

IR-Spektren der einfachen Verbindungen (*1a*) verwie-  
sen [64, 65, 22a].

Die IR-Spektren der 4*H*-5,6-Dihydrooxazine (*1b*)<sup>[66,67], 22a, 27]</sup>

[64] R. Greenhalgh, Canad. J. Chem. 40, 976 (1962).

[65] R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies u. J. M. Vernon, Chem. Ber. 98, 3992 (1965).

[66] a) Z. Eckstein, K. Majewski u. P. Gluzinski, Roczniki Chem. 36, 73 (1962); Chem. Abstr. 57, 11192 (1962); b) Z. Eckstein, P. Gluzinski, W. Hofmann u. T. Urbanski, J. chem. Soc. (London) 1961, 489.

keine Überraschungen auf. Insbesondere zeigen die Bandenlagen der CN-Doppelbindungen kaum Unterschiede. Eine Unterscheidung der Verbindungen (*1a*) von (*1b*) und (*1c*) ist jedoch durch die Lage der Gerüstschwingungen möglich, die beim Fünfring (*1a*) zwischen 890 und etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$ , bei den Sechsringen (*1b*) und (*1c*) zwischen 1070 und  $1160\text{ cm}^{-1}$  meist drei charakteristische Banden aufweisen<sup>122a, 271</sup>.

Eingegangen am 30. Juni 1966 [A 545]

[67] A. I. Meyers, J. org. Chemistry 26, 218 (1961).

## Synthesen und Derivate der Quadratsäure

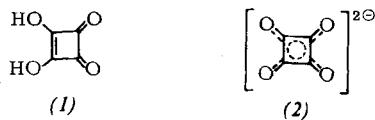
VON DR. G. MAAHS UND DR. P. HEGENBERG  
CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT, MARL

*Herrn Professor F. Broich zum 60. Geburtstag gewidmet*

*Quadratsäure (Dihydroxycyclobutendion), deren Dianion als ein neuartiges aromatisches System betrachtet werden kann, ist durch einfache Synthesen in letzter Zeit gut zugänglich geworden. Der Säurecharakter der Quadratsäure zeigt sich in der Bildung von Salzen sowie der einfachen Darstellung niederer Alkylester, die in die Amide überführt werden können. Das Quadratsäure-dichlorid zeigt in seinen Reaktionen typische Säurechlorideigenschaften. Durch Kondensation von Quadratsäure beispielsweise mit Pyrrol-, Phenol- und Azulen-Derivaten werden Cyclotrimethin-Farbstoffe erhalten.*

1. Einleitung

Das Dihydroxy-cyclobutendion (*I*), auch Quadratsäure (englisch „squaric acid“) genannt, wurde erstmals 1959 von Cohen, Lacher und Park synthetisiert [1].



*West* hat vorgeschlagen, das Dianion (2) der Quadratsäure als Glied einer Reihe neuartiger aromatischer Verbindungen zu betrachten<sup>[2]</sup>. Die formale Ähnlichkeit des Dianions mit dem Cyclobutadien – alle Kohlenstoffatome haben  $sp^2$ -Bindungen – verbunden mit dem Interesse an der Aromatizität<sup>[3]</sup> und dem immer intensiver werdenden Studium kleiner Ringe haben die Quadratsäure in den Vordergrund gerückt. Infolge vereinfachter Synthesen ist sie heute in beliebigen Mengen herstellbar<sup>[\*]</sup>.

[1] S. Cohen, J. R. Lacher u. J. D. Park, J. Amer. chem. Soc. 81, 3480 (1959).

[2] R. West, H.Y. Niu, D. L. Powell u. M.V. Evans, J. Amer. chem. Soc. 82, 6204 (1960); R. West u. D. L. Powell, ibid. 85, 2577 (1963); M. Ito u. R. West, ibid. 85, 2580 (1963).

[3] Siehe z. B. R. Breslow, Chem. Engng. News 43, Nr. 26, S. 90 (1965).

