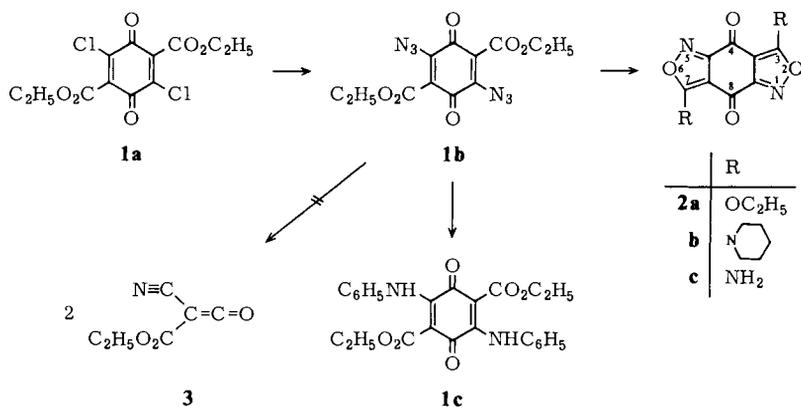
In Fortführung unserer Untersuchungen über Thiapseudophenalenone studierten wir das Reaktionsverhalten substituierter Ketene gegenüber Ketonen, und wir bemühten uns um die Darstellung des bisher unbekanntenen Cyan-ethoxycarbonyl-ketens (**3**) aus dem entsprechenden Diazidochinon-Derivat **1b**. 2,5-Dichlor-3,6-dioxo-1,4-cyclohexadien-1,4-dicarbonsäure-diethylester (**1a**) war durch „Dieckmann-Kondensation“ des Bernstein-säure-diethylesters<sup>2)</sup> und anschließende oxydative Chlorföderung<sup>3)</sup> zugänglich. **1a** wurde bei 0°C in Tetrahydrofuran/Wasser mit Natriumazid zu dem in sehr guter Ausbeute anfallenden Diazid **1b** umgesetzt. Dieses ist unterhalb 0°C und unter Lichtausschluss beständig. Das chloridfreie Diazid **1b** wurde anschließend bei –50 bis –60°C in Tetrahydrofuran mit Anilin in **1c** übergeführt, das jedoch aus **1a** auch direkt erhalten werden konnte. Wurde hingegen **1b** thermisch oder photolytisch zersetzt, so resultierte nicht das zunächst erwartete Cyan-ethoxycarbonyl-keten (**3**), sondern die Verbindung **2a**, welche einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurde. **2a** ist chemisch-strukturell verwandt mit den bereits von Schlude und Mitarb.<sup>4)</sup> erhaltenen Verbindungen.

<sup>1)</sup> G. Humburg, Dissertation, Univ. Heidelberg 1978.

<sup>2)</sup> A. T. Nielson und W. R. Carpenter, Org. Synth. **45**, 25 (1965).

<sup>3)</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co. (Erf. E. E. Jaffe), U. S.-Pat. 3.124.582 Mar. 10, 1964 [Chem. Abstr. **62**, 676h (1965)].

<sup>4)</sup> W. Schäfer und H. J. Schlude, Tetrahedron Lett. **1967**, 4313.



Interessant ist in diesem Zusammenhang das Reaktionsverhalten von **1b** gegenüber Anilin; wie bereits erwähnt, reagiert letzteres mit dem Azid **1b** bei tiefen Temperaturen unter Substitution der Azidgruppen zu **1c**. Da **1c** aber bei höherer Temperatur nicht mehr entsteht, liegt es nahe, daß sich **1b** zu **2a** zersetzt, ehe eine Substitution durch Anilin eintreten kann. Die Bildungsreaktion von **2a** muß bedeutend schneller verlaufen als die Substitutionsreaktion.

Die beiden Ethoxygruppen in **2a** lassen sich durch aliphatische Amine bzw. Ammoniak leicht substituieren, wobei die Aminoderivate **2b** und **c** entstehen. Eine nucleophile Substitution des Ethoxyrestes durch Anilin war dagegen nicht eingetreten; auch längeres Erhitzen führte zu keiner Umsetzung.

