

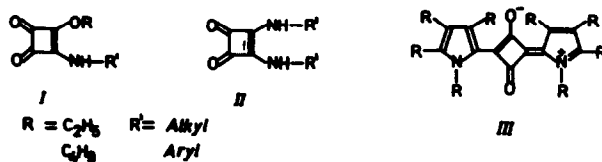
KONDENSATIONSPRODUKTE DER QUADRATSÄURE MIT
PRIMÄREN UND SEKUNDÄREN AROMATISCHEN AMINEN

G. Manecke und J. Gauger¹⁾

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Berlin-Dahlem

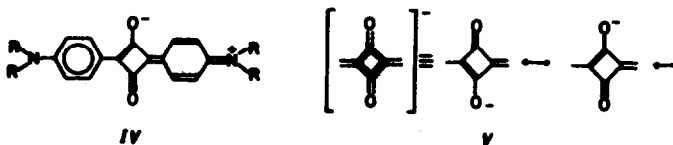
(Received in Germany 29 May 1967)

Aus den Diestern des 1,2-Dihydroxy-cyclobutendions (Quadratsäure QS) erhält man mit Aminen die QS-esteramide I bzw. die QS-bisamide II (2, 3).

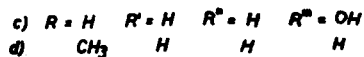
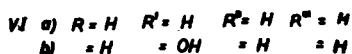


Aus aktivierten Pyrrolen und QS erhält man keine amidartigen Derivate, sondern rotviolette Cyclotrimethinfarbstoffe III (4, 5). Sind die Pyrrole in 2- und 5-Stellung unsubstituiert, so entstehen Gemische von blauen bis blaugrünen Polymerfarbstoffen (4, 5). Mit den Pyrrol-Derivaten reagiert QS also unter elektrophiler Substitution der α -ständigen H-Atome, nicht aber unter Ausbildung einer C - N-Bindung. Ebenso liefern Indole, mehrwertige Phenole, Azulene und tertiäre Amine mit QS unter elektrophiler Substitution zu III analoge Verbindungen (4-7), z. B. den intensiv

blau gefärbten Cyclotrimethinfarbstoff IV (7). Alle diese Verbindungen enthalten das stark mesomeriefähige Dioxocyclobuten-Bindeglied V, das mit den aromatischen Substituenten durch C - C-Bindungen verknüpft ist.



Bei der Reaktion von QS mit primären und sekundären aromatischen Aminen in Alkoholen oder hochsiedenden aprotischen Solventien erhielten wir nun neuartige Verbindungen (VI), bei denen das mesomere Cyclobutendionat-System nicht durch C - C-Bindungen, sondern durch C - N-Bindungen mit den aromatischen Substituenten verbunden ist.



Die Verbindungen VI sind intensiv gelb gefärbt und schwerlöslich in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln. Sie können aus Dimethylformamid (DMF) oder Dimethylsulfoxyd (DMSO) umkristallisiert werden. Sie schmelzen nicht $< 300^{\circ}$, zersetzen sich jedoch ab ca. 250° teilweise unter allmählicher Braunfärbung. Die geringe Löslichkeit und die hohen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte

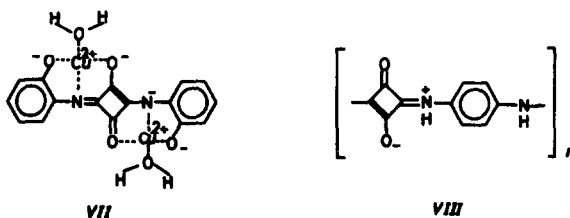
finden in der mesomeriestabilisierten Betainstruktur VI ihre Erklärung. Die angegebene Struktur steht im Einklang mit den Analysen und IR-Spektren.

