

Reaktionen mit Cyclobutendionen, LXI<sup>1)</sup>

## Ringerweiterungen und Umlagerungen von 3-Alkyl-4-phenyl-cyclobutendionen

Walter Ried\* und Manfred Vogl<sup>2)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main,  
Laboratorium Niederrad,  
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt/Main 70

Eingegangen am 18. Mai 1981

Die Oxidation der Titelverbindungen **1a** und **b** führt unter einer für Cyclobutendione neuartigen, benzilsäureanalogen Ringerweiterungsreaktion zu dem Cyclopententriion **3** bzw. dem Cyclopentenedion **5**. Die durch Nitrosierung von **1a**, **b** dargestellten Oxime **6a**, **b** werden – ebenfalls unter Ringerweiterung – zu den Fünfringen **4d** und **5** hydrolysiert. **4d** wird zu **3** oxidiert und zu **7** methyliert. Die Beckmann-Umlagerung von **6a**, **b** ergibt das Amid **10** bzw. das Amin **11**. **6a** kann weiterhin zu **13** acetyliert oder zum Nitril **14** dehydratisiert werden.

### Reactions with Cyclobutenediones, LXI<sup>1)</sup>

#### Ring Expansions and Conversions of 3-Alkyl-4-phenylcyclobutenediones

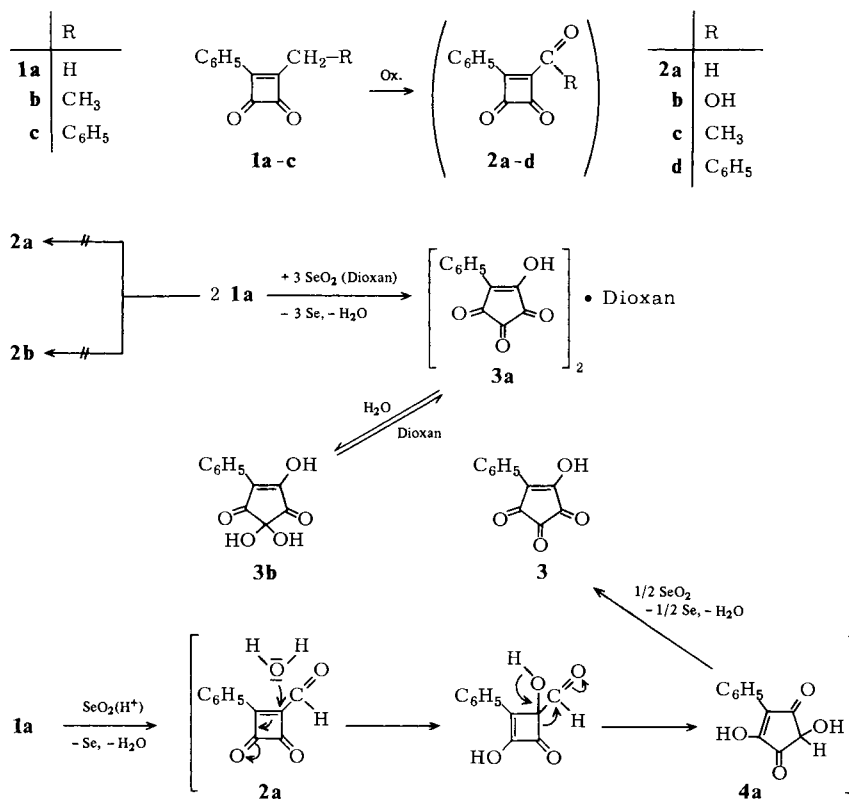
In a novel reaction for the cyclobutenedione system, oxidation of the title compounds **1a** and **b** leads to ring expansion with formation of cyclopentenetrione **3** and cyclopentenedione **5**. The oximes **6a** and **b**, produced by nitrosation of **1a** and **b**, can be hydrolysed to the ring enlarged structures **4d** and **5**. **4d** is oxidized to **3** and methylated to **7**. Beckmann-conversion of **6a** and **b** results in the formation of the amide **10** and the amine **11**. **6a** is acetylated to **13** or dehydrated to the nitrile **14**.