### Röntgenstrukturanalyse von **2a**

Für die Röntgenstrukturanalyse von **2a** ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ ) geeignete Einkristalle konnten aus Acetonitril als Lösungsmittel gewonnen werden. Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/b$  mit den Gitterkonstanten  $a = 10.145(6)$ ,  $b = 12.859(4)$ ,  $c = 4.708(10)$  Å,  $\gamma = 96.69(5)^\circ$ . Die Elementarzelle ( $V = 610$  Å<sup>3</sup>) enthält zwei Formeleinheiten von **2a**, woraus man, da die allgemeine Punktlage der Raumgruppe  $P2_1/b$  vierzählig ist, auf eine spezielle Lage des Moleküls auf einem Symmetriezentrum schließen kann;  $D_x = 1.515$  g · cm<sup>-3</sup>,  $D_m = 1.506$  g · cm<sup>-3</sup>.

Auf einem lochstreifengesteuerten Einkristalldiffraktometer der Fa. Siemens wurden mit Cu- $K_\alpha$ -Strahlung (Ni-Filter) bis zu einem maximalen  $\Theta$ -Wert von  $70^\circ$  1119 unabhängige Reflexe vermessen (5-Wert-Messung,  $\Theta/2\Theta$ -Abtastung). 88 von diesen Reflexen waren unbeobachtet ( $I \leq 2\sigma_I$ ). Die Dimensionen des Meßkristalls betragen  $0.12 \times 0.08 \times 0.5$  mm. Gelöst wurde die Struktur mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms PHASDT<sup>5)</sup>. In einer mit 100 phasierten  $E$ -Werten ( $E_{\max} = 3.3$ ;  $E_{\min} = 1.7$ ) berechneten Fourier-Synthese waren alle Nichtwasserstoffatome sichtbar. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (vollständige Matrix, Einheitsgewichte) wurde zunächst mit isotropen, dann anisotropen Temperaturfaktoren bis zu einem  $R$ -Wert ( $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ ) von 0.081 durchgeführt. Eine in diesem Verfeinerungsstadium berechnete Differenz-Fourier-Synthese ergab die Lagen aller

<sup>5)</sup> W. Hoppe, J. Gaßmann und K. Zechmeister in Crystallographic Computing (F. R. Ahmed), S. 26, Munksgaard, Copenhagen 1970.

Wasserstoffatome. Unter Einbeziehung der Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren konvergierte die Verfeinerung bei einem R-Wert von 0.045. Im letzten Verfeinerungszyklus wurden 5 Reflexe mit  $|\Delta F| = |F_o| - |F_c| > 2$  nicht mehr zur Berechnung der Parameterverschiebungen herangezogen. Die Atomformfaktoren für O, N und C wurden den International Tables for X-ray Crystallography<sup>6)</sup> entnommen. Die Atomformfaktoren für H stammen von Stewart, Davidson und Simpson<sup>7)</sup>. Die Computerrechnungen wurden im wesentlichen mit einer speziellen Version<sup>5)</sup> des X-RAY-67-Systems<sup>8)</sup> an einer Siemens-4004/150-Anlage durchgeführt. Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten und Temperaturparameter. Die Liste der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren ist auf Anforderung bei den Autoren (Gieren und Hahn) erhältlich.

Tab. 1. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von 3,7-Diethoxy-4H,8H-benzof[1,2-c:4,5-c']diisoxazol-4,8-dion (2a). In Klammern hinter den Zahlenwerten die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert nach  $T = \exp \{ -1/4 (B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*) \}$  und die isotropen nach  $T = \exp (-B \cdot \sin^2 \Theta / \lambda^2)$