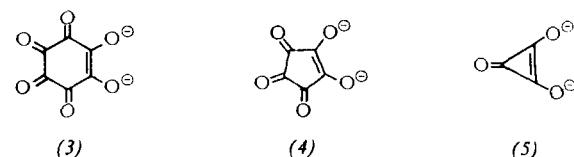
[\*] Liefernachweis: siehe „Neues aus Hüls“, 47. Folge, Nov. 1964

## 2. Zur Struktur der Quadratsäure

Die Quadratsäure ist eine farblose, wohlkristallisierte Verbindung mit einem Zersetzungspunkt von ca. 293 °C. Das IR-Spektrum zeigt eine breite Absorptionsbande zwischen 3 und 4  $\mu$  (Maximum bei 4,0  $\mu$ ), die für eine starke Wasserstoffbrückenbindung und Chelatisierung spricht. Zwei Carbonylbanden werden bei 5,5 und 6,0  $\mu$  gefunden, während die C=C-Konjugationsbande bei 6,5  $\mu$  liegt. Die Wasserstoffbrückenbindung erklärt den hohen Zersetzungspunkt und die sehr geringe Löslichkeit, die in Wasser ca. 2 % beträgt. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist die Säure unlöslich.

Die Quadratsäure ist zweibasisch,  $pK_2 = 2,2$ ,  $pK_1 \approx 1$ . Im resonanzstabilisierten Dianion (2) können alle vier Sauerstoffatome die negative Ladung übernehmen. Im IR-Spektrum des Dianions treten keine Carbonyl-Banden bei  $5,5 \mu$  auf, dagegen erscheint eine breite Absorption von  $6,5$  bis  $6,75 \mu$ . LCAO-Berechnungen für die Delokalisierungsenergie und die Bindungsanordnung zeigen, daß das Dianion symmetrisch und planar gebaut ist<sup>[2]</sup>.

Das Dianion (2) gehört zu einer neuen Verbindungs-klasse der allgemeinen Formel  $(C_pO_n)^{m-}$ , deren aroma-

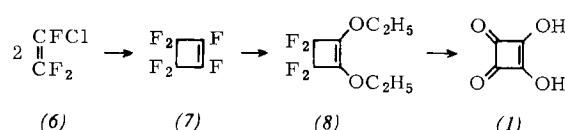


tischer Charakter von West et al. vorausgesagt und eingehend untersucht wurde<sup>[2]</sup>. Von den Gliedern dieser Reihe sind die Dianionen der Rhodizonsäure (3) und der Krokonsäure (4) seit längerer Zeit bekannt.

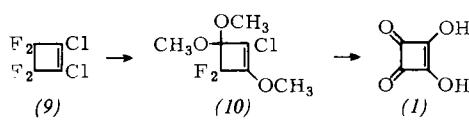
Das Dihydroxycyclopropenon-Dianion (5) konnte bisher noch nicht dargestellt werden<sup>[4]</sup>.

### 3. Synthesen der Quadratsäure

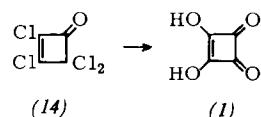
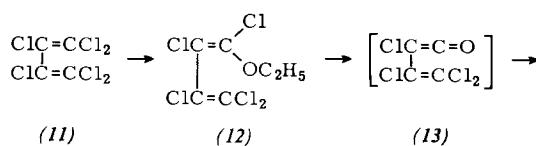
Zur Darstellung der Quadratsäure gingen Cohen et al.<sup>[1]</sup> von Chlortrifluoräthylen (6) aus, das bei der Dechloorierung mit Zink zum Perfluorcyclobuten (7) dimerisiert. Dieses wird dann in 1,2-Diäthoxy-tetrafluor-1-cyclobuten (8) übergeführt und mit starker Säure hydrolysiert.



Einfacher ist die Darstellung<sup>[5,6]</sup> aus dem handelsüblichen 1,2-Dichlor-tetrafluor-1-cyclobuten (9), das mit Methanol 1-Chlor-3,3-difluor-2,4,4-trimethoxy-cyclobuten (10) ergibt. Mit Salzsäure läßt sich daraus die Quadratsäure in guten Ausbeuten gewinnen.