Wie wir gezeigt haben<sup>1)</sup>, ist die  $\alpha$ -Methylengruppe in 3-Alkyl-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dionen (**1a**–**c**)<sup>3)</sup> besonders reaktiv. Es sollte daher untersucht werden, ob eine Oxidation dieser Verbindungen zu den Cyclobutendionen **2a**–**d** oder die Bildung von Derivaten gleicher Oxidationsstufe möglich ist.

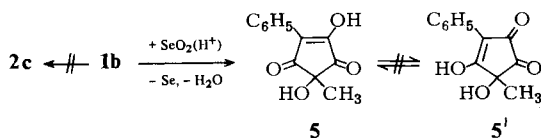
3-Methyl-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (**1a**) kann mit Selendioxid in einem Dioxan/Wasser/Essigsäure-Gemisch in der Siedehitze oxidiert werden. Es entsteht jedoch weder der Aldehyd **2a** noch die Säure **2b**, sondern ein zu **2b** isomeres Produkt, das durch Analyse und spektroskopische Daten als 4-Hydroxy-5-phenyl-4-cyclopenten-1,2,3-trion (**3**)<sup>4)</sup> charakterisiert ist. **3** kann je nach Aufarbeitung mit einem halben mol Dioxan als Kristalllösungsmittel in Form roter Kristalle **3a** oder mit einem mol Hydratwasser als gelber Feststoff **3b** isoliert werden.

Die Entstehung des Cyclopententriionsystems wird von uns dahingehend interpretiert, daß nach einer primären Oxidation von **1a** zu **2a** zunächst eine hydrolytische Ringerweiterung stattfindet, die in ihrem Verlauf der Benzilsäure-Umlagerung ähnlich ist. Die Reaktion in saurem Medium hat eine Parallele in den Umlagerungen von vici-

nenen Triketonen<sup>5)</sup>. Der Fünfring **4** müßte im letzten Reaktionsschritt – der experimentell nachvollziehbar ist – zu **3** oxidiert werden.




Auch die unter gleichen Bedingungen wie bei **1a** durchgeführte Oxidation von **1b** ergibt statt des erwarteten Ketons **2c** ein Ringerweiterungsprodukt, das hellgelbe, kristalline 2,4-Dihydroxy-2-methyl-5-phenyl-4-cyclopenten-1,3-dion (**5**).



Die Konstitution von **5** geht aus Analyse und Spektren hervor. Da die IR-Carbonylvalenzschwingungsbanden sowie Intensität und Lage des UV-Maximums von **5** sehr gut mit den für 4-Hydroxy-5-phenyl-4-cyclopenten-1,3-dione<sup>4,6)</sup> gefundenen Werten übereinstimmen (s. Tab. 1), muß dieses Fünfringsystem auch **5** zugrunde liegen. Eine tautomere Struktur **5'** kann daher ausgeschlossen werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]Aceton, TMS interner Standard) steht mit der Konstitution in Einklang. Die Aromatenresonanz ist in zwei Multipletts (2H : 3H) aufgespalten; die beiden Hydroxylprotonen absorbieren als breites, mit D<sub>2</sub>O austauschbares Signal bei δ = 5.4–7.2; die Methylgruppe ergibt ein Singulett bei δ = 1.42.

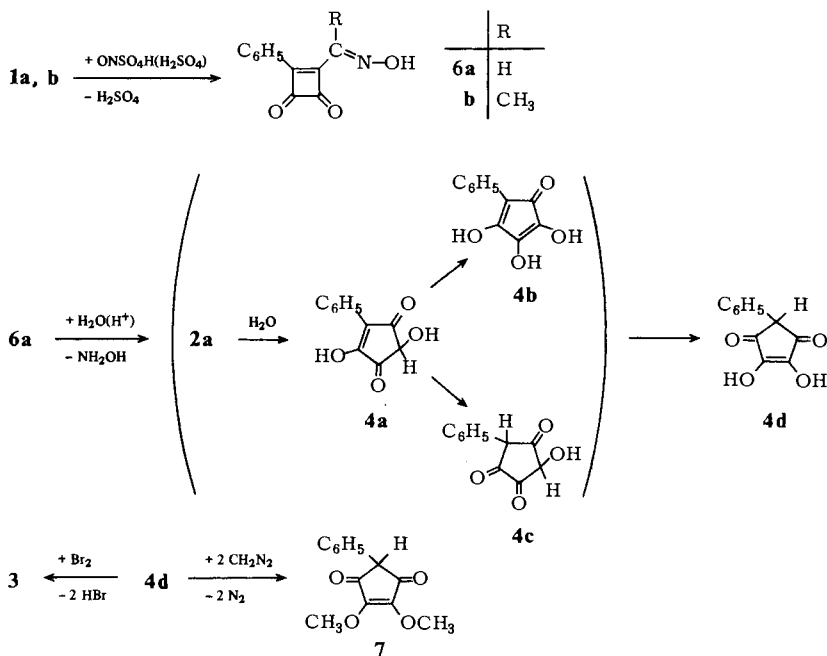
Tab. 1. Spektroskopische Daten von 4-Hydroxy-5-phenyl-4-cyclopenten-1,3-dionen