ATOM	X	Y	Z	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
O (1)	0.4194 (4)	0.2939 (3)	0.0943 (8)	3.2 (2)	2.5 (2)	3.3 (2)	-0.1 (1)	0.1 (1)	-0.4 (1)
O (2)	0.2625 (4)	0.4665 (3)	0.7913 (10)	2.8 (2)	4.0 (2)	4.5 (2)	-0.2 (2)	1.2 (2)	-0.6 (2)
O (3)	0.2270 (4)	0.2740 (3)	0.3482 (9)	2.3 (2)	2.9 (2)	4.4 (2)	-0.5 (1)	0.1 (1)	-0.5 (2)
N (1)	0.5411 (4)	0.2625 (4)	0.0529 (10)	3.0 (2)	2.5 (2)	3.4 (2)	-0.1 (2)	0.3 (2)	-0.2 (2)
C (1)	0.2631 (6)	0.3261 (4)	0.3004 (12)	2.8 (2)	2.5 (2)	3.2 (2)	0.2 (2)	-0.0 (2)	0.2 (2)
C (2)	0.4053 (5)	0.4145 (4)	0.4509 (11)	2.5 (2)	2.4 (2)	2.8 (2)	0.1 (2)	0.1 (2)	0.1 (2)
C (3)	0.3659 (5)	0.4761 (4)	0.6579 (11)	2.5 (2)	2.5 (2)	3.1 (2)	0.2 (2)	0.1 (2)	0.2 (2)
C (4)	0.5279 (5)	0.4315 (4)	0.2625 (11)	2.7 (2)	2.2 (2)	2.8 (2)	0.3 (2)	0.1 (2)	0.1 (2)
C (5)	0.1906 (8)	0.1780 (6)	0.1822 (16)	3.8 (3)	3.5 (3)	5.5 (4)	-0.5 (3)	-0.9 (3)	-1.3 (3)
C (6)	0.0583 (11)	0.1308 (9)	0.2817 (22)	5.0 (5)	5.2 (5)	7.9 (6)	-2.1 (4)	-0.1 (4)	-1.3 (4)

WASSERSTOFFATOME

ATOM	X	Y	Z	B	ATOM	X	Y	Z	B
H (1)	0.198 (8)	0.203 (6)	-0.023 (18)	5.9 (20)	H (4)	0.035 (8)	0.066 (7)	0.183 (18)	6.9 (22)
H (2)	0.250 (9)	0.141 (7)	0.208 (20)	7.0 (27)	H (5)	0.053 (12)	0.123 (10)	0.487 (29)	11.0 (40)
H (3)	0.002 (13)	0.172 (11)	0.243 (27)	10.1 (40)					

[C25/78 Tab.1]

Tab. 2. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°). In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle

a) Bindungsabstände				b) Bindungswinkel			
O (1)	- N (1)	1.439 (6)		N (1)	- O (1)	- C (1)	108.7 (4)
O (1)	- C (1)	1.337 (7)		O (1)	- O (3)	- C (5)	117.6 (5)
O (2)	- C (3)	1.217 (6)		O (1)	- N (1)	- C (4)	104.1 (4)
O (3)	- C (1)	1.304 (6)		O (1)	- C (1)	- O (3)	119.1 (5)
O (3)	- C (5)	1.472 (9)		O (1)	- C (1)	- C (2)	110.6 (5)
N (1)	- C (4)	1.302 (7)		O (3)	- C (1)	- C (2)	130.3 (5)
C (1)	- C (2)	1.378 (8)		C (1)	- C (2)	- C (3)	132.5 (5)
C (2)	- C (3)	1.439 (7)		C (1)	- C (2)	- C (4)	102.6 (5)
C (2)	- C (4)	1.421 (7)		C (3)	- C (2)	- C (4)	124.9 (5)
C (3)	- C (4)	1.506 (7)		C (3)	- C (3)	- C (2)	126.7 (5)
C (5)	- C (6)	1.483 (13)		N (1)	- C (4)	- C (2)	114.0 (5)
C (5)	- H (1)	1.02 (9)		N (1)	- C (4)	- C (3')	121.8 (5)
C (5)	- H (2)	0.82 (9)		C (2)	- C (4)	- C (3')	124.2 (5)
C (6)	- H (3)	0.87 (12)		O (3)	- C (5)	- C (6)	107.6 (7)
C (6)	- H (4)	0.96 (9)		O (3)	- C (5)	- H (1)	104 (5)
C (6)	- H (5)	0.97 (13)		O (3)	- C (5)	- H (2)	106 (6)
				C (6)	- C (5)	- H (1)	117 (4)
				C (6)	- C (5)	- H (2)	114 (6)
				H (1)	- C (5)	- H (2)	107 (8)
				C (5)	- C (6)	- H (3)	111 (8)
				C (5)	- C (6)	- H (4)	109 (5)
				C (5)	- C (6)	- H (5)	113 (7)
				H (3)	- C (6)	- H (4)	108 (10)
				H (3)	- C (6)	- H (5)	104 (11)
				H (4)	- C (6)	- H (5)	113 (9)

[C25/78 Tab.2]

<sup>6)</sup> International Tables for X-ray Crystallograph, Bd. III, Tabelle 3.3.1 A, Kynoch Press, Birmingham 1962.

