

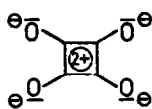
EIN NEUES QUADRATSAURE-BISAMIDINIUM-SALZ

Heinz Ehrhardt und Siegfried Hünig \*

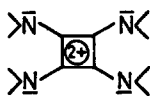
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 23 July 1976; received in UK for publication 10 August 1976)

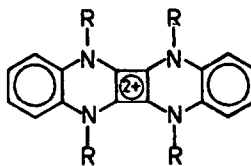
Bereits die hohe Acidität der Quadratsäure <sup>1,2)</sup> zeigt, daß dem 10 $\pi$ -System des Quadratsäureanions 1 eine ungewöhnlich hohe Stabilität zukommt <sup>3)</sup>. Beim Ersatz aller vier Sauerstoffatome durch Stickstoff sollte sich das iso- $\pi$ -elektronische Dikation eines Quadratsäure-bisamidiniumions (2) gewinnen lassen. Bei dem einzigen bisher bekannten Beispiel 3 <sup>4)</sup> verwischen die ancondensierten Benzkerne durch Ausbildung eines Chinoxalinsystems den Charakter der Stammverbindung 2.



1

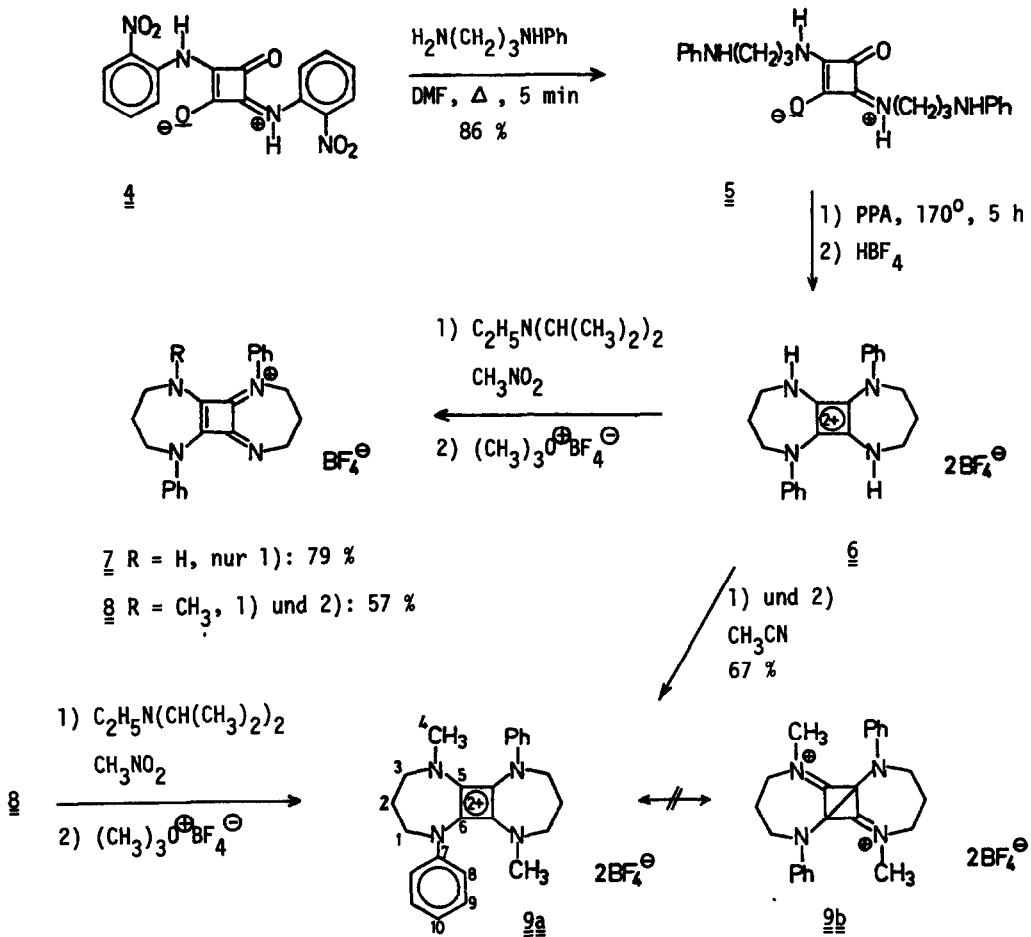


2



3a: R=H    3b: R=CH<sub>3</sub>

Wir beschreiben nunmehr Synthese und Eigenschaften des Dikations 9, das von diesen Störungen weitgehend frei ist. Durch Aminaustausch <sup>5)</sup> entsteht aus dem Quadratsäure-1,3-diamid 4 <sup>6)</sup> mit N-Phenyl-1,3-diaminopropan glatt das 1,3-Diamid 5 (Schmp. 208 °C). Dieses schließt beim Erhitzen mit Polyphosphorsäure fast quantitativ den Ring zum Quadratsäure-bisamidinium-salz 6 (Zers.P. > 280 °C), dessen intensiver Molpeak bei m/e = 342 (d.h. 6 - 2HBF<sub>4</sub>) zusammen mit spektroskopischen Daten die angegebene Struktur stützt. Das farblose Salz geht mit Äthyl-diisopropylamin in Nitromethan oder Acetonitril in das orangegelbe Monofluorborat 7 (Schmp. 230 - 231 °C) über, das in Gegenwart von Trimethyloxonium-fluorborat zu 8 (Zers. > 265 °C) methyliert wird. Das in gelben Schuppen isolierte Produkt wird glatt zum persubstituierten, gelben Quadratsäure-bisamidinium-difluorborat 9 (Zers.P. 283 - 288 °C) weiter alkyliert.