Weitere elegante Synthesen gehen von Hexachlorbutadien (11) aus, das als unerwünschtes Nebenprodukt bei der technischen Erzeugung perchlorierter Kohlenwasserstoffe anfällt oder auch durch Hochtemperaturchlorierung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen hergestellt werden kann<sup>[7]</sup>. (11) ist im allgemeinen sehr reaktionsträge<sup>[8]</sup>, jedoch verlaufen nucleophile Substitutionen relativ glatt. So gelang Roedig und Bernemann die Darstellung von 1-Äthoxy-pentachlor-1,3-butadien (12) aus (11)<sup>[9]</sup>. (12) kann thermisch-katalytisch unter Ab-



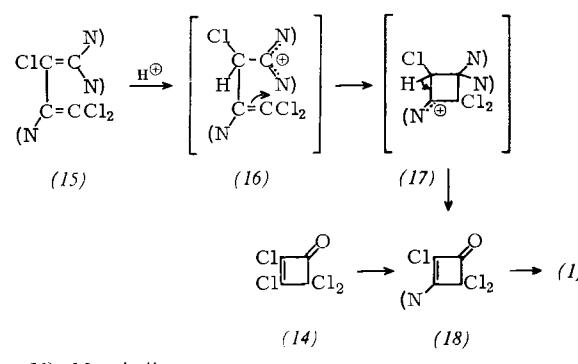
- [4] S. W. Tobey u. R. West, Tetrahedron Letters 1963, 1179.
- [5] J. D. Park, S. Cohen u. J. R. Lacher, J. Amer. chem. Soc. 84, 2919 (1962).
- [6] R. West, H. Y. Niu u. M. Ito, J. Amer. chem. Soc. 85, 2584 (1963).
- [7] L. M. Kogan, Russ. chem. Reviews (Übers. von Usp. Chim.) 33, 176 (1964); Chem. Zbl. 39-0879, 1965.
- [8] O. Fruhwirth, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1700 (1941).
- [9] A. Roedig u. P. Bernemann, Liebigs Ann. Chem. 600, 1 (1956).

spaltung von Äthylchlorid zum Vierring cyclisiert werden, wobei – wahrscheinlich unter intermediärer Bildung des Perchlorvinylketens (13) – das Perchlorcyclobutenon (14) entsteht<sup>[10]</sup>.

Dieses hydrolysiert im neutralen und alkalischen Medium hauptsächlich unter gleichzeitiger Ringöffnung, im sauren aber läßt sich in hoher Ausbeute die Quadratsäure gewinnen. Ferner dient (14) als Ausgangsprodukt zur Darstellung reaktiver Quadratsäure-Derivate (siehe Abschnitt 5).

Trichlor-trimorpholinobutadien (15) kann ebenfalls zur Synthese von (1) herangezogen werden. Es läßt sich durch Umsetzung von Hexachlorbutadien mit überschüssigem Morpholin herstellen<sup>[11]</sup>.

Wird (15) bei pH = 5 bis 7 längere Zeit bei etwa 55 °C mit Wasser behandelt, so entsteht 3-Morpholino-trichlor-1-cyclobutenon (18), dessen Struktur dadurch bewiesen wurde, daß Perchlorcyclobutenon (14) als vinyloges Säurechlorid mit Morpholin das gleiche Produkt liefert. (18) läßt sich als vinyloges Säureamid glatt mit Säuren zur Quadratsäure (1) hydrolysieren.



N): Morpholin

Die Konstitution des Trichlor-trimorpholinobutadiens (15) läßt sich nicht eindeutig festlegen, doch ist auf Grund der Bildung von 3-Morpholino-trichlor-1-cyclobutenon (18) die angegebene Stellung der Morpholin-Gruppen wahrscheinlich. Es ist einzusehen, daß an das Keten-aminal leicht ein Proton unter Bildung eines mesomerie-stabilisierten Carbennium-Immonium-Ions (16) angelagert werden kann, das zum Ringschluß unter Bildung eines weiteren stabilisierten Ions (17) befähigt ist und sich zu (18) umsetzt.

