

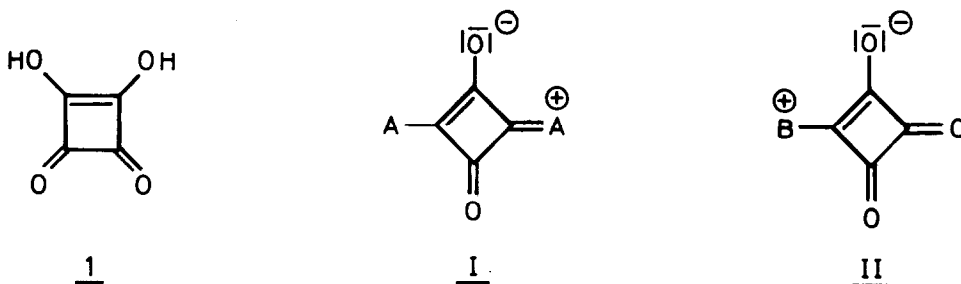
EIN NEUES, EINFACHES VERFAHREN ZUR DARSTELLUNG VON
 AMMONIUM- UND PHOSPHONIUM-BETAINEN DER QUADRATSÄURE ¹⁾

Arthur H. Schmidt [★], Ulla Becker und Amokrane Aimène

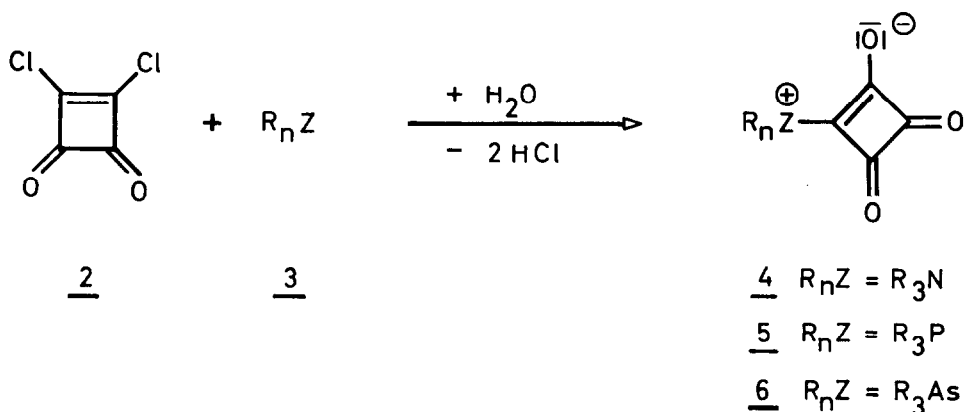
Abteilung für Organische Chemie und Biochemie, Fachhochschule Fresenius,
 Kapellenstraße 11 - 15, D-6200 Wiesbaden

Abstract : Squaric acid 1 reacts with equimolar amounts of tertiary amines 7 and tertiary phosphines 8 in acetic anhydride to afford the monocondensation-products 4 and 5, respectively.

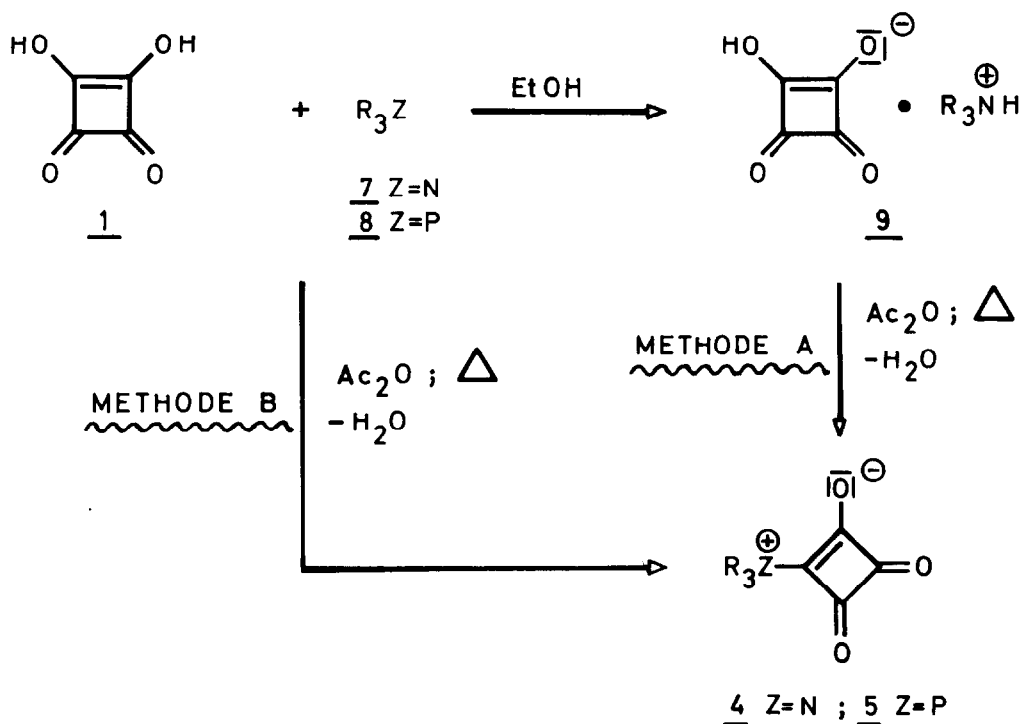
Von der Quadratsäure (QS) 1 leiten sich zwei strukturell verschiedene Klassen von Betainen ab, die sich durch die allgemeinen Formeln I und II beschreiben lassen.