<sup>7)</sup> R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, J. Chem. Phys. **42**, 3175 (1965).

<sup>8)</sup> J. M. Stewart, The X-RAY-67 System. Tech. Rep. TR-67-58; Computer Science Centre, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

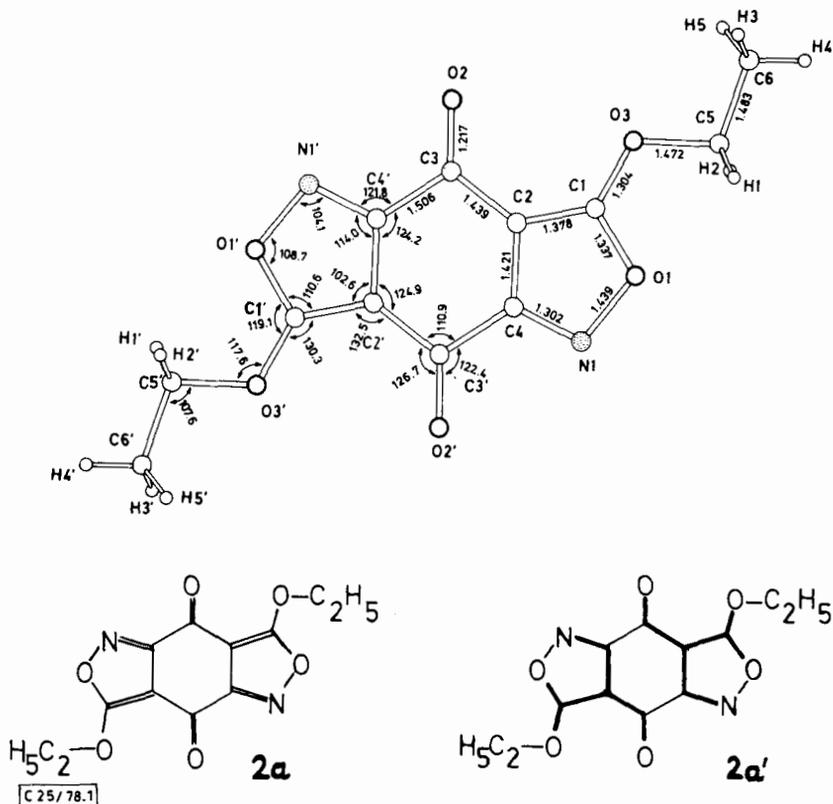


Abb. 1. Molekülstruktur von 3,7-Diethoxy-4*H*,8*H*-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]diisoxazol-4,8-dion (**2a**); Abstände in Å, Winkel in °

Die Röntgenstrukturanalyse ergab für **2a** die Konstitution 3,7-Diethoxy-4*H*,8*H*-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]diisoxazol-4,8-dion. Die Molekülstruktur ist in Abb. 1 dargestellt, Tab. 2 enthält eine Zusammenstellung der Bindungsabstände und -winkel. Das Molekül besitzt auf Grund seiner speziellen Lage ein Symmetriezentrum, darüber hinaus ist in der Kristallstruktur die bei der vorgegebenen Konstitution maximal mögliche  $2/m$  ( $C_{2h}$ )-Symmetrie sehr gut erfüllt.