	IR-Daten $\nu_{C=O}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		UV-Daten $\lambda_{\text{max}}$ [nm]/lg $\epsilon$
<b>5:</b> R = OH R' = CH <sub>3</sub>	1740	1685	322/4.04
<b>3b:</b> R = R' = OH	1743	1690	324/4.11
R = R' = H <sup>6)</sup>	1741	1680	318/4.06
R = R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>6)</sup>	1745	1680	333/4.03

Für die Bildung von **5** kann der gleiche Reaktionsverlauf angenommen werden, der auch die Entstehung von **4a** bzw. **3** erklärt. Im Gegensatz zu **4a** kann **5** nicht weiter oxidiert werden.

Eine Oxidation von **1c** ist nicht möglich.

Obgleich **2a** und **c** unter den zuvor geschilderten Bedingungen nicht zu isolieren sind, lassen sich doch deren Oxime **6a** und **b** durch Nitrosierung von **1a**, **b** darstellen. Alkyl-nitrite sind hierbei als Reagenzien unwirksam, dagegen erfolgt die Bildung der Oxime in einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure in konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur in ein bis zwei Tagen mit hohen Ausbeuten. **1c** kann nicht oximiert werden.



Die gelbkristallinen Oxime **6a** und **b** zeigen im IR Carbonylbanden bei 1785, 1765 (**6a**) bzw. 1789, 1770  $\text{cm}^{-1}$  (**6b**), die die Erhaltung des Vierringsystems beweisen. Die intensiven Absorptionen bei 3330 bzw. 3315  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}$ ; **6a**, **b**) sind auf intermolekulare H-Brückenbindungen zurückzuführen, was auf eine (*E*)-Konfiguration der Oxime hinweist. Eine (*Z*)-Konfiguration kann

ausgeschlossen werden, da diese eine intramolekulare Chelatisierung zwischen der Seitenkette und der C-2-Carbonylgruppe erwarten läßt, wie sie von strukturanalogen Cyclobutendionen<sup>7,8)</sup> bekannt ist. Die C=O- und OH-Banden der Chelatstruktur sollten aber eindeutig von den beobachteten Signalen abweichen<sup>7,8)</sup>.

**6a** und **b** können in alkoholischer Salzsäure verseift werden, wobei wiederum nicht die Vierringe **2a** und **c**, sondern die Cyclopentendione **4d** und **5** entstehen. Die Darstellung von **5** aus **6b** ist der Oxidation von **1b** durch bessere Ausbeute überlegen.