In den IR-Spektren erscheint die NH-Valenzschwingung bei den Verbindungen VIa-c bei $3100-3300\text{ cm}^{-1}$. Die genaue Lage ist aber nicht angebar, da in diesem Bereich mehrere Banden auftreten. Diese sind bei den Verbindungen VIa und VIc scharf, bei VIb dagegen breit und unscharf und erstrecken sich hier bis ca. 2600 cm^{-1} . Eine ähnliche Aufspaltung der NH-Banden wie bei VIa und VIc wird bei den Hydrochloriden von Aminen beobachtet. Die unscharfen Banden bei VIb entsprechen weitgehend denjenigen der Ausgangsverbindung 2-Amino-phenol und dürften in beiden Fällen auf Wasserstoffbrücken zurückzuführen sein. Bei Verbindung VI d tritt dagegen in Übereinstimmung mit der Struktur keine Absorption im Bereich von $3100\text{ bis }3500\text{ cm}^{-1}$ auf. - Wichtig für den Strukturbeweis ist ferner die IR-Absorption im Bereich der Vierring-C = O-Valenzschwingungen. Diese treten bei den entsprechenden QS-1,2-bisamiden II bei $1770-1840$ und $1680-1730\text{ cm}^{-1}$ auf. Bei den Verbindungen VIa-d fehlen dagegen beide Banden, was wir wie Treibs und Jacob (5) auf die mesomere Struktur der Cyclobutendionat-Gruppierung zurückführen.

Für die Aufnahme eines NMR-Spektrums war allein VI d ausreichend löslich. Aus den Signalintensitäten ergab sich ein Verhältnis von N-Methylprotonen zu aromatischen Protonen von 6 : 10. Dadurch wird eine zu den Verbindungen IV analoge Struktur ausgeschlossen, da sonst das entsprechende Protonenverhältnis 6 : 8 betragen müßte. Damit stimmt auch überein, daß die Verbindungen des Typs IV mit ihrer p-chinoiden Struktur blaue Farbstoffe darstellen, während die Verbindungen VIa-d,

bei denen die π -Elektronen des mesomeren Cyclobutendionat-Systems nicht so stark mit den π -Elektronen der Phenylkerne in Wechselwirkung treten, nur eine intensiv gelbe Farbe besitzen.

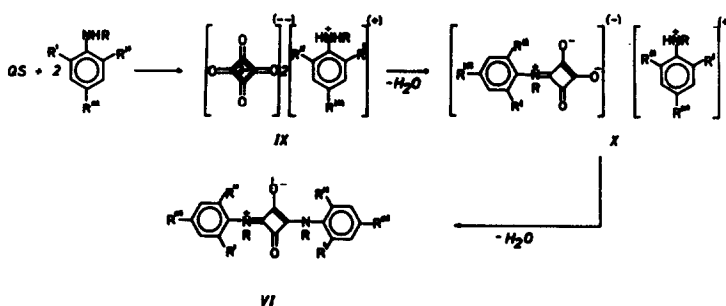
Im Einklang mit der Konstitution VI bilden die Verbindungen VIa-c mit einigen Schwermetallkationen Chelate. Das Kupferchelate von VI wurde isoliert und das Verhältnis Cu^{2+} : Ligand zu 2:1 ermittelt. Dem als Dihydrat aus alkalischen $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen in Form eines schwarzen Pulvers ausfallenden Chelat schreiben wir die Struktur VII zu, jedoch ist diese Konstitution noch durch weitere Untersuchungen zu stützen.



Bei der Kondensation von QS mit p-Phenylendiamin wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, dem wahrscheinlich die polymere Struktur VIII zuzuordnen ist. Die Substanz besitzt eine intensiv rote Farbe und ist nur sehr wenig in DMF und DMSO löslich. Beim Abkühlen fällt sie aus diesen Lösungsmitteln amorph aus.