Während Vertreter des Verbindungstyps I - so z. B. die N-Quadraine (A = NR₂) ²⁾ - seit geraumer Zeit bekannt sind und eingehend untersucht wurden ³⁾, blieben Betaine II - wie z. B. die Ammoniumbetaine (B = -NR₃) - bis in die jüngste Zeit unbekannt ^{4, 5)}. Ihre systematische Darstellung gelang schließlich in einer "Dreikomponenten-Reaktion" ⁵⁾. Dabei wird gemäß nachstehendem Schema Quadratsäuredichlorid 2 mit einem nucleophilen Agens 3 (R_nZ = R₃N ^{6, 7)}, R₃P ¹⁾, R₃As ¹⁾) zur Reaktion gebracht und sodann mit Wasser umgesetzt. Bisherige Untersuchungen über den Reaktionsablauf lassen erkennen, daß unter den vorgegebenen Bedingungen eine Hydrolyse von Quadratsäuredichlorid 2 zu QS nicht erfolgt. Vielmehr entsteht aus 2 und 3 intermediär ein Onium-Salz, das sodann mit Wasser zu einem der Betaine 4 - 6 weiterreagiert ^{1, 8)}.



Im Rahmen unserer Arbeiten über die Betaine II unterzogen wir die Umsetzung von QS mit tertiären Aminen einer eingehenden Untersuchung. Erwartungsgemäß sollten dabei in Abhängigkeit vom Molverhältnis der Reaktanden Mono- bzw. Diammonium-quadratate anfallen. Hiervon abweichend fanden wir jedoch, daß QS in Ethanol mit Pyridin und mehreren Pyridinderivaten unabhängig vom Molverhältnis der Edukte nur zu Monopyridinium-quadrataten 9 reagiert. (Tabelle). Beim gelinden Erwärmen der Monopyridinium-quadratate 9 in Acetanhydrid erfolgte Kondensation, und es fielen die Pyridinium-Betaine 4 der Quadratsäure an. (Methode A; Tabelle). Auf präparativ einfachem Wege und zum Teil in vorzüglicher Ausbeute ließen sich die N-Betaine 4 auch durch Vereinigung equimolarer Mengen eines tertiären Amins 7 und QS in Acetanhydrid erhalten. (Methode B).



Tabelle

Monopyridinium-quadratate 9a - e sowie N-Betaine 4a - h
und P-Betaine 5a - d der Quadratsäure.

Pro- dukt	R ₃ Z	Fp. (Zers.) [°C] (Solvens)	Lit. a)	Ausbeute [%]	
				Meth. A	Meth. B
<u>9a</u>	Pyridin	222 - 225 (Ethanol)	- b)	81	-- --
<u>4a</u>	Pyridin	279 (Wasser)	276 - 279 ⁶⁾	--	65 94
<u>9b</u>	β-Picolin	175 (Ethanol)	- b)	93	-- --
<u>4b</u>	β-Picolin	269 (Wasser)	273 ⁶⁾	--	66 95
<u>9c</u>	γ-Picolin	174 (Ethanol)	- b)	96	-- --
<u>4c</u>	γ-Picolin	210 (Wasser)	190 ^{6) b)}	--	48 95
<u>9d</u>	Nicotinsäuremethylester	190 (Ethanol)	- b)	44	-- --
<u>4d</u>	Nicotinsäuremethylester	229 (Wasser)	- b)	--	47 70
<u>9e</u>	Chinolin	236 - 238 (Ethanol)	- b)	86	-- --
<u>4e</u>	Chinolin	273 (Wasser)	272 - 274 ⁶⁾	--	58 82
<u>4f</u>	Isochinolin	264 (Wasser)	265 ⁶⁾	--	-- 97
<u>4g</u>	Nicotinsäureamid	275 (Wasser)	270 ⁶⁾	--	-- 74
<u>4h</u>	N-Methylmorpholin	255 (Wasser)	255 ⁶⁾	--	-- 26
<u>5a</u>	Triphenylphosphan	268 - 270 (Eisessig)	268 - 270 ^{1, 5)}	--	-- 90
<u>5b</u>	Tris-(4-methylphenyl)- phosphan	228 - 230 (Ethanol)	229 - 231 ¹⁾	--	-- 52
<u>5c</u>	Tris-(4-fluorphenyl)- phosphan	208 - 211 (Ethanol)	208 - 210 ¹⁾	--	-- 61
<u>5d</u>	Tris-(4-chlorphenyl)- phosphan	235 - 237 (Eisessig)	236 - 237 ¹⁾	--	-- 39