**4d** wird durch Analyse und Spektren eindeutig als 4,5-Dihydroxy-2-phenyl-4-cyclopenten-1,3-dion bestimmt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]DMSO, TMS interner Standard) werden drei Signale sichtbar: ein unaufgespaltenes Aromatenmultiplett, das auf fehlende Phenyl-Konjugation hinweist, ein Methinproton-Signal bei  $\delta = 4,20$  und ein sehr breites, mit D<sub>2</sub>O austauschbares Signal ( $\delta = 8-12$ ), das stark aciden OH-Gruppen entspricht. Im IR-Spektrum wird eine in drei Bereiche gegliederte intensive Absorption bei  $3660-2500\text{ cm}^{-1}$  betrachtet, die freien (3660) sowie inter- und intramolekular verbrückten Hydroxylgruppen (3350-3150, 3150-2500) zugeordnet werden kann<sup>9)</sup>. Die Lage der Carbonylbanden ( $1740, 1680, 1645\text{ cm}^{-1}$ ) gleicht der analoger Cyclopentendionsysteme<sup>6,10)</sup>. Die völlige Übereinstimmung der UV-Maxima (in Ethanol) von **4d** ( $\lambda_{\text{max}}/\lg \epsilon = 305\text{ nm}/3,97$ ) und 4,5-Dihydroxy-2,2-diphenyl-4-cyclopenten-1,3-dion ( $\lambda_{\text{max}}/\lg \epsilon = 305\text{ nm}/3,90$ )<sup>10)</sup> belegt weiterhin die Konstitution.

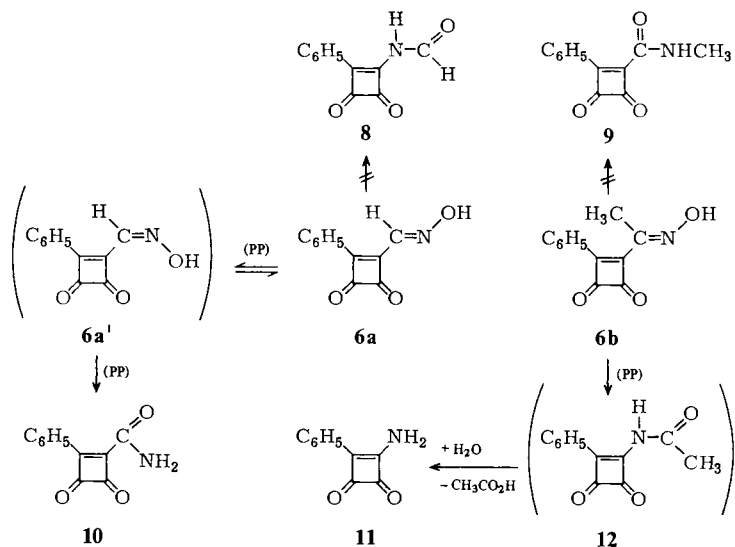
**4d** läßt sich beim Erhitzen mit Brom oder Selendioxid zu **3** dehydrieren und mit Diazomethan zum Dimethoxyderivat **7** umwandeln, dessen Symmetrie durch die Äquivalenz der Methylgruppen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bewiesen wird.

Die Bildung von **4d** und **5** kann so erklärt werden, daß zunächst eine Hydrolyse der Oxime zu **2a** bzw. **2c** stattfindet. Diese Hydrolyse sollte leichter vonstatten gehen als ein konkurrierender Angriff am Vierringsystem, da Cyclobutendione bekanntlich säurerestabil sind<sup>11)</sup>. Wie bereits geschildert, folgt dann eine Öffnung zu den Fünfringen **4a** bzw. **5**. **4a** lagert sich zum Tautomeren **4d** um, wobei man **4b** oder **4c** als Zwischenstufen annehmen kann. Über die Darstellung von **4d** durch Hydrolyse des Diacetats von **2a** werden wir in Kürze berichten.

Während Solvolysen von Phenylcyclobuten-1,2-dionen bisher ausschließlich offenkettige Produkte oder Lactone ergaben<sup>11)</sup>, liegen mit **3**, **4d** und **5** erstmals isocyclische Erweiterungsprodukte vor. Die Versuche lassen darauf schließen, daß prinzipiell Formyl- und  $\alpha$ -Ketocyclobuten-1,2-dione in wäßrigem, saurem Medium instabil sind und im Sinne einer der Benzilsäure-Umlagerung ähnlichen Reaktion zu 2,5-Dihydroxy-4-phenyl-4-cyclopenten-1,3-dionen erweitert werden.

Die Behandlung von **6a** und **b** mit 80°C heißer Polyphosphorsäure (PP) führt bei beiden Stoffen zu Beckmann-Umlagerungen. Aus dem Reaktionsansatz von **6a** wird das Vierringcarbamid **10**, aus der Umsetzung von **6b** wird die Aminoverbindung **11** isoliert.