Das tricyclische Ringsystem ist einschließlich der es substituierenden Sauerstoffatome eben. Die entsprechenden Interplanarwinkel weichen nur unwesentlich von den Idealwerten 0 und 180° ab ( $\Delta \leq 1^\circ$ ). Auch die Kohlenstoffatome der  $C_2H_5$ -Gruppe und H4 liegen annähernd in der Ebene des Tricyclus, obwohl hier schon merkbare Abweichungen auftreten (C5: 0.07 Å; C6: 0.11 Å; H4: 0.21 Å). Die Interplanarwinkel an den exocyclischen Bindungen C1–O3, O3–C5 und C5–C6 differieren geringfügig gegenüber den Erwartungswerten für eine Spiegelsymmetrie: z. B. C2–C1–O3–C5  $-176.7^\circ$ , O1–C1–O3–C5  $4.0^\circ$ , C1–O3–C5–C6  $177.6^\circ$ , O3–C5–C6–H4  $-177^\circ$ . Wie man dem Interplanarwinkel C1–O3–C5–C6 entnehmen kann, sind C1 und C6 bezüglich der O3–C5-Bindung *s-trans* angeordnet.

Die Bindungsabstände im Tricyclus lassen sich in zwei Gruppen einteilen: in Bindungen mit intermediärer Bindungsordnung zwischen Einfach- und Doppelbindung und in Einfachbindungen. Entsprechend der Grenzformel **2a** (s. in Abb. 1) besitzen die Bindungen C3–O2 (1.217 Å), C1–C2 (1.378 Å) und N1–C4 (1.302 Å) den größten Doppelbindungsanteil, aber auch die C2–C4-Bindung (1.421 Å), die C2–C3-Bindung (1.439 Å) und die O1–C1-Bindung (1.337 Å) zeigen einen deutlichen Doppelbindungsanteil. Desgleichen ist die exocyclische C–O-Bindung (C1–O3) der *O*-Ethylgruppe zum Fünfring mit 1.304 Å eine partielle Doppelbindung, wenn man mit der benachbarten C5–O3-Einfachbindung mit einer Länge von 1.472 Å vergleicht. Die Bindungen C3–C4' und N1–O1 im Tricyclus sind dagegen weitgehendst Einfachbindungen. Der C–C-Bindungsabstand C3–C4' im *p*-Chinongerüst von 1.506 Å entspricht dem Abstand, der von Pauling<sup>9a)</sup> für einen C(sp<sup>2</sup>)–C(sp<sup>2</sup>)-Einfachbindungsabstand (1.514 Å) angegeben wird. Der N1–O1-Abstand beträgt 1.439 Å, in Übereinstimmung mit dem Erwartungswert für eine N–O-Einfachbindung<sup>9b, 10)</sup>. Den gleichen Bindungsabstand (1.438(7) Å) haben wir kürzlich in der Struktur des *N*-Benzyl-*syn*-benzamidoxims gefunden<sup>11)</sup>. Die Bindungslängen lassen den Schluß zu, daß die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen sich nicht über das gesamte tricyclische System erstreckt, sondern an den C–C- und N–O-Einfachbindungen unterbrochen ist. Die beiden getrennten Bereiche der Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen sind in Formel **2a'** (in Abb. 1) durch dicke Striche gekennzeichnet. Ein analoger Fall, bei dem gleichfalls die  $\pi$ -Wechselwirkung in einem *p*-Chinongerüst an zwei gegenüberliegenden Nachbarbindungen zu den C=O-Gruppen unterbrochen ist, liegt beim 4,6-Dianilino-2-phenyl-5,8-chinolinchinon vor<sup>12)</sup>. Die Winkel im zentralen Chinongerüst sind deutlich verschieden. Als Folge der ankondensierten Fünfringe weiten die Winkel an den Kondensationsstellen (C2 und C4) der Fünfringe deutlich auf (124.2 bzw. 124.9°), während die Innenwinkel an den C=O-Gruppen auf 110.9° verkleinern. Die Außenwinkel an C1, C2 und C3 werden geprägt durch die *peri*-Wechselwirkung zwischen O2 und O3. Die Winkel im System O3–C1–C2–C3–O2 weiten alle auf Grund dieser Wechselwirkung auf: Der Winkel C2–C1–O3 vergrößert auf 130.3° gegenüber dem Nachbarwinkel O1–C1–O3 = 119.1°. Der Winkel C1–C2–C3 beträgt 132.5°, deutlich größer als der vergleichbare Winkel N1–C4–C3' (121.8°), und schließlich ist auch der Winkel C2–C3–O2 mit 126.7° gegenüber dem exocyclischen Nachbarwinkel O2–C3–C4' mit 122.4° aufgeweitet. Die Differenz der Außenwinkel an C2 und C4 beeinflusst auch die große Differenz der Innenwinkel im Fünfring an diesen Atomen: 102.6° gegenüber 114.0°.