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{TMS}_{\text{int.}}$ ):  $\delta$  = 2,42 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2,60 (mc, 4H, CH<sub>2</sub>), 3,75 (mc, 4H, CH<sub>2</sub>-N), 4,33 (mc, 4H, CH<sub>2</sub>-N), 7,65 (s, 10H, PH).

$\text{UV}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 388 (4.74), 341 (4.54), 300 (sh), 253 nm (4.47).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{COOD}$ ,  $\text{TMS}_{\text{int.}}$ ):  $\delta_{\text{C}1, \text{C}3}$  = 58.8, 60.8;  $\delta_{\text{C}2}$  = 28.3;  $\delta_{\text{C}4}$  = 43.7;  $\delta_{\text{C}5, \text{C}6}$  = 152.7, 153.7;  $\delta_{\text{C}7}$  = 143.8;  $\delta_{\text{C}8, \text{C}10}$  = 133.1;  $\delta_{\text{C}9}$  = 126.6.

$\text{MS}$ : Ionisation mittels Felddesorption <sup>7)</sup>:  $m/e$  = 459 ( $\text{M}^+ - \text{BF}_4^-$ ), 372 ( $\text{M}^+ - 2 \text{BF}_4^-$ ), 357 ( $\text{M}^+ - 2 \text{BF}_4^- - \text{CH}_3$ )

Elementaranalyse und spektroskopische Daten bestätigen die Struktur 9: Die intensive, relativ langwellige UV-Absorption entspricht dem ausgedehnten  $\pi$ -System. 1,3-Wechselwirkungen einer denkbaren Bicyclobutangrenzformel <sup>8)</sup> 9b werden durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ausgeschlossen. Für die C-Atome des Vierrings erscheinen erwartungsgemäß nur zwei nahe beieinanderliegende Signale, deren chemische Verschiebung in den für protonierte Schiffbasen typischen Bereich <sup>9)</sup> fällt.