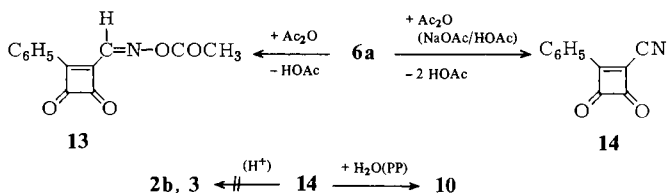
**10** weist im IR-Spektrum bei  $1785$  und  $1775\text{ cm}^{-1}$  zwei Carbonylvalenzschwingungen auf, die dem Cyclobutendionsystem entsprechen. Die Absorptionen bei  $3500-3150$  ( $\nu\text{NH}$ ) und  $1670\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ) werden der Amidfunktion zugeordnet. Die mit Trifluoressigsäure austauschbaren Protonen der NH<sub>2</sub>-Gruppe treten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]DMSO, TMS innerer Standard) bei 7.75 ppm in Resonanz. Eine Bildung des Formamids **8** ist sowohl durch die NMR-Daten als auch durch die unter den Reaktionsbedingungen anzunehmende Hydrolyse (vergleiche: **12** → **11**) auszuschließen.



**11** wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe<sup>12)</sup> identifiziert.

Die Entstehung von **11** verläuft offensichtlich über das Amid **12**, das unter Wanderung des Cyclobutendion-Systems primär aus dem (*E*)-Oxim **6b** gebildet<sup>13)</sup> und sofort hydrolytisch zu **11** gespalten wird. Das zu **12** isomere Amid **9** wird nicht beobachtet.

Im Gegensatz zu **11** lagert sich **6a** nicht unter Wanderung des Vierrings zum Formamid **8** um, sondern bildet das Amid **10**. Eine vorübergehende (*E*)-(*Z*)-Isomerisierung von **6a** zu **6a'** ist dabei in Betracht zu ziehen. Obgleich **10** wie **2a** und **c** eine  $\alpha$ -Keto-Gruppe am Ring aufweist, tritt keine Ringöffnung ein. Die Beständigkeit von **10** lässt sich jedoch aus der geringen Carbonylaktivität heraus erklären, die einen nucleophilen Angriff des sich öffnenden Cyclobutendions verhindert.



Wird das Oxim **6a** unter milden Bedingungen mit Acetanhydrid behandelt, so entsteht das Acetat **13**. Die Umsetzung mit Acetanhydrid, Natriumacetat und Essigsäure führt dagegen unter Dehydratisierung zum Nitril **14**, dessen Synthese durch Substitution geeigneter Phenylcyclobuten-1,2-dione mit Cyaniden bisher nicht gelang<sup>14)</sup>. **14** stimmt in allen charakteristischen Eigenschaften mit dem von *Ooms* et al.<sup>15)</sup> auf anderem Weg erhaltenen 4-Cyan-3-phenylcyclobuten-1,2-dion überein.

Die Hydrolyse von **14** in wässrigen Säuren führt weder zu **2b** noch zu **3**, dagegen wird in Polyphosphorsäure eine Verseifung zum Amid beobachtet.

Wir danken der *Hoechst AG* für Chemikalienspenden und die Bereitstellung eines Autoklaven.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Electrothermal Apparatus 6304, korrigiert. – IR-Spektren (KBr): Gerät Perkin Elmer 177 und 337. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (TMS interner Standard): Gerät Varian EM-360 (60 MHz). – UV-Spektren (Ethanol): Gerät Beckman DB-GT. – CHN-Analysen: Elemental Analyser 1104, Carlo Erba.