Die Moleküle sind im Kristallverband in Richtung der monoklinen  $\hat{z}$ -Achse stapelförmig angeordnet (Abb. 2). Die einzelnen Moleküle in den Stapeln werden durch den Gittervektor  $\hat{c}$  ( $|\hat{c}| = 4.708 \text{ \AA}$ ) ineinander übergeführt. Da die Molekülebene (beste Ebene durch den tricyclischen Molekülteil) gegen die *c*-Achse um 41.5° geneigt ist, beträgt der Abstand der parallelen Molekülebenen innerhalb der Stapel nur 3.12 Å. Dieser Wert ist deutlich kleiner als der Schichtabstand im Graphit: 3.35 Å<sup>13)</sup>. Die Neigung der Moleküle zur *c*-Achse bzw. (001)-Ebene führt dazu, daß in Richtung der Ebenennormale nur Teile

<sup>9)</sup> <sup>a)</sup> L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., S. 233, Cornell Univ. Press, Ithaca 1960. – <sup>b)</sup> S. 228–229.

<sup>10)</sup> P. G. Jönsson und W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **26**, 536 (1970).

<sup>11)</sup> A. Gieren und B. Dederer, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **33**, 3296 (1977).

<sup>12)</sup> A. Gieren und F. Schanda, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **33**, 2554 (1977).

<sup>13)</sup> G. E. Bacon, *Acta Crystallogr.* **4**, 558 (1951).

der Moleküle überlappen. In Abb. 3 sind drei in *c*-Richtung aufeinanderfolgende Moleküle eines Stapels auf die Molekülebene projiziert. Sie sind parallel zueinander so verschoben, daß die Ethoxygruppen auf Lücke liegen. In den Überlappungsbereichen muß man auf Grund des geringen Abstandes der parallelen Molekülebenen von 3.12 Å eine stärkere Wechselwirkung zwischen den  $p_z$ -Orbitalen postulieren. Diese Wechselwirkung ist möglicherweise auch die Ursache für die relativ schlechte Löslichkeit der Substanz in allen gängigen Lösungsmitteln. Wie man aus der Abb. 2 ersehen kann, stehen bei den in  $\vec{b}$ -Richtung aufeinanderfolgenden Stapeln die Moleküle von Stapel zu Stapel fast senkrecht aufeinander. Der Winkel zwischen den Molekülebenen beträgt 83°.

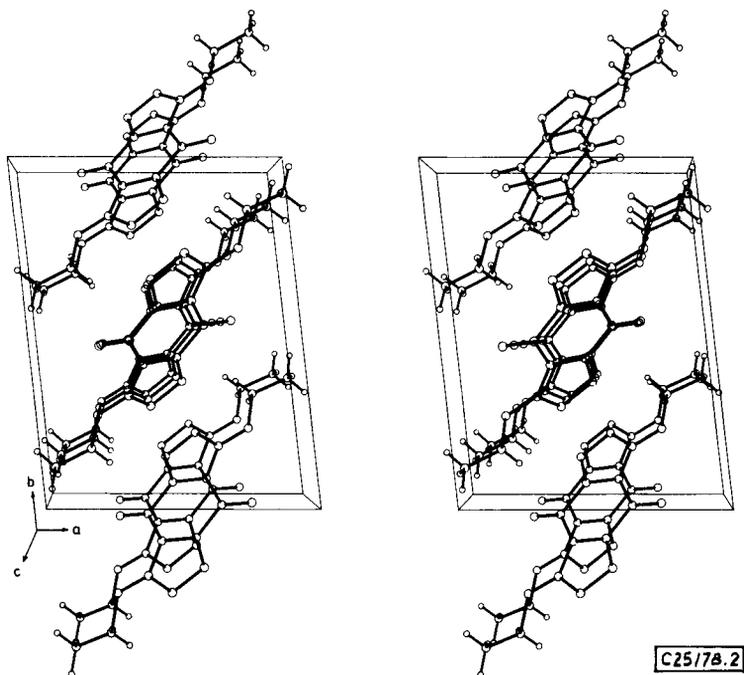


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Packung der Moleküle von **2a** im Kristallverband