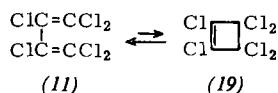
Die Darstellung der Quadratsäure aus Hexachlorbutadien auf dem Weg (11) → (15) → (18) → (1) gelingt auch in einem „Eintopfverfahren“ ohne Isolierung von (15) und (18), wobei Quadratsäure in Ausbeuten bis zu 40 %, bezogen auf Hexachlorbutadien, entsteht. Damit wird dieses Verfahren für eine Synthese im halbtechnischen oder technischem Maßstab interessant<sup>[11]</sup>.

Die Cyclisierungstendenz der Hexachlorbutadien-Derivate steht im Einklang mit der allgemeinen Erfahrung, daß bei Eintritt von Fluor oder Chlor in ein konjugiertes Dien die Vierringbildung gefördert wird<sup>[12]</sup>. So läßt sich das Perfluorcyclobuten (7) in einer Gleichgewichtsreaktion bei hohen Temperaturen aus Hexafluorbutadien herstellen<sup>[13]</sup>,

- [10] G. Maahs, Liebigs Ann. Chem. 686, 55 (1965).
- [11] P. Hegenberg u. G. Maahs, noch unveröffentlicht.
- [12] Siehe z. B. E. Vogel, Liebigs Ann. Chem. 615, 1 (1958).
- [13] M. Prober u. W. T. Miller jr., J. Amer. chem. Soc. 71, 598 (1949).

wobei nach *Haszeldine* die cyclische Struktur die thermodynamisch stabilere ist<sup>[14]</sup>.

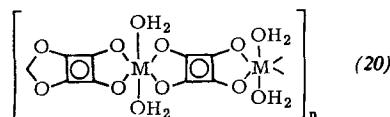
Auch Hexachlorbutadien selbst zeigt eine gewisse Tendenz zur Ringbildung, doch ist hier die offenkettige Struktur stark bevorzugt. In Hexachlorbutadien lassen sich je nach Lagerzeit IR-analytisch 1–5% eines Produktes nachweisen, das wahrscheinlich Hexachlorcyclobuten (19) ist und das durch Vakuumfraktionierung und Tieftemperaturkristallisation bis auf ca. 20% angereichert werden konnte. Bei erhöhter Temperatur, z.B. bei Destillation unter Normaldruck (215 °C), bildet sich aus (19) wieder (11).



Gaschromatographisch konnte eine Fraktion der mutmaßlichen Struktur (19) isoliert werden, die im Massenspektrum die Summenformel C<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub> hatte. Im IR-Spektrum fehlten die typischen Banden der konjugierten Doppelbindung des Hexachlorbutadiens bei 6,20 und 6,37 μ. Dafür wurde eine Absorption bei 6,11 μ beobachtet, die für das Vorliegen einer isolierten Doppelbindung spricht. (Weitere Absorptionsbänder von (19): 8,42; 11,1; 12,9; 14,90 μ.) Im UV-Spektrum, das bei (11) auf Grund der Konjugation eine breite Absorption enthält, wurde bis 210 mμ keine Absorption gefunden<sup>[15]</sup>.

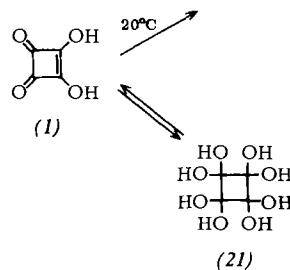
#### 4. Reaktionen der Quadratsäure

Quadratsäure bildet mit einwertigen Metallen, z.B. Kalium, gut wasserlösliche Salze, während die Quadratace (Dioxocyclobutendiolate) zwei- und dreiwertiger Metalle unlöslich sind. Die Salze der zweiwertigen Metalle liegen als Dihydrate, die der dreiwertigen als Trihydrate vor. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß die Salze des zweiwertigen Mn, Fe, Co, Ni, Mg und Zn die gleiche Struktur haben, lediglich in den Gitterabständen bestehen kleine Unterschiede, die auf die verschiedenen Radien der Metallionen zurückzuführen sind. *West* postuliert für die Salze der allgemeinen Formel



M = zweiwertiges Metall

M<sup>III</sup>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O eine Kettenstruktur (20)<sup>[16]</sup>. Die Struktur der Quadratace der dreiwertigen Metalle (M<sup>III</sup>(OH)C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O) ist bisher noch nicht eindeutig geklärt.