*4-Hydroxy-5-phenyl-4-cyclopenten-1,2,3-trion (3)*<sup>4)</sup>: 5.16 g (30 mmol) **1a**<sup>3)</sup> und 5.0 g (45 mmol) Selendioxid werden in 18 ml Dioxan, 1 ml Wasser und 1 ml Eisessig 20 h im Ölbad unter Rückfluß gekocht, wobei schwarzes Selen ausfällt. Man versetzt anschließend mit 30 ml Aceton und kocht weitere 2 h, um restliches Selendioxid zu zerstören. Es wird filtriert und eingengt. Mit heißem  $\text{CCl}_4$  wird unumgesetztes **1a** aus dem Ansatz gelöst. Der rotbraune Rückstand wird mit Ether gewaschen, zuerst aus Essigester und anschließend aus Dioxan umkristallisiert. Es bilden sich tiefrote Nadeln mit einem halben mol Dioxan als Kristalllösungsmittel. Ausb. 1.9 g (26%), Schmp.  $212^\circ\text{C}$  (Zers.) (Lit.<sup>4)</sup>  $206^\circ\text{C}$ , Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 3.5$  (s; 4H, Dioxan), 7.0–7.5 (m; 3H), 7.9–8.3 (m; 2H), 11.6 (s; 1H,  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar).

**3a**:  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_{10} = [(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_4)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]$  (492.5) Ber. C 63.42 H 4.09 Gef. C 63.39 H 3.95

Kristallisation von **3a** aus wäßrigem Ether ergibt gelbbraune Kristalle von **3b** mit einem mol Hydratwasser. Schmp.  $201^\circ\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (220.2) Ber. C 59.99 H 3.67 Gef. C 59.91 H 3.74

*2,4-Dihydroxy-2-methyl-5-phenyl-4-cyclopenten-1,3-dion (5)*: 1.07 g (5.0 mmol) **1b**<sup>3)</sup> und 555 mg (5.0 mmol) Selendioxid werden wie zuvor umgesetzt. Nach Zerstörung des überschüssigen Selendioxids wird filtriert und eingengt. Mehrmalige Kristallisation aus Benzol/Toluol unter Zusatz von wenig Aktivkohle ergibt 250 mg (23%) hellgelbe Kristalle vom Schmp.  $187^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR: 3680–2850, Maximum 3265 (OH), 2935 (CH), 1740, 1685 (C=O), 1620, 1600, 1575, 1500 (C=C), 1382 ( $\delta\text{OH}$ ), 775,  $690\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{CH}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 1.42$  (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.4–7.2 (s, breit; 2H,  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar, OH), 7.15–7.5 (m; 3H), 7.85–8.2 (m; 2H). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 322 nm (4.04).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (218.2) Ber. C 66.05 H 4.62 Gef. C 66.11 H 4.72

*3-[(E)-Hydroxyiminomethyl]-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (6a)*: 5.16 g (30 mmol) **1a** und 4.2 g (33 mmol) Nitrosylschwefelsäure werden 2 d bei Raumtemp. in 250 ml konz. Schwefelsäure gerührt. Der Ansatz wird dann auf ca. 1 l Eis gegossen; die ausgefallenen Flocken werden abgesaugt und mit viel warmem Wasser gewaschen. Nach Trocknen kristallisiert man aus Methanol um. Es fallen gelbe Kristalle aus. Ausb. 4.3 g (71%), Schmp.  $206^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR: 3650–2900, Maximum 3330 (OH), 3065 (CH), 1785, 1765 (C=O), 1590, 1570, 1500, 1450 (C=C), 768,  $685\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{CH}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 7.4$ –7.7 (m; 3H), 8.0–8.3 (m; 2H), 8.48 (s; 1H), 13.15 (s, breit; 1H,  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar).

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NO}_3$  (201.2) Ber. C 65.67 H 3.48 N 6.96 Gef. C 65.68 H 3.40 N 6.92

*3-[1-((E)-Hydroxyimino)ethyl]-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (6b)*: 1.86 g (10 mmol) **1b** und 1.34 g (10.5 mmol) Nitrosylschwefelsäure werden 28 h in 70 ml konz. Schwefelsäure gerührt. Man gießt auf Eis und extrahiert mit Ether, wäscht neutral und engt ein. Aus Methanol bilden sich gelbe Kristalle. Ausb. 1.74 g (81%), Schmp.  $170^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR: 3650–2900, Maximum 3315 (OH), 1789, 1770 (C=O), 1597, 1495 (C=C), 775,  $695\text{ cm}^{-1}$  (CH). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 2.32$  (s; 3H), 7.3–8.0 (m, 3H), 8.3–8.7 (m; 2H), 12.95 (s, breit; 1H,  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_3$  (215.2) Ber. C 66.97 H 4.21 N 6.51 Gef. C 66.78 H 4.15 N 6.32