Den Bildungsmechanismus der Betaine stellen wir uns wie folgt vor: In den als Lösungsmittel verwendeten Alkoholen löst sich die QS zu - nächst unter Esterbildung auf, wobei sich ein Gleichgewicht $\text{QS} \rightleftharpoons \text{Mono- ester} \rightleftharpoons \text{Diester}$ einstellt (2). Während nun die isolierten Diester mit

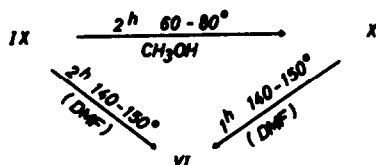
Aminen zu Verbindungen des Typs II kondensieren, wird in den alkoholischen Lösungen der QS bei Zusatz primärer und sekundärer Amine die im Gleichgewicht befindliche QS zunächst unter Bildung der Quadrate (Dioxocyclobutendiolate) IX abgefangen. Diese wandeln sich beim Kochen in Alkohol in Gegenwart überschüssiger QS in die Betaine VI um, wobei möglicherweise die Stufe des Salzes des Monokondensationsproduktes X durchlaufen wird.



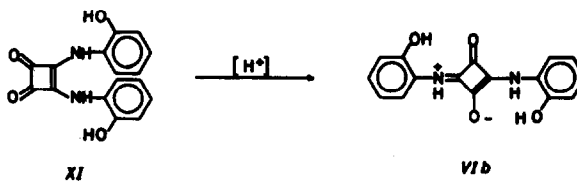
Diese Vorstellung konnten wir durch Isolierung der Zwischenprodukte IX und X sowie durch ihre Umwandlung in VI auf verschiedenen Wegen erhärten. Erwärmt man QS in Alkoholen mit überschüssigem Amin kurz auf 50° , so fallen die Quadrate in hohen Ausbeuten an. Kocht man diese 2 Stunden unter Rückfluß, so erhält man Salze des Typs X. Die Verbindungen IX und X ergaben einwandfreie Elementaranalysen. Die angegebenen Strukturen werden vor allem durch die IR-Spektren bestätigt. Die farblosen Quadrate IX zeigen wie die Betaine VI keine $C=O$ -Valenzschwingung im Bereich von $1680-1840\text{ cm}^{-1}$, während bei

den Verbindungen IX bei 1780 cm^{-1} eine schwache Ketobande auftritt. Möglicherweise erklärt sich dieser Unterschied aus der weniger symmetrischen Verteilung der π -Elektronen in dem Cyclobutentriponat-System der Verbindungen X. Insgesamt gesehen aber ähneln die IR-Spektren der Verbindungen X schon weitgehend denen der Betaine VI.

Die Verbindungen IX und X können tatsächlich leicht in die Betaine VI überführt werden (Ausbeuten 60-90%), indem man sie entweder 1-2 Stunden in DMF auf $140\text{-}150^\circ$ erhitzt oder sie in Gegenwart überschüssiger QS (bzw. auch katalytischer Mengen H_2SO_4) in Alkoholen kocht.



In Gegenwart katalytischer Mengen konz. H_2SO_4 lassen sich überraschenderweise auch QS-bisamide des Typs II in die Betaine VI überführen; z. B. liefert das Bisamid XI nach 8stdg. Kochen in n-Butanol das Betain VIb bereits in 35-proz. Ausbeute.



Die Deutung dieser Isomerisierung, die Darstellung analoger Kondensationsprodukte der beschriebenen Verbindungsklassen und die Isolierung und Charakterisierung von Chelaten dieser Substanzen sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Wir danken Fräulein S. Heydolph und Herrn Dr. D. Rewicki für die Aufnahme und Interpretation der NMR-Spektren.

Literatur:

- 1) Teil der beabsichtigten Dissertation J. Gauger, Freie Universität Berlin.
- 2) S. Cohen u. S. G. Cohen, J. Amer. chem. Soc. 88, 1533 (1966).
- 3) G. Maahs u. P. Hegenberg, Angew. Chem. 78, 927 (1966).
- 4) A. Treibs u. K. Jacob, Angew. Chem. 77, 680 (1965);
Angew. Chem., internat. Edit. 4, 694 (1965).
- 5) A. Treibs u. K. Jacob, Liebigs Ann. Chem. 699, 153 (1966).
- 6) W. Ziegenbein u. H. E. Sprenger, Angew. Chem. 78, 937 (1966).
- 7) H. E. Sprenger u. W. Ziegenbein, Angew. Chem. 78, 937 (1966).