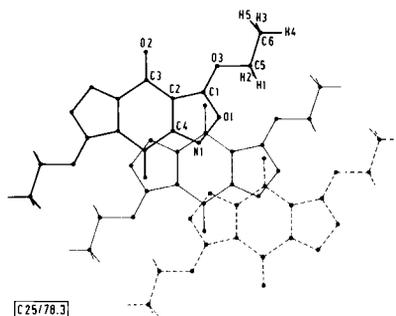


Abb. 3. Projektion dreier in einem Stapel benachbarter Moleküle von **2a** auf die Molekülebene

Der *BASF Aktiengesellschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. A. Hotzel und Herrn F. Beran für die Massenspektren, den Herren Dipl.-Chem. W. Kramer, Dipl.-Chem. G. Schäfer und Herrn G. Beutel für die  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, den *Farbenfabriken Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert, Gerät nach Dr. Tottoli der Firma Büchi, Zürich, und Schmelzpunktmikroskop der Firma Reichert, Wien. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325. –  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker HX 90 E mit Fourier-Einheit der Firma Bruker-Physik AG, Karlsruhe-Forchheim. – Massenspektren: Varian MAT 311, Messung der metastabilen Zerfälle nach der DADI-Methode (direct analysis of daughter ions). – Elementaranalysen: C, H, N-Analysator der Firma Heraeus, Hanau.

*2,5-Diazido-3,6-dioxo-1,4-cyclohexadien-1,4-dicarbonsäure-diethylester (1b)*: Zur Lösung von 3.3 g (10 mmol) *2,5-Dichlor-3,6-dioxo-1,4-cyclohexadien-1,4-dicarbonsäure-diethylester (1a)* in 100 ml Tetrahydrofuran wird portionsweise zwischen 0 und  $+5^\circ\text{C}$  eine Lösung von 1.3 g (20 mmol) Natriumazid in 80 ml Wasser gegeben; man rührt noch 10–20 min im Temperaturbereich 0 bis  $+5^\circ\text{C}$ , gießt in 200 ml Wasser – abgekühlt auf  $+5^\circ\text{C}$  – und saugt den Kristallbrei schnell ab. Orange-gefärbte Kristalle, die unter  $0^\circ\text{C}$  längere Zeit beständig sind. Ausb. 3.2 g (97%), Schmp.  $167^\circ\text{C}$  (Zers.).

IR (KBr):  $\text{N}_3$  2210, 2130;  $\text{C}=\text{O}$  1740, 1655;  $\text{C}=\text{C}$   $1580\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_6$  (334.2) Ber. C 43.12 H 3.01 N 25.14 Gef. C 43.64 H 2.95 N 23.47

*3,6-Dioxo-2,5-bis(phenylamino)-1,4-cyclohexadien-1,4-dicarbonsäure-diethylester (1c)*: Zur Lösung von 668 mg (2 mmol) **1b** in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei  $-50$  bis  $-60^\circ\text{C}$  eine Lösung von 372.4 mg (4 mmol) Anilin in 10 ml Tetrahydrofuran getropft; dabei färbt sich die Lösung dunkelrot. Nach 1 h läßt man auf Raumtemp. auftauen, gibt 50 ml Wasser hinzu, extrahiert dreimal mit je 100 ml Chloroform, wäscht die vereinigten Extrakte dreimal mit je 50 ml Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird auf 2–3 ml eingengt, der Rückstand an Kieselgel ( $50 \times 2.5\text{ cm}$ , Kieselgel 60 „Merck“) mit Chloroform/Essigester (2:1) chromatographiert; Umkristallisation aus Benzol, violette Kristalle. Ausb. 700 mg (80%), Schmp.  $244\text{--}246^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>14)</sup>  $246^\circ\text{C}$ ).