*4,5-Dihydroxy-2-phenyl-4-cyclopenten-1,3-dion (4d)*: 2.0 g (10 mmol) **6a** werden mit 1.0 g (10 mmol) Acetylaceton in einem Gemisch von 20 ml konz. Salzsäure, 120 ml Ethanol und 200 ml

Wasser 3 h unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte Lösung wird mit Ether extrahiert und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Einengen i. Vak. wird das Rohprodukt aus wenig Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.1 g (54%) farblose Kristalle, Schmp. 212°C (Zers.). – IR: 3660, 3550–3150, 3150–2500 (OH), 1740, 1680, 1645 (C=O), 1605, 1590, 1502 (C=C), 700, 738 cm<sup>-1</sup> (CH). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 4.20 (s; 1H), 6.9–7.6 (m; 5H), 8–12 (s, sehr breit; 2H, D<sub>2</sub>O austauschbar). – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 305 nm (3.97).

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (204.2) Ber. C 64.71 H 3.92 Gef. C 64.57 H 3.74

*Darstellung von 5 aus 6b*: 1.07 g (5.0 mmol) **6b** und 500 mg (5.0 mmol) Acetylaceton werden in einem Gemisch aus konz. Salzsäure/Wasser/Ethanol (1.5:15:8) 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung der Lösung wird mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird gewaschen, getrocknet und eingeengt. Aus Benzol/Toluol erhält man 750 mg (69%) hellgelbe Kristalle.

*Darstellung von 3a aus 4d*: 204 mg (1.0 mmol) **4d** werden mit 160 mg (1.0 mmol) Brom in 50 ml Eisessig 30 min unter Rückfluß gekocht. Das nach Einengen erhaltene Rohprodukt wird aus wenig Dioxan umkristallisiert. Ausb. 150 mg (60%) rotes **3a**.

*4,5-Dimethoxy-2-phenyl-4-cyclopenten-1,3-dion (7)*: Die Lösung von 510 mg (2.5 mmol) **4d** in wenig absol. THF wird mit 5.5 mmol Diazomethan in etherischer Lösung versetzt. Der geringe Überschuss des Methylierungsmittels wird i. Vak. abgezogen, der Ansatz zur Trockne eingeengt und aus wenig Methanol umkristallisiert. Es bilden sich farblose, flockige Kristalle. Ausb. 350 mg (60%), Schmp. 96°C. – IR: 3070, 3010, 2960, 2910, 2860 (CH), 1750, 1695 (C=O), 1635, 1590, 1500 (C=C), 735, 700 cm<sup>-1</sup> (CH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.91 (s; 1H), 4.22 (s; 6H), 6.9–7.4 (m; 5H).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (232.3) Ber. C 67.24 H 5.17 Gef. C 67.02 H 5.05

*3,4-Dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-carboxamid (10)*: 1.0 g (5.0 mmol) **6a** wird 3 h in 50 ml Polyphosphorsäure bei 80°C gerührt. Man löst den Ansatz in 300 ml Eiswasser. Es fallen helle Flocken aus, die abgesaugt, gewaschen und im Exsiccator getrocknet werden. Aus Methanol (und wenig Aktivkohle) erhält man fahlgelbe Kristalle. Ausb. 390 mg (39%), Schmp. 190°C (Zers.). – IR: 3460, 3440, 3400, 3330, 3180 (NH), 3070 (CH), 1785, 1775 (C=O, Vierring), 1670 (C=O, Amid), 1655 (Schulter, NH), 780, 690 cm<sup>-1</sup> (CH). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 7.2–7.6 (m; 3H), 7.75 (s, breit; 2H, NH<sub>2</sub>), 7.9–8.4 (m; 2H).