[14] R. N. Haszeldine u. J. E. Osborne, J. chem. Soc. (London) 1955, 3880.

[15] G. Peitscher u. G. Maahs, unveröffentlichte Arbeiten.

[16] R. West u. H. Y. Niu, J. Amer. chem. Soc. 85, 2589 (1963).

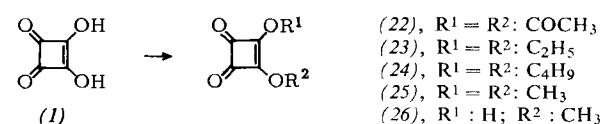
Die Quadratsäure wird von Oxidationsreagentien, z.B. HNO<sub>3</sub> oder Br<sub>2</sub>, bei Zimmertemperatur unter Ringsprengung zu Oxalsäure und Kohlendioxid oxidiert.

Unter schonenden Bedingungen (0 °C, HNO<sub>3</sub> oder Br<sub>2</sub>) bleibt der Vierring erhalten<sup>[6]</sup>. Es bildet sich Octahydroxycyclobutan (21), das Tetrahydrat des Cyclobutanetetraons. Bei der Reduktion mit SO<sub>2</sub> geht (21) wieder in Quadratsäure über.

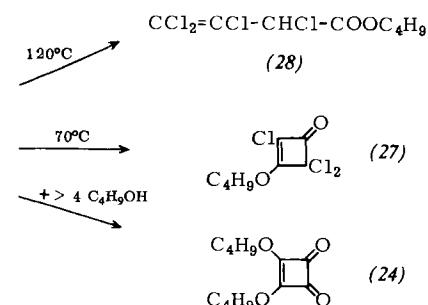
Mit Essigsäureanhydrid kann Quadratsäure in das überaus hygrokopische Bisacetoxycyclobutendion (22) übergeführt werden, das durch Sublimation im Hochvakuum farblose Kristalle liefert<sup>[17]</sup>. Dieses gemischte Säureanhydrid wird durch Luftfeuchtigkeit sofort zerlegt. Mit Alkoholen bilden sich die Essigsäureester und freie Quadratsäure, mit Ammoniak entstehen Acetamid und das Diammoniumquadratrat.

#### 5. Quadratsäure-ester und -amide

Der Diäthyl- (23)<sup>[11]</sup> und der Dibutyl-ester (24)<sup>[10]</sup> lassen sich in einfacher Weise durch Umsetzung der Säure mit den überschüssigen Alkoholen herstellen.



Neuerdings gelang *S. Cohen* und *S. G. Cohen* die Synthese des Quadratsäure-dimethylesters (25)<sup>[18]</sup> sowohl durch Einwirkung von Diazomethan auf (1) als auch durch Umsetzung des Silbersalzes mit Methyljodid. Die Umesterung von (25) mit Äthanol führt ebenfalls zu (23). Beim Kochen von Quadratsäure mit überschüssigem Methanol entsteht nicht (25), sondern der Halbester (26), der auch bei der Hydrolyse von (25) nachgewiesen werden konnte<sup>[18]</sup>.



Zur Synthese des Quadratsäure-dibutylesters (24) kann man auch von Perchlorocyclobutenon (14) ausgehen<sup>[10, 19]</sup>. Mit äquimolekularen Mengen Butanol tritt je nach der Temperatur Substitution eines Cl-Atoms unter Bildung von 3-Butoxy-trichlor-1-cyclobutenon (27) oder Ringspaltung zum 2,3,4,4-Tetrachlorvinylsäure-butylester (oder zu 3,4,4,4-Tetrachlorcrotonsäure-butylester) (28) ein. Bei Siedetemperatur und großem Überschuß an Butanol bildet sich Quadratsäure-dibutylester (24). Die Synthese weiterer Ester gelingt über das Quadratsäuredichlorid (s. Abschnitt 6).

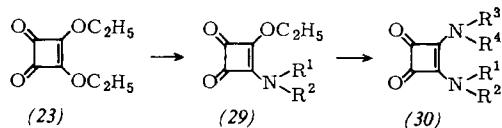
[17] A. Treibs u. K. Jakob, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[18] S. Cohen u. S. G. Cohen, J. Amer. chem. Soc. 88, 1533 (1966).

