

KONDENSATIONSPRODUKTE DER QUADRATSÄURE  
MIT PRIMÄREN UND SEKUNDÄREN AMINEN

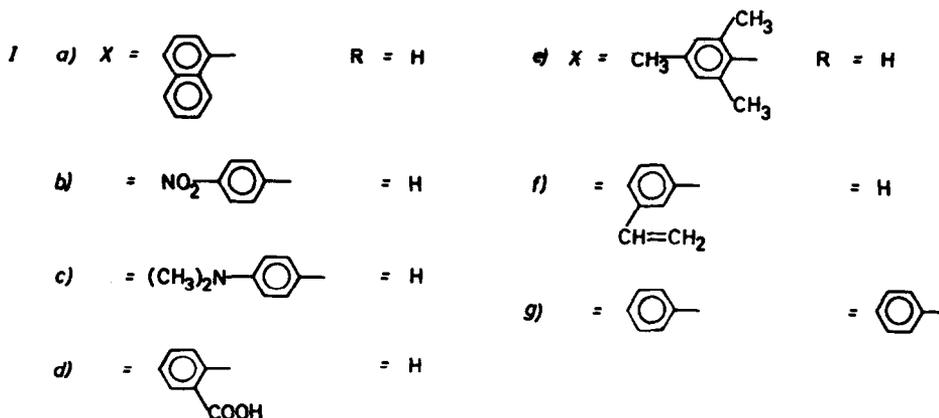
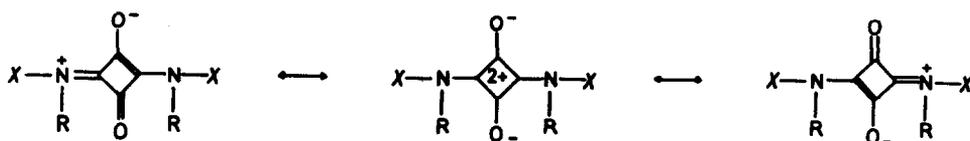
G. Manecke und J. Gauger

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft

Berlin - Dahlem

(Received in Germany 20 November 1967)

1,2-Dihydroxy-cyclobutendion (Quadratsäure QS) reagiert mit primären und sekundären aromatischen Aminen in Alkoholen oder hochsiedenden aprotischen Solventien zu betainartigen 1,3-Bisamiden (2). In diesen ist das mesomere Cyclobutenonolatsystem nicht wie bei den von Treibs und Jacob (3, 4) sowie von Ziegenbein und Sprenger (5, 6, 7) dargestellten Verbindungen durch C-C-Bindungen, sondern durch C-N-Bindungen mit den aromatischen Substituenten verknüpft (I). Als neue Vertreter dieser Substanzklasse wurden die Verbindungen Ia-g isoliert.

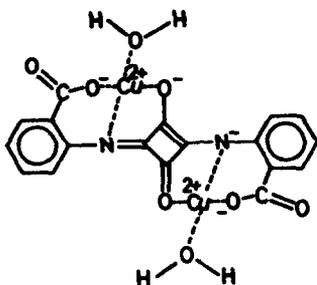


Die Verbindungen Ia-g sind ebenso wie die bereits beschriebenen Substanzen (2) gelb gefärbt, beständig gegen Säuren und thermisch bemerkenswert stabil. Die Schmelzpunkte von Ia und Id liegen bei 343 bzw. 340°; alle anderen Verbindungen sind bei 350° noch nicht geschmolzen. Während bei den Verbindungen mit R = H ab 300° allmähliche Dunkelfärbung auftritt, ist die Verbindung Ig mit R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bei 350° noch unverändert. Sie schmilzt erst bei 390° unter Braunfärbung. Die Verbindungen Ia-g sind schwerlöslich in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln. Sie können aus Dimethylformamid (DMF) oder Dimethylsulfoxyd (DMSO) umkristallisiert werden. Die hohen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte und die geringe Löslichkeit finden in der mesomeriestabilisierten Betainstruktur I ihre Erklärung. Die angegebene Struktur steht im Einklang mit den Analysen und IR-Spektren.

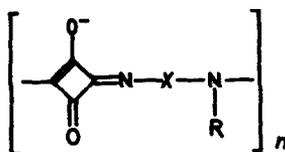
In den IR-Spektren der mesomeren QS-1,3-bisamide fehlen die bei den entsprechenden QS-1,2-bisamiden bei 1770-1840 und 1680-1730 cm<sup>-1</sup> auftretenden Vierring-C=O-Valenzschwingungen. Die NH-Valenzschwingung der Verbindungen Ia-f ist ähnlich wie bei den Hydrochloriden von Aminen im Bereich von 3100-3300 cm<sup>-1</sup> in mehrere Einzelbanden aufgespalten (2).

Die Struktur der Verbindung If konnte auch durch Aufnahme des NMR-Spektrums bestätigt werden. Alle anderen Verbindungen waren für die Aufnahme von NMR-Spektren zu schwerlöslich.

Von Verbindung Id wurde das Kupferchelat (II) isoliert und das Verhältnis Cu<sup>2+</sup>:Ligand zu 2:1 ermittelt. Das durch Erhitzen von Id mit kupferacetathaltigen DMF-Wassergemischen ausfallende braune Chelat enthält nach der Analyse zwei Moleküle Wasser als Fremdliganden gebunden. Durch Säuren ist der Komplex in die Liganden und Kupferkationen zerlegbar.