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub> (201.2) Ber. C 65.67 H 3.48 N 6.96 Gef. C 65.83 H 3.41 N 6.94

*3-Amino-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (11)*<sup>12</sup>: 645 mg (3.0 mmol) **6b** werden in 60 ml 80°C heißer Polyphosphorsäure gelöst. Es wird 1.5 h bei gleicher Temp. gerührt, der Ansatz dann in Wasser gelöst, die ausgefallenen Flocken werden abgesaugt, neutral gewaschen und getrocknet. Aus Ethanol (und wenig Aktivkohle) erhält man elfenbeinfarbige Kristalle. Ausb. 280 mg (66%), Schmp. 287°C (Zers.) (Lit.<sup>12</sup> 283°C, Zers.).

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> (173.2) Ber. C 69.36 H 4.07 N 8.09 Gef. C 69.65 H 4.24 N 7.99

*3-[(Acetoxymino)methyl]-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (13)*: 1.0 g (5.0 mmol) **6a** wird mit 765 mg (7.5 mmol) Acetanhydrid in 20 ml Benzol 1 h unter Rückfluß gekocht. Es wird eingeengt und aus CCl<sub>4</sub> umkristallisiert. Man erhält gelbbraune Kristalle. Ausb. 960 mg (79%), Schmp. 110°C. – IR: 1780, 1765 (C=O), 1595, 1580 (C=C), 770, 685 cm<sup>-1</sup> (CH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.38 (s; 3H), 7.4–7.9 (m; 3H), 8.5–8.9 (m; 2H), 8.75 (s; 1H).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub> (243.2) Ber. C 64.20 H 3.73 N 5.76 Gef. C 64.10 H 3.82 N 6.03

*3,4-Dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-carbonitril (14)*: 4.02 g (20 mmol) **6a**, 2.55 g (25 mmol) Acetanhydrid und 2.46 g (30 mmol) wasserfreies Natriumacetat werden in 100 ml Eisessig 1 h auf 100°C erhitzt. Man gibt auf 500 ml Eis und extrahiert mit CHCl<sub>3</sub>. Die organische Phase wird

mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Aus Ether/Aceton werden gelbe Kristalle erhalten. Ausb. 2.5 g (68%), Schmp. 153 °C (Lit.<sup>15)</sup> 154 °C).

$C_{11}H_5NO_2$  (183.2) Ber. C 72.13 H 2.75 N 7.64 Gef. C 72.06 H 2.53 N 7.77

*Darstellung von 10 aus 14:* 183 mg (1.0 mmol) **14** werden wie bei der Darstellung von **10** aus **6a** umgesetzt. Ausb. 120 mg (60%).

- 
- <sup>1)</sup> LX. Mittel.: W. Ried und M. Vogl, Chem. Ber. **115**, 403 (1982).
  - <sup>2)</sup> M. Vogl, Teil der Dissertation, Univ. Frankfurt/M. 1981.
  - <sup>3)</sup> W. Ried und M. Vogl, Liebigs Ann. Chem. **1982**, im Druck.
  - <sup>4)</sup> T. Yamazaki, T. Oohama, T. Doiuchi und T. Takizawa, Chem. Pharm. Bull. **20**, 238 (1972).
  - <sup>5)</sup> M. B. Rubin, Chem. Rev. **75**, 177 (1975).
  - <sup>6)</sup> T. Yamazaki und T. Takizawa, Tetrahedron Lett. **1972**, 4675.
  - <sup>7)</sup> A. Bierendempfel, Diplomarbeit, Univ. Frankfurt/M. 1972.
  - <sup>8)</sup> W. Ried und F. Bätz, Liebigs Ann. Chem. **755**, 32 (1972).
  - <sup>9)</sup> L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., S. 71, Steinkopff, Darmstadt 1966.
  - <sup>10)</sup> T. Yamazaki und T. Takizawa, Yakugaku Zasshi **92**, 1350 (1972).
  - <sup>11)</sup> Übersichtsartikel H. Knorr und W. Ried, Synthesis **1978**, 649.
  - <sup>12)</sup> E. J. Smutny, M. C. Caserio und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1793 (1960).
  - <sup>13)</sup> L. G. Donaruma und W. Z. Heldt, Org. React. **11**, 1 (1960).
  - <sup>14)</sup> H. Dietschmann, Dissertation, Univ. Frankfurt/M. 1979.
  - <sup>15)</sup> P. H. J. Ooms, J. W. Scheeren und R. J. F. Nivard, Synthesis **1975**, 639.

[200/81]