[19] G. Maahs, Angew. Chem. 75, 982 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 690 (1963).

Die genannten Alkoxy-Derivate zeigen Ester-Eigenschaften. Sie lassen sich mit Wasser oder Alkali zur Quadratsäure hydrolysieren.

Aus den Diestern werden mit Aminen glatt Quadratsäure-amide erhalten [11, 18, 20]. Bei Verwendung äquimolekularer Mengen Amin entstehen Quadratsäure-esteramide wie (29), bei Überschuß die Quadratsäure-bisamide (30).



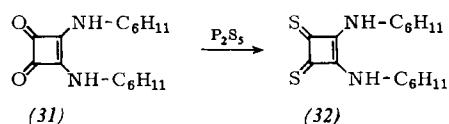
Durch Umsetzung der Esteramide mit einem anderen Amin können auch gemischte Quadratsäure-bisamide hergestellt werden. Einige Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Beispiele für Quadratsäure-äthylester-amide (29) und Quadratsäure-bisamide (30) [11, 20].

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	(29)	(30)		
				Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)
H	H	H	H	133–138	76	320 (Zers.)	95 (87[18])
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	44–47	65	252–255	96
–(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> –O–(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> –		–(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> –O–(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> –		154–157	79	272–275	66
–(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> –		–(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> –		79–79,5	94	158–160	81
–(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> –		–(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> –		89–90	98	278–280	97
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	H	205–208	91	223–226	98
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	108–110	84	314–323	99
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	73–75	94	174–177	95
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	114–118	89	270 (Zers.)	75
p-COOH–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	p-COOH–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	252 (Zers.)	95	320 (Zers.)	90
p-OH–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	p-OH–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	–	–	320 (Zers.)	85
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	H	–	–	201–202	92
–(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> –O–(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> –		–(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> –		–	–	174–180	58

Quadratsäure-methylester-amid und Quadratsäure-bisamid wurden kürzlich von S. Cohen beschrieben [18]. Quadratsäureäthylester-amid läßt sich zum Halbamid hydrolysiert [11].

Thio-Analoga der Quadratsäureamide werden dadurch erhalten, daß Amide wie Quadratsäure-bis-cyclohexylamid (31) mit Phosphorpentasulfid umgesetzt wird, wobei das Bis(cyclohexylamino)-cyclobutendion („Dithionquadratsäure-bis-cyclohexylamid“) (32) entsteht [11].



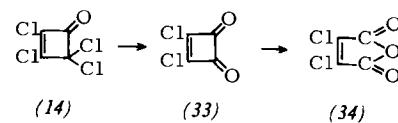
## 6. Quadratsäure-dichlorid

Das Säure-dichlorid der Quadratsäure, Dichlor-cyclobutendion (33), läßt sich aus Quadratsäure nicht herstellen. Es entsteht durch Umsetzung von Perchlor-cyclobutenon (14) mit Oleum oder SO<sub>3</sub> (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder SbCl<sub>5</sub> als Katalysator) unter Ersatz der geminalen

[20] DBP.-Anm. C 36340 IVb/12o (9. Juli 1965), Chem. Werke Hüls, Erf.: G. Maahs u. P. Hegenberg.

[21] A. Roedig u. G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. 636, 1 (1960).

Chloratome durch Sauerstoff<sup>[10]</sup>, eine Reaktion, mit der bereits andere cyclische Ketone hergestellt werden konnten [21].

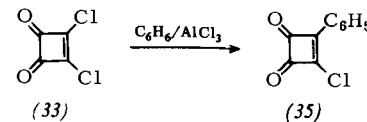


Bei SO<sub>3</sub>-Überschuß und höherer Temperatur wird (33) zum Dichlormaleinsäure-anhydrid (34) oxidiert.