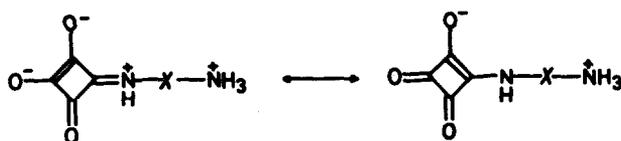


II

III a) X =  

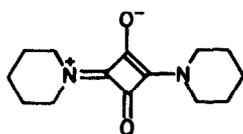
Wie bereits am Beispiel der Umsetzung von QS mit p-Phenylendiamin beschrieben, entstehen mit bifunktionellen aromatischen Aminen Polykondensate des Typs III (2). Das Reaktionsprodukt von QS mit Benzidin wurde durch Erhitzen des entsprechenden Quadrates in Glycerin dargestellt. Das ockerfarbene Polykondensat IIIa ist ebenfalls thermisch sehr stabil; bei 350° ist die Substanz noch unzersetzt und nicht geschmolzen.

Bei der Darstellung der Polykondensate des Typs III konnten Zwischenprodukte isoliert werden, die im Gegensatz zu den Endprodukten noch die Vierring-C=O-Valenzschwingung bei 1770-1840 cm<sup>-1</sup> aufweisen. Den analytischen Daten und IR-Spektren nach entsprechen diese Verbindungen wahrscheinlich den Monokondensationsprodukten IV

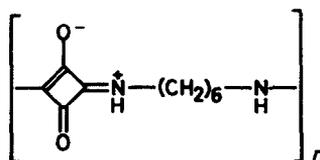
IV X =  oder  

Es wurde weiterhin untersucht, ob auch mit nichtaromatischen Aminen betain-artige QS-1.3-bisamide dargestellt werden können.

Auf Grund der größeren Basizität der nichtaromatischen Amine sind die primär entstehenden Quadratate wesentlich stabiler als die der aromatischen Amine und neigen daher weniger leicht zur Kondensation. In der Schmelze der Quadratate oder in siedendem Glycerin ist jedoch auch hier die Umsetzung möglich. So konnten wir in der Schmelze des Piperidin-Quadratates bei 150-180° die Kondensation erreichen und das Betain V isolieren. Auf gleichem Wege (bei  $\sim 250^\circ$ ) gelangten wir, ausgehend vom Hexamethyldiamin-Quadratate zum Polykondensat VI



V



VI

Verbindung VI konnte auch durch Erhitzen des entsprechenden Quadratates in siedendem Glycerin unter azeotroper Entfernung des entstehenden Wassers dargestellt werden. Wie bei der Darstellung der Betaine I aus den Quadrataten aromatischer Amine wird auch die Kondensation im Falle der nichtaromatischen Amine durch katalytische Mengen starker Säuren (z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder QS) beschleunigt.

Die Verbindung V läßt sich aus DMF oder viel Wasser umkristallisieren (farblose

Nadeln) und schmilzt bei  $298^{\circ}$ . Das in Glycerin dargestellte Polykondensat VI stellt ein ockerfarbenes Pulver dar; bei der Kondensation in der Schmelze wird VI als harzartige braune Substanz erhalten, die in geringer Schichtdicke Elastizität zeigt, bei größerer mechanischer Beanspruchung jedoch zerbricht. Nimmt man die Darstellung unter  $N_2$ -Atmosphäre vor, so wird ein hellerer, leicht ockerfarbener, harzartiger Körper erhalten. Bei  $350^{\circ}$  ist VI noch nicht geschmolzen; ab  $\sim 250^{\circ}$  tritt zunehmende Dunkelfärbung auf.

Auch bei der Darstellung von V und VI konnten Zwischenprodukte nachgewiesen werden, die eine Vierring-C=O-Bande bei  $1770-1840\text{ cm}^{-1}$  enthalten. Bei weiterer Kondensation verschwindet diese Bande und die IR-Spektren der Endprodukte stimmen mit den Strukturen V und VI überein.

Die Darstellung analoger Kondensationsprodukte der beschriebenen Verbindungsklassen und die Isolierung und Charakterisierung von Chelaten dieser Substanzklassen sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

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

Den Chemischen Werken Hüls AG danken wir für die bereitwillige Überlassung von Quadratsäure und Quadratsäureestern.

#### Literatur:

- 1) Teil der beabsichtigten Dissertation J. Gauger, Freie Universität Berlin.
- 2) G. Manecke und J. Gauger, Tetrahedron Letters 36, 3509 (1967).
- 3) A. Treibs und K. Jacob, Angew. Chem. 77, 680 (1965);  
Angew. Chem. internat. Edit. 4, 694 (1965)
- 4) A. Treibs und K. Jacob, Liebigs Ann. Chem. 699, 153 (1966)
- 5) W. Ziegenbein und H. E. Sprenger, Angew. Chem. 78, 937 (1966).
- 6) H. E. Sprenger und W. Ziegenbein, Angew. Chem. 78, 937 (1966)
- 7) H. E. Sprenger und W. Ziegenbein, Angew. Chem. 79, 581 (1967)