a) Die Literaturhinweise beziehen sich auf authentische Proben. - b) Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein.

In einem repräsentativen Experiment wurden 10,0 g (87,7 mmol) QS in 300 ml Acetanhydrid unter Erwärmung gelöst, 7,0 g (88,4 mmol) Pyridin 7a hinzugefügt und zum gelinden Sieden erhitzt. Bereits nach kurzer Zeit setzte die Ausfällung des Betains 4a ein. Nach 30 min Reaktionszeit wurde abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Gelbe glänzende Blättchen. (Daten: Tabelle).

Weiterführende Untersuchungen zeigten, daß dieses neuartige Verfahren zur Herstellung von Monokondensationsprodukten der Quadratsäure verallgemeinerungsfähig ist. So erhielten wir beim kurzzeitigen Erhitzen von QS mit der equimolaren Menge eines Triarylphosphans 8 in Acetanhydrid die Triarylphosphonium-Betaine 5. (Tabelle).

Das hier aufgezeigte Verfahren ist der eingangs erwähnten "Dreikomponenten-Reaktion" zur Darstellung der Betaine 4 und 5 deutlich überlegen und gestattet die Darstellung großer Produktmengen auf einfachstem Wege.

Orientierende Vorversuche zeigten, daß die Betaine 4 und 5 auch leicht aus anderen Quadratsäurederivaten zugänglich gemacht werden können. So erhielten wir bei der Umsetzung von Quadratsäure-diethylester bzw. von Quadratsäure-monochlorid mit Pyridin bzw. mit Triphenylphosphan in Acetanhydrid die Betaine 4a und 5a. Als Zwischenstufe der Umsetzung von Quadratsäure-monochlorid mit Pyridin konnte das bisher unbekanntes Pyridiniumsalz ⁹⁾ von Quadratsäure-monochlorid isoliert werden. Beim Erwärmen in Acetanhydrid ging dieses Salz ebenfalls glatt in 4a über.

Wir danken den Chemischen Werken Hüls AG, Marl, für großzügige Chemikalienspenden.

LITERATURHINWEISE UND ANMERKUNGEN

- 1) "Oxokohlenstoffe und verwandte Verbindungen", 7. Mitteilung.
6. Mitteilung: A. H. Schmidt, A. Aimène und M. Hoch, Synthesis im Druck.
- 2) G. Manecke und J. Gauger, Tetrahedron Lett. 1967, 3509; 1968, 1339.
J. Gauger und G. Manecke, Chem. Ber. 103, 2696, 3553 (1970).
- 3) Zusammenfassungen: a) H. E. Sprenger und W. Ziegenbein, Angew. Chem. 80, 541 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 530 (1968). b) A. H. Schmidt, Synthesis 1980, 961. c) A. H. Schmidt in "Oxocarbons", Herausgeber R. West, Academic Press, New York, 1980, Kapitel 10.
- 4) Die einzige, bis dahin bekannt gewordene Verbindung dieses Typs war das 1-(2-Hydroxy-3,4-dioxocyclobutenyl)-triphenylphosphonium-Betain. H. J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier und L. Kisielowski, Angew. Chem. 89, 275 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 268 (1977).
- 5) A. H. Schmidt und A. Aimène, Chem.-Ztg. 107, 299 (1983).
- 6) A. H. Schmidt, A. Aimène und M. Schneider, Synthesis 1984, 436.
- 7) J. Grünefeld und G. Zinner, Chem.-Ztg. 108, 112 (1984).
- 8) A. H. Schmidt und A. Aimène, unveröffentlichte Versuche.
- 9) Hellbeige Nadeln (Ethanol), 74%; Fp. 136-139°C (Zers.). Die Werte der Mikroanalyse stehen mit der Summenformel $C_9H_6ClNO_3$ in Einklang. IR (KBr) ν [cm^{-1}] 3300-2200; 1780; 1720; 1590 (br).

(Received in Germany 5 April 1984)