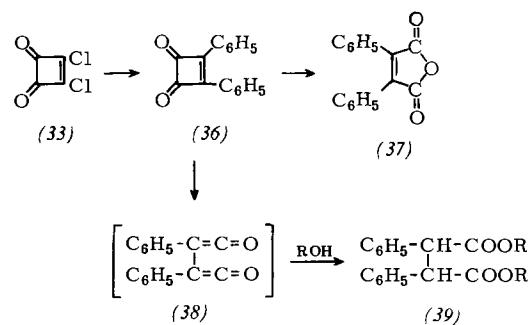
(33) zeigt die typischen Eigenschaften eines Säurechlorids. Es wird von Wasser leicht zur Quadratsäure hydrolysiert. Mit Alkoholen, z.B. Äthanol, reagiert es zum Quadratsäure-diäthylester (23). Auch konnte auf diese Weise der – direkt aus der Quadratsäure nicht zugängliche – Quadratsäure-di-n-propylester erhalten werden [11].

Tabelle 1. Beispiele für Quadratsäure-äthylester-amide (29) und Quadratsäure-bisamide (30) [11, 20].

Unter Friedel-Crafts-Bedingungen in Benzol mit katalytischen Mengen AlCl<sub>3</sub> läßt sich (33) in das 1-Chlor-2-phenyl-cyclobutendion (35) überführen [11], das bereits Smutny et al. aus Phenylcyclobutendion und Chlor erhielten [22].



(35) läßt sich als vinyloges Säurechlorid in die bekannten Verbindungen 1-Hydroxy-, 1-Methoxy- und 1-Amino-2-phenyl-cyclobutendion überführen, die auch die Eigenschaften einer Säure, eines Esters bzw. eines Amids zeigen [22].



[22] E. J. Smutny, M. C. Caserio u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 82, 1793 (1960).

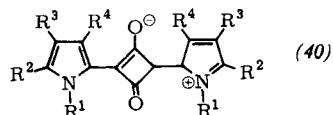
Mit stöchiometrischen Mengen  $\text{AlCl}_3$  entsteht in Benzol als Lösungsmittel aus (33) das Diphenyl-cyclobutendion (36) [11], das auch durch Hydrolyse des 1,2-Diphenyl-3,3,4,4-tetrafluorocyclobutens hergestellt wurde [23].

(36) ist eine wohlkristallisierende, quittengelbe, sehr reaktionsfähige Verbindung. Bei schonender Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  entsteht Diphenylmaleinsäure-anhydrid (37), unter schärferen Bedingungen tritt Abbau zu Benzoesäure ein. Mit Alkoholen reagiert (36) unter Ringspaltung. Vermutlich entsteht intermedial das Bis-phenylketen (38), das Alkohol zum 2,3-Diphenyl-bernsteinsäureester (39) addiert [23].

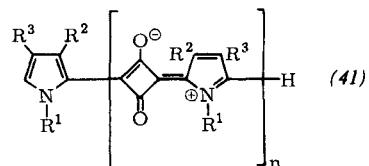
## 7. Kondensationsreaktionen

Ausgehend von der Quadratsäure selbst werden Cyclotrimethin-Farbstoffe erhalten, in denen der Cyclobutentring in 1,3-Stellung substituiert ist, während aus Quadratsäureestern in Gegenwart von Basen disubstituierte 1,2-Cyclobutendione entstehen.

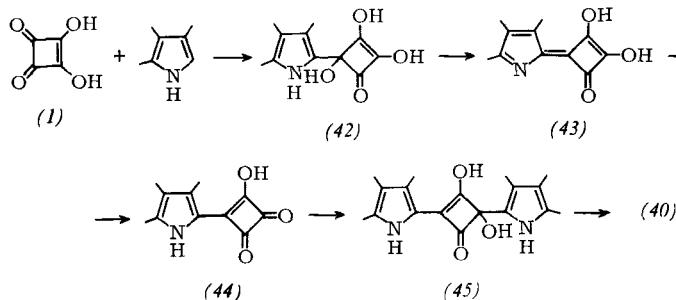
So berichten Treibs und Jacob über die Umsetzung von aktivierten Pyrrolen mit Quadratsäure in Essigsäure, wobei sich rotviolette Cyclotrimethin-Farbstoffe der



allgemeinen Formel (40) bilden [24]. Im eingesetzten Pyrrol-Derivat muß die 2-Stellung unsubstituiert und die 5-Stellung substituiert sein. Sind 2- und 5-Stellung besetzt, etwa mit Alkylgruppen, so tritt keine Reaktion



ein. Sind aber beide Stellungen nicht besetzt, werden Gemische leicht veränderlicher blauer bis blaugrüner Farbstoffe erhalten, denen Treibs eine Polymerstruktur (41) zuschreibt [17].