IR (KBr): NH 3260, CH 2980,  $\text{C}=\text{O}$  1725,  $1635\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.0$  (t,  $J = 7\text{ Hz}$ , 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.56 (q,  $J = 7\text{ Hz}$ , 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.2–7.4 (m, 10 H, Aromaten-H), 8.8 (s, 2 H, NH).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$  (434.5) Ber. C 66.35 H 5.10 N 6.44 Gef. C 66.61 H 5.17 N 6.83

*3,7-Diethoxy-4H,8H-benzol[1,2-c:4,5-c']diiisoxazol-4,8-dion (2a)*: Die Lösung von 434.5 mg (1 mmol) **1b** in 10 ml Benzol wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, der Niederschlag abgesaugt und aus 50 ml Acetonitril umkristallisiert; farblose Kristalle. Ausb. 230 mg (83%), Schmp.  $202^\circ\text{C}$  (Zers.).

IR (KBr):  $\text{C}=\text{O}$  1715,  $\text{C}=\text{C}$  1600,  $\text{C}=\text{N}$  1585,  $\text{C}-\text{O}$  1010,  $970\text{ cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 213 (3.9), 273 (3.9), 290 nm (4.0). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 1.59$  (t,  $J = 7.1\text{ Hz}$ , 6 H, 2x  $\text{CH}_3$ ), 4.8 (q,  $J = 7.1\text{ Hz}$ , 4 H, 2x  $\text{OCH}_2$ ). – MS (70 eV):  $m/e$  (%) = 278.05 (24,  $\text{M}^+$ ), 250.02 (80,  $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$ ), 222.03 (39,  $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{CO}$ ), 139.03 (67,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3^+$ ), 111.03 (92,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3^+ - \text{CO}$ ), 94.03 (100,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$  (278.2) Ber. C 51.81 H 3.62 N 10.07 Gef. C 51.80 H 3.66 N 9.97

<sup>14)</sup> A. Hantsch und A. Zeckendorf, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1312 (1887).

3,7-Dipiperidino-4*H*,8*H*-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]diisoxazol-4,8-dion (**2b**): 278 mg (1 mmol) **2a** werden mit 188 mg (2 mmol) Piperidin in 20 ml Ethanol 24 h bei 50 °C gerührt, der Rückstand der Lösung wird aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 310 mg (87%), Schmp. 259 °C (Zers.).

IR (KBr): C–H 2950, 2920, 2860, C=O 1665, C=C 1580  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 217 (4.2), 312 (4.4), 351 nm (4.2). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.75 (m, 12 H, Piperidin-3-, 4-, 5-H), 4.05 (m, 8 H, Piperidin-2-, 6-H). – MS (70 eV):  $m/e$  (%) = 356 (8,  $\text{M}^+$ ), 355 (9,  $\text{M} - \text{H}$ ), 328 (2,  $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$ ), 300 (8,  $\text{M} - 2 \times \text{C}_2\text{H}_4$ ), 273 (4,  $\text{M} - \text{C}_5\text{H}_9\text{N}$ ), 245 (22,  $\text{M} - \text{C}_5\text{H}_9\text{N} - \text{C}_2\text{H}_4$ ), 84 (100,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$ ), 83 (67,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}^+$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$  (356.4) Ber. C 60.66 H 5.66 N 15.72 Gef. C 60.51 H 5.65 N 15.70

3,7-Diamino-4*H*,8*H*-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]diisoxazol-4,8-dion (**2c**): Zur Lösung von 2.22 g (8 mmol) **2a** in 200 ml Ethanol werden bei 50 °C 2 ml (26.7 mmol) wäßr. 25proz. Ammoniaklösung gegeben; nach 24 h wird der Kristallbrei abgesaugt, gelbe Kristalle. Ausb. 1.4 g (79.5%); Schmp. > 250 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\text{NH}_2$  3410, 3380 w, 3290 m, 3230 w, 3170 w, 3120; C=O 1680, C=C, C=N 1625 s, C–O 1100, 970  $\text{s cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 216 (3.8), 284 (4.1), 326 nm (4.0). – MS (70 eV):  $m/e$  (%) = 220 (33,  $\text{M}^+$ ), 155 (40), 110 (8,  $\text{M}^+/2$ ).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4$  (220.1) Ber. C 43.65 H 1.83 N 25.45 Gef. C 43.62 H 1.94 N 25.61

[25/78]