Die Äquivalenz der Phenyl- und Methylgruppen werden sowohl vom  $^{13}\text{C}$ - als auch vom  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dokumentiert. Die Absorption der  $\text{N-CH}_3$ -Gruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei relativ hohem Feld dürfte durch den Anisotropiebereich der Phenylgruppen verursacht sein. Die wenig strukturierten Multipletts der Propylenbrücke weisen auf hohe konformative Mobilität dieses Molekülteils bei Raumtemperatur hin.

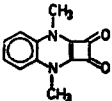
Das Massenspektrum von 9 zeigt selbst bei der schonenden Methode der Ionisation mittels Feld-desorption <sup>10)</sup> nicht das Molekülion der Masse  $m/e = 546$ , sondern das um  $\text{BF}_4^-$  ärmere Fragment  $m/e = 459$ . Bei der üblichen Ionenstromionisation mit 70 eV werden im Massenspektrum nur Fragmente von Zersetzungsprodukten registriert, die durch intermolekulare Alkylierung entstanden sein dürften.

Bei der polarographischen Reduktion (AC, DC, CV) nimmt 9 <sup>11)</sup> ein Elektron irreversibel auf:  $E_{\text{pa}}(\text{DMF}) = -0.81\text{V}$  (500 mV/sec);  $E_{\text{pa}}(\text{AN}) = -0.81\text{V}$  (200 mV/sec) <sup>12)</sup>.

Das entstehende Radikalkation ist offenbar nicht nur kinetisch, sondern auch thermodynamisch sehr instabil. Weder der Wechsel des Lösungsmittels und der Substratkonzentration noch der Zusatz von Aluminiumoxid <sup>14)</sup> und tiefe Temperatur verbesserten das Ergebnis. Obwohl bis  $-2.9\text{V}$ , also mit 66 Kcal/Mol energiereicheren Elektronen, keine weitere Reduktionsstufe auftritt, kann daher nicht auf den hohen Energieinhalt des zu erwartenden Cyclobutadiens geschlossen werden.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchung.

## L I T E R A T U R

- 1) Zusammenfassung: G. Maahs und P. Hegenberg, *Angew. Chem.* 78, 927 (1966), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 5, 888 (1966).
- 2) D. J. McDonald, *J. Org. Chem.* 33, 4559 (1968).
- 3) R. West, H. Y. Niu, D. L. Powell und M. V. Evans, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 6204 (1960),  
R. West und J. Niu in J. P. Snyder, *Nonbenzoid Aromatics*, Academic Press, New York 1969.
- 4) S. HÜNIG und H. PÜTTER, *Angew. Chem.* 84, 481 (1972), 85, 143 (1973), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 431 (1972); 12, 149 (1973).
- 5) S. HÜNIG und H. PÜTTER, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 6) J. Gauger und G. Manecke, *Chem. Ber.* 103, 2696 (1970).
- 7) Wir danken den Herren Prof. Dr. E. Fahr und R. Stauber für die Aufnahme des Spektrums.
- 8) Vgl. auch C. U. Pittmann, A. Kress und L. D. Kispert, *J. Org. Chem.* 39, 378 (1974).
- 9) M. Christl, *Org. Magnetic Res.* 7, 349 (1975).
- 10) H. D. Beckey und H. R. Schulten, *Angew. Chem.* 87, 425 (1975), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 14, 403 (1975).
- 11) Wir danken den Herren Dipl.-Chem. H. Berneth und M. Horner für die Messungen und wertvollen Diskussionen.
- 12) Leitsalz  $(C_2H_5)_4N^+BF_4^-$ , IR-Kompensation, Eichung und Vergleich der Stufenhöhen bei DC mit  

13) bei -0.76V in DMF.
- 13) H. Pütter, Dissertation Universität Würzburg 1972.
- 14) a) O. Hammerich und V. D. Parker, *Elektrochim. Acta* 1973, 537; b) B. S. Jensen und V. D. Parker, *JCS Chem. Commun.* 1974, 367.