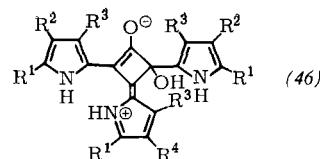


Die Reaktion von Pyrrolen mit Quadratsäure zum Farbstoff (40) soll über die Zwischenstufen (42)–(45) verlaufen.

Es kann gegebenenfalls ein weiterer Pyrrol-Rest unter Bildung von Verbindungen der Struktur (46) eingeführt werden.

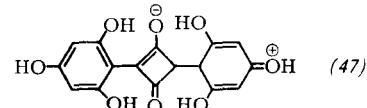
[23] A. T. Blomquist u. E. A. La Lancette, J. Amer. chem. Soc. 83, 1387 (1961); 84, 220 (1962).

[24] A. Treibs u. K. Jacob, Angew. Chem. 77, 680 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 694 (1965).

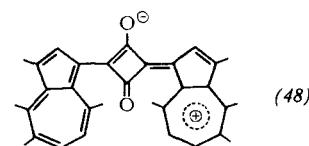


Indol liefert bei der Kondensation mit Quadratsäure Indolfarbstoffe der gleichen Grundstruktur wie (40), bei denen aber die Verknüpfung in der 3-Stellung des Indols erfolgt.

Als weitere Kondensationskomponenten wurden auch Phenole eingesetzt, von denen aber nur die besonders aktiven, z.B. Phloroglucin, unter Bildung von Verbindungen (47) reagierten, die im Prinzip mit (40) übereinstimmen.

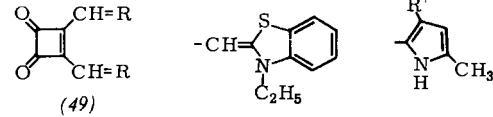


Sprenger und Ziegenbein erhielten glatt Kondensationsprodukte der Quadratsäure mit Dialkyylanilin. Diese Autoren arbeiteten nicht in Essigsäure, sondern in einem Butanol-Benzol-Gemisch und entfernten das entstehende Wasser durch azeotrope Destillation. Eine Aktivierung der Quadratsäure unter primärer Bildung des Quadratsäure-monobutylesters könnte die Kondensation einleiten. Als weitere interessante Kondensationskomponenten erwiesen sich Azulene, die blaue bis grüne Farbstoffe der Struktur (48) ergeben [25].



Im Gegensatz zu diesem Kondensationsprinzip, das zu 1,3-Derivaten des Cyclobutens führt, reagieren Quadratsäureester ganz allgemein mit methylen-aktiven Verbindungen, z.B. N-Äthyl-2- oder -4-methyl-substituierten Pyridiniumsalzen, oder auch N-Äthyl-2-methyl-benzthiazolium- und -benzselenazolium-Salzen, unter Bildung tieffarbiger 1,2-Derivate des Cyclobutendions der allgemeinen Formel (49), wie am Beispiel (50) gezeigt wird [26].

(50),  $-\text{CH}=\text{R}$ : (51),  $-\text{CH}=\text{R}$ :



Auch bei Verwendung des Bisacetoxy-cyclobutendions (22) [17] werden mit Pyrrolen neben Cyclotrimethinfarbstoffen des Typs (40) gelbe 1,2-Dipyrrylcyclobutendione der allgemeinen Formel (51) gefunden [17].

Wir danken der Werksleitung der Chemische Werke Hüls AG. für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieses Aufsatzes und den Herren Prof. Dr. H. Hellmann und Dr. A. Schmidt für ihr förderndes Interesse.

Eingegangen am 7. Juli 1966 [A 543]

[25] H. E. Sprenger u. W. Ziegenbein, Angew. Chem., im Druck.  
[26] H. E. Sprenger, persönliche Mitteilung.